

塗布プロセスで成膜した有機低分子トランジスタ活性層の 2D-GIXD 測定

2D-GIXD Analysis of Solution-Processed Active Layers of Organic Small-Molecule Transistors

鈴木 充朗^a, 山口 裕二^b, 小金澤 智之^c
Mitsuharu Suzuki^a, Yuji Yamaguchi^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a奈良先端科学技術大学院大学, ^b東京化成工業株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター

本利用課題では, 簡便な塗布成膜プロセスであるディップコート法で成膜した低分子有機半導体について, 分子構造・分子配列・電荷キャリア移動度の相関に関する知見を得ることを目的に 2D-GIXD 測定を行った。また, 該当の薄膜の熱安定性を確認するために, 加熱下での in situ 2D-GIXD 測定も実施した。その結果, 測定した薄膜サンプル中の分子配列が単結晶中と同様であること, およびその分子配列が 100 °C 程度まで安定であることが確認された。

キーワード: 有機半導体材料, 有機薄膜トランジスタ, 二次元表面回折, 微小角回折法

背景と研究目的:

塗布プロセスで作製される有機電子デバイスは, 高い軽量性や優れた柔軟性, 比較的大面積化が容易なことなど, 従来の無機系デバイスとは異なる特長が期待され, 活発な研究開発の対象となっている。優れた特性が得られた例も既に複数報告されており, 例えば電界効果型トランジスタ (Organic Field-Effect Transistor, OFET) では, 塗布成膜した有機低分子からなる活性層中で, $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を大幅に超える電荷キャリア移動度が達成された。これは, InGaZnO などの無機酸化物にも肩を並べる性能である。一方で, 有機デバイスは性能再現性や熱安定性が低いなど, 実用化に向けた課題も多く残されている。また現状では, 特定の条件で成膜された限られた材料のみで高い性能が得られており, 有機材料の特長である構造や物性の多様性をデバイス特性に反映させるためには, 更なる研究開発が必要である。

有機薄膜デバイスの開発において大きな課題の一つに, 薄膜中における分子配列制御が挙げられる。有機薄膜の物性は, 分子構造で定義される孤立分子の電子構造だけではなく, 薄膜中の分子配列にも大きく影響される。しかしながら, 固体状態における有機分子の配列は弱い相互作用に支配されるため, 予測や制御が非常に困難である。そのため, 分子構造や成膜条件を変えて作成した薄膜を系統的に評価し, 各パラメータが薄膜中の分子配列や薄膜物性にどのような影響を与えるのかを解明することは, 実用可能な高性能有機デバイスを実現する上で非常に重要である。

上記に関連して, 我々はテトラベンゾポルフィリン (BP, 図 1) の優れた特性に着目し, それを構成ユニットに用いた有機電子材料の設計, 合成, 評価を進めてきた[1-3]。BP は, 高い安定性を備えた大きく剛直な π 共役骨格を持ち, 優れた吸光特性を示す p 型の低分子有機半導体である。もし薄膜中でその配列を自在に制御することができれば, 有機電子材料の開発における意義は非常に大きい。しかしながら, 溶解性が低く塗布成膜が難しいことや化学修飾の手法が十分に確立されていないことなどから, BP の応用研究は十分に行われていなかった。例えば BP およびその誘導体を活性層材料とする OFET では, 従来得られていた電荷キャリア移動度は $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に留まっていた[4]。これに対して我々は, 合成化学的手法を駆使して様々な置換基を導入するとともに, 成膜条件を最適化することで薄膜状態における BP ユニットの配列を制御し, $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える電荷キャリア移動度を達成した[2]。本課題ではこの成果をもとに, (1) これまでに移動度を評価した BP 誘導体の薄膜について 2D-GIXD による構造解析を行い電荷キャリア移動度と薄膜構造の相関を明らかにすること, および (2) in-situ 2D-GIXD 測定により薄膜の熱安定性に関する知見を得ることを目的として実験を行った。

