

# 放射光X線を用いた有機薄膜 形成過程のその場観察

---

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

# 背景

---

有機分子を活性層とする有機半導体デバイスの研究開発が盛んにおこなわれている

## 有機デバイスの特徴

- 無機と比べ低温でデバイス作製が可能
- 炭素を主成分としているために、材料資源が豊富である
- 新しい材料の設計が容易である
- 機械的にフレキシブルなデバイスの作製が容易である

### 問題点

再現性が低い

大気中での安定性が低い

電荷輸送特性が低い

これらの原因を解明し、デバイスの性能を改善していくことが必要である。

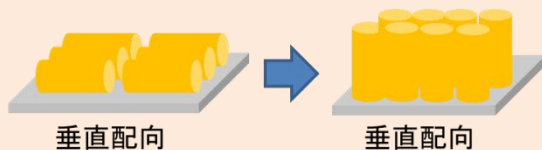
# 薄型・高集積化を実現するため薄膜化プロセスが必須となっている

有機分子



ステアリン酸蒸着膜の基板温度依存性

Okada, Inaoka *et al.* 表面 24, 61, 1986



薄膜にすると・・・  
異方的な凝集構造を形成する

分子の周囲における電子状態も異方的となる

薄膜中に形成されている**結晶状態**に依存して  
デバイス特性が変化する

- **結晶配向**
- **結晶多形**
- **結晶粒径**

有機デバイスの特性を制御するためには、これら結晶状態を制御する必要がある

薄膜形成初期の核形成過程やその後の薄膜成長過程で決定されている

- **薄膜の形成過程を実験的に明らかにする。**
- **有機薄膜形成中の結晶構造を精密に評価する。**

薄膜の形成過程の観察には電子線回折法が用いられていた

高速反射電子線回折(RHEED)  
低速電子線回折(LEED)

- 電子線照射による損傷があるため、薄膜の形成過程の観察は困難とされていた

## X線回折法

電子線と比べて照射による損傷が小さい

- 有機物は主に軽元素で構成されている  
→原子散乱因子が小さく散乱強度が弱い



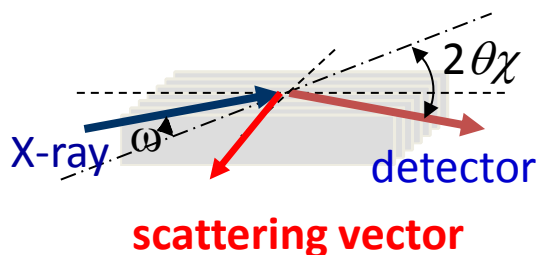
数nm以下の有機薄膜の結晶構造を評価することが困難

**高輝度放射光X線**を利用したX線回折測定が注目

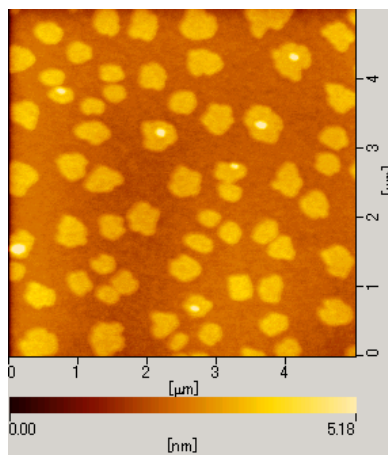
# 放射光を用いた有機薄膜の研究

## 高輝度

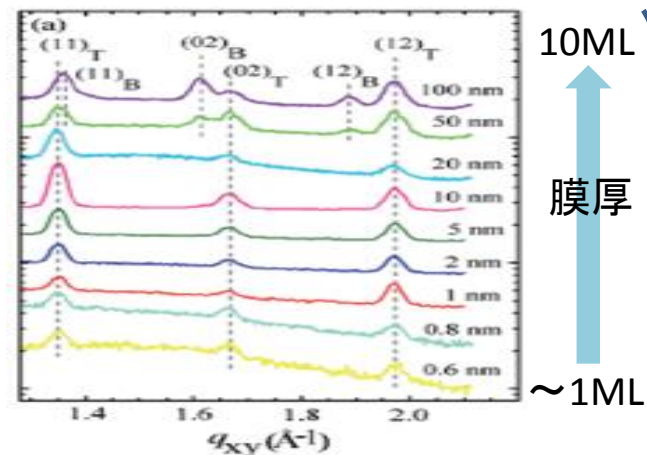
- 膜厚が薄い超薄膜からの回折パターンを得ることができる
- 高速測定ができる→その場観察に有効



すれすれ入射X線回折測定  
(Grazing Incidence X-ray Diffraction)



ペンタセン超薄膜



ペンタセンのGIXDパターン

二次元検出器と組み合わせることで広い波数領域の回折パターンを得ることができる  
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

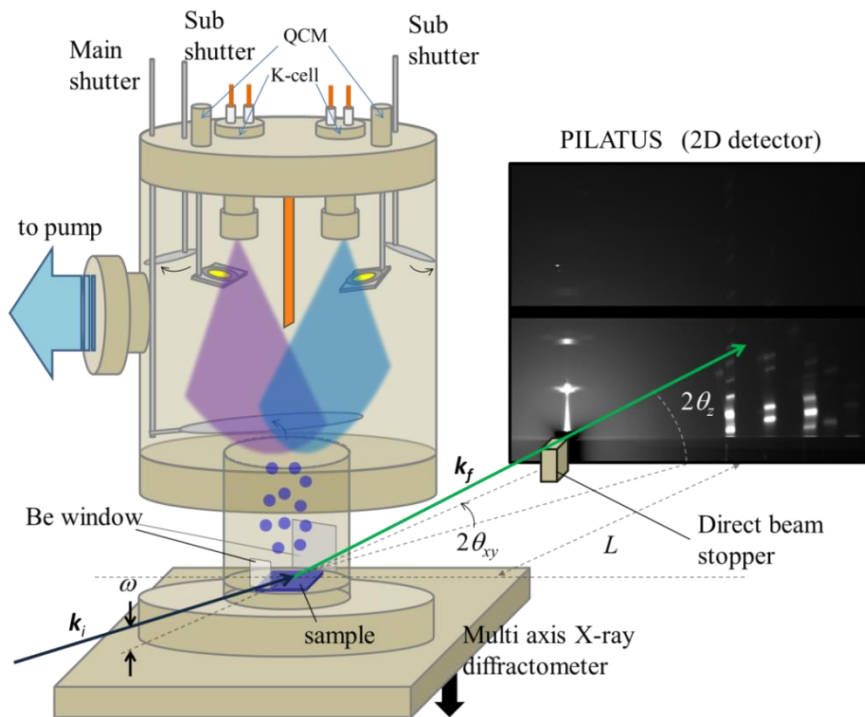
# 目的

---

## 放射光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明らかにする

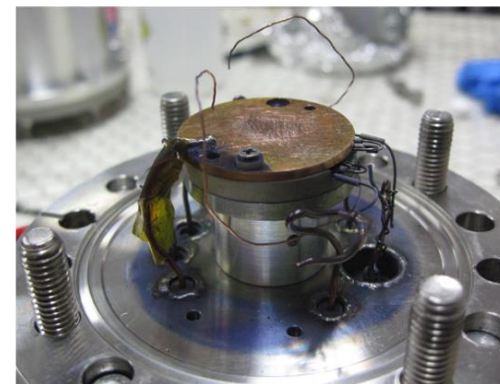
- 有機半導体薄膜の形成過程を観察できる装置・計測手法の開発
- 観測された結果を用いて、未知の有機薄膜の結晶構造を解析する新たな手法を提案する

