

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

Naoki Koshitani

ソニー株式会社
Sony Corporation

有機半導体 TIPS-pentacene 薄膜について、試料の基板温度を変えながら、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。その結果、基板温度が上昇するにつれて格子定数が大きくなるとともに、150°Cでは 30°C、90°Cと比較して結晶性が低くなることが分かった。さらに高い 210°Cでは回折斑点が消失しアモルファス化した。今後、TIPS-pentacene の結晶性、配向性および格子定数などを詳細に評価し、基板温度の影響について議論する。

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)[1][2]は真空蒸着だけでなく、スピコートなどのウエ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。有機半導体薄膜の結晶構造(分子配列を含む)は、原料粉末とは異なる可能性がある。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。TIPS-pentacene 薄膜について、2009B、2010A[3]にすれすれ入射 X 線回折により結晶構造評価を行なってきた。本実験では、有機半導体薄膜の温度安定性を評価するために、TIPS-pentacene 薄膜の基板温度を変化させて、すれすれ入射 X 線回折測定を行い、薄膜結晶構造評価を試みた。

実験：

薄膜試料は有機絶縁膜を形成した Si 基板上に、TIPS-pentacene をスピコートで成膜したものをを用いた。膜厚は約 50 nm で測定試料は、10 mm×10 mm 程度に切り出した。すれすれ入射 X 線回折(GIXD)測定は BL19B2 に設置された多軸回折装置を用いて行なった。試料からの回折 X 線は、2次元検出器 PILATUS の受光面に広開口ソーラースリットを取り付けた擬似 1次元検出器により測定した。X 線視斜角は 0.13°、入射 X 線エネルギーは 12.4 keV、ビームサイズは 1.0 mm(H)×0.2 mm(V)、カメラ長は 490 mm、X 線による試料の損傷を低減するために試料周りを He 雰囲気にして測定を行なった。検出器側での測定角度範囲は面内方向について $2\theta_z: 5^\circ \sim 25^\circ$ (測定角度間隔 0.1°、積算時間 15s)、面外方向について $2\theta: 0^\circ \sim 11^\circ$ とした。面外方向については、 $2\theta = 3^\circ, 8^\circ$ それぞれで検出器を固定して測定した結果を、適切に接続してデータを取得した。アントンパール DHS1100 にて、基板温度を 30°C、90°C、150°C、210°C の 4 条件で変えて測定を行なった。

結果および考察：

図1に示した TIPS-pentacene 薄膜の回折強度マッピングはそれぞれの $2\theta_z$ 角で観察された画像データの $2\theta_z$ 方向への積分より得られる 2θ 方向の一次元データをつなぎ合わせたものである。この図では $2\theta_z$ 、 2θ 軸をそれぞれ波数 q_{xy} 、 $q_z(\text{nm}^{-1})$ に変換して表示した。有機絶縁膜上に成膜した TIPS-pentacene 薄膜では $q_z=5.5 \text{ nm}^{-1}$ 、 11 nm^{-1} 付近にぼんやりとした回折が見られるが、これは有機絶縁膜成分に由来するものと考えられる。TIPS-pentacene 薄膜は、基板温度 150°C まで回折斑点が確認されたが、 210°C では確認されずアモルファス化したと推測される。

図2に図1の赤色枠内で積分して求めたラインプロファイルを示す。基板温度が上昇するにつれてピーク位置が低角度側にシフトし、ピーク幅は $30^\circ\text{C} \approx 90^\circ\text{C} < 150^\circ\text{C}$ の順でブロードになる傾向が見られた。温度が上昇するにつれて格子定数が大きくなり、 150°C では 30°C 、 90°C と比較して結晶性が低くなることが分かった。

