

## 二軸延伸ポリエチレンテレフタレート上に溶液成長した ペンタセン誘導体薄膜の結晶構造評価

### Crystal Structures of Solution-grown Functionalized-pentacene Thin Films on Biaxially-stretched Polyethylene Terephthalate Film Substrates

森田 湧也<sup>a</sup>, 鶴田 諒平<sup>a</sup>, 笠松 昂平<sup>a</sup>, 染谷 大地<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 中山 泰生<sup>a</sup>  
Yuya Morita<sup>a</sup>, Ryohei Tsuruta<sup>a</sup>, Kohei Kasamatsu<sup>a</sup>, Daichi Someya<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>,  
Yasuo Nakayama<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東京理科大学, <sup>b</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute

有機フレキシブルデバイスの社会実装に向けて、有機半導体薄膜を汎用ポリマー基板上へ溶液から結晶性良く成膜する技術の確立が望まれる。本研究では、市販の二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にペンタセン誘導体結晶薄膜を溶液成長させ、その結晶状態を偏光顕微鏡観察、微小角入射 X 線回折および面外 X 線回折測定により調査した。その結果、ペンタセン誘導体結晶の成長方向は PET 分子鎖の配向に依存しないことが確認された。また、PET フィルムに対する UV オゾン処理がペンタセン誘導体薄膜の結晶性を向上させることを明らかにした。

**キーワード:** 有機半導体, PET フィルム, TIPS ペンタセン, 微小角入射 X 線回折, フレキシブルデバイス

#### 背景と研究目的:

世の中のあらゆるモノが急速に IoT 化していく現代社会において、有機半導体を用いたフレキシブルデバイスは次世代の電子デバイスとして注目されている。有機半導体デバイスが注目される理由の一つに、溶液を用いたハイスループットなデバイス製造が可能であるという点が挙げられる[1,2]。溶液プロセスの採用はデバイス供給量の安定化や製造コストの低下につながることから、現在までに様々な溶液プロセスが検討されており[3-8]、また同時に、可溶性の有機半導体材料の開発も進められてきた[9-14]。例えば有機半導体の「ベンチマーク」化合物であるペンタセンにトリアルキルシリルアルキンを置換した 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPS-PEN, 図 1(a))は代表的な可溶性低分子有機半導体であり、2001 年の Anthony らによる報告[9]以来、物性からデバイス応用まで様々な側面から研究が進められている[15-21]。

有機フレキシブルデバイスの実装には、当然ながらその基板にもフレキシビリティが求められるため、デバイス基板として従来よく用いられてきた堅く脆いシリコンウェハの代わりにポリマーなどの柔軟性に富んだ材料が基板として必要になる。これまでに機械的強度や誘電特性に優れたポリイミドなどの高機能エンジニアリングプラスチックフィルムがフレキシブルデバイスの有望な基板材料として検討されてきた[22-24]。汎用的なエンジニアリングプラスチックの一つであるポリエチレンテレフタレート(PET)は、優れた機械的強度を持ちながらも比較的安価であり、身の回りにあふれているポリマー材料である[25,26]。PET はまた、誘電性や耐薬品性などデバイス基板として求められるいくつかの性質にも優れており、有機フレキシブルデバイスの社会への普及に貢献できる有力候補と考えられる。

一方、シリコンやアルカリハライド結晶のような平坦性の高い基板表面上における有機半導体薄膜の結晶構造はよく研究されているものの[27]、フレキシブルなポリマー基板上で有機半導体分子が同様の結晶性を示すかどうかは自明ではなく、デバイス応用が想定されるような汎用ポリマー基板上における有機半導体薄膜の結晶構造を実測した研究例はごく限られているのが現状である。本申請課題では、当初はジデシルジナフトチエノチオフェン(C<sub>10</sub>-DNTT)のような高機能可溶性 p 型有機半導体の薄膜結晶上にジオクチルペリレン四カルボキシジイミド(C<sub>8</sub>-PTCDI)のような代表的な可溶性 n 型有機半導体を積層した界面の結晶構造解析を行うことを目的としていたが、そうした研究の前提として、フレキシブル基板上における可溶性有機半導体材料の結晶成長機構を理解し、成膜プロセスを最適化することが求められる。他方、当グループは、ナノセルロースで

