

有機トランジスタ材料ルブレンの伝導層における分子構造

若林裕助 大阪大学基礎工学研究科 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

要旨 物質の表面構造は、顕微鏡の手法や表面 X 線回折法で研究されてきた。特に深さ方向の詳細な情報を与える表面 X 線回折法は、走査プローブ顕微鏡が原子分解能を達成した現在でも表面構造を調べる上で非常に重要な手法である。しかしながら、ほとんどの表面 X 線回折はシリコンや金、銀など、比較的簡単な構造を持つ物質に対して行われていた。ここでは非常に複雑な構造を持つ有機半導体の表面構造を表面 X 線回折法で明らかにできることを示す。この結果は、有機固体のように相当に複雑な構造の物質表面であっても、物性を議論できる精度での構造評価が可能であることを示している。

1. はじめに

構造情報は様々な物性の理解の基礎となるのみならず、物性を微視的、かつ定量的に理解する事を可能にする。この方向の研究で最も良く知られているのは、Jahn-Teller 系を中心に様々な物質で行われている、構造から物性を調べる構造物性研究であろう^{1,2)}。分子性伝導体の研究では構造解析の結果をもとにした分子軌道計算が非常に重要な地位を占めている³⁾、また電荷密度波や電荷秩序構造を調べるためにも構造情報が役立っている^{4,5)}。ここで近代の電子デバイスにより直結した表面や界面の構造研究に目を向けると、応用上もっとも広く使われているシリコンに関する研究が圧倒的に多く⁶⁾、逆にシリコン及び金などの単純な金属以外は極めて少数の研究しか行われていない事に気づく。特に、有機物表面の構造物性研究は全く例がなかった。近年、有機 EL ディスプレイが商品化されており、また有機半導体を用いたトランジスタの研究も精力的に進められている。このような現状から、有機半導体表面の研究はシリコンの表面と同様に今後極めて重要になっていくと期待できる。本稿は、有機物の単結晶表面近傍の電子密度分布の観測にはじめて成功した結果⁷⁾を報告するものである。

表面 X 線回折は原子間力顕微鏡などと異なり、深さ方向の情報を与える点で他の手法に無い特徴を持っている。これを用いて様々な物質における“表面の構造物性研究”が可能であることを示す^{8,7)}事を目標として我々はここ数年、研究を進めている。表面 X 線回折法の歴史や最近の動向については、最近本会誌に詳細な解説記事⁹⁾が掲載されているので、そちらを参照いただきたい。

2. 有機トランジスタの現状

有機半導体を用いたデバイスでは、携帯電話のディスプレイなどに用いられている有機 EL が最も身近に普及している。これらは既に商品化されているものの、有機半導体同士の界面、あるいは有機半導体と電極の界面などでどのような物理過程が起こっているのかきちんと理解されているわけではない。発光デバイスだけでなく、単純な電界効果トランジスタ (FET) でも電気伝導がホッピング伝導であるのかバンド伝導であるのか議論されるなど^{9,10)}、基礎的な部分でも未解明な事柄が多い状況である。しかしながら既にかなり高い性能—半導体の性能は易動度で比較することが多い—のトランジスタ素材ができており、現時点で最高性能の有機半導体素材と言われるルブレン (C₄₂H₂₈, テトラセンに 4 つのフェニル基がついた分子) 単結晶の易動度はアモルファスシリコンのそれを上回るほどである。

Fig. 1(a) にゲート電極、絶縁層、半導体と、ソース電極、ドレイン電極からなる有機 FET の構造の模式図を示した。ゲートに電圧を印加すると、半導体中のキャリアが絶縁層側の界面に蓄積し、さらにソース-ドレイン間に電位差 V_D をつけることでこの蓄積した電荷を流す。Fig. 1(b) に代表的なソース-ドレイン間電流 I_D のゲート電圧 V_G 依存性を示した。ルブレンの場合、負の V_G を印加することで界面にホールが蓄積する。このホールが蓄積する厚さは V_G が 10 ボルトの状態でも 2 nm 程度と見積もられ¹⁰⁾、分子の大きさが 1 nm 程度であることを考えると、分子 1 層から数層の範囲に電流が流れている事になる。そのため、数分子層の範囲がトランジスタとしての性能を支配しており、この領域の構造を、分子軌道計算で要求される精度である 0.1 Å 以上の精度で求める事に大きな意味がある。

