

すれすれ入射 X 線回折による有機半導体薄膜結晶の構造解析
Structure Analysis of Organic Semiconductor Thin Films
by Grazing Incidence X-ray Diffraction

越谷 直樹, 細井 慎, 工藤 喜弘

Naoki Koshitani, Shizuka Hosoi, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社

Sony Corporation

有機半導体 TIPS-pentacene 薄膜について、すれすれ入射 X 線回折法により回折強度マップの測定を行なった。解析の結果、SiO₂ 絶縁膜上に形成した TIPS-pentacene 薄膜の格子定数は、 $a=7.88\text{Å}$ 、 $b=7.69\text{Å}$ 、 $c=17.0\text{Å}$ 、 $\alpha=88.6^\circ$ 、 $\beta=101.2^\circ$ 、 $\gamma=99.6^\circ$ と求められた。2009Bに測定した有機絶縁膜上[1]の TIPS-pentacene 薄膜の格子定数は $a=7.86\text{Å}$ 、 $b=7.70\text{Å}$ 、 $c=16.8\text{Å}$ 、 $\alpha=88.8^\circ$ 、 $\beta=102.4^\circ$ 、 $\gamma=99.2^\circ$ であり、絶縁膜の種類によらず格子定数はほぼ一致することが分かった。今後、結晶性、配向性などを詳細に評価していく予定である。

キーワード： すれすれ入射 X 線回折、有機半導体

背景と研究目的：

薄型・軽量という特徴に加えて、曲面など形状に自由度を持たせることで、全く新しい機能を有する表示デバイスとして、フレキシブルディスプレイの研究開発が盛んに進められている。その実現には、基板、発光素子、トランジスタ (TFT) など全ての構成要素を柔軟性のある有機材料で作製するのが望ましい。その中で、ペンタセンに代表される低分子芳香環化合物は、有機 TFT の材料として有望視されており、これまで多くの研究がなされてきた。6,13-bis (triisopropyl-silylethynyl) -pentacene (TIPS-pentacene) [2][3]は真空蒸着だけでなく、スピコートなどのウェットプロセスでも高移動度を示しており、製品の特性向上や塗布技術を用いた製造プロセスの簡素化も期待できる。TFT の性能を決定する重要なパラメータの一つはキャリア移動度であるが、その値は低分子化合物材料では、分子の配列、配向やパッキングに大きく支配される。一般に TFT の材料はバルク粉末 (結晶) として製造され、デバイス化の際に薄膜化される。この薄膜状態では粉末 (結晶) とは異なる結晶構造 (分子配列) を取る場合がある。有機半導体の薄膜状態において、結晶構造を把握することは移動度の向上を図るうえで基本的に重要なことであるが、TIPS-pentacene を薄膜にした場合の詳細な結晶構造は分かっていない。そこで成膜プロセスの異なる TIPS-pentacene 薄膜について放射光 X 線回折により薄膜結晶構造評価を試みた。

実験：

薄膜試料は SiO₂ を形成した Si 基板の上に、TIPS-pentacene と poly (α -methylstyrene) の混合溶液をスピコートで成膜したものを用いた。すれすれ入射 X 線回折 (GIXD) 測定は BL19B2 にて行なった。X 線入射角度は 0.13°、入射光エネルギーは 12.4 keV とし、X 線の検出には 2 次元検出器 PILATUS を用いた。検出器側での測定角度範囲は q_{xy} (面内方向) について $2\theta_z : 5^\circ \sim 25^\circ$ (0.1°step)、 q_z (面外方向) について $2\theta : 0^\circ \sim 16^\circ$ とした。

結果および考察：

Fig.1 に TIPS-pentacene 薄膜の回折強度マッピングを示す。 $2\theta_z$ 、 2θ 軸をそれぞれ波数 (\AA^{-1}) に変換して表示した。Fig.1 は、 $2\theta = 3^\circ$ 、 8° 、 13° と 3 回に分けて測定された 2 次元回折像を適切に接続して得られた。有機絶縁膜上に成膜した TIPS-pentacene 薄膜[1]では $q_z = 0.55 \text{\AA}^{-1}$ 、 1.1\AA^{-1} 付近にぼんやりとした回折が見られる。これは SiO₂ 絶縁膜では確認されないことから、有機絶縁膜成分に由来するものと考えられる。SiO₂ 絶縁膜上に成膜した TIPS-pentacene 薄膜は、絶縁膜の影響が少なく、明瞭に回折斑点が確認された。これらの回折斑点について[1]と同様に指数付けを行い格子定数を求めた。その結果、SiO₂ 絶縁膜上に形成した TIPS-pentacene 薄膜の格子定数は、 $a = 7.88 \text{\AA}$ 、 $b = 7.69 \text{\AA}$ 、 $c = 17.0 \text{\AA}$ 、 $\alpha = 88.6^\circ$ 、 $\beta = 101.2^\circ$ 、 $\gamma = 99.6^\circ$ と求められた。2009B に測定した有機絶縁膜上[1]の TIPS-pentacene 薄膜の格子定数は $a = 7.86 \text{\AA}$ 、 $b = 7.70 \text{\AA}$ 、 $c = 16.8 \text{\AA}$ 、 $\alpha = 88.8^\circ$ 、 $\beta = 102.4^\circ$ 、 $\gamma = 99.2^\circ$ であり、絶縁膜の種類によらず格子定数はほぼ一致することが分かった。今後 TIPS-pentacene 薄膜の結晶性、配向性および格子定数などを詳細に評価し、移動度との相関を議論していく。

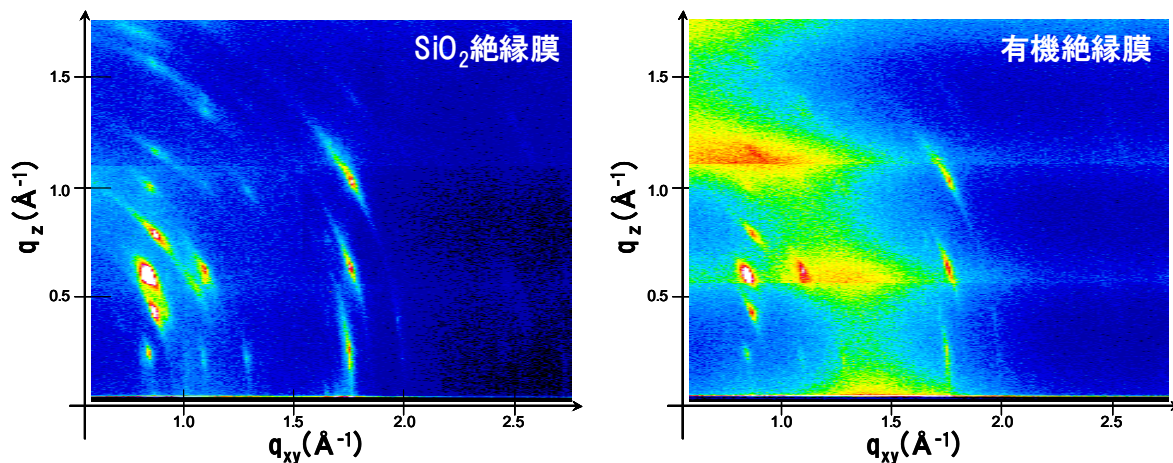


Fig.1 TIPS-pentacene の回折強度マッピング

参考文献：

- [1] 2009B1900 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書
- [2] T. Ohe et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 053303 (2008)
- [3] J. Kang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12273 (2008)