作製したフィルム上に真空蒸着法で成膜されたペンタセン薄膜が 10 nm 程度の面内平均結晶子サイズを有する比較的良好な結晶性を示すことを明らかにした実績を有している[28]。そこで、今回の研究では、ペンタセンの誘導体であり比較的安価に入手可能な可溶化 p 型有機半導体である TIPS-PEN を対象物質とし、汎用ポリマー材料として工業生産されている二軸延伸 PET フィルム上に TIPS-PEN を溶液から成膜した際の結晶状態を評価した。また基板の表面処理法として一般的な UV オゾン表面改質をこの PET フィルムに適用し、堆積する薄膜の結晶性がどのように変化するかについて併せて検討した。

#### 実験：

PET 基板として東レ社製ルミラー®S10 (350  $\mu\text{m}$  厚)フィルムを使用した。PET フィルムから 6 mm 角に切り出した基板を 2-プロパノール、アセトンの順に 10 分間超音波洗浄し、大気中で窒素気流を用いてムラなく乾燥させた。洗浄した PET 基板は成膜の直前に 0–300 s の UV オゾン表面改質(あすみ技研, ASM401N, 40 W, 照射距離 10 mm)を行った。基板表面の状態については、原子間力顕微鏡(AFM) (日立ハイテクサイエンス, E-sweep)によるノンコンタクト測定と純水に対する接触角測定 (エキシマ, Smart Contact Mobile Entry 4)により評価した。溶液について、TIPS-PEN (Sigma Aldrich, purity  $\geq 99.0\%$ )を 2 mg/mL の濃度でトルエンに溶解させて調製した。基板の上に溶液を 20  $\mu\text{L}$  滴下し、溶媒雰囲気にしたシャーレ中で乾固させ成膜した(図 1(b))。成膜面積から、TIPS-PEN の平均膜厚は約 1  $\mu\text{m}$  と算出される。なおこの成膜プロセスはすべて 40°C のホットプレート上で行い、また溶液の乾固方向を 1 方向に制御するため基板は斜度(4.6 $\pm$ 0.3)°の緩やかな斜面上に設置している[29]。薄膜の成膜後、サンプルは大気中へ取り出し、残留溶媒除去のため 40°C のホットプレート上でさらに 10 分間加熱した。

