

博士論文

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

岩手大学大学院 工学研究科

博士後期課程 フロンティア物質機能工学専攻

渡辺 剛

2014 年 3 月

## 目次

第1章 序論	4
1-1 はじめに	4
1-2 有機半導体	6
1-3 有機半導体薄膜	8
1-3-1 有機半導体の薄膜化	8
1-3-2 真空蒸着膜の形成過程	8
1-4 有機半導体薄膜の結晶構造評価法	10
1-5 放射光	11
1-5-1 放射光の特徴と原理	12
1-5-2 放射光を用いた有機薄膜の研究	17
1-6 本研究の目的と論文構成	18
参考文献	20
第2章 実験	23
2-1 はじめに	23
2-2 X線回折法	23
2-2-1 物質からのX線の回折	23
2-2-2 原子形状因子	24
2-2-3 単位胞の構造因子	26
2-2-4 結晶構造因子	26
2-2-5 逆格子とX線回折	28
2-2-6 $2\theta/\theta$ 測定	31
2-2-7 ロッキングカーブ測定	31
2-2-8 すれすれ入射X線回折(GIXD)測定	32
2-2-9 二次元すれすれ入射X線回折(2D-GIXD)測定	33
2-3 実験装置	37
2-3-1 放射光を用いたX線回折測定	38
2-3-2 リアルタイムX線回折用の真空蒸着装置	40
2-3-3 X線検出器	43
2-4 硬X線光電子分光(HAXPES)	45
2-4-1 光電子分光(PES)の原理	45
2-4-2 HAXPESの特徴	46
2-4-3 実験装置	48
2-5 原子間力顕微鏡	49
2-6 有機薄膜トランジスタの作製	52

参考文献.....	54
<b>第3章 ペンタセンの薄膜成長に及ぼす基板温度の効果</b> .....	<b>55</b>
3-1 はじめに.....	55
3-2 実験条件.....	56
3-3 実験結果.....	57
3-3-1 リアルタイム 2D-GIXD 測定結果.....	57
3-3-2 薄膜作製後の $2\theta/\theta$ 測定とロッキングカーブ測定.....	59
3-3-3 AFM 観察結果.....	60
3-4 考察.....	62
参考文献.....	64
<b>第4章 二次元 X 線回折法によるオリゴチオフエン薄膜の結晶構造解析</b> .....	<b>65</b>
4-1 はじめに.....	65
4-2 ジスチリルオリゴチオフエン.....	65
4-3 薄膜の作製と X 線回折測定条件.....	66
4-4 2D-GIXD 測定による有機薄膜の結晶構造の検討.....	66
4-4-1 2D-GIXD 測定による回折方位のシミュレーション.....	67
4-5 DH-DS2T 薄膜の結晶構造解析結果.....	77
4-5-1 DH-DS2T 薄膜の格子定数.....	77
4-5-2 DH-DS2T 薄膜の内部構造.....	78
4-6 まとめ.....	80
参考文献.....	81
<b>第5章 リアルタイム 2D-GIXD 測定によるオリゴチオフエン蒸着膜の形成過程の観察</b> .....	<b>83</b>
5-1 はじめに.....	83
5-2 実験.....	83
5-3 実験結果.....	85
5-3-1 AFM による表面形状の観察.....	85
5-3-2 DS2T, DH-DS2T の薄膜成長初期過程の観察.....	86
5-3-3 二次元スキャン測定による膜厚依存性の結果.....	90
5-4 まとめ.....	91
参考文献.....	92
<b>第6章 ペンタセン/フッ素化ペンタセン共蒸着膜形成過程のリアルタイム 2D-GIXD 観察</b> .....	<b>93</b>
6-1 はじめに.....	93
6-2 実験.....	94
6-3 実験結果.....	97
6-3-1 共蒸着 mix 相の結晶配向と格子定数.....	97
6-3-2 PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果.....	99

6-3-3 PEN, PFP の組成比と膜厚の二次元相図.....	104
6-3-4 OTFT 作製.....	105
6-4 まとめ.....	106
参考文献.....	107
<b>第7章 有機薄膜トランジスタ形成過程の結晶構造と電流-電圧特性の同時評価.....</b>	<b>108</b>
7-1 はじめに.....	108
7-2 実験.....	109
7-2-1 DH-DSTT.....	109
7-2-2 実験条件.....	109
7-3 実験結果.....	111
7-3-1 AFM による表面形状の観察結果.....	111
7-3-2 DH-DSTT 薄膜のリアルタイム観察結果.....	112
7-4 まとめ.....	115
参考文献.....	116
<b>第8章 硬 X 線光電子分光法による電圧印加中の電極-有機および有機-絶縁膜界面の電子状態評価..</b>	<b>117</b>
8-1 はじめに.....	117
8-2 実験.....	118
8-3 PEN と DS2T 薄膜の照射ダメージの事前検討.....	120
8-4 電圧印加中の HAXPES 測定結果.....	121
8-5 まとめ.....	124
参考文献.....	126
<b>第9章 総括.....</b>	<b>127</b>
本研究に関する外部発表.....	131
<b>謝辞</b> 135	

## 第1章 序論

### 1-1 はじめに

1950年代に本格的な実用化が始まったエレクトロニクス産業によって、我々の生活は便利で豊かなものとなった。さらに21世紀をむかえると携帯電話やパソコンの軽量・小型化とインターネットの普及により、多くの情報を手軽に取り扱うことができるようになった。ここ2,3年の間にもスマートフォンのような多機能の情報端末機器が普及したことで、現代はさらに高度な情報化社会をむかえている。このような新しい電子機器の普及にともない、今後は機器の大容量化や高速化だけではなく、低消費電力化や軽量・小型化などの多くの機能をもった半導体デバイスを求める声が増え強くなると考えられる。

一方、2011年に発生した東日本大震災や福島第一原子力発電所の事故をきっかけに安全なエネルギー源の確保や環境負荷の低減への関心が急速に高まっており、持続可能なエネルギー社会の構築が深刻な問題となっている。この問題は大規模な市場を形成している半導体業界においても例外ではなく、限られた資源を有効に活用することが必須と求められている。しかし、現在の大規模で複雑化した半導体デバイスの製造プロセスではデバイス作製に消費されるエネルギーは増加の一途をたどっている。したがって、既存の技術に依存した開発だけでは多様化したデバイスへの要求を解決することが困難となっている。そこで近年、有機半導体が次世代のエレクトロニクス材料として注目されるようになった。我々の生態系をみると、有機分子によって構成される生物は、電気や光、熱などを必要に応じてエネルギーに変換する機能を持っているだけでなく、触覚、嗅覚や視覚などの多様なセンサーを備えていることに気付く。そのために多くの研究者は、有機物が優れた電子デバイスの材料になりうると古くから予想していた。有機材料を用いる場合、室温から数百度程度でデバイス作製が可能であるために無機材料に比べて消費エネルギーを大幅に抑えることができる。さらに、溶媒に可溶性有機材料を用いることで、簡便な印刷プロセスによるデバイス作製が可能となる。また資源としても豊富な炭素を主成分として

いるために、有機材料は地球環境問題に対しても高い親和性をもっている。機能面に着目すると、分子の組み合わせが無数に存在するために新しい材料の設計が容易である。さらに、有機分子は分子同士が互いに弱いファンデルワールス力で凝集構造を形成しているために機械的にフレキシブルなデバイスの作製が容易である。最近では、受動デバイスなどをあらゆる道具や構造物へ潤沢に盛り込むことを想定した多品種のウェアラブルやアンビエント・エレクトロニクスを可能とする材料として有機半導体材料の開発研究も盛んにおこなわれている。このように有機半導体は、無機半導体にはない多くの特徴を持っていることから、新しい市場を開拓する新規材料として大いに期待がもたれている。しかしながら、一部の用途では有機半導体が実用化しているにもかかわらず、有機エレクトロニクスの本格的な産業化は未だに実現していない。この原因には、無機デバイスと比べて有機デバイスは電荷輸送特性が低いことに加えて、大気中での安定性や再現性が乏しいなど電子材料としての性能が未だに不十分であることがあげられる。したがって、これらの問題の原因を明らかにし、デバイスの性能を改善していくことが必要である。

## 1-2 有機半導体

有機物は、塩化ビニル、ポリエチレンやゴムに代表されるような絶縁性材料としてもと利用されていた。有機物が半導体特性を示すという事実は、1948年にD. D. Eleyによって初めて発見された<sup>1</sup>。その後1950年に井口らによって有機半導体という概念が生み出され、新しい研究分野が開拓された<sup>2,4</sup>。1973年になると、電荷移動錯体の(Tetrathiafulvalene-Tetracyano-*p*-quinodimethane: TTF-TCNQ)が発見されるなど、有機分子の基礎的な電気伝導機構に関する研究が集中的に展開されていった<sup>5</sup>。さらに1980年代には、これらの基礎研究で得られた知見をもとに実用的な有機デバイスが相次いで作製されるようになった。工藤らは有機薄膜トランジスタ(Organic thin film transistor: OTFT)を作製し、有機半導体薄膜の電界効果移動度を測定した<sup>6</sup>。OTFTは有機半導体の主要な応用例であり、移動度は極めて重要な物性値である。これらの報告を契機に薄膜によるデバイス作製が主流となり、有機半導体材料を用いて多くの薄膜デバイスが作製されるようになった。Linらは、真空蒸着法により作製したペンタセン OTFT が有機半導体で初めてアモルファスシリコンに匹敵する電界効果移動度  $1.0 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示すことを報告している<sup>7</sup>。最近では、瀧宮らによって開発されたチオフェン系有機半導体(dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno-[3,2-b]thiophene: DNIT)の誘導体が  $7.9 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$  という高い電界効果移動度を示すことが報告されている<sup>8</sup>。一方、OTFT 以外に着目すると Tang は銅フタロシアニンとペリレン誘導体を積層させた有機薄膜太陽電池を作製し、従来の研究よりも高い光起電力と変換効率 1% を達成した<sup>9</sup>。Tang は、多層薄膜を用いて機能分離型の有機電界発光デバイスの開発にも成功している<sup>10</sup>。また、有機薄膜太陽電池では平本らが p-n 半導体を混合したバルクヘテロ接合膜を中間層に組み込む作製手法を発明し<sup>11</sup>、さらに三菱化学のグループは低分子有機材料にこの手法を用いることで変換効率 10% をはじめて達成した<sup>12</sup>。

このような有機エレクトロニクスの目覚ましい発展は、新しい有機分子の設計開発によって支えられてきた。図 1-1 に有機半導体材料として用いられている代表的な物質の分子構

造を示す。有機半導体材料は、オリゴチオフェン(図 1-1 a)やアセン系材料に代表される直鎖上の分子(図 1-1 b)、フタロシアニンに代表されるような平面分子(図 1-1 c)、そしてフラーレンの様な三次元的な分子(図 1-1 d)に大別することができる。フラーレンは n 型の有機半導体材料としてさまざまな有機デバイスに用いられている。特に有機薄膜太陽電池に関する研究では、フラーレン誘導体が代表的な n 型有機半導体材料として用いられている<sup>13,14</sup>。一方、平面構造をもつ銅フタロシアニンは p 型半導体材料として有機太陽電池や有機 EL のホール輸送層として用いられている<sup>15</sup>。またフタロシアニン系材料は電子線照射に対する耐性を持っており、古くから電子顕微鏡による表面形状や結晶構造の研究がおこなわれてきた<sup>16-19</sup>。直鎖状の分子の一種であるペンタセンは蒸着膜において高いホール移動度( $\cong 1.0 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )を示し、単結晶デバイスでは  $10 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示すことが報告されている<sup>20-22</sup>。またペンタセン蒸着膜は、結晶化度が高い一軸配向性の多結晶薄膜を形成することが知られている。そのためにペンタセンは有機半導体の標準試料として多くの物性値が調べられてきた<sup>23-32</sup>。

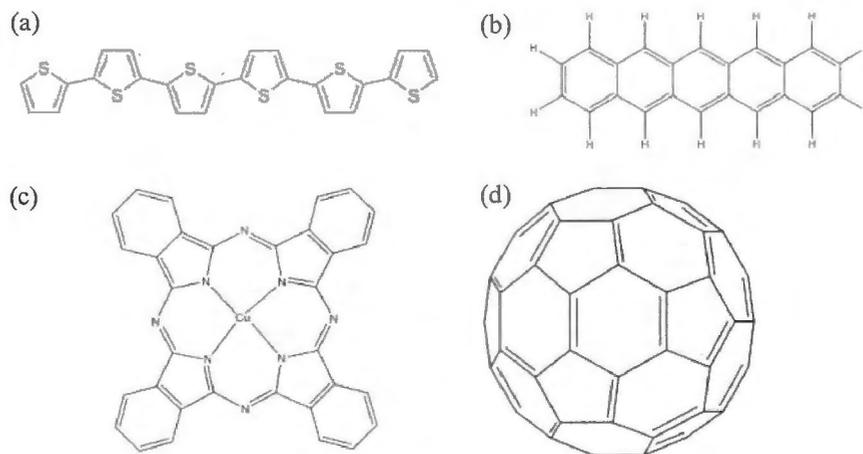


図 1-1 代表的な有機半導体材料.

### 1-3 有機半導体薄膜

#### 1-3-1 有機半導体の薄膜化

有機デバイスは一般に数百 nm 以下の薄膜で構成される。特に有機半導体層は発現するデバイス物性を決定づける重要な箇所であるので、薄膜の作製手法については様々な創意工夫がなされている<sup>33-39</sup>。

有機薄膜の作製法は、蒸着法に代表されるドライプロセスと有機溶媒を用いるウェットプロセスの二種類に大別することができる。一般に、低分子材料の成膜にはドライプロセスがよく用いられ、蒸着が不可能な高分子材料にはウェットプロセスがよく用いられてきた。近年では、印刷によるデバイス作製を目指し、低分子材料を用いたウェットプロセスの研究も多くみられる。ウェットプロセスは、ドライプロセスに比べて単時間でデバイスの作製が可能で、成膜のために大掛かりな装置が不要である。しかし、ウェットプロセスでは均質の薄膜を作製することが難しく、材料や成膜装置によって成膜条件を最適化する必要があるという問題点がある。

一方、ドライプロセス成膜法の一つである真空蒸着法は、材料を真空中で加熱して蒸発させ基板に吸着させることで薄膜を作製する手法である。真空蒸着法は真空にすることで成膜中の水や酸素などの影響を低減させることができ、さらに蒸着条件を制御することで再現性の高い薄膜が作製できるといった特徴を持つ。そのために真空蒸着法は、材料の持つ基礎物性を検討する成膜手法として有効である。

#### 1-3-2 真空蒸着膜の形成過程

真空蒸着膜の形成過程は金属・無機材料に対して詳細に調べられてきた。図 1-2 に真空蒸着法で提唱されている成長過程のモデルを示す<sup>40</sup>。真空中で加熱された原子は、昇華もしくは蒸発して基板に到達する。付着した原子は基板表面を拡散し、一部は凝集し核形成が始まる。臨界核半径をこえると結晶成長が始まり薄膜が形成される。また真空蒸着で作製される薄膜には、以下の三つの成長様式が提唱されている。(図 1-3) (a)の Volmer-Weber 型は、

基板に吸着した原子が核形成し、(b)の Frank-van der Merwe 型は、基板を覆うように結晶が単原子層ごとに形成されていく成長様式である。(c)の Stranski-Krastanov 型は、(a)と(b)を合わせたような成長様式で、層が形成された後に三次元的な島状成長をする成長様式である。これら無機原子や分子の薄膜形成過程では、単位格子を構成する原子やイオン間の相互作用は等方的であることを前提として考察されてきた。

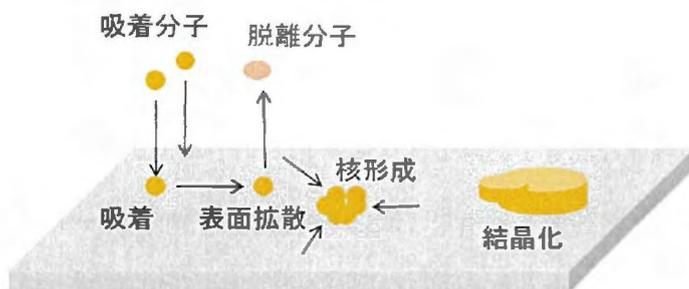


図 1-2 真空蒸着膜の薄膜形成過程.

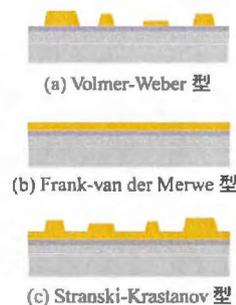


図 1-3 真空蒸着膜の成長様式.

