

リアルタイム 2D-GIXD 観測によるアルキル鎖をもつ有機半導体材料の成長初期過程の温度依存性

Temperature Dependence of Thin-Film Growth of Alkylated Organic Semiconductors Monitoring by Real-Time 2D-GIXD Measurement

葛原 大軌^a, 三浦 慎平^a, 菊池 護^a, 小金澤 智之^b, 廣沢 一郎^b, 吉本 則之^a
Daiki Kuzuhara^a, Shinpei Miura^a, Mamoru Kikuchi^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Ichiro Hirozawa^b,
Noriyuki Yoshimoto^a

^a岩手大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター

^aIwate Univ., ^bJASRI

有機薄膜の結晶成長機構の解明は、有機デバイスの特性向上のために重要である。今回、2次元すれすれ入射 X 線回折法(2D-GIXD)を用いたその場リアルタイム観察より、有機半導体材料である C10 のアルキル鎖を持つクオーターチオフエン(C10-4T)の薄膜成長初期過程の基板温度依存性の解明を試みた。その結果、基板温度の上昇に伴って回折のピークシフトおよび強度の増加が観測され、加熱によって薄膜構造が変化し配向性が向上することを明らかにした。

キーワード： 有機半導体、温度依存性、2D-GIXD、*in-situ* 測定

背景と研究目的：

有機半導体材料を用いた有機デバイスの更なる性能向上のためには、有機半導体の結晶性の制御および解析手法の確立が強く求められている。我々はこれまでに、有機薄膜の成長過程を2次元すれすれ入射 X 線回折法(2D-GIXD)で、その場リアルタイム観察するための真空蒸着装置を開発し、成膜条件や分子の構造によって異なる有機薄膜の形成過程の構造解明・解析を行ってきた[1-4]。これまでに、代表的な有機半導体材料であるペンタセンの薄膜成長過程で現れる多形転移の温度依存性の解明に成功した。さらに優れた有機半導体材料であるクオーターチオフエン(4T)のアルキル鎖長の異なる分子を独自に合成し、成膜過程の 2D-GIXD 観察を行い、成膜機構や薄膜構造及び物性に及ぼすアルキル鎖長の効果を明らかにしてきた。この中で、鎖長の短い(C4-9)アルキル鎖においては、薄膜成長様式が島状成長から層状成長変化し、アルキル鎖長の増加に伴って薄膜トランジスタの移動度が向上することを見出した。また第1層目のパッキングとより厚い膜のパッキングが異なること、膜厚の増加に伴って密度が増加することを明らかにした。一方、鎖長を C10、11、12 とさらに増加させると結晶構造が突然変化し、薄膜成長様式も島状成長へと変化し、有機薄膜トランジスタの移動度も低下した。すなわち、アルキル鎖長が炭素数 5-9 までは、密度がほぼ一定でありラメラの面間隔はアルキル鎖長の増加につれ単調増加するが、炭素数 10 以上では密度が急激に増加し、インターディジット構造を形成するため面間隔が減少したと考えられる。そのため電荷移動を担っているクオーターチオフエン部分の結晶性が低下し、それがデバイス特性の低下の要因であることが示唆された。これらの結果は、トランジスタ特性とよい相関を示し、中心骨格基と末端官能基のバランスがデバイス特性を決定づけている要因であることを明らかにした。さらに、C10-4T 基板温度を変化させると X 線回折ピークのシフトがみられ、基板温度によって薄膜構造が変化することが示唆された。そこで本実験において、独自に開発した温度可変ステージと真空蒸着装置を用いて、基板温度 -10 °C における C10-4T の薄膜形成初期過程の 2D-GIXD によるその場観察を試みた。その後作製した有機薄膜の基板の温度を上昇させて、2D-GIXD、インプレーン測定および反射率の測定を行い、C10-4T の薄膜生成初期過程における温度因子の解明を試みた。

実験：

C10 のアルキル鎖を有するクオーターチオフエン(C10-4T、 Figure 1)を試料として用いた。C10-4T は出発原料であるチオフエンから3ステップで合成し、再結晶、昇華により精製を行った。

得られた C10-4T の同定及び純度の確認は、核磁気共鳴分光法 (NMR) と質量分析を用いて行った。X 線透過用ベリリウム窓を装備した自作の真空蒸着装置を用いて SPring-8、BL19B2 で C10-4T 薄膜の形成過程のリアルタイム 2D-GIXD 測定を行った (Figure 2)。X 線のエネルギーは 12.40 keV、入射角は 0.12° で測定した。また基板温度を独自に開発した温度可変ステージを用いて、基板温度 -10°C において C10-4T を成膜し、その後基板温度を -10°C から 93°C へと変化させながら PILATUS による 2D-GIXD のリアルタイム観測に加えて、ソーラースリットによる高分解能インプレーン測定と反射率測定を行った。