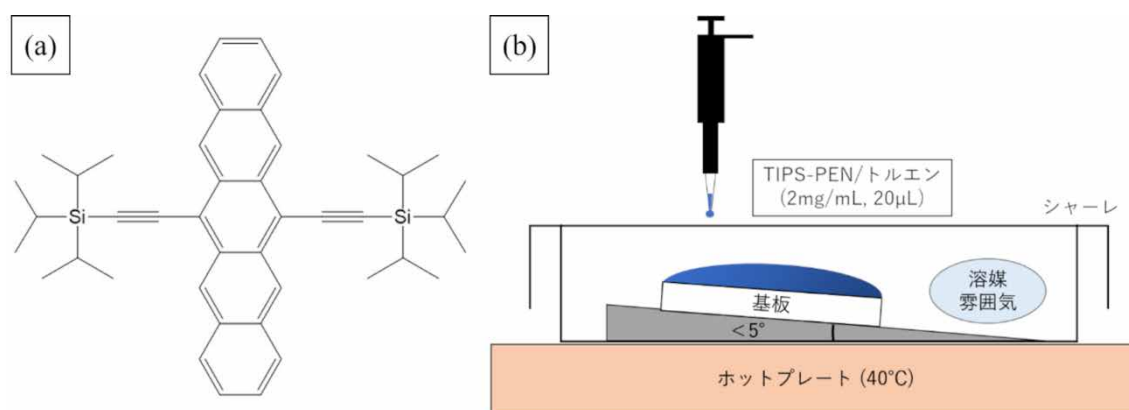


図 1. (a) TIPS-PEN の構造式。(b) 成膜プロセスの概念図。

TIPS-PEN 薄膜の結晶性については、偏光顕微鏡 (メイジテクノ, ML9430) による反射配置での直交ニコル観察に加え、二次元微小角入射 X 線回折(2D-GIXD)測定により評価した。2D-GIXD 測定は SPring-8 BL19B2 にて PILATUS300K 検出器を用いて行った。既報[30]と同様に、X 線波長は 0.100 nm、検出器は試料の面内方位角回転中心から 174.3 mm に設置した。X 線視射角は試料表面から 0.12°と設定しているが、試料表面粗さの影響から実効的な視射角については最大で $\pm 0.3^\circ$ 程度の不明確さが存在する。試料面内における TIPS-PEN 結晶方位のポリマー基板延伸方向あるいは溶液乾固の方向に対する依存性の有無を明らかにするため、2D-GIXD 測定にあたっては試料面内方位角を毎秒 0.25°の回転速度で連続的に回転させ、一フレームあたり 2 秒の露光時間で 360°にわたって回折像の変化を追跡した。なお、それぞれの試料について、TIPS-PEN 由来の回折ピーク強度が最も強く現れた面内方位を方位角の原点(0°)と定義している。全ての測定は室温、大気中にて実施した。

#### 結果および考察：

図 2(a)に表面改質されていない PET 基板表面の AFM 像を、図 2(b)に 300 s の UV オゾン表面改質後の PET 基板表面の AFM 像を示す。UV オゾン処理により表面の二乗平均粗さ(RMS)が大きく

増大したことが確認された。一方、基板表面の純水に対する接触角測定を行ったところ、図 2(c)、(d)に示すように、改質後の基板表面は改質前のそれらに比べて接触角が小さくなっており、濡れ性が向上していた。一般に、固体表面の粗さが増大すると固液界面における濡れ性は低下する傾向が知られている。このことから、UV オゾン処理に伴う水接触角の低下は、表面形状の変化に起因するものではなく、PET 基板表面の化学的な改質によることが示唆される。基板への溶液滴下直後の写真 (図 2(e)、(f)) から明らかなように、表面改質を行った基板上では成膜に用いた TIPS-PEN トルエン溶液についても同様に濡れやすくなっていたことが確認された。

