

視斜角入射 X 線回折による有機半導体薄膜の表面ナノ構造評価
**Analyses of Surface Nano-structure of Organic Semiconductor Thin Films by
Grazing Incidence X-ray Diffraction**

高原 淳^{a,b}、古賀智之^b、森田正道^b、矢可部公彦^b、秋永隆宏^c、
本田幸司^c、佐々木園^d、坂田修身^e

Atsushi Takahara^{a,b}, Tomoyuki Koga^b, Masamichi Morita^b, Hirohiko Yakabe^b, Takahiro Akinaga^c,
Koji Honda^c, Sono Sasaki^c, Osami Sakata^d

^a九州大学・先導物質化学研究所, ^b九州大学大学院・工学府, ^c九州大学・工学部,
^d九州大学大学院・工学研究院, ^e高輝度光科学研究センター

^aInstitute for Materials Chemistry and Engineering, ^bGraduate School of Engineering, ^cFaculty of
Engineering, Kyushu University, ^dJASRI

有機半導体材料の基板上での表面・界面構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU を使った視斜角入射 X 線回折 (GIXD) に基づき評価した。試料としては有機シラン単分子膜と可溶性の誘導体より調製したペンタセン薄膜を用いた。この試料の GIXD 測定の結果、有機シラン単分子膜の凝集構造が調製方法に依存すること、さらにはペンタセン薄膜における分子の配向状態が明らかになった。

The surface and interface structures of organic semiconductor materials on the substrate were studied by glazing incidence X-ray diffraction at BL13XU of SPring-8. It was revealed that the crystalline states of organosilane monolayers were strongly dependent on the preparation method. On the other hand, the structural analysis of pentacene thin film prepared from solvent soluble precursor revealed the orientation of c-axis perpendicular to the film surface.

緒言

近年、フレキシブルディスプレイや大面積ディスプレイを実現するために、有機半導体薄膜を有機 FET に応用する試みが活発化している。有機半導体の一つであるペンタセン(PEN)は優れた FET 特性を示すことが知られている。

本研究では、有機シラン単分子膜上に形成したペンタセン薄膜の結晶の寸法、結晶の完全性

を視斜角入射 X 線回折 (GIXD) により評価し、次世代の高性能電子デバイス構築のための基礎的な知見を得ることを目的とする。今回は、基板となる長鎖アルキルシラン単分子膜の分子鎖凝集構造および種々の有機シラン単分子膜上に調製した PEN 薄膜の分子凝集構造を GIXD 測定により評価した。

実験

有機シラン化合物として長鎖アルキル基を有する炭素長 18 のオクタデシルトリメトキシシラン (OTMS)、オクタデシルトリクロロシラン (OTS)、およびフェニルトリクロロシラン (PhTS) を用いた。有機シラン単分子膜は親水化処理した Si 基板表面に化学気相吸着 (CVA) 法¹⁾、溶液からの化学吸着法²⁾及び水面キャスト法³⁾により製膜した。可溶性のペンタセン前駆体はスルフィニルアミドと PEN の Diels-Alder 反応による Afzali らの方法⁴⁾に従って行った。X 線の波長は 0.123 nm あるいは 0.128 nm であった。GIXD 測定において、X 線の入射角(α_i)は 0.10 度 (臨界角 (α_c)は 0.15 度)とした。試料はポリイミド膜窓を有するサンプルステージ上に固定した。測定中は、測定雰囲気 He 置換することにより、放射光照射による試料の劣化を低減した。

結果および考察

Fig.1は(a)CVA法により調製したOTMS単分子膜、(b)溶液からの化学吸着により調製したOTS (OTS-S)、及び(c)水面キャスト法により調製したOTS (OTS-W) 単分子膜のGIXDプロファイルである。OTS-WとOTS-SのGIXDプロファイルには、それぞれ六方晶の(10)面間隔に対応する回折ピークが $q_{xy,max}=14.9\text{-}15.2\text{ nm}^{-1}$ 付近に観測された。六方晶の(10)面間隔は実験室レベルの装置から

得られた結果¹⁾と良い対応を示し、実験室の線源に比べてより短い時間で良好な回折プロファイルを得ることが可能であった。一方、CVA法により調製したOTMS単分子膜の場合、結晶の回折が観測されず、単分子膜が非晶状態にあることが明らかとなった。これは、単分子膜の融点 (330 K 付近)²⁾よりも高い高温での反応である気相からの化学吸着法では分子の拡散現象が支配的となり、単分子膜の結晶化が妨げられたことに起因すると考えられた。

Fig.2はPEN薄膜の実験室の装置を用いて測定した対称反射法によるXRDプロファイルと、BL13XUを用いて測定したGIXDプロファイルである。基板に平行な格子面からのブラッグ反射を検出する対称反射法に対して、GIXDでは基板に垂直な格子面からのブラッグ反射を検出する。対称反射法では、(001)、(002)面からの反射のみが検出されたのに対して、GIXDでは広角側に他の格子面からの回折が強く観測された。このことから、ペンタセン分子が基板面に対して垂直方向に配向していることが示唆された。Fig.3は親水化したシリコン基板上および各種有機シラン単分子膜上に調製したPEN薄膜のGIXDプロファイルである。いずれの場合も、(001)以外の回折が明確に観測されており、ペンタセン結晶のc軸が基板に垂直方向に配向していることを示している。

