

## 次世代有機エレクトロニクスと放射光利用研究会

# 放射光を使った有機薄膜 成長初期過程のその場観察

岩手大学工学部・吉本則之

はじめに

### 有機デバイス

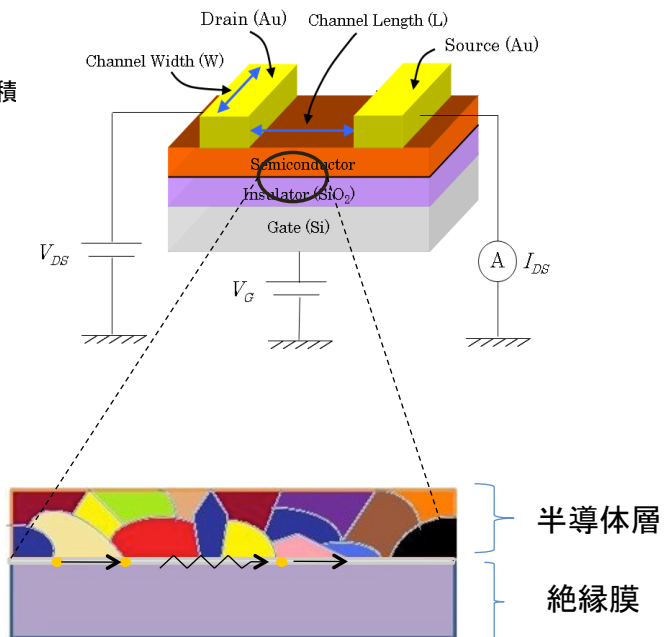
柔らかい、軽い、低温プロセス、プリンタブル、大面積  
課題: 耐久性、再現性、均一性

### 有機デバイスの特性向上のために

- ・界面の問題(電極/有機半導体、絶縁層/有機半導体、p/n界面)
- ・有機半導体層の結晶性の向上
  - 多形制御(単相化)
  - 配向制御(膜厚方向)
  - 面内配向の制御(単結晶化)



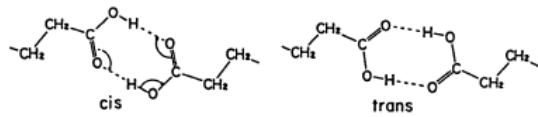
有機薄膜の結晶構造評価



有機薄膜トランジスタにおいてキャリアは半導体層と絶縁膜層の界面を移動

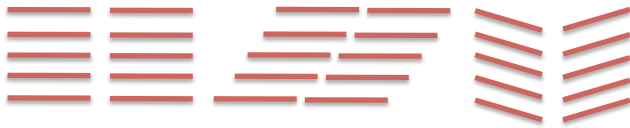
分子構造の違い

コンフォメーション

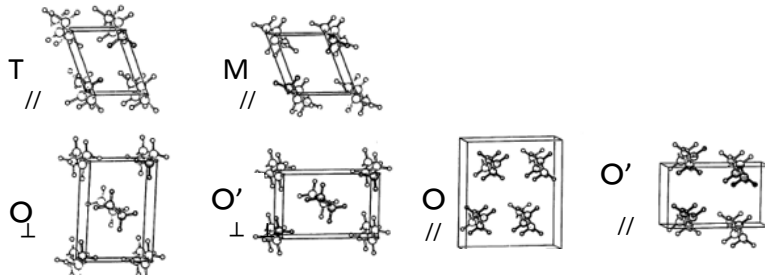


分子の配列の違い

スタッキング(平面分子)



副格子構造(直鎖状分子)



結晶構造の違い

多形現象



配向の自由度

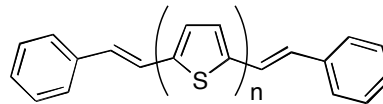


- ・多彩な結晶構造(融点の違い)
- ・核形成頻度の違い
- ・平衡形の違い(異方性)
- 成長様式、組織構造(2次元、3次元)
- グレインサイズ
- 多様かつ異方性をもつ物性

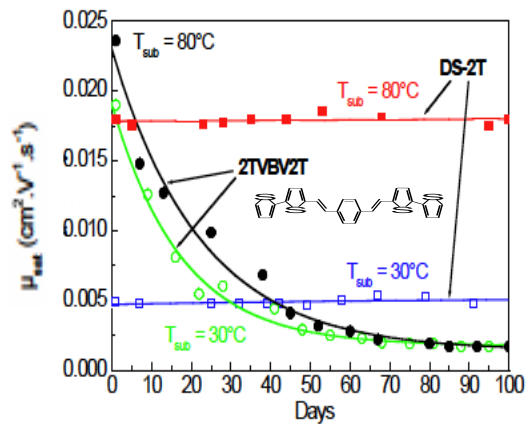
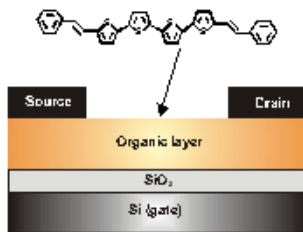
DS2T

チオフェン系(DS-nT)有機半導体

- ・比較的高い移動度 ( $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )
- ・室温・大気雰囲気中で長期に渡り安定 (>500days)

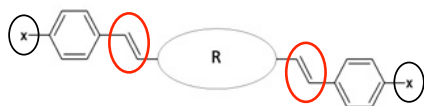


DS-nT  
n = 2, 3, 4

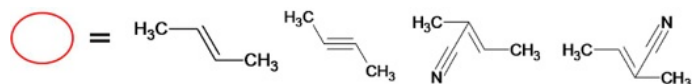
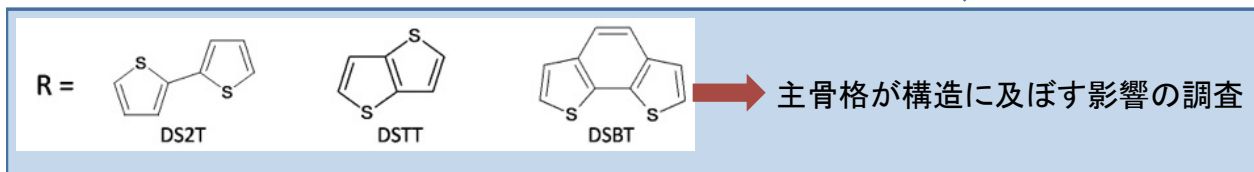


J. Am. Chem. Soc.,127,(2005)16347

# 有機半導体の分子設計



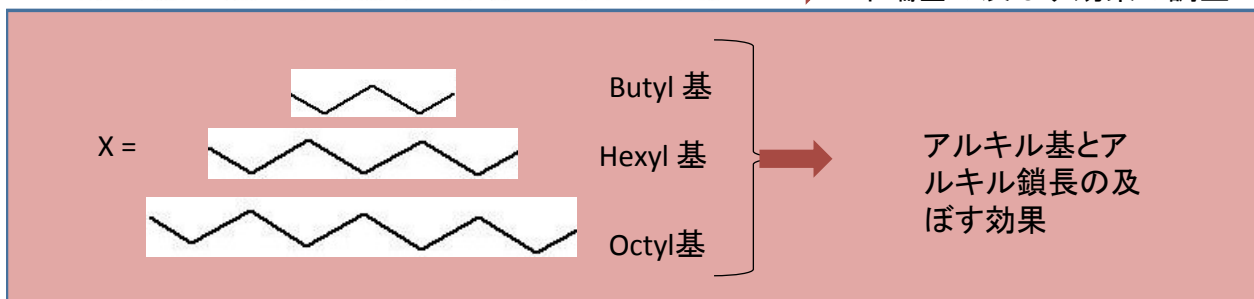
様々な分子構造を変えることで



→ オレフィン部分をアセチレンに変えた効果

→ オレフィン部分にシアノ基を導入した効果

X = H(水素)、Butyl(ブチル基)、F(フッ素)、MeO(メキシ基) → 末端基の及ぼす効果の調査

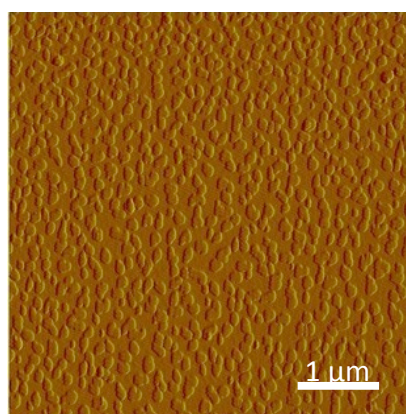
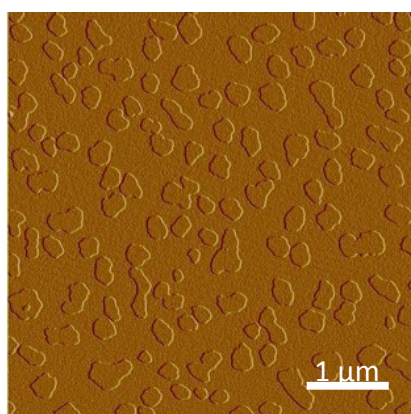
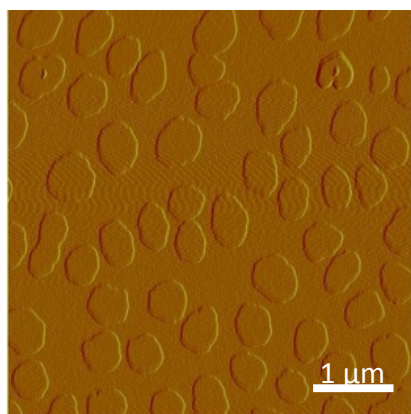
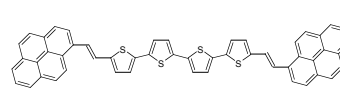
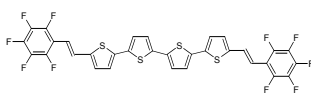
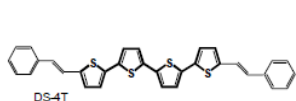


平均膜厚 10 Å  $T_s = 80^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$

DS-4T

DFS-4T

Py-4T



厚み方向(z軸方向)

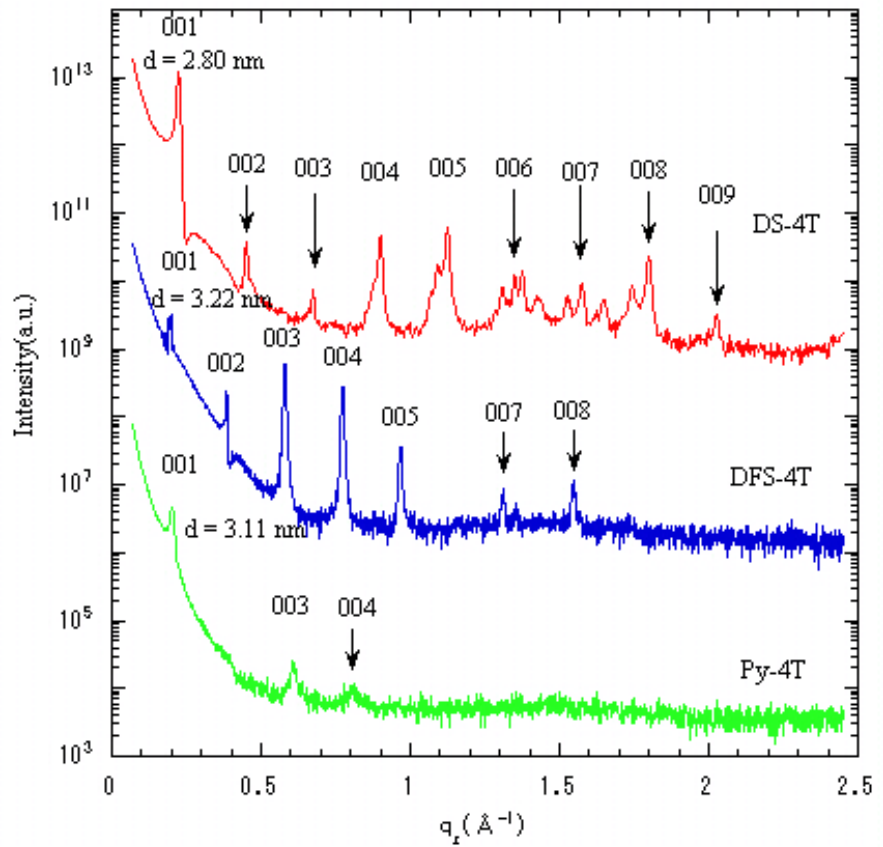
$q_z$

面間隔:  $d$

$d = 2.80$  nm (DS-4T)

