

## 第4章 二次元 X 線回折法によるオリゴチオフェン薄膜の結晶構造解析

### 4-1 はじめに

本章では 2D-GIXD 法を用いて調べた薄膜の結晶構造解析について述べる。X 線回折法は、有機薄膜の結晶構造を評価する手法として広く用いられている。しかし、多くの場合は、バルク単結晶や粉末結晶構造と同じという前提で薄膜の結晶構造を比較するのみにとどまっている。実際に、有機薄膜では薄膜状態で独自の結晶相を形成する場合があることが報告されている<sup>1-3</sup>。薄膜についても正確な結晶構造が明らかになれば、第一原理計算等によってさまざまな電子物性を見積もることが可能となる。したがって薄膜の結晶構造を明らかにすることは、材料のもつ潜在的な物性を知るためにも重要である。そこで本研究では結晶構造が未知である  $\alpha,\omega$ -Hexyl-distyryl-bithiophen(DH-DS2T)に着目し、薄膜の結晶構造について検討した。

### 4-2 ジスチリルオリゴチオフェン

チオフェン系有機半導体材料の一種であるジスチリルオリゴチオフェン(DSnT)は、C. Videlot-Ackermann らによって開発された<sup>4</sup>。図 4-1 に DSnT の分子構造を示す。このなかで本研究では二つのオリゴチオフェンにスチリル基を置換した DS2T とその誘導体 DH-DS2T を有機半導体材料として使用した。図 4-1 に DS2T と DH-DS2T の分子構造を示す。また、DS2T を活性層に用いた OTFT は、大気中で 100 日以上にわたって安定した電界効果移動度を示すという特徴を持っている<sup>5</sup>。また吉本らは、X 線回折法や AFM 観察を用いて DS2T 薄膜の結晶構造や成長様式を調べている<sup>6-8</sup>。

一方、DS2T 分子の末端部分にアルキル基を導入した DH-DS2T は、有機溶媒への可溶性を向上させるために新たに合成された。DH-DS2T 薄膜は作製プロセスによらず良好な結晶化度を示すことがこれまでに報告されている<sup>9,10</sup>。また、DH-DS2T を有機半導体層として用いた OTFT は p 型半導体特性を示し、フレキシブルガスセンサーとしても応用されている

11-13。しかし DH-DS2T は単結晶の育成が難しいため、結晶構造は明らかになっていなかった。そこで本研究では、この DH-DS2T 蒸着膜の結晶構造の解析をおこなった。

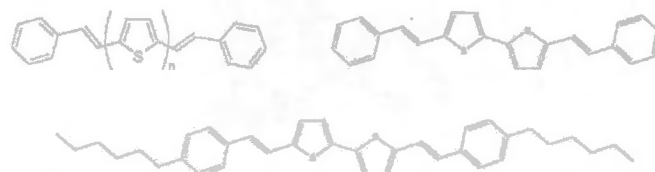


図 4-1 DS<sub>n</sub>T および DS<sub>2</sub>T と DH-DS<sub>2</sub>T の分子構造.

#### 4-3 薄膜の作製と X 線回折測定条件

DH-DS<sub>2</sub>T 薄膜は真空蒸着法を用いて作製した。基板は自然酸化膜付き Si ウエハーを用い、膜厚は 80 nm とした。到達真空度は  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 蒸着速度を 0.005 nm/s, 基板温度は 25°C とした。薄膜の評価は 2D-GIXD 測定を用い、測定は大気中でおこなった。できる限り多くの回折を得るために 2D-GIXD 測定には SPring-8 BL46XU の挿入光源を使用した。X 線のエネルギーは 12.40 keV とし、積算露光時間は 10 秒とした。なお、この露光時間では X 線による照射劣化が発生していないことをあらかじめ別の DH-DS<sub>2</sub>T 薄膜を用いて確認している。X 線は基板表面に対して 0.12° で入射し、カメラ長の較正值は 175 mm であった。

#### 4-4 2D-GIXD 測定による有機薄膜の結晶構造の検討

DH-DS<sub>2</sub>T 薄膜の結晶構造は、①得られた 2D-GIXD パターンから格子定数を決定し、②この格子定数を用いて X 線回折強度シミュレーションをおこない実験値と比較する、という手順にしたがって検討した。この手法では最初に格子定数を決定することで取り得る分子配置を限定することができる。これによって確からしい薄膜結晶構造の解析が可能となっている。本節では具体的な解析の手順を説明していく。

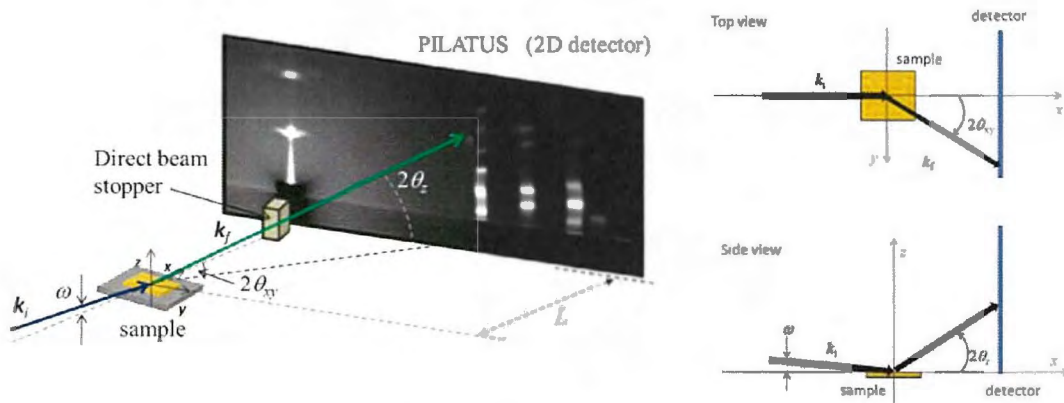


図 4-2 2D-GIXD 測定ジオメトリ.

#### 4.4-1 2D-GIXD 測定による回折方位のシミュレーション

図 4-2 に 2D-GIXD 測定の実験ジオメトリを示す。はじめに実験室に固定した正規直交座標系  $x, y, z$  を定義する。 $z$  軸は試料面法線と平行な方向で、 $x$  軸は検出器の受光面に対して垂直に交わる方向で、 $y$  軸は受光面と平行な方向とする。また  $x, y, z$  をそれぞれ  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸に平行な単位ベクトルと定義する。ここで図 4-2(b) に示すように、 $x$  軸方向に進行し試料表面に対して  $\omega$  で入射した X 線が試料面内方向に  $2\theta_{xy}$  かつ試料面法線方向に  $2\theta_z$  で回折される場合を考える。このとき入射 X 線の波数ベクトル  $k_i$  と回折 X 線の波数ベクトル  $k_f$  はそれぞれ  $2\theta_{xy}, 2\theta_z, \omega$  を用いて以下のように表すことができる。

$$k_i = k(\cos \omega x - \sin \omega z) \quad (1)$$

$$k_f = k(\cos 2\theta_{xy} \cos 2\theta_z x + \sin 2\theta_{xy} \cos 2\theta_z y + \sin 2\theta_z z) \quad (2)$$

よって散乱ベクトル  $q$  は

$$\begin{aligned} q &= k_f - k_i = k[(\cos 2\theta_{xy} \cos 2\theta_z - \cos \omega)x + \sin 2\theta_{xy} \cos 2\theta_z y + (\sin 2\theta_z + \sin \omega)z] \\ &= q_x x + q_y y + q_z z \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、

$$q_x = k(\cos 2\theta_{xy} \cos 2\theta_z - \cos \omega) \quad (4)$$

$$q_y = k(\sin 2\theta_{xy} \cos 2\theta_z) \quad (5)$$

$$q_z = k(\sin 2\theta_z + \sin \omega) \quad (6)$$

と記述することができる。一方、回折は有機結晶の逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  と散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  が一致するときのみ観測される。つまり、

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \mathbf{q} \quad (7)$$

となる。このとき  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  は有機結晶の基本逆格子ベクトルである。この  $\mathbf{G}_{hkl}$  は結晶に固定した座標系で定義されているため、格子定数や結晶配向の条件によって  $\mathbf{G}_{hkl}$  を正規直交座標系  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  に変換する必要がある。つまり  $\mathbf{G}_{hkl}$  が、

$$\mathbf{G}_{hkl} = G_x\mathbf{x} + G_y\mathbf{y} + G_z\mathbf{z} \quad (8)$$

を満たすような  $G_x, G_y, G_z$  を導出しなければならない。具体的な  $G_x, G_y, G_z$  の導出は、以下の二つの場合に分けておこなった。

(1) 結晶のある  $HKL$  面が試料面法線方向に一軸配向している場合

はじめに、有機結晶のある  $HKL$  面 ( $H, K, L$  は定数) が試料面法線方向 ( $z$  軸) に配向している場合を考える。このとき結晶のある  $HKL$  面の散乱ベクトルは  $z$  軸と平行であるので、以下のように表すことができる。

$$H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* = t\mathbf{z} \quad (9)$$

このとき、 $t = \sqrt{(H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*)}$  となる。また、実験室系に固定した  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  はそれぞれ直交しているので  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  軸上には、

$$-K\mathbf{a}^* + H\mathbf{b}^* = u\mathbf{y} \quad (10)$$

$$HL\mathbf{a}^* + KL\mathbf{b}^* - (H^2 + K^2)\mathbf{c}^* = v\mathbf{x} \quad (11)$$

の条件を満たす逆格子ベクトルが存在する。このとき  $u = \sqrt{(-K\mathbf{a}^* + H\mathbf{b}^*) \cdot (-K\mathbf{a}^* + H\mathbf{b}^*)}$ ,  $v = \sqrt{(HL\mathbf{a}^* + KL\mathbf{b}^* - (H^2 + K^2)\mathbf{c}^*) \cdot (-K\mathbf{a}^* + H\mathbf{b}^*)}$  である。式(9), (10)および(11)を用いると、 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  は実験室系に固定した  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  を用いて以下のように変換することができる。

$$\mathbf{a}^* = \frac{Ht}{H^2 + K^2 + L^2}\mathbf{z} - \frac{Ku}{H^2 + K^2}\mathbf{y} - \frac{HLv}{(H^2 + K^2 + L^2)(H^2 + K^2)}\mathbf{x} \quad (12)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{Kt}{H^2 + K^2 + L^2} \mathbf{z} + \frac{Hu}{H^2 + K^2} \mathbf{y} + \frac{KLv}{(H^2 + K^2 + L^2)(H^2 + K^2)} \mathbf{x} \quad (13)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{Ltz - vx}{H^2 + K^2 + L^2} \quad (14)$$

したがって、 $G_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ は  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  を用いて以下のように表すことができる。

$$G_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = G_x \mathbf{x} + G_y \mathbf{y} + G_z \mathbf{z} \quad (15)$$

ただし、 $G_x, G_y, G_z$ は以下の条件を満たす。

$$G_x = -h \frac{HLv}{(H^2 + K^2 + L^2)(H^2 + K^2)} + k \frac{KLv}{(H^2 + K^2 + L^2)(H^2 + K^2)} - l \frac{vx}{H^2 + K^2 + L^2} \quad (16)$$

$$G_y = -h \frac{Ku}{H^2 + K^2} + k \frac{Hu}{H^2 + K^2} \quad (17)$$

$$G_z = h \frac{Ht}{H^2 + K^2 + L^2} + k \frac{Kt}{H^2 + K^2 + L^2} + l \frac{Lt}{H^2 + K^2 + L^2} \quad (18)$$

この等式の成立条件は  $(H^2 + K^2 + L^2) \neq 0, (H^2 + K^2) \neq 0$ 、のときに限られ、例外となる  $00L$  面に配向している場合のみ、異なった処理が必要である。

## (2) 結晶の $00L$ 面が試料面法線方向に一軸配向している場合

有機結晶のある  $00L$  面が試料面法線方向( $\mathbf{k}$  軸)に配向している場合を考える。結晶のある  $00L$  面の散乱ベクトルは  $\mathbf{z}$  軸と平行であるので、

$$L\mathbf{c}^* = t\mathbf{z} \quad (19)$$

と表すことができる。そのため結晶の基本ベクトルである  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  は  $xy$  平面内に存在している。

このとき、面内配向がない場合では、任意の箇所に基準にして  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  を配置することができる。そこで  $\mathbf{a}$  を  $\mathbf{x}$  軸上、 $\mathbf{b}$  を  $\mathbf{x}\text{-}\mathbf{y}$  平面上に  $\mathbf{x}$  と  $\gamma$  をなす向きに配置すると、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  は以下のようなになる。

$$\mathbf{a} = a\mathbf{x} \quad (20)$$

$$\mathbf{b} = b \cos \gamma \mathbf{x} + b \sin \gamma \mathbf{y} \quad (21)$$

$$\mathbf{c} = c \cos \beta \mathbf{x} + c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) / \sin \gamma \mathbf{y} + cu / \sin \gamma \mathbf{z}$$

となる。ここで、 $u = (2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta + \sin^2\gamma)^{1/2}$  を満たし、 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

は 図 2-4 のような位置関係を持つ単位格子パラメーターを示す。このとき、 $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ は

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a} \left( \mathbf{x} - \cot \gamma \mathbf{y} + \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{u \sin \gamma} \mathbf{z} \right) \quad (22)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{b} \left( \frac{1}{\sin \gamma} \mathbf{y} + \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{u \sin \gamma} \mathbf{z} \right) \quad (23)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi \sin \gamma}{c} \mathbf{z} \quad (24)$$

と書ける。したがって、結晶が  $00L$  で配向している場合には、

$$G_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = G_x \mathbf{x} + G_y \mathbf{y} + G_z \mathbf{z} \quad (25)$$

ただし、 $G_x$ ,  $G_y$ ,  $G_z$ は以下の条件を満たす。

$$G_x = 2\pi \frac{h}{a}, \quad G_y = 2\pi \left\{ \frac{h}{a} (-\cot \gamma) + \frac{k}{b} (\sin^{-1} \gamma) \right\} \quad (26)$$

$$G_z = \frac{2\pi}{u \sin \gamma} \left\{ \frac{h}{a} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{k}{b} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{l}{c} \sin^2 \gamma \right\} \quad (27)$$

このような(1)または(2)の手順をふまえて  $G_x$ ,  $G_y$ ,  $G_z$ を算出する。この結果、回折条件は

$$\mathbf{q} = G_{hkl} \quad (28)$$

$$q_x \mathbf{x} + q_y \mathbf{y} + q_z \mathbf{z} = G_x \mathbf{x} + G_y \mathbf{y} + G_z \mathbf{z} \quad (29)$$

となるので、式(29)の  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$  ベクトルの係数をそれぞれ比較することで具体的な回折角  $2\theta_{xy}$ ,

$2\theta_z$ が以下のように算出される。

$$\cos 2\theta_{xy} = \frac{k^2 (\cos^2 2\theta_z + \cos^2 \omega) - (G_x^2 + G_y^2)}{2k^2 \cos 2\theta_z \cos \omega} \quad (30)$$

$$\sin 2\theta_z = \frac{G_z - k \sin \omega}{k} \quad (31)$$

ある  $hkl$  面から  $2\theta_{xy}$  よび  $2\theta_z$  で回折された X 線は、図 4-2 に示すようにサンプルから  $L$  離れた二次元検出器の位置 (横:  $Y$  mm, 縦:  $Z$  mm) にある受光素子へ到達する。このとき二次元検出器の原点は  $x$  軸との交点とし、 $Y$ ,  $Z$  は以下のような条件を満たす。

$$Y = L \tan 2\theta_{xy}, \quad Z = L \frac{\tan 2\theta_z}{\cos 2\theta_{xy}} \quad (32)$$

このような原理のもとで回折方位をシミュレートするプログラムを作成した。

図 4-3 に、作成したプログラムを用いて格子定数を検討する手順を示す。はじめに①と②を入力した後に③で結晶配向と格子定数を入力する。その結果、④と⑤のプロセスを経て回折方位がシミュレートされる。最終的に測定結果とシミュレートされた回折方位が一致するまで③から⑥を繰り返すことで格子定数を決定する。図 4-4 に、真空蒸着法で作製した DS2T 薄膜の 2D-GIXD 測定結果とシミュレート結果を比較した例を示す。縦軸は試料面法線法の散乱角  $2\theta_z$  を示し、横軸には面内方向の散乱角  $2\theta_{xy}$  を表している。計算に用いた実験条件は、X 線エネルギー:12.40 keV、基板表面に対して入射した角度:0.12°、カメラ長:175 mm とした。DS2T 薄膜の膜厚は 100 nm で、成膜条件は到達真空度  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着速度 0.005 nm/s、基板温度 25°C である。さらに DS2T の格子定数は  $a=0.77$  nm,  $b=0.56$  nm,  $c=2.08$  nm and  $\beta=95.3^\circ$ 、結晶の 00L 面が試料面法線方向に配向しているとした。これらの情報は細貝らが報告した薄膜結晶構造解析の結果を参照している<sup>8</sup>。この結果、プログラムと実験結果の回折方位の間にはよい一致が見られ、作成したプログラムが有効であることを確認した。本実験の測定法では試料表面に対して入射した角度が固定されているので、試料表面に対して平行な格子面の回折は測定することができない。したがって、DS2T 薄膜のように結晶の  $c^*$  軸が基板法線と平行になるような薄膜を形成している場合には、00L は回折条件を満たさない。そのため  $2\theta_z$  軸上に観察されている極大値については、今回の計算結果には反映されていない。

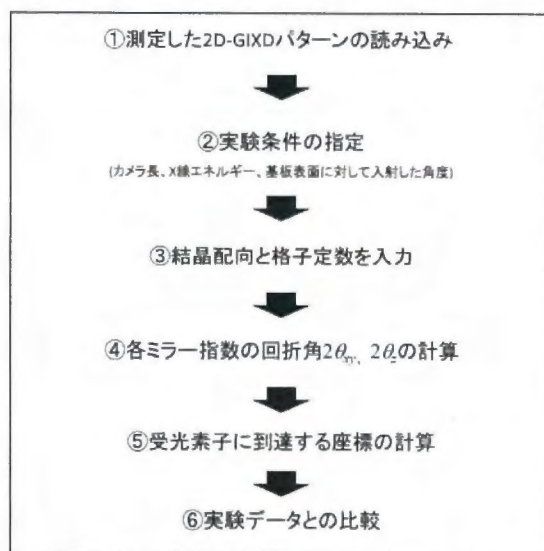


図 4-3 作成したプログラムを用いて格子定数を検討する手順。

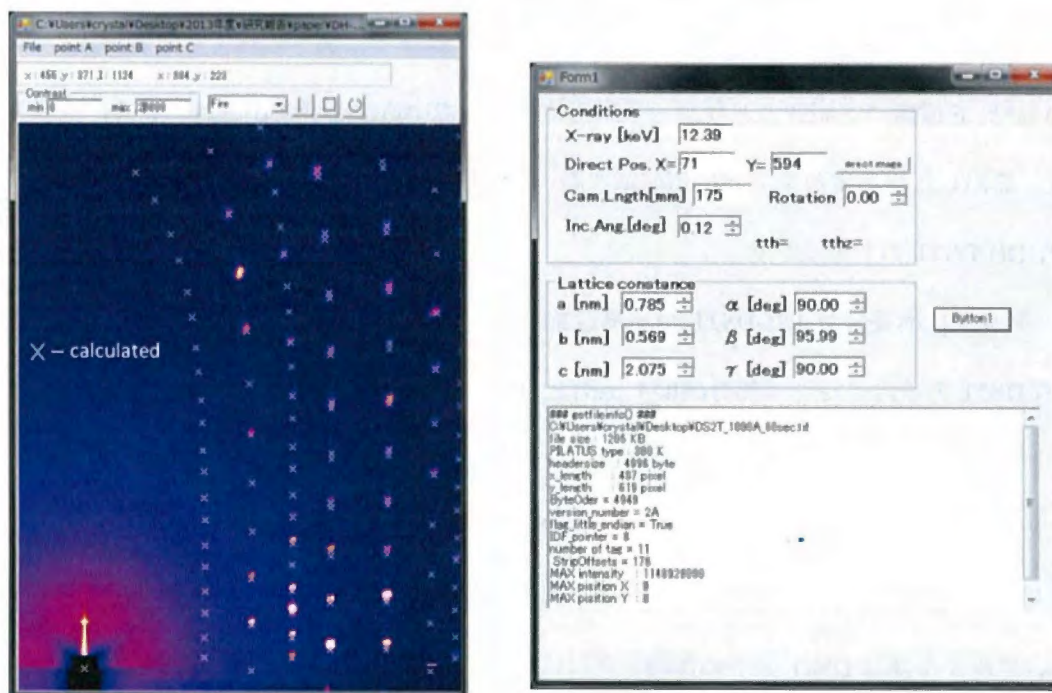


図 4-4 DS2T 薄膜の 2D-GIXD パターン。  
(a) 実験結果, (b) シミュレーション結果。



#### 4-4-2 DH-DS2T 分子モデルの構築による強度計算

薄膜結晶内部の詳しい分子位置を調べるために X 線回折の構造因子計算をおこなった。具体的な手順として、はじめに得られた回折データの消滅則から空間群を決定した。次に、分子モデルを構築することで結晶構造因子  $F_{hkl}$  を算出した。この結晶構造因子および補正パラメーターから計算される X 線回折強度と実験により得られた X 線回折の積分強度を比較することで DH-DS2T 分子の原子座標を決定した。ここからは、分子モデルの構築手順と回折強度計算について説明する。

