

溶液成長可能な有機半導体分子間 pn 接合の結晶構造 Crystal Structure at Intermolecular pn Junctions of Solution-grown Organic Semiconductors

笠松 昂平^a, 郡上 祐輝^a, 染谷 大地^a, 遠藤 豪太^a, 伊藤 航世^a,
小金澤 智之^b, 中山 泰生^a

Kohei Kasamatsu^a, Yuki Gunjo^a, Daichi Someya^a, Gota Endo^a, Kosei Ito^a,
Tomoyuki Koganezawa^b, Yasuo Nakayama^a

^a 東京理科大学大学院 理工学研究科, ^b 高輝度光科学研究センター
^aTokyo Univ. Sci., ^bJASRI

非晶質性の有機半導体分子間 pn 接合と比較して、高秩序に分子が配列している結晶性 pn 接合では、高いキャリア輸送特性によるデバイス特性の向上が期待される。本研究では、溶液から単結晶成長が可能なペリレン誘導体と溶解性を持つペンタセン誘導体を用いて、全溶液プロセスでの結晶性 pn 界面の構築を試み、面外方向への θ -2 θ 測定、および微小角斜入射 X 線回折測定を用いて界面結晶構造の検証を行った。その結果、溶液からの成膜プロセスにおいても単結晶表面の特定の方位に対して結晶軸を整合させたエピタキシャル成長が起こる可能性が示唆された。

キーワード: 有機半導体, 溶液, PTCDI-C₈, TIPS ペンタセン, 面外 θ -2 θ 測定, 微小角入射 X 線回折

背景と研究目的:

近年、有機半導体デバイスの高性能化が進んでいる。現に、有機電界発光素子が実用化され、有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機薄膜太陽電池などの研究が急速に進んでいる[1-3]。有機半導体デバイスが注目される理由の1つに、溶液プロセスでデバイス製造が可能という点が挙げられる[4,5]。溶液から作製するメリットは、デバイス供給量の安定化や製造コストの大幅低下などが該当し[6-8]、これまで有機溶媒への溶解性を高めた有機半導体材料の開発が進められると同時に、多くの溶液プロセスが検討されてきた[9-12]。

一方、高性能デバイスの実現にはキャリア移動度を高めることが必要不可欠となる[13]。ある種の有機半導体分子の結晶では、電子バンド分散の形成と「バンド伝導」によって高移動度が実現することが知られている。加えて、エネルギーバンド構造の解明には、結晶軸方向の揃った結晶が必要であり、これを pn 界面において測定するには、有機単結晶表面の特定の方位に対して結晶軸を揃えて結晶成長させる「エピタキシャル成長」が必要となる。このようなエピタキシャル接合は真空蒸着法などの真空プロセスではよく研究されているものの[14]、溶液プロセスによって結晶性 pn 接合をエピタキシャルに形成できるかどうかは未だ明確化されていない。

そこで、本研究課題では、ペリレン四カルボキシジイミド(PTCDI)誘導体の1つであり、溶液から単結晶成長が可能な n 型有機半導体材料であるジオクチルペリレン四カルボキシジイミド(PTCDI-C₈, 図 1(a))と可溶性ペンタセン誘導体の1つである 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-Pn, 図 1(b))を用いて、全溶液プロセスでの結晶性 pn 界面の構築を試み、界面の結晶状態の評価も行った。

実験:

PTCDI-C₈ 単結晶は溶媒にジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて、溶液内で結晶化させて作製した。その際、PTCDI-C₈(Sigma-Aldrich, purity 98%)を 2.5 mg/mL の濃度で DMSO に溶解させて調整した。作製した溶液はシャーレに入れてアルミホイルで蓋をし、ホットプレート上で 160°C で 20 分間加熱攪拌して PTCDI-C₈ を完全に溶解させた。溶解を確認した後、攪拌を停止して 2 時間 15 分かけて室温まで温度を徐々に低下させた(図 1(b))。その後、溶液内に生成した結晶を大気中