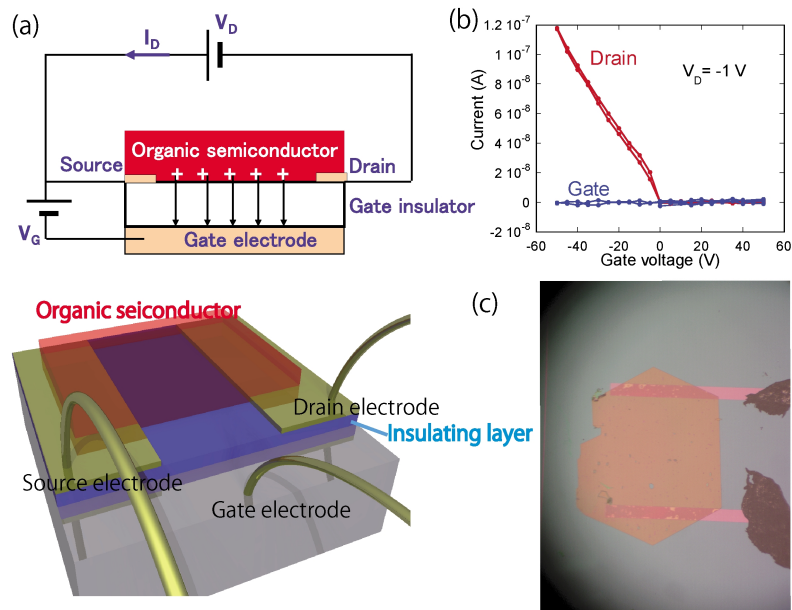


Fig. 1 (a) Schematic view of an organic field-effect transistor. (b) Typical characteristic of the device. (c) Photograph of the typical sample. The orange hexagon is the rubrene single crystal, and source and drain electrodes are underneath of the crystal. The size of the rubrene crystal was several mm \times several mm \times several μ m.

3. Crystal Truncation Rod 散乱と表面近傍の電子密度

X線の散乱振幅 $F(Q)$ は、異常分散項を無視すれば電子密度 $\rho(R)$ のフーリエ変換で与えられる事はよく知られている。そのため、平滑な表面（便宜上 c 面と平行であるとする）があれば、試料外側で0、内側である有限の電子密度となる $\rho(R)$ を反映して、階段関数をフーリエ変換した $1/Q_z$ に比例した散乱振幅が期待される（ここで Q_z は Q の c^* 成分）。実際そのような強度が X 線回折実験で観測され、Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱と呼ばれている。実際に測定される CTR 散乱強度は、完全に平坦な表面を持つバルク構造からの CTR 散乱振幅 (F_B) と、その上に構成される比較的薄い未知構造—構造緩和や表面再構成を含む—からの散乱振幅 (F_S) の和の絶対値二乗 $|F_B + F_S|^2$ で与えられる。この強度分布を解析することで、金¹²⁾ やシリコン⁶⁾ や酸化物¹³⁾ などの表面構造がこれまでに報告されている。この手法を用いて有機トランジスタにおける伝導層の構造を観測し、実際にトランジスタとして動作している有機半導体表面近傍の分子がどのような電子状態になっているかを明らかにする事を目的として、最高の性能を持つ有機トランジスタ素材であるルブレン単結晶に対する CTR 散乱測定を行った。

ルブレン単結晶は physical vapor transport 法で作成し、それを SiO₂ に覆われた Si(001) に乗せた物を試料とした。試料の平均的な大きさは 3 mm \times 2 mm \times 数 μ m であった。試料の写真を Fig. 1(c) に、試料の結晶構造¹⁴⁾ を Fig. 2(a) に示した。CTR 散乱の測定は KEK PF の BL-4C