##### (1) 空間群の決定

空間群の対象操作を適用することによって、単位格子の中にあるほかのすべての分子の位置を計算することができる。そのため、空間群を決定することで回折パターンの解析計算が大幅に簡略化できる。空間群は全部で 230 種類存在することが分かっているが、実際の結晶に現れている空間群は少数に偏っている。これまでに調べられてきた有機化合物の 60% は、6 種類の空間群のどれか一つに当てはまっていることが見出されている。本研究では、算出した格子定数をもとに消滅則を調べて空間群を決定した。

##### (2) DH-DS2T のモデリング

図 4-5 に構築した DH-DS2T 分子構造を示し、表 4-1 に非対称部分の絶対座標を示す。DH-DS2T 分子はアルキル部分(Alkyl part)と DS2T 部分(DS2T part)に大きく分けることができ、DS2T 部分の絶対座標は DS2T 単結晶の結果を参考に作成している。計算を簡単にするために、実際の単結晶構造のベンゼン部分やチオフェン環はそれぞれ平面分子とした。ただし、ベンゼン環とチオフェンは同一平面上には存在しておらず  $C_3$  を境に傾きを付けている。アルキル基は DS2T 分子の長軸と平行に配置しており、C-C 結合の長さや角度については J. McMurry の「有機化学 上」を参考に作成した<sup>15</sup>。

この様に作成した DH-DS2T の分子は一つの剛体として扱い、この剛体に自由度として三つの回転角( $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\varphi$ )を定義した。それぞれの角度関係は図 4-5 のモデル中に示している。

この三つの角度を用いた分子の回転操作により分子座標を計算する。さらにこの結果を用いて構造因子を算出し、DH-DS2T 薄膜の分子座標の最適化をおこなった。座標原点は  $C_1$  と  $C_{19}$  の中点とした。

二次元検出器で測定した DH-DS2T 薄膜の回折強度  $I$  は三つの補正因子と第 1 章の式(8) に示した結晶構造因子  $F_{hkl}$  の二乗の積で表され、以下の式で求めることができる。

$$I_{hkl} \propto DPL(\mathbf{q})|F_{hkl}|, \quad F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (33)$$

ここで、 $D$  はデバイ・ワーラー因子、 $P$  は偏光因子、 $L$  はローレンツ因子、 $f_j$  は原子形状因子をそれぞれ示す。 $\mathbf{r}_j$  は  $j$  番目の分子の位置ベクトルを表しており、

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (34)$$

を満たす。デバイ・ワーラー因子  $D$  は、原子の熱振動の程度を表す量である。本研究では等方性の近似を用いており、一つの値を使用している。また、偏光因子  $P$  は、光の電場ベクトルと散乱光の進行方向とのなす角を  $\theta_p$  とすると、

$$P = \sin^2 \theta_p \quad (35)$$

と表すことができる。放射光 X 線は水平直線偏光の光である。今回の実験ジオメトリの場合、面内方向の偏光因子は  $\theta_p = 90^\circ - 2\theta_{xy}$  を代入した  $P = \cos^2 2\theta_z$  となる。また  $L$  はローレンツ因子とよばれており、入射光と散乱光が張る平面がなす角  $2\theta$  を用いて  $L = 1/\sin 2\theta$  の値を乗じている。本研究では、実験で得られた X 線回折パターンをシミュレートするために専用の構造因子計算プログラムを開発した。開発環境は Excel 2010 および Visual Basic である。開発したプログラムの GUI を図 4-6 に示す。図 4-7 にすでに解析されている DS2T 単結晶を用いて構造因子計算を試験的におこなった結果を示す。この結果、大小関係が良く再現されており本プログラムが有効であることを確認した。これらを踏まえて、DH-DS2T 薄膜の構造解析をおこなった。

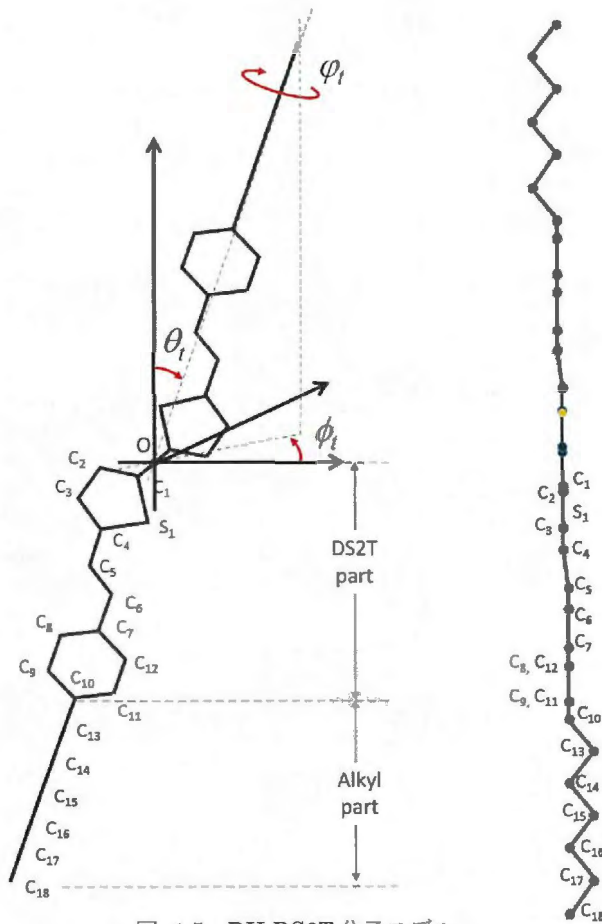


図 4-5 DH-DS2T 分子モデル.

表 4-1 DH-DS2T 非対称位置の部分座標.

	$x_i$	$y_i$	$z_i$
S1	0	0.141044	-0.19992
C1	0	0	-0.0757
C2	0	-0.12638	-0.1297
C3	0	-0.12638	-0.27014
C4	0	0	-0.32414
C5	0	0.029253	-0.46482
C6	0	0.140138	-0.52254
C7	0	0.164854	-0.66573
C8	0	0.058467	-0.75435
C9	0	0.082018	-0.89079
C10	0	0.211957	-0.93862
C11	0	0.318344	-0.85
C12	0	0.294793	-0.71356
C13	0.087272	0.233	-1.06053
C14	0	0.254043	-1.18244
C15	0.087272	0.275087	-1.30436
C16	0	0.29613	-1.42627
C17	0.087272	0.317173	-1.54818
C18	0	0.338217	-1.6701

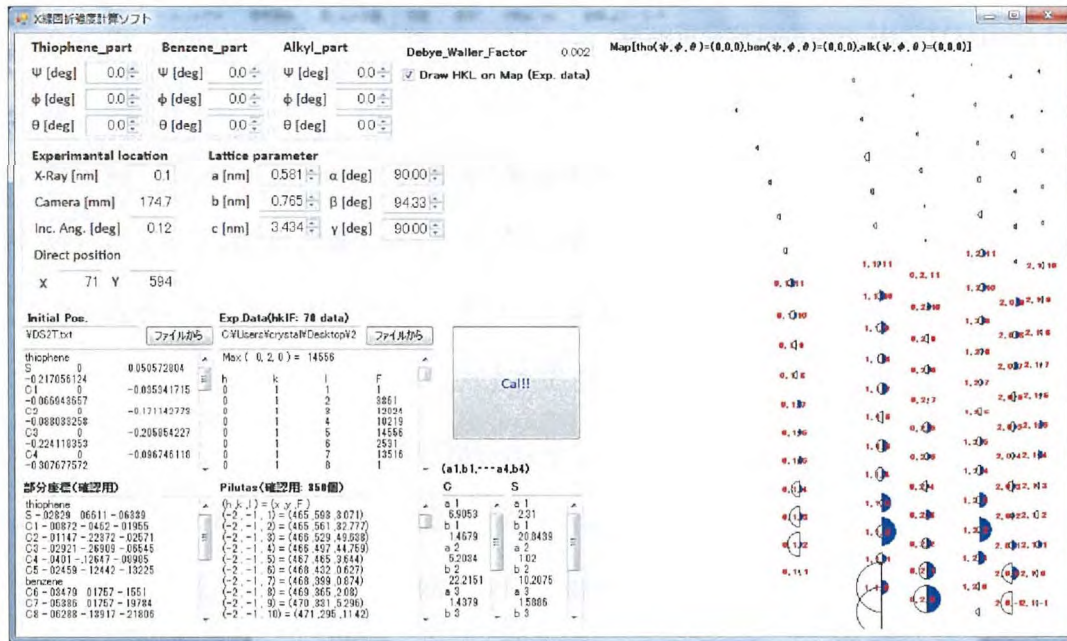


図 4-6 開発した X 線回折強度計算プログラムの GUI 画像。

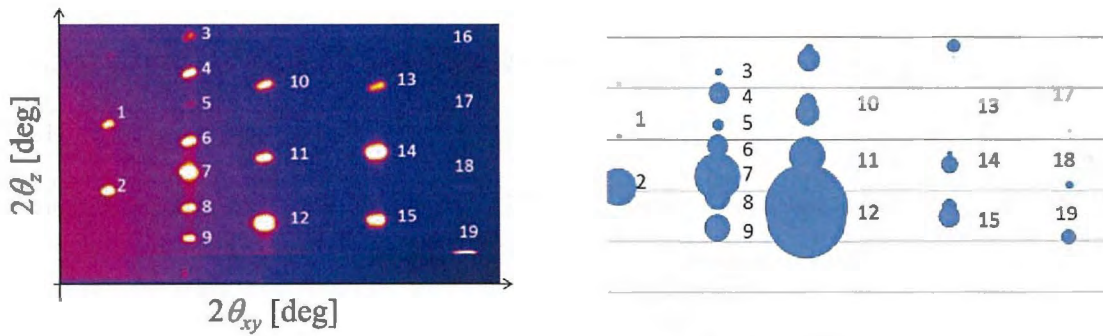


図 4-7 試験的におこなった DS2T 薄膜の強度計算結果。

(a) 測定された回折パターン. (b) 計算結果。

## 4-5 DH-DS2T 薄膜の結晶構造解析結果

### 4-5-1 DH-DS2T 薄膜の格子定数

図 4-8 に DH-DS2T 薄膜の 2D-GIX 測定の結果と回折方位のシミュレート結果を示す。縦軸は試料面法線法の散乱角  $2\theta_z$  を示し、横軸には面内方向の散乱角  $2\theta_{xy}$  を表している。挿入光源の放射光と大面積二次元検出器を組み合わせることで、 $2\theta_{xy}$  と  $2\theta_z$  がそれぞれ  $20^\circ$  以上におよぶ回折パターンを取得することができた。実験において多数の回折が観察されていることから、得られた薄膜は配向した多結晶性の薄膜であることが示している。

実験条件や格子定数を入力することで計算された回折方位は、図 4-8 中の白丸で示している。解析した DH-DS2T 蒸着膜では、実験と計算の間により一致が見られており格子定数を算出することに成功した。この結果、DH-DS2T 薄膜は、多くの有機半導体にみられる一軸配向の多結晶性の薄膜を形成していることが明らかとなった。また DH-DS2T 薄膜の結晶の晶系には単斜晶をとり、その格子定数は  $a=0.58\text{ nm}$ ,  $b=0.78\text{ nm}$ ,  $c=3.43\text{ nm}$  and  $\beta=94.3^\circ$  であることが明らかとなった。得られた単位格子パラメーターにもとづいて指数付けをおこなった。特に、回折が強く観察されているものについては具体的なミラー指数を図中に示した。この格子定数の値についてアルキル基のない DS2T 薄膜の格子定数( $a=0.77\text{ nm}$ ,  $b=0.56\text{ nm}$ ,  $c=2.08\text{ nm}$  and  $\beta=95.3^\circ$ )と比べてみると、 $ab$  面の積はほとんど変化しておらず、 $c$  の値のみが大きくなっていることが分かった。これは、アルキル基の付加によって発生する分子間の相互作用を緩和させるために単位格子が長くなったと考えられる。一方、それぞれの  $a$  と  $b$  の値に着目すると、 $c$  軸の傾き方向が  $ab$  面の長軸方向から短軸方向に変化しており、 $a$  と  $b$  の値が入れ替わったように変化していることが分かった。

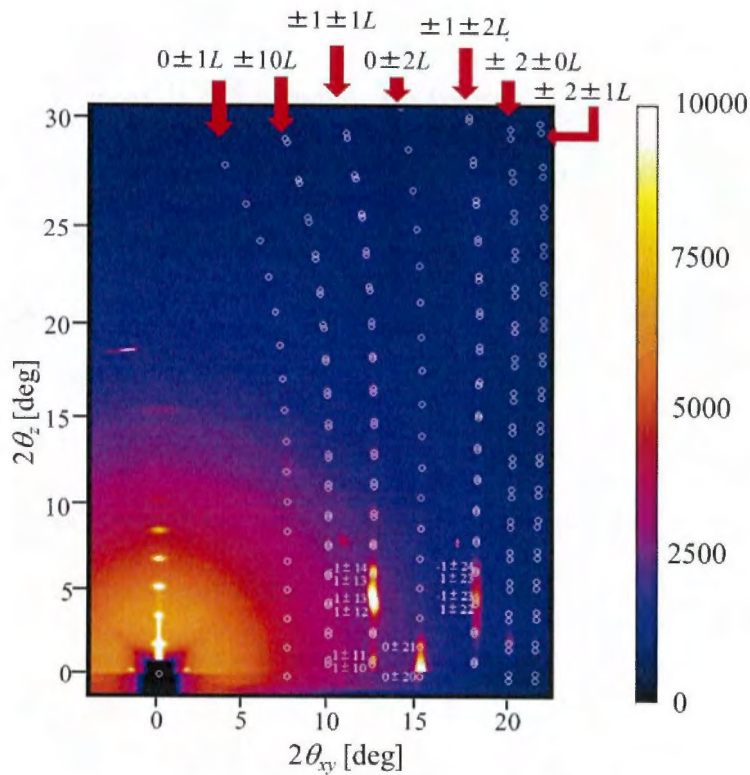


図 4-8 DH-DS2T 薄膜の 2D-GIXD パターン.

ここでは得られた実験データと計算結果を重ねて表示している.

#### 4-5-2 DH-DS2T 薄膜の内部構造

##### (1) 空間群の決定

決定した格子定数から、生成消滅則を調べて空間群を決定した。この結果、DH-DS2T 薄膜は  $P2_1/a$  の空間群であることが明らかとなり、非対称単位の分子座標  $(x_i, y_i, z_i)$  にたいして等価な分子位置が  $(-x_i, -y_i, -z_i)$ ,  $(-x_i+1/2, y_i+1/2, -z_i)$ ,  $(x_i+1/2, -y_i+1/2, z_i)$  であることが分かった。この空間群は DS2T 結晶の空間群と同じであった。

##### (2) DH-DS2T 分子モデルを用いた回折強度の計算

図 4-9 に DH-DS2T 薄膜の分子長軸の傾き  $\theta$  を変化させたときの回折強度の計算結果と R 因子 ( $R_f$ ) を示す。計算値は白半円で示しており、構造因子の絶対値が半径に比例している。また実験結果は青半円で示している。ここで R 因子 ( $R_f$ ) とは、実験結果と計算結果との不-



致の目安となる指数、因子であり、以下のような式を用いて算出することができる。

$$R_f = \left( \sum_{hkl} |F^2_{Obs\ hkl}| - |F^2_{Cal\ hkl}| \right) / \sum_{hkl} |F^2_{Obs\ hkl}| \quad (36)$$

ただし、 $F^2_{Obs\ hkl}$  は 2D-GIXD 測定により得られる構造因子の 2 乗に比例した値を示している。また  $F^2_{Cal\ hkl}$  は分子モデルにより算出された計算値である。計算と実験の結果を比較すると、 $\theta_i=25^\circ$  で大小関係が最もよく一致していることが明らかとなり、 $R_f$  の値も最も小さい 0.48 と算出された。さらに、 $\theta_i=25^\circ$  において x 軸と分子の長軸がなす角  $\phi$  と z 軸回りの有機分子の回転角  $\varphi$  を変化させたときの  $R_f$  一覧を表 4-2 に示す。この結果、 $\phi_i=5^\circ, \varphi_i=0^\circ$  のときにもっとも  $R_f$  の値が低く 0.41 であった。したがって、 $\theta_i=25^\circ, \phi_i=5^\circ, \varphi_i=0^\circ$  のとき DH-DS2T 薄膜が形成している結晶構造を近似的に表していると考えられる。算出された回折強度のシミュレーションから DH-DS2T 薄膜の単位格子モデルを作成した。図 4-10 に得られた DH-DS2T モデルを示す。DH-DS2T 薄膜では、付加されたアルキル基が b 軸方向に対して立体的な配置を形成していることが分かった。このアルキル基によって生じる立体障害を緩和させるために、DS2T と比べて DH-DS2T の格子定数が a と b の値が入れ替るように変化したと考察することができる。

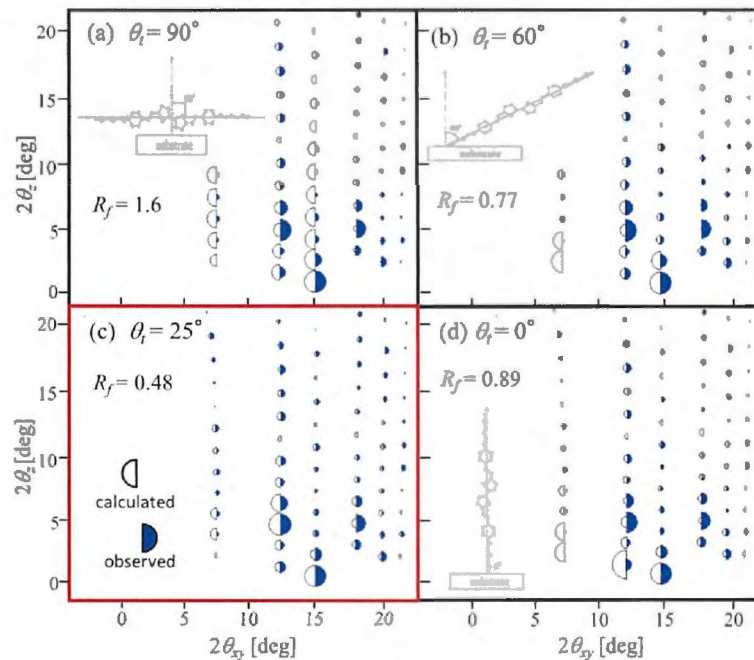


図 4-9 DH-DS2T 薄膜の回折強度計算結果と R 因子の  $\theta_i$  依存性。

表 4-2  $\theta=25^\circ$ で $\phi_1$ と $\phi_2$ を変化させたときの各 R 因子.

$\phi_1$	$\phi_2$	$-10^\circ$	$-5^\circ$	$0^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$
$-10^\circ$		1.80	0.78	0.50	0.94	1.72
$-5^\circ$		1.82	0.72	0.47	0.66	1.44
$0^\circ$		1.37	0.89	0.48	0.61	1.31
$5^\circ$		1.23	0.61	0.41	0.53	1.16
$10^\circ$		0.78	0.73	0.67	0.58	1.40

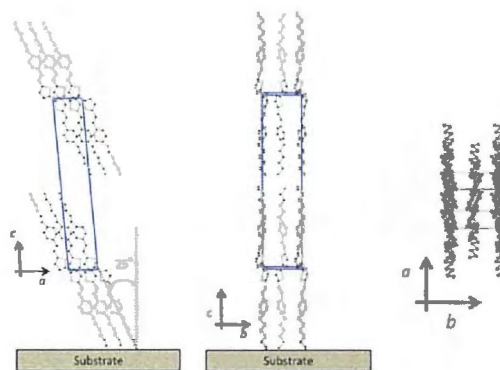


図 4-10 強度計算によって算出された  $r_j$  をもとに作成した DH-DS2T 薄膜の結晶構造モデル.

#### 4-6 まとめ

本研究では、2D-GIXD 測定による DH-DS2T 薄膜の結晶構造解析をおこなった。大面積の二次元検出器を用いることによって多数の X 線回折回折パターンを観察することができた。さらに、実験で得られた回折位置を再現することで、格子定数を決定した。分子モデルを用いた回折強度シミュレーションによって空間群と単位格子内部における内部の分子配置を提案することができた。



## 参考文献

- <sup>1</sup> S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski, and B. Nickel, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10317 (2007).
- <sup>2</sup> H. Yoshida, K. Inaba and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007).
- <sup>3</sup> C. Frank, J. Novác, A. Gerlach, G. Ligorio, K. Broch, A. Hinderhofer, A. Aufderheide, R. Banerjee, R. Nervo, and F. Schreiber, *J. Appl. Phys.* **114**, 435515 (2013).
- <sup>4</sup> C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, K. Kawarura, N. Yoshimoto, P. Raynal, A. E. Kassmi and F. Fages, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16346 (2005).
- <sup>5</sup> C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, K. Kawamura, N. Yoshimoto, H. Brisset, P. Raynal, A. E. Kassmi and F. Fages, *Org. Electron.* **7**, 465 (2006).
- <sup>6</sup> N. Yoshimoto, K. Aosawa, T. Tanisawa, K. Omote, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, *Cryst. Res. Technol.* **42**, 1228 (2007).
- <sup>7</sup> M. Ito, W. Y. Li, N. Yoshimoto, H. Muraoka, S. Ogawa, H. Fujishiro, Y. Asabe, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 264 (2008).
- <sup>8</sup> T. Hosokai, T. Watanabe, T. Koganezawa, J. Ackermann, H. Brisset, C. Videlot-Ackermann and N. Yoshimoto, *MRS Proc.* **1402**, 265 (2012).
- <sup>9</sup> Y. Didane, C. Martini, M. Barret, S. Sanaur, P. Collot, J. Ackermann, F. Fages, A. Suzuki, N. Yoshimoto, H. Brisset and C. Videlot-Ackermann, *Thin Solid Films* **518**, 5311 (2010).
- <sup>10</sup> C. Videlot-Ackermann, H. Brisset, J. Ackermann, J. Zhang, P. Raynal, F. Fages, G.H. Mehl, T. Tanisawa and N. Yoshimoto: *Org. Electron.* **9**, 591 (2008).
- <sup>11</sup> T. Fiorido, M. Bendahan, K. Aguir, S. Bernardini, C. Martini, H. Brisset, F. Fages, C. Videlot-Ackermann and J. Ackermann, *Sens. Actuators B* **151** 77 (2010).
- <sup>12</sup> T. Fiorido, S. Bernardini, M. Bendahan, K. Aguir, H. Brisset, C. Videlot-Ackermann, J. Ackerman, *Procedia. Engineering.* **25**, 1069 (2011).

