

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

すれすれ入射 X 線回折法によって得られた回折強度マップを解析した結果、有機半導体 TIPS-pentacene 薄膜の格子定数は、バルク結晶と異なり、 $a=7.86 \text{ \AA}$ 、 $b=7.70 \text{ \AA}$ 、 $c=16.8 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=88.8^\circ$ 、 $\beta=102.4^\circ$ 、 $\gamma=99.2^\circ$ と求められた。

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、放射光 X 線回折により薄膜結晶構造評価を試みた。

実験：

薄膜試料は有機絶縁膜を形成した Si 基板上に、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 $2\theta_z : 5^\circ \sim 25^\circ (0.1^\circ \text{step})$ 、 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。データ取得は、 $2\theta=3^\circ$ 、 8° 、 13° と3回に分けて行い得られた2次元回折像を適切に接続した。2次元回折像の接続部 $q_z=0.5 \text{\AA}^{-1}$ 、 1.0\AA^{-1} 付近には検出器に由来するアーティファクトが見られたが q_{xy} が 1.8\AA^{-1} 、 q_z は 1.3\AA^{-1} 付近まで回折斑点を明瞭に観察することが出来た。

次に GIXD パターンについてシミュレーションを行い、回折斑点の指数付けを行なった。シミュレーション結果を Fig.2 に示す。Fig.1 の実験データをよく再現することができた。最小二乗法により格子定数は $a=7.86 \text{\AA}$ 、 $b=7.70 \text{\AA}$ 、 $c=16.80 \text{\AA}$ 、 $\alpha=88.8^\circ$ 、 $\beta=102.4^\circ$ 、 $\gamma=99.2^\circ$ と求められた。これは L.Yang ら[3]の TIPS-Pentacene 薄膜結晶の格子定数($a=7.81 \text{\AA}$ 、 $b=7.85 \text{\AA}$ 、 $c=17.09 \text{\AA}$ 、 $\alpha=88.2^\circ$ 、 $\beta=102.2^\circ$ 、 $\gamma=97.7^\circ$) とほぼ一致した。TIPS-pentacene バルク結晶の格子定数[4]は、 $a=7.5650 \text{\AA}$ 、 $b=7.7500 \text{\AA}$ 、 $c=16.835 \text{\AA}$ 、 $\alpha=89.15^\circ$ 、 $\beta=92.713^\circ$ 、 $\gamma=83.63^\circ$ であることから、我々が成膜した薄膜についてもバルク結晶とは格子定数が異なっていることが分かった。今後、成膜プロセスの異なる 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。

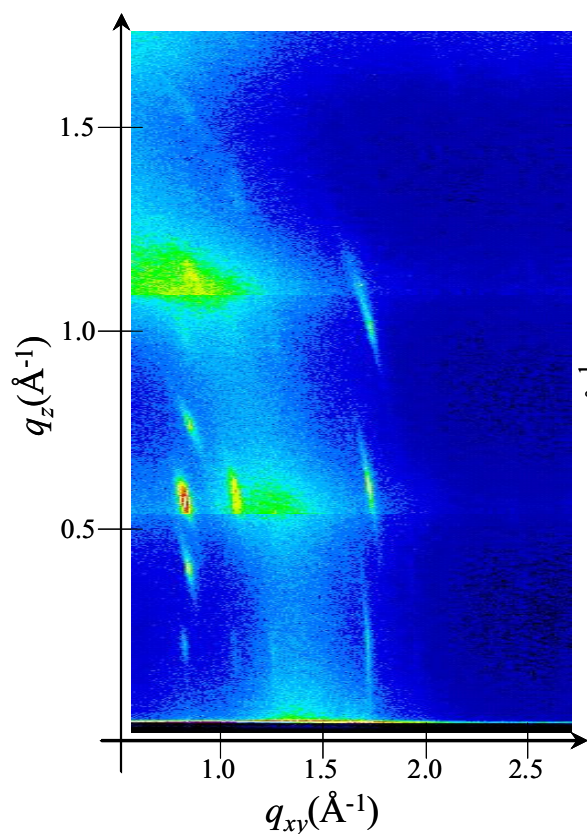


Fig.1 TIPS-pentacene 薄膜の
回折強度マッピング

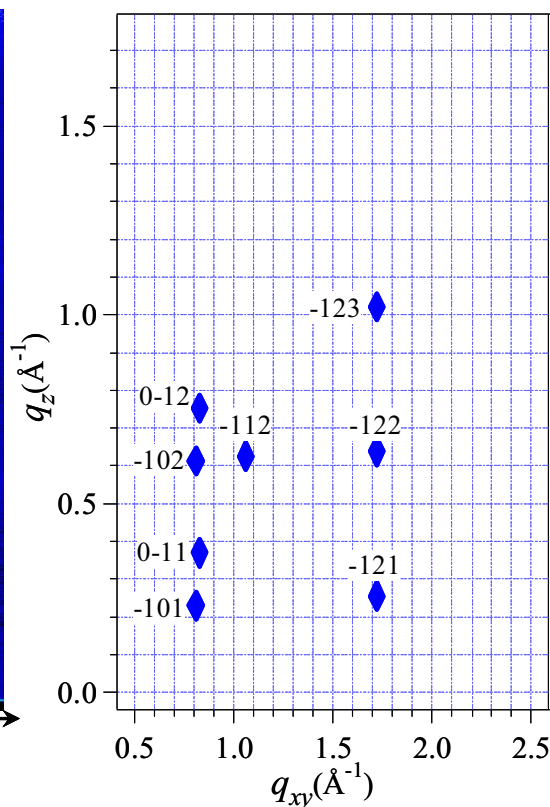


Fig.2 TIPS-pentacene 薄膜の
回折斑点のシミュレーション結果

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] L.Yang and H. Yang, *J. Synchrotron Rad.* **16**, 788 (2009)
- [4] J.E.Anthony et al., *J.Am.Chem.Soc.***123**,9482 (2001)