有機薄膜の結晶成長に関する研究は、有機デバイスの開発研究が盛んになる以前から取り組まれてきた。有機半導体材料は複数の原子が共有結合した分子で構成されており、ファンデルワールス力によって分子が凝集構造を形成する。そのために分子構造に応じて異方性的な薄膜成長を示すことが知られている。図 1-4 に示すように、直鎖脂肪酸やペンタセンのような直線分子では、分子が基板表面に対して平行に配向する傾向がある<sup>37-39</sup>。さらに基板温度が上昇もしくは蒸着速度が低くなると分子は、基板表面に対して平行から垂直に配向するようになる。一方、フタロシアニンなどの平面分子は分子カラムを形成し、基板温度や蒸着速度によってその分子カラムが垂直配向や平行配向をとることが明らかにされている<sup>37-39</sup>。

ペンタセンやフタロシアニンのように直鎖状分子や平面分子など分子の形状に異方性があるものでは、分子の周りに形成されている電子状態にも異方性が生じている。そのために有機半導体材料では、薄膜中に形成されている結晶の配向に依存して発現するデバイス特性も大きく変化することが明らかとなっている。したがって、有機デバイスの特性や

機能を制御するためには、分子の配向制御をしなければならない。例えば、上田らは基板や基板温度を変化させることでフタロシアニンの結晶配向や配列を制御した結果、光電流特性の制御されることを示している<sup>41</sup>。Horowitzらはオリゴチオフェンを用いた OTFT を作製して電荷輸送機構について評価しており、結晶粒徑に依存して電界効果移動度が変化することを示している<sup>42</sup>。さらに、Servetらは結晶多形の違いによって電界効果移動度が変化するを見出している<sup>43</sup>。このように、結晶配向や結晶粒徑、結晶多形が有機デバイスの特性や機能を決定づけている。

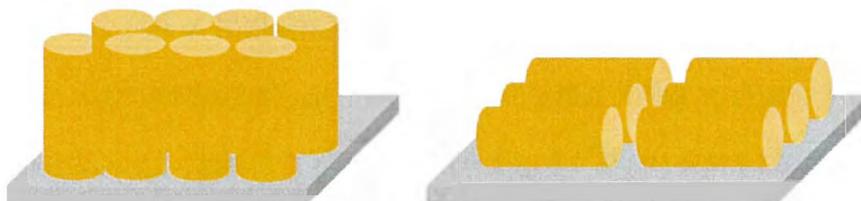


図 1-4 直線型有機分子の(左)垂直配向と(右)平行配向。

#### 1-4 有機半導体薄膜の結晶構造評価法

結晶配向や結晶多形、結晶粒徑は蒸着初期の核形成過程とその後の数モノレイヤーの薄膜形成過程で決定される。このため、結晶多形や配向などの制御を実現するためには、薄膜の形成初期過程における現象を実験的に把握し、理解することが必要である。特に、有機薄膜形成中の結晶構造を知ることは重要である。無機薄膜では、低速電子回折法や高速反射電子線回折法の電子線を用いた結晶成長中のその場観察手法が確立されていたため、観察結果をもとにした原子レベルでの薄膜形成機構を議論することが可能であった<sup>44</sup>。また無機半導体の結晶構造は、立方晶や六方晶系など比較的に対称性が高いものが多く、理論的な解釈も容易であった。一方、有機薄膜においても電子線を用いた先駆的な研究が 1970 年代からおこなわれていた<sup>45-48</sup>。しかし電子線による有機薄膜の結晶構造評価では、電子線照射による試料損傷があるため有機薄膜の場合は分子を”破壊しながら”評価しなければならないという問題があった。とくに薄膜の形成過程をその場観察するには長時間の電子線照射が必須となるため、有機薄膜では電子線を用いたその場観察は困難とされていた。ま

た結晶構造に関しても、有機半導体の結晶構造は単斜晶や三斜晶など対称性が低いものが多く、従来の手法では有機薄膜の結晶構造を解析することは容易ではなかった。

一方、X線回折法は連続照射による試料損傷が電子線に比べて極めて小さい。このことから、有機薄膜の結晶構造を評価する手法として適している。松重、堀内らのグループはX線のもつ特徴を活かし、白色X線を用いたエネルギー分散型のX線回折法によって有機半導体薄膜のその場観察に初めて成功した<sup>49</sup>。これにより、石田、吉田らはアルカリハライドや金属基板上にエピタキシャル成長したC<sub>60</sub>、フタロシアニンやパラフィン薄膜の結晶構造を評価している<sup>50-53</sup>。また結晶構造に関しては、回転対陽極型X線発生源と多層膜ミラーを組み合わせた四軸X線回折装置が開発され、数十nm程度の膜厚であれば実験室レベルでも有機薄膜の結晶構造が評価できるようになった<sup>54</sup>。吉田らは、これらの装置を用いて有機半導体薄膜中の結晶構造を導き出している<sup>27,28</sup>。しかし、有機物は炭素や水素を主成分としているために原子形状因子が小さく、有機薄膜の精密な構造解析を可能とする十分な強度の回折パターンを取得することは困難であった。

そこで近年では、高輝度放射光X線を利用したX線回折測定が急速に広まっている。放射光X線は、高輝度で膜厚が数nmの有機超薄膜からも回折パターンを得ることが可能である。また、高輝度であるために測定時間の大幅な短縮が可能で、その場観察にも適している。とくに最近では、放射光と大面積の二次元検出器を組み合わせることで広域の回折パターンを瞬時に得ることも可能となり、有機薄膜の形成過程のその場観察と結晶構造解析が同時に可能な段階に至っている。

## 1-5 放射光

放射光は物質・材料科学だけでなく生命科学、宇宙科学、医学など多くの研究分野において不可欠な実験プローブとして広く用いられている。本研究でも特定大型放射光施設SPring-8の放射光を用いて、有機薄膜の構造を調べた。したがってここで放射光について簡

単に説明し、放射光を用いた有機半導体薄膜の構造に関する先行研究について述べる。

### 1-5-1 放射光の特徴と原理<sup>5,6</sup>

放射光とは直線加速器や円形加速器などで光速付近まで加速された荷電粒子が磁石などで減速されたときに、軌道の接線方向に放出する電磁波を指す。放射光は、1947年にアメリカの General Electronic 社の電子シンクロトロンで初めて観測された。当時、粒子の衝突実験用の加速器である電子シンクロトロンにとって放射光は、エネルギー損失を生み出している不要の光とみなされていた(放射光の第1世代)。ところが物質・材料科学を中心に放射光の有用性が認識されるようになると、世界各地で放射光専用施設が建設されるようになった。しかし当時は、偏向電磁石から発生する放射光の利用が主体であった(放射光の第2世代)。1990年代後半には、アンジュレーターなどの挿入光源を主体とした放射施設(放射光の第3世代)が稼働を開始した。

放射光の特徴は、通常の実験室光源と比較して高輝度で、高い指向性を有することである。図 1-5 に放射光発生概念図を示す。円軌道を運転する電子は、軌道中心方向の加速度を受け、電磁波を放射する。電子の速度  $v$  が非相対論の場合、加速度  $dv/dt$  を持つ電子から放射される電磁波の単位立体角あたりの強度分布は

$$dP = \frac{e^2}{4\pi c^3} \left(\frac{dv}{dt}\right)^2 \sin^2 \theta \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $e$  は電荷素量であり、 $c$  は光速、 $\theta$  は加速度方向と放射の伝播方向のなす角である。これは双極子放射の式であり  $\theta = \pi/2$  で最大値となる。一方、電子の速度が光速に近づくと相対論的な効果が現れて放射光が得られる。電子の静止座標系における強度分布は式(1)に従うが、図 1-6(a) に示すように静止座標系で電子の運動方向と  $\psi$  をなす方向に放射される放射光は、実験室座標系ではローレンツ変換により次式で表される  $\theta$  方向で観測される。

$$\tan \theta = \frac{1}{\gamma} \frac{\sin \psi}{\frac{v}{c} + \cos \theta} \quad (2)$$

ここで $\gamma$ は電子のエネルギー $E$ と電子の静止エネルギー $m_0c^2$ との比で、

$$\gamma = \frac{E}{m_0c^2} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad (3)$$

と表すことができる。このとき $m_0$ は電子の静止質量である。電子の速さ $v$ が $c$ に近いときは式(3)より $\gamma$ は非常に大きな値となる。これらの式より電子の静止座標系で放射がゼロとなる方向、つまり $\psi=\pi/2$ の方向は実験室座標系では $\theta=1/\gamma$ になる。つまり式(2)において放射がゼロの両極は実験室座標系では軌道面内で軌道の接線方向の両側で角度 $1/\gamma$ のところにくる。また $1/\gamma$ は非常に小さい値を取るので実験室座標系における観測者からみて電子の後方に放射された光も電子の運動方向にせりだして、放射光は全体として電子の運動の接線方向を中心とした方向に集中する。このように指向性が高いということは全放射エネルギーが電子の進行方向に集中するので高い光子密度、つまり高輝度な光を得ることができる。SPring-8の放射光源では $E=8\text{ GeV}$ であるため $1/\gamma$ は $6.38\times 10^{-5}\text{ rad}$ となり、光源から $50\text{ m}$ 離れても $3\text{ mm}$ 程度しか広がらない。ただし実際の放射光は、軌道上の各点が発光点となっている。 $1/\gamma$ という角度は軌道面の垂直方向についてのみ意味を持つ。

また、一様な磁場を発生している偏向電磁石からの放射光は、遠赤外線から硬X線領域に至る広大な連続スペクトルを有しており実験手法に応じてエネルギーを選択することができる。非相対論的な場合、半径 $R$ の円軌道を周回する電子から放射される電磁波の角振動数は $\omega=v/R$ である。しかし、相対論的な電子になると、電子の回転角振動数 $\omega_0=c/R$ よりもはるかに高次の角振動数成分が主流となる。図1-6(b)のように観測者が電子軌道の接線方向で放射光を観ている場合、放射光の発散角は $1/\gamma$ であるから、軌道上の円弧ABの長さが $R/\gamma$ を運動している間に放射した光が観測される。観測者が放射を受ける時間幅 $\Delta t$ は、 $\gamma \gg 1$ という条件を用いて、

$$\Delta t = \frac{R}{v\gamma} - \frac{2R}{c} \sin \frac{1}{2\gamma} \approx \frac{R}{2c\gamma^3} \quad (4)$$

となる。さらにこのとき、

$$\frac{v}{c} \approx 1 - \frac{1}{2\gamma^2} \quad (5)$$

とかけるので、最終的に $\Delta t$ は、

$$\Delta t = \frac{R}{2c\gamma^3} = \frac{1}{\omega_0\gamma^3} \quad (6)$$

と表すことができる。この時間幅 $\Delta t$ は $\gamma$ に反比例するので極めて短いパルスである。SPring-8の場合、 $\omega_0 = 7.6 \times 10^6$  Hz であるので $\Delta t = 1.6 \times 10^{-20}$  s となる。図 1-7 にパルス光の電場の時間変化を示す。また、この  $E(t)$  をフーリエ変換するとパルス光の周波数スペクトル分布  $|E(\omega)|^2$  を得ることができる。全体のスペクトルは、 $\omega_0$  の狭い間隔で並んだ多数の線スペクトルからなるが、実際には光子放出による電子エネルギーの揺らぎなどのために非常幅広い連続スペクトルになる。スペクトル分布の主要部の振動数の目安として上記の概算を定量化した臨界角振動数は、

$$\omega_c = \frac{3}{2}\gamma^3\omega_0 \quad (7)$$

で与えられる。この  $\omega_c$  を換算したときの臨界波長 $\lambda_c$ と臨界エネルギー $E_c$ は、

$$\lambda_c = \frac{2\pi c}{\omega_c}, \quad \lambda_c[\text{nm}] = \frac{1.86}{B[\text{T}]E^2[\text{GeV}]} \quad (8)$$

$$E_c = \frac{hc}{\lambda_c}, \quad E_c[\text{keV}] = \frac{1.24}{\lambda_c[\text{nm}]} = \frac{2.22E^3[\text{GeV}]}{R[\text{m}]} \quad (9)$$

となる。SPring-8 の臨界エネルギー $E_c$ は 28.9 keV である。

さらに、放射光には高度の偏光性がある。軌道面内で放射光を観測すれば、電子の加速度ベクトルは水平面で直線状になるので放射光は電場ベクトルが軌道面内方向にある直線偏光である。軌道面内から傾いた方向で観測すれば、加速度ベクトルは水平方向にのびた楕円状になり、回転方向が互いに逆向きになる。それを反映して、放射光は楕円偏光した光となる。このように様々な特徴を持つ光は他にないことから、物質科学をはじめとする多くの研究分野で利用されている。特に最近では産業用のビームラインが建設されており、有機半導体を用いた企業製品の評価法としても放射光が積極的に活用されている。図 1-8 に、放射光施設 SPring-8 の各光源における X 線のエネルギーと輝度の関係を示す。これまで述

べた放射光は偏向電磁石部分の円軌道を走る電子から放射された光である。偏向電磁石の光源は指向性に優れた水平方向に幅を持った光が得られる。そのため輝度が低くても試料に照射される photon 数が多いため十分な強度が得られる。一方、電子を繰り返し蛇行させるアンジュレーター光源を利用すれば電子は周期的な加速度を受け、干渉効果によりさらに輝度が桁違いに高い放射光が得られる。これらをふまえて本研究では、目的に応じてアンジュレーター光源と偏向電磁石の光源を使い分けている。

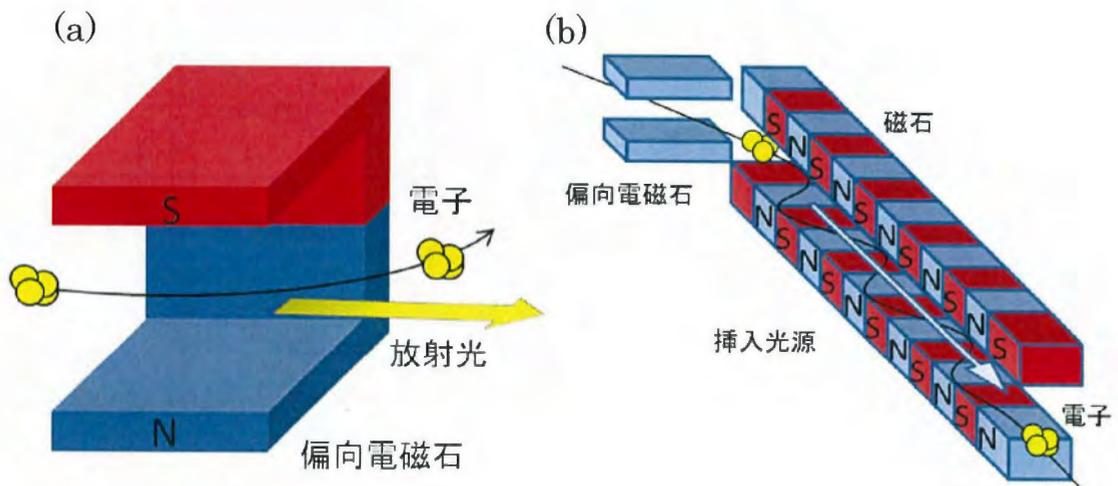


図 1-5 放射光発生概念図.

(a) 偏向電磁石. (b) アンジュレーター.

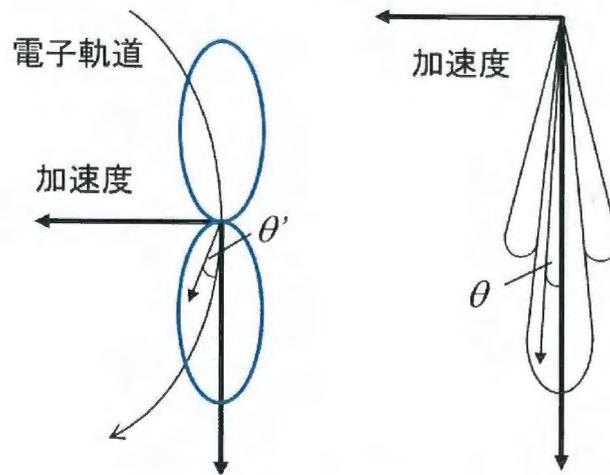


図 1-6 円運動をする電子からの放射.

(a) 電子の静止座標系. (b) 実験室座標系.

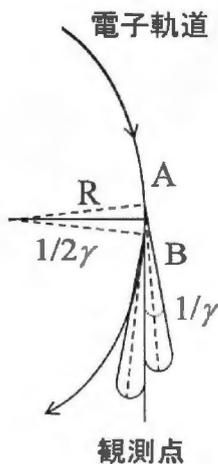


図 1-7 観測点で見られる極短時間幅の  
パルス状放射光。

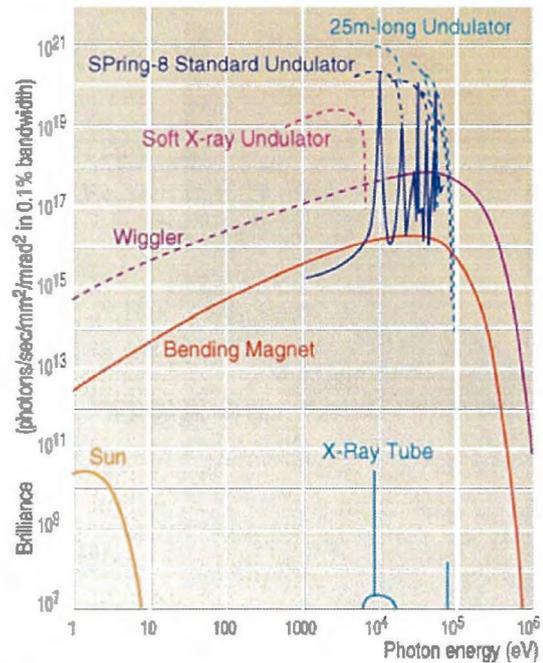


図 1-8 SPring-8 の各光源における X 線のエネルギーと輝  
度分布。(SPring-8 の HP からの引用)

#### 1-5-2 放射光を用いた有機薄膜の研究

有機半導体の研究においても放射光は広く利用されており、X 線回折による結晶構造評価や X 線光電子分光を用いた電子状態の評価などがおこなわれている。X 線回折法を用いた先行研究に着目すると実験室で測定が難しい数 nm 以下の薄膜を用いた研究が中心となっている。Toney らは古くからさまざまな有機薄膜の構造解析に放射光を利用している<sup>57</sup>。Schiefer らは、放射光を用いることで代表的な有機半導体材料であるペンタセン薄膜の構造解析に成功している<sup>29</sup>。吉本らも、放射光を利用して基板上に成長している有機超薄膜の結晶構造について評価してきた<sup>30</sup>。Mayer ら、Schreiber らは X 線反射率測定法を用いたその場観察によって厚み方向の結晶構造や表面粗さ解析をおこなっている。このように放射光による新しい観察の手法が次々と確立されてきている<sup>58</sup>。

## 1-6 本研究の目的と論文構成

有機デバイスの特性や機能を制御するためには、薄膜の形成初期過程を制御しなければならないことを述べた。そこで本研究では有機薄膜の成長制御に必要な知見の獲得を目指し、様々な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た。このために、放射光による X 線回折法と真空蒸着法を組み合わせることで有機半導体薄膜の形成過程を観察できる新たな実験手法を開発するとともに観測された回折パターンをもとに有機薄膜の未知な結晶構造を解析する新たな手法の開発をおこなった。