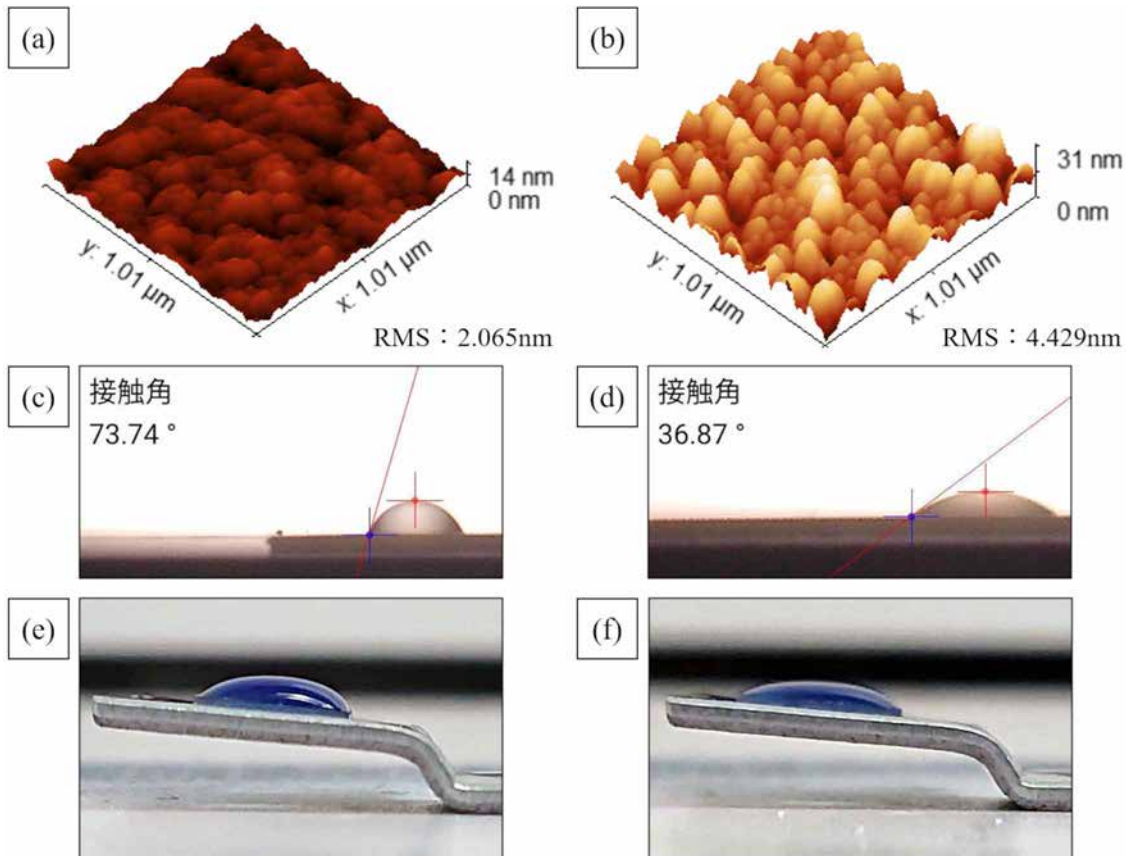


図 2. (a) 表面未改質および (b) 300 s の UV オゾン表面改質後の PET 基板表面の AFM 像。(c) 表面未改質および (d) 300 s の UV オゾン表面改質後の PET 基板表面の水接触角測定結果。(e) 表面未改質および (f) 300 s の UV オゾン表面改質後の PET 基板に TIPS-PEN トルエン溶液を滴下した直後の液滴の写真。

PET 基板上に成膜された TIPS-PEN 薄膜の偏光顕微鏡像を図 3 に示す。ただし成膜時の傾斜の向きを試料面内方位角の基準とした。基板の UV オゾン表面改質の有無によらず、いずれの試料についても面内方位の回転に伴って概ね視野全体での消光がみられたことから、PET 基板上で TIPS-PEN が結晶化しており、かつ薄膜内における結晶配向が概ね揃っていることが示唆される。表面改質を行っていない PET 基板上的 TIPS-PEN 結晶薄膜については、結晶ドメインが断続的に伸長しており、また結晶間に間隙が見られる。一方 300 s の UV オゾン処理を行った PET 基板上的結晶薄膜については幅数  $10 \mu\text{m}$  のリボン状の結晶が  $1 \text{ mm}$  以上連続的に伸長しており、結晶間の間隙も非常に小さい。この結晶形態の違いについては、基板の濡れ性が向上したことで結晶の平面的な成長が促進されたことに起因するものと考えられる。また、PET 基板の延伸方向に対して TIPS-PEN 成膜時の傾斜の向きを回転させた試料についても、リボン状 TIPS-PEN 結晶の伸長方向は成膜時の傾斜の向きと概ね一致していたことから、TIPS-PEN 結晶リボンの成長方向を規定する要因として、基板ポリマー鎖の配向よりも溶液を乾固させる方向のほうが相対的に強く効いていることが示唆される。