# 開発した蒸着装置

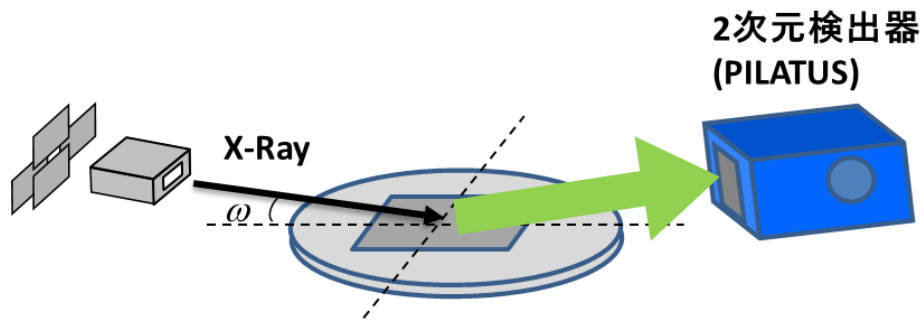


## 特徴

- 耐荷重の少ないゴニオメーターの設置するために各部品を最小限の大きさ・重量で設計している
- 蒸着装置上部から下部に有機分子を蒸発させている
- 二元蒸着や電流-電圧測定の計測が可能
- シャッターの開閉や温度・蒸着速度の遠隔制御が可能
- 装置の分解や試料の交換が容易であるため、短時間で多くの実験が可能



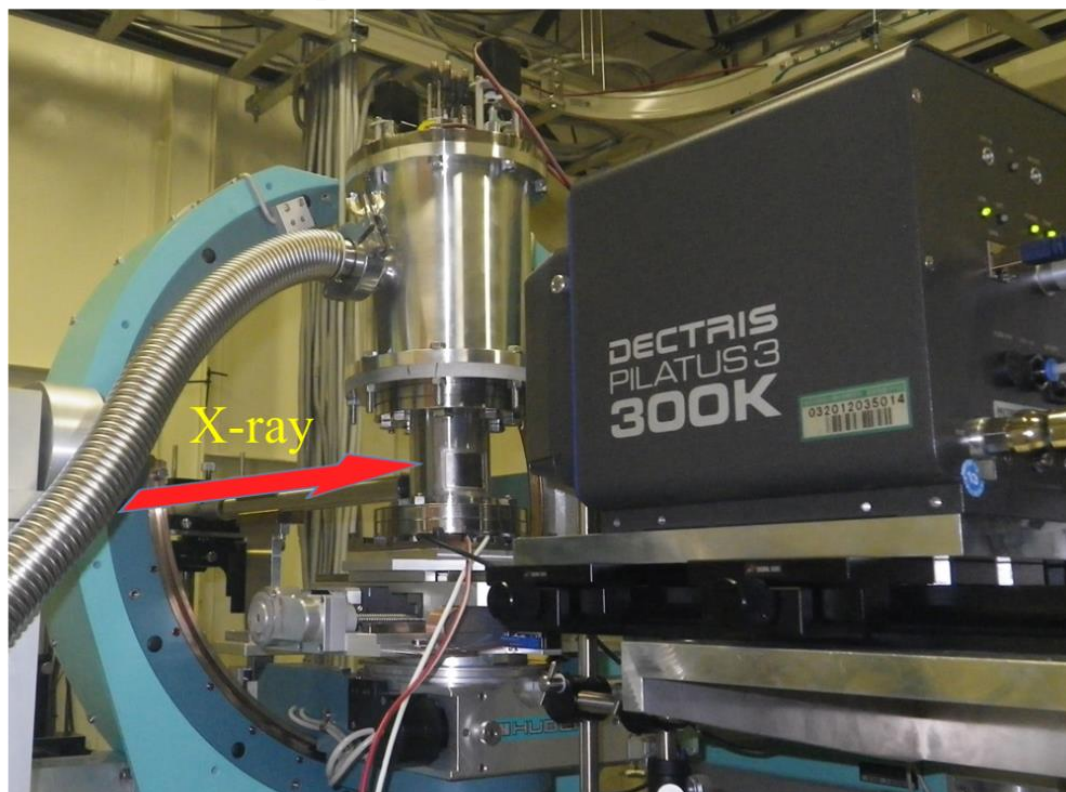




Deposition chamber

**二次元検出器を固定**

- 露光時間:30秒
- 露光枚数:150枚



Multi axis X-ray  
diffractometer

PILATUS 300K  
(2D-detector)





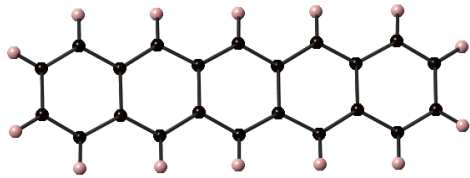
# 研究結果

---

- (1) ペンタセンの薄膜成長に及ぼす基板温度の効果
- (2) 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
- (3) リアルタイム2D-GIXDによるオリゴチオフエン蒸着膜形成過程の観察
- (4) ペンタセン/フッ素化ペンタセン共蒸着膜のリアルタイム2D-GIXD観察

# はじめに

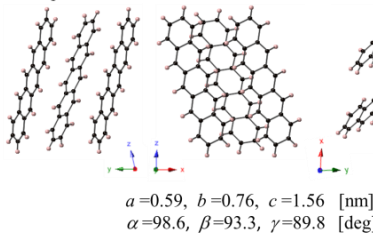
## 有機薄膜の結晶構造評価



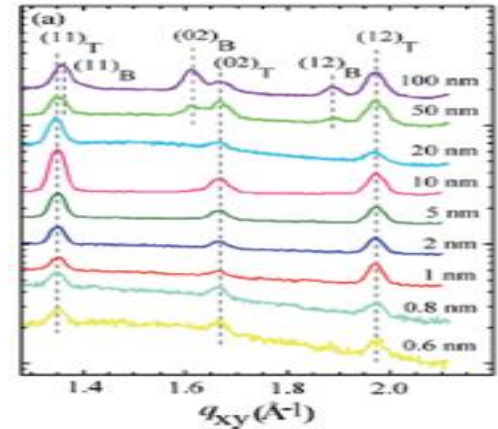
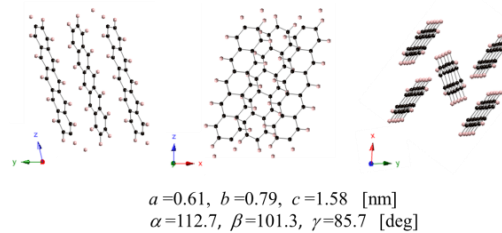
## ペンタセン

移動度:  $\mu = 0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

(a) Thin film phase



(b) Bulk phase



10ML

膜厚

~1ML

T. Kakudate *et al* APL. **90**, 081903 (2007)

・代表的な有機半導体ペンタセン, 多くの物性研究例あり

本章の目的



結晶多形が転移する過程を観察する  
基板温度が異なるペンタセン蒸着膜の形成過程を観察する

# 実験

## ・真空蒸着中のX線回折リアルタイム測定

### 真空蒸着膜作製条件

- 基板・・・自然酸化膜付きSiウエハー
- 基板温度・・・25°C、75°C
- 膜厚・・・0～50 nm
- 真空度・・・ $2.0 \times 10^{-4}$  Pa
- 蒸着速度・・・0.001 nm/sec