に取り出し、残留溶媒を除去するため 80°Cのホットプレート上で 10 分間さらに加熱した。ここで得られた結晶を、シリコンウェハ上へ固定して試料基板とした。

被覆膜を形成するための溶液は、TIPS-Pn(Sigma-Aldrich, purity $\geq 98\%$)を 2.0 mg/mL の濃度でトルエンに溶解させて調整した。試料基板上に 20 μL 滴下し、溶媒雰囲気にしたシャーレ内で乾固させて成膜した。この成膜プロセスは、全て 40°Cのホットプレート上で行い、過去に当グループが報告した結果[15]と成膜様式に差が生じるか比較検討するために試料基板は斜度($4.6 \pm 0.3^\circ$)の緩やかな斜面上に設置して実施した(図 1(b))。薄膜の成膜後、サンプルを大気中に取り出し、残留溶媒除去のために 40°Cのホットプレート上でさらに 10 分間加熱した。

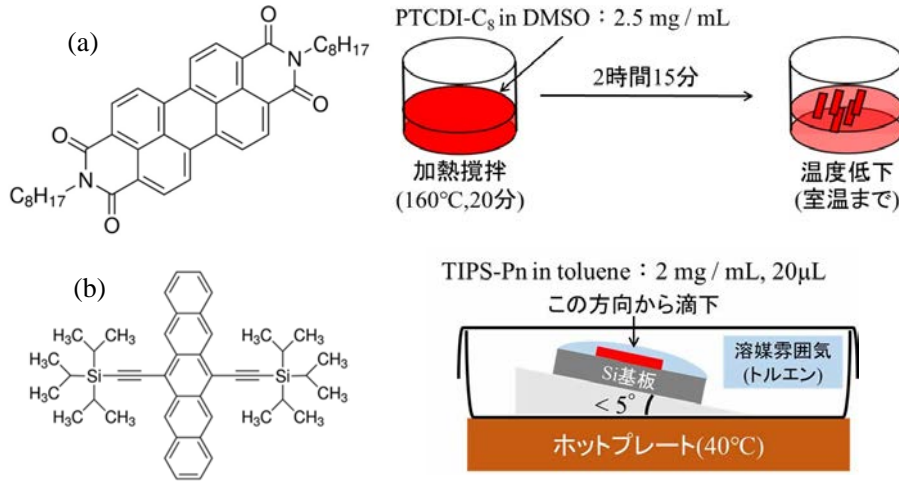


図 1 (a) PTCDI-C₈ の構造式および単結晶作製プロセスの概念図。
(b) TIPS-Pn の構造式および成膜プロセスの概念図[15]。

TIPS-Pn を積層した PTCDI-C₈ 単結晶の結晶性については、SPring-8 BL46XU にて面外 θ - 2θ 測定、および 2 次元微小角入射 X 線回折(2D-GIXD)測定により評価した。面外 θ - 2θ 測定は Si(111)アナライザ結晶および LaBr₃ シンチレーションカウンタを用いて、2D-GIXD は PILATUS300K 検出器を用いて行った。いずれも入射 X 線のエネルギーは 12.40 keV に設定した。また、2D-GIXD 測定では、X 線視射角は試料基板の表面に対して 0.12° 、回折 X 線を計測する 2 次元検出器のカメラ長は試料面内方位角の回転中心から 176.2 mm に設定し、試料面内における TIPS-Pn の溶液乾固方向に対する依存性を確認するため、試料面内方位角を毎秒 0.4° の回転速度で、一フレームあたり 0.5 秒の露光時間で 360° にわたって回折像の変化を追跡した。

