

ペンタセン蒸着薄膜におけるバッファ層誘起多形転移の
その場斜入射 X 線回折観察 II
**In Situ Grazing Incidence X-ray Diffraction Observation of Polymorph
Transition in Pentacene Thin Films Triggered by a Buffer Layer**

丸山 伸伍^a, 田中 深雪^a, 辻田 香奈瑛^a, 島田 一輝^a, 小金澤 智之^b, 松本 祐司^a,
Shingo Maruyama^a, Miyuki Tanaka^a, Kanae Tsujita^a, Kazuki Shimada^a,
Tomoyuki Koganezawa^b, Yuji Matsumoto^a

^a 東北大学大学院工学研究科, ^b (公財)高輝度光科学研究センター
^aTohoku University, ^bJASRI

ペンタセン薄膜は薄膜相・バルク相・単結晶相と呼ばれる結晶多形を持ち、膜厚・作製プロセスや下地基板などによって異なる多形が生じることが知られている。本研究では、バッファ層として室温以上に結晶-液晶転移をもつ有機薄膜を用い、昇温過程におけるバッファ層の液晶相転移が、その上のペンタセン薄膜の多形に及ぼす影響を調べた。特に今回、バッファ層の膜厚や積層順の影響を調べた結果、(1)バッファ層がペンタセンよりも十分に薄い場合にも、バッファ層の液晶相転移に誘起されて薄膜相からバルク相への多形転移が起こること、(2)バッファ層をペンタセン上部に積層した場合にも多形転移が起こることが見いだされた。

キーワード： 有機薄膜、ペンタセン、多形、バッファ層、液晶、斜入射 X 線回折

背景と研究目的：

有機エレクトロニクスは、無機材料にはない軽量・フレキシブルな特性を生かして、様々な用途に応用されつつある。このような有機電子デバイスに用いられる有機薄膜において、分子の性能を最大限に引き出そうとするとき、凝集状態の制御は避けて通れない大きな課題である。一般に、この分子の凝集状態、すなわち結晶性・多形・配向・グレインサイズ等は、薄膜の作製プロセスやバッファ層等によって制御することが可能である。

前回の課題(2020A1768)で我々は、代表的な低分子有機半導体材料であるペンタセンを液晶性有機バッファ上に積層した構造における昇温過程で、バッファ層の液晶相転移に伴って、as-deposited 状態で薄膜相のペンタセンがバルク相へ転移する現象を見出した。今回は、このバッファ層の相状態に誘起されたペンタセン薄膜の多形転移現象の詳細を明らかにするために、バッファ層の膜厚依存性及び、ペンタセンの上に液晶性有機薄膜を積層した“逆構造”について、相状態の温度依存性を調べることを目的とした[1]。

実験：

試料：赤外レーザ蒸着法を用いて、SiO₂/Si 基板上に、バッファ層 2-decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C10)を 0–100 nm の膜厚で真空蒸着し、その上に室温でペンタセン薄膜を 50 nm 蒸着した。また、ペンタセンを先に蒸着し、液晶性有機膜をその上に蒸着する“逆構造”も作製した。

実験条件：BL19B2 において 2 次元斜入射 X 線回折(2D-GIXD: 2-dimensional grazing incidence X-ray diffraction)測定を行った。測定には、HUBER 社製多軸回折計を用い、X 線エネルギーは E = 12.398 keV ($\lambda=1.0008 \text{ \AA}$)とし、試料に対する入射角は基板の全反射臨界角以下である 0.12°とした。試料からの散乱 X 線の検出には、Pilatus 300K を用い、カメラ長は約 175 mm とした。露光時間は基本的に 4 s とした。試料の加熱には DHS1100 (アントンパール製)ステージを用い、測定雰囲気は大気圧窒素ガスフロー中とした。