本論文は本章を含めた全 9 章で構成されている。第 2 章では、本研究で用いた実験手法とそれらの基本原理について述べる。第 3 章は蒸着分子の再蒸発、拡散や基板への吸着に関与する重要な制御パラメーターのひとつである基板温度に着目し、代表的な有機半導体材料であるペンタセン薄膜形成過程の基板温度依存性について述べる。第 4 章と第 5 章では、分子構造の末端に導入したアルキル基が有機薄膜の成長機構や結晶構造に及ぼす効果について述べる。具体的には、第 4 章では、測定で得た X 線回折パターンに基づいて有機薄膜結晶構造を推定する手法開発と、その方法を用いて推定したオリゴチオフェン薄膜の結晶構造について述べる。第 5 章では末端アルキル基が薄膜形成過程に及ぼす効果を検討するために、第 3 章で開発した測定手法と第 4 章で開発した解析手法を組み合わせ、チオフェン系有機半導体である distyryl-oligothiophene(DS2T)と DS2T にアルキル基を付加した DH-DS2T の薄膜形成過程を調べた結果について報告する。第 6 章では、有機薄膜太陽電池や有機両極性トランジスタの作製で用いられている共蒸着法に着目した。具体的にペンタセンとフッ素化ペンタセンの共蒸着膜について、基板温度と組成比が薄膜形成過程や形成される結晶構造に与える影響について検討した結果を述べる。第 7 章では、リアルタイムで X 回折測定をしながら OTFT 特性の計測を同時におこなった結果を示す。これによって、膜厚が増加し電極間にチャンネルが形成されていく途中の電気特性と結晶構造の関係を明らかにした。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 線電子分光法により検討した結果を報告する。最後に第 9 章で本論文を総括し、本研究で得られた結果をまとめる。

## 参考文献

- <sup>1</sup> D. D. Eley, *Nature*. **162**, 819 (1948).
- <sup>2</sup> H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **27**, 22 (1954).
- <sup>3</sup> H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 51 (1985).
- <sup>4</sup> H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 3 (2006).
- <sup>5</sup> J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- <sup>6</sup> K. Kudo, M. Yamashita and T. Morizumi, *J. Appl. Phys.* **23**, 130 (1984).
- <sup>7</sup> Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 606 (1997).
- <sup>8</sup> M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Kuwabara, *Adv. Mater.* **23**, 1222 (2011).
- <sup>9</sup> C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- <sup>10</sup> C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- <sup>11</sup> M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
- <sup>12</sup> 三菱化学, *Corporate Social Responsibility Report 2011*. pp. 19 (2011).
- <sup>13</sup> J. Kastner, J. Paloheimo and H. Kuzmany, *Solid State Sciences*. pp. 512. (1993).
- <sup>14</sup> J. C. Hummeelen, B. W. Knight, F. LePeg and F. Wudl, *J. Org. Chem.* **60**, 532 (1995).
- <sup>15</sup> G. Yu, J. Gao, J. C. Hummeelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*. **270**, 1789 (1995).
- <sup>16</sup> Y. Ueda, M. Watanabe and H. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **267**, 175 (1995).
- <sup>17</sup> C. C. Lenzoff and A. B. P. Lever, *Phtalocyanines*. VCH, New York, (1996).
- <sup>18</sup> P. Peumans, S. Uchida and S. R. Forrest, *Nature*. **425**, 158 (2003).
- <sup>19</sup> M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada, A. Yamada and A. F. Garito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L306 (1989).
- <sup>20</sup> H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik and W. Weber, *J. Appl. Phys.* **92**, 5259 (2002).

- <sup>21</sup> D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 87 (1997).
- <sup>22</sup> O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, and T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.* **19**, 688 (2007).
- <sup>23</sup> J. E. Northrup, M. L. Tiago and S. G. Louie, *Phys. Rev. B.* **66**, 121404 (2002).
- <sup>24</sup> R. B. Campbell, J. M. Robertson and J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 705 (1961).
- <sup>25</sup> A. C. Mayer, A. Kazimirov and G. G. Malliaras, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 105503 (2006).
- <sup>26</sup> A. C. Mayer, R. Ruiz, H. Zhou, R. L. Headrick, A. Kazimirov and G. G. Malliaras, *Phys. Rev. B*, **73**, 205307 (2006).
- <sup>27</sup> H. Yoshida and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101919 (2006).
- <sup>28</sup> H. Yoshida, K. Inaba and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007).
- <sup>29</sup> S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski, and B. Nickel, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10317 (2007).
- <sup>30</sup> T. Kakudate, Y. Saito, and N. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 81903 (2007).
- <sup>31</sup> D. Nabok, P. Puschnig, C. A. Draxl, O. Werzer, R. Resel and D. M. Smilgies, *Phys. Rev. B* **76**, 235322 (2007).
- <sup>32</sup> H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno and K. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007).
- <sup>33</sup> 日本学術振興会 情報科学用有機材料 第 142 委員会 C 部会, 有機デバイス-基礎から最先端材料・デバイスまで-. オーム社 (2008).
- <sup>34</sup> 谷口 彬雄, 有機半導体の展開. シーエムシー出版 (2003).
- <sup>35</sup> 安達 千波矢, 有機半導体のデバイス物性. 講談社 (2012).
- <sup>36</sup> 金原 粲, 薄膜の基本技術[第 2 版]. 東京大学出版会 (1987).
- <sup>37</sup> 岡田 正和, 応用物理, **56**, 587 (1987).
- <sup>38</sup> 岩本 光正, 工藤 一浩, 八瀬 清, 有機超薄膜エレクトロニクス. 培風館 (1993).
- <sup>39</sup> 稲岡 紀子生, 八瀬 清志, 真空中で分子を並べる-有機蒸着膜. 表面科学会 (1989).

- <sup>40</sup> 小間 篤, 八木 克道, 塚田 捷, 青野 正和, 表面科学入門. 丸善 (1994).
- <sup>41</sup> 芦田 道夫, 表面, **25**, 207 (1987).
- <sup>42</sup> G. Horowitz and M. E. Hajlaoui, *Synth. Met.* **122**, 185 (2001).
- <sup>43</sup> B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui, P. Lang and F. Garnier, *Chem. Mater.* **6**, 1809 (1994).
- <sup>44</sup> 後藤 芳彦, 結晶成長, 内田老鶴圃. pp.131 (2003).
- <sup>45</sup> M. Möbus, N. Karl and T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **116**, 495 (1992).
- <sup>46</sup> C. Ludwig, B. Gompf, W. Glatz, J. Petersen, W. Eisenmenger, M. Möbus, U. Zimmermann and N. Karl, *Z. Phys. B* **86**, 397 (1992).
- <sup>47</sup> E. I. Haskal, F. F. So, P. E. Burrows and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3223 (1992).
- <sup>48</sup> G. E. Collins, K. W. Nebesny, C. D. England, L. K. Chau, P. A. Lee, B. A. Parkinson and N. R. Armstrong, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2902 (1992).
- <sup>49</sup> K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Thin Solid Films* **171**, 359 (1989).
- <sup>50</sup> K. Isida, K. Hayashi, Y. Yoshida, T. Horiuchi and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.* **73**, 7338 (1993).
- <sup>51</sup> Y. Yoshida, N. Tanigaki and K. Yase, *Thin Solid Films* **281**, 80 (1996).
- <sup>52</sup> Y. Yoshida, N. Tanigaki and K. Yase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **280**, 271 (1996).
- <sup>53</sup> Y. Yoshida, N. Tanigaki and K. Yase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294**, 67 (1997).
- <sup>54</sup> S. Takahashi, M. Taniguchi, K. Omote, N. Wakabayashi, R. Tanaka and A. Yamagishi, *Chem. Phys. Lett.* **352**, 213 (2002).
- <sup>55</sup> 菊田 惺志, 日本結晶学会誌. **18**, 65 (1976).
- <sup>56</sup> B. J. Factor, T. P. Russel and M. F. Toney, *Macromolecules* **26**, 2847 (1993).
- <sup>57</sup> S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, L. Cavalcanti, and O. Konovalov *Phys. Rev. Lett.* **96**, 125504 (2006).

## 第2章 実験

### 2-1 はじめに

第2章では、本研究で用いた実験手法と原理について述べる。まず、真空蒸着中のリアルタイム観察に用いたすれすれ入射 X 線回折測定 of the principleについて説明し、本研究用に開発した装置について説明する。次に、第8章でおこなった硬 X 線光電子分光法の測定原理と使用した装置について説明する。最後に、作製した薄膜の表面形状を観察する手法として用いた原子間力顕微鏡(AFM)と電流-電圧特性を評価する手法として用いた OTFT 測定についてそれぞれ説明する。

### 2-2 X 線回折法

X 線回折法は物質の結晶構造を決めることができる有効な手法である。特に放射光を用いた X 線回折法は材料研究に不可欠な手法となっている。ここでは本研究の結果を解析する際に必要となる X 線回折の原理について述べていく。さらに放射光を用いた X 線回折測定をおこなうために必要な実験技術や本研究で使用した実験装置について述べていく。

#### 2-2-1 物質からの X 線の回折<sup>1-3</sup>

波数ベクトル  $k_i$  の入射 X 線が物質内にとった原点から見た電子の位置  $r$  にある物質に散乱されて波数ベクトル  $k_f$  の回折 X 線が点 P で観測される場合を考える。このとき入射 X 線の波数ベクトルと回折 X 線の波数ベクトルが弾性散乱を起こしているとし以下の関係が成り立つとする。

$$|k_i| = |k_f| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1)$$

図 2-1 に示すように原点から P へ到達する X 線と R から P へ到達する X 線との間には行路差ができる。その行路差  $d$  は

$$d = k_f \cdot r - k_i \cdot r = (k_f - k_i) \cdot r \quad (2)$$

となる。ここで散乱ベクトルを以下のように定義する。

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (3)$$

$$|\mathbf{q}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (4)$$

ただし  $2\theta$  は  $\mathbf{k}_i$  と  $\mathbf{k}_f$  のなす角とする。この散乱ベクトルを用いて構造因子  $F$  は以下のように表せる。

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (5)$$

ここで  $\rho$  は電子密度を示す。回折 X 線の強度として測定されるのは  $|F(\mathbf{q})|^2$  に比例した量である。そのために構造因子は最も基本となる量とみなすことができる。以後は、この散乱ベクトルを用いた構造因子によって種々の散乱について述べていく。

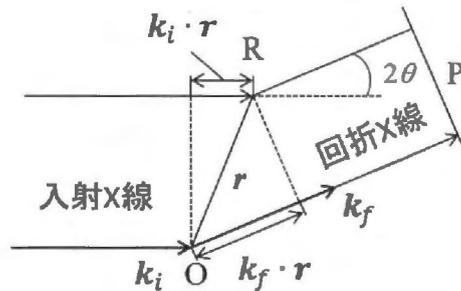


図 2-1 O と R にある原子による X 線の散乱.

### 2-2-2 原子形状因子

ひとつの原子について式(5)の積分をおこなうと以下のように書くことができる。

$$f(\mathbf{q}) \equiv \int_{\text{atom}} \rho(\mathbf{r}) \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\} d\mathbf{v} \quad (6)$$

この式の  $f(\mathbf{q})$  は原子形状因子とよばれる。このときの  $\rho(\mathbf{r})$  は一般に球対称である。 $\rho$  が球対称の場合では  $f$  も  $\mathbf{q}$  に対して球対称になる。つまり、 $\mathbf{q}$  の大きさだけの関数になる。したがって、 $f$  は  $\sin \theta / \lambda$  の関数となる。この  $\sin \theta / \lambda$  に対する  $f$  の値はすべての原子について数値計算がなされている。本研究では一般的に用いられている次の関数で近似した数値を用いた。

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(\frac{-b_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c \quad (7)$$

この式で  $a_i, b_i, c$  は定数である。これらの数値は各原子でそれぞれ求められており、具体的な数値は International Tables for Crystallography Vol. C に記載されている<sup>4</sup>。図 2-2 に、有機半導体分子で広く用いられている水素、炭素、硫黄の原子形状因子を示し、表 2-1 には使用した水素、炭素、硫黄のパラメーター  $a_i, b_i$  を示す。

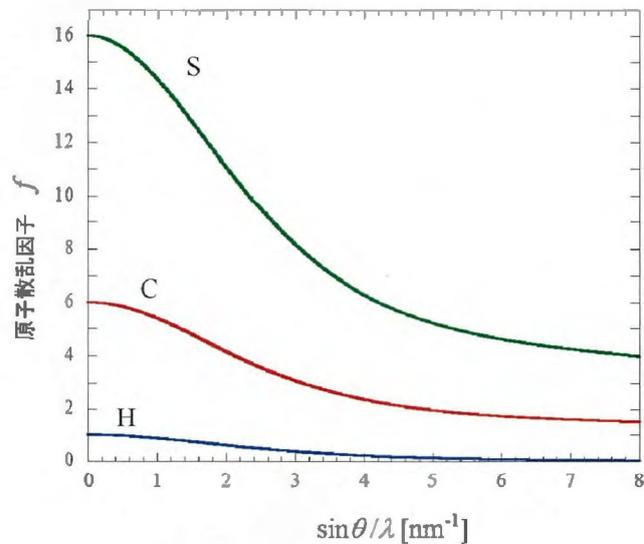


図 2-2 硫黄、炭素、水素の原子形状因子。

$\theta$  が 0 の場合  $f$  の値は原子番号と等しくなっている。

表 2-1 使用した硫黄、炭素、水素のパラメーター。

	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$	$a_4$	$b_4$	$c$
H	0.489918	20.6593	0.262003	7.74039	0.196767	49.5519	0.049879	2.20159	0.001305
C	2.31000	20.8439	1.02000	10.2075	1.58860	0.568700	0.865000	51.6512	0.215600
S	6.90530	1.46790	5.20340	22.2151	1.43790	0.253600	1.58630	56.1720	0.866900

### 2-2-3 単位胞の構造因子

結晶は三次元に周期構造を持ち、その基本となる周期単位を単位格子という。単位胞全体からの  $\mathbf{q}$  方向への散乱因子  $F(\mathbf{q})$  は、単位格子の任意の点  $\mathbf{r}$  での電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を用いて以下のように表すことができる。

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\} d\mathbf{v} \quad (8)$$

原子は十分に離れているので電子密度に重なりはないとすると、

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}'_j \quad (9)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \rho(\mathbf{r}'_j) \quad (10)$$

となる。ここで、 $\mathbf{r}_j$  は単位格子の原点から  $j$  番目の原子の座標であり、 $\mathbf{r}'_j$  はその原子核の位置から電子の座標である。この式を (8) 式に代入すると、次式のようになる。

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= \int_V \sum_{j=1}^n \rho(\mathbf{r}'_j) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}'_j)\} d\mathbf{v} \\ &= \sum_{j=1}^n \left[ \int_{V'} \rho(\mathbf{r}'_j) \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'_j)\} d\mathbf{v}' \right] \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)\} \\ &= \sum_{j=1}^n f(\mathbf{q}) \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)\} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。この  $F(\mathbf{q})$  を単位胞の構造因子という。この式中の  $f(\mathbf{q})$  は原子形状因子である。

### 2-2-4 結晶構造因子

結晶からの散乱も単位格子からの散乱と同様に考えることができる。各単位格子からの散乱因子を振幅として位相差を考慮して結晶全体で足し合わせると次式のようになる。

$$F_{\text{cry}}(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^n F(\mathbf{q}) \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)\} \quad (12)$$

ここで、 $F_{\text{cry}}(\mathbf{q})$  は結晶全体の構造因子で、 $\mathbf{r}_j$  は  $j$  番目の単位胞の原点の座標を示している。また結晶格子の基本並進ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  を定義する。 $\mathbf{a}$  軸方向に  $n_1$  番目、 $\mathbf{b}$  軸方向に  $n_2$  番目、 $\mathbf{c}$  軸方向に  $n_3$  番目の単位格子を  $j$  番目の単位格子とすると、

$$\mathbf{r}_j = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (13)$$

と表せる。この  $\mathbf{r}_j$  を式(12)に代入すると次式のように表せる

$$\begin{aligned} F_{\text{cry}}(\mathbf{q}) &= \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} \sum_{n_3=0}^{N_3} F(\mathbf{q}) \exp[-i\{(n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) \cdot \mathbf{q}\}] \\ &= F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1} \exp\{-in_1(\mathbf{a} \cdot \mathbf{q})\} \sum_{n_2=0}^{N_2} \exp\{-in_2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{q})\} \sum_{n_3=0}^{N_3} \exp\{-in_3(\mathbf{c} \cdot \mathbf{q})\} \end{aligned} \quad (14)$$

ここで  $N_1, N_2, N_3$  は  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸方向に存在する単位格子の数である。このとき、

$$g(\mathbf{q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1} \exp\{-in_1(\mathbf{a} \cdot \mathbf{q})\} \sum_{n_2=0}^{N_2} \exp\{-in_2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{q})\} \sum_{n_3=0}^{N_3} \exp\{-in_3(\mathbf{c} \cdot \mathbf{q})\} \quad (15)$$

とすると、

$$\begin{aligned} g(\mathbf{q}) &= \exp(-iN_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}) \frac{\sin\left\{\frac{(N_1+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{2}\right)} \\ &\quad \exp(-iN_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}) \frac{\sin\left\{\frac{(N_2+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}{2}\right)} \\ &\quad \exp(-iN_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}) \frac{\sin\left\{\frac{(N_3+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}{2}\right)} \end{aligned} \quad (16)$$

と変形できる。さらに、

$$L(\mathbf{q}) = \frac{\sin\left\{\frac{(N_1+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{2}\right)} \frac{\sin\left\{\frac{(N_2+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}{2}\right)} \frac{\sin\left\{\frac{(N_3+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}{2}\right)} \quad (17)$$

としたとき、 $|L(\mathbf{q})|^2$  をラウエ関数という。具体的に、ラウエ関数の特性を一次元の場合で

考える。 $\sin^2\left\{\frac{(N_1+1)\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{2}\right\}/\sin^2\left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}}{2}\right)$  と  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}$  の関係をプロットしたグラフを図 2-3 に示す。この