- <sup>13</sup> S. Nénon, T. Watanabe, H. Brisset, Z. Chen, J. Ackermann, F. Fages, S. Bernardini, M. Bendahan, K. Aguir, N. Yoshimoto and C. Vidélot-Ackermann, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **14**, 131 (2012).
- <sup>15</sup> J. McMurry, 有機化学上. 東京化学同人 (1987).

## 第5章 リアルタイム 2D-GIXD 測定によるオリゴチオフェン蒸着膜の形成過程の観察

### 5-1 はじめに

ペンタセンのような低分子有機半導体材料は、分子間の軌道の重なりを大きくすることで優れたキャリア輸送特性を示す。ところが、 $\pi$ 共役平面間に働く相互作用が強いために溶媒分子が有機半導体分子間に入り込みにくくなり有機溶媒に難溶な材料が多い。したがって有機半導体の特徴であるウェットプロセスによる簡便なデバイス作製を実現するためには、有機溶媒への可溶性を改善しなければならない。有機溶媒に対する可溶性を改善させる手法として、アルキル基を分子内に導入する試みが広く用いられている。アルキル基を導入することで $\pi$ 共役平面間の相互作用が緩和され、有機半導体分子間に溶媒分子が入り込みやすくなることで溶解性の向上が実現している。さらに、近年ではアルキル基を導入することで溶解性が向上するだけでなく電界効果移動度が  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  をこえる有機半導体材料も報告されており、末端アルキル基がデバイス特性や薄膜形成におよぼす効果についての関心が高まっている。しかしアルキル基とデバイス特性との関係が明らかにされてきている一方で、薄膜の形成過程や結晶配向・結晶構造との関係は明らかにされていない。そこで本研究では、第3章で開発したリアルタイム 2D-GIXD 測定法と第4章で提案した薄膜の結晶構造を解析する手法を組み合わせることでオリゴチオフェン半導体とその誘導体の薄膜形成過程を調べ、末端アルキル基が薄膜形成過程に及ぼす効果を調べた。

### 5-2 実験

#### (1) 蒸着条件

DS2T、DH-DS2T の試料は Videlot-Ackermann らによって合成されたものを使用した。詳しい合成法については Videlot-Ackermann らによって報告されている<sup>1</sup>。蒸着条件は真空度  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、基板温度  $25^\circ\text{C}$ 、蒸着速度  $0.005 \text{ nm/s}$  とした。蒸着中は水晶振動子膜厚計を用い

て膜厚のモニタリングをおこなっている。成膜中の真空度は  $3 \times 10^{-4}$  Pa で、基板には自然酸化膜付き Si ウエハーを用いた。最終膜厚はそれぞれ 70 nm とした。

## (2) リアルタイム 2D-GIXD 測定

リアルタイム 2D-GIXD 測定法を用いて、DS2T、DH-DS2T 薄膜の成長過程の違いを観察した。リアルタイム 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ている。このときのカメラ長の較正值は 184 mm である。図 5-1(a) に示すようにリアルタイム測定は、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) 二次元スキャン測定

さらに SiO<sub>2</sub> 上に成長し始めていく DS2T、DH-D2T 薄膜の面内格子定数が膜厚とともにどのように変化するかを調べるために、二次元検出器と大口径ソーラーズリットを用いて二次元スキャン測定をおこなった。この測定法では面内 ( $2\theta_{xy}$ ) 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おり、実測値で約  $0.06^\circ$  の角度分解能を有している。図 5-1(b) に二次元スキャン測定時の装置の概観を示す。この実験では、有機分子を 0.25 nm 蒸着後に二次元スキャン測定という操作を繰り返した。最終膜厚は 15 nm である。この実験はすべて一貫して真空環境でおこなった。さらに蒸着終了後、薄膜を大気曝露したあとに二次元スキャン測定をおこなった。これによって、大気曝露が有機薄膜の面内格子定数に及ぼす効果を調べた。測定範囲は  $2\theta_{xy}: 11 \sim 16^\circ$ 、サンプリングステップ角度  $0.1^\circ$ 、1 ステップあたりの積算露光時間を 10 秒とした。使用した X 線エネルギーや基板表面に対して入射した角度はリアルタイム測定と同じである。

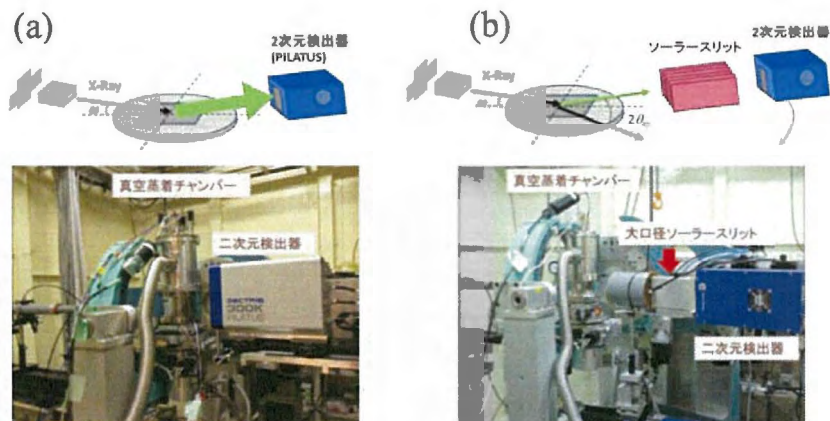


図 5-1 2D-GIXD 測定を行った装置の概略図と写真。

(a) リアルタイム測定. (b) 二次元スキャン測定.

### 5-3 実験結果

#### 5-3-1 AFM による表面形状の観察

リアルタイム 2D-GIXD 測定の前に、膜厚ごとの表面形状の違いを AFM 観察により比較した。図 5-2 に DS2T 薄膜の AFM 像と断面プロファイルを示す。平均膜厚はそれぞれ(a) 0.5 nm, (b) 3 nm, (c) 15 nm, (d) 100 nm である。膜厚 0.5 nm の DS2T 薄膜では、白枠で示すような形状をした結晶粒が観察された。このときの平均粒径は 425 nm で、高さは約 2 nm であった。観察した表面積に対する粒子の面積の割合(被覆率)は 16 %であった。平均膜厚 3 nm になると 10~25 nm の高さをもつ結晶粒が観察され、被覆率は 14 %であった。被覆率に有意な変化がないことから、DS2T 薄膜が試料面法線方向に島状成長していると考えられる。膜厚 15 nm になると 10~25 nm の高さをもつ結晶粒が基板を覆いはじめ、100 nm になると完全に基板を覆い、最大高低差 48 nm の凹凸を持った形態が観察された。このとき膜厚 15 nm と 100 nm の RMS はそれぞれ 7.9 nm, 5.7 nm であった。

一方、図 5-2(e)-(h)に DH-DS2T 薄膜の AFM 像と断面プロファイルを示す。平均膜厚はそれぞれ(e) 0.5 nm, (f) 3 nm, (g) 15 nm, (h) 100 nm である。膜厚 0.5 nm の DH-DS2T 薄膜も DS2T 薄膜と同様に、白枠で示すような約 2 nm の高さを持つ結晶粒が観察された。このとき被覆率は 20 %であった。同じ膜厚の DS2T 薄膜とくらべると粒子数は 4 倍となり、平均粒径は 238.5 nm と小さくなっていることがわかった。さらに平均膜厚が 3 nm になると約 2

nm の高さを維持しながら基板を覆うような形態が観察された。このことから DH-DS2T は層状に薄膜成長していることが示唆される。このとき被覆率は、60 %に増大していた。さらに赤丸部では粒子の高さが約 4 nm の結晶粒が観察された。これは、DH-DS2T 結晶の二層目が形成しはじめたと考えられる。膜厚 15 nm の AFM 像からは、最大で約 1  $\mu\text{m}$  の長さを持ったテラスが形成されており、層状成長を維持していると考えられる。また黄丸部では、約 30~70 nm の高さをもった粒子が観察された。膜厚 100 nm になると、テラスを形成している粒子と約 30~70 nm の高さをもった粒子が観察された。このことから DH-DS2T 薄膜では、膜厚の増加によって異なった結晶配向もしくは結晶多形が発生する可能性があることが示唆された。

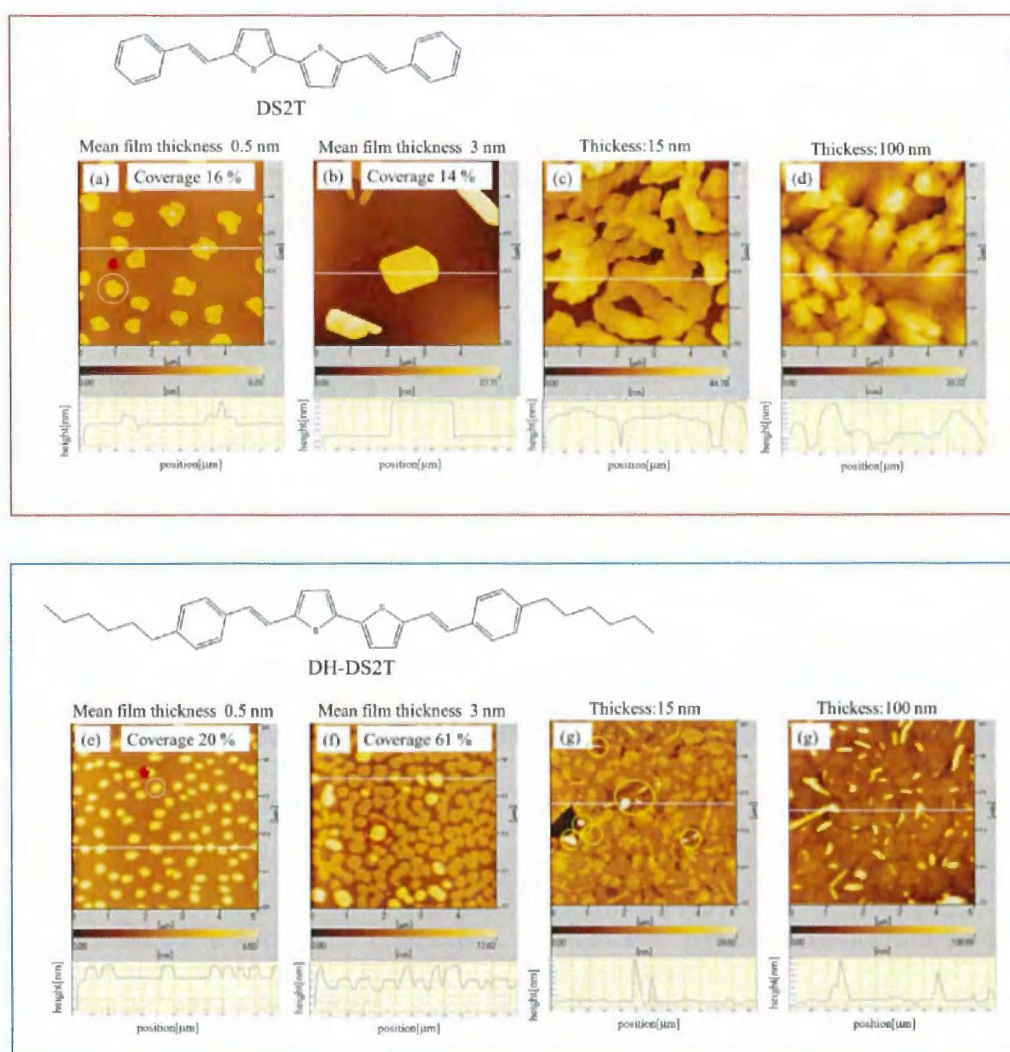


図 5-2 DS2T, DH-DS2T 薄膜の AFM 像と断面プロファイル。



### 5-3-2 DS2T, DH-DS2T の薄膜成長初期過程の観察

#### (1) DS2T 薄膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果

図 5-3(a)に DS2T 蒸着膜中のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。縦軸は試料面法線方向の散乱角  $2\theta_z$  を示し、横軸には面内方向の散乱角  $2\theta_{xy}$  を表している。平均膜厚はそれぞれ 1 nm, 5 nm, 15 nm, 70 nm である。蒸着が始まると、分子が基板に吸着することで  $2\theta_z$  軸上の強度変化が現れた。これと同時に  $2\theta_{xy}=12.6, 14.6, 17.9^\circ$  には、 $2\theta_z$  軸方向に伸びた三つの回折が出現した。Videlot-Ackermann ら、伊藤らによって DS2T 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報告されている。これらの報告によると、三つの回折は  $(\pm 1 \pm 1 L)$ ,  $(\pm 20 L)$ ,  $(\pm 2 \pm 1 L)$  回折であることがわかった<sup>2,3</sup>。膜厚が 5 nm になると、 $2\theta_z$  軸上に表面のラフネスを反映した散漫散乱  $00L_{ds}$  が出現し面内方向の回折は斑点状に変化しはじめた。膜厚が 15~70 nm になると、 $2\theta_{xy}=10.2, 20.5, 21.9^\circ$  には、それぞれ  $(0 \pm 1 L)$ ,  $(0 \pm 2 L)$ ,  $(\pm 1 \pm 2 L)$  回折が観察された。代表的な回折のミラー指数を図中に示す。

得られたリアルタイム 2D-GIXD 測定パターンより、 $(\pm 1 \pm 1 L)$  回折のラインプロファイルを作成した。図 5-4(a)に作成したラインプロファイルを示す。縦軸が  $2\theta_{xy}$  方向に積算した強度、横軸が  $2\theta_z$  を表している。回折が斑点状に変化した膜厚 5 nm では回折ピークが出現し始めていることがわかった。このとき  $(1 \pm 1 L)$  回折の半値幅は  $0.36^\circ$  であった。膜厚が 15 nm に増加すると回折ピーク強度は増大しており、半値幅は  $0.20^\circ$  に減少していた。さらに DS2T 薄膜の膜厚が 70 nm に到達するまで回折ピーク強度は増大し、その半値幅は  $0.16^\circ$  まで減少していた。AFM の結果によると、DS2T は島状に薄膜成長していることが示唆された。したがって、この半値幅の減少は膜厚が増加することで島状成長が進み、試料面法線方向の単位胞の数  $N$  が増大したためと考えられる。

#### (2) DH-DS2T 薄膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果

図 5-3(b)に DH-DS2T 蒸着中のリアルタイム 2D-GIXD パターンを示す。平均膜厚はそれぞれ 1 nm, 5 nm, 15 nm, 70 nm である。蒸着が始まると、DS2T 薄膜と同様に表面のラフネス

を反映した散漫散乱  $001_{ds}$  が観察された。さらに  $2\theta_{xy}=12.3, 15.0, 18.0^\circ$  では、 $2\theta_z$  軸上に伸びた三つの回折が出現した。第 4 章の結果を参考にすると、これらは  $(\pm 1 \pm 1 L)$ ,  $(0 \pm 2 L)$ ,  $(\pm 1 \pm 2 L)$  回折である。膜厚が 5~15 nm に増加すると  $2\theta_z$  軸上に  $00L_{ds}$  が出現し、面内方向で観察されていた三つの回折は斑点状に変化しはじめた。このとき、DS2T 薄膜とは異なり膜厚が増加してもそれぞれの回折ピーク間を結ぶように観察された。さらに膜厚が 70 nm になると  $(\pm 10L)$ ,  $(20L)$  回折が新たに観察された。一方、 $2\theta_{xy}$  軸上では  $00L_{ds}$  と同じ周期をもつ回折が観察された。AFM 観察の結果によると、テラスを形成している粒子と約 30~70 nm の高さをもった粒子の二種類が観察されていた。この結果と 2D-GIXD 測定結果をあわせると、DH-DS2T 薄膜では膜厚の増加によって二種類の結晶配向が混在すると考えられる。代表的な回折のミラー指数を図中に示す。

DS2T 薄膜と同様に、得られたリアルタイム 2D-GIXD 測定パターンから  $(\pm 1 \pm 1 L)$  回折のラインプロファイルを作成した。図 5-4(b)に作成したラインプロファイルを示す。縦軸が  $2\theta_{xy}$  方向に積算した強度、横軸が  $2\theta_z$  を表している。この結果、DH-DS2T 薄膜の膜厚が増加すると各回折ピーク強度は増大していた。 $(1\pm 12)$ ,  $(-1\pm 13)$  回折の半値幅を調べると、膜厚の増加とともに半値幅は減少していた。このとき最終膜厚 70 nm では、半値幅が  $0.34^\circ$  であった。この値は膜厚 5 nm の DS2T 薄膜で算出された半値幅と同程度である。AFM の結果によると、DH-DS2T は層状に薄膜成長していることが示されている。DH-DS2T 薄膜では層状に成長することで試料面法線方向の単位胞数  $N$  が同じ膜厚の DS2T 薄膜とくらべて小さくなり、ラウエ関数によって回折の幅が  $2\theta_z$  方向に広がっていると考えられる。このとき試料面法線方向における DH-DS2T 薄膜の単位胞数  $N$  は 5~6 程度である。

これらリアルタイム 2D-GIXD 測定の結果、DS2T 分子にアルキル基が導入されることで薄膜の形成過程が島状成長から層状成長に変化することが明らかとなった。



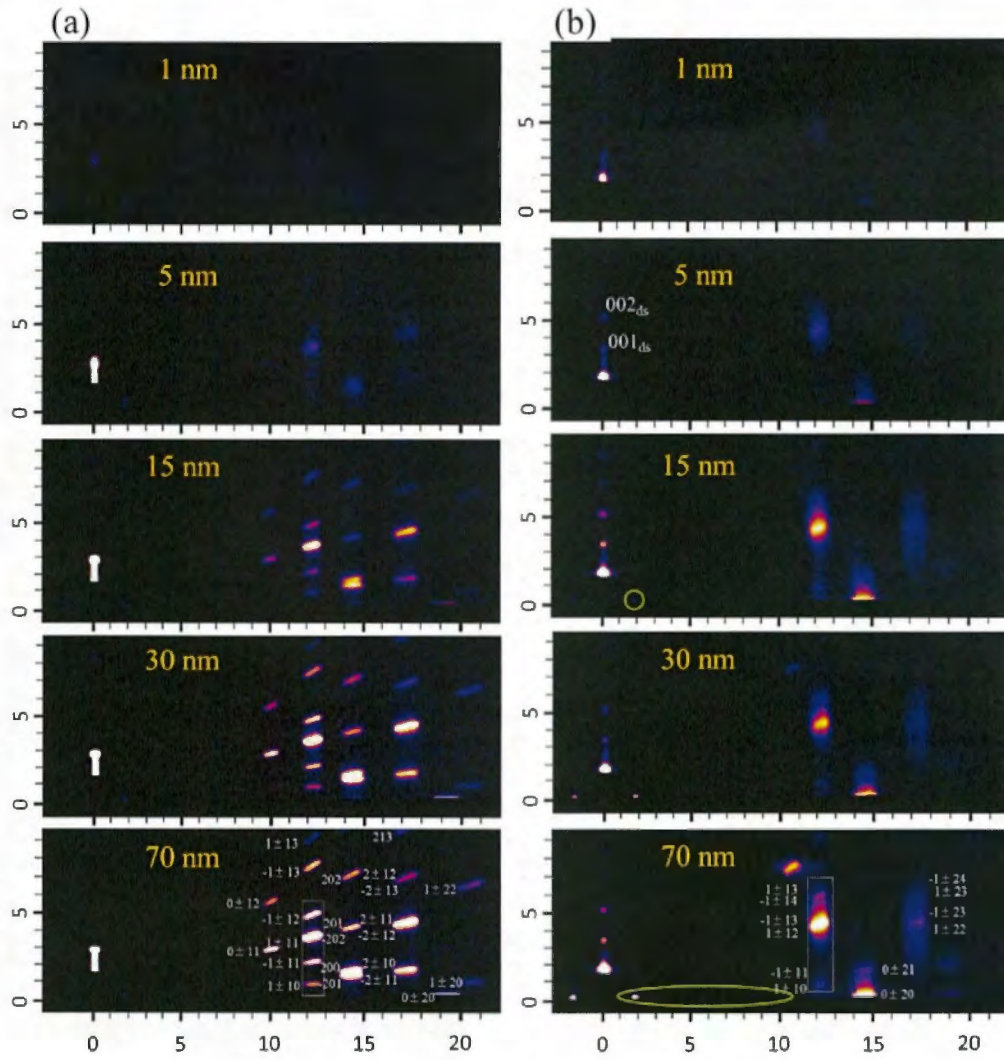


図 5-3 蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果.

(a)DS2T. (b)DH-DS2T.