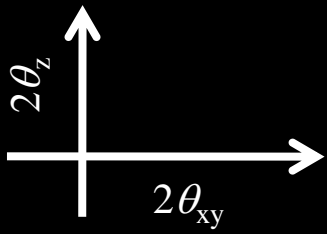
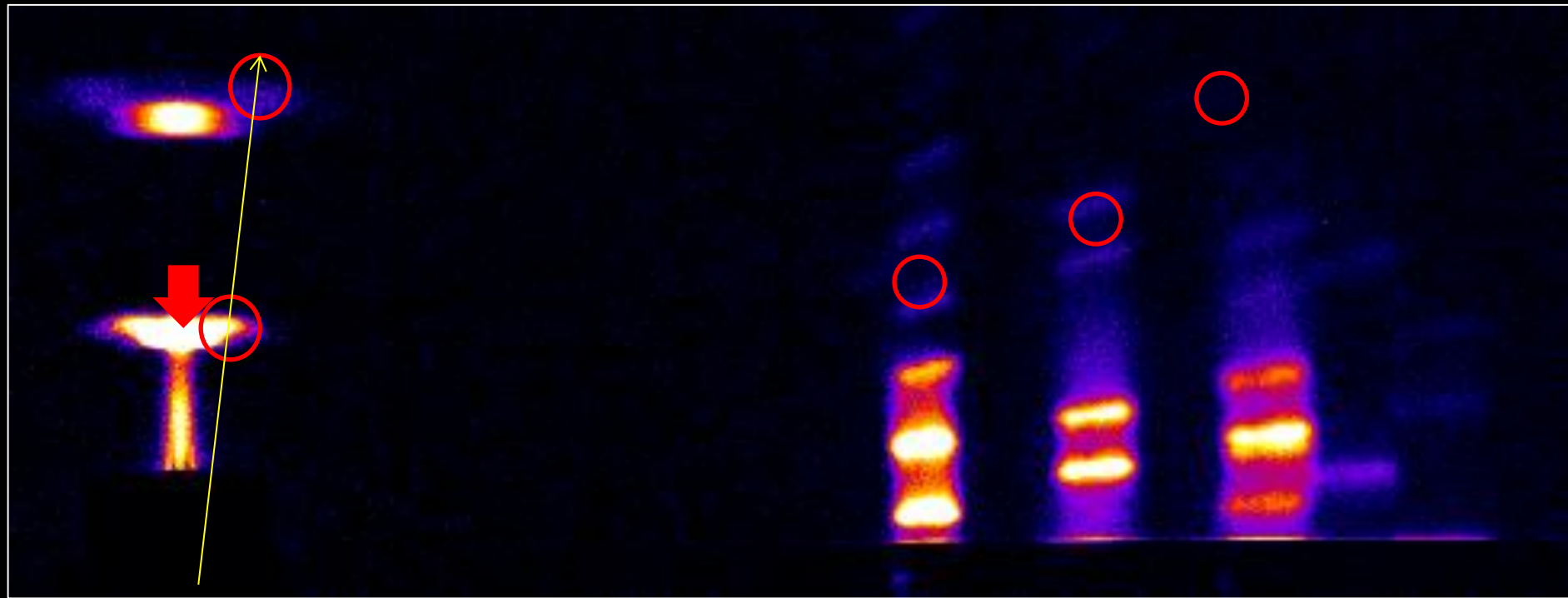
SPring-8 : BL19B2

すれすれ入射X線回折測定  
(2D-GIXD)

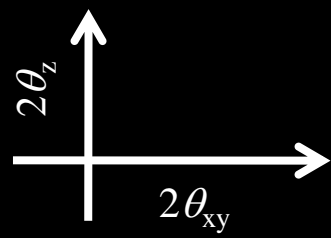
使用装置: 多軸X線回折装置(HUBER社)

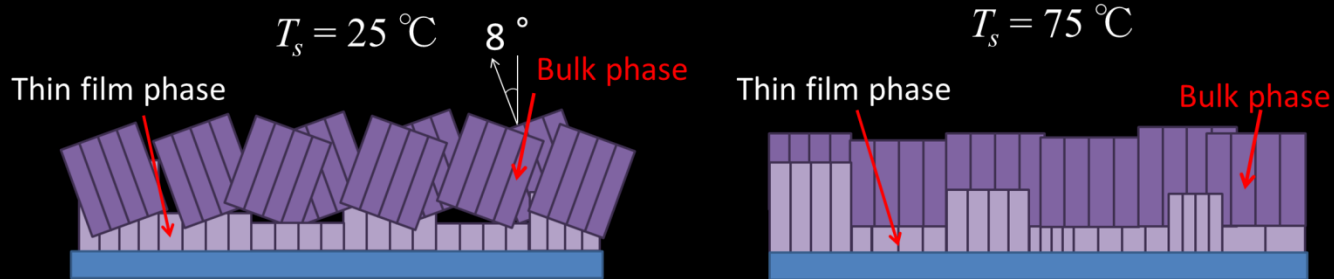
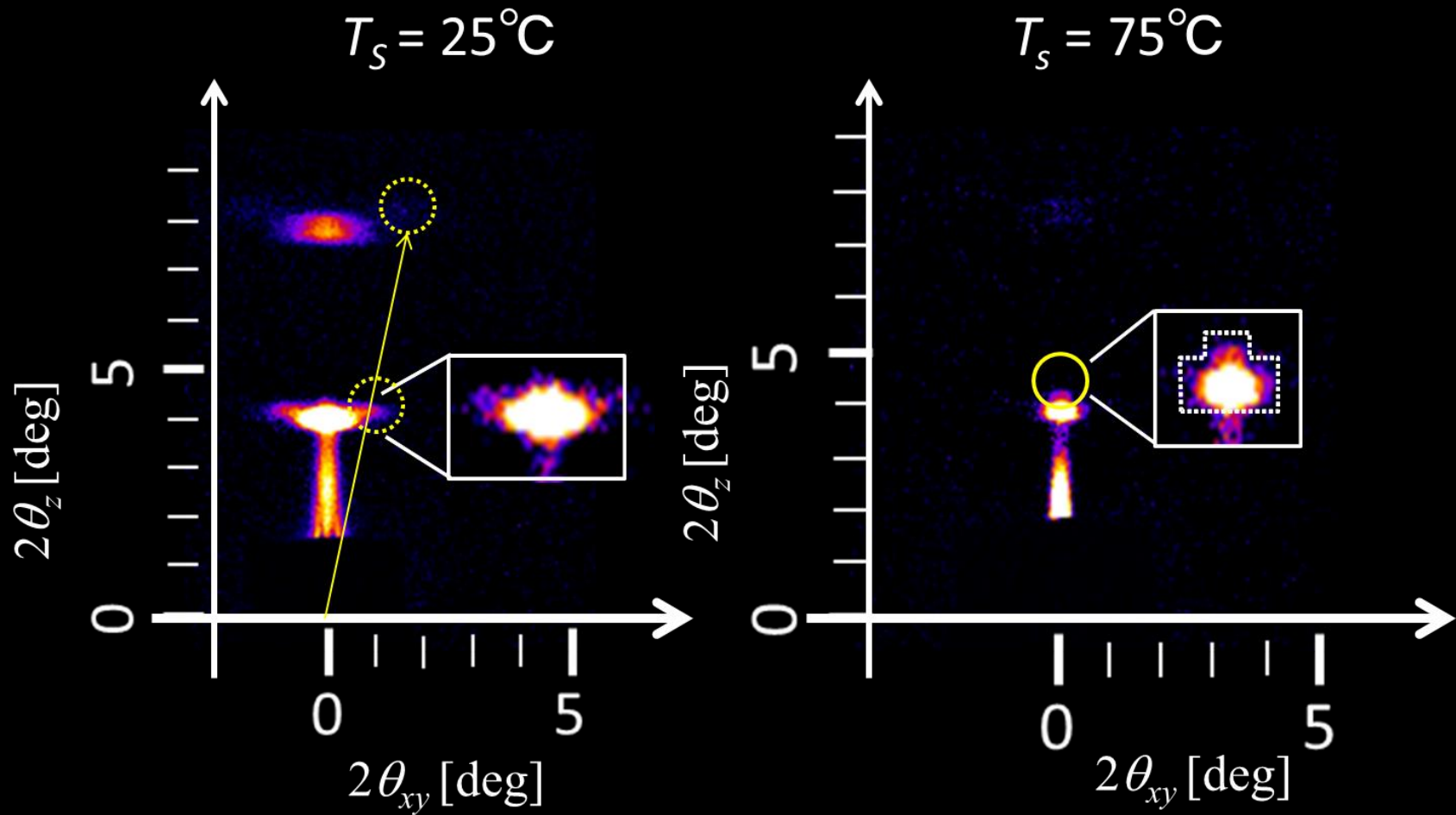
- 入射X線エネルギー・・・12.40 keV
- 積算露光時間・・・30 秒