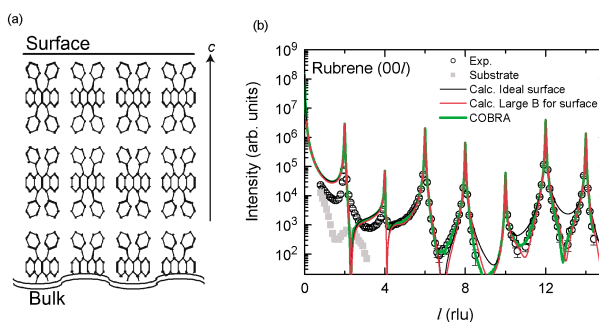


Fig. 2 (a) Crystal structure of rubrene.¹⁴⁾ The c -plane is parallel to the surface. (b) Experimental result of the CTR measurement on rubrene as well as the calculated curves. X-ray scattering profile from the substrate is also shown with gray squares.

に常設された四軸回折計で、室温・空気中で単純なロッキングカーブ法⁶⁾を用いて測定した。Fig. 2(b)に(00 l)軸上の強度分布を示す。 l が偶数の位置に見られる鋭いピークが Bragg 反射であり、その間に見られる強度が CTR 散乱である。測定自体は $0.5 < l < 19$ の範囲で行ったものの、 $l < 4$ の領域では入射角が非常になくなるために入射 X 線全てが試料に当たらずに、定量性を欠く。また、 $l > 14.4$ の領域では CTR 散乱強度が極めて弱く、実質的に測定不可能であった。以下の解析では $4 < l < 14.4$ の範囲の測定結果のみに注目する。

同じ図にグレーの四角で基板そのものからの信号を示した。解析に用いた l が 4 より大きい領域ではほとんど無視できる強度しか出ていないことが分かる。Si の 004 Bragg 反射は $l = 19.8$ 近辺に現れるため、ルブレン単結晶からの

信号がきちんと測定できている $4 < l < 14.4$ の範囲で基板からの信号は極めて小さく、Si 及び SiO_2 の影響は今回の解析に影響を及ぼさないと判断できる。細い黒線でバルクの構造が表面で突然断ち切られている場合の強度分布を、そして赤線で表面第一層のみ分子の位置が c 軸方向に広い分布を持っている場合の強度分布を示す。黒線と実験値はかなりの相違を示すが、赤線は実験値をかなりよく再現していることが見て取れる。今回の測定では試料が軽元素で出来ているうえに厚さが非常に薄いため、ルブレンと空気の界面、ルブレンと SiO_2 の界面の両方が同時に CTR 散乱を出していると思われる。両側の構造が同じである必要はなく、2種類の表面からの CTR 散乱がインコヒーレントに足しあわされた CTR 散乱強度分布が観測されるものと期待していたが、この予想に反して一種類の構造を仮定して実験結果を再現することができた。これは二つの表面が極めて似た構造を持っている事を示している¹⁵⁾。この後の解析は、両側の表面が同じ構造を持つと仮定して進めた。通常はこの後、原子座標などをパラメタにして最小二乗法による構造精密化を行うところであるが、有機物質の場合はそれが困難である。仮に水素を無視したとしてもルブレン分子ひとつあたり46個の炭素原子があり、それらの c 方向の座標と温度因子で92個のパラメタとなり、例えば3分子層分の深さ方向の構造を精密化しようとするると276個のフィッティングパラメタが現れる。これは全く現実的でない非線形最小二乗フィッティングの問題である。そこで、ホログラフィの原理を用いた位相決定法¹⁶⁾を実行して CTR 散乱強度に位相情報を付加し、フーリエ変換を通して電子密度分布を得る事を試みた。

先に説明したとおり、実際に測定される CTR 散乱強度は $|F_B + F_S|^2$ で与えられる。 F_B はバルク構造から位相まで含めて計算できる。一方 F_S は未知部分なので当然ながら計算から求めることができないが、表面付近に実空間の座標原点をとって計算することで、 l に対して比較的緩やかに変化する関数にすることができる。この条件を使って、 F_B を参照光として F_S の位相をホログラフィ的に求めるアルゴリズムが提案されている。ここでは Yacoby らが提案している Coherent Bragg Rod Analysis¹⁷⁾ (COBRA) の手順に従って自作のソフトウェアで位相回復を行った。このアルゴリズムの詳細は文献¹⁸⁾に詳しい。また、データ処理の詳細は原著論文⁷⁾を参照いただきたい。復元された位相を用いてフーリエ変換を行う事で、実空間の電子密度分布が得られる。この手法で得られたルブレン結晶の表面近傍での電子密度分布は、結晶表面からの深さの関数として Fig. 3 の通りである。分子構造をスケールと位置を合わせて同図に示した。念のためにこの電子密度をフーリエ変換して強度分布に戻した結果を Fig. 2(b) に緑線で示した。位相回復法であるので当然ではあるが、赤線と実験結果が乖離していた部分が改善されているのが見て取れる。