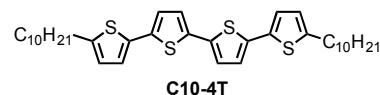


Figure 1. Molecular structure of C10-4T

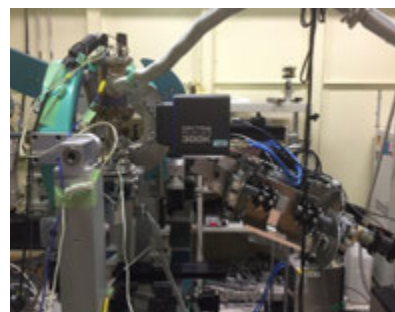


Figure 2. Vacuum deposition chamber for in-situ 2D-GIXD measurement

結果および考察：

Figure 3 に基板温度 -10°C としたシリコンウェハー上に C10-4T を蒸着したときの 2D-GIXD パターンとインプレーン測定の結果を示す。膜厚を増加させても、強度が増加するのみでほぼ同位置に回折ピークが観測され、膜厚変化により結晶構造に変化がないことが示唆された。Figure 4 に作製した C10-4T 薄膜の基板温度を -10°C から 93°C に変化させたときの 2D-GIXD パターンとインプレーン測定の結果を示す。基板温度の上昇に伴って、回折ピークの低角シフトおよび強度の増加が観測された。これは、加熱によって薄膜構造が変化し、配向性が向上したことを示唆している。また、 93°C においてはピーク強度の著しい低下が観測され、これは C10-4T の液晶相への相転移および C10-4T の再蒸発による膜厚の低下が原因だと考えられる。

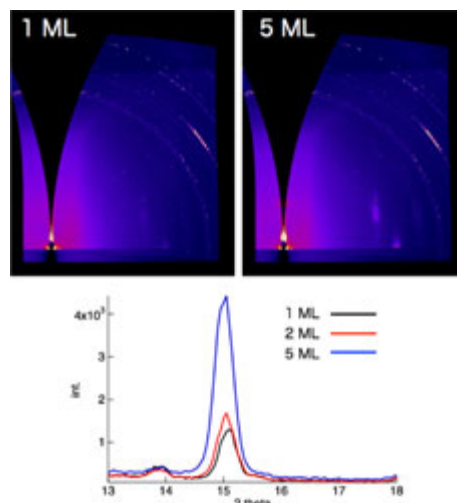


Figure 3. 2D-GIXD patterns and in-plane curves of C10-4T.

参考文献：

- [1] T. Watanabe, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **566**, 18 (2012).
- [2] T. Watanabe, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD01 (2014).
- [3] 吉本則之ら, *表面科学*, **35**, 190 (2014).
- [4] T. Watanabe, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 03DD012 (2016).

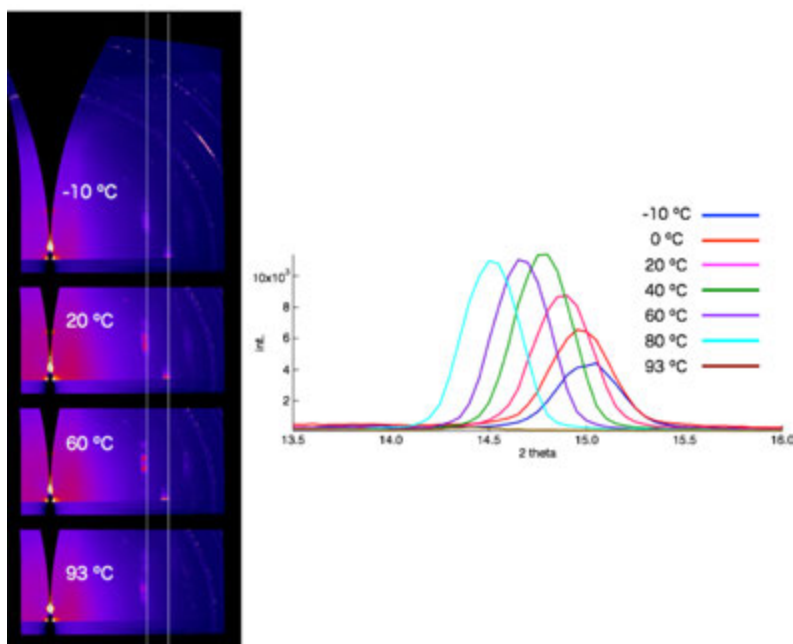


Figure 4. 2D-GIXD patterns and in-plane curves of C10-4T at different substrate temperatures.