とき  $N_1=10$  とした。 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h$  ( $h$ : 任意の整数) のとき極大値を持ち、その極大値の大きさは  $N_1^2$

となる。 $N_1$  が大きくなると極大値は大きくなり、その幅は狭くなる。また、 $N_1$  が大きくな

ると極大値以外の振動振幅は小さくなり、ほとんど無視できるようになる。これらのことから、結晶のような  $N_1, N_2, N_3$  が大きい場合には、 $hkl$  を整数として

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h, \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k, \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \quad (18)$$

のときだけ鋭い極大値を持つ。この式(18)はラウエの回折条件と呼ばれている。

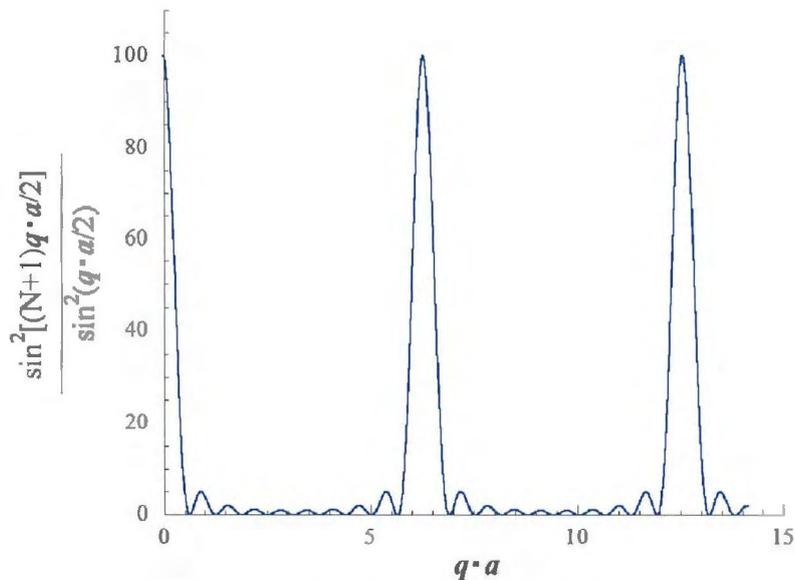


図 2-3 ラウエ関数. 単位格子数  $N$  が大きくなると、 $N$  が整数以外ではほとんど 0 になる。

### 2-2-5 逆格子と X 線回折

結晶は、原子や分子が規則正しく配列した固体である。その単位胞の一つに着目すると、結晶はこれと等価なものが三次元的かつ周期的に配列していると考えることができる。そのため、結晶構造は単位胞と結晶格子によって表すことができる。図 2-4 に示すように単位胞は、三つの軸の長さ  $a, b, c$  とそれぞれの軸間の角  $\alpha, \beta, \gamma$  によって決定される。この六つのパラメーターを格子定数という。また結晶がつくる結晶面が  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸と  $a/h, b/k, c/l$  で交わる時、この平面の集まりを  $(hkl)$  面と定義する。このときの指数  $h, k, l$  をミラー指数とよぶ。さらに結晶格子に対して基本逆格子ベクトル  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  をそれぞれ、

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (19)$$

と定義する。ここで  $V$  は単位胞の体積である。この三つのベクトルは、

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1 \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \quad (20)$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0 \quad \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 \quad \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \quad (21)$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0 \quad \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \quad \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \quad (22)$$

の関係が成り立つ。さらに、この逆格子で作られる格子の原点から任意の格子点に向けた逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  を定義する。

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (23)$$

この  $\mathbf{G}_{hkl}$  はもとの実格子との間に重要な幾何学関係を持つ。(hkl)面は結晶の各軸と図 2-5 に示すように  $a/h, b/k, c/l$  で交わる。この面上に存在する  $A, C$  と  $\mathbf{G}_{hkl}$  の関係を考える。 $A, C$  は以下のように表すことができる。

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l} \quad \mathbf{C} = \frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k} \quad (24)$$

さらに、 $A$  および  $C$  と  $\mathbf{G}_{hkl}$  の内積をとると以下のようになる。

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) - \frac{\mathbf{b}}{k} \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = 0 \quad (25)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l}\right) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \frac{\mathbf{b}}{k} \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) - \frac{\mathbf{c}}{l} \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = 0 \quad (26)$$

このことは  $\mathbf{G}_{hkl}$  が  $C$  と  $A$  を含む平面、つまり (hkl)面と直交していることを示している。このときベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  の長さと (hkl)面の単位法線ベクトル  $\mathbf{n}$  は平行であることを示している。

$$|\mathbf{G}_{hkl}| \cdot \mathbf{n} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \Rightarrow \mathbf{n} = \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (27)$$

図 2-5 に示した面の面間隔は

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cos \delta = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \mathbf{n} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (28)$$

となり、

$$|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (29)$$

が成り立ち、ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  の長さは  $(hkl)$  面の面間隔  $d_{hkl}$  の逆数に等しいことが分かる。さらに、この  $\mathbf{G}$  を用いて次式を計算すると、

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{a} = h(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}) + k(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}) + l(\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}) = 2\pi h \quad (30)$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{b} = h(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}) + k(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}) + l(\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}) = 2\pi k \quad (31)$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{c} = h(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}) + k(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}) + l(\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}) = 2\pi l \quad (32)$$

となり、これは式(18)のラウエの回折条件と同じになる。つまり、回折はこの  $\mathbf{G}_{hkl}$  と散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  が一致するとき

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}_{hkl} \quad (33)$$

のみ観測されると解釈することができる。さらに、この式(33)と(4)を用いることで Bragg の回折条件を得ることができる。

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = |\mathbf{q}| = |\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (34)$$

これは、X線が結晶に入射すると、結晶の格子面に対して回折条件を満たす方向に回折が生ずることを示している。

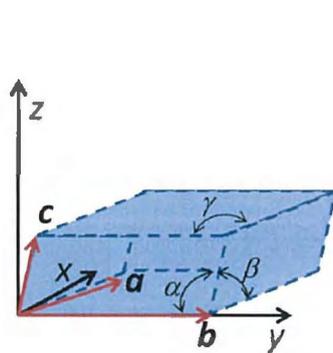


図 2-4 六つのパラメーターで表される単位胞.

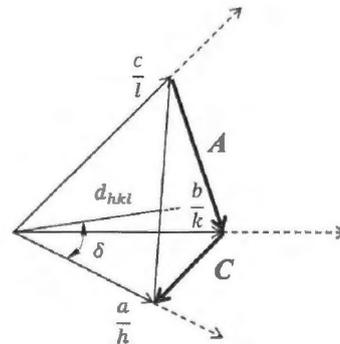


図 2-5  $\mathbf{G}_{hkl}$  と  $hkl$  面が形成する平面の関係.

### 2-2-6 $2\theta/\theta$ 測定

$2\theta/\theta$ 測定は、特定の試料方位の面間隔を測定する手法である。図 2-6 に示すように、この測定では X 線の入射ベクトルと試料表面のなす角  $\theta$  と入射 X 線に対する散乱 X 線の角度を  $2\theta$  に保ちながら連動させて X 線を計測する。このとき回折に寄与する結晶面は常に一定である。

真空蒸着膜で作製した有機薄膜では試料面法線方向に一軸配向することが多い。このような薄膜に対して  $2\theta/\theta$ 測定を適用すると、ある面指数とその高調波のみの回折が観察される。本研究では、結晶構造が未知の薄膜結晶については解析を進める手はじめとして  $2\theta/\theta$ 測定をおこなった。

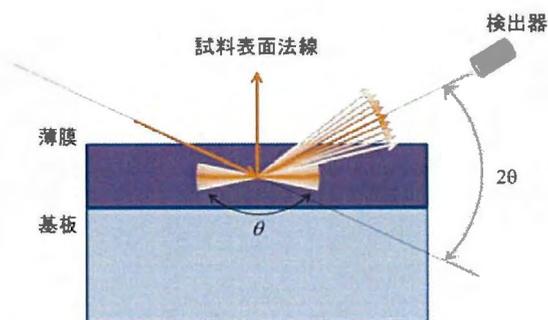


図 2-6  $2\theta/\theta$ 測定の概略図。

### 2-2-7 ロッキングカーブ測定

図 2-7 に示すようにロッキングカーブ測定法はある散乱角( $2\theta$ )に検出器を固定して試料を  $\theta$  軸回りに揺動させることで、その配向軸の方位分布を評価する手法である。本研究では、第 3 章でペンタセン薄膜の配向性を評価する際にこの測定手法を用いた。

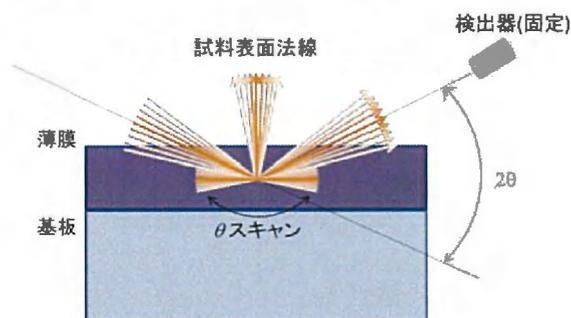


図 2-7 ロッキングカーブ測定の概略図。

## 2-2-8 すれすれ入射 X 線回折(GIXD)測定<sup>5-7</sup>

すれすれ入射 X 線回折(Grazing incidence X-ray diffraction:GIXD)法とは X 線を基板表面に対してすれすれに入射して回折 X 線を得ることで、薄膜の結晶構造を解析する手法である。GIXD 法は Marra らによって初めて報告された測定手法であり、GaAs 上に成長した Al 薄膜の格子定数が膜厚の増加によって変化することが報告されている<sup>8</sup>。その後、人工多層膜ミラーと回転対陽極型 X 線発生源を組み合わせた回折装置の普及や放射光 X 線源の発達により有機薄膜の面内構造を評価する手法としても用いられるようになった<sup>9</sup>。特に、OTFT では絶縁膜上の数 nm の領域でキャリア輸送がおこなわれており、キャリアは主に面内方向に伝達することから、有機薄膜の面内方向の結晶構造を評価することは非常に重要である。以下には GIXD 測定の特徴を説明する。

波長 $\lambda$ の X 線に対する屈折率  $n$  は、物質中の電子密度 $\rho_e$ 、古典電子半径  $r_e$ 、X 線の吸収計数 $\mu$ を用いて以下のように表すことができる。

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad \delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_e, \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (35)$$

ここで、 $\beta$  は X 線の物質による吸収を表している。例えば Si に対して CuK $\alpha$ 線( $\lambda=0.154$  nm)を用いた場合には、 $\delta=7.57 \times 10^{-6}$ 、 $\beta=1.75 \times 10^{-7}$  となり屈折率  $n$  が 1 に非常に近くなる。このときの全反射臨界角 $\theta_c$ はスネルの法則を用いて $\theta_c=\sqrt{2\delta}$ で表され、得られた $\delta$ を代入すると $0.223^\circ$ となる。振幅を 1 とした X 線が角度 $\omega$ で入射したときの反射波  $R(\omega)$ 、屈折波  $T(\omega)$ の振幅はそれぞれ次式で表すことができる。

$$R_{\omega_0} = \frac{\sin \omega - \sqrt{n^2 - \cos^2 \omega}}{\sin \omega + \sqrt{n^2 - \cos^2 \omega}} \quad (36)$$

$$T_{\omega_0} = \frac{2 \sin \omega}{\sin \omega + \sqrt{n^2 - \cos^2 \omega}} \quad (37)$$

このとき  $R, T$  は電場ベクトルの振幅であるため強度は $|R|^2, |T|^2$ で表すことができる。真空中から試料表面に $\theta_c$ より浅い角度で X 線が入射した場合、根号の中が負となるため  $R, T$  は

複素数となり反射光強度は 1 となり試料表面で全反射される。またこれらの強度が  $1/e$  に減衰する侵入深さ  $l_p$  は以下のように表される。

$$l_p(\omega) = \frac{\lambda}{4\pi\beta} \sqrt{\frac{\sin^2 \omega - 2\delta}{2} + \sqrt{\frac{(\sin^2 \omega - 2\delta)^2}{4} + \beta}} \quad (38)$$

このとき、 $\omega < \theta_c$  の場合では  $l_p$  が数 nm になる。そのために深さ方向に侵入することなく表面に敏感な測定が可能となる。したがって GIXD 測定は、基板上に数 nm オーダーで成長している有機超薄膜からの回折を感度良く検出できるといった特徴をもつ。

図 2-8 に一般的な GIXD 測定法の測定配置図を示す。図中に示すように、X 線を基板表面に対してすれすれの角度  $\omega_0$  で入射し、角度  $\omega_1$  で出射する。GIXD 測定では、点検出器を面内方向に  $2\theta_{xy}$  だけ走査させる。これにより面内方向からの回折 X 線を検出することができる。GIXD 測定をおこなう際には、 $\omega_0$  を正確に制御する必要がある。したがって GIXD 測定には、放射光 X 線のような平行性の高い X 線源や角度を精密に制御できるゴニオメータが必須とされている。

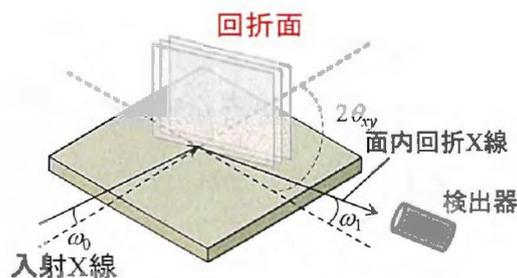


図 2-8 GIXD 測定の概略図。

### 2-2-9 二次元すれすれ入射 X 線回折(2D-GIXD)測定

本研究では真空蒸着をしながら二次元検出器を用いた二次元すれすれ入射 X 線回折 (Two dimensional grazing incidence X-ray diffraction :2D-GIXD)測定をおこなった。2D-GIXD 測定では、二次元的に広い波数空間を一度に測定することができる。その結果、多数の回折強度と方位についての情報を一度に得ることができる。真空蒸着中の有機薄膜からの回折

を二次元検出器で連続的に測定する手法をこれ以降、リアルタイム 2D-GIXD 測定またはリアルタイム X 線回折と呼称する。本研究でおこなったリアルタイム 2D-GIXD 測定の概要を図 2-9 に示す。リアルタイム 2D-GIXD 測定では、検出器を固定して積算露光を連続的におこなっている。一回の積算露光時間は 30 秒とした。このとき、放射光 X 線は基板表面に対して  $0.12^\circ$  で入射し、回折された X 線は試料から  $L$  (カメラ長) 離れた二次元検出器に記録される。カメラ長の較正は、標準的試料として  $\text{LaB}_6$  粉末を用いている。本研究で用いた代表的なビームサイズは縦  $0.1 \text{ mm}$ , 横  $1 \text{ mm}$  である。また、回折測定に使用した X 線のエネルギーは  $12.40 \text{ keV}$  である。なお本研究の場合では、二次元検出器の受光面は入射する光に対してほぼ垂直に配置している。2D-GIXD 測定法による詳しい解析方法は第 5 章で説明する。

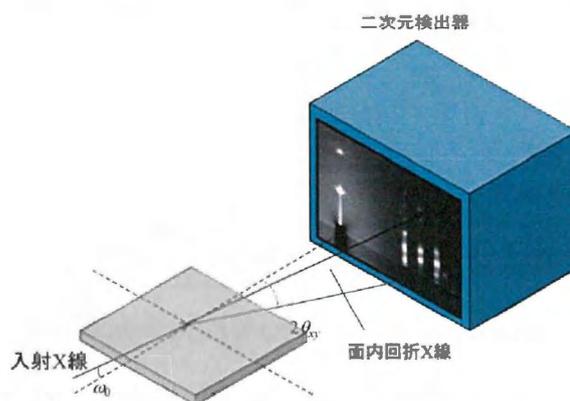


図 2-9 リアルタイム 2D-GIXD 測定の概略図.

2D-GIXD 測定では試料表面にすれすれに X 線を入射しているために試料表面での照射領域が広がる影響で特定のピクセルで検出される散乱 X 線の散乱角は一定の幅を有することになる<sup>10</sup>。図 2-10(a) に試料表面に高さを持つ X 線が試料表面に入射した場合の模式図を示す。ビームの縦幅が  $H$  の X 線が  $\omega_0$  で入射したとき、試料表面で斜めに投影されて広がり試料上での長さは  $H/\sin\omega_0$  となる。これを入射 X 線のフットプリント:  $F$  と呼ぶ。例えば、 $H=0.1 \text{ mm}$ ,  $\omega_0=0.12^\circ$  とすると  $F$  は約  $48 \text{ mm}$  となる。本研究で用いた基板サイズは約  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  であるので、入射 X 線の方向では、基板の全面に X 線が照射されている。このとき観測される X 線散乱角の面内成分の広がりは次のとおりである。図 2-10(b) に 2D-GIXD



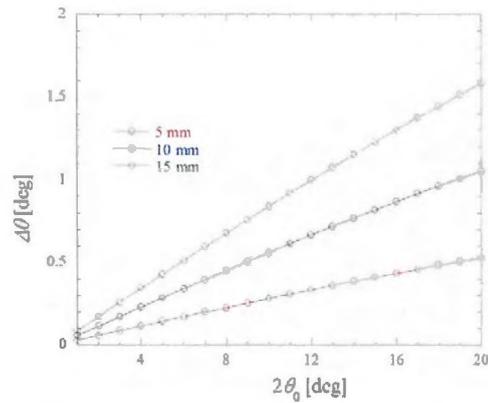


図2-11 面内の回折角  $2\theta_0$  によって変化する角度分布の基板サイズ依存性.

