

X線反射率測定による非晶質有機半導体蒸着膜の質量密度分析と充填係数評価 X-ray reflectivity analysis for determining the mass densities and packing coefficients of vacuum-deposited amorphous organic semiconductor films

山形大院理工¹, 山形大工², 岩手大工³, 山形大有機エレクトロニクス研究センター⁴

○柴田真希¹, 鈴木早紀², 村岡宏樹³, 小川智³, 横山大輔^{1,2,4}

Dep. of Org. Device Engineer., Yamagata Univ.¹, Dep. of Polym. Sci. and Engineer., Yamagata Univ.², Dep. of Chem. and Bioengineer., Iwate Univ.³, and Research Center for Organic Electronics, Yamagata Univ.⁴

○Maki Shibata¹, Saki Suzuki², Hiroki Muraoka³, Satoshi Ogawa³, and Daisuke Yokoyama^{1,2,4}

E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp, muraoka@iwate-u.ac.jp

【序】非晶質有機半導体蒸着膜は、優れた平滑性を有しており、任意の積層構造も容易に構築できるため、有機ELにおいて広く用いられている。しかし、分子の高次構造のランダム性が高いため、膜中における分子の凝集状態と膜の電気特性との関連性については、未だ十分には明らかとなっていない。我々はこれまで、非晶質膜中の分子配向が膜の電気特性に与える影響について多くの報告を行ってきたが[1]、分子凝集状態と電気特性との関連をさらに深く議論するためには、膜中における分子の充填度も明らかにする必要がある。そのためには、非晶質有機半導体膜の密度を正しく評価することが重要となる。薄膜の質量密度を評価するためには、従来X線反射率分析の手法が用いられてきたが[2]、有機膜のように密度が低い膜を相対的に密度の高い無機材料の基板上に成膜すると、膜の密度を反映する臨界角が基板の臨界角より低角側に現れ、かつその臨界角における反射率変化が通常ごくわずかであるため、定量的な分析を行うことが著しく困難となる (Fig.1)。そのため、元素C、H、O、Nのみから構成される一般的な有機材料の密度評価を行う場合には、最大限の注意が必要となる。今回、有機膜の臨界角を明瞭化するため、硫黄Sを多く含むチオフェン系非晶質有機半導体材料を用い、その蒸着膜の密度を評価した。非晶質膜と単結晶との間の分子充填度の差を明らかとしたので報告する。

【実験・計算】用いたチオフェン系非晶質材料TxPh、TxPhBu、TxFPh [3]をFig. 2に示す。硫黄原子Sの f_2/A の値 (ここで f_2 は原子散乱因子 f の虚部、 A は原子量) がC、H、O、Nに比べ著しく大きいため、有機膜によるX線吸収が増加して膜の臨界角が明瞭になる。各材料をSi基板 (密度 2.33 g/cm^3)、サファイア基板 (密度 3.98 g/cm^3) 上に蒸着速度 2 \AA/s で厚み 100 nm 程度成膜した。膜が非晶質であることをXRD測定とAFM観察により確認した。波長 1.54 \AA のX線を低角で照射してX線反射率測定を行い、基板サイズを考慮した補正を行った上で、測定結果と理論計算結果との比較から密度を評価した。また、DFT B3LYP/6-31G(d)計算によりそれぞれの分子の安定構造を計算し、分子のvan der Waals体積を算出した。

【結果・考察】Si基板を用いたX線反射率の測定結果と、Si基板上の有機単層膜を想定してフィッティングした理論計算結果をFig. 3に示す。基板の臨界角より低角側に明瞭なステップが見られ、この角度から有機膜の質量密度を定量的に評価することができる。密度はTxPh、TxPhBu、TxFPh膜でそれぞれ 1.30 、 1.16 、 1.71 g/cm^3 となり、サファイア基板を用いても近い値が得られた。フッ素原子Fを多く含んだTxFPh膜は、フッ素の原子半径が原子量の割に小さいため、特に質量密度が大きくなる。これらの密度から1分子あたりの占有体積 $V_m = M/(\rho N_A)$ (ここで M は分子量、 ρ は密度、 N_A はAvogadro数) を算出することができ、さらにこの V_m と分子のvan der Waals体積 V_{vdw} から充填係数 $K_p = V_{vdw}/V_m$ を見積もることができる。充填係数はTxPh、TxPhBu、TxFPh蒸着膜のいずれも 0.65 – 0.68 の範囲内となり、単結晶構造解析から求めたTxFPh単結晶の充填係数 0.72 より小さな値となった。この分子充填度の差が、非晶質蒸着膜と単結晶の分子高次構造および電気特性に関する本質的かつ重要な違いを示していると考えられる。

【参考文献】 [1] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187–19202 (2011). [2] 桜井健次「X線反射率法入門」(講談社サイエンティフィク). [3] H. Muraoka et al., *Chem. Lett.* **40**, 964–966 (2011).

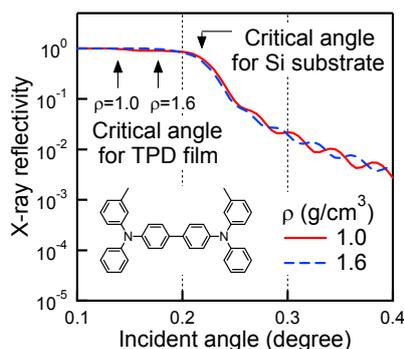


Fig. 1. Simulated X-ray reflectivity of 100-nm-thick TPD on Si substrates.

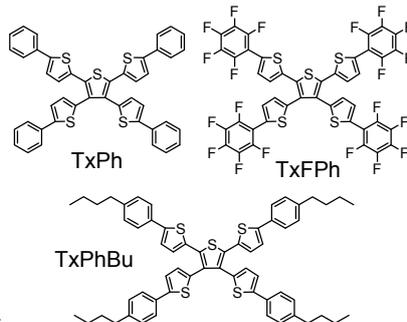


Fig. 2. Materials used in this study.

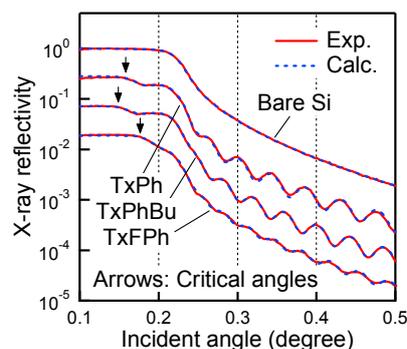


Fig. 3. Experimental and simulated X-ray reflectivity of the samples.