

有機半導体薄膜の表面結晶構造の
視斜角入射 X 線回折に基づく解析

**Analyses of Surface Crystalline 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^b、

本田幸司^b、佐々木園^c、坂田修身^c

Atsushi Takahara^{a,b}, Tomoyuki Koga^b, Masamichi Morita^b, Hirohiko Yakabe^b, Takahiro Akinaga^b,

Koji Honda^b, Sono Sasaki^c, Osami Sakata^c

^a九州大学先端物質化学研究所、^b九州大学大学院工学府、

^c高輝度光科学研究センター

^aInstitute for Materials Chemistry and Engineering, ^bGraduate School of Engineering,

Kyushu University, ^cJASRI

有機半導体材料の最表面層の結晶状態を大型放射光施設 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前駆体より調製したペンタセン薄膜を用いた。種々の温度における有機シラン単分子膜の GIXD 測定より、単分子膜の結晶相転移を観測した。またペンタセン薄膜の GIXD 測定の結果、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 grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) at BL13XU of Spring-8. Temperature dependence of GIXD of dicosyltrichlorosilane monolayer revealed the rectangular to hexagonal crystal phase transition. 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

ペンタセンやポリチオフェンなどの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。その中でもペンタセンは優れた 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有機溶媒可溶性の前駆体より調製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の温度依存性および可溶性の前駆体より調製したペンタセン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 22 のドコシルトリクロロシラン(DOTS)を用いた。有機シラン単分子膜は親水化処理した Si 基板表面に水面キャスト法¹⁾により製膜した。可溶性のペンタセン前駆体は Afzali らのスルフィニルアミドとペンタセンの Diels-Alder 反応による方法²⁾に従って調製した。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。また単分子膜の分子凝集構造の温度依存性は、サンプルステージ上に加熱用のヒーターを設置して行った。

結果および考察

Figure 1 は水面キャスト法で調製した C22 単分子膜(C22)の GIXD プロファイルの温度依存性である。温度の上昇に伴い、長方晶の(11)、及び(20)面の回折ピークが消失し、六方晶の(10)面に対応する回折が出現した。これは、長方晶から六方晶への結晶相転移を示すものである。各結晶相の面間隔は、温度の上昇に従い増大した。これは、分子鎖熱運動性の増大に伴う格子の熱膨張を示しており、アルキル基のパッキング密度が低下したことを示していると考えられる。LB 法で調製した

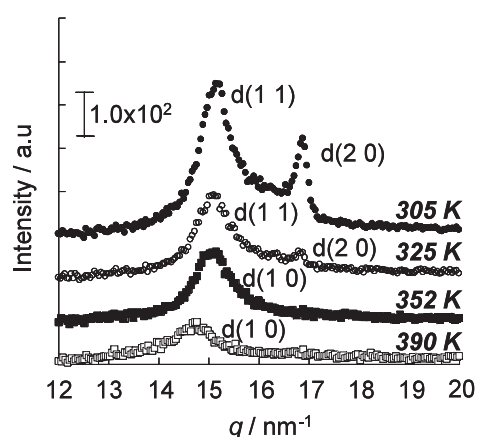


Figure 1 Temperature dependence of GIXD profile of docosyltrichlorosilane(C22 DOTS) monolayer immobilized onto Si-wafer by water-cast method.

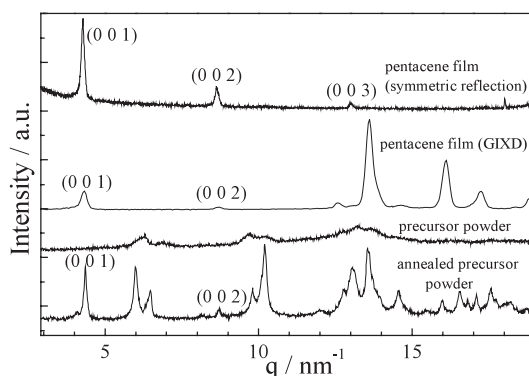


Figure 2 $2\theta/\theta$ symmetric reflection and GIXD profiles of pentacene thin films, and a powder diffraction profile of pentacene prepared using a soluble pentacene precursor.

オクタデシルトリクロロシラン (C18 OTS) 単分子膜の長方晶→六方晶、六方晶→等方相への相転移温度はそれぞれ 260K, 315 K にあることが報告されている。³⁾ C22 の場合、長方晶→六方晶、六方晶→等方相相転移はそれぞれ 325 K、390K 付近に観測され、C18 に比べ高温側に転移温度がシフトした。

Figure2 はペンタセン前駆体と熱処理後のペンタセン前駆体粉末の XRD ならびに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。ペンタセン前駆体は低い結晶性を示すが、熱処理により retro 反応が進

行し、ペンタセンが生成している。基板に平行な格子面からのブラッグ反射を観測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 ではこれらの回折の強度が低下し、広角側に分子間に対応する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ほぼ垂直方向に配向していることが明らかになった。

今後の課題

今回の課題により、有機シラン単分子膜の結晶相転移の直接評価に成功した。今後は、有機シラン単分子膜の化学構造と結晶相転移の関係を明らかにし、ペンタセンの分子配向を制御し、有機FETとしての性能を最適化するような表面分子凝集構造因子を明らかにする。

参考文献

1. Kojio, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74** (2001), 1397.
2. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. D. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8812-8813 (2002).
3. Kojio, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir*, **16**, 9314(2000).

発表論文状況

- [1] T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka, A. Takahara, Dependence of the Molecular Aggregation State of Octadecylsiloxane Monolayers on Preparation Method, submitted to *Langmuir*.
- [2] 秋永隆宏, 森田正道, 矢可部公彦, 佐々木 園, 加藤健一, 坂田修身, 青柳 忍, 高田昌樹, 大塚英幸, 高原 淳、可溶性前駆体より調製したペンタセン薄膜の結晶化挙動、春季第 51 回応

用物理学会学術講演会、2004 (口頭発表)

- [3] 秋永隆宏, 森田正道, 矢可部公彦, 佐々木園, 加藤 健一, 坂田修身, 青柳 忍, 高田 昌樹, 大塚英幸, 高原淳、可溶性前駆体より調製したペンタセンとその薄膜の分子凝集状態、第 41 回化学関連支部合同九州大会、2004 (ポスター発表)
- [4] 秋永隆宏, 森田正道, 矢可部公彦, 佐々木 園, 加藤健一, 坂田修身, 高田昌樹, 大塚英幸, 高原 淳、可溶性ペンタセン前駆体とそれより調製したペンタセンの分子凝集状態、秋季 第 65 回応用物理学会学術講演会、2004 (口頭発表)

キーワード

ペンタセン:ペンタセンはベンゼン環が 5 個が直線上に縮合した芳香族化合物で有機半導体として極めて優れた特性を示す。しかしながら、多くの有機溶媒に対して不溶であるため様々な可溶化の手法が検討されている。