

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
**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, 安部 大知^a, 小松 陽花^a, 小金澤 智之^b, 松本 祐司^a,
Shingo Maruyama^a, Miyuki Tanaka^a, Daichi Abe^a, Haruka Komatsu^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
^a Tohoku University, ^b JASRI

有機薄膜における多形選択性は作製条件や下地基板などによって影響される。本研究では、バッファ層として室温以上に結晶-液晶転移をもつ様々な有機薄膜を用い、昇温過程におけるバッファ層の相転移が、その上のペンタセン薄膜の多形に及ぼす影響を調べた。その結果、as-deposited 状態において薄膜相と呼ばれる結晶多形を多く含む真空蒸着ペンタセン薄膜が、バッファ層の液晶相転移に伴って、大部分がバルク相と呼ばれる多形へ転移することが分かった。

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：

近年、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、ディスプレイなど様々な用途に展開されている。無機材料では組成が重要なように、有機半導体では分子そのものの性質が固体の性質に反映されることから、目的に応じた有機分子のデザインは重要である。しかしその一方、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下地層（バッファ層）によって制御することが可能である。

本研究では、代表的な低分子有機半導体材料であるペンタセンを対象として、液晶性有機バッファの液晶相転移がペンタセンの結晶多形に及ぼす影響を調査した。有機薄膜の凝集状態の制御を目的としたバッファ層の活用は一般的なアプローチであり多くの研究が存在するが、バッファ層の相状態に着目した研究は少なく、特に温度に依存したダイナミックなふるまいはほとんど理解されていない。したがって本研究は、産業で強く求められている、様々な温度環境で動作する有機半導体デバイスの開発に向けて有用な知見を提供すると考えられる。

実験：

試料： c 面サファイア基板及び SiO₂/Si 基板上に、赤外レーザによって様々な液晶相をもつバッファ層 (1-hexadecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C₁₆mim][PF₆]), 2-decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C10), N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C13)) を 100 nm の膜厚で真空蒸着し、その上に室温付近でペンタセン薄膜を 50 または 100 nm 蒸着した。

実験条件： BL46XU において 2 次元斜入射 X 線回折 (2D-GIXD) 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 $E = 12.398 \text{ keV}$ ($\lambda = 1.0008 \text{ \AA}$) 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 1 s とし、有機膜のダメージを防ぐためアッテネータを用いた。試料の加熱・冷却には DCS500 (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.1 に、バッファ層のない SiO₂ 上のペンタセン、Ph-BTBT-C10 バッファ層上のペンタセン、及び Ph-BTBT-C10 のみの GIXD パターンの温度依存性を示す。As-deposited 状態では、バッファ層の有無にかかわらずペンタセンは薄膜相に帰属される回折スポットが主に観察された (特徴的なスポットを白丸で示した)。次に、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のに対し、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 150 °C 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回折スポット (赤四角) が現れた。160 °C まで加熱後に 30 °C に戻した後のペンタセンのパターンは 160 °C とほぼ同じバルク相のままであり、バッファ層上でのペンタセンの多形転移は不可逆であることが分かった。

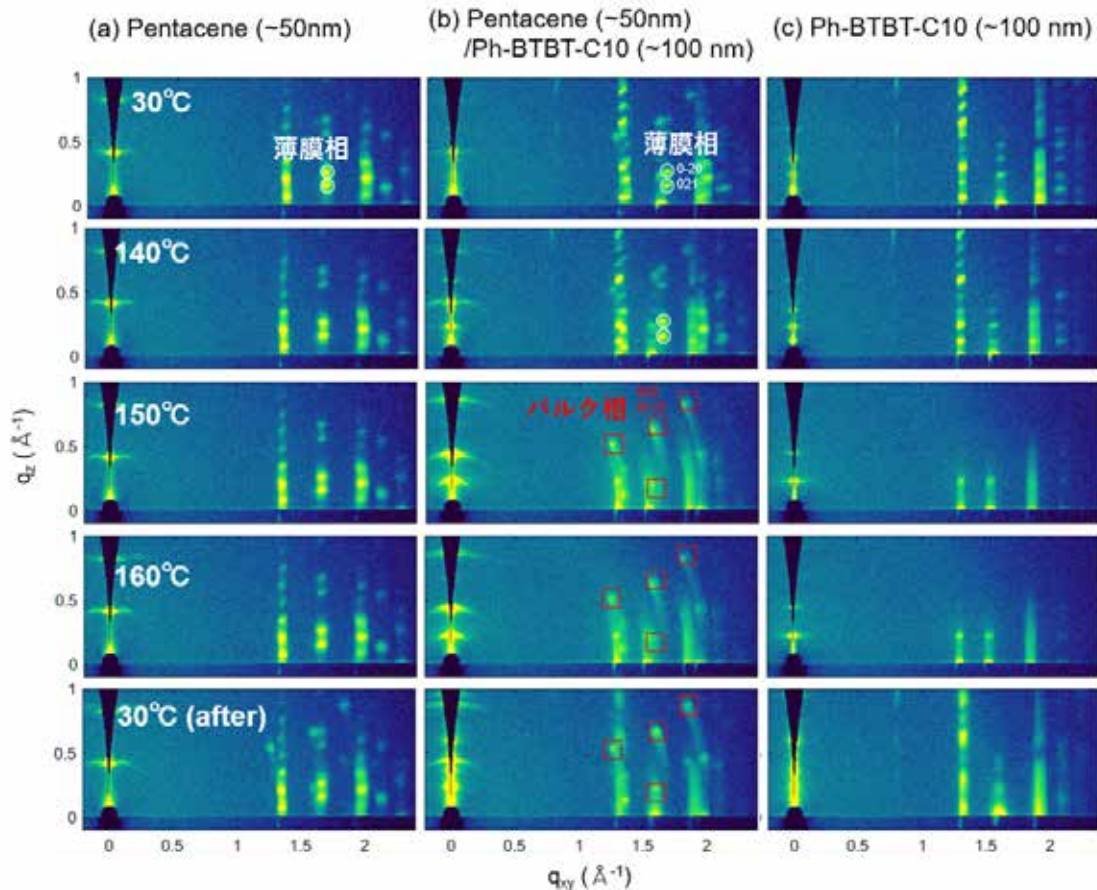


Fig. 1 (a) ペンタセンのみ、(b) Ph-BTBT-C10 バッファ層上ペンタセン、(c) Ph-BTBT-C10 のみの各温度における 2D-GIXD パターン。

さらに、同様のペンタセン多形転移は、液晶転移温度やその液晶相の構造が異なる[C₁₆mim][PF₆] や PTCDI-C13 をバッファ層として用いた場合についても見られたことから、本現象は Ph-BTBT-C10 バッファ層に特有のものではなく、液晶性バッファ層において一般的な現象であることが分かった。今回バッファ層に用いた液晶性有機材料は、いずれも長い末端アルキル鎖を持っており、液晶相のアルキル鎖の運動性は結晶相と比較して大幅に上昇する[1]ことを考慮すると、バッファ層のアルキル鎖が液体ライクな状態になることで、その上のペンタセンがより安定な多形 (バルク相) へ転移した可能性が考えられる。

参考文献：

[1] Y. Yamamura et al., *J. Phys. Chem. B* **116**, 9255–9260 (2012).