結果および考察：

Fig.1a に、設計膜厚 8 nm の Ph-BTBT-C10 バッファ層上のペンタセン(50 nm)の GIXD パターンの温度依存性を示す。As-deposited 状態では、ペンタセンは薄膜相(TF-phase, 白枠)に帰属されるスポットが観察された。これはバッファ層が無い SiO₂/Si 上のペンタセン薄膜と同様である[2]。昇温過程において、バッファ層がない場合は、30°C から 160°C の範囲ではほとんどパターンに変化が無く薄膜相のままであった[2]のに対し、8 nm の Ph-BTBT-C10 バッファ層上では、Ph-BTBT-C10 の結晶から液晶 (スメクチック E 相) への相転移が起こった 140–150°C 近傍において、薄膜相由来のスポットがほぼ消失し、バルク相に由来するスポット (赤枠) が現れた。異なるバッファ層膜厚について、バルク相(B)と薄膜相(TF)のスポット面積強度比を温度についてプロットしたところ(Fig.1b)、8 nm の時は若干強度比が小さいものの、大きな膜厚依存性は見られなかった。このように、ペンタセンよりも十分薄いバッファ層上でも、厚いバッファ層(100 nm)で行った前回の実験[2]と同様の多形転移が起こるという結果は、液晶バッファ表面の長鎖アルキル基が液晶状態で融けて液体ライクとなったこと[3]、およびバッファ層表面の面内分子移動が活性化したことによって、界面のゆらぎが大きくなり、ペンタセンを“刺激”したことで準安定な薄膜相から安定なバルク相へ転移した可能性を示唆している。一方、160°C における B/TF 強度比を膜厚に対してプロットしたとき(Fig.1c)、“逆積層”の場合には明確な膜厚依存性が観察された。この逆積層は、ペンタセン層がハードウォールである基板と Ph-BTBT-C10 層に挟まれている状態であるから、“順積層”と比べて Ph-BTBT-C10 バッファ層のゆらぎの影響を受けにくいと考えられる。なぜ Ph-BTBT-C10 層が厚くなったときに多形転移が起こりやすくなるかはまだよく分かっていないが、溶媒アニール[4]のように Ph-BTBT-C10 分子がペンタセン中に拡散しているか、実効的な被覆率が膜厚に依存しているなどの可能性が考えられる。

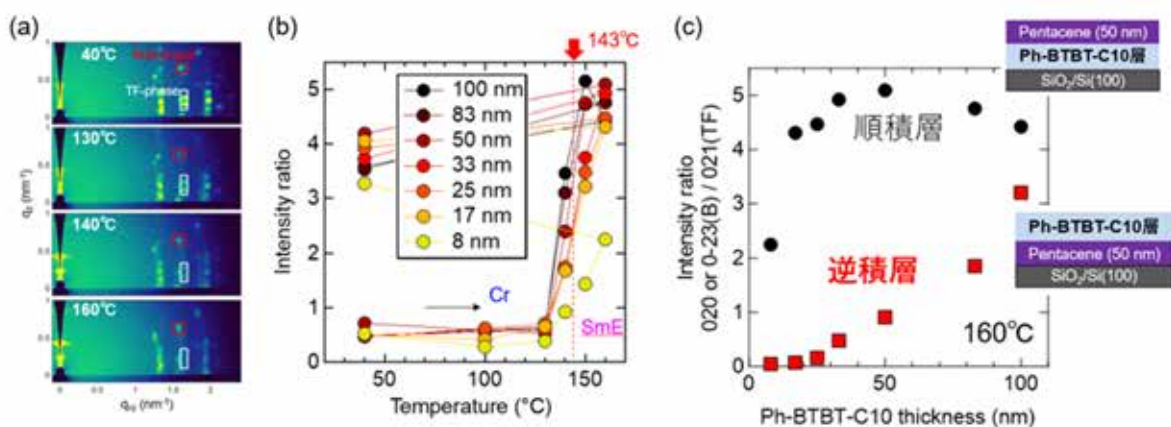


Fig. 1 (a) Pentacene(50 nm)/Ph-BTBT-C10(8 nm)/SiO₂/Si の GIXD パターンの温度依存性。(b) 異なる Ph-BTBT-C10 バッファ層膜厚についての、バルク(B)相由来の 020 or 0 $\bar{2}$ 3 回折スポットと薄膜(TF)相由来の 021 回折スポットの強度比の温度依存性。(c) 順積層と逆積層の 160°C における B/TF 強度比の膜厚依存性。

今後の課題：

本研究によってペンタセンの多形転移とバッファ層の液晶状態における表面のゆらぎが密接に関係していることが示唆された。今後は、逆積層において見られた膜厚依存性を説明するための現象モデルを構築することが課題である。

参考文献：

- [1] 丸山 伸伍 他、第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-Z17-2, 2021 年 3 月 16 日
- [2] 丸山 伸伍 他、令和 2 年度 一般課題 (産業利用分野) 課題実施報告書(2020A), 2020A1768.
- [3] Y. Yamamura et al., J. Phys. Chem. B, 116, 9255–9260 (2012).
- [4] A. Amassian et al., J. Mater. Chem., 20, 2623–2629 (2010).