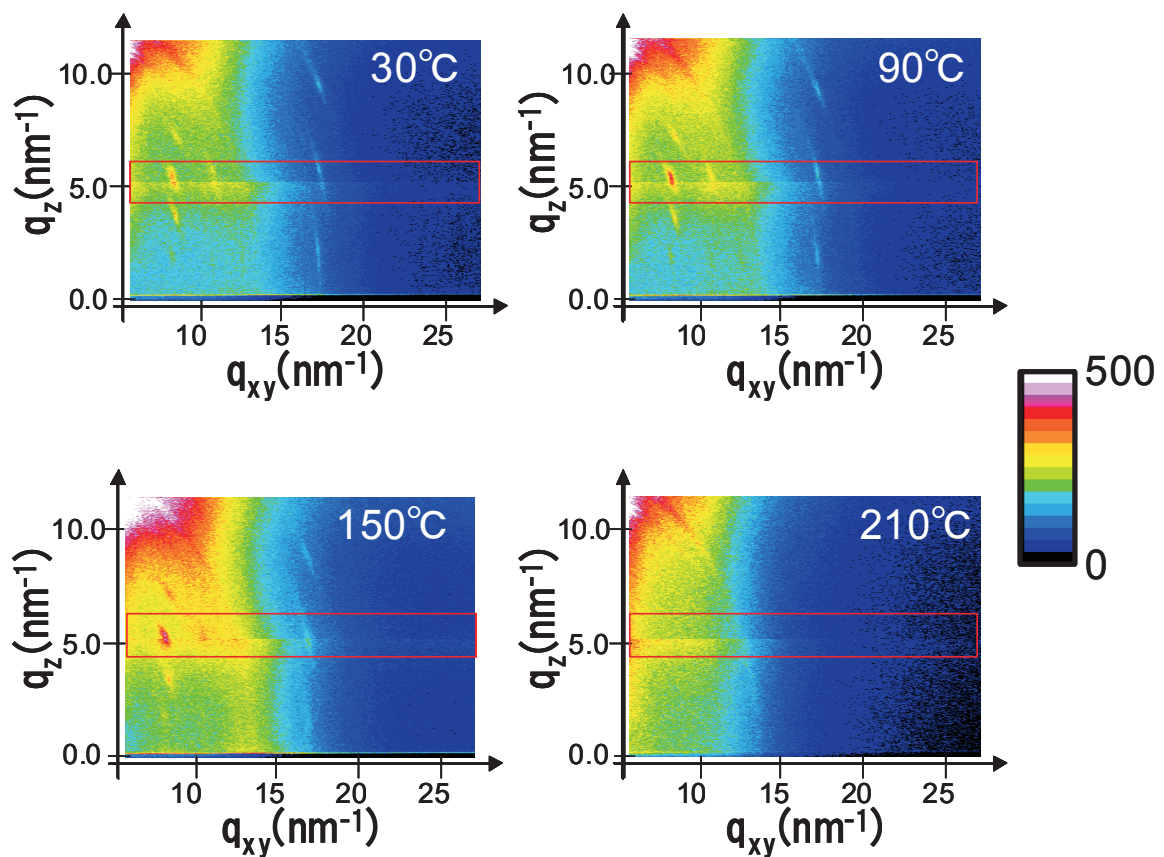


図1. TIPS-pentacene の回折強度マッピング

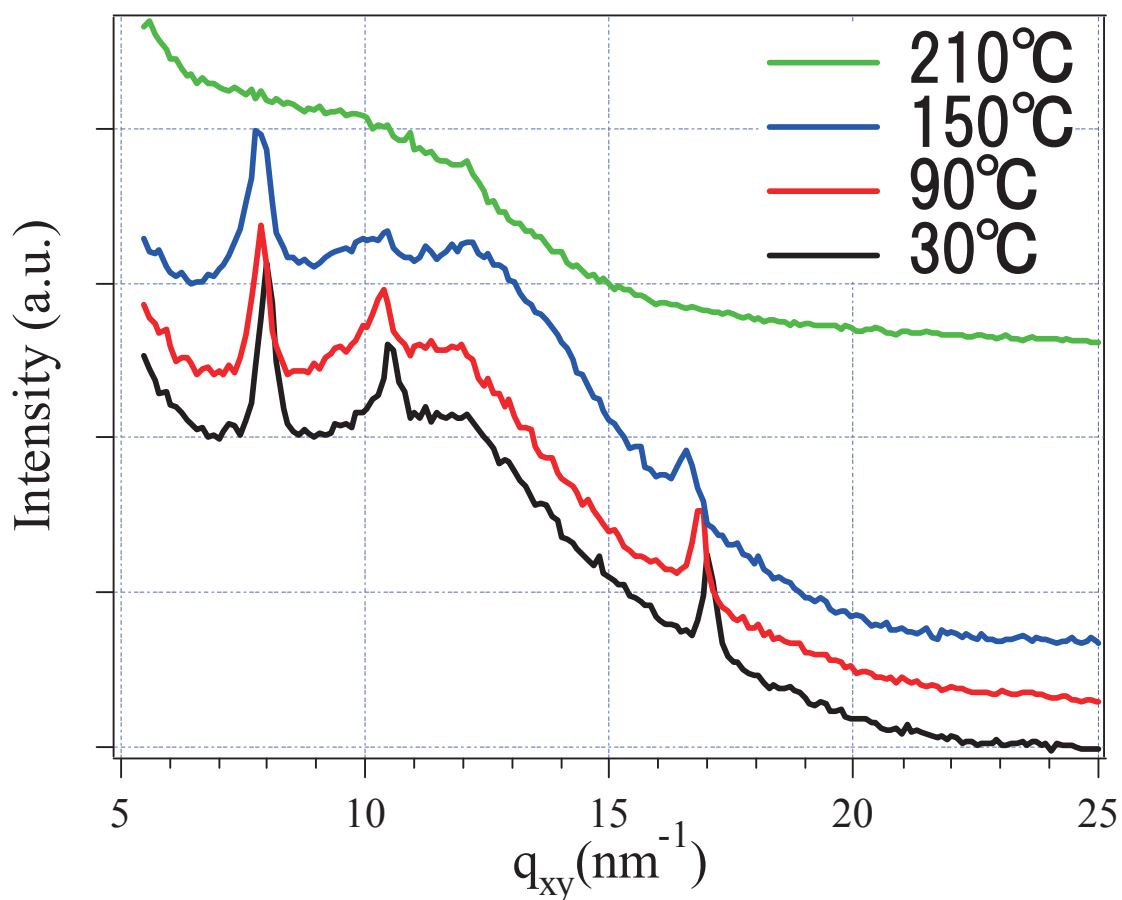


図 2. TIPS-pentacene のラインプロファイル
(見やすいように縦方向にずらして表示した)

今後の課題：

今後は TIPS-pentacene の結晶性、配向性および格子定数などを詳細に評価し、基板温度の影響について議論する。

参考文献：

- [1] T. Ohe et al., Appl.Phys.Lett.93,053303 (2008)
- [2] J. Kang et al.,J.Am.Chem.Soc.130,12273 (2008)
- [3] 2009B1900 ,2010A 1697,SPring-8 重点産業利用課題成果報告書