そこで角度分解能の劣化を抑制するために、二次元検出器と大口径ソーラーズリットを用いた走査測定(これ以降、二次元スキャン測定と呼称する)をおこなった。図 2-12 に二次元スキャン測定時の概略図を示す。この測定では、面内( $2\theta_{xy}$ )方向に角度分解能を持たせるようにソーラーズリットを検出器の前に配置している。第 4 章ではこの二次元スキャン測定法を用いて、膜厚の増加とともに格子定数が変化していく過程を調べた。なお本測定法の角度分解能は実測値で約  $0.06^\circ$  である。

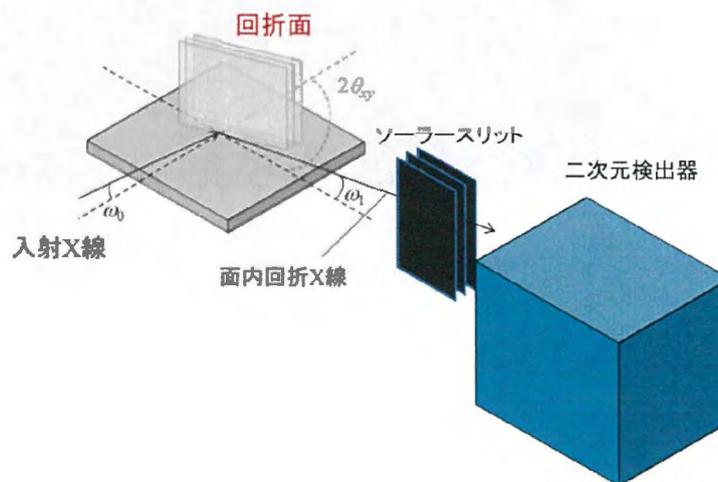


図 2-12 二次元スキャン測定の概略図.

### 2-3 実験装置

薄膜の作製と X 線回折法による薄膜の評価は、多軸 X 線回折装置と二次元検出器 PILATUS に加えて、我々が新たに開発した X 線回折実験用の真空蒸着装置を用いておこなった。本研究で用いた実験装置の写真を図 2-13 に示す。これらを組み合わせることによって、真空蒸着中のリアルタイム X 線回折測定が可能である。さらに薄膜の作製から回折実験までを一貫して真空に保つことで、大気曝露による酸素や水の影響を除いた結晶構造の評価が可能となった。なお、本実験はすべて SPring-8 BL19B2 または BL46XU でおこなった。以下では、使用する X 線の詳しい光学系について説明した後に蒸着装置の説明をおこなう。

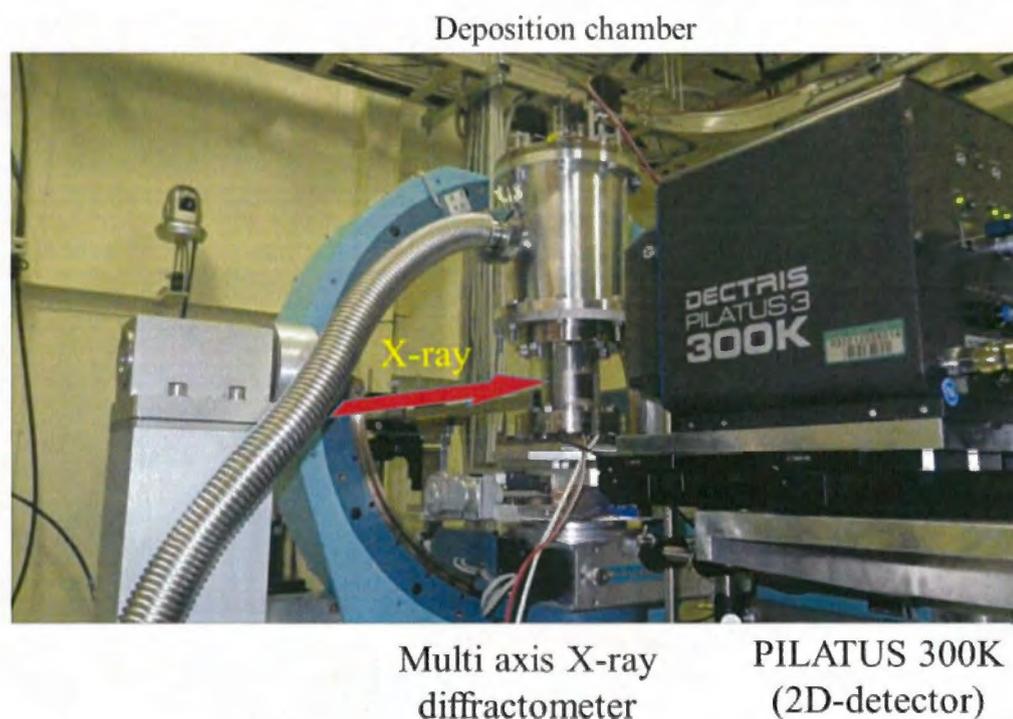


図 2-13 多軸 X 線回折装置に設置された二次元検出器と真空蒸着装置の写真。

### 2-3-1 放射光を用いた X 線回折測定

ここでは、放射光を用いた X 線回折測定に必要となる光を作り出す過程と薄膜からの回折 X 線を得るために用いた多軸回折装置について簡単に述べていく。

光源から発生した放射光を、実験目的に適したビームに加工して試料までビームを導くシステムを一般にビームラインとよぶ。ビームラインには集光素子や分光素子などの光学素子が組み込まれており、これらを駆使することによって実験用途に合った光に加工する。図 2-14 にその一例を示す。ビームラインは光の減衰や光学素子への不純物付着を防ぐために高真空状態が保たれている。本研究で使用した放射光 X 線は、上流ハッチにおいて Si(111) 二結晶分光器によって単色化されており、ミラーによって高調波が除去されている。さらにこのミラーにより縦方向に集光された単色ビームが実験ハッチで取り出される。

X 線回折装置には HUBER 社の多軸 X 線回折装置を使用した(図 2-15 参照)。SPring-8 の BL19B2 および BL46XU に設置されている多軸回折計は、主要な回折面方位軸と回折 X 線方位軸に加えて二軸の試料方位制御軸を持つ。試料台は試料高さ  $z$  を制御する  $z$  軸を有する。さらに、面内二方向の位置を制御する  $xy$  ステージもしくは傾きを制御する二軸スイベルステージを備えておりこの二種類のステージは実験目的に応じて使い分けている。また、高精度の位置・角度制御が可能となっているため有機薄膜に限らず、さまざまな試料形状や実験にも対応することができる装置構成となっている。本研究では、この試料台の上に真空蒸着チャンバーを固定して実験をおこなっている

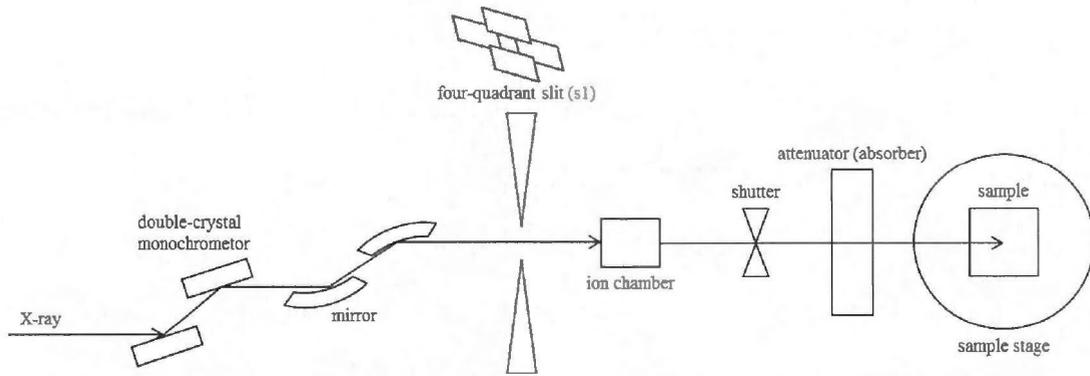


図 2-14 本実験でおこなった放射光ビームライン光学系の概略図.

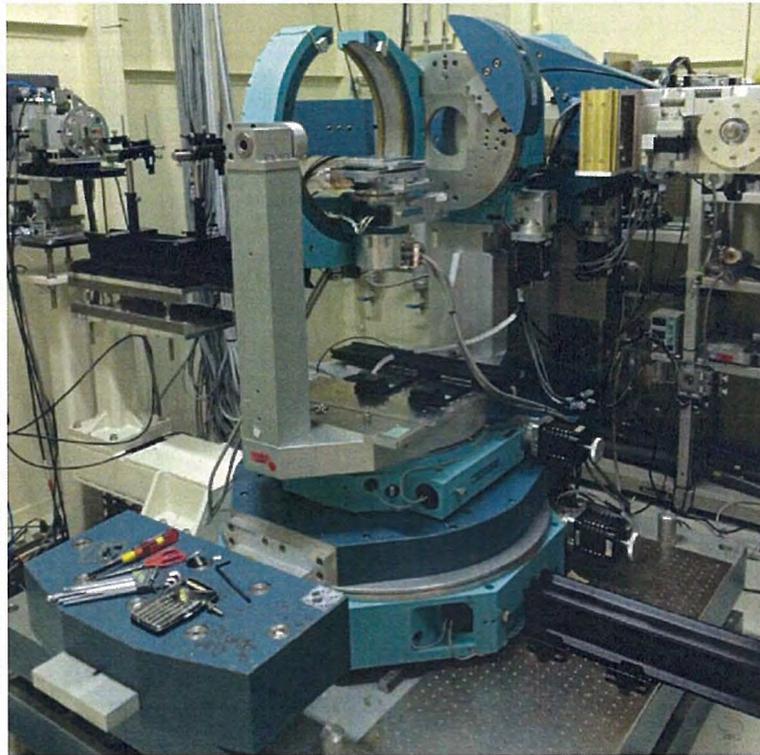


図 2-15 HUBER 社の多軸 X 線回折装置.

### 2-3-2 リアルタイム X 線回折用の真空蒸着装置

図 2-16 にリアルタイム X 線回折実験用に開発した真空蒸着装置の概略図を示す。蒸着装置は大別すると蒸着機構を搭載した蒸着セル部分、回折測定のために X 線を透過させる Be 窓部分、基板を設置させる基板ステージ部分から構成されている。この装置の最大の特徴は、蒸着装置の上部に二つのクヌーセンセルが配置されており、装置下部でおこなう回折実験の妨げにならないように上から下側に有機分子を蒸発させている点である。真空チャンバー内はスクロールポンプとターボ分子ポンプの排気によって通常は  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa 程度の高真空状態に保たれている。この蒸着装置は、蒸着セル部分本体の材料に軽金属の Al を採用しており、装置全体で 15 kg 以下に抑えている。さらにこの蒸着装置は、全高が 40 cm 以下で構成されており軽量・小型という特徴を備えている。そのために、この蒸着装置は搬送や設置が容易におこなえるだけでなく、耐荷重が小さい市販のゴニオメーターに設置が可能である。以下では、各部分ごとの詳細な特徴を述べていく。

#### (1) 蒸着セル部分

図 2-17 にるつぼ内の概要と加熱セルの外観図を示す。るつぼの材料には石英を用いており、るつぼを加熱するために加熱セル内にはタングステンヒーターがまかれている。るつぼの底に K タイプ熱電対を配置しており、るつぼの温度をモニターしている。また膜厚はシャッターで制御しており、各蒸着るつぼにサブシャッターと基板付近にメインシャッターの合計三つを設けている。シャッターの開閉は測定ハッチの外から操作可能である。膜厚と蒸着速度のモニタリングは、るつぼごとに設置した二つの水晶振動子膜厚計を用いている。これらの仕組みによって、最大二つの有機材料を同時に蒸着することが可能となっている。

#### (2) Be 窓部分

Be 窓部分は ICF114 フランジのサイズをベースとしている。材料は SUS-304 を用いている。Be 窓部分には高真空状態を保ちながら入射・回折 X 線を取り出せるように入射側と出

射側に Be 窓を設けている。図 2-16 中に X 線を入射する部分の断面図(A-A')を示す。この Be 窓は縦幅 0.1 mm で横幅 5 mm の X 線が入射して面内方向 40°,基板法線方向 35°の範囲の X 線が透過できるように設計している。

### (3) 基板ステージ部分

基板を配置するサンプルステージには、基板の加熱用のタングステンヒーターと K タイプの熱電対用の端子、電界効果トランジスタ計測用に電流導入端子(ソース、ドレイン、ゲート用)が搭載されている。これにより、蒸着中における基板加熱と電流-電圧の計測が可能となっている。基板を配置する部分の材料には銅を用いており、銅板を通じてゲート電圧の印加が可能である。基板ステージ部分は ICF114 フランジのサイズをベースとしており、材料は SUS-304 を用いている。また、蒸着チャンバーと銅板を絶縁するためにアルミナ板を間に挟んでいる。なお、基板加熱、電界効果トランジスタ測定、シャッターの開閉と同様に測定ハッチの外から操作可能である。

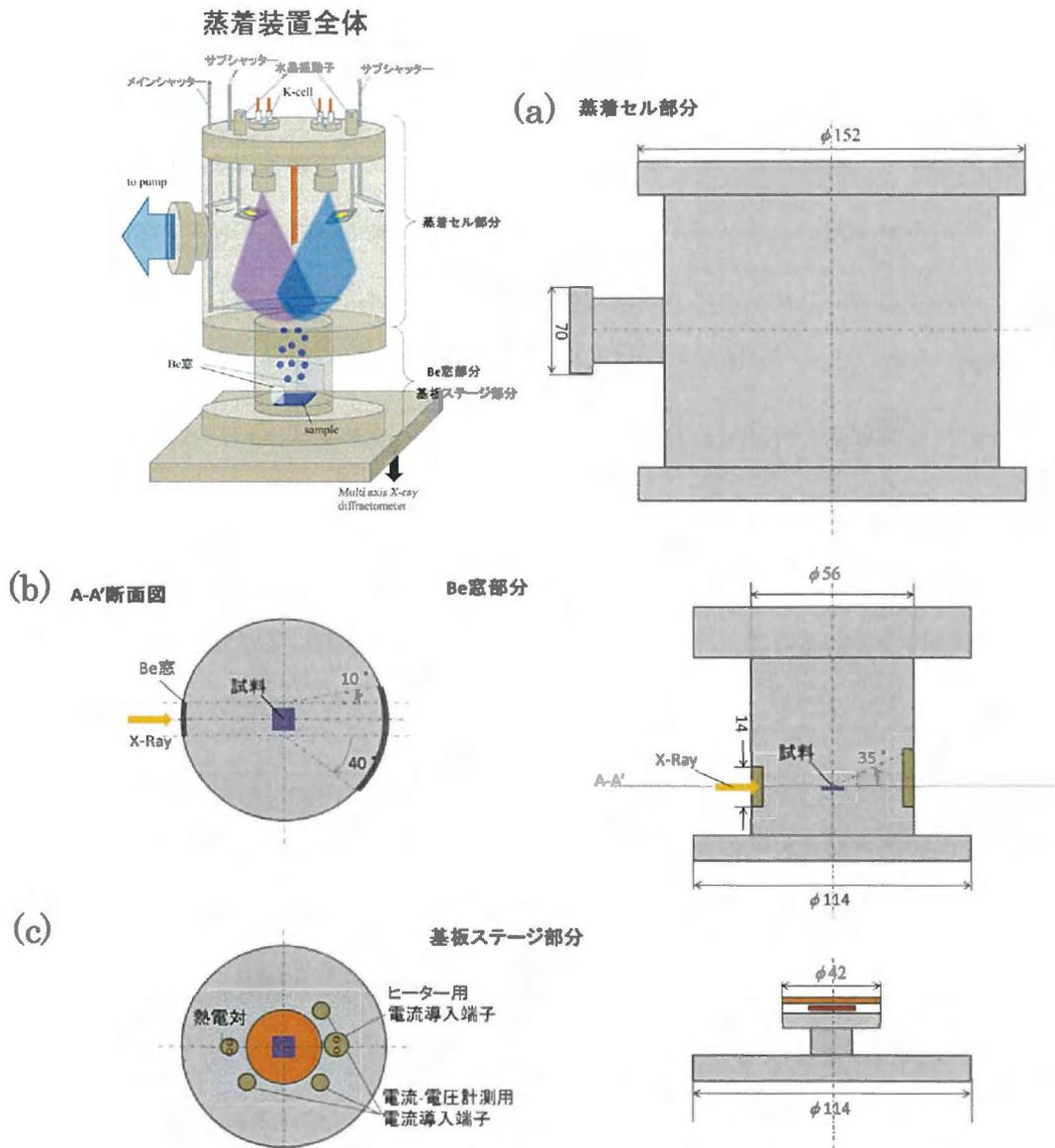


図 2-16 開発した真空蒸着装置の構成

(a) 蒸着セル部分 (b) Be 窓部分 (c) 基板ステージ部分



図 2-17 加熱セルの外観図.