$T_S = 25^\circ\text{C}$



$T_s = 75^\circ\text{C}$





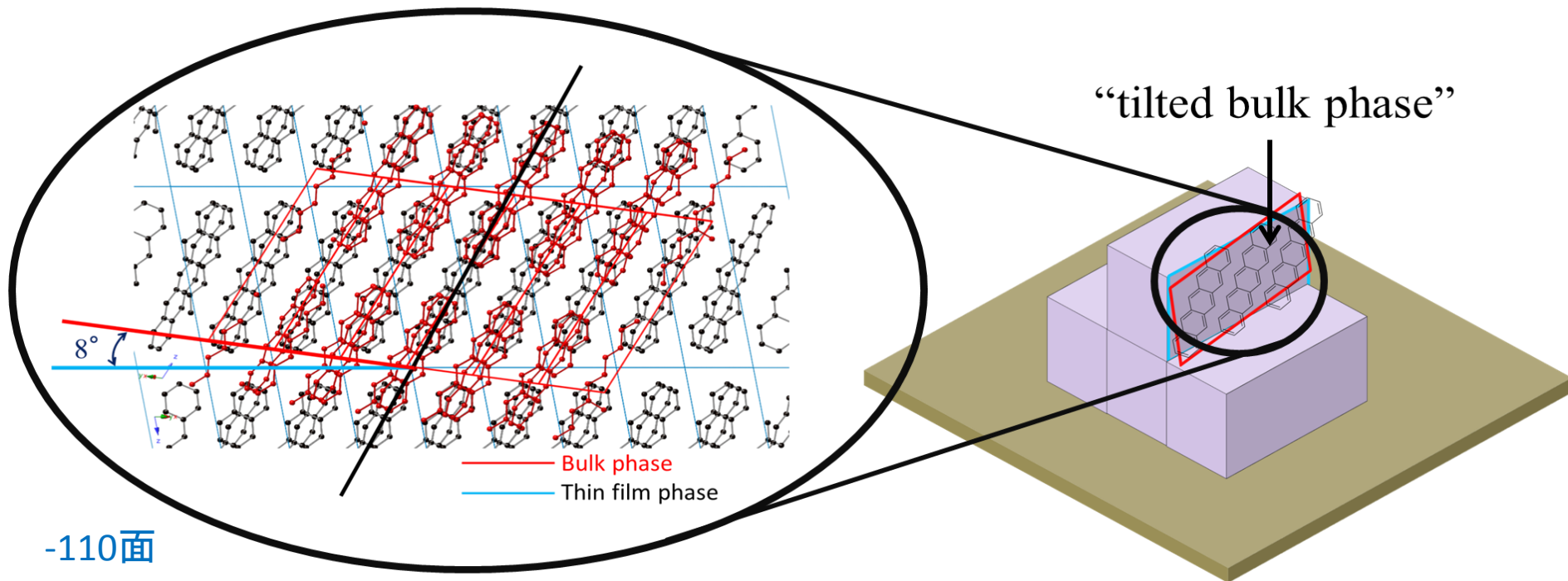
基板温度によってバルク相の出現する過程が異なる

# 考察

バルク相が基板法線から $8^\circ$ 傾くとバルク相の分子軸が薄膜相の分子軸と一致し、周期的に配列する



バルク相は薄膜相の側面でエピタキシャル成長している可能性が考えられる



-110面

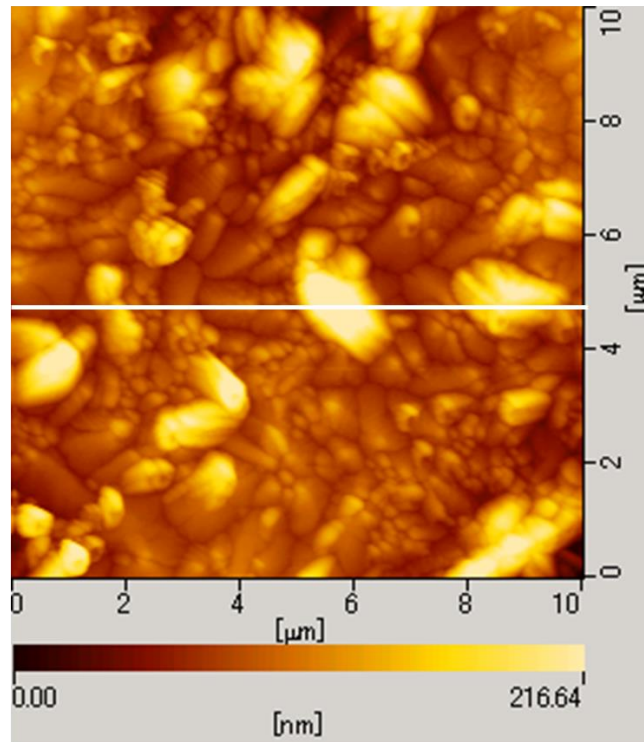
1-10面

バルク相が薄膜相の側面で $8^\circ$ 傾いて核形成する



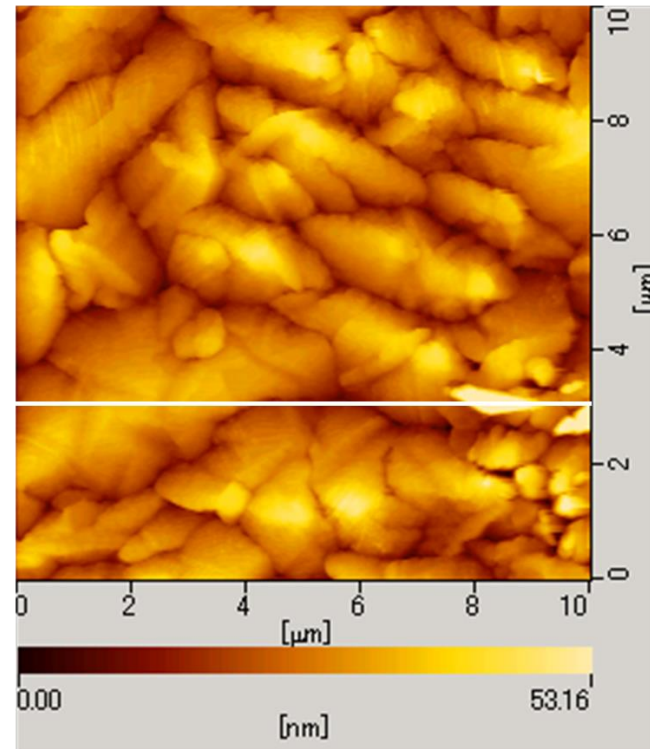
# AFM image

$T_s = 25\text{ }^\circ\text{C}$



**RMS : 38 nm**

$T_s = 75\text{ }^\circ\text{C}$



**RMS : 8.1 nm**

## 本章のまとめ

---

放射光X線回折と真空蒸着が可能な成膜装置を開発し、  
ペンタセン蒸着膜の形成過程をリアルタイム観察した。

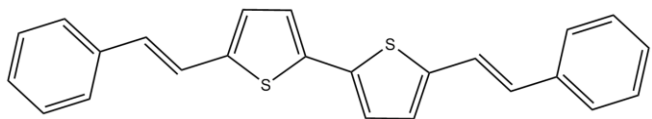
- 薄膜相からバルク相へ多形が転移する過程をリアルタイムで観察することに成功した
- 基板温度によってバルク相の発現する過程が異なることを明らかにした
- 傾いたバルク相が形成されるメカニズムについて薄膜相の側面でのエピタキシーにより説明を行った

# 研究結果

---

- (1) ペンタセンの薄膜成長に及ぼす基板温度の効果
- (2) 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
- (3) リアルタイム2D-GIXDによるオリゴチオフエン蒸着膜形成過程の観察
- (4) ペンタセン/フッ素化ペンタセン共蒸着膜のリアルタイム2D-GIXD観察

# はじめに



DS2T

(5,5'-Distyryl-2,2'-bithiophene)

- ・キャリア移動度 ( $\mu_{\max} = 0.1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ )