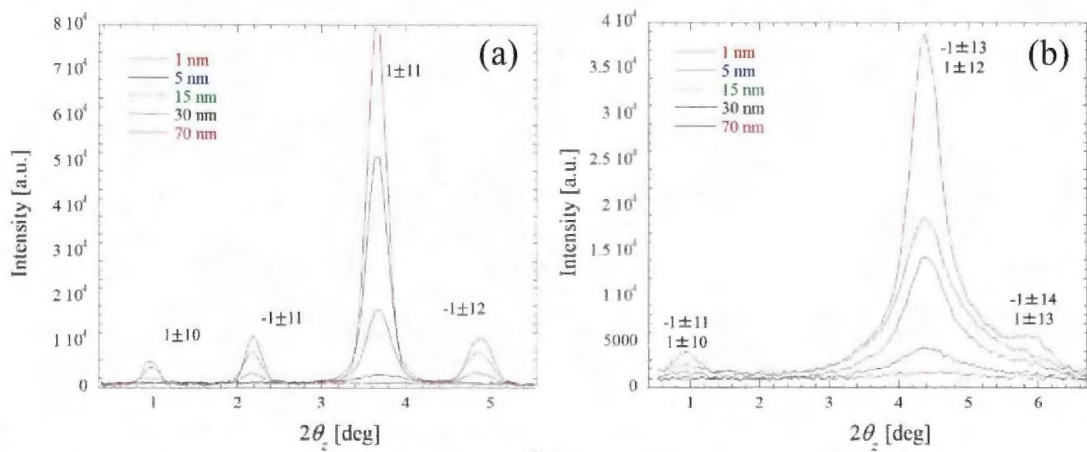


図 5-4 作成したラインプロファイル.

(a)DS2T 薄膜. (b)DH-DS2T 薄膜.

### 5-3-3 二次元スキャン測定による膜厚依存性の結果

さらに二次元スキャン測定法を用いて、SiO<sub>2</sub>上の成長初期のDS2T, DH-DS2T 薄膜の面内格子定数の膜厚依存性を調べた。図 5-5(a)に DH-DS2T 蒸着膜の二次元スキャン測定結果を示す。平均膜厚は 0.5 nm, 1.0 nm, 1.5 nm, 2.0 nm, 5.0 nm, 15.0 nm である。この結果、平均膜厚が 1 nm に満たない薄膜からの回折ピークを観察することができた。得られた回折パターンをもとに図 5-5(b)に示すようなラインプロファイルを作成した。縦軸は任意強度、横軸は  $2\theta_{xy}$  である。この結果、膜厚の増加に伴って約 2 nm から 5 nm を境に  $(0\pm 2L)$  回折ピークが高角側にシフトしていることが明らかとなった。このことは、薄膜形成初期層とそれ以降では面内の格子定数が変化していることを示している。さらに試料を大気に曝露すると  $(\pm 1\pm 1L)$  と  $(0\pm 2L)$  の回折ピークが高角側に変化していた。このことから、大気曝露をおこなうと面内格子定数の変化が加速されることが明らかとなった。

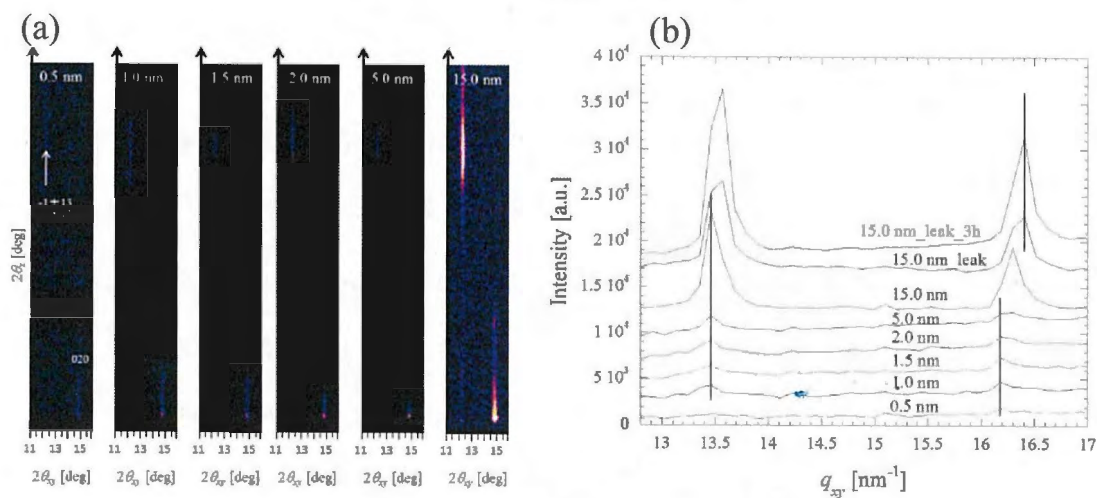


図 5-5 (a) DH-DS2T 蒸着膜の二次元スキャン測定結果

(b) DH-DS2T 薄膜における  $(-1\pm 1L)$ ,  $(0\pm 2L)$  回折のラインプロファイル。

図 5-6 は DS2T の二次元スキャンの測定結果を示す。平均膜厚は 0.25 nm, 0.5 nm, 1.5 nm, 2.5 nm, 5.0 nm, 15.0 nm である。DH-DS2T 薄膜と同様に、平均膜厚が 1 nm 以下の超薄膜からの回折ピークを観察することができた。得られた回折パターンをもとにラインプロファイルを作成すると、DS2T 薄膜でも平均膜厚が 2.5 nm から 5.0 nm への増加するに伴って回折ピークがシフトしていることがわかった。これは膜厚の増加とともに結晶多形が発生する

割合が変化したためである<sup>4</sup>。また、DS2T も大気暴露を行うと( $\pm 1 \pm 1L$ )及び( $\pm 20L$ )回折のピーク位置がそれぞれ変化しており、DS2T は大気中に放置することで多形間の転移が加速することが分かった。

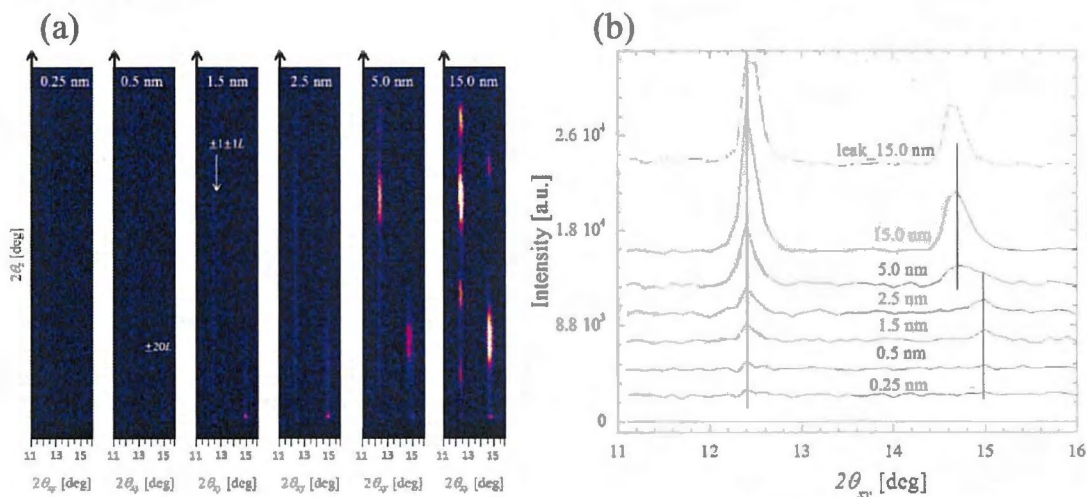


図 5-6 (a) DS2T 蒸着膜の二次元スキャン測定結果。

(b)作成した DS2T 薄膜の( $\pm 1 \pm 1L$ ),( $\pm 20L$ )回折のラインプロファイル。

#### 5.4 まとめ

本章では開発したリアルタイム 2D-GIXD 測定法と薄膜の結晶構造を解析する手法を組み合わせることで、末端アルキル基が薄膜形成過程に及ぼす効果を調べた。この結果、DS2T 分子にアルキル基が導入されることで薄膜の形成過程が島状成長から層状成長に変化することを明らかにした。さらに大口径ソーラースリットと二次元検出器を組み合わせた二次元スキャン測定法を用いて、 $\text{SiO}_2$  上に成長し始める DS2T, DH-D2T 薄膜の面内格子定数が膜厚とともにどのように変化するかを調べた。この結果、DH-DS2T 薄膜では、膜厚の増加とともに面内の格子定数が変化することが明らかとなった。また DS2T 薄膜では、膜厚の増加とともに結晶多形が発生する割合が変化することがわかった。さらに作製した有機薄膜を大気暴露することで DH-DS2T 薄膜では面内格子定数の変化が、DS2T 薄膜では結晶多形の転移が加速されることが明らかとなった。

#### 参考文献

- <sup>1</sup> C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, K. Kawamura, N. Yoshimoto, H. Brisset, P. Raynal, A. E. Kassmi and F. Fages, *Org. Electron.* **7**, 465 (2006).
- <sup>2</sup> C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, K. Kawarura, N. Yoshimoto, P. Raynal, A. E. Kassmi and F. Fages, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16346 (2005).
- <sup>3</sup> M. Ito, W. Y. Li, N. Yoshimoto, H. Muraoka, S. Ogawa, H. Fujishiro, Y. Asabe, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 264 (2008).
- <sup>4</sup> N. Yoshimoto, K. Aosawa, T. Tanisawa, K. Omote, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, *Cryst. Res. Technol.* **42**, 1228 (2007).

## 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

### 6-1 はじめに

有機薄膜太陽電池、有機 EL や両極性トランジスタの作製プロセスでは複数の有機分子を共蒸着によって混合させる手法が広く用いられているが、形成された有機共蒸着膜の結晶構造について評価されている例は極めて少ない。薄膜作製プロセスからデバイス特性を改善するためには、複数の有機分子が混合した薄膜の結晶構造や形成過程を調べるのが重要である。

本研究では複数の有機半導体の組み合わせとしてペンタセン(PEN)、フッ素化ペンタセン(PFP)に着目した。PEN は高い p 型半導体特性を示す代表的な有機半導体材料として知られている<sup>1-3</sup>。一方、PFP は PEN の水素部分をフッ素で置換することで LUMO が下がり n 型半導体特性を示す有機半導体材料である<sup>4,6</sup>。PEN と PFP の分子構造を図 6-1 に示す。阪元らは、この PEN と PFP のヘテロ積層膜で比較的高い両極性トランジスタ特性を発現させることに成功した<sup>4</sup>。両極性トランジスタの作製法にはこのような積層構造だけでなく、共蒸着などによる混合型のデバイス構造も提案されている<sup>7</sup>。そこで Ingo ら、は PEN と PFP を共蒸着したところ、共蒸着膜に特有の結晶相である mix 相が形成されることを報告した<sup>8</sup>。また Alex らは基板温度を変化させて PEN, PFP の共蒸着膜を作製したところ、mix 相には 2 つの結晶相( $\sigma$ ,  $\lambda$ 相)が存在することを指摘した<sup>9</sup>。ところが、mix 相の組成、結晶構造及び電荷輸送特性については未だに明らかにされていない。これらを明らかにするためには mix 相単層の薄膜作製が必要である。そこで今回は、2D-GIXD 測定法を用いて PEN, PFP 共蒸着膜の結晶構造や形成過程を系統的に調べることにより mix 相単層膜が得られる条件を明らかにするとともに、種々の条件で形成された共蒸着膜を半導体層として用いて OTFT を作製しデバイス物性について調べることで mix 相の電荷輸送特性を検討した。



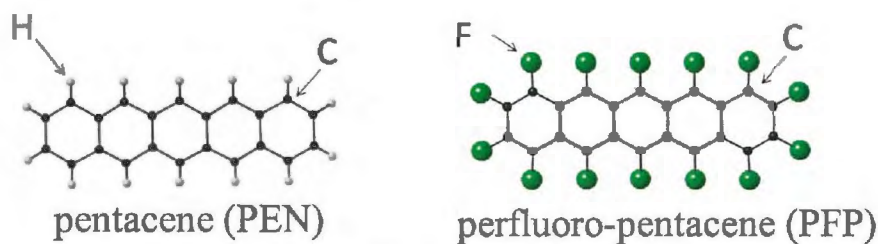


図 6-1 PEN と PFP の分子構造.

## 6-2 実験

### (1) *ex situ* 2D-GIXD 測定

はじめに共蒸着 mix 相の格子定数を決定するために、SPring-8 BL46XU にある挿入光源を用いて 2D-GIXD 測定をおこなった。これは第 5 章と同様に、挿入光源を使用することで多くの X 線回折パターンを取得するためである。

薄膜は真空蒸着法を用いて作製した。PEN はシグマアルドリッチ社製の 3 回精製したものを使用し、PFP は関東電化工業社製の試料を用いた。薄膜の作製は自然酸化膜付き Si ウエハー上におこなった。最終膜厚は 50 nm である。到達真空度は  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着速度を 0.005 nm/s とした。また基板温度は 25°C と 50°C とし、組成比はどちらも PEN:PFP=1:1 とした。基板温度を変化させることで mix 相の結晶多形制御を試みた。なお共蒸着膜の組成比は各蒸着セル部分に設置した二つの水晶振動子膜厚計によって制御されている。

2D-GIXD 測定に使用した X 線のエネルギーは 10.34 keV、露光時間は 10 秒とした。X 線は基板表面に対して 0.15° で入射しており、カメラ長の較正值は 148 mm である。mix 相の格子定数は第 5 章で説明した手順にしたがって算出した。

### (2) リアルタイム 2D-GIXD 測定

さらにリアルタイム 2D-GIXD 測定によって、組成比を変化させたときの PEN, PFP 共蒸着膜の形成過程を観察した。PEN と PFP の組成比は、PEN:PFP=1:0, 1:1, 0:1 に加えて 2:1 (PEN rich) と 1:2 (PFP rich) の条件を加えた合計五種類を作製した。基板温度は室温とし、到達真空度や蒸着速度は *ex situ* 2D-GIXD 測定時と同じである。最終膜厚は 30 nm とした。

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ている。カメラ長の較正值は 174 mm である。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。リアルタイム 2D-GIXD 測定は SPring-8 のビームライン BL19B2 にておこなった。

### (3) OTFT の作製

これら共蒸着膜を半導体層として用いて OTFT を作製し電流-電圧特性を評価した。基板には熱酸化膜付きシリコンウェハーを用いた。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。ソース・ゲート電極材料には Au を使用した。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°C, 蒸着速度 0.1 nm/s, 膜厚 50 nm とした。デバイス構造にはトップコンタクト型を採用し、チャンネル長とチャンネル幅はそれぞれ 20~50  $\mu\text{m}$ , 5 mm とした。具体的なデバイス構造については、第 2 章の図 2-23 と同じである。有機薄膜の膜厚は 50 nm、基板温度は 25°C とし蒸着速度や真空度はリアルタイム 2D-GIXD 測定時の条件と同じである。PEN と PFP の組成比は、PEN:PFP=1:0, 1:1, 0:1 に加えて 2:1(PEN rich)と 1:2(PFP rich)の条件を加えた合計五種類を作製した。



### 6-3 実験結果

#### 6-3-1 共蒸着 mix 相の結晶配向と格子定数

はじめに PEN, PFP の共蒸着によって形成された厚さ 50 nm の mix 相の格子定数を 2D-GIXD 測定により算出した。基板温度を 50°C および 25°C とした PEN, PFP 共蒸着膜の 2D-GIXD パターンをそれぞれ図 6-2 と図 6-3 に示す。縦軸は試料面法線方向の散乱角  $2\theta_z$  を示し、横軸には面内方向の散乱角  $2\theta_{xy}$  を表している。挿入光源の使用によって多数の回折を得ることに成功した。作製した薄膜はいずれも PEN や PFP の結晶構造では説明できない mix 相のみで構成されており、基板温度によって回折パターンが異なっていた。2D-GIXD 測定で得られた回折方位をシミュレーション計算により再現することで、mix 相の格子定数や結晶配向を決定した。図 6-2 中の白丸は、計算された回折方位を示す。この結果、図 6-2 の基板温度 50°C では計算結果と実験結果との間に良い一致が見られ、単相の mix 相ですべての回折方位を説明することができた。この結晶相は存在が指摘されていた  $\sigma$  相に対応すると考えられる<sup>9</sup>。さらにこの結果をもとに基板温度 25°C で観察された回折パターンから  $\sigma$  相の回折を除くと、単一相で回折がすべて説明できた。このことから基板温度 25°C では二つの結晶相が混在していることが明らかとなった。ここで基板温度 25°C でのみ観察されている結晶相を  $\lambda$  相と呼称する。図 6-2 の白丸は  $\sigma$  相、図 6-3 は  $\lambda$  相の回折方位を計算した結果である。このシミュレーション計算によって算出した  $\sigma$  相と  $\lambda$  相の格子定数と PEN および PFP の格子定数の一覧を表 6-1 に示す。 $\sigma$  相の格子定数は  $a=0.69$  nm,  $b=0.75$  nm,  $c=1.56$  nm,  $\alpha=93.0^\circ$ ,  $\beta=95.0^\circ$ ,  $\gamma=84.0^\circ$  であった。また  $\sigma$  相は  $c^*$  軸と試料面法線の向きが一致する  $c^*$  軸配向の三斜晶を形成していることが明らかとなった。一方、 $\lambda$  相は  $a^*$  軸配向の三斜晶を形成し、格子定数は  $a=0.72$  nm,  $b=0.71$  nm,  $c=1.57$  nm,  $\alpha=109.5^\circ$ ,  $\beta=112.0^\circ$ ,  $\gamma=81.5^\circ$  であることが明らかとなった。これは  $\lambda$  相の最長軸である  $c$  軸が基板表面と平行に配向していることを示している。得られた結果にもとづいて主要な回折にはミラー指数を明示した。

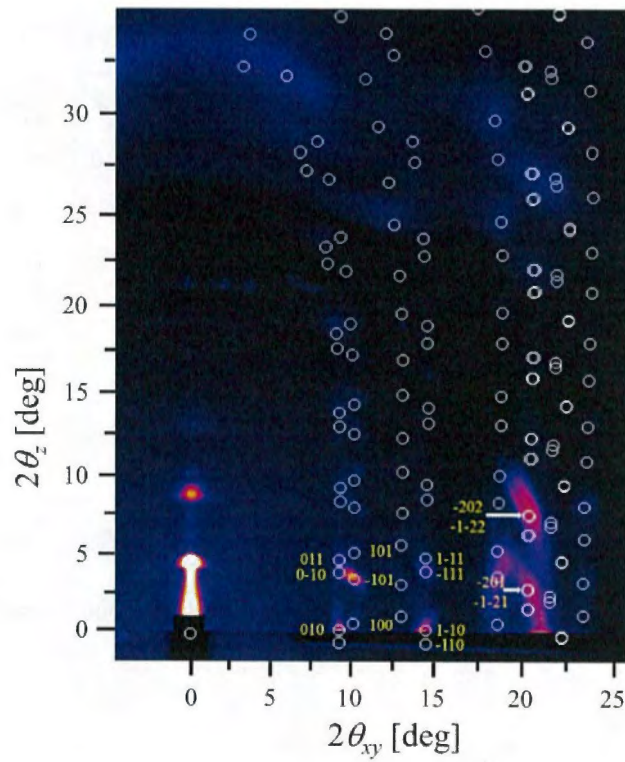


図 6-2 基板温度を 50°C とした PEN, PFP 共蒸着膜(σ相のみ)の 2D-GIXD 測定結果と回折方位シミュレート結果.

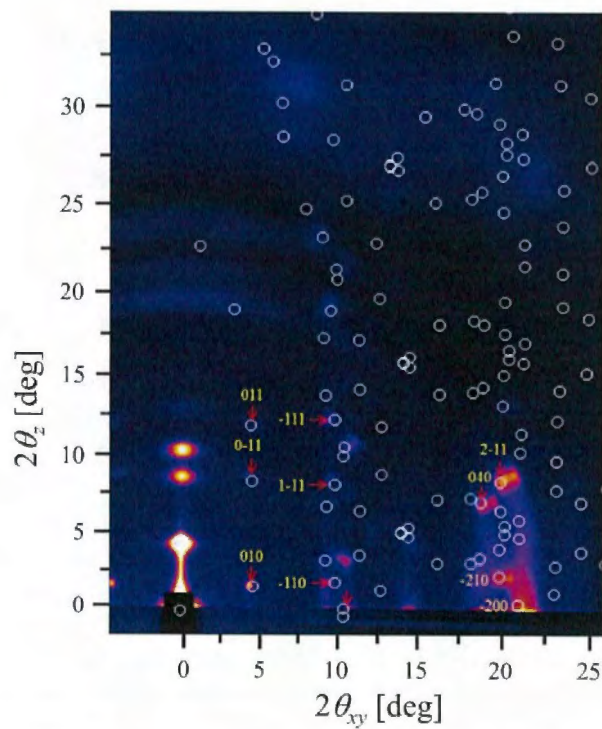


図 6-3 基板温度を 25°C とした PEN, PFP 共蒸着膜(σ相とλ相)の 2D-GIXD 測定結果と回折方位シミュレート結果.

表 6-1 算出した $\sigma$ 相と $\lambda$ 相の格子定数と PEN および PFP の格子定数.

