

<b>氏 名</b>	<b>わたなべ たけし</b>		
	<b>渡辺 剛</b>		
本籍（国籍）	福島県		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	工博 第242号		
学位授与年月日	平成26年 3月24日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士		
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻		
<b>学位論文 題目</b>	<b>放射光X線による有機半導体薄膜の構造と物性に関する研究</b>		
学位審査委員	主査 教授	吉本 則之	
	副査 教授	藤代 博之	
	副査 教授	西館 数芽	
	副査 客員教授	廣沢 一郎	

## 論文内容の要旨

近年、有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池等の有機デバイスの開発に注目が寄せられている。有機デバイスの特性は、有機半導体層の結晶配向や組織、結晶構造などに依存することが知られている。真空蒸着膜の場合、核形成とその後の成長過程において、得られる多結晶薄膜の結晶性が決定される。したがって、核形成過程を含む薄膜形成初期過程を詳細に調べることは、有機デバイスの特性を制御するために重要である。本研究では、有機半導体薄膜の形成過程を明らかにすることを目的とし、真空蒸着をしながらX線回折測定が可能な蒸着装置を開発することにより、2次元検出器を用いたすれすれ入射X線回折法(2D-GIXD)測定により有機半導体薄膜の形成過程のリアルタイム観測を行った。さらに、電気測定とX線回折の同時測定を実現するとともに、蒸発源を2元化することにより有機pn半導体の2源蒸着のリアルタイム観測をおこなった。さらに、観測された2D-GIXDパターンから、格子定数、空間群、単位格子内の原子座標を決定する手法を確立した。このことによって、有機薄膜の新たな結晶構造解析法を開発した。

本論文は全9章で構成されている。第1章と第2章では、本研究でおこなった実験手法や基本原理について、第3～5章では成膜条件や分子構造の違いが薄膜成長や結晶構造に及ぼす効果について述べた。この中で、ペンタセン薄膜形成過程の基板温度依存性に関し、基板温度の違いが膜形成過程や結晶構造に及ぼす効果を詳細に明らかにした。第4章と第5章では、有機薄膜の成長機構や結晶構造に及ぼすアルキル基導入の効果を明らかにした。第4章では、これまで構造解析がされていなかった $\alpha,\omega$ -Hexyl-distyryl-bithiophen(DH-DS2T)薄膜の結晶構造を多結晶の2D-GIXD

パターンから解明することに成功した。第5章では、チオフェン系有機半導体の (distyryl-oligothiophene:DS2T) と DS2T にアルキル基を導入した DH-DS2T の薄膜形成過程の研究が記載されている。第6章では、2種類の有機半導体材料を共蒸着したときの薄膜形成過程や形成される結晶構造の詳細を明らかにした。本研究では有機半導体の混合膜としてペンタセンとフッ素化ペンタセンの共蒸着膜に着目し、組成比や基板温度の違いによって変化する共蒸着膜の形成過程や相挙動の全体像を解明した。さらに、この知見をもとに有機薄膜太陽電池や有機両極性トランジスタを製作し、これらデバイスの特性と相挙動との相関関係を初めて明らかにした。さらに、第7章では、有機薄膜トランジスタの形成過程のリアルタイム X 線回折測定の研究結果が示され、ソースドレイン電極間で有機半導体の膜厚の増加にともなう電気特性変化の計測に成功したことが示されている。第8章では、電圧の印加中に有機と絶縁物の界面で形成されている電子状態を硬 X 線電子分光法によって明らかにした研究結果が示されている。第9章は本論文の総括であり、本研究で得られた結果がまとめられている。