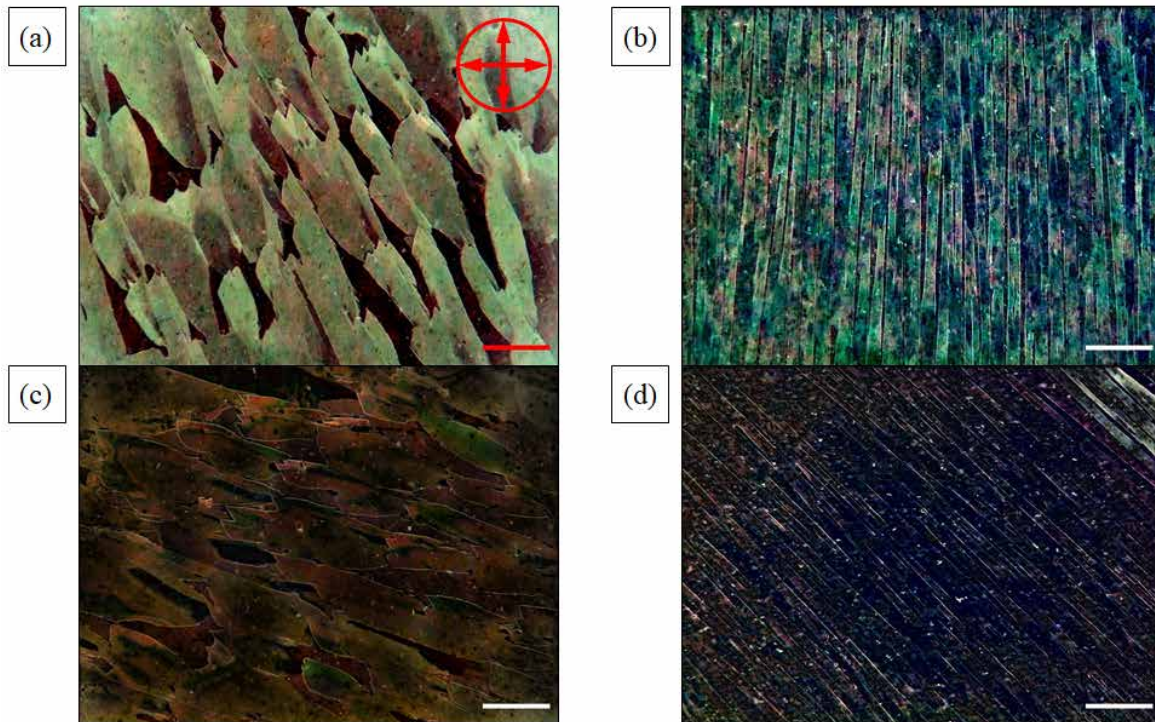


図 3. (a)、(b) 表面未改質 PET 基板上の TIPS-PEN 結晶薄膜の偏光顕微鏡像。(c)、(d) 300 s の UV オゾン表面改質後の PET 基板上 TIPS-PEN 結晶薄膜の偏光顕微鏡像。(b)、(d) はそれぞれ (a)、(c) から試料面内方位を  $45^\circ$  時計回りに回転して得られたものである。また、図中のスケールバーはいずれも  $100 \mu\text{m}$  に相当する。

表面改質後の PET 基板およびその上に TIPS-PEN 結晶薄膜を成膜した試料の 2D-GIXD 回折像では、散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  の表面垂直成分  $q_z \approx 18 \text{ nm}^{-1}$  近傍に PET の 100 回折に帰属される [31] ブロードなピークが観測された。さらに、表面未改質および 300 s の UV オゾン表面改質後、いずれの PET 上に TIPS-PEN を成膜した試料の 2D-GIXD 面内方位角  $360^\circ$  積算像 (図 4(a)、(b)) においても、PET 基板のみの試料では見られない比較的シャープな回折ピークが、表面垂直方向の  $q_z \approx 3.8 \text{ nm}^{-1}$  近傍に検出された。この回折は TIPS-PEN の 001 反射に帰属され [9]、PET 基板上に成膜された TIPS-PEN 薄膜が、これまで報告されている Si 基板などの一般的な基板上に成膜された TIPS-PEN 薄膜同様に、概ね (001) 配向で成長していることを示している。

図 4(a)、(b) に見られるように、これらの試料では散乱ベクトル  $11 \text{ nm}^{-1} < |\mathbf{q}| < 13 \text{ nm}^{-1}$  の領域に PET に由来するハロ状のパターンが強く観測されている。この内、表面平行方向に近い領域に強くみられる  $|\mathbf{q}| \approx 11.5 \text{ nm}^{-1}$  近傍の回折 (黄色矢印) は PET の 010 反射に帰属される。それぞれの試料について、 $(q_{xy}, q_z) \approx (11.55 \text{ nm}^{-1}, 0.2 \text{ nm}^{-1})$  を中心とする幅 6 pixel、高さ 10 pixel ( $(\Delta q_{xy}, \Delta q_z) \approx (0.3 \text{ nm}^{-1}, 0.6 \text{ nm}^{-1})$ ) の長形状の範囲を積算した回折強度の試料面内方位角依存性を図 4(c)、(d) に示す。いずれの試料についてもみられる  $180^\circ$  周期での回折強度の増減は、ポリマー主鎖が概ね特定の方向に配向していることを反映していると考えられ、製造段階での延伸方向に対する主鎖配向の相関が示唆される。一方、面外方向において強く観測された  $|\mathbf{q}| \approx 18 \text{ nm}^{-1}$  の PET 100 反射は面内方向では殆ど見られない。この結晶面は PET に含まれるベンゼン環に対して概ね平行な分子面に対応することから、今回用いた PET 基板において、概ね表面垂直方向に主鎖内の  $\text{sp}^2$  炭素が積層し、分子鎖は表面平行方向に伸長していることがわかる。