得られた電子密度分布からただちに読み取れることは次

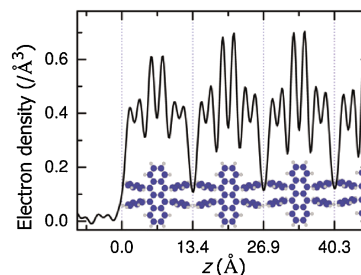


Fig. 3 Electron density profile of rubrene single crystal as a function of the depth from the surface.

のようなことである。(1)分子ひとつの電子密度は6つのピークとして観測される。六員環がピーク二つに見えることに対応する。(2)表面第一層目の分子のみ、二層目以下と異なる電子密度分布を持つ。

ここでこの解析の信頼度について述べておきたい。一般に一次元の位相回復は偽の解をもつことが知られている。その観点ではこの解析も偽の解を見ている可能性があるが、これは全ての反射率の解析法も共通して持っている問題である。反射率データの解析では通常、構造モデルを作って実空間の構造パラメタを最適化するが、これも見方によっては位相回復法の一つであるために同じ問題を秘めている¹⁹⁾。偽の解の可能性を排除するためには、多数の CTR ロッドを測って二次元データであると見なせる状況にする、あるいは負の電子密度が現れる、結合長が極度に歪むなどの物理的におかしな構造を排除する、などの手段がある。今回の場合は、フェニル基の電子数とテトラセンの電子数が決まっているため、これらの電子数の深さ依存性が平坦である事、及び表面より外側で電子密度が0になる事を確認することで物理的におかしくないかの確認とした。Fig. 4(a)に表面よりフェニル基、テトラセン骨格、バルク側のフェニル基の電子数の深さ依存性を示した。どのパーツを取っても深さ180 Å に渡って平坦な深さ依存性を示しており、この解析の正しさを裏付けるものと判断した。

信頼度の評価に続き、どのような表面緩和が見られたかの評価に移る。表面の分子と結晶内部の分子の形状を比較するために、一層目の分子と三層目の分子の電子密度を Fig. 4(b)に重ねてプロットした。これらの分子の電子密度は、それぞれ Fig. 3 の $0 \text{ \AA} < z < 13.4 \text{ \AA}$ 、 $26.9 \text{ \AA} < z < 40.3 \text{ \AA}$ の範囲を6つのガウス関数でフィッティングして求めた。この図から、二つの特徴が読み取れる。一層目の分子の方が明らかに“大きい”事、および電子密度のコントラストが小さいことである。このコントラストの違いは分子位置の分布を反映している。Fig. 4(b)に点線で示した通り、 $\pm 0.25 \text{ \AA}$ の c 軸方向の分子位置の分布がこのコントラストの変化を再現する。一方、分子サイズはこの位置の分布からは再現されず、分子そのものが変形している事を反映している。様々な変形が考えられるが、ここでは物性