	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)
$\sigma$ (coeva)	0.69	0.75	1.56	93.0	95	84
$\lambda$ (coeva)	0.72	0.71	1.57	81.5	112.0	109.5
PEN (thin)	0.59	0.76	1.57	98.6	93.3	89.8
PEN (bulk)	0.61	0.79	1.58	112.7	101.3	85.7
PFP	1.15	0.45	1.55	90	91.68	90

### 6-3-2 PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果

#### (1) 組成比 1:0 および 0:1

図 6-4(a) PEN:PFP=1:0(PEN)薄膜と(b) PEN:PFP=0:1(PFP)薄膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。どちらも基板温度は 25°C、膜厚はそれぞれ 5 nm, 15 nm, 30 nm である。PEN 薄膜では蒸着が開始されると薄膜相が優先的に形成され、膜厚 30 nm になると黄丸の部分に傾いたバルク相が形成され始めた。PEN 薄膜の詳しい形成過程は第 3 章で説明しているため、以降は PFP 薄膜の形成過程を中心に説明する。PFP 分子の蒸着が始まると分子が基板に吸着することで  $2\theta_z$  軸上に表面のラフネスを反映した散漫散乱  $001_{ds}$  が観察された。PFP 薄膜では結晶の  $c^*$  軸が試料面法線と一致する一軸配向膜を形成する<sup>10,11</sup>。したがってこれまでの章と同様に、 $2\theta_z$  軸上にあらわれる斑点を便宜上  $00L_{ds}$  と表記している。膜厚が 15 nm になると面内方向にも回折が現れ、単結晶構造解析によって報告されている PFP 単独膜とほぼ同様の回折パターンが得られた<sup>4</sup>。ところが、黄矢印で示す箇所にバルク単結晶では現れない回折ピークが出現していた。得られた PFP 薄膜の回折パターンについて調べるためにリアルタイム 2D-GIXD パターン中の白枠部分を抽出してラインプロファイルを作成した。図 6-5 に作製したラインプロファイルを示す。縦軸が  $2\theta_{xy}$  方向に積算した強度、横軸が  $2\theta_z$  を表している。この結果、バルク単結晶構造では説明できない回折ピークが  $2\theta_z=2.08, 5.90^\circ$  に出現していることが明らかとなった。得られた 2D-GIXD パターンの回折方位をシミュレーション計算により再現し PFP 薄膜の格子定数と結晶配向の算出を試みた。図 6-6 に 2D-GIXD 測定結果と回折方位の計算結果を合わせて示す。この結果シミュレーション計算

と実験結果との間に良い一致が見られ、PFP 薄膜は結晶  $c^*$ 軸と試料面法線が平行となる一軸配向性の多結晶薄膜で単位格子の最長軸がバルクに比べて二倍の長さで周期構造を形成していることがわかった。この結果より、PFP 薄膜が薄膜特有の周期構造を形成していることが明らかとなった。具体的な PFP 薄膜とバルク単結晶の格子定数を表 6-2 に示す。

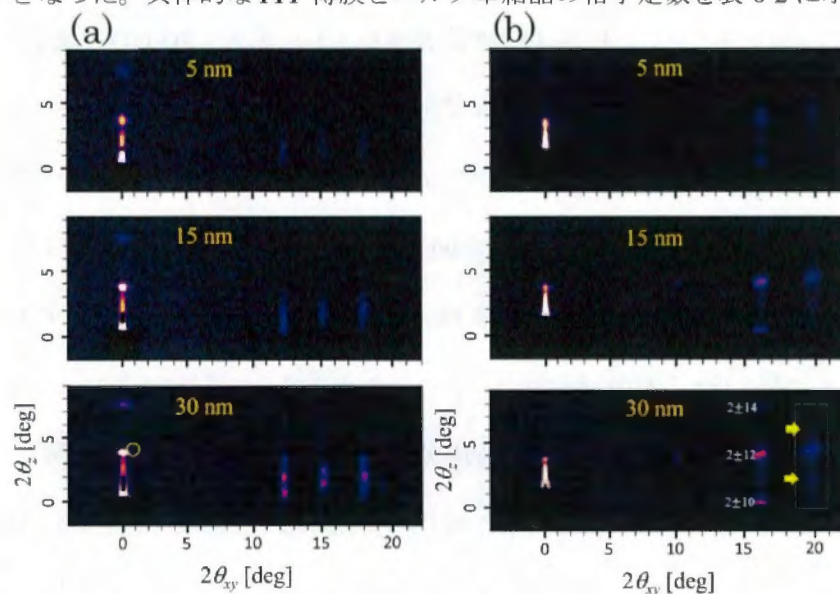


図 6-4 (a) PEN:PFP=1:0(PEN)薄膜と(b) PEN:PFP=0:1(PFP)薄膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果.

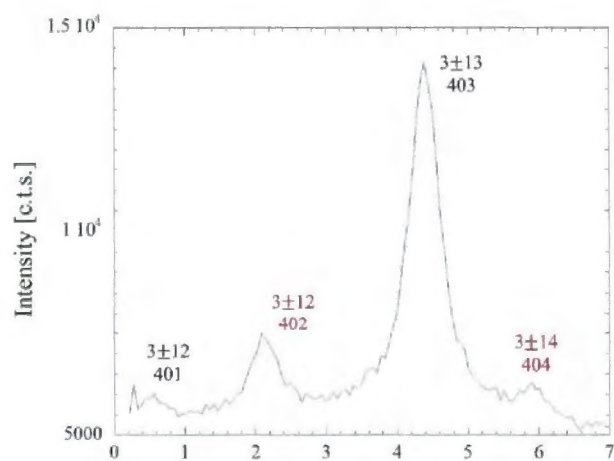


図 6-5. PFP 薄膜の $(3\pm 1L)$ ,  $(40L)$ 回折の  
ラインプロファイル.

赤字が薄膜相に特有の回折ピークを示す

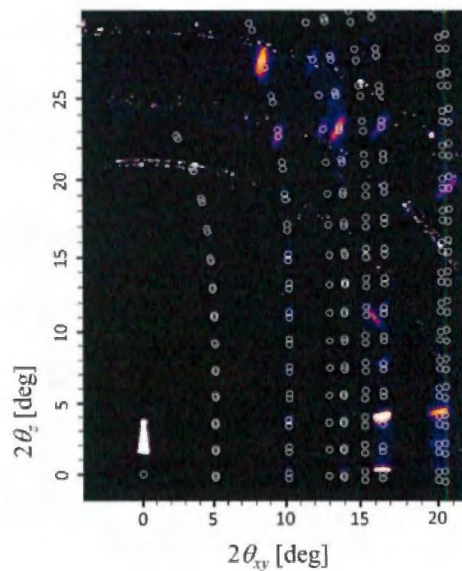


図 6-6 PFP 薄膜の 2D-GIXD 測定結果と  
回折方位シミュレート結果。  
計算結果は PFP 薄膜相を示している。



表 6-2 算出した PFP 薄膜の格子定数とバルク単結晶の格子定数.

	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)
PFP (thin)	1.15	0.45	3.10	90	91.68	90
PFP (bulk)	1.15	0.45	1.55	90	91.68	90

(2) 組成比 1:1

図 6-7 に組成比 1:1 とした PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。膜厚はそれぞれ 1 nm, 5 nm, 15 nm, 30 nm である。共蒸着が始まると  $2\theta_z$  軸上において分子の吸着による強度変化が現れた。さらに膜厚 5 nm になると、表面ラフネスを反映した散漫散乱  $001_{ds}$  が観察された。また  $2\theta_z$  軸上では  $001_{ds}$  に加えて  $002_{ds}$  が現れ、面内方向には  $2\theta_z$  方向に幅をもった回折が観察された。膜厚 15 nm に増加すると、赤矢印で示す  $2\theta_{xy} = 7.8, 9.7^\circ$  および  $12.1^\circ$  付近に新たな回折が現れた。これらの回折は、いずれも  $\sigma$  相と一致していた。このことから、PEN, PFP 共蒸着膜の形成初期過程では  $\sigma$  相を形成することが明らかとなった。さらに、膜厚が 30 nm に増加すると  $2\theta_z$  軸上に  $010_{ds}$  が出現し、これと同時に面内方向においても白矢印の部分に回折が出現した。これらの回折は、もう一つの結晶相である  $\lambda$  相と一致していた。これらの結果から、 $25^\circ\text{C}$  における PEN, PFP 共蒸着膜の成長初期過程では mix- $\sigma$  相が優先的に成長し、膜厚が約 30 nm になると mix- $\lambda$  相が成長し始めることがリアルタイム観察により明らかとなった。

(3) 組成比 2:1 および 1:2

図 6-8(a) に組成比が 2:1 の PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。共蒸着が始まると、組成比 1:1 と同様に  $2\theta_z$  軸上において  $001_{ds}$  が出現し  $\sigma$  相が形成されはじめた。膜厚が 5 nm になると、面内方向には mix- $\sigma$  相に加えて黄矢印で示す部分に PEN 薄膜相 ( $\pm 1\pm 1L$ ) 回折が出現した。さらに  $2\theta_{xy} = 15.4, 18.7^\circ$  では、 $\sigma$  相の ( $\pm 1\pm 1L$ ) と ( $0\pm 2L$ ) 回折がそれぞれ PEN 薄膜相の ( $0\pm 2L$ ) と ( $\pm 1\pm 2L$ ) 回折に重なって出現した。このことから PEN rich 条件における薄膜の形成初期過程では、分子の供給量が多い PEN 単独の薄膜相と mix 相が同時に

形成されることが明らかとなった。さらに膜厚が 30 nm になると  $2\theta_z$  軸上に mix- $\lambda$ 相に由来する  $010_{ds}$  が出現し、最終的には二つの mix 相と PEN 薄膜相が混在する薄膜が形成された。

一方、図 6-8(b)に組成比 1:2 PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果を示す。PFP rich 条件になると、分子の供給量が多い PFP の薄膜相と mix- $\sigma$ 相が同時に形成されることが明らかとなった。さらに膜厚が増加すると、最終的に二つの mix 相と PFP の薄膜相が混在する薄膜が形成された。

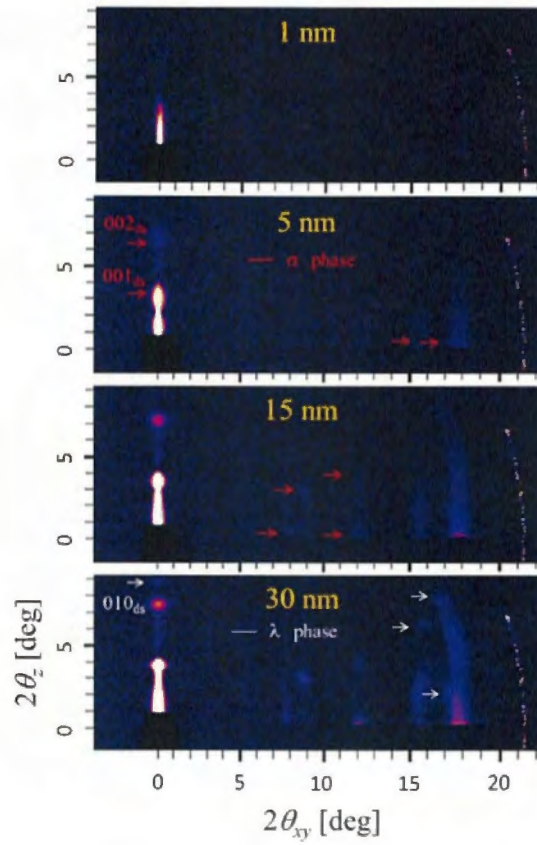


図 6-7 組成比 1:1 とした PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果.

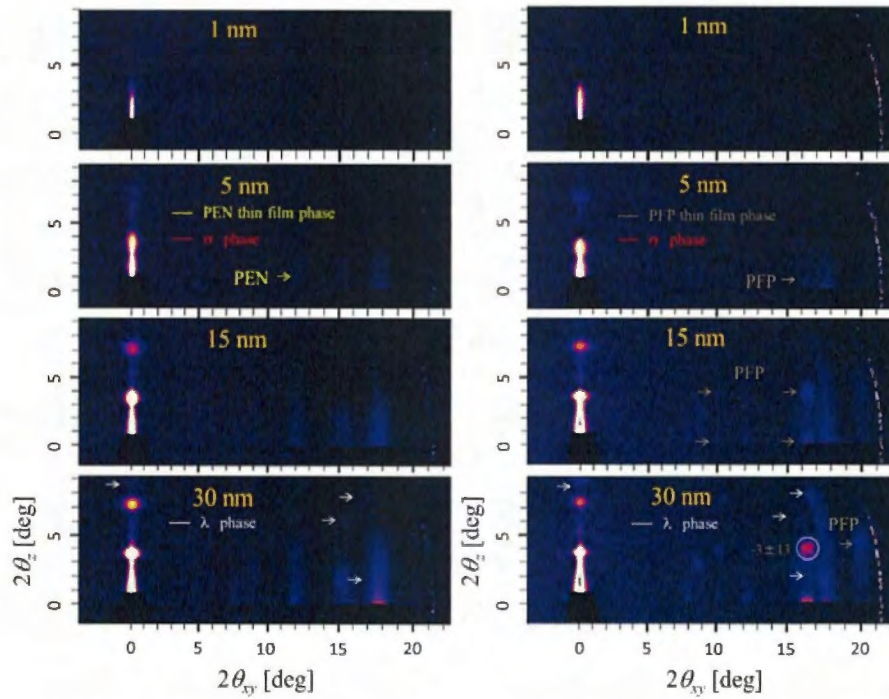


図 6-8 (a)組成比 1:2 および(b)組成比 2:1 PEN, PFP 共蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果.

### 6-3-3 PEN,PFP の組成比と膜厚の二次元相図

これまでに得られた組成比を変化させたリアルタイム 2D-GIXD 測定の結果と PEN,PFP 単独膜のリアルタイム 2D-GIXD の結果をあわせた五種類のデータをまとめ、膜厚-組成比の関係を示す二次元相図を作成した。図 6-9 に作成した二次元相図を示す。縦軸は膜厚を示し、横軸は PEN, PFP の組成比を示す。組成比が PEN:PFP=1:0 では、PEN 薄膜相が出現し、膜厚が約 15 nm をこえると次第にバルク相が現れる。また、PEN:PFP=0:1 では PEN 薄膜と同様に薄膜相が出現するが、PFP は膜厚が増加しても同じ薄膜相を維持している。一方、PEN:PFP=1:1 では蒸着初期では mix- $\sigma$ 相が出現する。さらに膜厚が 15 nm をこえると mix- $\lambda$ 相が新たに出現する。組成比を PEN:PFP = 2:1 や 1:2 に変化させると、蒸着初期過程では mix- $\sigma$ 相に加えて供給量が多い分子の薄膜相が形成される。膜厚が増加すると、 $\sigma$ 相、 $\lambda$ 相および供給量が多い分子の薄膜相を加えた三相が同時に成長する。

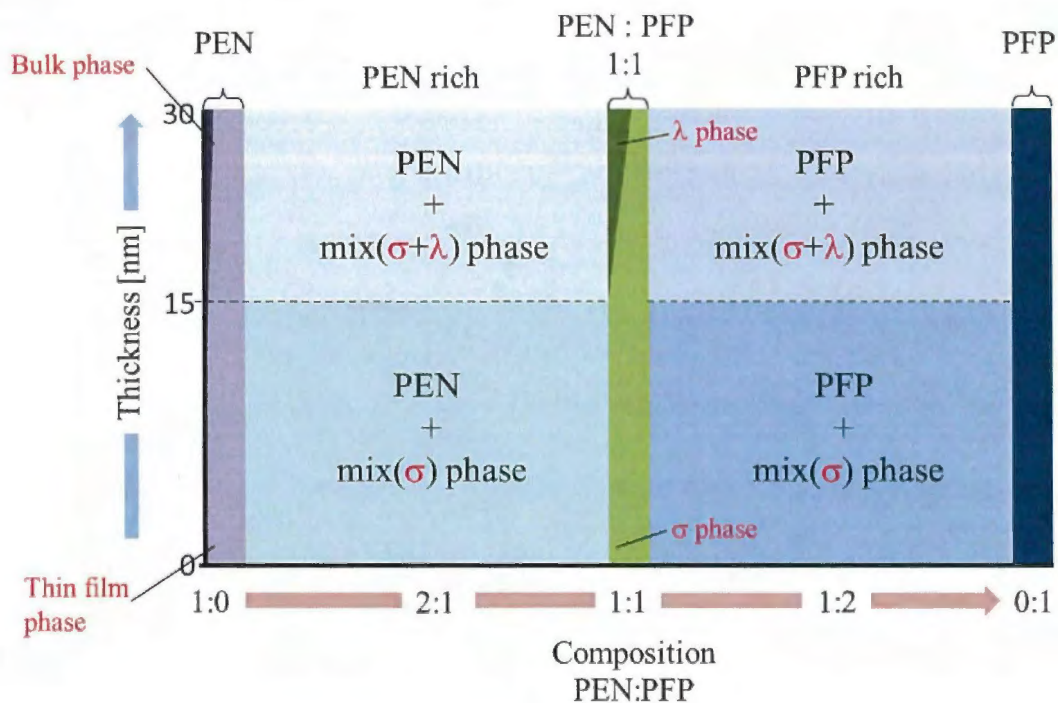


図 6-9 PEN,PFP の膜厚-組成比の関係を示す二次元相図。



### 6-3-4 OTFT 作製

PEN, PFP 共蒸着膜を半導体層として用いた OTFT を作製した。図 6-10 には、組成比 1:1 で成膜した OTFT の出力特性と伝達特性を示す。また組成比を変化させたときの、電子と正孔の各電界効果移動度の一覧を表 6-3 に示す。これらの結果 PEN と PFP の mix 相が、両極性トランジスタを実現することが明らかとなった。組成比と電界効果移動度との関係を見てみると、組成比が 1:1 の場合には p 型と n 型が同じ桁程度の移動度を示していた。また、PEN の供給量が多い PEN:PFP=1:2 場合には 1:1 と比べて低い電界効果移動度を示した。しかし、PEN, PFP 単独膜と比べると移動度はすべて 2~4 桁ほど低い値を示していた。組成比 1:1 では結晶配向の異なる mix 相の  $\sigma$  相と  $\lambda$  相が混在し、組成比 2:1 および 1:2 では、これら mix 相に加えて PEN または PFP の結晶相が混在している。このような結晶相の混在によって結晶中を移動するキャリア散乱が発生した結果、移動度の低下につながったと考えられる。

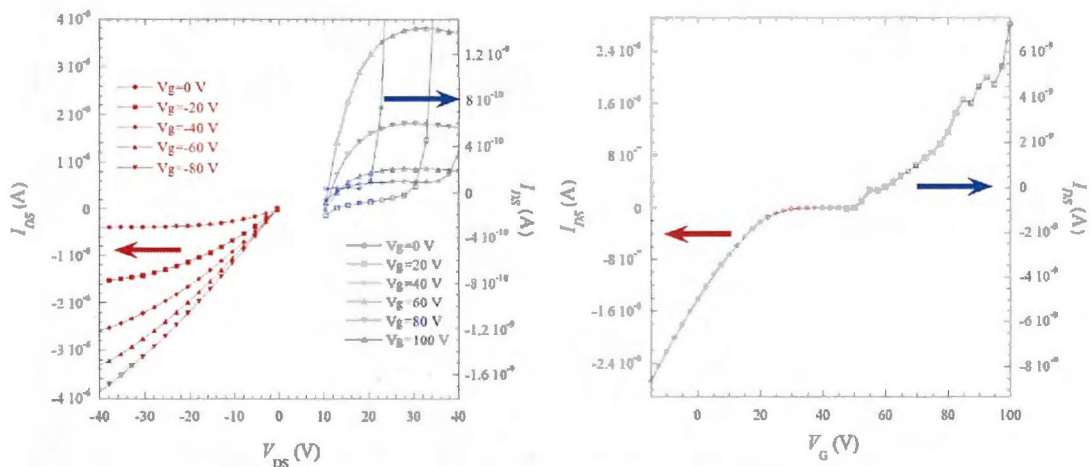


図 6-10 組成比 1:1 で成膜した OTFT の(左)出力特性と(右)伝達特性。

表 6-3 組成比を変化させたときの電子と正孔の各電界効果移動度の一覧。

PEN:PFP	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
$\mu_{p,max}(cm^2V^{-1}s^{-1})$	$5.8 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$5.7 \times 10^{-6}$	
$\mu_{n,max}(cm^2V^{-1}s^{-1})$		$3.5 \times 10^{-8}$	$5.1 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-3}$

#### 6-4 まとめ

2D-GIXD 測定法を用いて結晶構造や形成過程を調べた。基板温度によって結晶多形を制御することで mix 相薄膜の格子定数を算出した。この結果、二つの mix 相は triclinic を形成し、 $\lambda$ 相では  $c^*$ 軸が基板表面と平行に配向していることが明らかとなった。組成比と形成される結晶相の関係について調べ、膜厚によって出現する結晶相を説明した。さらに、mix 相を半導体の活性層として用いたところ両極性トランジスタを実現することが本研究ではじめて明らかとなった。これらの結果より PEN, PFP 共蒸着膜が、混合膜の基礎物性を調べる良好な材料の組み合わせであることが示された。今後は、成膜条件によって多様に変化する有機混合結晶とデバイス特性との相関関係を詳細に調べていくことが望まれる。

## 参考文献

- <sup>1</sup> H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik and W. Weber, *J. Appl. Phys.* 92, 5259 (2002).
- <sup>2</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>3</sup> O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, and T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.* 19, 688 (2007).
- <sup>4</sup> Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Yuan. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8138 (2004).
- <sup>5</sup> H. Yoshida, E. Ito, M. Hara, and N. Sato, *Thin Solid Films.* 161, 2459 (2012).
- <sup>6</sup> S. Kera, S. Hosoumi, K. Sato, H. Fukagawa, S. Nagamatsu, Y. Sakamoto, T. Suzuki, H. Huang, W. Chen, A. T. Wee, V. Coropceanu, and N. Ueno *J. Phys. Chem. Inpress*
- <sup>7</sup> K. N. N. Unni, A. K. Pandey, S. Alem and J. M. M. Nunzi, *Chem. Phys. Lett.* 421, 554 (2006).
- <sup>8</sup> I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, J. P. Rabe, N. Koch, M. Oehzelt, Y. Sakamoto, and T. Suzuki, *Langmuir.* 24, 7294 (2008).
- <sup>9</sup> A. Hinderhofer, C. Frank, T. Hosokai, A. Resta, A. Gerlach and F. Schreiber, *J. Chem. Phys.* 134, 104702 (2011).
- <sup>10</sup> S. Kowarik, A. Gerlach, A. Hinderhofer, S. Milita, F. Borgatti, F. Zontone, T. Suzuki, F. Biscarini, and F. Schreiber, *Phys. Stat. Sol.* 3, 120 (2008).
- <sup>11</sup> C. Frank, J. Novác, A. Gerlach, G. Ligorio, K. Broch, A. Hinderhofer, A. Aufderheide, R. Banerjee, R. Nervo, and F. Schreiber, *J. Appl. Phys.* 114, 435515 (2013).