- ・大気雰囲気中で安定 (>100 days)

## Crystal structure

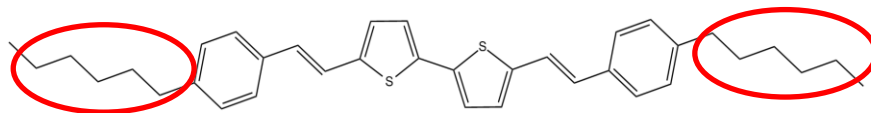
空間群:  $P2_1/a$   
monoclinic

$a = 0.76 \text{ nm}$      $\alpha = 90^\circ$   
 $b = 0.56 \text{ nm}$      $\beta = 95.3^\circ$   
 $c = 2.08 \text{ nm}$      $\gamma = 90^\circ$

薄膜・・・島状に結晶成長する

Alkyl

chain



DH-DS2T

( $\alpha,\omega$ -hexyl-distyryl-bithiophene)

- ・高感度ガス、フォトセンサーとしても機能

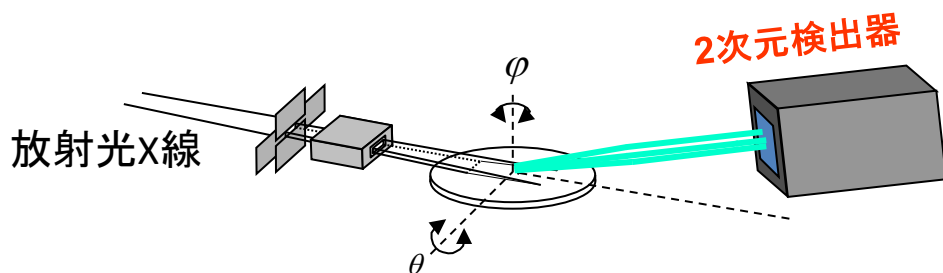
Thin film growth & Crystal structure

?

1. 結晶構造の解析
2. リアルタイム2D-GIXD測定

末端のアルキル基が薄膜形成過程に及ぼす効果を調べた

# はじめに



2 dimensional-grazing incidence X-ray diffraction  
(2D-GIXD)

薄膜の結晶構造評価

◎ 高速・広域波数空間測定

✕ 既知の回折パターンとの比較

定性的な議論がほとんどで、薄膜の結晶構造を明らかにした報告は少ない

本章では

2D-GIXD測定法を用いて有機薄膜の結晶構造を検討する新たな手法を提案する

# 実験

## 1. 薄膜作製: 真空蒸着法

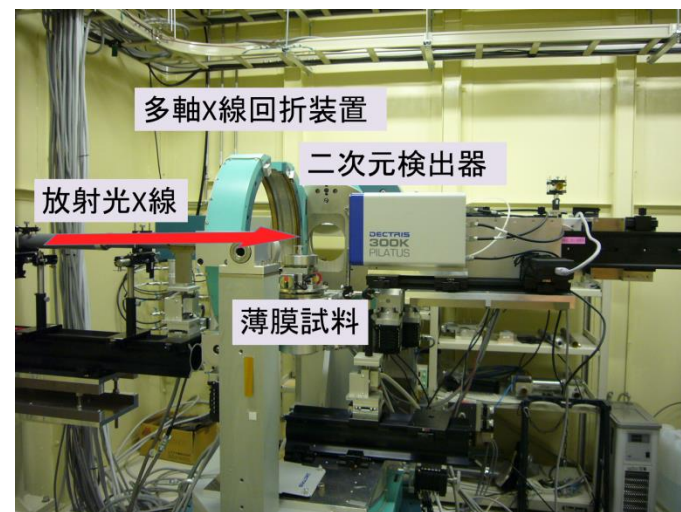
- 試料            ... DH-DS2T
- 基板            ... 自然酸化膜付きSiウエハー
- 基板温度      ... 25°C
- 膜厚            ... 80 nm
- 蒸着速度      ... 0.001 nm / s
- 真空度         ...  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa