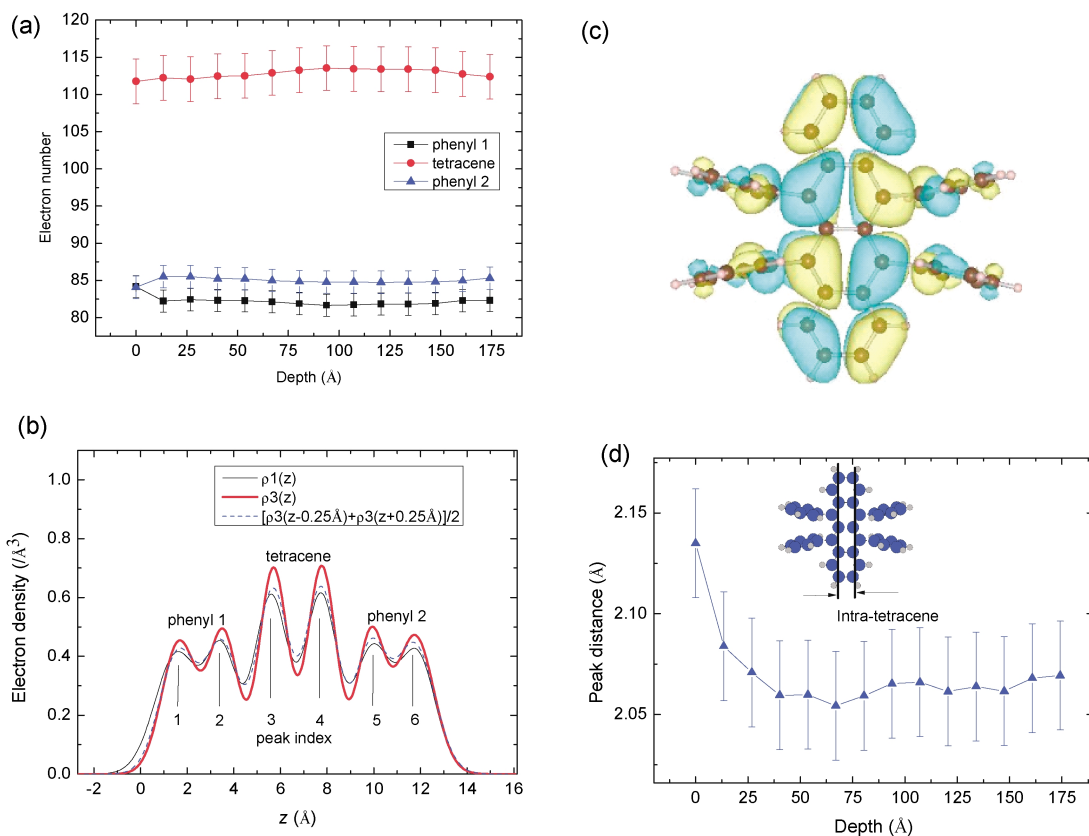


Fig. 4 (a) Electron numbers of each phenyl group and tetracene backbone as a function of the depth. (b) Electron density profile of the molecules belonging to the first layer $\rho_1(z)$ (black) and third layer $\rho_3(z)$ (red). The blue curve shows $[\rho_3(z-0.25\text{Å}) + \rho_3(z+0.25\text{Å})]/2$, showing that the electron density with molecules having height distribution of $\pm 0.25\text{Å}$. (c) HOMO of the rubrene molecule. Yellow and blue shows the phase of the wave function. (d) Depth dependence of the intra-tetracene peak distance.

にもっとも強く影響する Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) に関連する歪みモードに注目しよう。ルブレンの HOMO を Fig. 4(c) に示した。基本的に HOMO は分子の“背骨”であるテトラセン部分に多く分布している。そのため、テトラセンの変形によって大きく影響を受ける。今回の我々の解析では深さ方向の電子密度分布のみが得られているため、テトラセンに直結する部分はただ一つ、Fig. 4(b) の peak 3 と 4 の間の距離である。テトラセンの変形に対応するこのピーク間距離を深さの関数としてプロットしたのが Fig. 4(d) である。ここから読み取れる事は、表面 1-2 層の分子に関してテトラセン骨格の変形があり、その大きさは約 0.1Å 程度である、という事である。この変形を単純にテトラセン全体がこの分量だけ伸びているのだと解釈して分子軌道計算を行うと、HOMO のエネルギーが 0.1eV 減少することに対応する。このエネルギーの変化量は少々大きすぎるように感じられるが、定性的には表面でホール濃度が減少する方向に働く。このように、表面 X 線回折の解析から構造緩和が物性にどう影響しているかを知ることができた。