## 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

### 7-1 はじめに

OTFTは絶縁物上に形成されている有機半導体薄膜の数 nm で電荷の移動がおこなわれていると考えられている。Ruiz らや Dodabalpur らは電界効果移動度の膜厚依存性について調べた結果、注入されたキャリアが絶縁物上の数 nm 程度に蓄積され、そこでキャリア移動の輸送がおこなわれていることを明らかにしている<sup>1,2</sup>。そのため絶縁物上に形成される膜厚 10 nm 以下 (1~3 モノレイヤー程度) の有機結晶は電荷輸送機構に大きな影響を与えている。この数モノレイヤーの有機結晶内に含まれている不純物や欠陥の存在は、キャリアのトラップや散乱を発生させデバイス特性の低下につながっている。したがって、絶縁物上に成長する数モノレイヤーの結晶成長を制御することは、デバイス特性を制御するために重要である。これまで OTFT 特性と半導体層に形成されている有機結晶との関係が調べられてきた<sup>3-5</sup>。しかし、これらの報告では作製した有機薄膜を大気や水、光に曝した後に結晶構造が評価されている。これらの要因はデバイス特性を劣化させる原因として指摘されている<sup>6-8</sup>。第 5 章でも報告したように、一部の有機薄膜では光照射や大気曝露によって結晶構造が変化する場合がある。したがってデバイス物性と結晶構造との関係を正確に調べるためには、薄膜作製に加えて結晶構造評価と電気特性を同時におこなう必要がある。そこで本章は真空蒸着中に X 線回折と電流-電圧特性の同時測定を可能とする測定装置を開発し、真空一環で OTFT 駆動中における結晶構造と電流-電圧特性の関係を調べた。

## 7-2 実験

### 7-2-1 DH-DSTT

有機半導体材料は、チオフェン系有機半導体の一種である 2,5-Bis[p-(hexylphenyl)vinyl]-thieno[3,2-b]thiophene (DH-DSTT) を用いた。図 7-1 に DH-DSTT の分子構造を示す。DH-DSTT は、第 4 章や第 5 章で用いた DH-DS2T と同様に、アルキル基を付加することで層状に結晶成長することが期待されている有機半導体材料である。また、ソース・ドレイン電極に Au を用いて作製した OTFT は p 型半導体特性を示す(図 7-2 参照)。

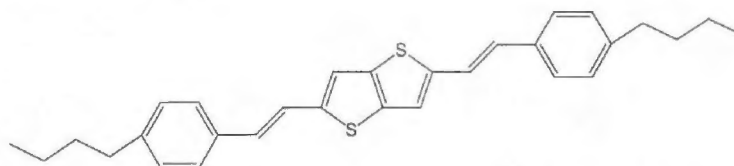


図 7-1 実験に用いた有機半導体材料の DH-DSTT 分子構造。

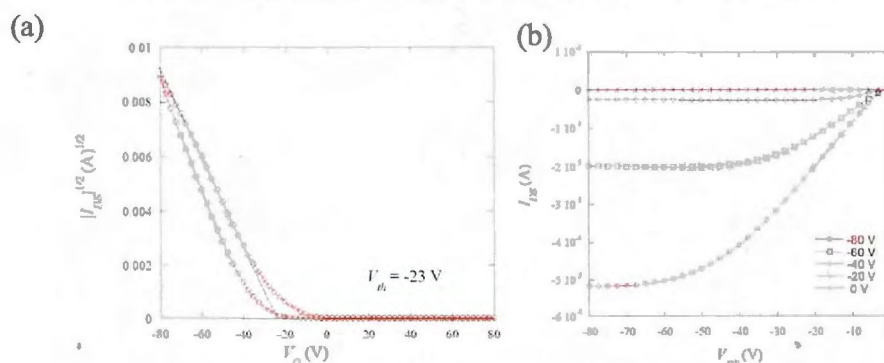


図 7-2 DH-DSTT 薄膜の電流-電圧特性。

(a) 伝達特性 (b) 出力特性。

### 7-2-2 実験条件

基板には Au のソース、ドレイン電極をあらかじめ蒸着した熱酸化膜付き Si ウエハを用いた。有機薄膜の蒸着条件は真空度  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 基板温度  $25^\circ\text{C}$ , 蒸着速度  $0.002$  nm/s とした。蒸着中は水晶振動子膜厚計を用いて膜厚のモニタリングをおこなっている。成膜中の真空度は  $3 \times 10^{-4}$  Pa である。最終膜厚はそれぞれ  $15$  nm とした。作製した OTFT はボトムコンタクト型とし、チャンネル長を  $1000$   $\mu\text{m}$  とし、チャンネル幅は  $1$  cm とした。このチャンネル長

は、横幅 0.1 mm の X 線が OTFT チャンネル部へ入射できるように設計されている。OTFTs 測定装置には Keithley 2400 および Keithley 6517A を使用した。リアルタイム電流-電圧測定用のプログラムを開発することで、電流値のモニターや電圧の印加は実験ハッチ外から逐次制御することが可能となっている。

真空蒸着の開始前からゲート・ソース間に -60 V、ソース・ドレイン間に -60 V をそれぞれ連続的に印加し続けた状態で、蒸着を開始してソース・ドレイン間の電流値と X 線回折を同時に測定した。また試料の設置は、X 線がチャンネル間に照射されるように試料位置を調整している。調整には電極として用いている Au の全反射光を利用しており、図 7-3(a)に示すようにステージを X 方向に捜査して調整した。さらに、基板側面への有機物付着による電流の短絡を防ぐためにメタルマスクを設置しており、チャンネル部分以外へは蒸着されないように施している。このメタルマスクは図 7-3(a), (b)に示すように X 線の入射や出射の妨げにならない高さに配置している。

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ている。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 回繰り返した。実験は SPring-8 のビームライン BL19B2 にておこなった。

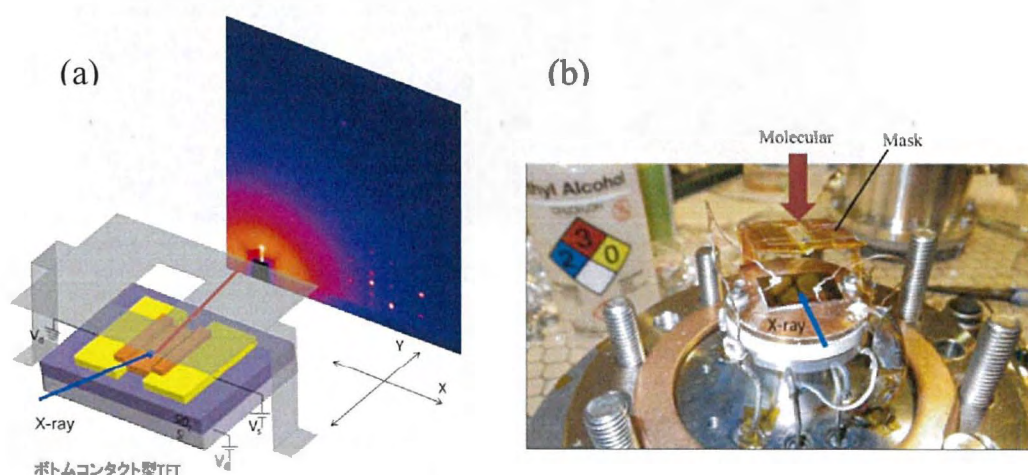


図 7-3(a) 実験ジオメトリ。

(b) 基板ステージ周りの写真。

真空蒸着はメタルマスクを通しておこなっている。



### 7-3 実験結果

#### 7-3-1 AFM による表面形状の観察結果

リアルタイム 2D-GIXD 測定の前に、AFM を用いて DH-DSTT 薄膜の表面形態が膜厚によってどのように変化しているかを調べた。図 7-4 に DH-DSTT 超薄膜の AFM 画像を示す。平均膜厚はそれぞれ 2.0 nm, 2.5 nm, 4.0 nm, 6.0 nm, 10.0 nm である。平均膜厚はそれぞれ DH-DSTT では、蒸着が始まると基板上に平均粒径 333.0 nm の結晶粒が観察された。このときの結晶の高さは約 2, 3 nm 程であった。さらに平均膜厚が 2.5 nm に増加すると、被覆率が 57% から 77% に増大していた。このことから DH-DSTT 薄膜では、二次元的に基板を覆うように結晶成長することが示唆された。さらに膜厚が 4.0 nm に増加すると被覆率が 86% となって、ほぼ一層目が形成されたと考えられる。さらに、青矢印で示す箇所において高さが 4, 6 nm の結晶粒が観察された。このことから一部で、二層目が成長しはじめたと考えられる。平均膜厚 10 nm になると、二層目が形成され三層目が形成し始めていた。

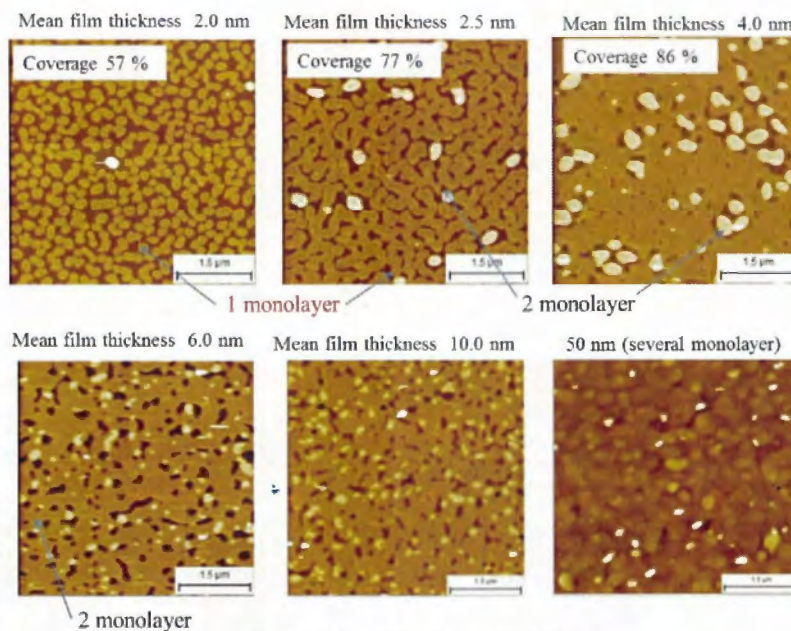


図 7-4 DH-DSTT の AFM 画像.



### 7-3-2 DH-DSTT 薄膜のリアルタイム観察結果

図 7-5 に DH-DSTT 蒸着中のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果と電流・電圧測定の結果を示す。縦軸は試料面法線方向の散乱角  $2\theta_z$  を示し、横軸には面内方向の散乱角  $2\theta_{xy}$  を表している。蒸着が始まると表面ラフネスの変化によって  $2\theta_z$  軸上に強度変化が現れた。膜厚が 3 nm になると面内方向に  $(1\pm 1L)$ ,  $(0\pm 2L)$ ,  $(1\pm 2L)$  回折がそれぞれ観察された。さらに膜厚が 5 nm になると、明瞭な回折に変化した。また図 7-5 中(a)小角部分の積算強度、(b)面内の回折強度と膜厚との関係を調べた。図 7-6 にこの小角部分および面内  $(0\pm 2L)$  回折の積算強度と膜厚との関係を示す。図中の赤いグラフが小角部分、青いグラフが面内の回折強度を表す。この結果、DH-DSTT 薄膜は平均 4.5 nm の周期で振動していることが明らかとなった。AFM の結果によると、膜厚が 4 nm で結晶粒が基板を 86 % 覆っていた。このことから、膜厚に比例して被覆率が増加していると考え、4.5 nm では有機薄膜がほぼ一層を形成していると考えられる。したがって、この強度振動は DH-DSTT 薄膜が一層ずつ形成されることで表面のラフネスが周期的に変化していることに対応していることが示唆される。これに対して面内の  $(0\pm 2L)$  回折では、強度振動は観察されず膜厚の増加にともなって回折強度が増大していた。

一方、ソース・ドレイン電流値に着目すると、図 7-7 に示すように DH-DSTT 薄膜の膜厚が 3.5 nm になると電流値の急激な増加が観察された。この膜厚は、 $2\theta_z$  軸上の積算強度の極大値を示す膜厚とほぼ同じであった。これは DH-DSTT 薄膜が  $\text{SiO}_2$  上で二次元的に成長し電荷輸送経路が形成されたことによってソース・ドレイン間で電荷移動が始まったためと考えられる。また膜厚が 5.2 nm になると電流値はいったん極大を示し、膜厚がさらに増加すると電流値は再び増加していることが分かった。このとき、電流値が極大を示す膜厚は積算強度の極小を示す膜厚と一致していた。これは、一層目の上に新しく形成された二層目の結晶によって電荷の輸送が妨げられたためと考えられる。このことから二層目が形成されると二層目の輸送経路が十分に形成されるまで二層目の結晶は電荷の輸送を妨げ

る働きがあることが示唆される。

得られたリアルタイム 2D-GIXD 測定パターンより、 $(1\pm 1L)$ と $(0\pm 2L)$ 回折のラインプロファイルを作成した。図 7-8(a)に膜厚ごとに作成したラインプロファイルを示す。縦軸が  $2\theta_{xy}$  方向に積分した強度、横軸が  $2\theta_z$  を表している。この結果、4 nm になると回折ピークが観察された。さらに膜厚が増加すると回折強度は増大したが、回折ピーク角度は変化していなかった。このことからチャンネル部に存在する DH-DSTT 結晶は、電圧が印加された状態でも同じ格子定数を維持することが示唆された。

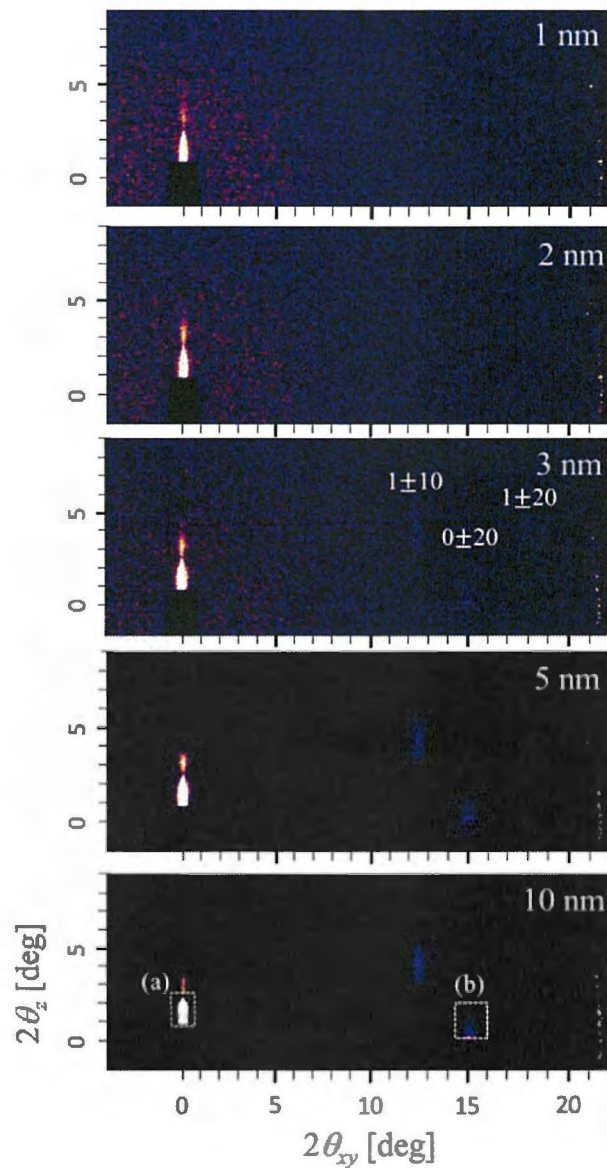


図 7-5 DH-DSTT のリアルタイム 2D-GIXD 測定結果。

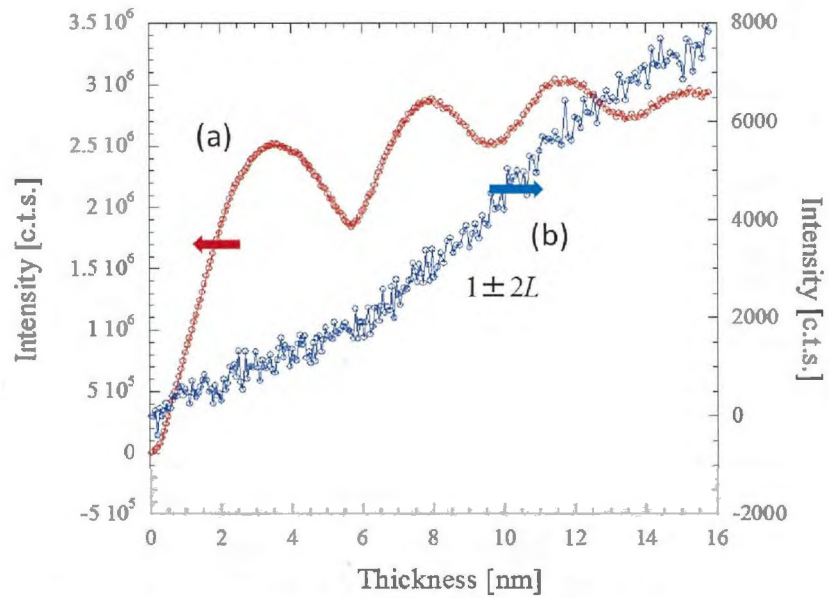


図 7-6 積分強度の膜厚依存性.

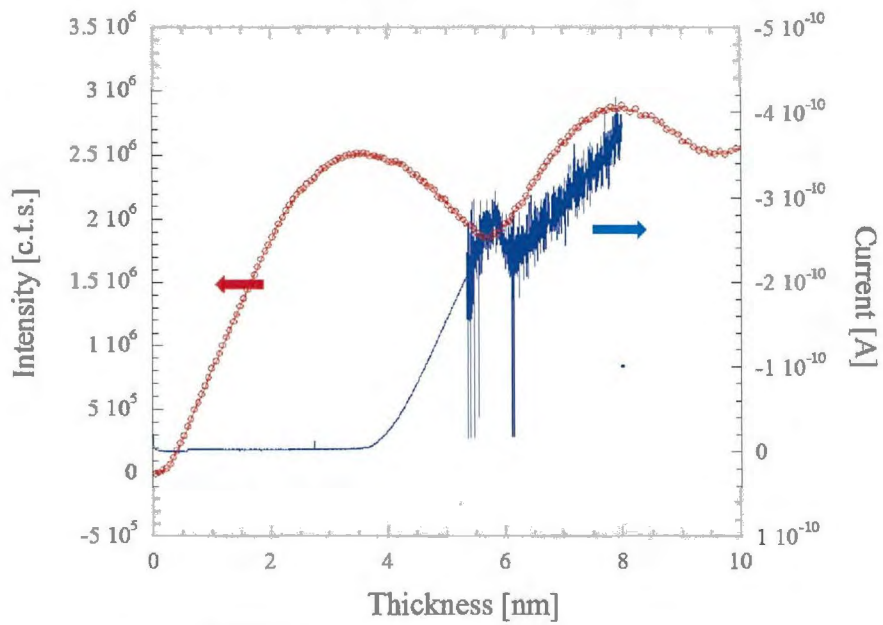


図 7-7 積分強度とソース・ドレイン電流の膜厚変化.