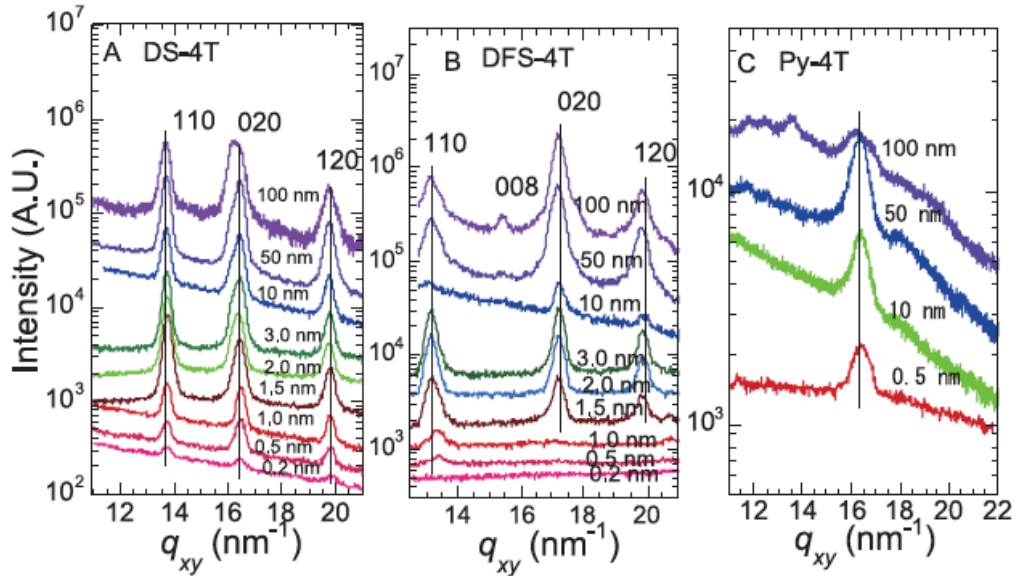
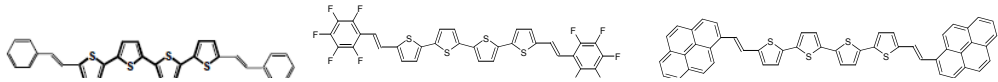
$d = 3.22$  nm (DFS-4T)

$d = 3.11$  nm (Py-4T)



in-plane(GIXD)

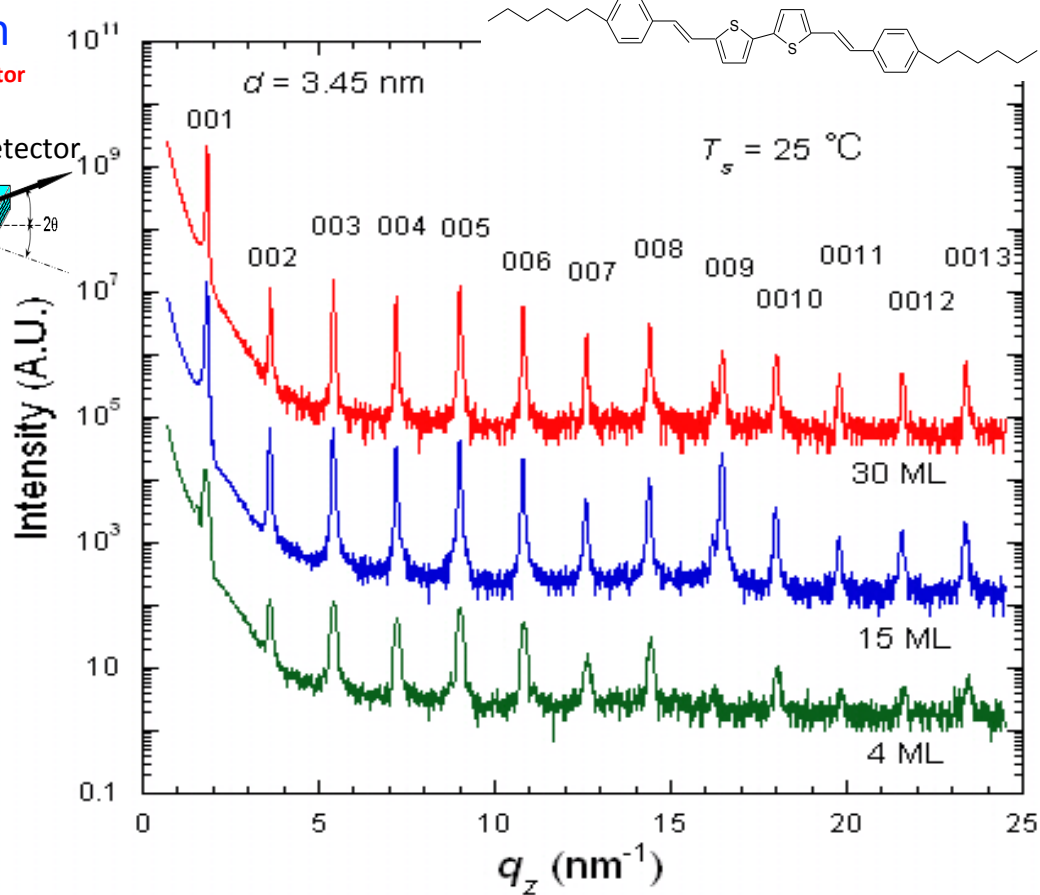
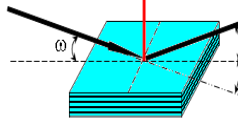
$q_{xy}$



## $\theta$ - $2\theta$ scan

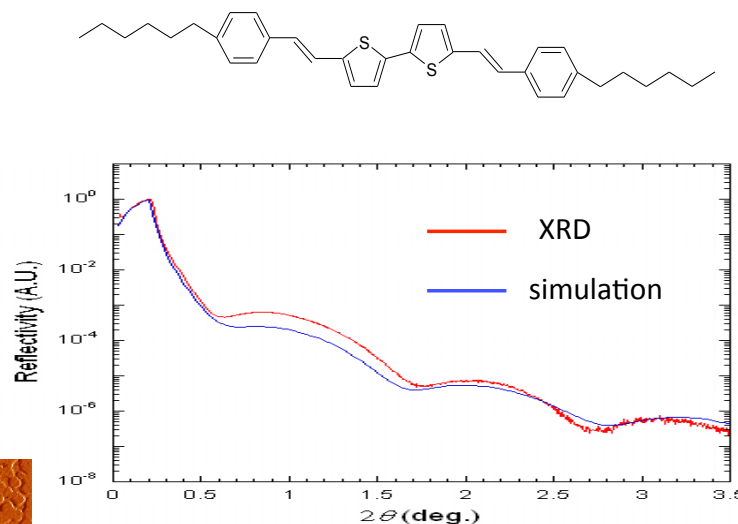
scattering vector

X-ray detector



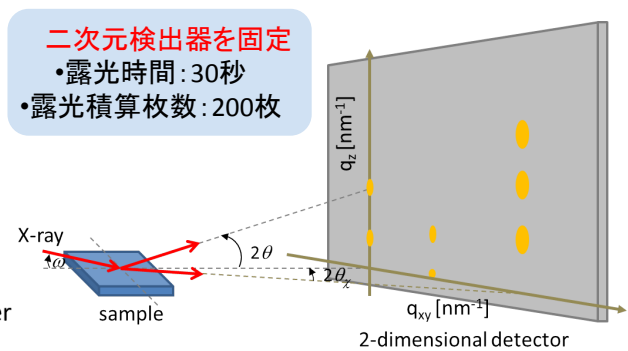
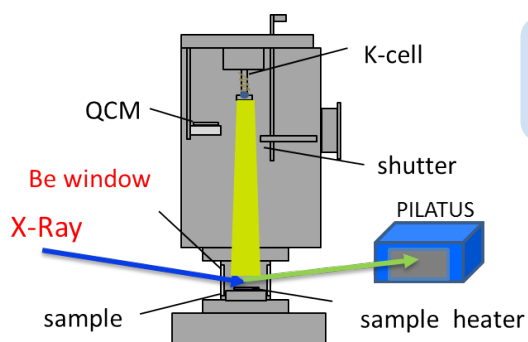
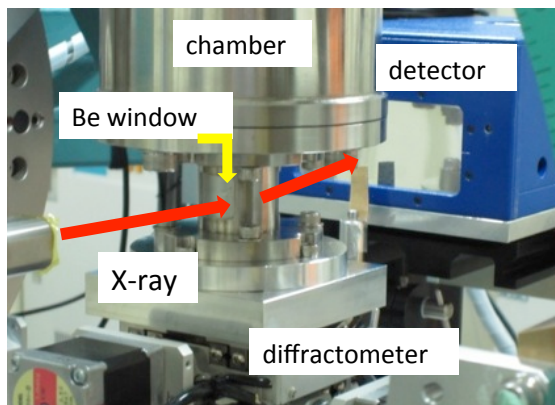
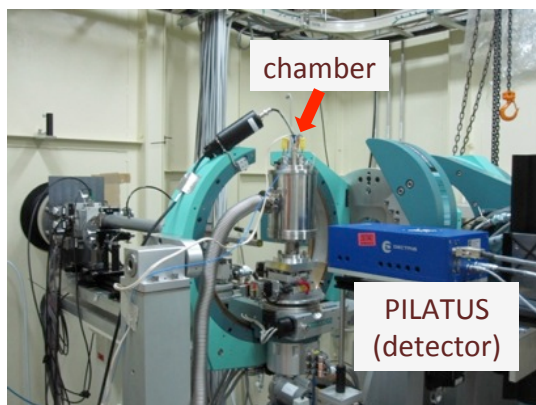
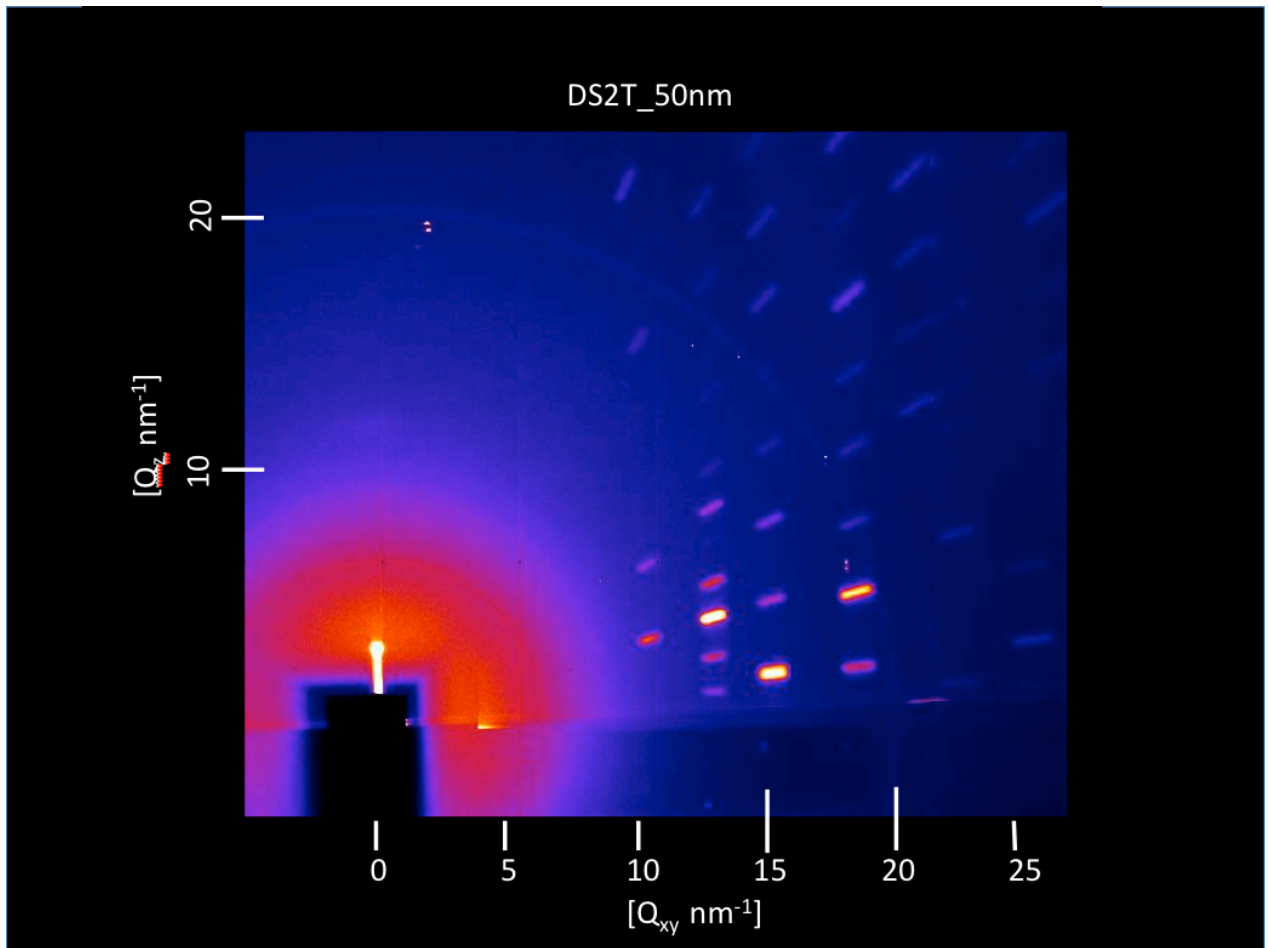
## X-ray reflectivity