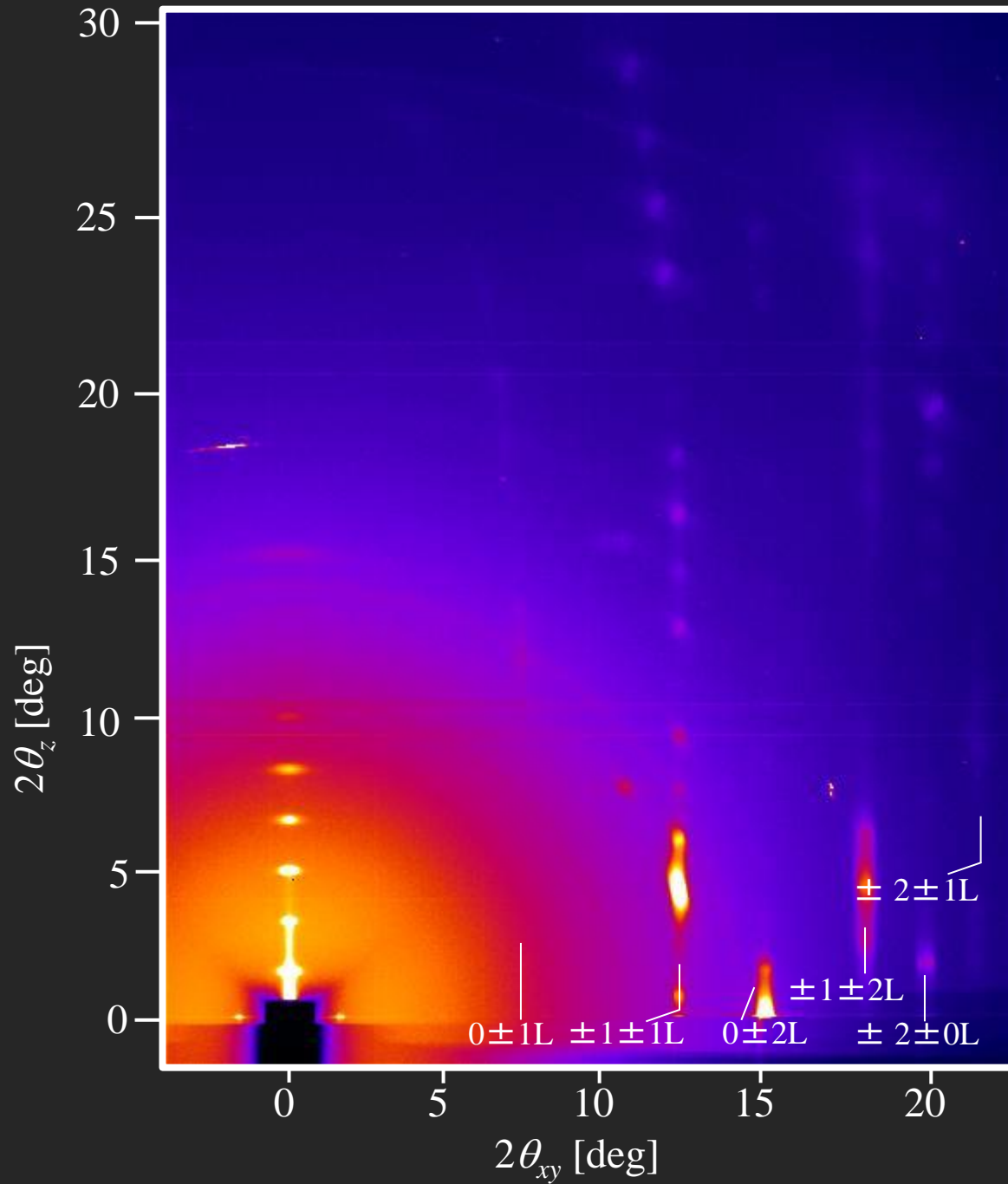
## 2. 薄膜構造評価: 2D-GIXD測定

- 入射X線エネルギー            ... 12.40 keV
- 検出器                            ... PILATUS (300K)
- 積算露光時間                    ... 10 秒
- カメラ長                            ... 174.7 mm

@ BL46XU



# 実験結果





# 解析 I (格子定数の算出)

- ・波長
- ・基板に入射した角度
- ・カメラ長
- ・ダイレクトビーム位置



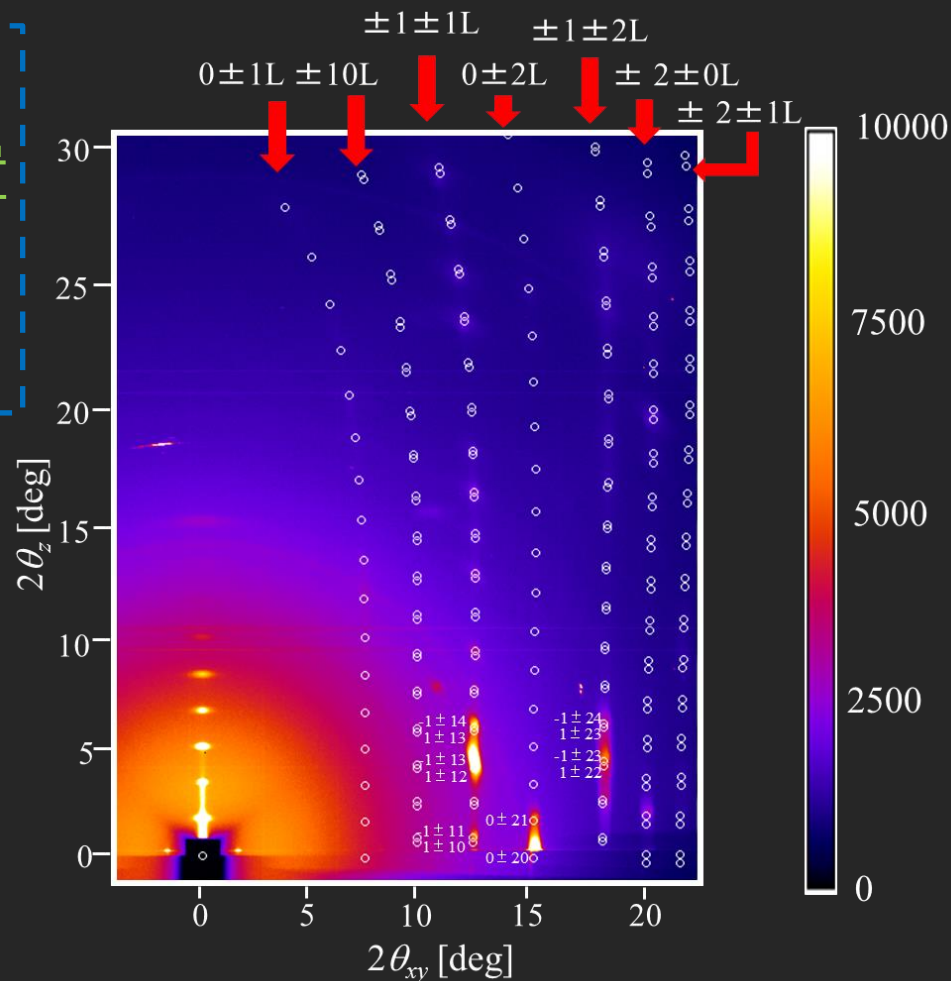
格子定数  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  を変数として使用

回折方位を再現



1. 単斜晶
2.  $c^*$ 軸配向
3. 格子定数を決定\*

\*得られた格子定数

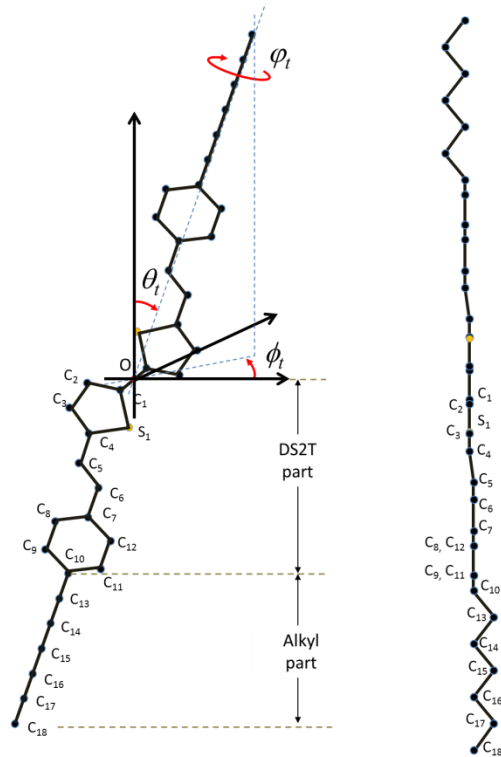


Lattice parameter	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	$\beta$ [deg]
DH-DS2T	0.58	0.77	<u>3.43</u>	94.3
DS2T (参考)	0.77	0.56	2.08	95.9