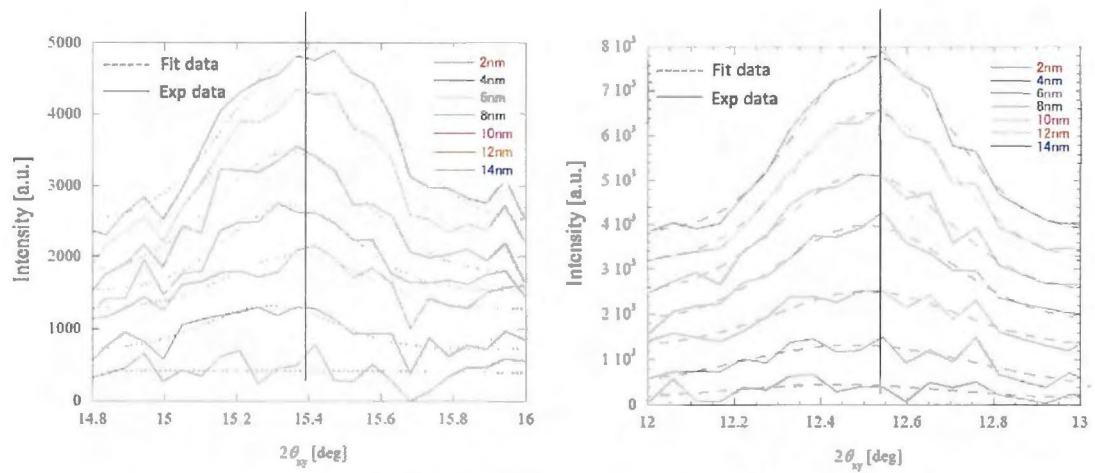


図 7-8 DH-DSTT 薄膜( $-1\pm 1L$ ), ( $0\pm 2L$ )回折のラインプロファイル。

#### 7.4 まとめ

本章では真空蒸着中に同時測定を可能とする測定装置を開発し、OTFT 駆動中における結晶構造と電流-電圧特性の関係について述べた。この結果、チャンネルの形成によってソース・ドレイン電流が増加していく最中の結晶構造を評価することに成功した。また有機薄膜が一層を形成すると電荷輸送経路が形成されソース・ドレイン間で電荷移動が始まり、二層目が形成されると二層目の輸送経路が十分に形成されるまで二層目の結晶は電荷の輸送を妨げる働きがあることが示唆された。

## 参考文献

- <sup>1</sup> A. Dodabalapur, L. Torsi and H. E. Katz, *Science*. **268**, 270 (1995)
- <sup>2</sup> R. Ruiz, A. Papadimitratos, A. C. Mayer and G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **17**, 1795 (2005)
- <sup>3</sup> E. M. Mannebach, J. W. Spalenka, P. S. Johnson, Z. Cai, F. J. Himpsel and P. G. Evans, *Adv. Mater.* **23**, 554 (2013)
- <sup>4</sup> T. Kakudate, Y. Saito and N. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081903 (2007).
- <sup>5</sup> S. C. B. Mannsfeld, A. Virkar, C. Reese, M. F. Toney and Z. Bao, *Adv. Mater.* **21**, 2294 (2009)
- <sup>6</sup> A. Vollmer, H. Weiss, S. Rentenberger, I. Salzmann, J. P. Rabe and N. Koch, *Surface Science*. **600**, 4004 (2006)
- <sup>7</sup> X. Lu, T. Minari, A. Ku  
matani, C. Liu and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 243301(2011)
- <sup>8</sup> H. Yang, L. Yang, M. Ling, S. Lastella, D. D. Gandhi, G. Ramanath, Z. Bao and C. Y. Ryu *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 16161 (2008)

## 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

### 8-1 はじめに

光電子分光法は物質の電子状態を直接的に調べる手法で、分野を問わず広く用いられている。そのなかでも、紫外光電子分光(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)は有機薄膜の電子状態を調べる代表的な実験手法として認知されている。しかし、UPS は表面敏感な測定手法であるために、実デバイスの有機-電極や有機-絶縁物のような埋もれた界面の電子状態を調べることは難しい。これらの界面では電荷輸送や電荷注入がおこなわれている。したがって、有機デバイスの劣化機構やキャリア注入機構などの詳細を明らかにするためには、このような埋もれた界面の電子状態を詳しく調べるのが重要である。

これに対して硬 X 線光電子分光(Hard X-ray photoemission spectroscopy:HAXPES)は 10 nm 以上の検出深さを持つために、埋もれた界面の電子状態を調べるのが可能である。そのために新しい電子状態の評価手法として注目されている<sup>1-5</sup>。さらに最近では試料に電圧を印加しながら HAXPES 測定をおこなうことで、無機 TFT 中の埋もれた界面の電子状態、特に電極-半導体や半導体-絶縁物界面の電子状態を評価することに成功している<sup>6,7</sup>。電圧印加 HAXPES 測定の手法は OTFT の研究にも応用できると考えられる。すなわち、OTFT を模した試料の電圧印加 HAXPES 測定をおこなうことにより、OTFT 駆動中に発生している特性の劣化などの問題を電子状態の観点から議論できると期待できる。例えば、OTFT では選択した電極材料によって同じ有機半導体材料でもゲート電圧を印加する経路によってソース・ドレイン間の電流値にヒステリシスが生じることが知られている。この原因は使用した電極材料の違いによって電極-有機半導体層の接合界面における電子状態が変化するためと考えられているが詳細は明らかにされていない。本研究では OTFT 駆動中に発生するヒステリシス原因の解明を目指して、電圧印加 HAXPES 測定により金属と有機半導体界面付近や有機薄膜内部の電子状態を調べた。

## 8-2 実験

電圧印加 HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU にておこなった。Au のフェルミ端の光電子スペクトルを Fermi-Dirac 関数でフィッティングすることで較正した励起 X 線のエネルギーは 7940.16 eV で、本測定の総合エネルギー分解能は約 270 meV であった(図 8-2) 測定時のスリットサイズは curved 0.5 mm、パスエネルギーは 200 eV を選択した。測定室内部の到達真空度は  $5.0 \times 10^{-6}$  Pa であった。試料電圧印加用の電源にはエーディシー社製電圧/電流発生器 6240A を用いた。

電圧印加中の HAXPES 測定手順を図 8-3 に示す。HAXPES 測定中の電圧印加は+15 V から-15 V まで 5 V ステップで変化させた後に、逆方向の-15 V から+15 V まで 5 V ステップで電圧を印加した。これはヒステリシスの有無を確認するためである。今回は試料表面側の電圧を変化させ、試料裏面側は終始グラウンドにした。光電子スペクトルは金属電極内殻 Au4f と Ag3d、絶縁膜 Si1s(Si<sup>4+</sup>)及び、有機薄膜の Si1s、C1s の領域をそれぞれ測定した。

また、検出角度(試料表面から法線へなす角度)を変化させて検出角度依存性を調べた(図 8-4)。検出角度を大きくすることで、より深い試料内部からの光電子を検出できる。一方検出角度を小さくすることで、プローブする深さを抑え相対的に試料の表面近傍からの光電子を多く検出することができる。このように検出角度依存性を測定することによって、薄膜積層方向の電子状態深さ分析をおこなうことができる。本研究では検出角度を 30° と 80° とした。



図 8-1 DS2T と PEN の分子構造。

試料にはジスチリルオリゴチオフェン(DS2T)とペンタセン(PEN)を用いた。基板には熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜付き Si(100)ウエハーを用いた。SiO<sub>2</sub> の膜厚は約 300 nm であった。有機薄膜の作製は真空蒸着法を用いて作製した。有機物の膜厚は 25 nm とした。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 とした。さらに作製した有機薄膜上に Au, Ag 電極をそれぞれ  $10$  nm 蒸着した。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 とした。図 8-5 に作製した薄膜および測定系の模式図と薄膜を試料ホルダーに固定した際の写真を示す。配線方法は P ドープ Si 基板を試料ホルダーと接触させ、試料ホルダーに対して絶縁された Au 線を最表面の電極と接触させる。これによって試料ホルダーと薄膜間に電圧を印加した。Si 基板と試料ホルダーを接触させる際に Ag ペーストを使用して、試料ホルダーと薄膜間を固定している。以降では、図 8-4 中に示す Au, Ag 薄膜から Si 基板への薄膜を積層する方向を深さ方向と呼称する。

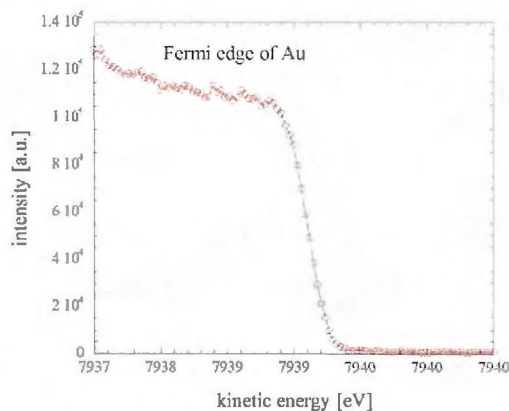


図 8-2 Au のフェルミ端の光電子スペクトル。

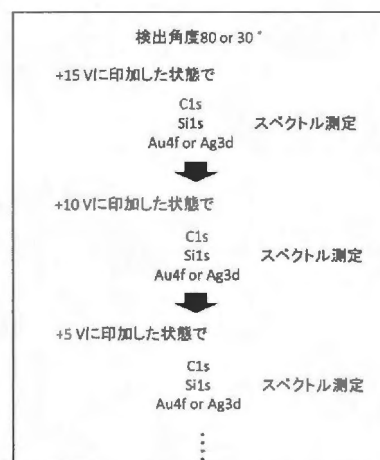


図 8-3 電圧印加中の HAXPES 測定手順。

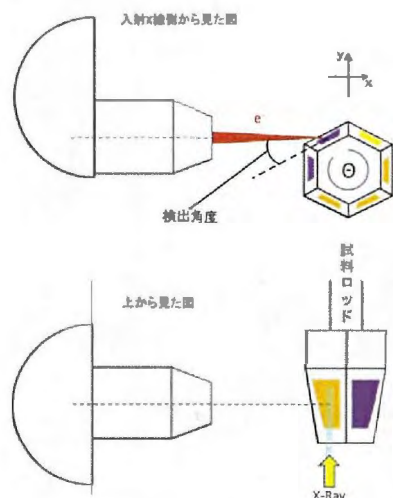


図 8-4 入射した X 線と検出角度の関係。

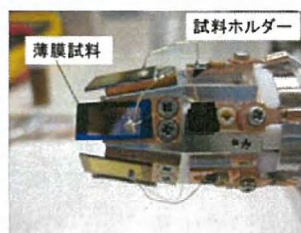
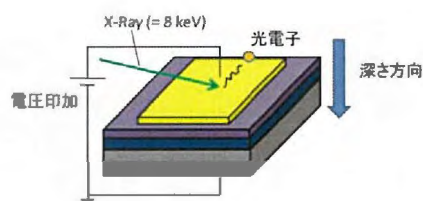


図 8-5 作製した薄膜および測定系の模式図と薄膜を試料ホルダーに固定した際の写真。

### 8-3 PEN と DS2T 薄膜の照射ダメージの事前検討

電圧印加測定に入る前に、まず Au 電極付きの PEN 薄膜および DS2T 薄膜に連続的に X 線を照射し、X 線の照射による有機薄膜へのダメージについて検討した。図 8-6 に(a) PEN 薄膜の  $C1s$  および(b) DS2T 薄膜の  $S1s$  スペクトルのエネルギー掃引回数依存性を示す。縦軸は強度、横軸は光電子の運動エネルギーを示している。なお、掃引一回あたりに要した時間は約 2 分 30 秒であり、掃引回数は PEN 薄膜が 20 回、DS2T 薄膜が 30 回であった。

これらのスペクトルより有機薄膜上に金属が堆積しているにもかかわらず有機薄膜からのスペクトルを十分に観測できることが確認できた。DS2T 薄膜の  $S1s$  スペクトル測定の結果に着目すると、約 5467 eV に出現する  $S1s$  のピーク強度が減少していることが明らかとなった。さらに 5470 eV 付近には、測定回数の増加にともなって新しいピークが出現した。これは DS2T 薄膜内の S 原子が X 線の連続照射に依存して S の化学結合状態が変化していることを表している。PEN 薄膜では、DS2T 薄膜とは異なって測定回数に増加による  $C1s$  のピーク強度の減少や新たなピークの出現は見られなかった。これらの結果より PEN 薄膜ではビームダメージの影響が無視できると判断し、これ以降は PEN 薄膜についてのみ検討していった。

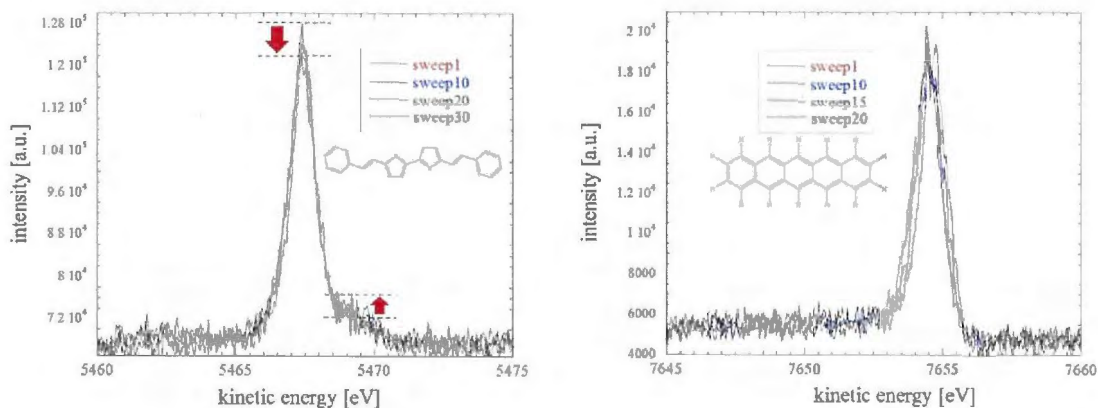


図 8-6 (a) PEN 薄膜の  $C1s$  および(b) DS2T 薄膜の  $S1s$  スペクトルのエネルギー掃引回数依存性。

#### 8-4 電圧印加中の HAXPES 測定結果

図 8-7 に、Au を電極に用いた PEN 薄膜の Au4f スペクトルの印加電圧依存性を示す。電圧は 0 V, +5V, +10 V, +15V の順で印加している。Au 薄膜は電圧を直接印加している層であるために、電圧を印加した場合は印加電圧と同じだけ光電子スペクトルもシフトするはずである。実際に 5 V ずつ電圧を変化させて Au4f スペクトルを測定した結果、光電子スペクトルのピークエネルギーは約 5 eV ずつシフトしていることが確認できた。これによって薄膜が、少なくとも上部電極には所定の電位が印加されていることを確認した。

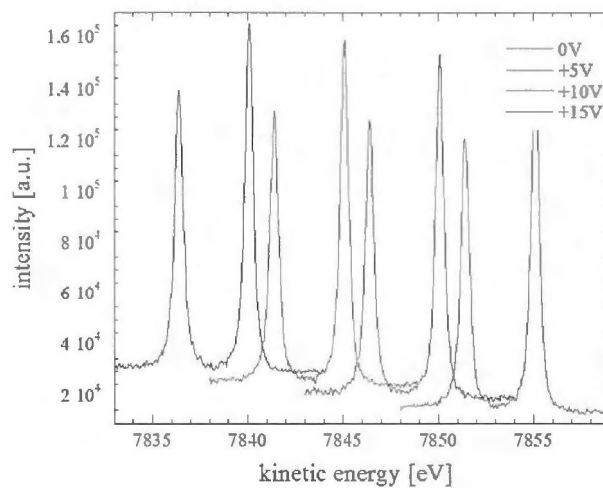


図 8-67 Au を電極に用いた PEN 薄膜の Au4f スペクトルの印加電圧依存性。

図 8-8 に、Au および Ag を電極に用いた PEN 薄膜 C1s スペクトルの印加電圧依存性を示す。電圧は+15 V, +10 V, +5 V, 0 V, -5 V, -10 V, -15 V, -10 V, -5 V, 0 V, +5 V, +10 V, +15 V, の順で印加している。この結果、外部電圧が印加された場合における有機薄膜からの光電子スペクトルを測定することに成功した。Au 電極付き PEN 薄膜に着目すると、単一の C1s スペクトルが観察された。一方、Ag 電極付き PEN 薄膜の場合では電圧が印加されても無バイアス状態のエネルギー位置に C1s スペクトルが同時に出現しており、とくに検出角度の浅い 30°で無バイアス状態の C1s スペクトルが強く観察されていた。これは Ag 膜の膜厚が薄く PEN 薄膜を完全に覆わなかったため、最表面付近に存在する PEN から無バイアス状態の C1s スペクトルが検出されていることが考えられる。

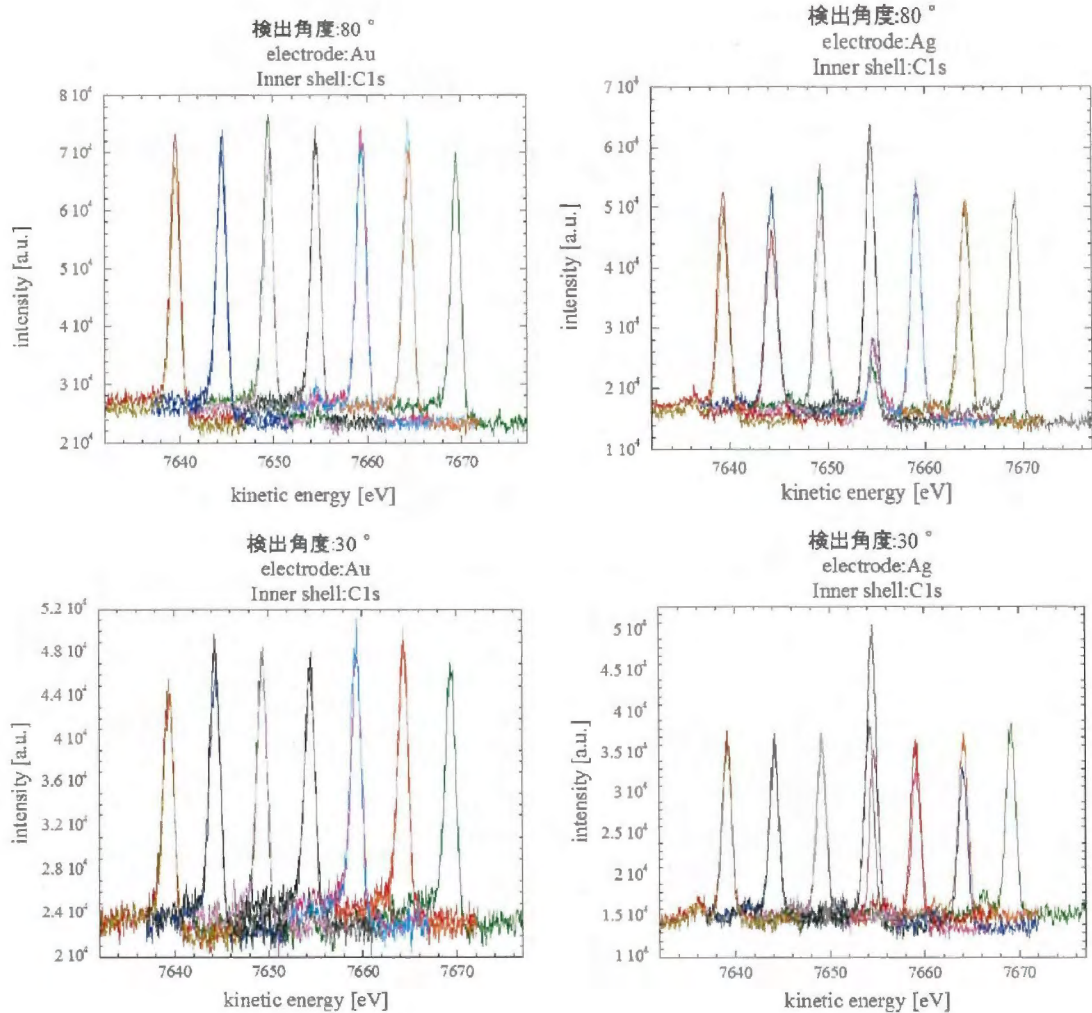


図 8-8 Au および Ag を電極に用いた PEN 薄膜 C1s スペクトルの印加電圧依存性.