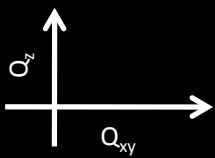
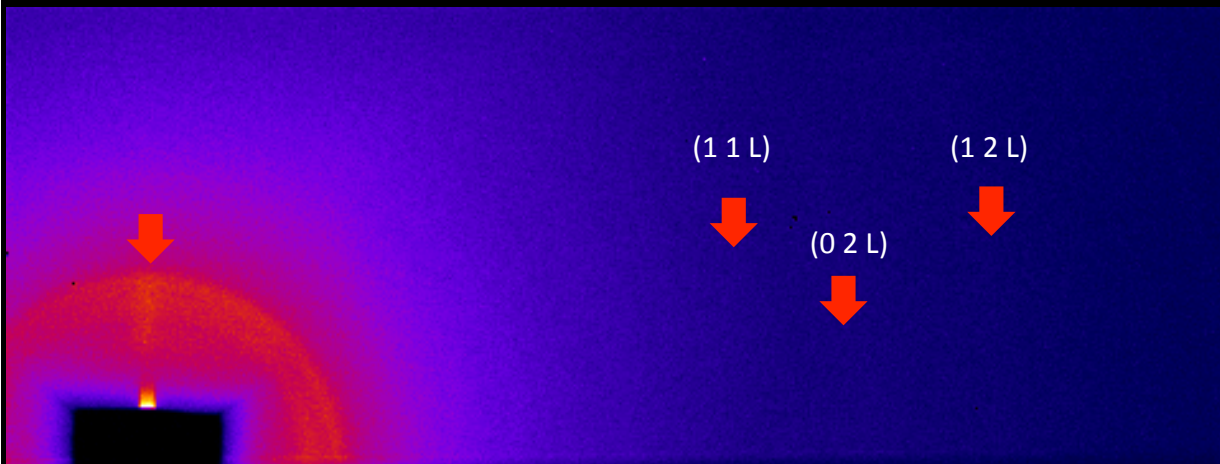
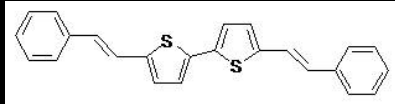
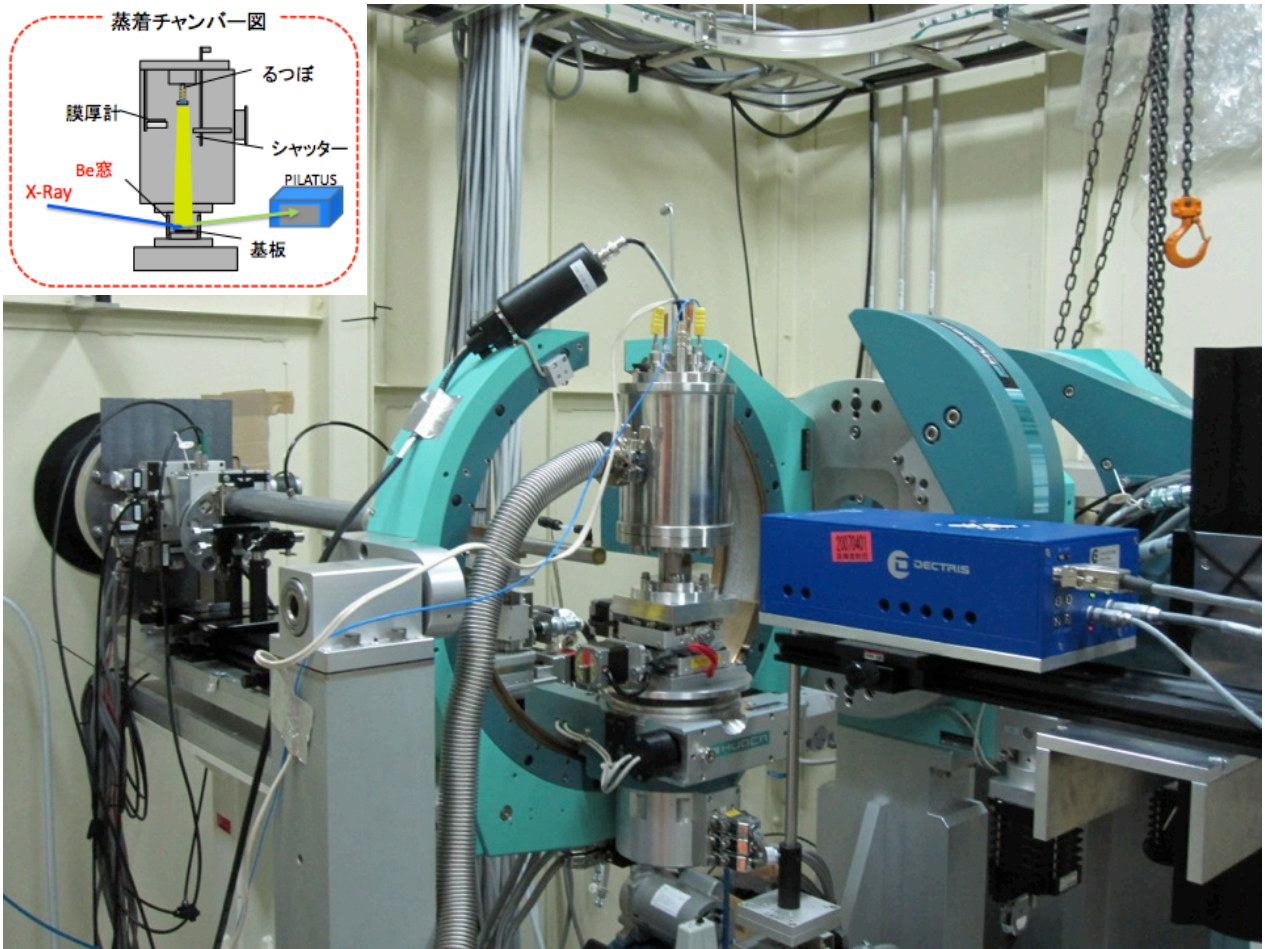
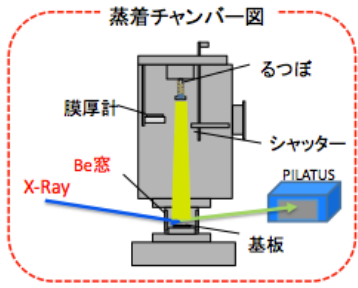
1 ML cov.70 %