### 2-3-3 X線検出器<sup>11-12</sup>

従来、有機薄膜のX線回折測定には検出器の角度を変えながら散乱強度を順次記録する方法が主流であり、検出器にはシンチレーションカウンターに代表される点検出器が用いられていた。点検出器によるスキャン測定は、高角度分解能であるため精度の高いX線強度測定が可能である。したがって、点検出器は精密な結晶構造解析に適しており分野を問わず広く用いられている。しかし、点検出器では受光素子全体で散乱されたX線を受感しているため位置分解能を持っていない。そのために、広い波数範囲にわたる散乱強度分布を測定するには、方位角度を順次走査しながら測定する必要がある。その結果、測定に長時間を有してしまうという欠点がある。有機薄膜では長時間におよぶX線照射によって試料が損傷する場合があるので、一部の有機材料を除いて点検出器による結晶構造解析が困難とされていた<sup>13</sup>。

一方、二次元検出器を用いた露光測定は広い波数範囲におよぶX線強度分布を一度に測定することが可能である。そのため、点検出器と比べて測定時間を大幅に短縮することができる。この特徴を活かすことで対称性の低い有機薄膜でも結晶配向性や単位格子の推定が可能となるだけでなく、リアルタイム観察のような時分割測定が可能となった。表2-2に有機薄膜のX線回折測定に用いられている代表的な検出器の特徴をまとめた。

このような特徴をふまえて、本研究では検出器として二次元検出器の一種である Pixel Apparatus for the SLS:PILATUS を用いた。PILATUSはスイスのパウル・シューラー研究所(PSI)にある Swiss Light Source (SLS)で開発された、現在もっとも完成度の高いパルス計数型の二次元検出器である<sup>14</sup>。PILATUSはCCDやイメージングプレート(IP)のような他の二次元検出器と比較して、①暗電流や読み出しノイズによるバックグラウンドが生じない ②1光子から6桁以上のX線光子数のダイナミックレンジが得られる ③ピクセルごとにX線光子数がデジタル化されるために読み出し時間が3ミリ秒程度でおこなえるなどの特徴を持つ。これらの特徴を利用してPILATUSは、有機薄膜だけでなく金属材料など他の研究分野

でも広く用いられている。今回の測定では図 2-18 に示すような、受光面積 83.8 mm×33.5 mm のモジュールを垂直方向に三台重ねた PILATUS 300K とシングルモジュールの PILATUS 100K の二種類を用いた。

表 2-2 有機薄膜の X 線回折測定に用いられている代表的な検出器の特徴。

	種類	利点	欠点
二次元検出器	CCD, IP, PILATUS	広波数領域に及ぶ散乱強度分布測定が短時間で可能。	低角度分解能で定量分析には適切な補正が必要。
点検出器	シンチレーションカウンター	角度分解能が高く定量的な議論が容易。	広波数領域にわたる散乱強度分布の測定に時間が必要

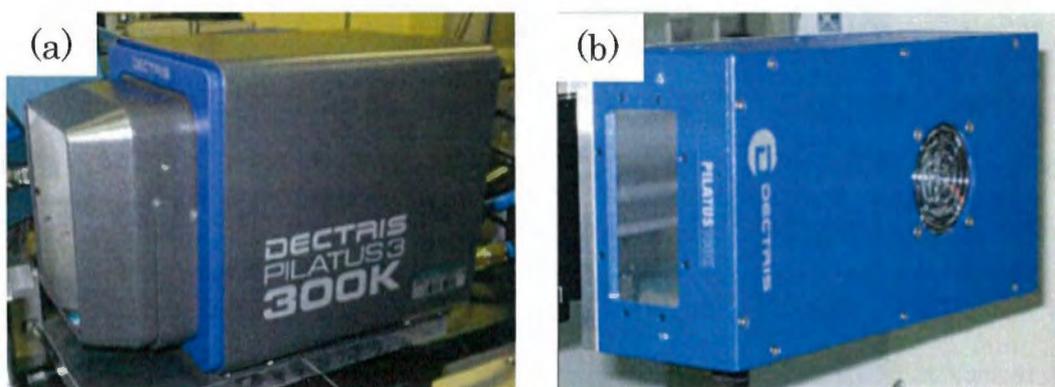


図 2-18 本実験で用いた二次元検出器の写真  
(a)PILATUS300K (b) PILATUS100K

## 2-4 硬 X 線光電子分光(HAXPES)

光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy: PES) は物質の電子状態を直接的に調べる手法である。その中でも硬 X 線を励起光源として用いる硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)が近年注目を浴びている。第 8 章で述べる研究ではこの HAXPES を利用した。ここでは、まず光電子分光の原理や HAXPES の特徴について簡単に説明する。その後、本研究で使用した HAXPES 実験装置について説明する。

### 2-4-1 光電子分光(PES)の原理<sup>15-16</sup>

PES では単色光を物質に照射するときに生じる光電子のエネルギー分布や角度分布を測定することで、物質の電子状態を観測する。図 2-19 に光電子放出過程の模式図を示す。仕事関数 $\phi$ の物質にエネルギー $h\nu$ の光を入射し、発生した光電子の運動エネルギー $E_{kin}$ を測定すると、放出した電子の試料中における結合エネルギー $E_b$ を知ることができる。この現象は次式で表される。

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi \quad (42)$$

PES は励起光に真空紫外光( $h\nu=5\sim 100$  eV)を用いる紫外光電子分光 (ultra-violet photoelectron spectroscopy: UPS) と X 線を用いる X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)に大別できる。実験室で行う UPS では通常希ガス放電管(例 HeI $\alpha$ :  $h\nu=21.22$  eV)を励起光源として用いる。これらの光源が発生する光のエネルギーは XPS に比べ小さいため、UPS では比較的浅い準位の電子しか励起できないが、励起エネルギー幅は 10 meV 程度で XPS に比べて単色性が良い。そのため、UPS は主に物質の価電子帯の電子状態を高エネルギー分解能で測定するのに用いられる。一方、実験室で行う XPS では、通常、ターゲットに電子を衝突させることで発生する特性 X 線(例 AlK $\alpha$ :  $h\nu=1486.6$  eV)を励起光として利用する。励起光の線幅は希ガス放電管に比べて広いが、励起光のエネルギーが大きいため、UPS に比べてより深い電子準位を XPS では測定することができる。AlKa

線のように 1.5 keV 程度の励起エネルギーがあれば大半の元素の内殻準位をカバーすることが出来るので元素分析が可能である。また、内殻準位の束縛エネルギーは各準位でほぼ一定であるが、周囲の原子との化学結合状態によってわずかに変化する。これは異種の原子が結合すると、電荷移動が起きて電子密度が変化して内殻のポテンシャルエネルギーが変化するためである。したがって、XPS により元素分析だけでなく化学結合状態に関する情報も得ることができる。

#### 2-4-2 HAXPES の特徴

HAXPES では従来の XPS に比べて数倍大きいエネルギーを持つ X 線を励起光として用いる。古くは 1970 年代より HAXPES 測定の試みがあったが、励起光のエネルギーが大きくなると光電子放出確率が極端に小さくなるため、当時利用可能な X 線源では強度が不足しまた電子分析器の性能も低かったため、実用的な分析手法としては使い物にならなかった。しかし 1990 年代後半に、第三世代放射光施設の建設とアンジュレータビームラインの出現で高輝度の X 線が利用可能になったことと、高耐圧かつ高エネルギー分解能をもつ電子エネルギー分析器が出現したことにより、実用的なエネルギー分解能とシグナル強度で HAXPES が実施可能となったことが契機になり、近年実用的な分析手法として認知されるようになってきた。

HAXPES も実験室光源による従来の XPS も、測定原理は基本的には同じである。しかし、HAXPES では、励起 X 線のエネルギーが大きい(本研究では  $h\nu=7940.16\text{ eV}$ )ため、発生する光電子の運動エネルギーも実験室光源を用いた XPS に比べて大きくなる。光電子の運動エネルギーが大きくなると固体内で電子が非弾性散乱を受けるまでの距離 (inelastic mean free path: IMFP) が大きくなるので、HAXPES では相対的に検出深さが大きくなる。これが従来の XPS に比べたときの HAXPES の最大の特徴である。図 2-20 に  $\text{SiO}_2$  中の Si の 1s 準位からの光電子が検出される確率と深さとの関係を示す。この図より HAXPES は実験室光源を用いた XPS に比べて数倍の検出深さを持っていることがわかる。

本論文の主題でもあるデバイス研究にとって HAXPES の分析深さの大きさは、従来の表面敏感な XPS では分析が難しかった「埋もれた」界面の分析が可能となるため、大きなメリットとなる。このように、HAXPES はデバイス界面の電子状態を解明する極めて有用な手法であり、実際、無機デバイス研究で HAXPES の適応例がすでに数多く発表されている。しかしながら有機半導体及びその電子デバイスに導入された研究はまだ例が少ない。2013年に吉田らは HAXPES 測定を用いてバルクヘテロ接合界面に生じている界面の電気二重層について調べていることに成功しており、本格的な有機薄膜への適用が検討され始めている<sup>17</sup>。第7章では、この特徴を活かして「埋もれた」界面である有機-電極界面や有機薄膜の電子状態評価をおこなった。

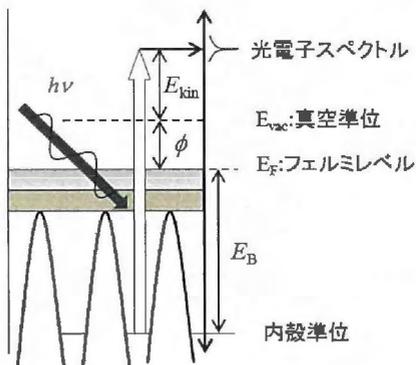


図 2-19 光電子放出過程.

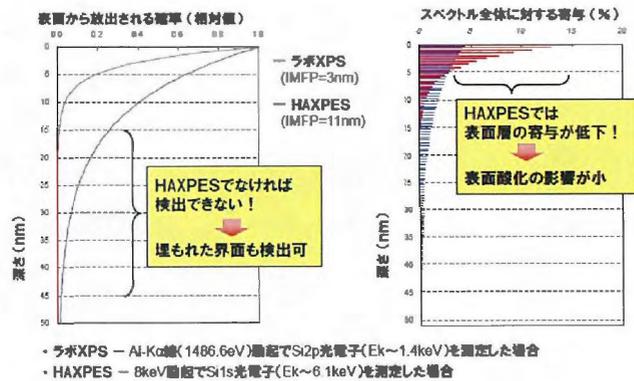


図 2-20 SiO<sub>2</sub> 中の Si の 1s 準位からの光電子が検出される確率と深さとの関係。(SPring-8 産業利用推進 HP 室からの引用)

### 2-4-3 実験装置

HAXPES 実験は SPring-8 BL46XU の第二ハッチに設置される HAXPES 装置を用いておこなった。アンジュレーターより発生した準白色光は二結晶分光器（結晶面：Si(111)）とその下流に位置するチャンネルカット分光器（同：Si(444)）により単色化され二枚の横集光ミラーと測定室直前に設置される縦集光ミラーにより集光されたのち測定室に導入される。

図 2-21 で示したように、実験装置は、測定室と試料導入室の二つ真空室から成る。測定室には VG Scienta 社製電子エネルギー分析器 R4000-10 keV が装備されている。R4000-10 keV は静電半球型電子エネルギー分析器で 10 keV までの光電子を測定することができる。本分析器はレンズ部、分析部、検出部からなる。試料から放出された光電子は、まずレンズ部で集束・減速され、分析部入口のスリットを通過する。スリットを通過した光電子は分析部において設定パスエネルギー付近のものが選別され検出部に到達する。検出部はいわゆる二次元検出タイプで、マイクロチャンネルプレート（MCP）の表面に到達した光電子はそれぞれ電子増倍され、増倍された電子が加速されて後方の蛍光板に入射し蛍光版を発光させる。その発光スポットが真空外に設置された CCD カメラにより撮像されることにより光電子が検出される。

試料導入は、専用試料ホルダーに試料を取り付け、これを試料導入室のパルスモータ駆動四軸( $x, y, z, \theta$ )マニピュレータに装着することによりおこなう。特に今回は試料に電圧を印加するので、図 2-22 に示した電圧印加専用の試料ホルダーを用いた。試料ホルダーの先端部には六角錐台状の試料取付け部があり、六面ある取付け部の各面に試料を取り付けることができる。電圧印加専用ホルダーでは六面あるうちの五面の試料に電圧印加をすることができる。試料ホルダーに取り付けた測定試料は試料導入室で所定の真空度になるまで真空引きがおこなわれたあと、測定室と挿入室を隔てるゲートバルブを開け、測定室へと導入される。六角錐の傾斜角度が  $10^\circ$  であるので、励起 X 線の入射角は  $10^\circ$  で固定であるが、光電子の出射角はマニピュレータの  $\theta$  軸を回転することにより変更することができる。

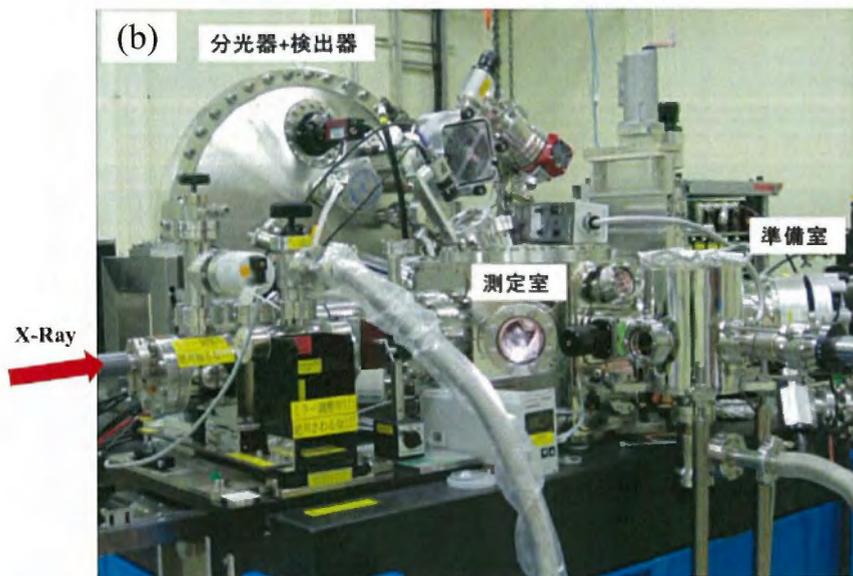
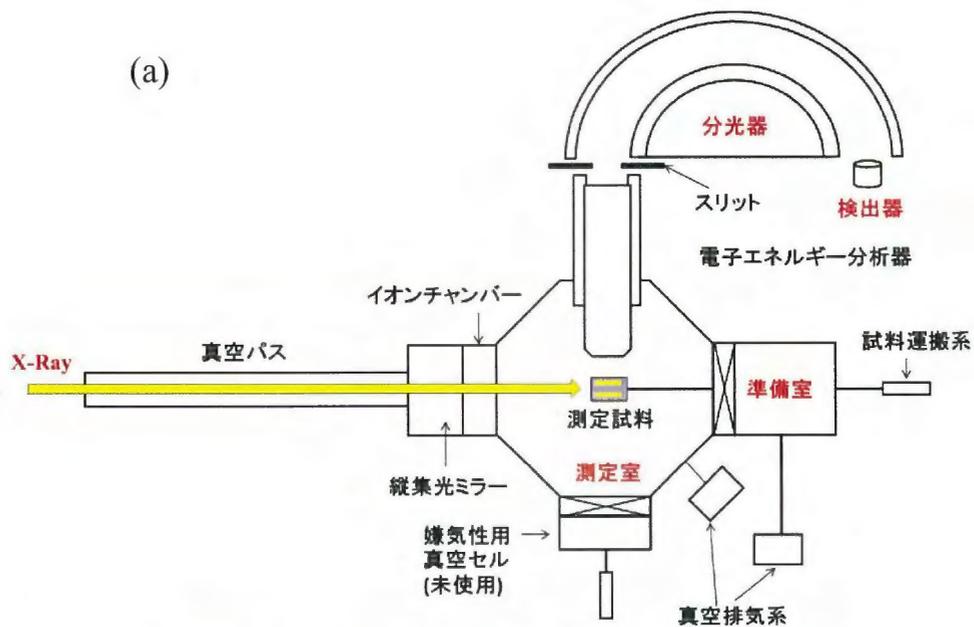


図 2-21 SPring-8 BL46XU の第二ハッチに設置されている HAXPES 装置。

(a) 概略図 (b) 写真

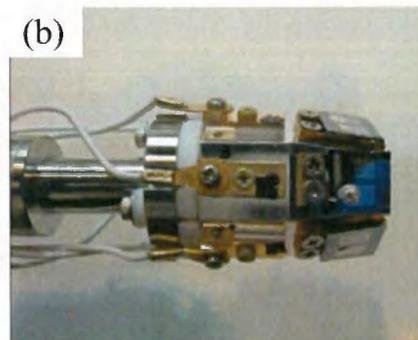


図 2-22 電圧印加専用の試料ホルダー。

(a) 全体図 (b) 先端部分の写真

## 2-5 原子間力顕微鏡<sup>18</sup>

走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)は微小な探針を試料表面に近付けてプローブと試料間に作用する物理量を検出し、微小領域の表面形状や物性分析をおこなう顕微鏡である。作製した真空蒸着膜の表面形状の観察に、SPM の一種である原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)を用いた。AFM は探針と試料表面の間に働く原子間力の変化を検出する顕微鏡である。本研究では、先端に探針を持ったカンチレバーを共振させた状態で、レバーの振動振幅が一定になるように探針・試料間の距離を制御しながら表面形状を測定する DFM(Dynamic Force Mode)を用いた。この DFM は AFM 観察モードのひとつで、探針・試料間のコンタクトによって試料の損傷が発生する生体物質などの有機物に用いられている。

図 2-22 に DFM の動作概略図を示す。振動振幅は探針と試料間距離に敏感であり、探針が試料に触れ始めるとレバーの運動エネルギーは試料側に散逸して振動振幅が小さくなる。この振動振幅が一定となるように探針と試料間距離  $z$  をフィードバック制御しながら、水平方向の  $x, y$  に走査させる。薄膜を配置する試料台には圧電体が用いられており、 $x, y, z$  の三軸方向に高い精度で動くことが可能である。試料表面の凹凸によって上下する動きを光てこ方式と呼ばれる変異検出方法で拡大し、探針の動きを蓄積して可視化する。光てこ方式は探針の動きを拡大するために、上下左右四分割された光センサーで検出される。このセンサーは照射強度に比例した電流が流れるダイオードを四つ並べたもので、センサーに入る光の強度差によってカンチレバーの平衡位置からの上下方向へのずれを測定する。図 2-23 に本研究で用いた AFM 装置の写真を示す。AFM 装置には SII 社製の SPA-400 を用いた。なお AFM による表面形状の観察は、すべて成膜後に蒸着チャンバーから取出して大気中で測定している。

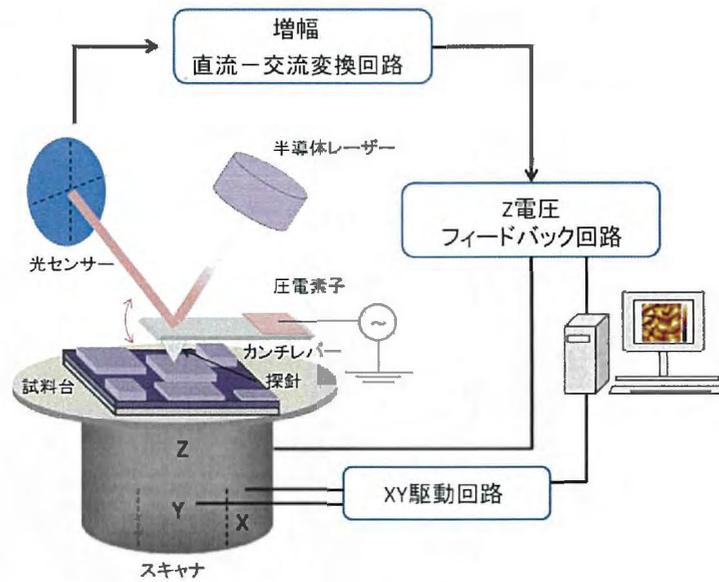


図 2-22 DFM の動作概略図.