4. 終わりに

表面近傍の構造を調べる手法としての CTR 散乱法は 1980 年代から知られており、手法はよく確立されている。手法の特性として、非常に平滑な表面が無いと十分な信号強度が得られない、あるいは得られた結果が具体的にどのような構造なのか解釈が難しい、といったクセはあるものの、それが問題にならない試料に出会うと非常に様々な情報を得ることができる。有機結晶は幸いにして多くの物質が as grown で分子レベルに平らな表面を持つため、有機系表面の構造物性研究が今後活発に行われていくと期待している。

謝辞

ここで紹介した研究は科学研究補助金、GCOE の補助を受けて、大阪大学の竹谷純一教授、木村剛教授との共同研究で行われました。

参考文献

- 1) J. P. Hill, *et al.*: Appl. Phys. A **73**, 723 (2001).

- 2) P. G. Radaelli and S.-W. Cheong: Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
- 3) T. Mori, *et al.*: Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 627 (1984).
- 4) T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Itou and K. Kanoda: Phys. Rev. Lett. **98**, 066402-1-4 (2007).
- 5) Y. Wakabayashi, A. Kobayashi, H. Sawa, H. Ohsumi, N. Ikeda and H. Kitagawa: J. Am. Chem. Soc. **128**, 6676 (2006).
- 6) 田尻寛男, 高橋敏男: 放射光 **22**, 131 (2009).
- 7) Y. Wakabayashi, J. Takeya and T. Kimura: Phys. Rev. Lett. **104**, 066103 (2010).
- 8) Y. Wakabayashi, M. H. Upton, S. Grenier, J. P. Hill, C. S. Nelson, J.-W. Kim, P. J. Ryan, A. I. Goldman, H. Zheng and J. F. Mitchell: Nature Materials **6**, 972-976 (2007).
- 9) J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu and Y. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1393 (2005).
- 10) J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu and Y. Iwasa: Phys. Rev. Lett. **98**, 196804 (2007).
- 11) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa: Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007).
- 12) Doon Gibbs, B. M. Ocko, D. M. Zehner and S. G. J. Mochrie: Phys. Rev. B **38**, 7303 (1988).
- 13) P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martocchia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca and Y. Yacoby: Phys. Rev. Lett. **99**, 155502 (2007).
- 14) RefCode QQQCIG01, Cambridge Crystallographic Data Centre.
- 15) 別の可能性として, SiO₂ との界面は SiO₂ の凹凸にルブレンの結晶が吸着して大きな荒さを持っており, ほとんど CTR 散乱に寄与していない, という事もあり得る。その場合にはここで観測しているのはルブレンと空気の界面側のみとなり, 一種類の構造に見えるのは当然となる。
- 16) T. Takahashi, K. Sumitani and S. Kusano: Surf. Sci. **493**, 36 (2001).
- 17) Y. Yacoby, M. Sowwan, E. Stern, J. O. Cross, D. Brewe, R. Pindak, J. Pitney, E. M. Dufresne and R. Clarke: Nature Materials **1**, 99-101 (2002).
- 18) M. Sowwan, Y. Yacoby, J. Pitney, R. MacHarrie, M. Hong, J. Cross, D. A. Walko, R. Clarke, R. Pindak and E. A. Stern: Phys. Rev. B **66**, 205311 (2002).
- 19) 桜井健次編: X線反射率法入門 (講談社サイエンティフィク, 2009) p44.

● 著者紹介 ●



若林裕助

大阪大学基礎工学研究科 准教授

E-mail: wakabayashi@mp.es.osaka-u.ac.jp

専門: 固体物理

【略歴】

2001年3月, 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了, 同年4月より千葉大学自然科学研究科助手, 2002年3月より高エネルギー加速器研究機構 放射光研究施設助手/助教。2008年12月より現職。

Structure of molecules in the conduction layer of rubrene organic transistor

Yusuke WAKABAYASHI Graduate School of Engineering Science, Osaka University
1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka 560-8531

Abstract Crystal truncation rod (CTR) scattering measurement and holographic analysing method make it possible to clarify the surface structure of highly complicated structured material, organic semiconductor. Although the CTR scattering method has been utilized a couple of decades, its application has been limited to simple-structured materials such as Si, Au, or metal oxides. The successful observation of the surface of the organic material, rubrene single crystal, opens the door to the structural materials science study for the surfaces of various systems.