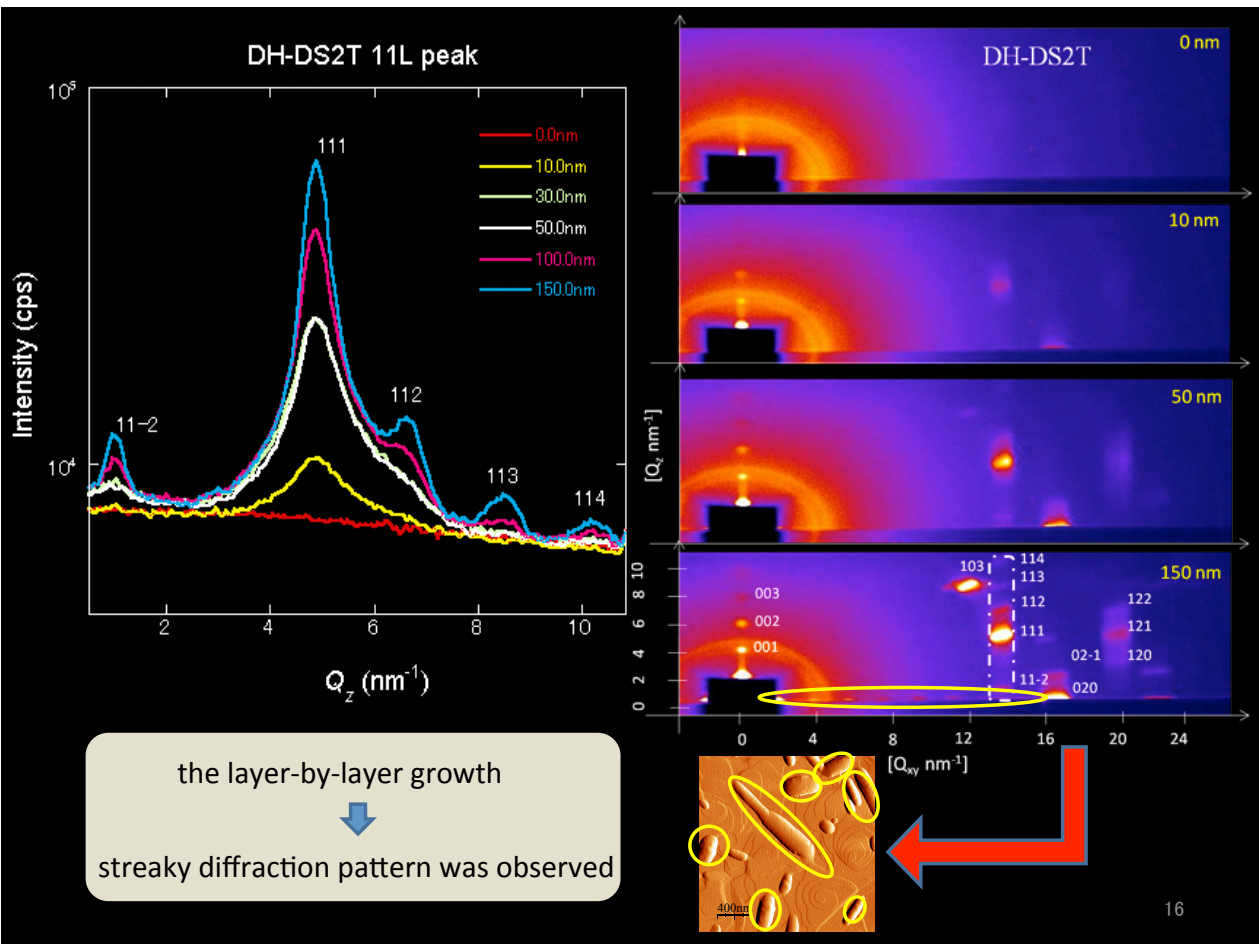
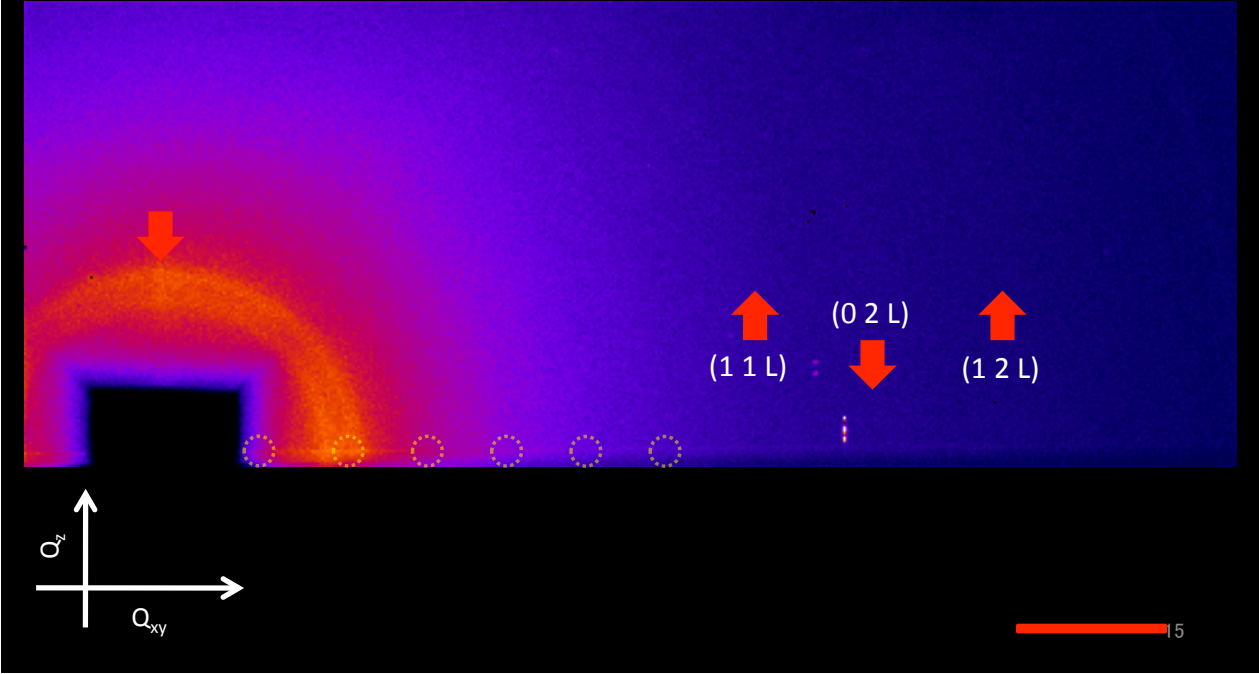
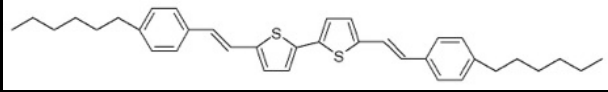
Thickness (Å)	Roughness (Å)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
39	2.8	0.8



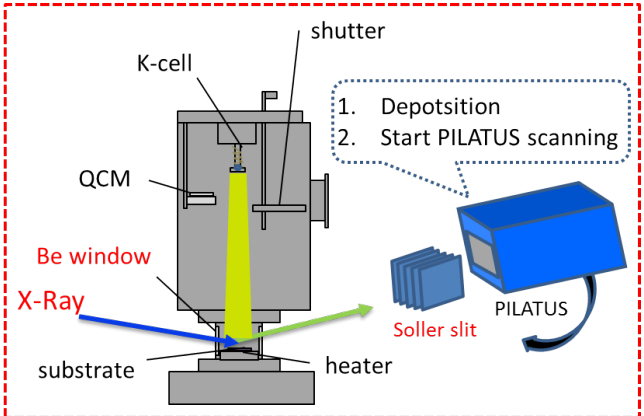
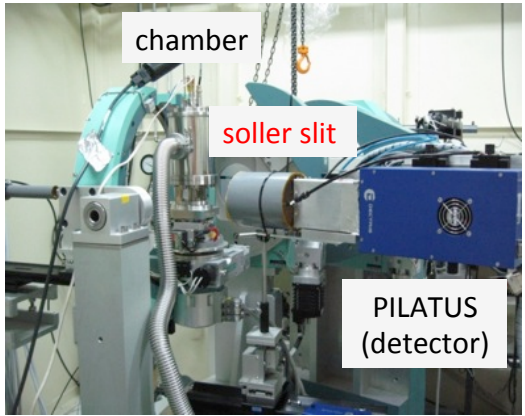
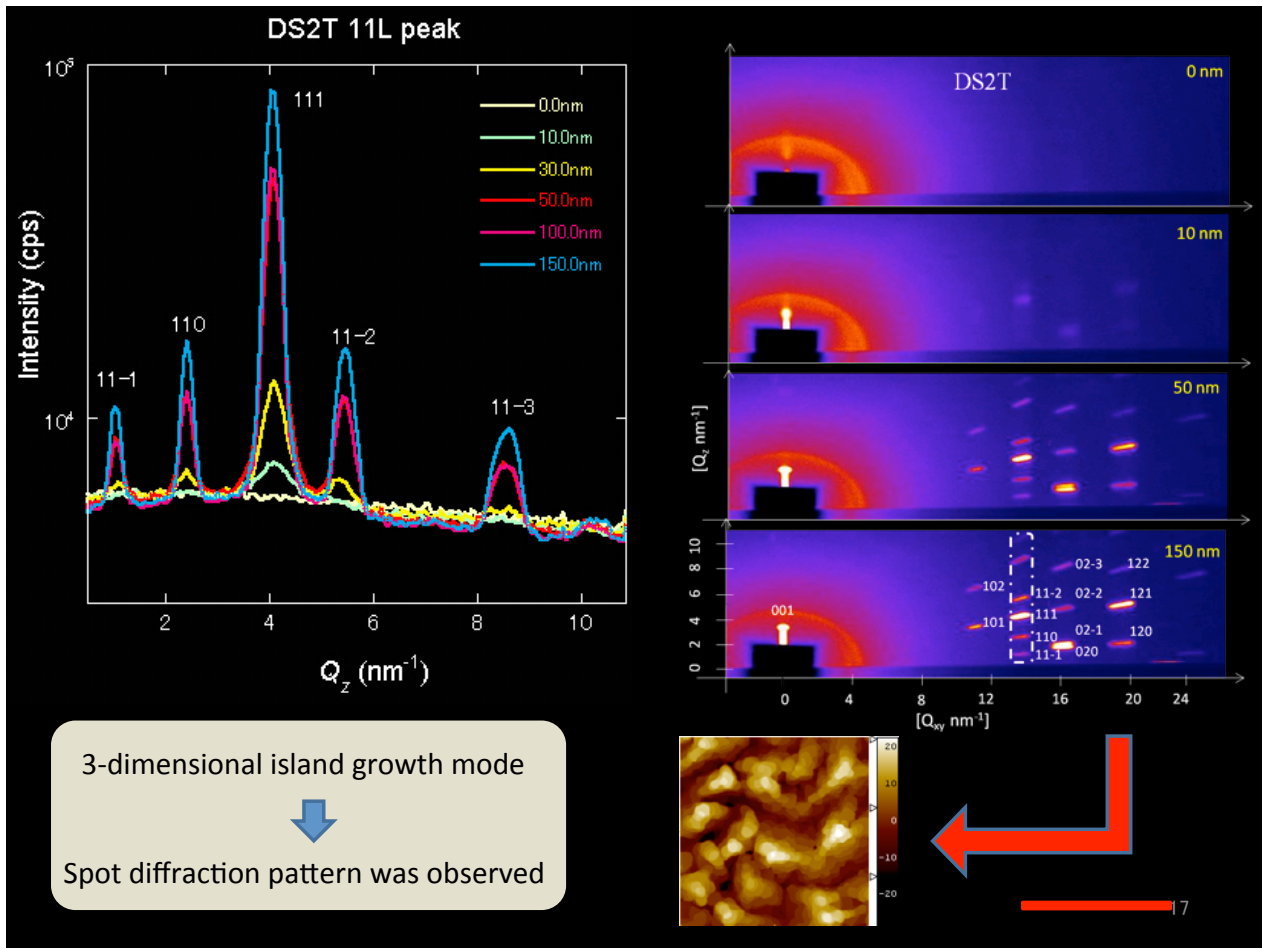








