

(様式第4号)

機能性有機薄膜の構造解析
Structural Analysis for Functional Organic Thin-films

加藤拓司、折口雅佳子、匂坂俊也、松本真二、毛利匡貴、鳥居昌史
T.Kato, C.Origuchi, T.Sagisaka, S.Matsumoto, K.Mohri, M.Torii

株式会社リコー
RICOH Co., Ltd.

1. 概要

有機薄膜を用いた電子デバイスでは有機薄膜の構造解析は必須である。本課題では真空蒸着膜で高いデバイス特性が得られている有機半導体材料の製膜方法による膜構造の違いを調べた。

(English)

It is important to study crystal structures for organic thin films because those are well used for organic electronics devices.

In this article, crystal structure for PTP6 and effect of coating method were studied.

2. 背景と研究目的：

有機薄膜を利用した電子デバイスは様々な用途で実用化を目指した研究が盛んに行われており、一部についてはすでに商品化も始まっている。特に有機物を利用した場合、フォトリソグラフィを用いずデバイス化が容易であることから低コスト化が期待でき、さらに、薄く、軽く、折り曲げることが出来るなど可搬性にも優れているため、今後、その用途はさらに広がる事が期待されている。

一方、有機半導体として用いられる材料開発においても、ペンタセン¹⁾、ポルフィリン前駆体²⁾など、アモルファスシリコンに匹敵する移動度が実現されている。当初、ペンタセンを始めとする低分子有機半導体材料の移動度は $10^{-2}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度から $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のオーダーまで、報告者によって様々な値が報告されていたが、その後の結晶ドメイン制御の工夫を始めとする成膜技術の発達により、近年ではペンタセンを用いると $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のオーダーの移動度が安定してどの研究機関でも達成できるようになって

きている。このように有機物を電子デバイスに利用する場合、その膜構造、ドメイン構造と電気特性が密接に関係しており、最近の報告では電気特性とX線結晶構造解析、AFMなどによるドメイン観察が合わせて報告されるようになった。しかしながら、通常、実デバイスでの有機層の膜厚は数十nm程度と薄いためX線結晶構造解析は単結晶により行うか、面外回折により膜厚方向の秩序性を見るのみで終わっている例が多く見受けられる。

ところが、基板との相互作用によって変化する有機薄膜の結晶構造と単結晶構造は必ず一致するわけではなく、単結晶構造は有機膜の結晶構造を解析する上での参考データであるべきであり、電気特性と一番密接な関係を持つ有機膜の面内構造解析が一番重要なデータと言える。

本課題では化合物1³⁾を真空蒸着法およびドロップキャスト法によりそれぞれ成膜し、面内および面外回折測定を実施した。

3. 実験内容：

測定には、九州シンクロトロン BL15に常設されている多軸回折計を用いた。測定方法としては、斜入射X線回折法を用い、面内および面外回折測定をおこなった。

主な測定条件

測定波長：8KeV

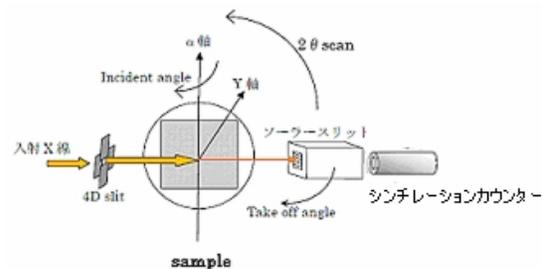
入射角：0.2°

取り出し角：0.2°

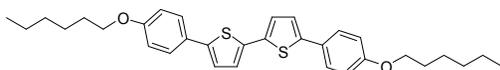
スキャンステップ：0.05°

スキャンスピード：60s/deg

測定方法の概略図



測定化合物



PTTP6

製膜方法

- ① 真空蒸着法（基板加熱無）
- ② 真空蒸着法（基板加熱有）
- ③ ドロップキャスト

4. 結果、および、考察：

図1に示すようにキャスト膜、真空蒸着膜ともに同じ結晶系を有していることが分かる。この有機材料は真空蒸着膜で高い移動度がすでに報告されているが³⁾、さらなる低コスト化、大面積化を実現する方法として注目されている溶液プロセスを用いても同レベルの電気特性が実現できる可能性を有する材料と言える。また蒸着膜では2.69°の位置に回折ピークが観測されているがSEM写真(図2)に示されるように基板面に対して寝ている壁のような突起からの回折である。蒸着膜においてもこの突起物をコントロールする事により更なる高移動度化が期待できることが示唆されている。

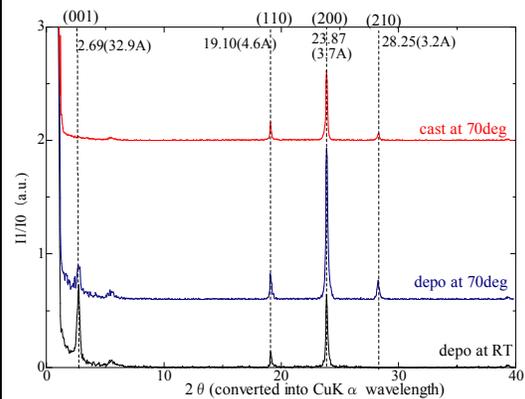


図1：下から真空蒸着膜（基板加熱無し）、真空蒸着膜（基板加熱70°C）、キャスト膜

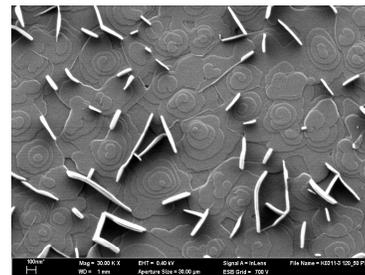


図2：蒸着膜のSEM像

5. 今後の課題：

本課題による面内、面外X線回折測定の結果から、溶液プロセスにおいても蒸着系と同じ結晶構造を有しており、蒸着系同様高いデバイス特性が期待できる。さらに蒸着系においても基板面に寝ている構造が混じっている事によりデバイス特性を落としている可能性が考えられる。新たに基板面に対して垂直方向に立ちやすい分子設計を行い、さらにデバイス特性の向上を目指す。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) Phys. Rev. Lett., 97, 256603 (2006)
- 2) J. App. Phys., 100, 34502 (2006)
- 3) Chem. Matter, 2007, 19, 4674

8. キーワード

GIXD 有機薄膜 有機半導体