図 2-23 本研究で用いた AFM 装置の SPA-400.

## 2-6 有機薄膜トランジスタの作製

本論文の第 6~8 章には、OTFT を作製し電流-電圧特性を計測した結果を記述する。ここでは、TFT 動作原理について説明する。有機 TFT の動作原理は無機 TFT と同様に理解されている。まず、ドレイン電極に電圧  $V_{ds}$  を印加する。このとき、薄膜中に存在する微量のキャリアが電流として流れる場合があるが、基本的に有機半導体は絶縁体であるために電流が流れない。しかしゲート電極に電圧  $V_{gs}$  を印加していくと、ソース電極から有機半導体層にキャリアが注入、蓄積されて電流が流れるようになる。

本研究では、トップコンタクト型とボトムコンタクト型の OTFT を作製した。トップコンタクト型とボトムコンタクト型のデバイス構造を図 2-24 に示す。OTFT には、基板として熱酸化  $\text{SiO}_2$  膜付き  $\text{Si}(100)$  を用いた。P ドープシリコンをゲート電極として、熱酸化  $\text{SiO}_2$  膜を絶縁膜として用いている。 $\text{SiO}_2$  の膜厚は約 300 nm である。

トップコンタクト型の OTFT 作製条件は以下のとおりである。Si ウエハーを切り出し、基板洗浄をせず有機薄膜を蒸着した。有機薄膜の蒸着条件は真空度  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa, 基板温度  $25^\circ\text{C}$ , 蒸着速度 0.005 nm/s, 膜厚 50 nm とした。有機薄膜作製後、大気中を經由してソース・ドレイン電極を作製した。電極材料にはすべて金を用いており、金属マスクを通じて電極を作製した。電極は真空蒸着法を用いて作製した。電極の作製条件は、 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 基板温度  $25^\circ\text{C}$ , 蒸着速度 0.1 nm/s, 膜厚 50 nm とした。電極作製後、いったん大気中に取り出してから電流-電圧測定装置と電極を銀ペーストでコンタクトした。最後に真空中で電流-電圧特性を評価した。

第 6 章ではボトムコンタクト型の OTFT を作製した結果を記述した。OTFT の作製過程は以下のとおりである。まず Si ウエハーを切り出し、基板洗浄をせずソース・ドレイン電極を真空蒸着で作製した。電極の材料と作製条件はトップコンタクトと同様である。その後、いったん大気中を經由して有機薄膜を作製した。蒸着条件はトップコンタクトと同様である。このとき電流-電圧測定は蒸着後にそのまま真空中もしくは蒸着と同時に行った。

電流-電圧測定後に電界効果移動度を算出した。移動度の計算は以下の式を用いた。

$$\mu = \frac{2LI_{DS}}{WC_{OX}(V_G - V_{th})^2} \quad (43)$$

ここで  $I_{DS}$  はソース・ドレイン間の電流、 $V_G$  はゲート電圧、 $V_{th}$  はしきい電圧、 $L$  はチャンネル長、 $W$  はチャンネル幅、 $C_{ox}$  は絶縁膜の静電容量を示す。得られた伝達特性からしきい値電圧を求め、出力特性の飽和領域における電流値を用いて算出した。トップコンタクト型とボトムコンタクト型 OTFT のチャンネル長、チャンネル幅を表 2-3 に示す。電流-電圧測定装置には Keithley 2400 および Keithley 6517A, または Agilent-B1500A を用いた。

表 2-3 本研究で作製した OTFT のチャンネル長、チャンネル幅の寸法。

	$L$ [ $\mu\text{m}$ ]	$W$ [mm]
トップコンタクト型OTFT	20~50 $\mu\text{m}$	5 mm
ボトムコンタクト型OTFT	1000 $\mu\text{m}$	1 mm

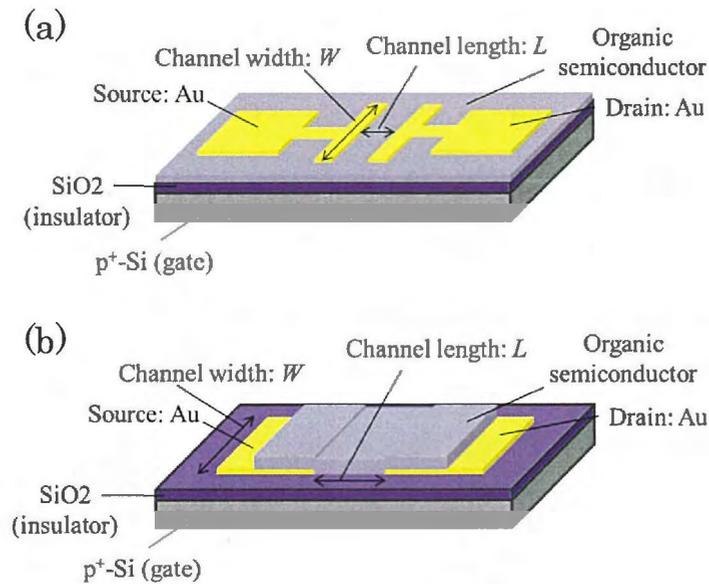


図 2-24 作製した OTFTs のデバイス構造。

(a)トップコンタクト型 (b)ボトムコンタクト型

## 参考文献

- <sup>1</sup> 桜井 敏雄, X 線結晶解析の手引き. 裳華房, (1983).
- <sup>2</sup> 菊田 惺志, X 線散乱と放射光科学 基礎編. 東京大学出版会, (2011).
- <sup>3</sup> 大橋 裕二, X 線結晶構造解析. 裳華房, (2005).
- <sup>4</sup> E. Prince, *International Tables for Crystallography Vol. C*. pp 565, 578. Springer, (2004).
- <sup>5</sup> M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH, (2006).
- <sup>6</sup> 表 和彦, 稲葉 克彦, *ぶんせき* **11**, 623 (2002).
- <sup>7</sup> 表 和彦, *ぶんせき* **1**, 2 (2006).
- <sup>8</sup> W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys* **50**, 6927 (1979).
- <sup>9</sup> B. J. Factor, T. P. Russel and M. F. Toney, *Macromolecules* **26**, 2847 (1993).
- <sup>10</sup> O. V. Konovalov and A. A. Vorobiew, *J. Appl. Cryst.* **46**, 270 (2013).
- <sup>11</sup> 雨宮 慶幸, 伊藤 和輝, *日本結晶学会誌*. **45**, 163 (2003).
- <sup>12</sup> 小林 信太郎, 稲葉 克彦, *リガクジャーナル* **42**, 9 (2011)
- <sup>13</sup> A. Neuhold, J. Novák, H. G. Flesch, A. Moser, T. Djuric, L. Grodd, S. Grigorian, U. Pietsch and R. Rasel, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. **284**, 64 (2011).
- <sup>14</sup> H. Toyokawa, M. Suzuki, C. Brönnimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, G. Hülsen and P. Kraft, *AIP Conf. Proc.* **879**, 1141 (2007).
- <sup>15</sup> 細貝 拓也, 博士論文. 千葉大学. (2008)
- <sup>16</sup> 日本表面科学会, X 線光電子分光法. 丸善出版 (1998).
- <sup>17</sup> 吉田 弘幸, *SPring-8 利用実験課題報告書*, (2013).
- <sup>18</sup> エスアイアイ・ナノテクノロジー, *SPM (走査型プローブ顕微鏡)ユーザースクールテキスト Ver.2*. (2007).

### 第3章 ペンタセンの薄膜成長に及ぼす基板温度の効果

#### 3-1 はじめに

本章では真空蒸着中に X 線回折測定が可能な装置を開発に取り組み、さまざまな基礎物性が調べられている代表的な有機半導体材料であるペンタセン(PEN)蒸着膜の成長過程を観察した。PEN の分子構造を図 3-1 に示す。PEN 蒸着膜は、結晶化度が高い一軸配向性の多結晶薄膜を形成することが知られている<sup>1</sup>。また PEN 蒸着膜は成膜初期に薄膜相とよばれる結晶相が優先的に出現し、膜厚の増加につれてバルク相とよばれる別の結晶相が出現する<sup>2-5</sup>。図 3-2 に薄膜相とバルク相の結晶構造モデルを示す。このような結晶多形の混在は有機デバイスにおいて電荷が散乱される原因の一つとされている<sup>6</sup>。そのため、結晶多形が発生する機構を明らかにし多形の成長を制御することが重要である。PEN 薄膜についてはリアルタイム X 線反射率測定や低エネルギー光電子顕微鏡などによって薄膜の形成過程の研究が報告されてきているが<sup>7-9</sup>、薄膜相からバルク相へと変化していく素過程については調べられていない。そこで本研究では真空蒸着中に X 線回折測定が可能な装置を開発し、PEN の薄膜成長が薄膜相からバルク相へと変化していく過程をリアルタイムで評価した。さらに蒸着する基板温度を 75°C に変化させて、室温(25°C)で成膜した場合と比較することで PEN 薄膜の成長過程に及ぼす基板温度の効果調べた。

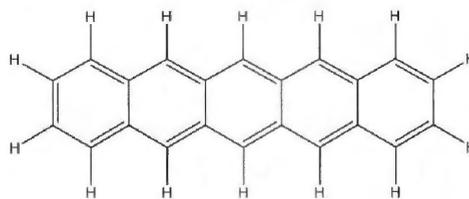


図 3-1 PEN の分子構造。

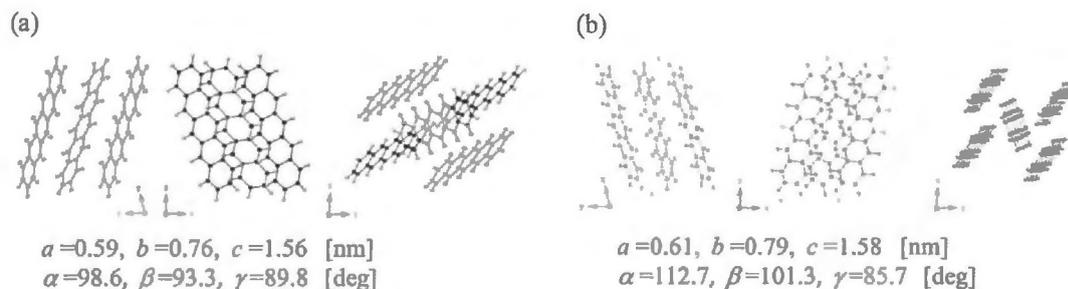


図 3-2 PEN の(a)薄膜相と(b)バルク相.

### 3-2 実験条件

#### (1) 真空蒸着条件

PEN はシグマアルドリッチ社製の 3 回精製した試料を使用した。基板として自然酸化膜付き Si (100)ウエハーを用いた。蒸着条件は真空度  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 基板温度  $25^\circ\text{C}$  と  $75^\circ\text{C}$  とし、蒸着速度  $0.005$  nm/s とした。基板温度は蒸着分子の再蒸発、拡散や基板への吸着に関与する重要な制御パラメーターのひとつである。過去に角館らは、基板温度によって PEN バルク相が出現する膜厚が変化することを明らかにした<sup>1</sup>。本研究ではこの経験をふまえ、今回は基板温度を制御パラメーターとして採用した。また蒸着中は水晶振動子膜厚計による膜厚のモニタリングをおこなっており、最終膜厚は  $50$  nm とした。この膜厚は X 線反射率測定の結果を参考に補正をおこなって決定した。

#### (2) X 線回折測定条件

2D-GIXD 測定に使用した X 線のエネルギーは  $12.40$  keV である。X 線は基板表面に対して  $0.12^\circ$  で入射しており、回折された X 線はスリット等を介さずそのまま二次元検出器に記録された。本測定のカメラ長の較正值は、 $181$  mm であった。リアルタイム 2D-GIXD 測定は、二次元検出器を固定した状態で積算露光を  $30$  秒ごとに  $150$  回おこなった。実験はすべて SPring-8 のビームライン BL19B2 にておこなった。

### 3-3 実験結果

#### 3-3-1 リアルタイム 2D-GIXD 測定結果

図 3-1(a)に基板温度 25°C における PEN 蒸着中のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。膜厚はそれぞれ 1 nm, 5 nm, 15 nm, 50 nm である。縦軸は試料面法線方向の散乱角  $2\theta_z$  を示し、横軸には試料面内方向の散乱角  $2\theta_{xy}$  を表している。得られた 2D-GIXD パターンは基板からのバックグラウンドを差し引いて示している。蒸着が始まると、PEN 分子が基板に吸着することで  $2\theta_z$  軸上の強度に変化が現れた。さらに膜厚 5 nm になると、 $2\theta_z$  軸上にスポット状の極大があらわれた。このスポット状の極大は回折ではなく、表面のラフネスを反映した散漫散乱である<sup>10</sup>。この散漫散乱強度は結晶構造も反映しており、一軸に配向する PEN 薄膜では強い回折強度を示す  $00L$  近傍で強く表れる。本研究では、これ以降  $2\theta_z$  軸上にあらわれるスポット状の散漫散乱を便宜上  $00L_{ds}$  と表記する。また  $2\theta_{xy}$  軸上に着目すると、 $2\theta_z$  軸に幅を持った三つの回折が観察された。角館ら、Stefan らによる報告を参照すると、これらの回折はそれぞれ PEN 薄膜相の  $(\pm 1 \pm 1L)$ ,  $(0 \pm 1L)$ ,  $(\pm 1 \pm 2L)$  回折であることがわかった<sup>1,4,5,11</sup>。膜厚が 15 nm に増加すると、これら薄膜相の回折は次第にスポット状の回折へ変化した。膜厚 50 nm になると、薄膜相の回折がさらに明瞭になり  $2\theta_{xy}=19^\circ$  付近には新たに  $(\pm 20L)$  回折が出現した。代表的な回折についてはミラー指数を図中に明示した。さらに得られたリアルタイム 2D-GIXD パターンから薄膜相の  $(-110)$ ,  $(110)$ ,  $(1-10)$  回折のラインプロファイル(図 3-4(a)参照)を作成した。図 3-1(a)中の赤枠部分で示した部分を抽出しており、縦軸は  $2\theta_{xy}$  方向に積算した強度、横軸は  $2\theta_z$  を表している。なお  $(-110)$  回折については、ガウス関数を用いたピークフィッティングによって膜厚ごとの半値幅を算出した。この結果、膜厚 15 nm では半値幅  $0.26^\circ$  の回折ピークが観察され、膜厚 50 nm になると半値幅は  $0.16^\circ$  に減少していることがわかった。これは膜厚が増加することで結晶が成長し、試料面法線方向への積層数  $N$  が増大していることを示している。さらに図 3-1(a)中の黄破線部に着目すると、PEN バルク相に由来する回折が新たに観察された。このとき  $2\theta_z$  軸上から  $8^\circ$  傾いた箇所

にバルク相に由来する散漫散乱  $00L_{dsB}$  が出現していた。このような  $8^\circ$  傾いたバルク相は Yang や Moser らによっても指摘されているが、その詳しい形成機構は明らかにされていない<sup>12,13</sup>。

図 3-1(b) に基板温度  $75^\circ\text{C}$  における PEN 蒸着中リアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。平均膜厚はそれぞれ 1 nm, 5 nm, 15 nm, 50 nm である。蒸着が始まると薄膜相の回折パターンが観察された。 $25^\circ\text{C}$  成膜の場合と同様に薄膜相の (-110), (110), (1-10) 回折のラインプロファイル(図 3-4(a) 参照)を作成し、(-110) 回折についてガウス関数によるピークフィッティングをおこなった。その結果、膜厚 15 nm の場合では半値幅  $0.28^\circ$  の回折ピークが観察された。さらに膜厚が増加すると半値幅は  $0.11^\circ$  まで減少していた。また図 3-1(b) 中の黄破線部では PEN バルク相が観察された。このとき  $2\theta_z$  軸上の散漫散乱に着目すると、 $25^\circ\text{C}$  では  $2\theta_z$  軸上から  $8^\circ$  傾いて出現していたバルク相が  $75^\circ\text{C}$  では  $2\theta_z$  軸上に出現していた。これらの結果より、基板温度によってバルク相の形成過程に違いが現れていることが明らかとなった。

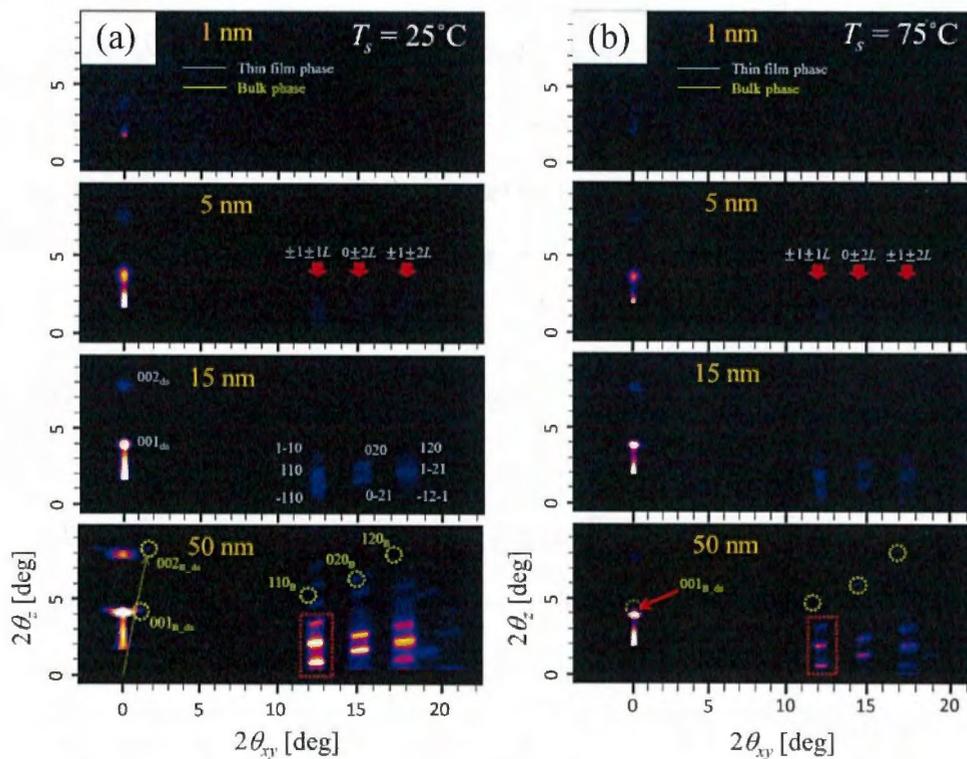


図 3-3 基板温度(a)  $25^\circ\text{C}$  と(b)  $75^\circ\text{C}$  における PEN 蒸着中のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果。