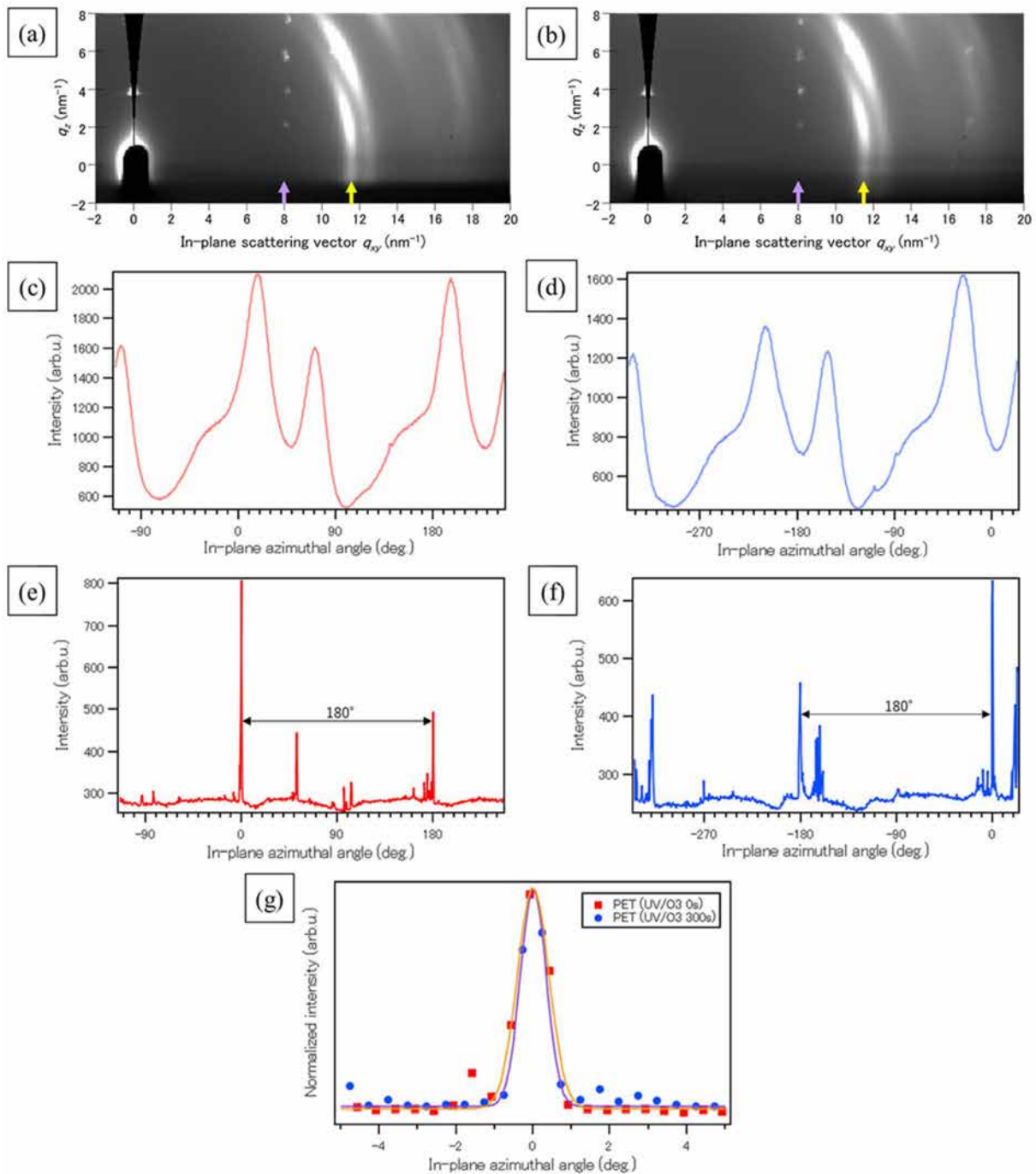


図 4. (a) 表面未改質および (b) 300 s の UV オゾン表面改質後の PET 基板上 TIPS-PEN 結晶薄膜の 2D-GIXD 面内方位角 360°積算像。(c)、(d): (a) および (b) それぞれにおける  $(q_{xy}, q_z) = (11.55 \text{ nm}^{-1}, 0.2 \text{ nm}^{-1})$  近傍の領域の回折強度の試料面内方位角依存。(e)、(f): (a) および (b) それぞれにおける  $(q_{xy}, q_z) = (8.05 \text{ nm}^{-1}, 0.2 \text{ nm}^{-1})$  近傍の領域の回折強度の試料面内方位角依存。(g): (e)、(f)における最大強度ピークを中心に表示したピークプロファイル。

他方、PET に由来するハロパターンに加えて、いずれの試料でも  $q_{xy} \approx 8 \text{ nm}^{-1}$  近傍(藤色矢印)に回折スポット列が明瞭に観察されており、これらは(001)配向 TIPS-PEN の01*l*反射あるいは0*1* $\bar{l}$ 反射に帰属される。この内、010あるいは0*1* $\bar{0}$ に対応する $(q_{xy}, q_z) \approx (8.05 \text{ nm}^{-1}, 0.2 \text{ nm}^{-1})$ を中心とする幅 6 pixel、高さ 10 pixel の範囲の積算強度の試料面内方位角依存性を図 4(e)、(f)に示す。いずれの試料についてもある特定の方位角においてのみ強い回折強度が検出されていることは、これらの TIPS-PEN 薄膜において面内の結晶軸配向はランダムではなく、ある特定の方向に方位を揃えて結晶成長が起こっていることを示している。図 4(c)、(d)に示されているように、ここに示した二つ