## 論文審査結果の要旨

次世代の電子デバイスとして、有機半導体材料を活性層にもつ有機電子デバイスに注目が寄せられている。有機電子デバイスの実用化にあたり、活性層中のキャリアの移動度をさらに向上させるとともに、個々の素子について再現性のある安定な動作を保証する必要がある。有機半導体結晶中を移動する電荷キャリアは、結晶粒界などの結晶欠陥によって散乱されるため、より高い移動度を安定して実現するためには、有機半導体層中の結晶欠陥の理解をより深め、薄膜の結晶成長を制御する技術を開発する必要がある。薄膜の結晶成長では、基板上での核形成過程とその後の成長様式によって組織構造が決定され、結果として多結晶性の薄膜が形成される。したがって、核形成過程を含む薄膜形成過程を詳細に調べることは、有機半導体薄膜の特性を制御するために重要である。本論文では、真空蒸着をしながら X 線回折測定が可能な蒸着装置を独自に開発し、高感度 2 次元検出器を用いたすれすれ入射 X 線回折法(2D-GIXD)により、各種有機半導体薄膜の形成過程のリアルタイム観測を行った。この研究において、新たな測定装置、測定・解析手法が生み出されたのみならず、有機半導体薄膜の結晶成長に関して新たな知見を与える多くの重要な成果が得られた。特に代表的な有機半導体材料であるペンタセンについては、これまで未解明であった薄膜の成長にともなう多形転移の詳細を *in-situ* リアルタイム 2D-GIXD 観測により解明した。また、半導体材料として高い特性を示すチオフェン系有機半導体については、2D-GIXD パターンから結晶構造を解析する新たな手法を開発し、分子構造が薄膜成長に及ぼす効果や膜厚や雰囲気依存して構造が変化する現象を見出した。さらに、有機太陽電池や有機トランジスタとしての応用にあたり重要な有機 pn 共蒸着膜について、薄膜形成過程の結晶構造解析を行い、組成に依

存する相挙動の全容を解明するとともに、その構造と両極性のトランジスタ特性との相関を初めて明らかにした。

以下に本論文で得られた具体的な研究成果を章ごとに示す。本研究において新たに開発された実験装置や測定手法、さらにその原理と研究目的、研究の背景が第1章と第2章にまとめられている。第3～5章では成膜条件や分子構造の違いが薄膜成長や結晶構造に及ぼす効果について述べられている。第3章には、ペンタセン薄膜形成過程の基板温度依存性に関する研究結果が記述されており、基板温度を制御パラメーターとして用いて、基板温度の違いが膜形成過程や結晶構造に及ぼす効果を詳細に明らかにした。第4章と第5章では、有機薄膜の成長機構や結晶構造に及ぼすアルキル基の導入の効果を明らかにした。第4章では、これまで構造解析がなされていなかった  $\alpha,\omega$ -Hexyl-distyryl-bithiophene(DH-DS2T)薄膜の結晶構造を多結晶の 2D-GIXD パターンから解明することに成功した研究結果が、第5章ではチオフェン系有機半導体の(distyryl-oligothiophene:DS2T)と DS2T にアルキル基を導入した DH-DS2T の薄膜形成過程の研究が記載されている。第6章では、2種類の有機半導体材料を共蒸着したときの薄膜形成過程や形成される結晶構造の詳細を明らかにした。本研究では有機半導体の混合膜としてペンタセンとフッ素化ペンタセンの共蒸着膜に着目し、組成比や基板温度の違いによって変化する共蒸着膜の形成過程や相挙動の全体像を解明した。さらに、この知見をもとに有機薄膜太陽電池や有機両極性トランジスタを作製し、これらデバイスの特性と相挙動との相関関係を初めて明らかにした。さらに、第7章では、有機薄膜トランジスタの形成過程のリアルタイム X 線回折測定の研究結果が示され、ソースドレイン電極間で有機半導体の膜厚の増加にともなう電気特性変化の計測に成功したことが示されている。第8章では、電圧の印加中に有機と絶縁物の界面で形成されている電子状態を硬 X 線電子分光法によって明らかにした研究結果が示されている。以上に述べたように、本研究において有機半導体の結晶成長過程について基本的かつ重要な発見がなされ、また、新たに開発された装置と計測手法も合わせ今後この分野の発展に大きく寄与する研究がなされるものと認められる。

上記の理由から、これらの研究成果は学位論文に相応しい優れた内容であると判断できる。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。

## 原著論文名

Crystal structure of oligothiophene thin films characterized by two-dimensional grazing incidence X-ray diffraction.

T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, I. Hirose and N. Yoshimoto

Japanese Journal of Applied Physics, **53** 01AD01 (2014).