結果および考察：

TIPS-Pn を積層した PTCDI-C₈ 単結晶の面外 θ - 2θ 測定(図 2)では、散乱ベクトル \mathbf{q} の表面垂直成分 $q_z \approx 3.1 \text{ nm}^{-1}$ と 6.2 nm^{-1} 近傍にそれぞれ PTCDI-C₈ の 001 および 002 回折に帰属される[16]ピークが観測された。これより、本研究で用いた溶液成長 PTCDI-C₈ 単結晶は、報告されている結晶構造と同様の構造をとり、(001)面を平坦面として成長していることが分かる。他方、表面垂直成分 $q_z \approx 3.7 \text{ nm}^{-1}$ 近傍に TIPS-Pn の 001 回折に帰属される[17]ピークも観測された。このことは、PTCDI-C₈ 単結晶上で TIPS-Pn 薄膜がバルクと同様の結晶構造をとり、[001]配向で成長していることを示している。

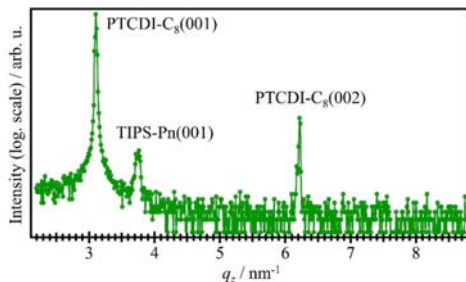


図 2 TIPS-Pn を積層した PTCDI-C₈ 単結晶の面外 θ - 2θ 測定

図 3(a)は PTCDI-C₈ 単結晶基板(左図)および TIPS-Pn 積層試料(右図)の 2D-GIXD 回折像であり、各試料に由来する回折が見られた面内方位角における回折像を切り取ったものである。図 3(a)左図に見られるように、表面水平方向に近い領域に強く見られる散乱ベクトル $|\mathbf{q}| \approx 7.5 \text{ nm}^{-1}$ 近傍のブロードな回折は、PTCDI-C₈ の 0-10 あるいは 010 反射に帰属される。また、 $(q_{xy}, q_z) \approx (7.45 \text{ nm}^{-1}, 0.5 \text{ nm}^{-1})$ 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 3(b)に示す。ここでは、PTCDI-C₈ 0-10 および 010 回折に帰属されるスポットが 180°周期で確認された。これらの回折ピークが生じた試料面内方位角と、PTCDI-C₈ -100 が生じた方位角との角度差を比較することで、今回用いた試料の表面を(001)面と特定した。なお、PTCDI-C₈ 0-10 および 010 回折に帰属されるピークは 180°周期でもう一組観測されているが、これは試料上に別の方位を向いた微結晶が付着していた可能性を示唆しており、界面結晶構造の正確な決定のためには今後より高配向な試料を用いた解析が不可欠と考えられる。

他方、図 3(a)右図に見られる $q_{xy} \approx 12.5 \text{ nm}^{-1}$ 近傍の明瞭なスポットは、TIPS-Pn の -110 反射に帰属される。PTCDI-C₈ の場合と同様に、 $(q_{xy}, q_z) \approx (12.3 \text{ nm}^{-1}, 1.77 \text{ nm}^{-1})$ 近傍の回折強度の試料面内方位角依存性を図 3(b)に示す。TIPS-Pn 由来の回折強度が 180°周期で増減していることは、PTCDI-C₈ 単結晶上にて TIPS-Pn がエピタキシャル成長していることを示唆している。それぞれの回折が現れる面内方位角の差より、TIPS-Pn の a 軸が PTCDI-C₈ の a 軸に対して 18.6° ずれて整合している、すなわち TIPS-Pn の b 軸が PTCDI-C₈ の [-110] 方向に整合していることが確認された (図 3(c, d))。

