

液晶相を介した有機半導体薄膜の 2D-GIXD による成長その場観察 Structural Analysis of Organic Semiconductor Thin Films during Crystal Growth from Liquid-Crystal Phase

葛原 大軌^a, 三浦 慎平^a, 大場 涼矢^a, 照井 大貴^a, 山口 裕二^b, 菊池 護^a,
小金澤 智之^c, 廣沢 一郎^c, 吉本 則之^a

Daiki Kuzuhara^a, Shinpei Miura^a, Ryoya Oba^a, Daiki Terui^a, Yuji Yamaguchi^b, Mamoru Kikuchi^a,
Tomoyuki Koganezawa^c, Ichiro Hirose^c, Noriyuki Yoshimoto^a

^a岩手大学, ^b東京化成工業株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aIwate University, ^bTCI Co. Ltd., ^bJASRI

有機デバイスのさらなる高性能化および実用化のためには、有機半導体の結晶成長に関する知見を深め、制御する技術が必要不可欠である。今回、2次元すれすれ入射 X 線回折法(2D-GIXD)を用いて、有機半導体材料である C10 のアルキル鎖を持つクォーターチオフェン(C10-4T)と液晶性有機半導体である Ph-BTBT-10 の薄膜構造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液晶相転移点付近で、回折ピークが消失し、再度冷却することで再び回折ピークが観察された。

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

背景と研究目的：

有機デバイスのさらなる高性能化および実用化のためには、有機半導体の結晶成長に関する知見を深め、制御する技術が必要不可欠である。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ォーターチオフェン(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。これまでの結果から、鎖長の短い 4T においては、第 1 層目と厚層化した膜ではパッキング構造が異なり、膜厚の増加に伴って密度が増加することが観測された。またアルキル鎖が比較的短い C4-C9 の 4T では、層状の結晶成長が観測され、有機薄膜トランジスタ(OTFT)において高い移動度が得られた。一方、アルキル鎖(C10-C12)の長い 4T では、結晶構造に劇的な変化が見られ島状成長を示し、OTFT の移動度が鎖長の短い 4T と比較して低下した。これは、長いアルキル鎖ではインターディジット構造を形成し、4T 部位の結晶性が低下したためと考察している。このようにアルキル鎖長によって結晶成長様式が異なり、OTFT の性能に影響をおよぼすことが明らかになりつつある。さらに前回の実験において、基板温度を上昇させて C10-4T の薄膜初期過程を観察したところ、2D-GIXD およびインプレーン測定においてピークシフトがみられ、基板温度によって異なる成膜機構の存在が確認された。また、成膜後の温度変化の 2D-GIXD によるその場観察では、融解後に液晶相が蒸発することなく安定に存在し、冷却により再び結晶化することが明らかとなった。そこで今回は、基板温度を制御することで、液晶相から結晶成長する 4T 薄膜の構造を 2D-GIXD のその場観察により明らかにする。さらに、C10-4T の液晶相からの薄膜形成時に 2D-GIXD およびトランジスタ特性の同時測定を行い、薄膜の結晶成長と電子輸送特性に及ぼすアルキル基の効果の解明を行いたい。さらに、液晶性半導体であり、高い移動度を示すことが報告されている Ph-BTBT-10 [5]

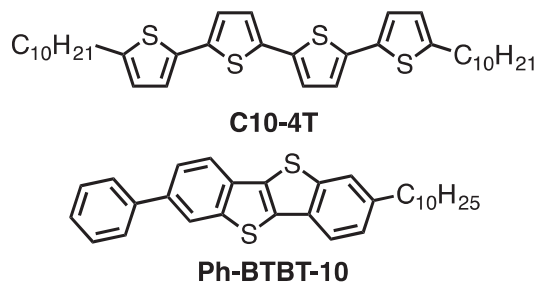


Figure 1. Molecular structure of C10-4T and Ph-BTBT-10

についても薄膜形成過程のその場観察、および温度変化による相転移挙動の観察を行った。

実験：

C10 のアルキル鎖を有するクォーターチオフェン(C10-4T, Figure 1)および Ph-BTBT-10(Figure 1)を試料として用いた。C10-4T は出発原料であるチオフェンから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。Ph-BTBT-10 は東京化成社製の試料をそのまま使用した。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 および Ph-BTBT-10 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、液晶層の転位点まで基板温度を変化させながらPILATUS300Kによる2D-GIXDのリアルタイム観測を行った。