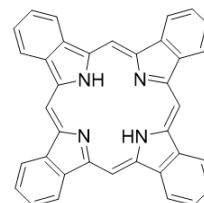


図 1. テトラベンゾポルフィリン (BP) の化学構造。

実験：

測定には、図2の一般式で表される二つの可溶化置換基を導入したBP誘導体を用いた。ケイ素原子上のアルキル基 R^1 、 R^2 および中心元素 M が異なる3種類の化合物を用いたが、これらはいずれも我々が新たに開発した化合物である。試料薄膜は約 $6 \times 15 \text{ mm}^2$ のシリコン基板上に、誘電層として有機単分子膜(SAM)で被覆した酸化シリコン膜を形成したものの上に成膜した。成膜はディップコート法で行い、溶媒組成、基質濃度、引き上げ速度、SAMの種類を変えて、各BP誘導体につき複数のサンプルを作製した。典型的なBP誘導体の膜厚は、10–50 nm である。

2D-GIXD 測定は BL19B2 第2ハッチに設置されている HUBER 社製多軸回折計において実施した。2結晶分光器は 12.398 keV (1 \AA) の X 線が最大になるようにセットし、2結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している4象限スリットで試料に入射する X 線を $H 0.1 \text{ mm} \times W 0.3 \text{ mm}$ 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は、回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS 300K で検出した。光量は、試料上流側に設置したリボルバー式のアッテネータで調整した。試料のアライメントは、試料ステージ z_s , rx_s , rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。また、測定の際の試料への入射角は回折計 θ 軸で設定した。測定パラメータは以下の通りである：入射角 0.12° 、試料–検出器間距離 175.2 mm 、露光時間 30 s 。また、加熱下での *in situ* 測定は、薄膜加熱装置 Anton-Paar DHS1100 を用い、温度以外は室温測定と同様の条件で行った。

結果および考察：

測定した3種類のBP誘導体の代表的な2D-GIXDデータを図3に示す。誘導体 **A** は3種類の化合物中で最も高い電荷キャリア移動度を与える化合物であり、2D-GIXDでも最も明瞭な回折パターンが得られた。また、別途測定した単結晶 X 線回折結果から予想される回折パターンと良い一致を示しており、薄膜中でも単結晶と同様の分子配列を取ることが確認された。単結晶中では、隣接するBPユニット間の効果的な π - π 相互作用が1次元に連なったモチーフが形成されており、最適化した塗布成膜条件下で同様のパッキングが得られたものと考えられる。誘導体 **B** は、誘導体 **A** と同じ置換基を持ち、中心元素が異なる化合物である。2D-GIXDデータから **A** と **B** は同じパッキングモチーフを持つことが確認された。しかし、回折パターンは **B** の方が明らかに不明瞭であり、薄膜中での構造秩序が **A** に比べて低いことが分かった。電荷キャリア移動度も **B** は **A** の数分の一に留まっており、結晶子サイズの低下(ドメイン界面の増加)や非晶質部分の増加などが、電子物性の低下につながったことが示唆された。誘導体 **C** は、誘導体 **B** と置換基構造が異なる化合物であり、この化合物についても単結晶と薄膜とで同様のパッキングモチーフを持つことが確認された。