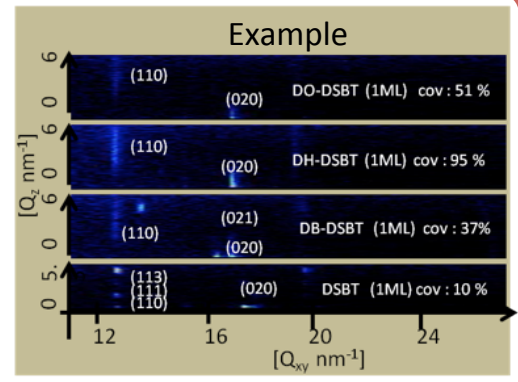




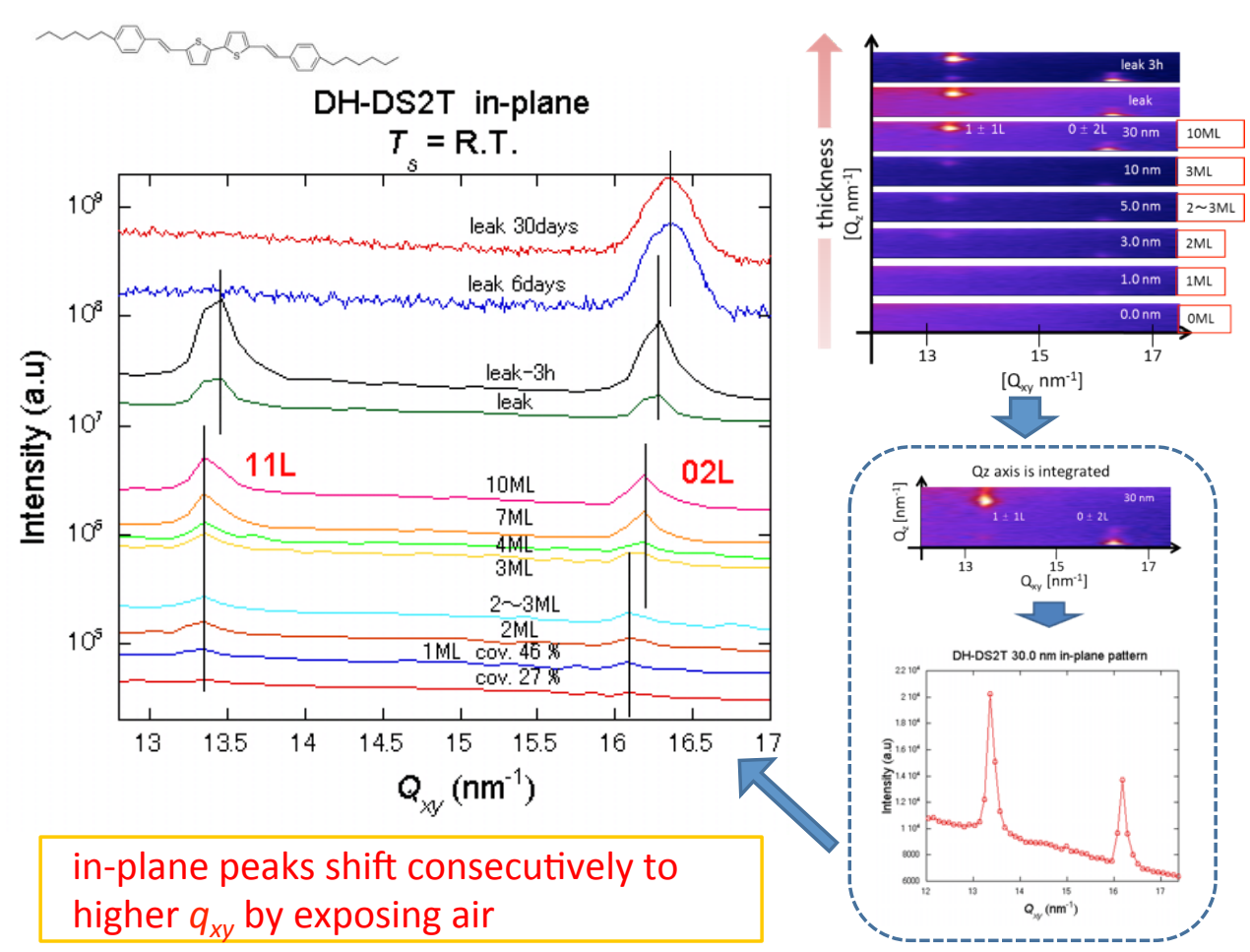
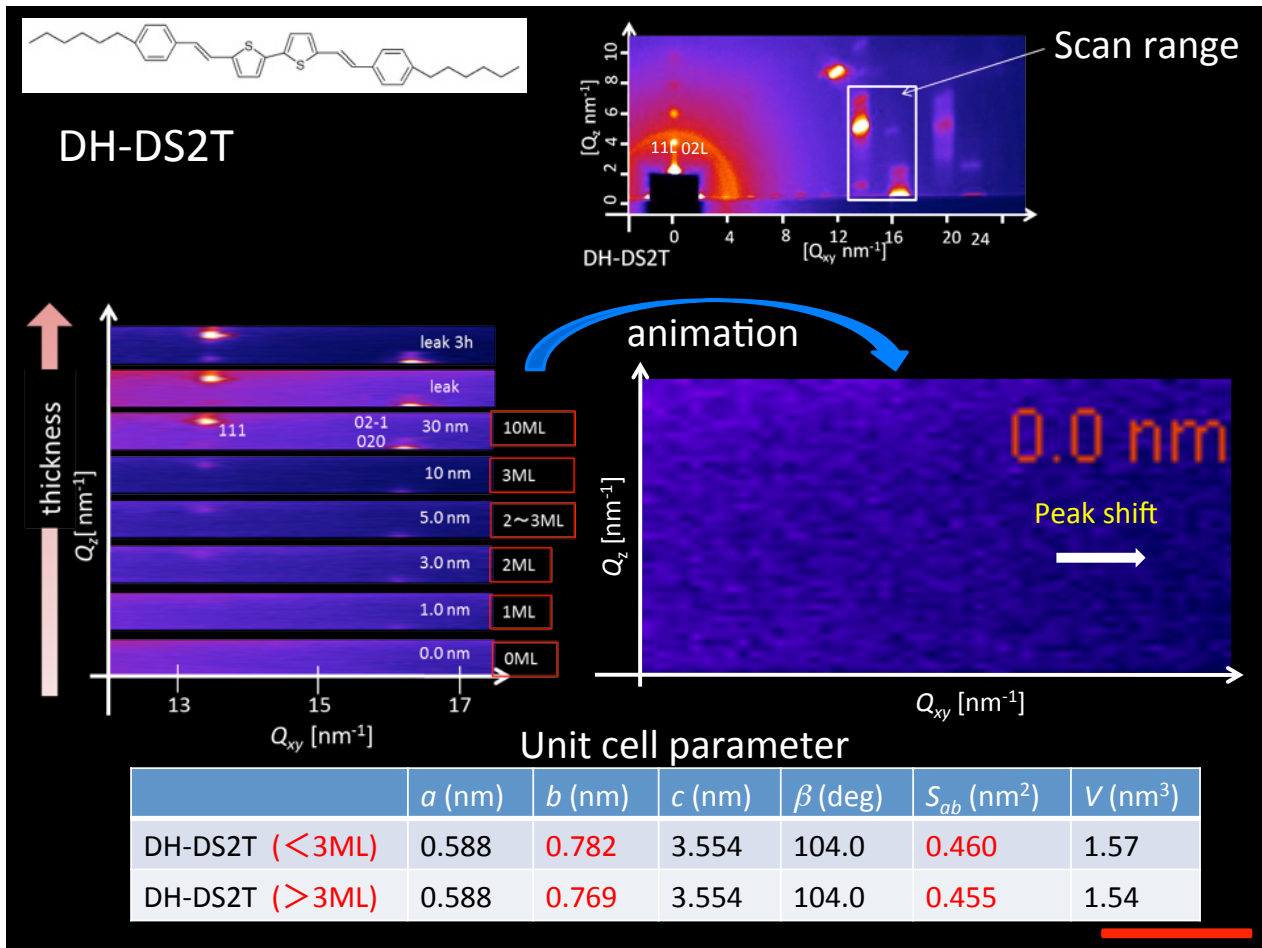
**2D-GIXD scan mode**

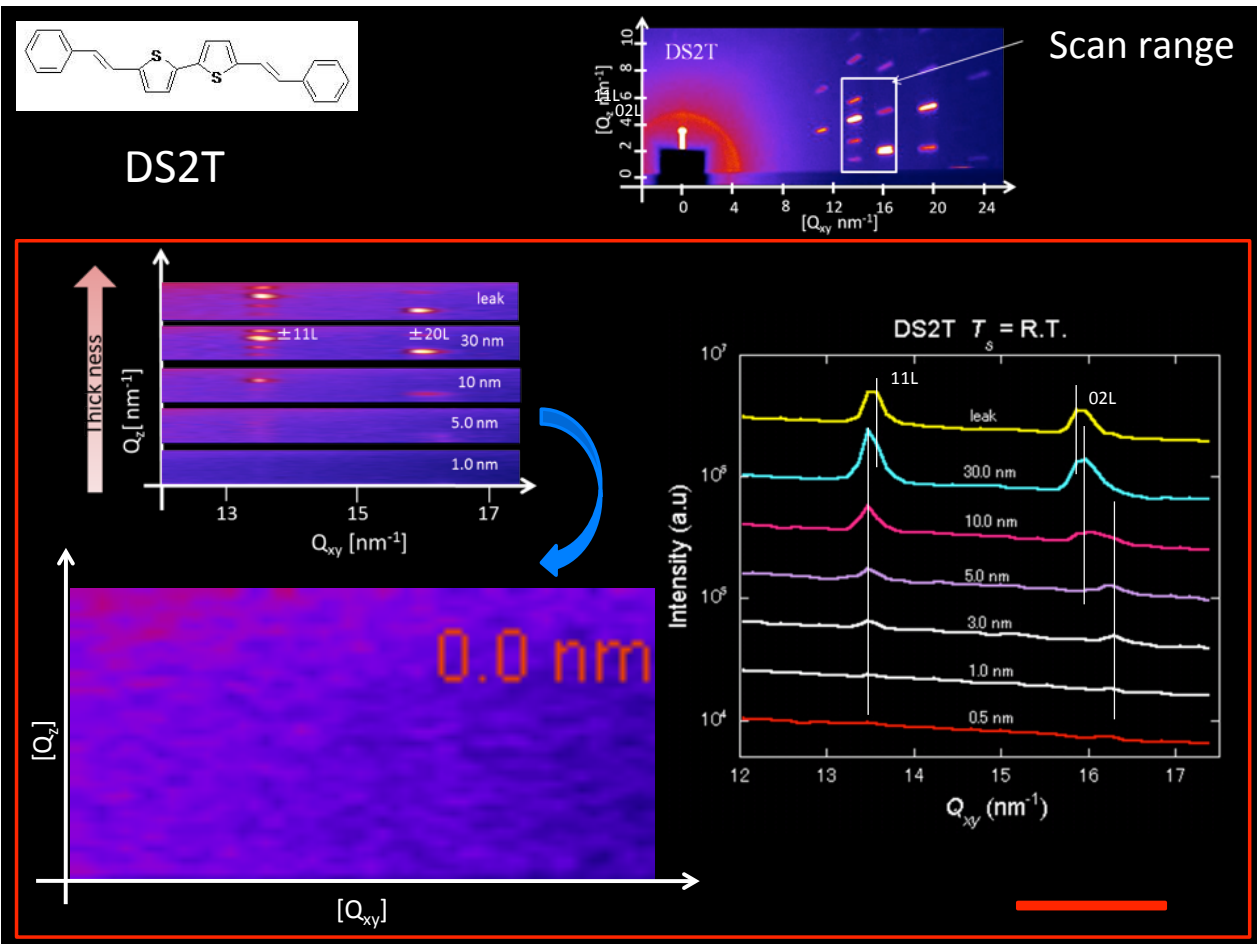
Soller slit was introduced in front of PILATUS detector