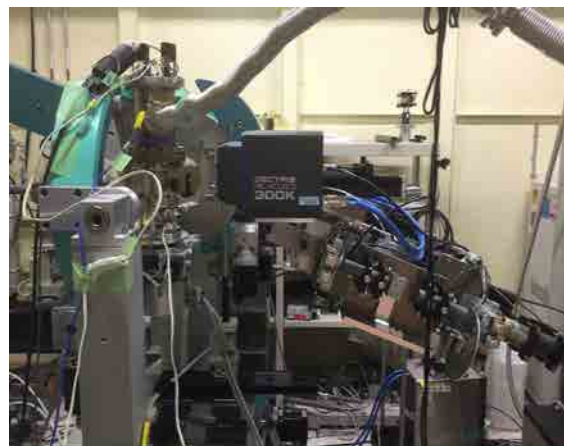


Figure 2. Vacuum deposition chamber for *in-situ* 2D-GIXD measurement

結果および考察：

C10-4T、Ph-BTBT-10 はともに液晶性の有機半導体材料である。示差走査熱量計(DSC)の結果から、液晶相への相転移温度は C10-4T では102°C、Ph-BTBT-10 では143°Cである。そこで、C10-4T および Ph-BTBT-10 薄膜の基板温度を変化させながら、2D-GIXDの測定を行った。C10-4Tでは、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。また、80~90°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が結晶層相から液晶相へ相転移したと考えられる。一方、Ph-BTBT-10 薄膜でも同様に基板温度が室温から100°Cまでには変化が見られなかったが、120°Cまで加熱すると、回折ピークが減少した。そして、室温付近まで冷却すると、回折ピークが再び観測された。しかし、加熱前の回折パターンとは一致しなかった。これは、加熱によって、薄膜の構造が変化した。これは、薄膜の構造が、単分子構造から、2分子層構造へと変化したためであると考察している。また、基板温度を変化させながら、2D-GIXDおよびトランジスタ特性の同時測定を試みたが、残念ながらトランジスタ特性の特性を評価することはできなかった。今後、実験条件の最適化および装置の改良を施すことで、2D-GIXDおよびトランジスタ特性の同時測定を試みる。

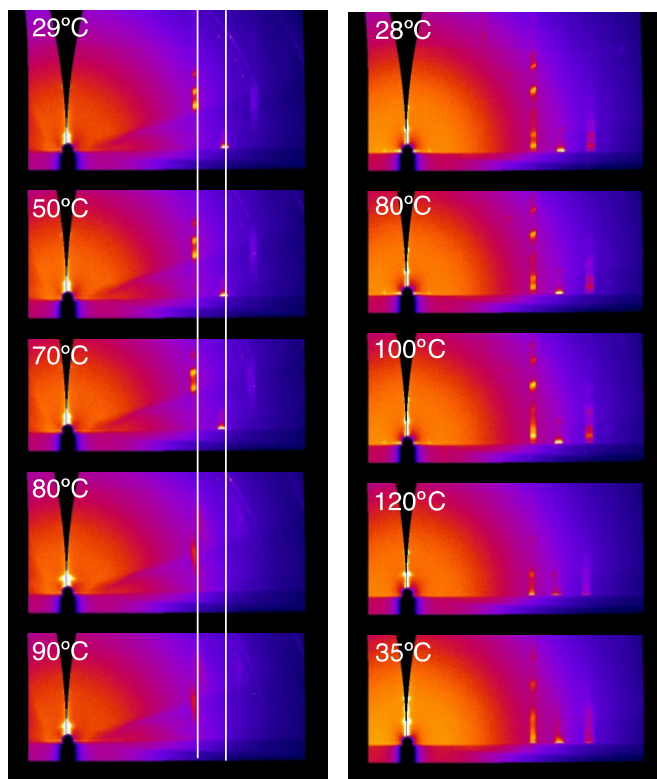


Figure 3. 2D-GIXD patterns of a) C10-4T and Ph-BTBT-10 at different substrate temperatures.

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).
- [5] H. Iino, T. Usui, J.-I. Hanna, *Nat Commun.* **6**, 6828 (2015).