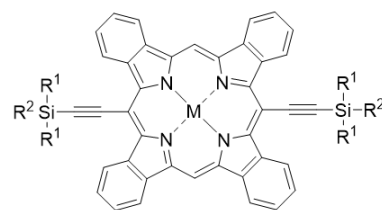


図2. 測定サンプルに用いたBP誘導体の化学構造。 R^1 および R^2 は同一もしくは異なるアルキル基を、 M は 2H もしくは Cu を示す。

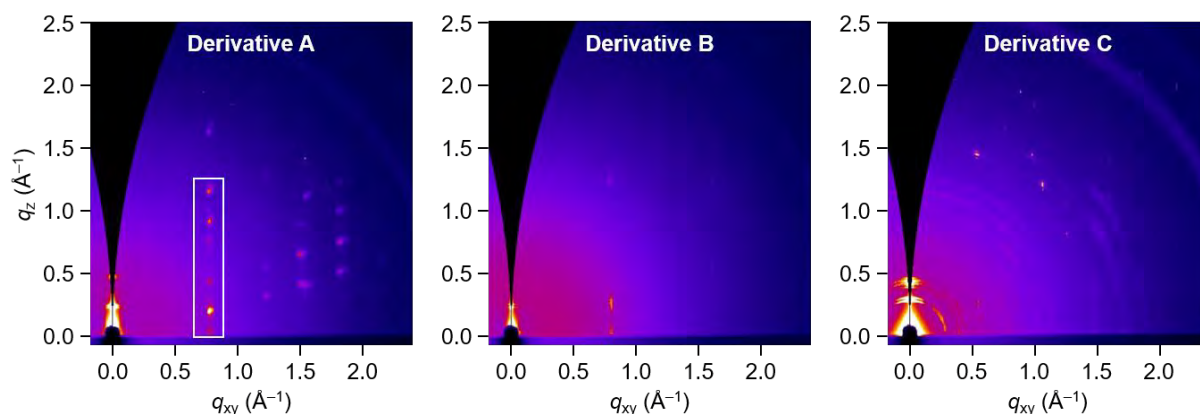


図3. 3種類のBP誘導体の典型的な2D-GIAXDデータ。誘導体Aのデータ中の白枠は、図4でプロファイルを取った箇所を示す。

加熱条件下で in situ GIXD 測定を行ったところ、誘導体 A-C いずれでも 100 °C 程度までは回折パターンに大きな変化がなく、パッキングが熱的に安定であることが分かった。今回の薄膜サンプルは熱などによるアニーリング処理をしておらず、as-cast 状態で測定したものである。溶液法で成膜した低分子材料の as-cast 膜がこのように高い熱安定性を持つ例は少なく、BP ユニット間の強い相互作用に由来するユニークな特徴と考えられる。

代表的な測定結果として、誘導体 A の回折データから $q_{xy} = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$ で取ったラインプロファイル(図3中の白枠部分の回折ピークに相当する位置)を比較したものを図4に示した。100 °C まではピーク位置にほとんど変化がないが熱膨張によると考えられるわずかな低角シフトが認められる。一方、120 °C では 100 °C までとはピークシフト挙動が大きく異なることが分かる ($q_z \approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ の回折ピークの大きな低角シフトや、 $q_z \approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ の回折ピークの高角シフトなど)。尚、電荷キャリア移動度でも、薄膜を 100 °C 超まで加熱した場合に大きな低下が認められた。今回の in situ GIXD 測定の結果は、その性能低下が分子配列の変化に起因することを強く示唆するものである。

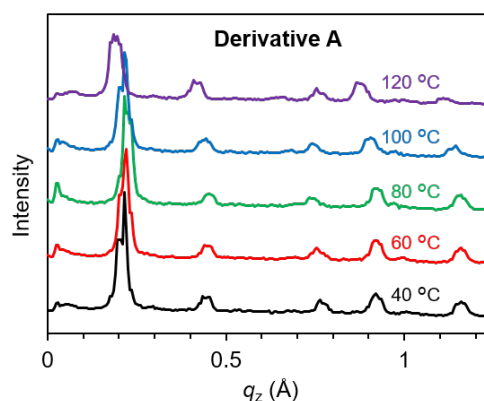


図4. 加熱下で測定した2D-GIWAXDデータの $q_{xy} = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$ におけるラインプロファイル。

今後の課題：

今後は、本実験で得られたデータと分子軌道法計算の結果を合わせて詳細に解析し、薄膜中の分子配列とキャリア移動度の異方性に関する考察を行う。

参考文献：

- [1] K. Takahashi et al. *J. Mater. Chem. A* **5**, 14003 (2017).
- [2] K. Takahashi et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 8211 (2017).
- [3] K. Takahashi et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **21**, 465 (2015).
- [4] N. Noguchi et al. *Cryst. Growth Des.* **10**, 1848 (2010).