の試料において PET に由来する回折強度の面内方位角依存性パターンはよく合致しており、基板分子鎖の伸長方向が概ね一致していることが示唆される。これに対し、TIPS-PEN 由来の回折が生じる面内方位は両試料で全く異なっている。このことは、TIPS-PEN の結晶成長方向を決める要因として基板ポリマー鎖の方向より溶液乾固方向の方が強く効いているという偏光顕微鏡観察の結果を裏付けるものである。さらに、TIPS-PEN 由来の回折強度の方位角依存性は PET 由来のものとは比べて明らかにシャープであり、TIPS-PEN の結晶軸の面内配向度は基板分子鎖のものよりはるかに高いことがわかる。一方で、結晶軸が完全に揃っている理想的な単結晶膜では TIPS-PEN 010あるいは $0\bar{1}0$ に対応する回折スポットは面内方位角  $180^\circ$ 周期で二回のみ生じるはずであるが、実際には多数の面内方位角において回折スポットが検出され、これらの内の一部は  $180^\circ$ 周期を示さない。このことは、試料上の位置によって結晶軸配向が一様ではなく乱れが存在することを示唆している。図 4(e)、(f)においてそれぞれ強度が最も強くなるピークに着目し、角度幅を比較したところ、両者に明確な違いは見られなかった(図 4(g))。このことは、PET 基板に対する UV オゾン改質の有無にかかわらず、TIPS-PEN 結晶軸の主要な配向方向のバラつきは $\pm 1^\circ$ 程度に収まっていることを意味している。ただし、UV オゾン改質後の PET 基板上的 TIPS-PEN 薄膜については  $q_{xy} \approx 17.5 \text{ nm}^{-1}$  近傍に未改質 PET 上の試料では見られない高次回折スポットが明確に観測されている。このことは、PET 基板の表面改質により、その上に成長した TIPS-PEN 薄膜の結晶性が向上したことを示唆している。