**Scanning PILATUS**  
 Scan range:  $2\theta_\chi$  11~16°  
 • Sampling step : 0.1°  
 • Exposure times : 10 sec

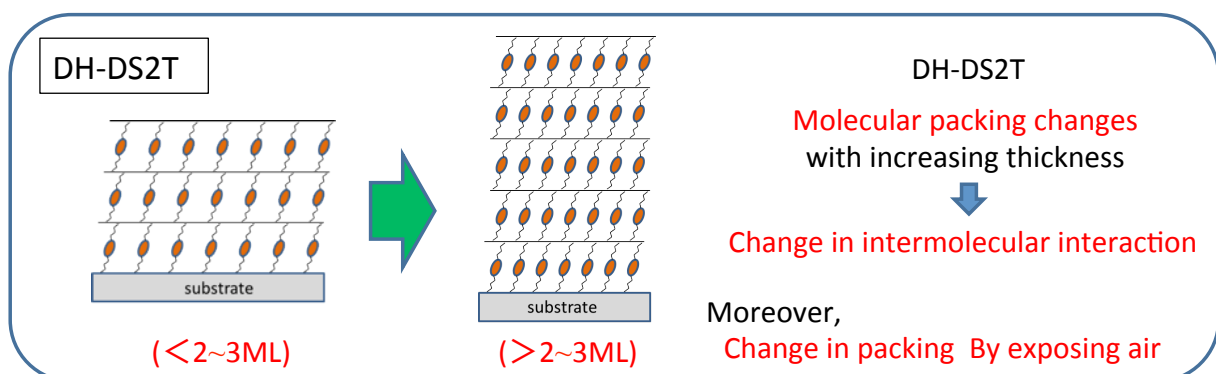
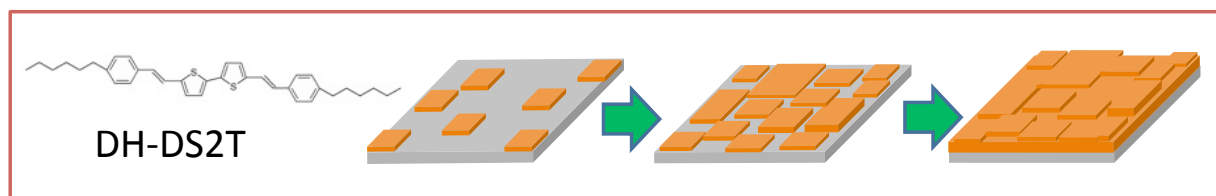
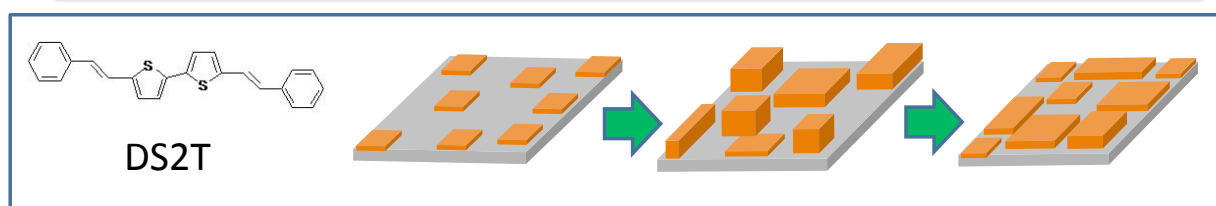


This measurement can give high resolution of  $q_{xy}$



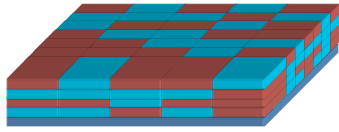


## discussion



## 背景

有機半導体p-n共蒸着膜



- ・有機薄膜アンバイポーラ型トランジスタ
- ・有機薄膜太陽電池

への応用

素子特性の向上 → 結晶組織や結晶構造の理解が重要

組成の変化 → 組織や構造の変化



形成過程をリアルタイムで測定する必要がある。

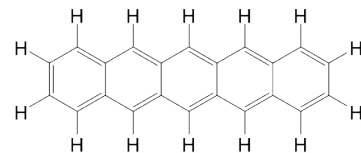
ペンタセン:フッ素化ペンタセン共蒸着膜 → 共蒸着特有の相が出現

## 目的

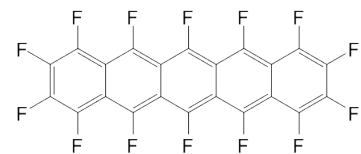
・p型有機半導体であるペンタセンとn型有機半導体であるフッ素化ペンタセンの組成比を変え、異なる組成での共蒸着膜の形成過程を調べる。

### 共蒸着作製条件

- ・試料: ペンタセン(PEN), フッ素化ペンタセン(PFP)
- ・基板: 自然酸化膜付きSiウエハー
- ・基板温度: 室温
- ・蒸着速度: PEN:PFP = 2:1  
PEN:PFP = 1:2
- ・平均膜厚: 0 ~ 70 nm
- ・真空度:  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa



PEN



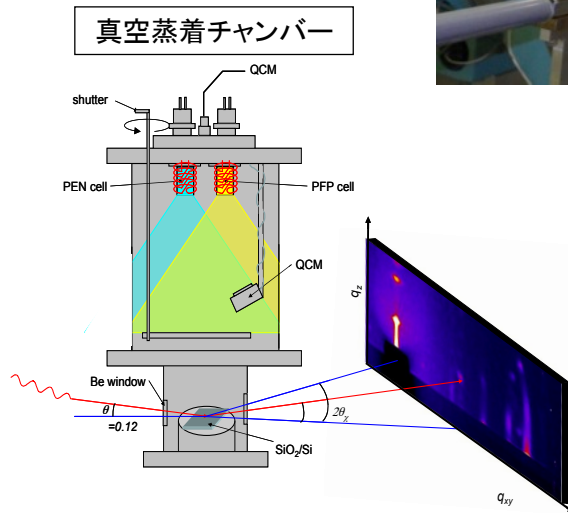
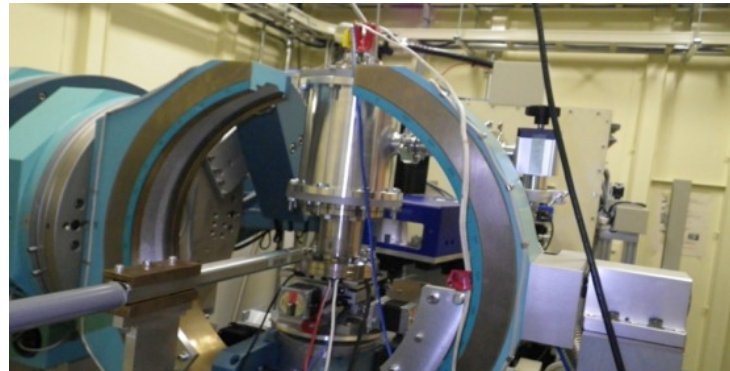
PFP

### 評価方法

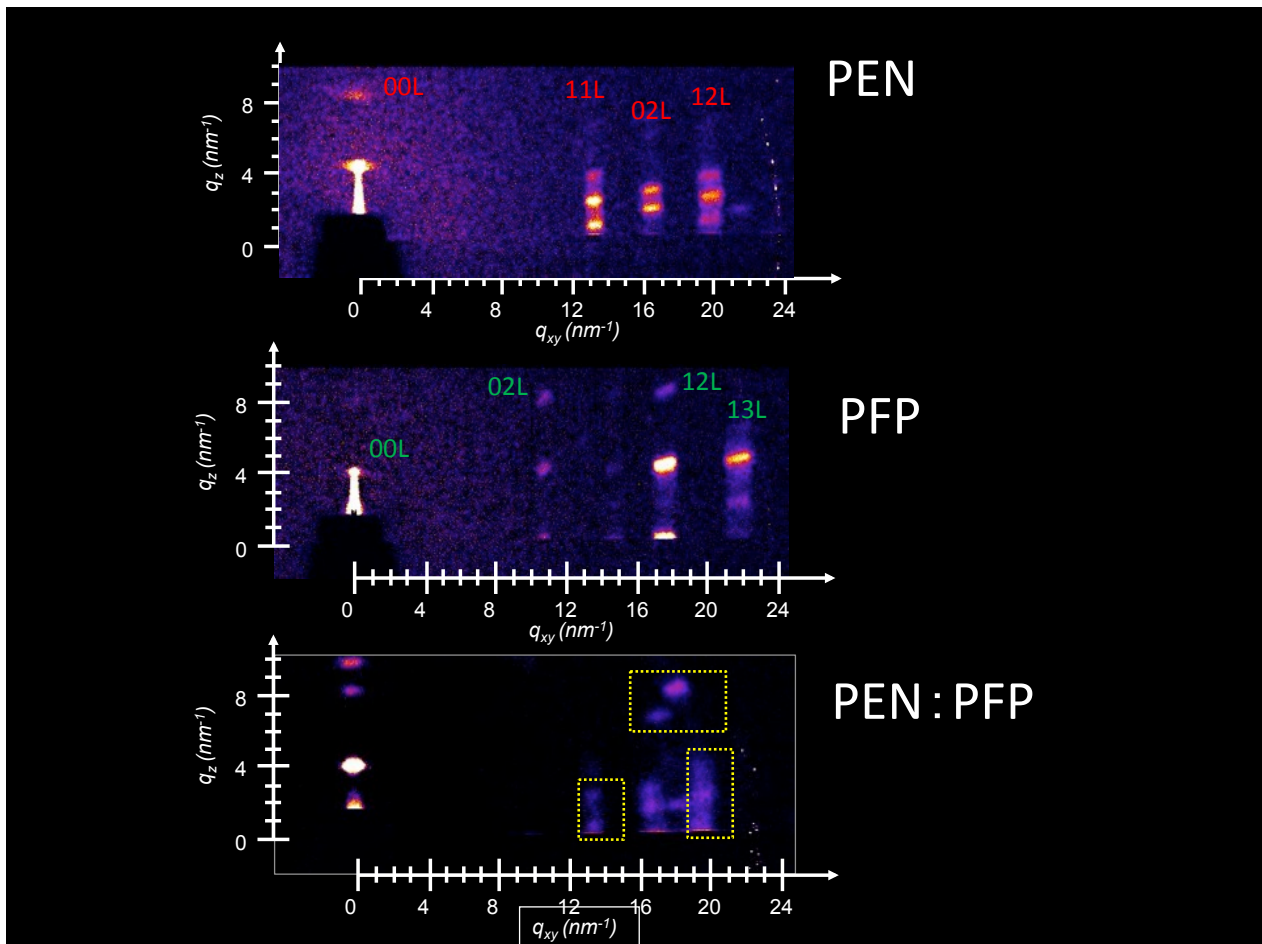
- ・2次元すれすれ入射X線回折測定(2D-GIXD)  
SPring-8, BL19B2
- ・原子間力顕微鏡 (AFM)
- 使用装置: 多軸X線回折装置(HUBER社)
- 波長: 0.1 nm
- 入射角:  $0.12^\circ$

