

KEK 物質構造科学研究所グループ
(グループリーダー：熊井 玲児)

プリントエレクトロニクスのための有機材料の結晶構造解析

熊井玲児^{1,2}, 小林賢介¹, 峯廻洋美³, 野田祐樹^{2,3}, 山田寿一³,
堀内佐智雄^{2,3}, 長谷川達生^{2,3,4}

KEK 物構研 PF/CMRC¹, JST-CREST², 産総研³, 東大院工⁴

有機分子システムを用いたエレクトロニクス材料において、低環境負荷で安価に製膜できる印刷技術の開発は重要な課題と位置づけられている。我々は、これまでに放射光 X 線回折を利用して、有機材料の構造評価からデバイスに最適な材料の探索を行なうとともに、薄膜試料における結晶性がデバイス性能を左右することについても報告してきた[1]。今回、有機デバイスの作成に欠かせない半導体材料の構造解析から材料探索に関する知見を得た[2]。

有機半導体材料はこれまでに様々な分子が用いられてきているが、なかでもベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)は優れた半導体特性を示す基本骨格として知られている。また、常温常圧で成膜可能であり、置換基の導入により可溶化でき、構造の柔軟性に優れていることから、印刷プロセスを用いたフレキシブルなデバイスの作成に適した分子として、有望な分子種と考えられる。有機薄膜トランジスタ(TFT)の高性能化においては、高い秩序構造をもつことが必須であり、印刷プロセスにおいて結晶化の制御が必要となる。そのためにバルク単結晶試料での構造の評価を行い、材料の特性を明らかにするために、BTBT の 2,7 位にそれぞれフェニル基及びアルキル基を導入した一連の分子(Ph-BTBT-Cn)について、放射光を用いた単結晶構造解析を行った。トルエン飽和溶液からの再結晶法によりそれぞれの単結晶を作成したところ、アルキル基の炭素数の違いにより、針状結晶(C4 以下)と薄片状結晶(C5 以上)と、2 種類の外形の異なる結晶が得られた。薄片状の試料における自重によるたわみから起きる回折スポットの変形を極力避ける

ように工夫し、それぞれの分子結晶の構造を解析したところ、図 1 に示すように、アルキル鎖長が C5 以上の結晶では同型の結晶構造が得られた。これらの結晶中では、アルキル鎖同士が凝集し独立な層を形成するとともに

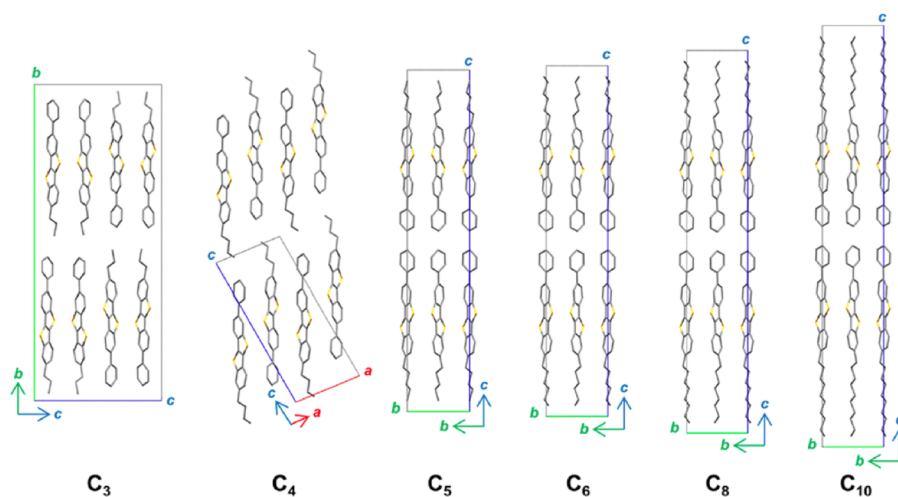


図 1. Ph-BTBT-Cn の結晶構造

に、BTBT 骨格は高性能の有機半導体に共通してみられるヘリングボーン配列による伝導層を形成している。分子間相互作用の強い ab 面が薄片状の結晶の面内に広がり、分子層の積層方向にはあまり成長せず、薄く柔軟な結晶となったことがわかる。