#### まとめ：

本研究では、工業生産されている二軸延伸 PET フィルムを TIPS-PEN 結晶薄膜の溶液成長の基板として使用し、成膜した薄膜の結晶構造およびその結晶性を検証するとともに、一般的な表面処理手法である UV オゾン処理による PET フィルムの表面改質が TIPS-PEN の結晶性におよぼす効果を併せて検討した。偏光顕微鏡観察と 2D-GIXD 測定結果より、TIPS-PEN 結晶薄膜の成長方向は溶液の乾燥方向に強く依存し、PET の配向方向にはほとんど依存しないことが確認された。また、PET フィルム上に成膜した TIPS-PEN 結晶薄膜は、フィルムへの表面処理の有無によらず、従来の Si 基板などの上に堆積する結晶薄膜同様に(001)配向で結晶成長し、加えて面内の主要な結晶成長方向についても表面処理の影響を受けないことを明らかにした。一方で、UV オゾン表面改質によって濡れ性が向上した PET フィルム上の TIPS-PEN 結晶薄膜は表面未改質の PET フィルム上の薄膜と比較して結晶が一軸方向に連続的に長く成長しており、簡易な表面改質プロセスにより TIPS-PEN の結晶性を制御可能であることが示された。以上の知見は、有機フレキシブルデバイスの社会実装へ向け、PET をはじめとした市販の汎用ポリマーフィルム上での有機半導体結晶薄膜の溶液成長プロセスを最適化する手掛かりを与えるものと期待され、 $C_{10}$ -DNNT に代表される高機能な可溶性 p 型有機半導体材料の単分子結晶薄膜、さらに  $C_8$ -PTCDI の積層による全溶液プロセスでのフレキシブル単結晶有機半導体 p-n 接合の開発への研究展開が今後の課題である。

#### 謝辞：

2D-GIXD 測定および面外 XRD 測定は、高輝度光科学研究センターから採択された課題 2020A1627 として実施したものである。本研究は公益財団法人双葉電子記念財団の資金援助のもとで行われた。また、AFM 測定にご協力いただいた筑波大学大学院数理工学部の山田洋一准教授、2D-GIXD 測定にご協力いただいた東京理科大学大学院理工学研究科の高橋加奈氏、東京理科大学理工学部の西将太氏に感謝いたします。

#### 参考文献：

- [1] M. Berggren *et al.*, *Nat. Mater.*, **6**, 3 (2007).
- [2] J. Hanna *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 29497 (2020).
- [3] D. W. Li *et al.*, *Org. Electron.*, **13**, 1819 (2012).
- [4] J. Soeda *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **6**, 076503 (2013).
- [5] D. W. Li *et al.*, *AIP Adv.*, **5**, 077170 (2015).
- [6] Y. C. Wu *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 3912 (2019).
- [7] A. Yassar *et al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **275**, 102080 (2020).
- [8] Z. R. He *et al.*, *J. Polym. Res.*, **27**, 75 (2020).
- [9] J. Anthony *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9482 (2001).
- [10] K. Takimiya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15732 (2007).
- [11] T. Okamoto *et al.*, *Adv. Mater.*, **25**, 6392 (2013).

- [12] T. Okamoto *et al.*, *Adv. Mater.*, **26**, 4546 (2014).  
[13] J. Hanna *et al.*, *Nat. Commun.*, **6**, 6828 (2015).  
[14] X. G. Guo *et al.*, *Acta Polym. Sin.*, **50**, 873 (2019).  
[15] J. Anthony *et al.*, *Org. Electron.*, **10**, 696 (2009).  
[16] Z. Bao *et al.*, *Nature*, **480**, 504 (2011).  
[17] F. Yakuphanoglu, B. Gunduz, *Synth. Met.*, **162**, 1210 (2012).  
[18] A. Facchetti *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6532 (2013).  
[19] S. C. B. Mannsfeld *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17046 (2014).  
[20] D. W. Li *et al.*, *Org. Electron.*, **32**, 195 (2016).  
[21] L. Chi *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1703192 (2017).  
[22] G. H. Gelinck *et al.*, *Nat. Mater.*, **3**, 106 (2004).  
[23] W. P. Hu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 2734 (2017).  
[24] S. Jung *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 45949 (2019).  
[25] 南智幸, *高分子*, **30**, 745 (1981).  
[26] K. Ravindranath, R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. J.*, **41**, 2197 (1986).  
[27] 吉本則之, 「有機デバイスのための塗布技術」, 竹谷純一, CMC 出版, 2021, 第3章, 第2節.  
[28] Y. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EE02 (2018).  
[29] W. H. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 13 (2007).  
[30] Y. Nakayama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 13499 (2016).  
[31] C. W. Bunn *et al.*, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **226**, 531 (1954).

---

(Received: March 1, 2021; Accepted: October 18, 2021; Published: December 27, 2021)