# 解析 II (単位格子内部の分子配向)

実験で得られた回折強度を計算で再現し、単位格子内の分子配向を決める

剛体で近似される分子モデルを作成



- 分子の方位・傾きを決める3角を定義

→ 結晶内のDH-DS2Tの原子座標  $r_j$  を決定

- DH-DS2T薄膜の結晶構造因子を計算

結晶による回折

$$I_{hkl} \propto DPL|F_{hkl}|^2$$

\*  $D, P, L$  : 補正因子

$D$  : Debye-Waller

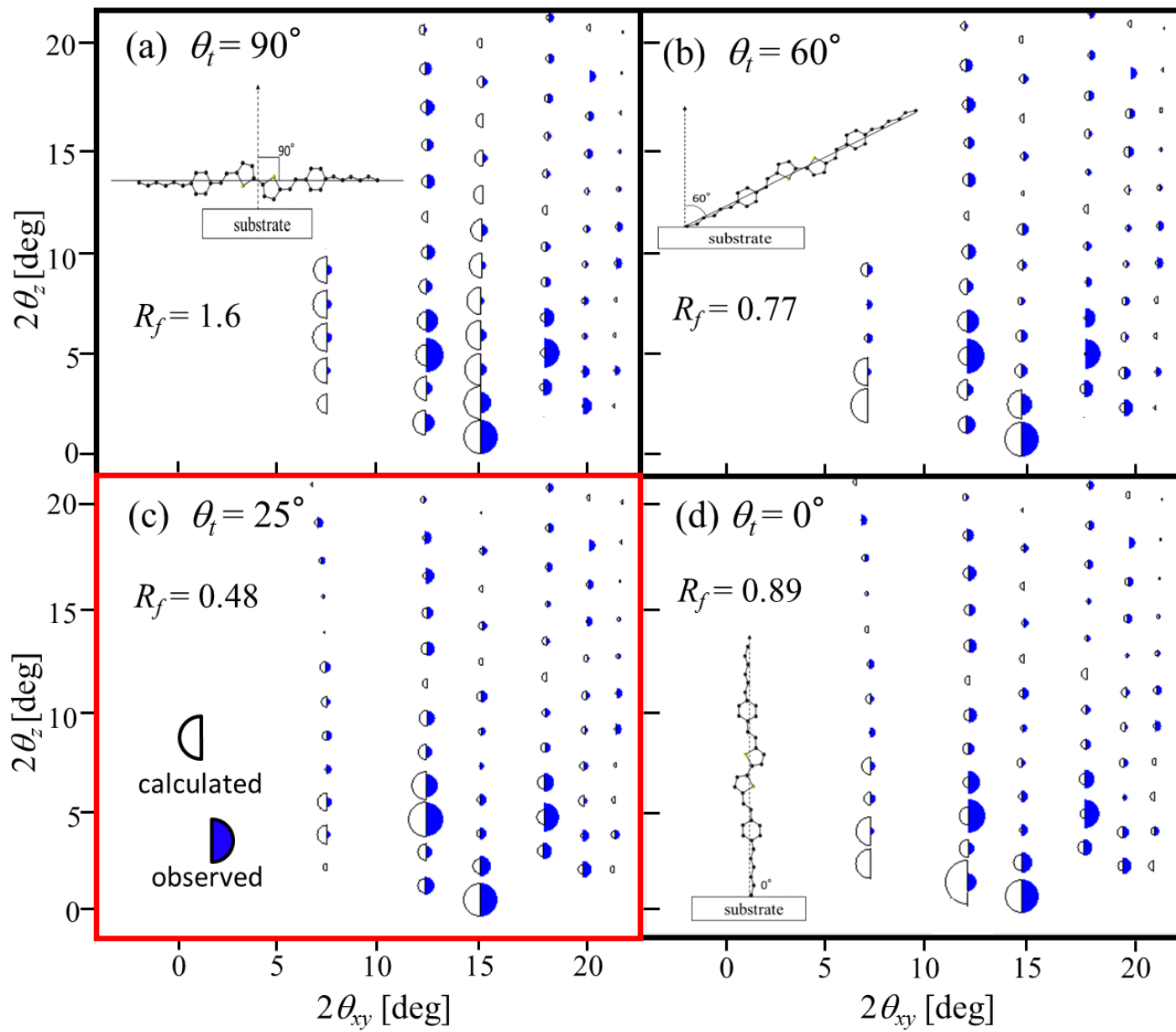
$L$  : Lorentz

$P$  : Polarization

$$F_{hkl} = \sum_{j=1} f_j(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}$$

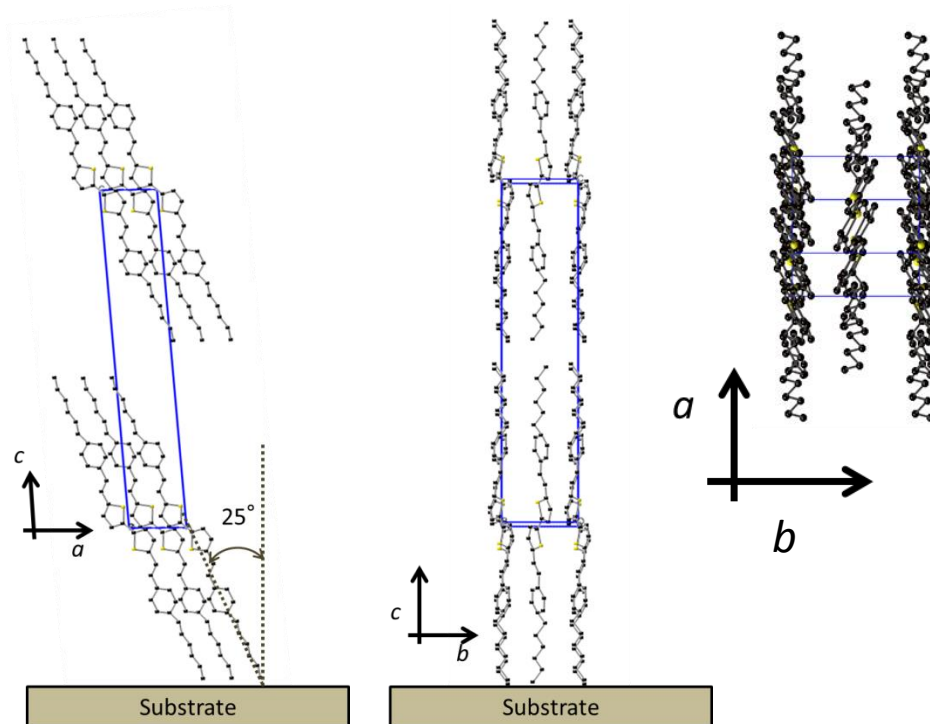
$f_j(\mathbf{q})$  : atomic form factor

$\mathbf{q}$  : scattering vector  $\mathbf{r}_j$  : atomic positions



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

$\varphi_t \backslash \phi_t$	$-10^\circ$	$-5^\circ$	$0^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$
$-10^\circ$	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



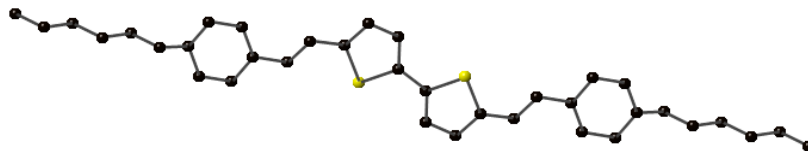
## 本章のまとめ

### 2D-GIXD測定法を用いて有機薄膜の結晶構造を明らかにした

- DH-DS2T薄膜は単斜晶を形成  
→DS2T薄膜の結晶構造と比べると  
 $c$ 軸が長くなっていた  
 $a$ 軸と $b$ 軸が入れ替わるように格子定数が変化していた