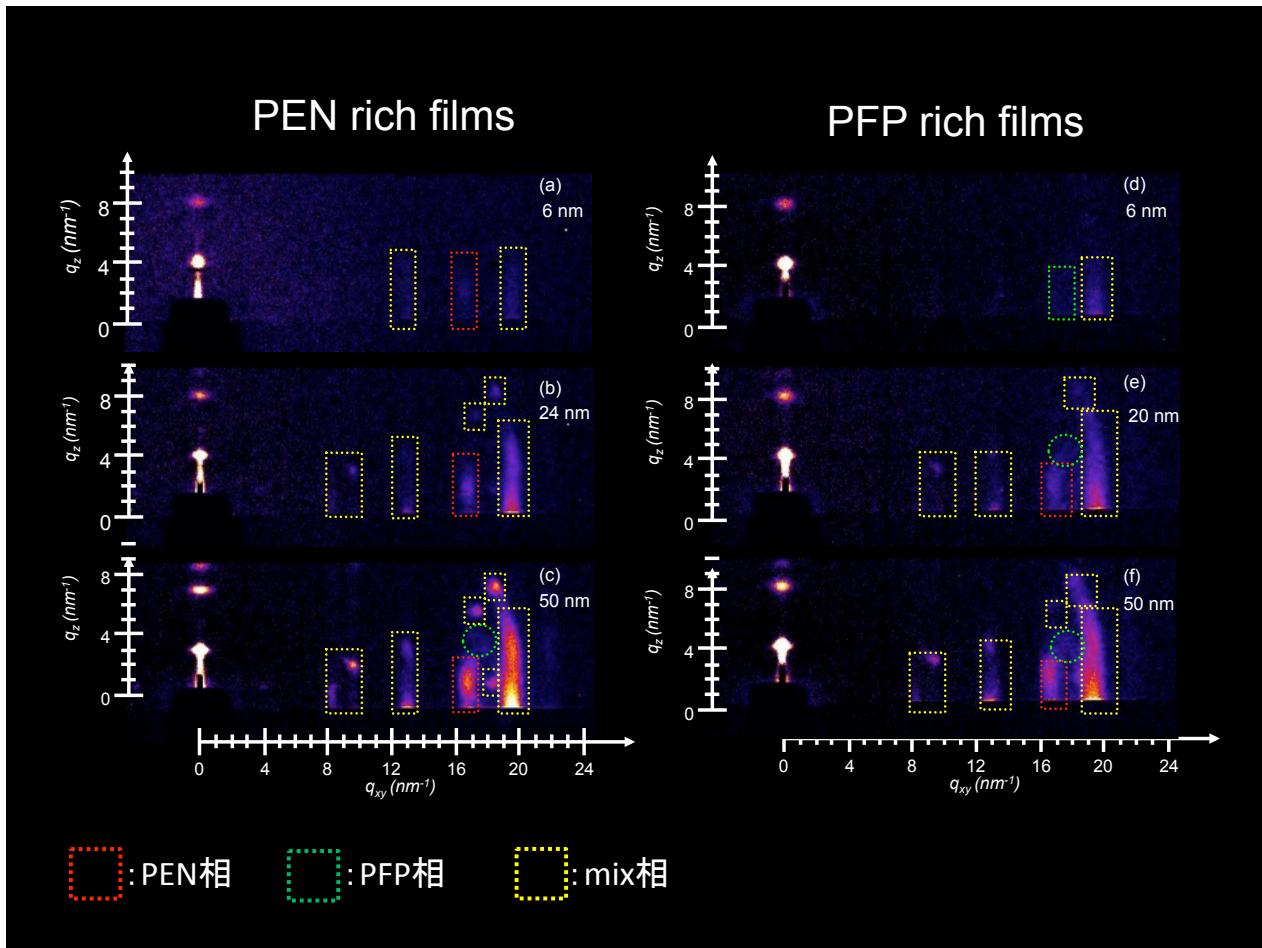


# 実験装置



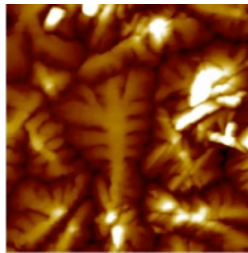
薄膜の広範囲の逆格子空間を観察することが可能である。



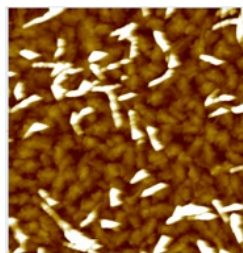


### AFM像 (5 $\mu\text{m}$ $\times$ 5 $\mu\text{m}$ )

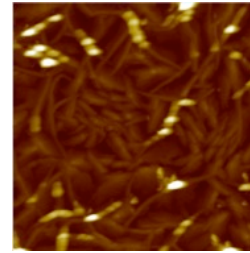
(a) PEN single film (50 nm)



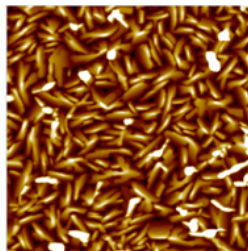
(e) PEN rich film (33 nm)



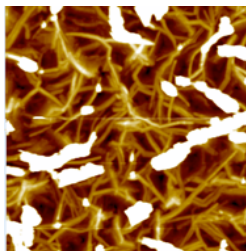
(e) PEN rich film (50 nm)



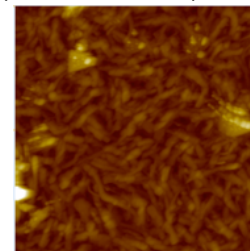
(b) PFP single film (50 nm)

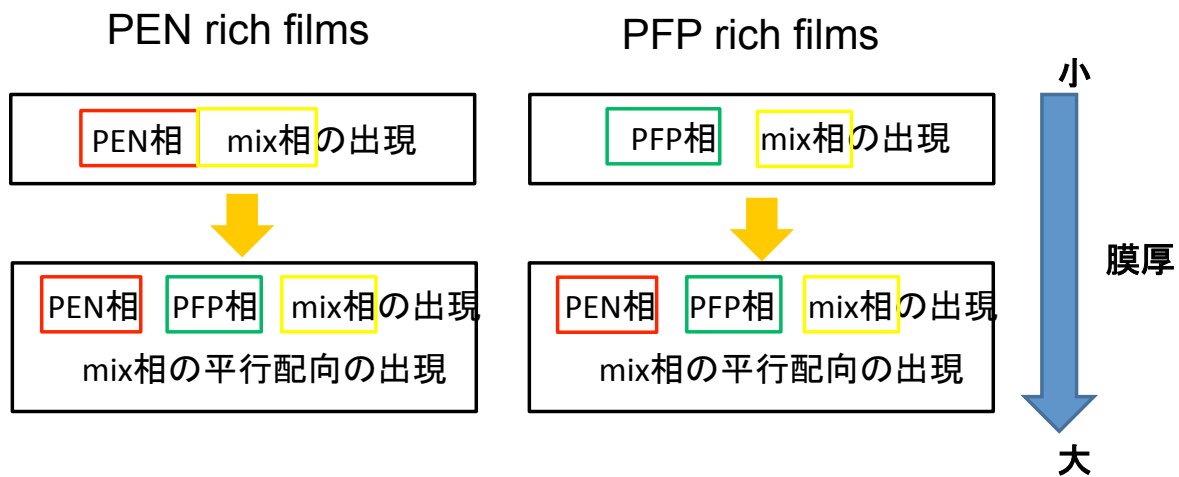


(d) PFP rich film (32 nm)



(f) PFP rich film (70 nm)