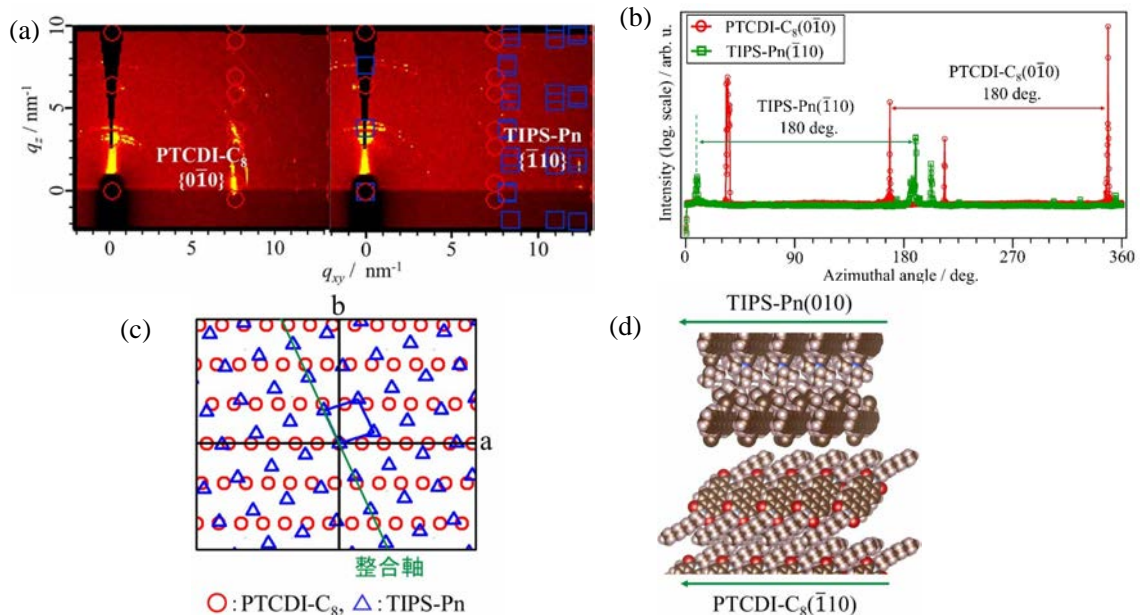


図 3 (a) TIPS-Pn を積層した PTCDI-C₈ 単結晶の 2D-GIXD 回折像。(b) (a)における各ピークスポット近傍領域の回折強度の面内方位角依存。(c) (a), (b)で得られた面内方位角依存性から導かれた整合関係図。(d) (c)より得られた TIPS-Pn と PTCDI-C₈ の界面構造図

今後の課題：

本研究では、PTCDI-C₈ および TIPS-Pn というそれぞれ代表的な n 型、p 型有機半導体の組み合わせにおいて、結晶性 pn 接合のエピタキシャル成長が全溶液プロセスによって可能であることを示唆する結果が得られた。今後、同材料系についてより均一かつ結晶性の高い界面を実現する成膜条件を探索するとともに、アルキル化チエノチオフェンなどより高性能が期待される p 型有機半導体を用いた結晶性 pn 接合の製造も検討したい。

参考文献：

- [1] B.A. Jones, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, (2004), 6363.
- [2] B.A. Gregg, R.A. Cormier, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 7959.
- [3] S. Alibert-Fouet, et al., *Chem. Phys. Chem.*, 4, (2003), 983.
- [4] M. Berggren et al., *Nat. Mater.*, 6, (2007), 3.
- [5] J. Hanna et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, (2020), 29497.
- [6] D. W. Li et al., *Org. Electron.*, 13, 1819 (2012).
- [7] A. Yassar et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 275, (2020), 102080.
- [8] Z. R. He et al., *J. Polym. Res.*, 27, (2020), 75.
- [9] J. Anthony et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 9482.
- [10] K. Takimiya et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007), 15732.
- [11] T. Okamoto et al., *Adv. Mater.*, 25, (2013), 6392.
- [12] T. Okamoto et al., *Adv. Mater.*, 26, (2014), 4546.
- [13] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, *J. Cornil, Chem. Rev.*, 104, (2004), 4971.
- [14] Y. Nakayama, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, (2016), 13499.
- [15] 森田湧也, 他, SPring-8/SACLAR Research Report, submitted.
- [16] A. L. Briseno, et al., *Nano Letters*, 7, (2007), 2847.
- [17] J. E. Anthony, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 9482.