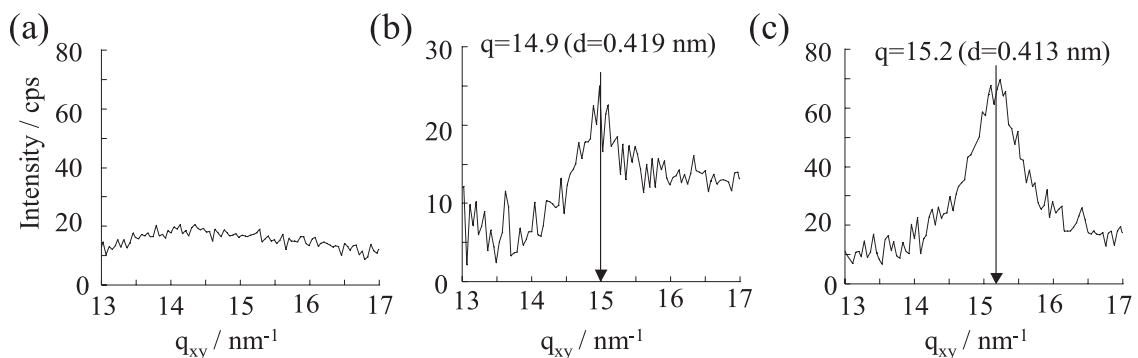


Fig. 1 GIXD profiles of the organosilane monolayers; (a) OTMS monolayer prepared by CVA method, (b) OTS monolayer prepared by chemisorption method, and (c) OTS monolayer prepared by water-cast method.

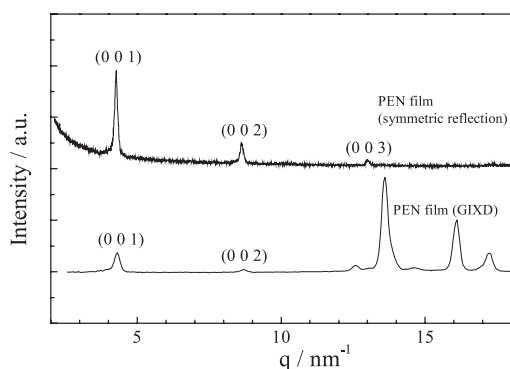


Fig.2 (a) symmetric reflection and (b) GIXD profile of pentacene thin film prepared onto Si-OH substrate.

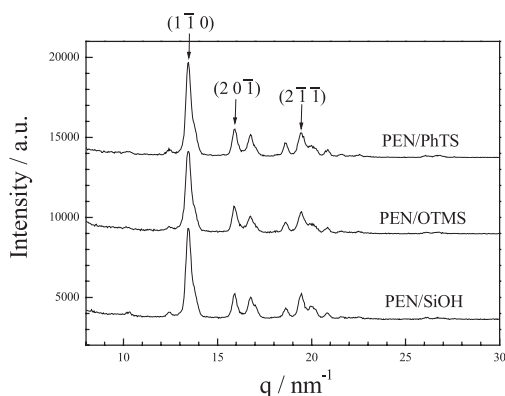


Fig.3 GIXD profile of pentacene thin film prepared onto various organosilane monolayers.

今後の課題

今回の課題により、製膜条件が単分子膜の分子鎖凝集構造に及ぼす影響が明らかとなったので、今回の測定結果を有機シラン化合物の分子設計にフィードバックし、分子構造（アルキル鎖長等）と単分子膜の分子鎖凝集状態との関係を明らかにしたい。また、有機シランによる表面処理がペンタセンの結晶状態に影響を与える可能性が示唆されたので、表面エネルギーの異なる種々の有機シランを用い、表面特性がペンタセンの結晶状態に与える影響を系統的に明らかにしていきたい。

参考文献

1) T. Koga, H. Otsuka, and A. Takahara, *Chem. Lett.*, 1196-1197(2002).

- 2) A. Takahara, K. Kojio, and T. Kajiyama, *Ultramicroscopy*, **91**, 203-213(2002).
 3) K. Kojio, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74** (2001), 1397.
 4) F. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. D. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8812-8813 (2002).

発表論文状況

- [1] Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, Analysis of Aggregation State of Polymer Thin Films Based on Grazing Incidence X-ray Diffraction, *Trans. Materials Research Society, Japan*, **28**, 86-88(2003).
 [2] A. Takahara, M. Morita, T. Koga, T. Akinaga, H. Yakabe, S. Sasaki, H. Otsuka, O. Sakata, Surface and Bulk Structural Characterization of Polymer Thin Films by Grazing Incidence X-ray Diffraction, *Korea-Japan Joint Forum 2003*, October 2003 (招待講演) .
 [3] M. Morita, T. Koga, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, Grazing Incident X-ray Diffraction Study of Poly(alkylthiophene) Thin Films on Various Substrates, *The AVS 50th International Symposium*, November 2003 (口頭発表) .
 [4] 古賀智之、森田正道、石田英臣、矢可部公彦、佐々木園、坂田修身、大塚英幸、高原 淳、視斜角入射 X 線回折測定に基づく長鎖アルキルシラン単分子膜の分子鎖凝集構造評価、第 17 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2004, 1 月 (ポスター発表) .
 [5] T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka, and A. Takahara, Molecular Aggregation State of Organosilane Monolayers with Long Alkyl Chains, *4th International Symposium on Biomimetic Materials Processing*, January 2004 (ポスター発表) .

キーワード

- ・有機 FET

有機半導体を用いた電界効果型トランジスタ (FET)。ペンタセン、ポリ (アルキルチオフェン) が有機半導体として極めて有力な材料である。軽量でフレキシブルな次世代の電子素子として期待されている。