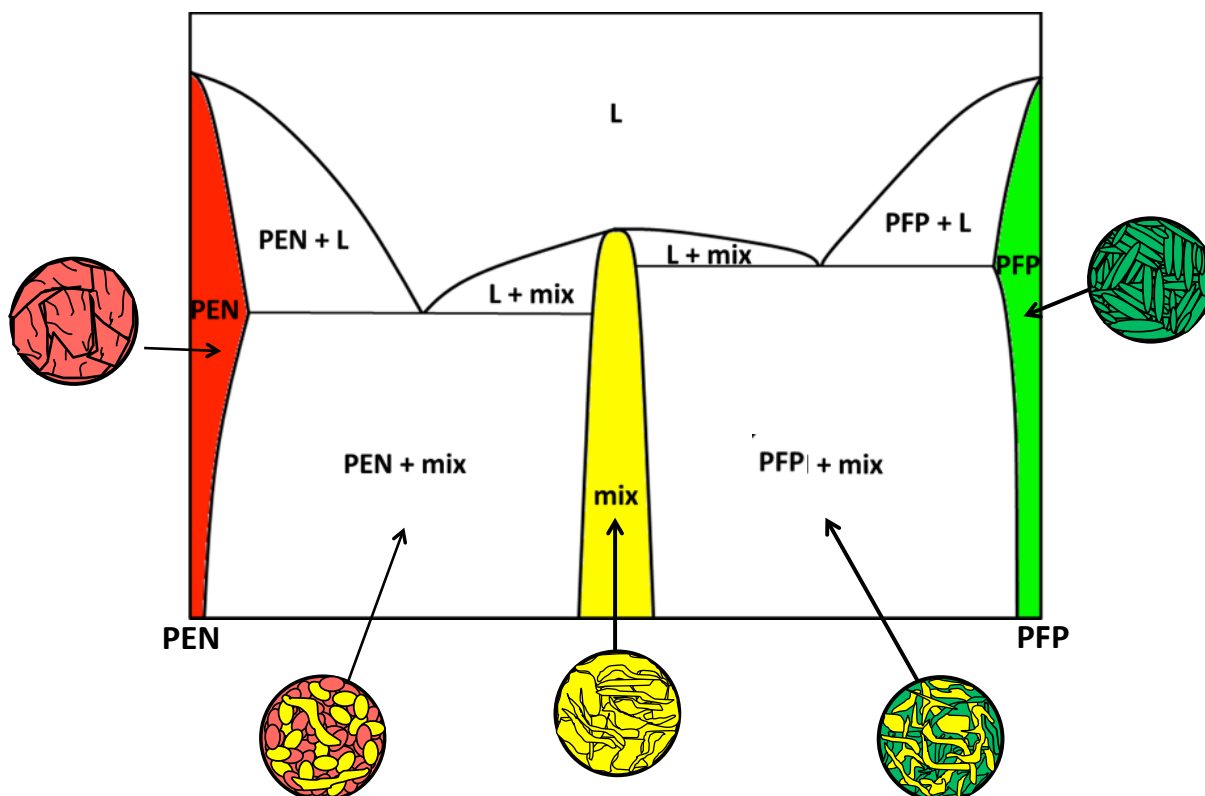


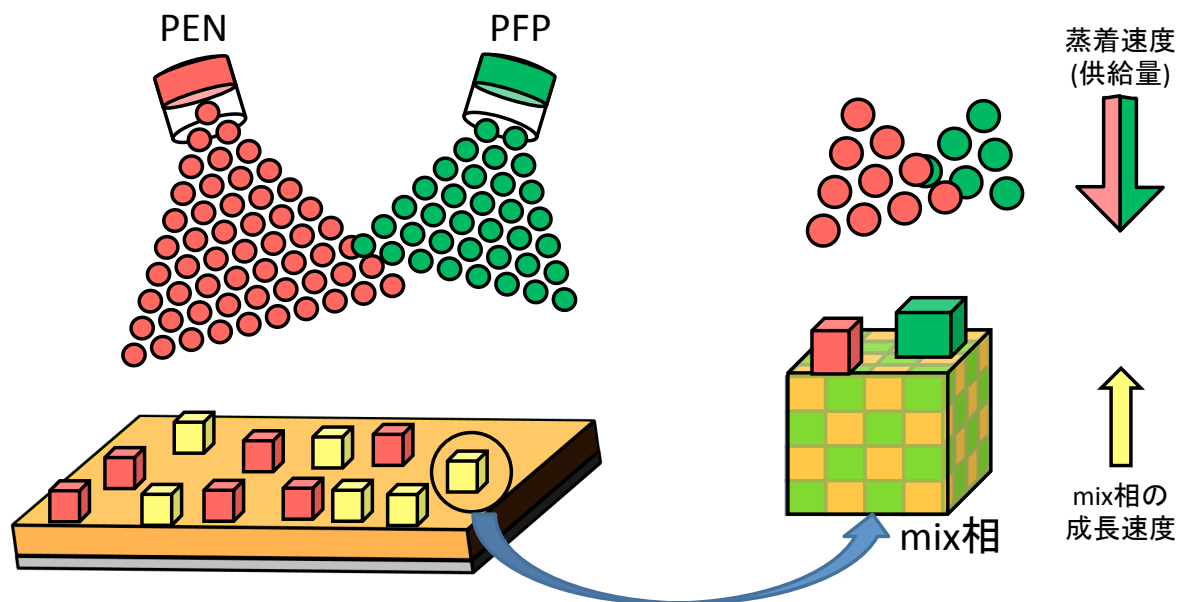


### 原因

- (1) 膜の成長が平衡状態に近い状態からより非平衡状態に移った。
- (2) 目的通りの組成の共蒸着膜ができていなかった。

### PEN-PFP 2元系状態図





mix相の成長速度 > PEN,PFPの供給量

平衡状態に近い状態からより  
非平衡状態へ移る → PEN相、PFP相の形成  
3相共存状態

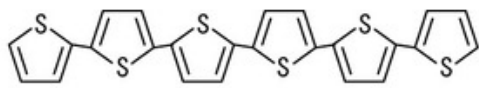
## まとめ

- 蒸着比の異なるPEN:PFP共蒸着膜を作成し、その形成過程をリアルタイム観察した。

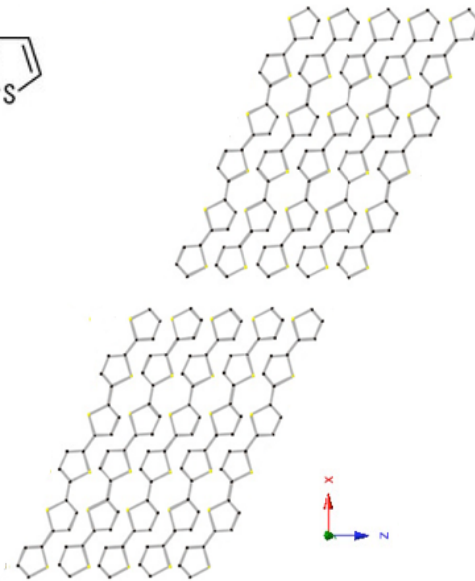
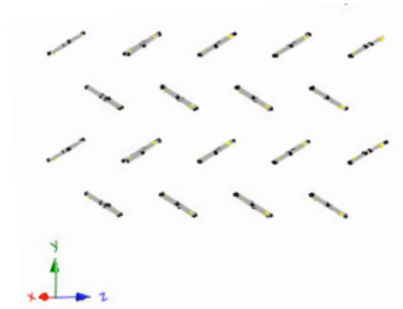


- PEN:PFP共蒸着膜では、組成比の違いにより形成初期過程で出現する相が異なっていた。しかし、膜厚が増加することで、組成比に関わらず出現する相は同じとなった。
- 2元系の状態図を提案することで、PEN:PFP共蒸着膜に出現する相のメカニズムを説明した。





$\alpha$ -6T



Crystal structure

Monoclinic  
Space group  $P2_1/c$   
a=4.471nm  
b=0.785 nm  
c=0.602 nm  
 $\beta=90.76^\circ$

真空中において蒸着中の有機薄膜に電流電圧を印加することにより薄膜の構造の変化を調べる

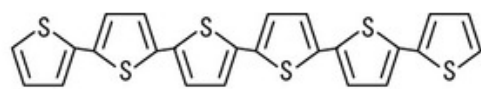
## 実験方法

### 作製条件

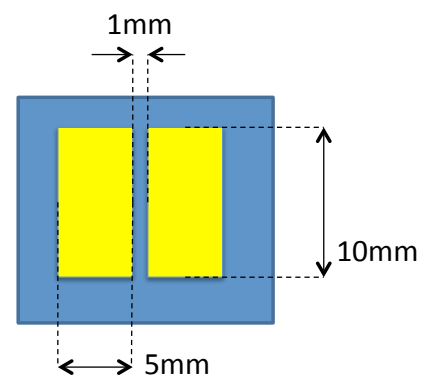
- 基板: 金電極・熱酸化膜付Siウエハ
- 真空度:  $2 \times 10^{-4}$
- 基板温度: 室温
- 蒸着速度:  $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$
- ソース電圧  $V_s$  (-40 V) とゲート電圧  $V_g$  (-40 V) を印加

### 2次元すれすれ入射X線回折 (2D-GIXD)

- SPring-8, BL19B2
- 多軸X線回折装置 (HUBER社)
- 波長 0.1nm

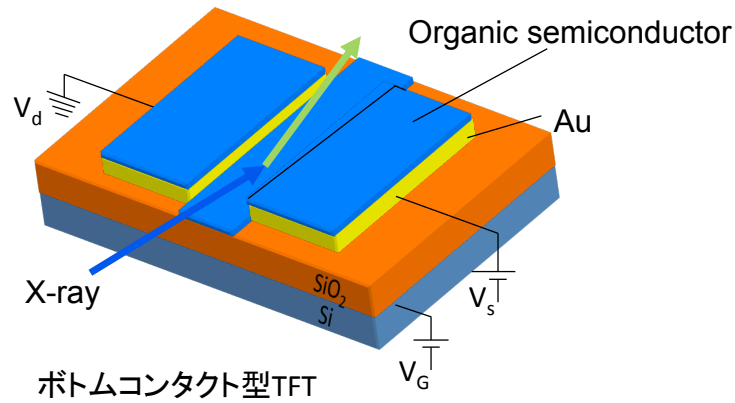
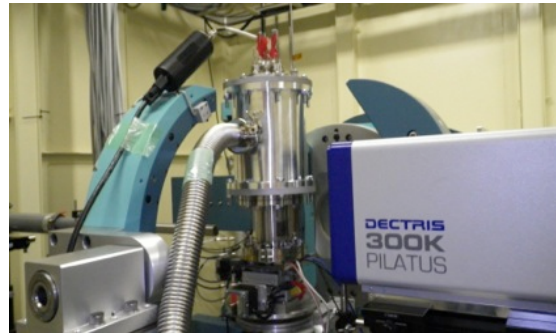
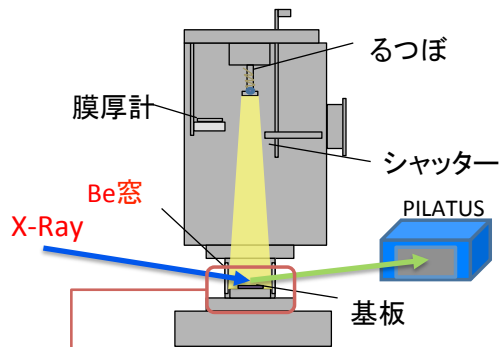


$\alpha$ -6T

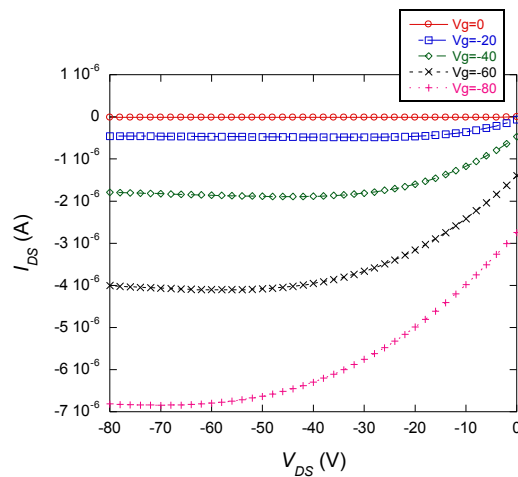
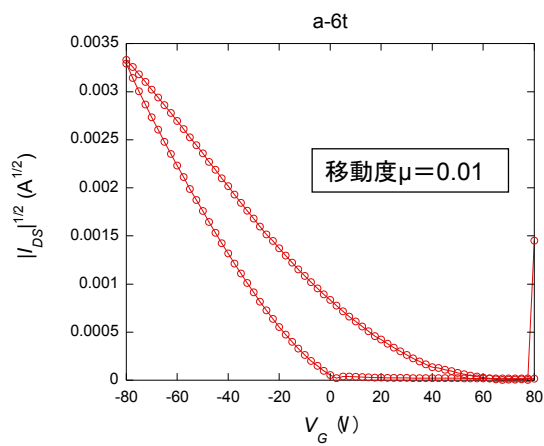


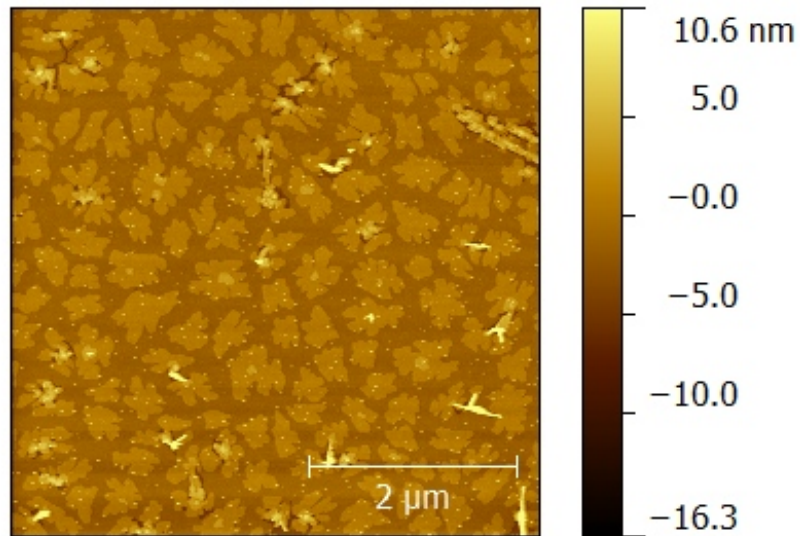
Siウエハに蒸着する金電極の寸法

# 実験装置



同一試料でのOTFT作製と2D-GIXD同時測定後、引き続き真空中で計測したIV特性





## まとめ

---

放射光を使った有機薄膜成長初期過程の観察の方法を確立し、以下の課題を明らかにした。

- ・微小角入射2次元X線回折(2D-GIXD)による構造評価
- ・成長過程のリアルタイム2D-GIXDによる構造評価
- ・2元同時蒸着のリアルタイム2D-GIXDによる構造評価
- ・作動中の有機薄膜トランジスタの構造評価
- ・真空中と大気暴露後の構造の違い

# 研究推進体制



長期利用課題(3年)[課題番号:  
2011A0036]リアルタイム2D-GIXD:  
よる有機半導体超薄の成長初期過  
程の観察実施中

有機半導体  
材料の合成  
小川智  
村岡宏樹

成膜過程のリアルタイム観測  
吉本則之  
細貝拓也  
渡辺剛  
神谷亮輔  
齋藤正基  
西田広作

理論・計算機実験  
西館数芽  
長谷川正之

磁場中成膜  
藤代博之  
内藤智之

2D-GIXD  
PILATUS



SPRING-8  
小金澤智之  
広沢一郎※  
※SPERC客員教授



有機合成、デバイス評価  
CiNaM UPR3118 CNRS,  
Aix Marseille Univ.  
Dr. C.Videlot-Ackermann,  
Dr. J.Ackermann