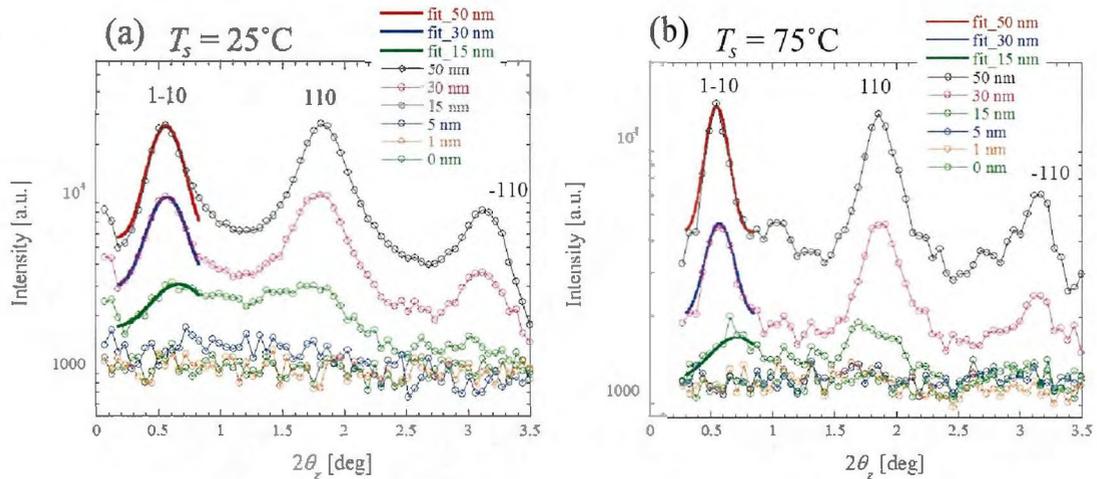


図 3-4 PEN 薄膜相の(-110), (110), (1-10)回折のラインプロファイル。  
(a)25°C. (b)75°C.

### 3-3-2 薄膜作製後の $2\theta/\theta$ 測定とロッキングカーブ測定

成膜後、真空状態に保持したまま  $2\theta/\theta$  測定をおこなった。ここでは強度測定に用いる二次元検出器の受光素子をおよそ 1 ピクセルに固定して、走査測定をおこなっている。図 3-5 に各温度の  $2\theta/\theta$  測定結果を示す。このグラフの横軸は散乱ベクトルの試料面法線成分を示している。75°C ではバルク相と薄膜相の回折ピークが観察されているが、25°C では薄膜相のみの回折パターンが観察された。さらに、図 3-6 にそれぞれの基板温度における(a)薄膜相と(b)バルク相のロッキングカーブ測定結果を示す。このとき配向のばらつきを調べるためにガウス関数によるピークフィッティングをおこなったところ、半値幅は 25, 75°C でそれぞれ 0.012, 0.018°であった。バルク相のロッキングカーブ測定をおこなったところ、基板温度 75°C では半値幅 0.021°の回折ピークが観察された。このことから 75°C は薄膜相とバルク相が図 3-7(a)に示すような試料面法線方向に一軸配向していると考えられる。一方、基板温度 25°C ではバルク相の回折ピークが観察されなかった。これらロッキングカーブ測定や  $2\theta/\theta$  測定とリアルタイム 2D-GIXD 測定との結果をあわせて考えると、基板温度 25°C ではバルク相が薄膜相に対して 8°傾いて結晶化していることが示唆される(図 3-7(b)参照)。

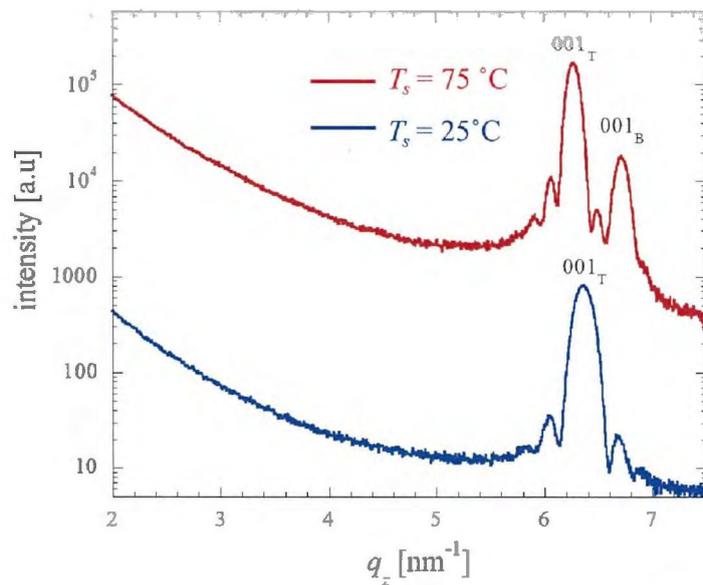


図 3-5 基板温度 25°C と 75°C における  $2\theta/\theta$  測定結果.

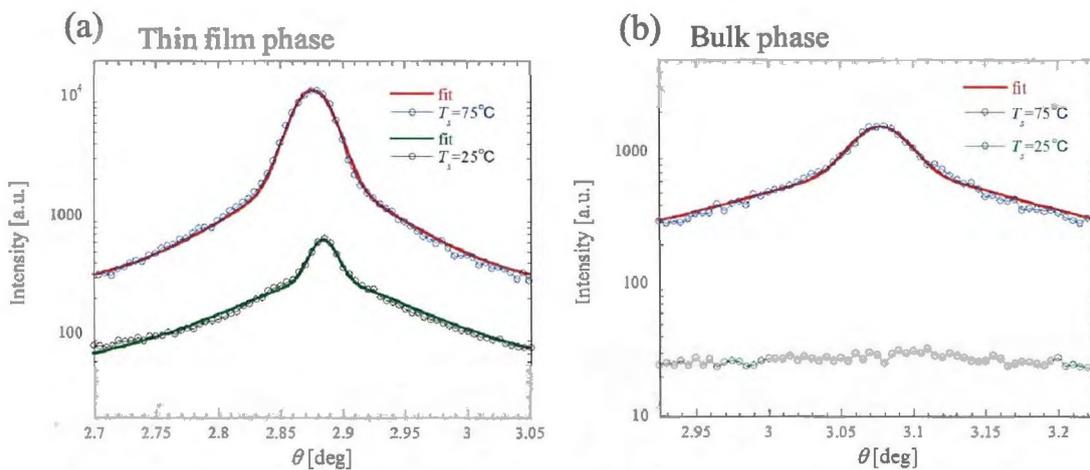


図 3-6 基板温度 25°C と 75°C におけるロックンクカーブ測定の結果.

(a)薄膜相. (b)バルク相.

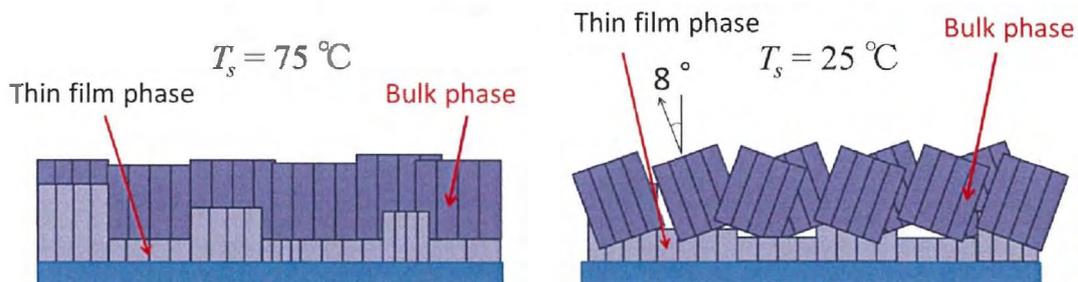


図 3-7 基板温度 25°C と 75°C における PEN 薄膜の成長様式の違い.

(a) 75°C. (b) 25°C.

### 3-3-3 AFM 観察結果

図 3-8(a), (b)に基板温度 25°C で成膜したときの PEN 薄膜の AFM 像を示す。膜厚はそれぞれ(a) 0.3 nm, (b) 50 nm である。ここでは PEN 分子が基板を完全に覆っていないので、平均膜厚で表記している。図 3-8(a)の AFM 像に着目すると、白枠で示したような平均粒径が約 182 nm の PEN 結晶粒が観察された。ここで結晶粒とは、図 3-8 中にそれぞれ白枠で示したような形態で観察されているものを指し、その粒子を円とみなしたときの直径の平均値を平均粒径としている。膜厚が 50 nm になると平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  以下の結晶粒が多数観察された。一方、図 3-8(c), (d)に基板温度 75°C で成膜したときの PEN 薄膜の AFM 像を示す。膜厚はそれぞれ(c) 0.3 nm, (d) 50 nm である。図 3-8(c)の AFM 像に着目すると、膜厚 0.3 nm 基板温度 75°C では 25°C のときと比べ PEN 結晶粒が大きく、平均粒径は 274 nm であった。さらに膜厚が 50 nm になると最大で幅が約 5  $\mu\text{m}$  のテラスを形成していた。図 3-8(b)と(d)の平均自乗粗さ(RMS)を比較すると、25°C 成膜では RMS が 38 nm であったが 75°C では RMS が 8.1 nm となっており、基板温度が高くなることで PEN 薄膜表面がより平坦なことがわかった。

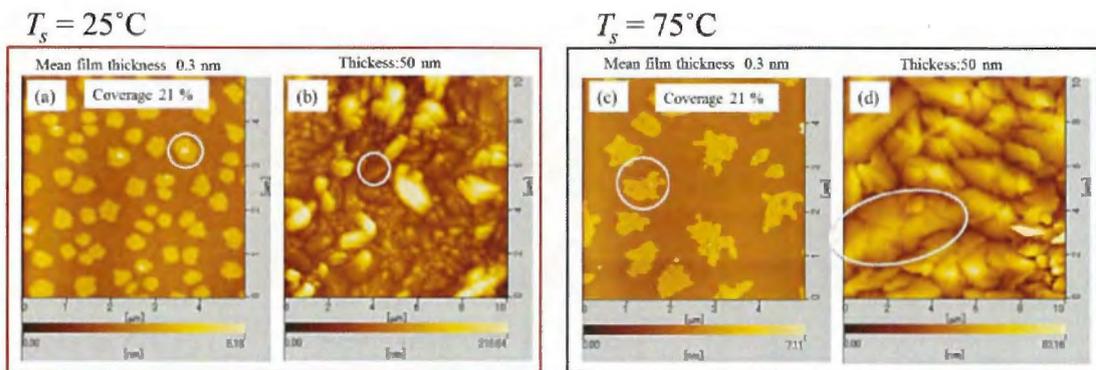


図 3-8 各基板温度における PEN 薄膜の AFM 像.

(a),(c) 0.3 nm. (b),(d) 50 nm.

### 3-4 考察

基板温度 25°C で発生する傾いたバルク相の形成機構について考察する。図 3-9 には、薄膜相の-110 面とバルク相の 1-10 面を 8°傾けて重ね合わせた模式図を示す。図 3-9 に示すように薄膜相-110 面からみた分子軸と 8°傾いたバルク相 1-10 面から見た分子軸との間には、一次元の格子整合がみられることがわかった。ここで下地の結晶と成長膜の面間隔  $d_{\text{sub}}$  および  $d_{\text{film}}$  を用いてミスフィット  $m$  を以下のように定義する。

$$m = \frac{d_{\text{sub}} - d_{\text{film}}}{d_{\text{sub}}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $d_{\text{sub}}$  に PEN 薄膜相-110 面からみた分子軸の長さ(図中の赤矢印部  $d$ :16.2 nm)と  $d_{\text{film}}$  に PEN バルク相 1-10 面から見た分子軸の長さ( $d_{001}$ :15.7 nm に等しい)を代入してミスフィットを算出したところ  $m=3.09\%$  であった。これまでに、有機薄膜とアルカリハライド基板とのミスフィット値が 4% を超える場合でもエピタキシャル成長することを明らかにしている<sup>14</sup>。この事実をふまえると今回の PEN 薄膜で得られたミスフィット値は十分に小さな値であり、エピタキシャル成長に必要な面間隔の整合性をもっていると考えられる。このことから PEN バルク相は薄膜相の側面において 8°傾いた状態でエピタキシャル成長している可能性がある。AFM の結果によると、基板温度 25°C では平均粒径が小さい結晶粒が多く観察され、エピタキシャル成長に必要なステップが多く存在していた。これは基板温度 75°C と比べて基板表面での PEN 分子の拡散や再蒸発の頻度が低くなることで、核形成頻度が高くなり結晶粒径が小さくなったと考えられる。その結果、PEN 分子は優先的にこのステップに取り込まれて傾いたバルク相がエピタキシャルに成長したと説明できる。一方、基板温度 75°C では 25°C と比べて結晶粒径が大きく、表面では最大で 5  $\mu\text{m}$  長さを持ったテラスを形成していた。基板温度 75°C のバルク相は、このテラス上で核形成するために傾いたバルク相が出現しなかったと考えられる。

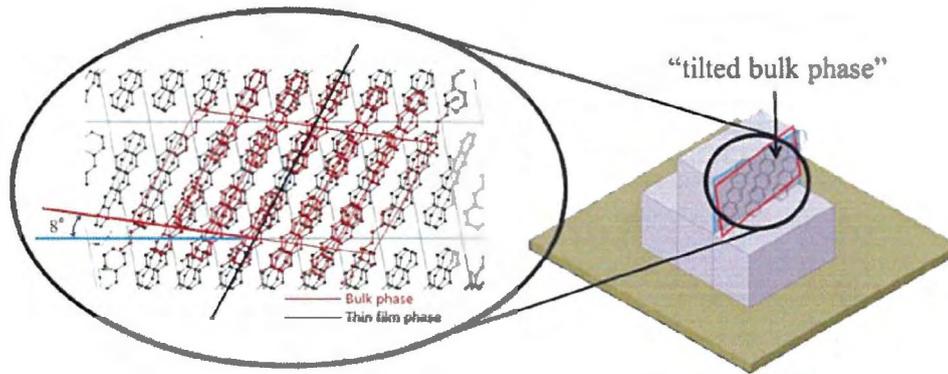


図 3-9 薄膜相の-110 面とバルク相の 1-10 面を 8°傾けて重ね合わせた模式図。

### 3-5 まとめ

本章では真空蒸着中に X 線回折測定が可能な装置を開発に取り組み、開発した装置を用いて代表的な有機半導体材料である PEN 薄膜の形成過程を観察した。また基板温度の違いが PEN 薄膜形成過程や結晶構造に及ぼす効果について調べた。その結果、支配的な成長が膜厚の増加とともに薄膜相からバルク相へと変化していく過程をリアルタイムで観察することに成功した。さらに基板温度 25°C では試料面法線方向から 8°に傾いたバルク相が形成され、75°C では試料面法線方向に配向したバルク相が形成されていることが明らかとなった。8°傾いたバルク相の形成機構を薄膜相の側面でのエピタキシーによって説明し、自然酸化膜 SiO<sub>2</sub> 上に成長する PEN 薄膜の新しい形成機構を提案した。

## 参考文献

- <sup>1</sup> T. Kakudate, Y. Saito, and N. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081903 (2007).
- <sup>2</sup> R. B. Campbell, J. M. Robertson and J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 705 (1961).
- <sup>3</sup> H. Yoshida and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101919 (2006).
- <sup>4</sup> S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski, and B. Nickel, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10317 (2007).
- <sup>5</sup> H. Yoshida, K. Inaba and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007).
- <sup>6</sup> B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui, P. Lang and F. Garnier, *Chem. Mater.* **6**, 1809 (1994).
- <sup>7</sup> A. C. Mayer, R. Ruiz, H. Zhou, R. L. Headrick, A. Kazimirov and G. G. Malliaras, *Phys. Rev. B*, **73**, 205307 (2006).
- <sup>8</sup> A. C. Mayer, A. Kazimirov and G. G. Malliaras, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 105503 (2006).
- <sup>9</sup> A. A. Mahboob, Y. Fujikawa, T. Sakurai and J. T. Sadowski, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2653 (2013).
- <sup>10</sup> S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoft and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B.* **38**, 4 (1988).
- <sup>11</sup> S. C. B. Mannsfeld, M. L. Tang and Z. Ban, *Adv. Mater.* **23**, 127 (2011).
- <sup>12</sup> H. Yang, S. H. Kim, L. Yang, S. Y. Yang and C. E. Park, *Adv. Mater.* **19**, 2868 (2007).
- <sup>13</sup> A. Moser, H. G. Flesch, A. Neuhold, M. Marchl, S. J. Ausserlechner, M. Edlef, T. Griesser, A. Haase, D-M. Smilgies, J. Jakabovič and R. Resel, *Synth. Met.* **161**, 2598 (2012).
- <sup>14</sup> N. Yoshimoto, K. Kawamura, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann, A. El. Kassmi, F Fages and Y. Ueda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **445**, 35 (2006).