さらに詳細なスペクトルの変化を調べるために Gauss 関数を用いてピークフィッティングをおこない、ピークフィッティングによってピークエネルギーとそれぞれのピークの半値幅を算出した。図 8-9 にピークエネルギーの相対変化量を抽出した結果を示す。Au 電極付き PEN 薄膜の(a)検出角度 30°と(b)検出角度 80°のグラフに着目すると観察されたピークシフト量と印加した電圧との傾きが 1 を示していた。これは、印加された電圧に比例してピークシフトしていることを示している。また検出角度による電圧印加中のピーク位置やピークシフト量にも大きな変化がみられなかった。このことから Au 電極付き PEN 薄膜では、電圧が印加されても深さ方向に均一の化学状態を形成していることが考えられる。一方 Ag



電極付き PEN 薄膜に着目すると、グラフ(c)の検出角度  $80^\circ$  では Au 同様にピークシフト量は印加した電圧に比例していた。ところがグラフ(d)の検出角度  $30^\circ$  では電圧を印加する経路によって、0 V のピークエネルギー位置が 300 meV ほど変化しておりヒステリシスが発生していることがわかった。図 8-10 に 0 V における  $C1s$  スペクトルとフィッティングカーブを示す。Before は +15 V から 0 V に電圧を変化させた経路、After は -15 V から 0 V に電圧を変化させた経路を示す。この結果、電圧を印加する経路によってピークエネルギー位置が変化していることがわかる。このことから Ag 電極付き PEN 薄膜は電圧の印加によって深さ方向の電子状態が異なっており、その変化は Ag 電極-PEN 薄膜界面近傍で顕著であることが分かった。このように電極-PEN 界面付近では電圧が印加されると電極材料の違いによって PEN の電子状態が変化することが明らかとなった。

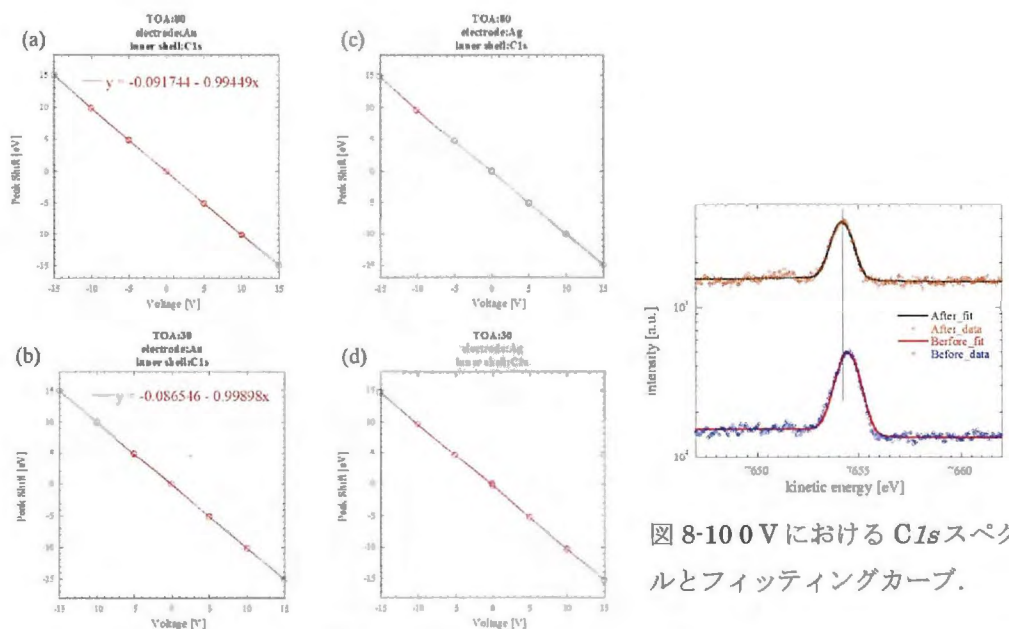


図 8-10 0 V における  $C1s$  スペクトルとフィッティングカーブ。

図 8-9 各電極、検出角度におけるピークエネルギーの相対変化量。

図 8-11 に印加した電圧と半値幅との関係を抽出したグラフを示す。この結果を見てみると、Au 電極付き PEN 薄膜(a)と Ag 電極付き PEN 薄膜(c), (d)では +10 V から +15 V の間で半値幅が減少する傾向がみられた。また TOA $30^\circ$  で測定した Ag 電極試料のグラフ(d)では、0 V において顕著なヒステリシスが観察された。通常、深さ方向に電圧を印加すると、電極間

(深さ方向)で静電ポテンシャルが変わり光電子エネルギーにも変化が生じる。また、この静電ポテンシャルは深さ方向に対して連続的に変化していることから光電子エネルギーには分布が発生する。したがって、外部電圧が増加すると光電子エネルギーの分布が大きくなりスペクトルの半値幅が増加すると考えられる。ところが、今回の測定では、逆に半値幅が減少していた。この違いの原因として、X線照射によって発生した電子もしくはPEN薄膜内にもともと存在していた微量キャリアが、電圧を印加した方向とは逆方向に動き出した可能性が考えられる。特にヒステリシスが顕著であった(d)では、その傾向が強いと考えられる。しかし今回は、我々にとって有機薄膜を用いた初めての電圧印加 HAXPES 測定であったので、再現性や印加する電圧を5Vより細かくするなどのさらなる検証が必要である。

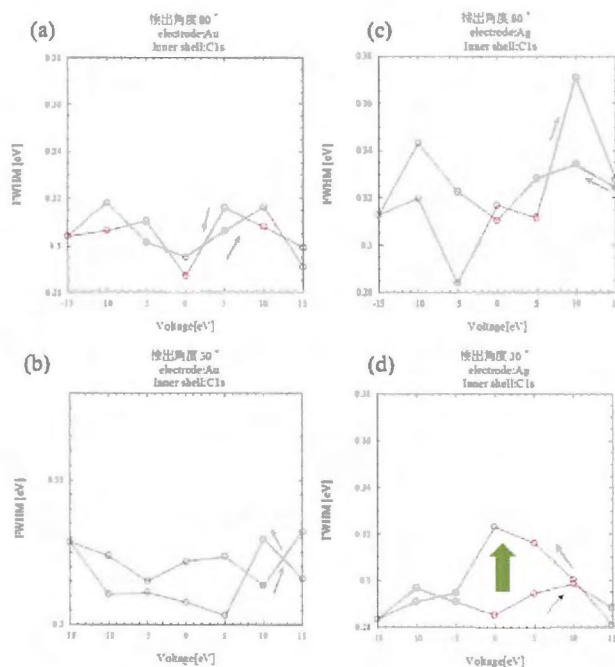


図 8-11 印加した電圧と半値幅との関係。

## 8-5 まとめ

電圧印加中の HAXPES 測定を有機薄膜に適用し、金属と有機半導体界面や有機薄膜層の電子状態を調べた。その結果、電圧印加中の金属電極-有機界面の電子状態を調べることに

成功した。さらに、電圧が印加されると電極材料の違いによってPENの電子状態が変化することが明らかとなった。今後は再現性や印加する電圧を5Vより細かくするなどの詳細な検証だけでなく、OTFT駆動中のその場測定などのさらなる展開が期待される。



## 参考文献

- <sup>1</sup> M. T. Brumbach and J. C. Woicik, *Surf. Interface Anal.* **44**, 1379 (2012).
- T. Nagata, S. Oh, Y. Yamashita, H. Yoshikawa and N. Ikeno, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 43302 (2013)
- <sup>3</sup> 田中 仙君, *SPring-8 利用実験課題報告書*, (2012).
- <sup>4</sup> 小川 慎吾, *SPring-8 利用研究成果集*, (2012).
- <sup>5</sup> 吉田 弘幸, *SPring-8 利用実験課題報告書*, (2013).
- <sup>6</sup> 高石 理一郎, *SPring-8 利用実験課題報告書*, (2009).
- <sup>7</sup> Y. Yamashita, K. Ohmori, S. Ueda, H. Yoshikawa, T. Chikyow and K. Kobayashi, *Surf. Sci. Nanotech.* **8**, 81 (2010).

## 第9章 総括

本論文では、有機薄膜成長制御に必要な知見の獲得を目指し、放射光による X 線回折法と真空蒸着法を組み合わせる有機半導体薄膜の形成過程を観察できる実験手法を新たに開発することで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。さらに、この目的達成のために測定技術開発とともに観測された回折パターンより有機薄膜の未知な結晶構造を解析する新たな手法開発にも取り組んだ。その結果を以下に述べる。

第3章では、真空蒸着中に X 線回折測定が可能な装置を開発することに成功し、この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。この結果、以下の結論を得た。

- (1) 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。
- (2) 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。
- (3) 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。

第4章では、2D-GIXD 法を用いて結晶構造が未知である DH-DS2T 薄膜そのものの結晶構造について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 実験で得られた回折方位を再現することで、格子定数を決定した。その格子定数は  $a = 0.58 \text{ nm}$ ,  $b = 0.78 \text{ nm}$ ,  $c = 3.43 \text{ nm}$ , and  $\beta = 94.3^\circ$  であることが明らかとなった。
- (2) 分子モデルを用いた回折強度シミュレーションによって空間群と単位格子内部における内部の分子配置を提案することができた。

第5章では、これまでに開発したリアルタイム 2D-GIXD 測定法や薄膜の結晶構造解析法を組み合わせることで、末端アルキル基が薄膜形成過程に及ぼす効果を調べた。さらに大口径ソーラースリットと二次元検出器を組み合わせた二次元スキャン測定法を用いて、 $\text{SiO}_2$ 上に成長し始める DS2T, DH-D2T 薄膜の面内格子定数が膜厚とともにどのように変化するかを調べた。この結果、以下の結論を得た。

- (1) DS2T 分子にアルキル基が導入されることで薄膜の形成過程が島状成長から層状成長に変化することが明らかとなった。
- (2) この結果、DH-DS2T 薄膜では、膜厚の増加とともに面内の格子定数が変化することが明らかとなった。また DS2T 薄膜では、膜厚の増加とともに結晶多形が発生する割合が変化することがわかった。
- (3) 作製した有機薄膜を大気曝露することで、面内格子定数や多形の転移が加速されることが明らかとなった。

第6章では、組成比を精密に制御できる共蒸着装置を開発し、この装置を用いて PEN, PFP 共蒸着膜の結晶構造や形成過程を調べた。この結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) PEN, PFP 共蒸着膜に特有の結晶相である mix 相薄膜の格子定数を算出した。この結果、二つの mix 相の晶系や結晶配向を明らかにすることに成功した。
- (2) リアルタイム 2D-GIXD 測定により PEN, PFP の組成比と形成される結晶相との関係について調べて膜厚によって出現する結晶相を説明した。
- (3) mix 相を半導体の活性層として用いたところ両極性トランジスタを実現することが本研究ではじめて明らかとなった。

第7章では、真空蒸着中に同時測定を可能とする測定装置を開発し、OTFT 駆動中における結晶構造と電流・電圧特性の関係を調べた。この結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) チャネルの形成によってソース・ドレイン電流が増加していく最中の結晶構造を評価することに成功した。
- (2) 有機薄膜が一層を形成すると、電荷輸送経路が形成され、ソース・ドレイン間で電荷移動が始まり、二層目が形成されると二層目の輸送経路が十分に形成されるまで二層目の結晶は電荷の輸送を妨げる働きがあることが示唆された。

第8章では、OTFT 駆動中に発生するヒステリシス原因の解明を目指して、電圧印加 HAXPES 測定により金属と有機半導体界面付近や有機薄膜内部の電子状態を調べた。この結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 電圧印加中の金属電極-有機界面の電子状態を調べることに成功した。
- (2) 電圧が印加されると電極材料の違いによって有機分子の電子状態が変化することが明らかとなった。

以上が本研究によって得られた成果である。第3章や5章では、基板温度や官能基によって結晶構造や薄膜形成過程が変化することが明らかとなった。また有機薄膜の結晶構造に及ぼす大気曝露の効果はこれまで調べるのが困難であったために無視されてきた効果であったが、5章では開発した測定手法によって実験的な証拠を得ることに成功した。さらに第4章で提案した薄膜の結晶構造解析手法合わせることで、結晶構造が未知の有機材料でも薄膜の成長機構や結晶構造を検討することが可能となった。今後これらの手法は、単結晶化は難しいが薄膜では結晶化が容易な材料や、薄膜固有の結晶構造を形成する材料の結晶構造について検討する場合に有効となる。また第6章では、これまで評価が難しいとされていた共蒸着膜の結晶構造について評価することが可能となった。ここでは有機共蒸着膜の格子定数を算出し、膜厚や組成の変化にともなう組織の変化を系統的に明らかにできた。

さらに、共蒸着によってできた mix 相が両極性トランジスタを実現することが明らかとなった。そのため今後は、成膜条件によって多様に変化する有機混合結晶とデバイス特性との相関関係を詳細に調べられることが期待される。また第 7, 8 章では、実デバイスを想定した薄膜の結晶構造や電子状態を調べることに成功した。現在も実用化の妨げになっているデバイス特性の劣化は、デバイス駆動中に発生している。したがって今後は、本研究で開発したようなデバイス駆動中のその場観察手法がますます重要になると思われる。

本研究で得られた観察結果や開発した測定手法は、有機薄膜の成長制御に必要な知見の獲得につながると考える。

## 本研究に関する外部発表

本研究による成果は以下の通りである。

### 筆頭著者論文

<sup>1</sup> *In situ* real-time X-ray diffraction during thin film growth of pentacene,

T. Watanabe, T. Hosokai, T. Koganezawa, and N. Yoshimoto,

Mol. Cryst. Liq. Cryst. **566**, 18 (2012). (査読有り)

<sup>2</sup> 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. Hirosawa, and N. Yoshimoto,

Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 01AD01 (2013). (査読有り)

---

<sup>3</sup> Thin film growth of co-evaporated pentacene and perfluoro-pentacene observed by *in situ* and real time X-ray diffraction

T. Watanabe, M. Kikuchi, K. Nishida, T. Koganezawa, I. Hirosawa, and N. Yoshimoto. (in preparation)

<sup>4</sup> *In-situ* and real-time X-ray diffraction measurements of initial growth stage of vapor deposited thin films of oligothiophenes

T. Watanabe, M. Kikuchi, K. Nishida, T. Koganezawa, I. Hirosawa, and N. Yoshimoto.(in preparation)

### 共著者論文

<sup>1</sup> Towards solution-processed ambipolar organic thin film transistors based on  $\alpha,\omega$ -hexyl-distyryl-bithiophene (DH-DS2T) and a fluorocarbon-substituted dicyanoperylene (PDIF-CN2),

S. NÉNON, T. Watanabe, H. Brisset, Z. Chen, J. Ackermann, F. Fages, S. Bernardini, M. Bendahan, K. Aguir, N. Yoshimoto, C. Videlot-Ackermann,



J. Optoelectron. Adv. Mater., **14**, 131-135 (2012). (査読有り)

<sup>2</sup> Two Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction of TIPS-Pentacene Thin Films,

R. Kamiya, T. Hosokai, T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi and N. Yoshimoto.

Mol. Cryst. Liq. Cryst. 568, 134 (2012). (査読有り)

<sup>3</sup> *In situ* structural characterization of picene thin films by X-ray scattering: Vacuum versus O<sub>2</sub> atmosphere,

T. Hosokai, A. Hinderhofer, A. Vorobiev, C. Lorch, T. Watanabe, T. Koganezawa, A. Gerac-h, N. Yoshimoto, Y. Kubozono, F. Schreiber,

Chem. Phys. Lett. 544, 34-38 (2012). (査読有り)

<sup>4</sup> Electronic Properties and Field-Effect Transistors of Oligomers End-Capped with Benzofuran Moieties,

C. Mallet, Y. Didane, T. Watanabe, N. Yoshimoto, M. Allain, C. Vidlot-Ackermann, P. Frère,

ChemPlusChem. 78, 459-466 (2013). (査読有り)

<sup>5</sup> *In situ* structural study of organic semiconductor thin films,

T. Hosokai, T. Watanabe, T. Koganezawa, J. Ackermann, H. Brisset, C. Vidlot-Ackermann and N. Yoshimoto, MRS Proceeding 1402, 265 (2012). (査読有り)

学会発表 (国際会議)

Oral Session

<sup>1</sup> *In situ* real-time X-ray diffraction during organic thin film growth,

T. Watanabe, T. Hosokai, T. Koganezawa and N. Yoshimoto

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics,

FAC-O-04, Sep. 15-18, (2011) Gyeongju, Korea.

Poster Session

<sup>1</sup> Organic thin film transistors with charge transfer complex electrode,

T. Watanabe, T. Tanisawa, T. Araki and N. Yoshimoto,

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics,

P60, Aug. 23-26, (2009) Jeju, Korea.

<sup>2</sup> *In-situ* Real-time Observation of Growth of Pentacene Thin Films by 2-dimensional Grazing Incidence X-Ray Diffraction

T. Watanabe, T. Hosokai, T. Koganezawa, M. Saito, M. Kikuchi, I. Hirose, N. Yoshimoto,

The 2012 MRS Spring Meeting,

K5.15, April. 9 - 13, (2012) San Francisco, U. S.

<sup>3</sup> Crystal structure of  $\alpha,\omega$ -hexyl-distyryl-bithiophene (DH-DS2T) thin films characterized by two dimensional grazing incidence X-ray diffraction.

T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, T.

Hosokai, I. Hirose, and N. Yoshimoto,

Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7),

B-P34, March. 17-19, (2013) Fukuoka, Japan.

#### 学会発表（国内学会）

口頭発表

<sup>1</sup> 2D-GIXD によるオリゴチオフェン誘導体超薄膜の構造評価

渡辺剛, 熊谷敦文, 小金澤智之, 荒木俊行, 伊藤央貴, 村岡宏樹, 小川智, 吉本則之

第 57 回応用物理学関係連合講演会（東海大学） [17p-ZE-15] (2010.3.17-20)

<sup>2</sup> リアルタイム 2D-GIXD によるオリゴチオフェン蒸着膜の形成過程の観察

渡辺剛, 小金澤智之, 広沢一郎, 村岡 宏樹, 小川智, 吉本則之

2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会（長崎大学） [15a-K5] (2010.9.14-17)

<sup>3</sup> リアルタイム 2D-GIXD による有機半導体蒸着膜の形成初期過程の観察

渡辺剛, 小金澤智之, 広沢一郎, 村岡宏樹, 小川智, 吉本則之

第 58 回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学）[25p-CD-1] (2011.3.24-27)

<sup>4</sup> ペンタセン蒸着膜の膜構造におよぼす大気暴露の効果

渡辺剛, 細貝拓也, 小金澤智之, 田村浩平, 齋藤正基, 神谷亮輔, 菊池護, 吉本則之

2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会（山形大学）[30a-V-6] (2011.8.29-9.2)

<sup>5</sup> 水蒸気暴露がペンタセン蒸着膜中の結晶構造に及ぼす効果

渡辺剛, 細貝拓也, 小金澤智之, 齋藤正基, 神谷亮輔, 菊池護, 廣沢 一郎, 吉本則之

2012 年秋季第 73 回応用物理学学会学術講演会（愛媛大学）[14a-H3-8] (2012.9.11-9.14)

<sup>6</sup> 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

渡辺剛, 小金澤智之, 菊池護, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, 細貝拓也,

広沢一郎, 吉本則之

第 60 回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学）[29p-G14-9] (2013.3.27-30)

ポスター発表

<sup>1</sup> リアルタイム 2D-GIXD でみるペンタセン蒸着膜成長の基板効果

渡辺剛, 細貝拓也, 小金澤智之, 齋藤正基, 菊池護, 広沢一郎, 吉本則之

第 59 回応用物理学関係連合講演会（早稲田大学）[17p-GP8-6] (2012.3.15-28)

<sup>2</sup> リアルタイム二次元 X 線回折法によるペンタセン、フッ素化ペンタセン mix 相の形成過程の観察と結晶構造評価

渡辺剛, 西田広作, 小金澤智之, 菊池護, 広沢一郎, 吉本則之

2013 年秋季第 74 回応用物理学学会学術講演会（同志社大学）[18p-P6-6] (2013.9.16-20)

**受賞**

応用物理学学会講演奨励賞

リアルタイム 2D-GIXD によるオリゴチオフエン蒸着膜の形成過程の観察

2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会（長崎大学）

## 謝辞

本論文に記載した結果は SPring-8 の利用課題番号 2010A1716, 2011A0036, 2011A1735, 2012B1687(第 3 章), 2009B2070, 2012A1748(第 4 章), 2010A1716, 2010A1875(第 5 章), 2012A0036, 2013A1821, 2013B0036(第 6 章), 2011B0036, 2013A0036(第 7 章), 2013A1831(第 8 章)で実施した実験によって得られた結果です。

また本論文は、岩手大学工学研究科でおこなった研究をまとめたものです。五年間、研究活動を進めるうえで多くの方々のご指導をいただきました。

吉本則之教授には、博士前期課程から五年にわたって熱心なご指導・ご助言をいただきました。本論文や投稿論文の原稿の作成に対して全面的にご協力してくださいました。また普段から研究者としてあるべき姿勢を私に示し続けてくださいました。そして国内・国外の学会発表や海外の研究所見学など多くのチャンスも与えていただきました。博士前期課程から参加させていただいた SPring-8 実験では、貴重な体験をすることができました。特に初めてリアルタイム 2D-GIXD 測定が成功したときの大きな喜びは今でも忘れることができません。博士後期課程からは、私が研究活動に専念できるように配慮していただいただけでなく、SPring-8 産業利用推進室の研修生として学ぶ機会を与えてくださいました。私はこの五年間で研究者としてはどうかわかりませんが、人間としては大きく成長することができました。本当にどうもありがとうございました。

公益財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室 室長の廣沢一郎先生には、私を産業利用推進室の研修生として向かえ入れていただき、約一年間にわたって X 線回折の基礎にとどまらず多くの知識をご教授していただきました。私が大学に帰還してからも本論文や投稿論文の作成から実験データの解釈に至るまで、とても丁寧かつ熱心なご指導・ご助言をいただきました。また吉本先生と同様に普段から研究者としての心構えを私に教えてくださいました。ここに深く感謝いたします。本当にどうもありがとうございました。

長谷川正之先生には、セミナーでの研究発表や勉強会において適切なご助言を多くいただきました。また私の拙い論文原稿を丁寧に添削していただきました。一日でも早く長谷川先生のような研究者になれるように努力します。どうもありがとうございました。

藤代博之教授、西館数芽教授には、本論文の審査員を引き受けていただき貴重なご助言をいただきました。どうもありがとうございました。

細貝拓也助教には、X線反射率測定にとどまらず光電子分光の原理などの様々な知識をご教授いただきました。また博士後期課程の一年目には、ドイツのチュービンゲン大学との共同実験に参加させていただきました。どうもありがとうございました。

公益財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室の佐野則道コーディネーターには、研修期間中から投稿論文や SPring-8 の課題申請書の添削を丁寧にさせていただきました。どうもありがとうございました。

公益財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室の小金澤智之博士には、博士前期課程から五年にわたって新しい測定装置の整備、測定手法の開発、実験データの解釈法やプログラム作成に限らず職務を超えて私の研究活動を全面的にサポートしてくださいました。ここに深く感謝いたします。本当にどうもありがとうございました。

技術職員の菊池護氏には、蒸着装置の開発にとどまらず計算プログラムの開発など数多くのサポートをしていただきました。また博士後期課程からの三年間は SPring-8 実験メンバーの一人として、ギリギリまでご協力していただきました。ここに深く感謝いたします。どうもありがとうございました。

公益財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室の方々には、業務でお忙しいにもかかわらず、私の研究活動に協力していただきました。特に陰地宏博士、宮澤知孝博士には、本論文の原稿や課題申請書を丁寧に添削していただきました。どうもありがとうございました。

また研究全般にわたってご指導、ご協力してくださった吉本研究室 OB の谷澤寿徳氏、熊谷敦文氏、安倍俊輔氏、齋藤正基氏、現メンバーの西田広作氏、千葉祐也氏、多田圭佑氏に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。

最後に、私の研究生生活を陰ながら支えてくれた宗像桂一氏、父 照男、母 ケイ子、妹 恵に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。