

## 2D-GIXD による C10-4T 薄膜の配向変化のその場観察 Temperature Dependence of C10-4T Thin Films Structure Observed by *In-situ* Real-time 2D-GIXD

照井 大貴<sup>a</sup>, 葛原 大軌<sup>a</sup>, 阿部 優輝<sup>a</sup>, 伊藤 大生<sup>a</sup>, 三浦 慎平<sup>a</sup>, 大場 涼矢<sup>a</sup>, 菊池 護<sup>a</sup>,  
小金澤 智之<sup>b</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>, 吉本 則之<sup>a</sup>  
Daiki Terui<sup>a</sup>, Daiki Kuzuhara<sup>a</sup>, Yuki Abe<sup>a</sup>, Daiki Ito<sup>a</sup>, Shinpei Miura<sup>a</sup>, Ryoya Oba<sup>a</sup>, Mamoru Kikuchi<sup>a</sup>,  
Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Ichiro Hirozawa<sup>b</sup>, Noriyuki Yoshimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>岩手大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Iwate University, <sup>b</sup>JASRI

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) の薄膜構造の基板温度依存性の解明を試みた。その結果、冷却した基板上に作製した C10-4T 薄膜からは平行配向に由来するピークが観察されたが、基板温度の上昇に伴って平行配向に由来するピークは消失し、垂直配向に由来するピークが得られた。

**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を解明した他、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えられる。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、基板を冷却した状態で真空蒸着により C10-4T 薄膜を作製した。また、冷却した基板上での C10-4T 薄膜の成長過程と、基板温度を上昇していく過程での C10-4T 薄膜の構造をその場観察により明らかにした。

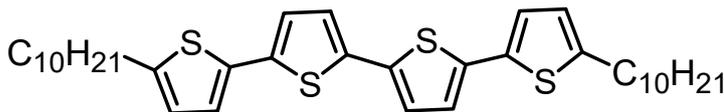


Figure1. Molecular structure of C10-4T

### 実験：

C10 のアルキル鎖を有するクオーターチオフェン (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。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  $0.12^\circ$  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、 $-45^\circ\text{C}$  から  $65^\circ\text{C}$  の温度範囲で基板表面の温度を制御し PILATUS300K による 2D-GIXD のリアルタイム観測を行った。

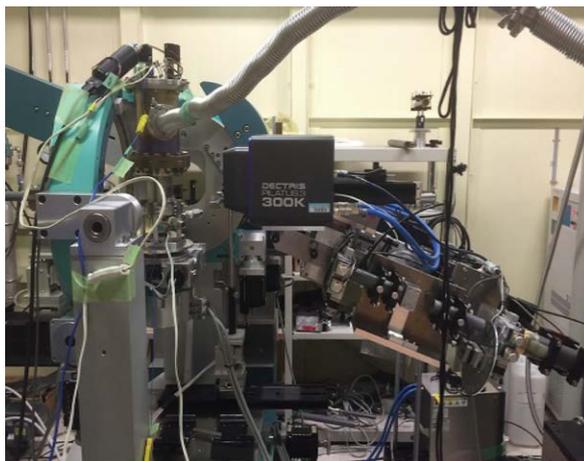


Figure 2. Vacuum deposition chamber for *in-situ* 2D-GIXD measurement

### 結果および考察：

基板の温度変化ごとの 2D-GIXD 測定の結果を Figure 3. に示す。 $-45^\circ\text{C}$  において  $q_z$  軸上  $12\sim 15$  にピーク (黒囲み部分) が観察された。基板温度を  $20^\circ\text{C}$  まで上昇させても同様にピークが観察された。 $q_z$  方向のピーク強度は  $-5^\circ\text{C}$  のときに最大となり、基板温度上昇と共に  $0^\circ\text{C}$  以降小さくなった。さらに  $65^\circ\text{C}$  まで上昇させると上記のピークは消失し、代わりに垂直配向に由来するピーク (黄色囲み部分) が観察された。以上のことから、基板温度が低い条件で真空蒸着によって成膜すると平行配向が見られ、その後基板を加熱することで、配向が平行配向から垂直配向に変化したと考えられる。一般的に、基板温度が低いとき、基板表面との相互作用を多くとるように平行に配向することが知られている。一方、基板温度が高い時は基板表面を分子が拡散し、分子間のファンデルワールス力により分子同士が自己凝集のため垂直配向が得られたと考えられる。

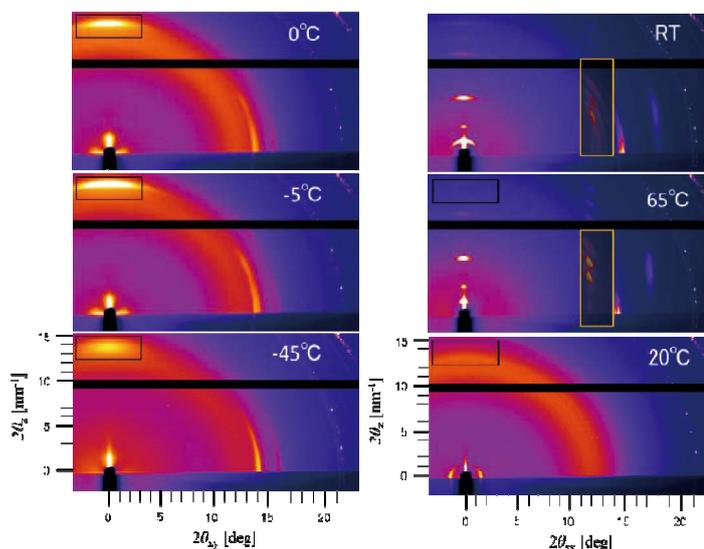


Figure 3. 2D-GIXD pattern of C10-4T at different substrate temperatures.

### 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).