一方、分子の溶媒への溶解度、熱安定性に関して、鎖長依存性を測定したところ、ともに、短鎖長側に極大をもちつつ、系統的な変化を示すことがわかった。長鎖アルキルを有する分子では、液晶相の出現により、熱的に不安定化するとともに、ファスナー効果によるアルキル差の凝集力による溶解度の低下が起こることがこれらの物性の起源と考えられる。一方で、アルキル差の凝集力による分子間の凝集力が高まることで、アルキル鎖が長くなるに従い、 π 骨格間の相互作用は増大した。結晶構造座標をもとに隣接分子の HOMO 軌道間の移動積分を計算を行ったところ、C5 以上の結晶構造では等方的であり、鎖長が長いほど大きくなることがわかった。(図 2)。現在これらの知見をもとに、薄膜化プロセスの条件最適化を行っており、高品質な薄膜作成が期待される。

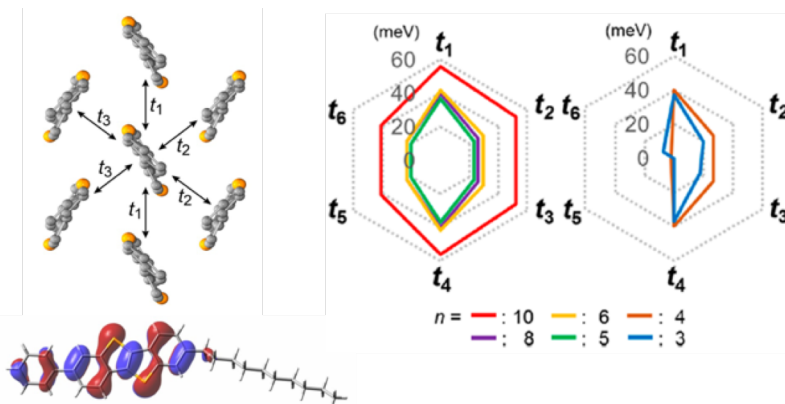


図 2. 結晶構造座標をもとに計算した、Ph-BTBT-Cn 分子の HOMO 間の移動積分の鎖長依存性

また、有機デバイスの構成要素として重要な有機強誘電体に関して、室温強誘電体である 2-methylbenzimidazole (MBI)[3]を用い、ブレードコート法により作製した薄膜(厚み $\sim 1 \mu\text{m}$)が、広範囲にわたり単結晶性を示すこと、および分極の整列方向が薄膜垂直方向であることを放射光 X 線回折から明らかにした(図 3)[4]。分極の整列方向が膜厚方向であることから、わずかな数ボルトの電圧印加による分極反転による明確なスイッチングを示すとともに、圧電応答顕微鏡を用いた安定な局所分極反転ドメインの書き込みにも成功し、成膜条件の最適化によって結晶性の高い高品質な薄膜が作成が可能であることを明らかにした。

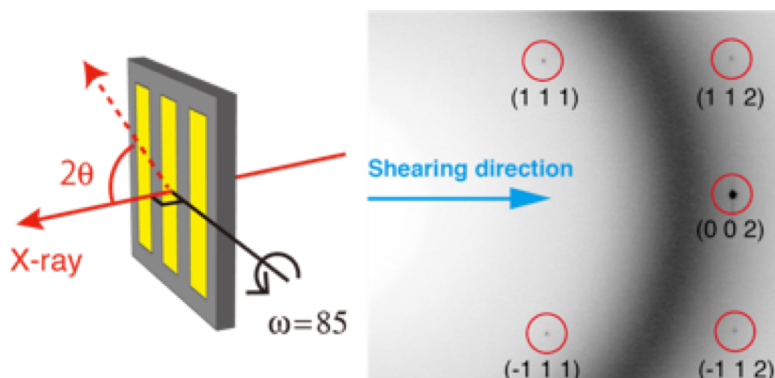


図 3. ブレードコート法により作成した MBI 薄膜の放射光 X 線回折像。

【参考文献】

- [1] H. minemawari *et al.*, *Nature*, **475**, 364-367 (2011). M. Ikawa *et al.*, *Nat. Commun.* **3**, 1176 (2012).
- [2] H. Minemawari *et al.*, *APEX*, **7**, 091601 (2014). S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 3809 (2015)
- [3] S. Horiuchi *et al.*, *Nat. Commun.* **3**, 1308 (2012).
- [4] Y.Noda *et al.*, *Adv. Mater.*, **27**, 6475 (2015).