Lattice parameter	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	$\beta$ [deg]
DH-DS2T (thin film)	0.58	0.77	3.43	94.3

- 空間群:  $P2_1/a$
- 単位格子内に2個の分子
- 基板法線に対して分子が約 $25^\circ$ の傾きのときに $R_f$ が最も小さい値を示した



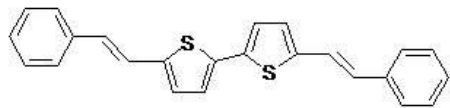
# 研究結果

---

- (1) ペンタセンの薄膜成長に及ぼす基板温度の効果
- (2) 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
- (3) リアルタイム2D-GIXDによるオリゴチオフエン蒸着膜形成過程の観察
- (4) ペンタセン/フッ素化ペンタセン共蒸着膜のリアルタイム2D-GIXD観察

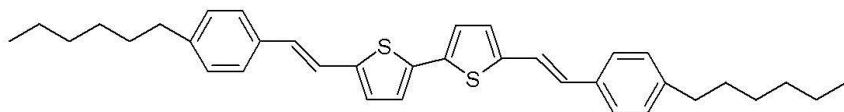
# 実験

## 試料



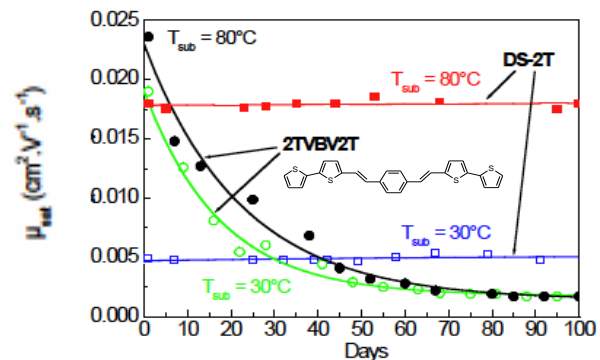
DS2T

移動度:  $\mu = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



DH-DS2T

移動度:  $\mu = 2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



C.Videlot-Ackerman, et al., *Organic Electronics.*, **7** 465. (2006)

## •真空蒸着中のX線回折リアルタイム測定

### 真空蒸着膜作製条件

- 基板・・・自然酸化膜付きSiウエハー
- 基板温度・・・ $25^\circ\text{C}$
- 膜厚・・・ $0 \sim 30 \text{ nm}$
- 真空度・・・ $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
- 蒸着速度・・・ $0.001 \text{ nm/s}$

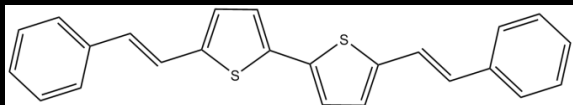
SPring-8 : BL19B2

### 2D-GIXD測定条件

- 入射X線・・・ $12.40 \text{ keV}$
- 検出器・・・**PILATUS (100K)**
- 積算露光時間・・・ $30 \text{ 秒}$
- カメラ長・・・ $174.7 \text{ mm}$

## •原子間力顕微鏡(AFM)





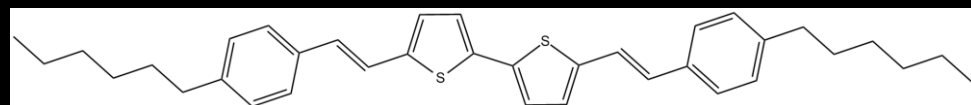
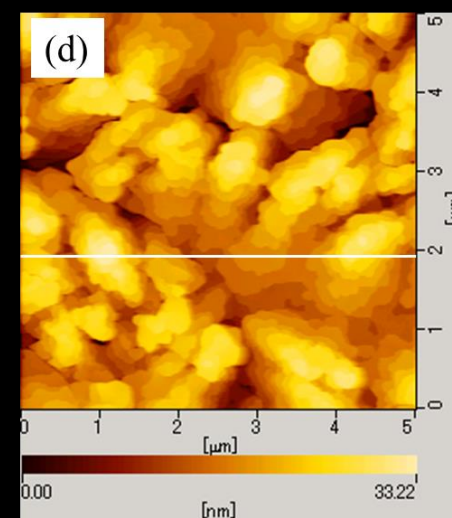
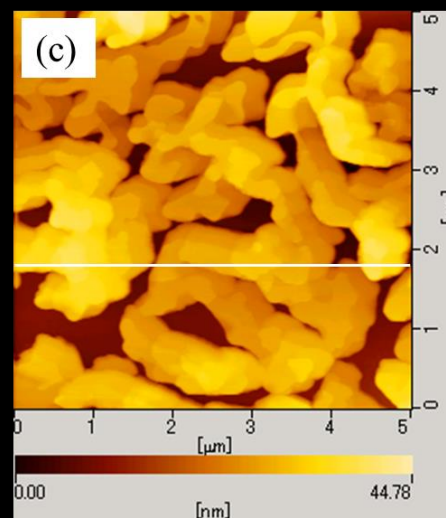
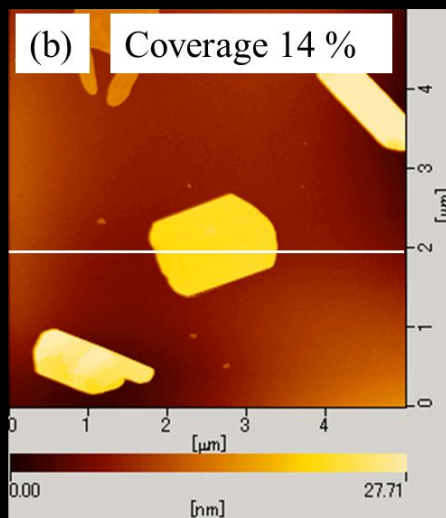
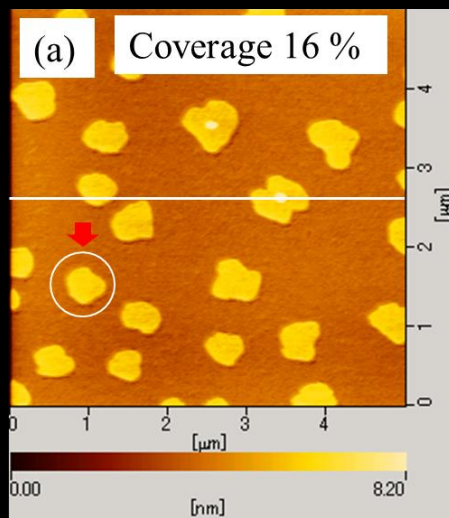
# DS2T

Mean film thickness 0.5 nm

Mean film thickness 3 nm

Thickness: 15 nm

Thickness: 100 nm



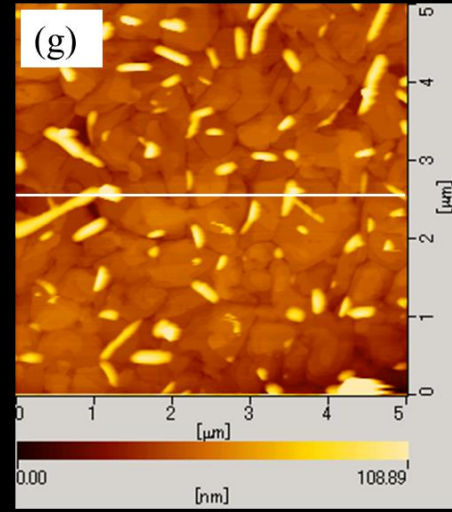
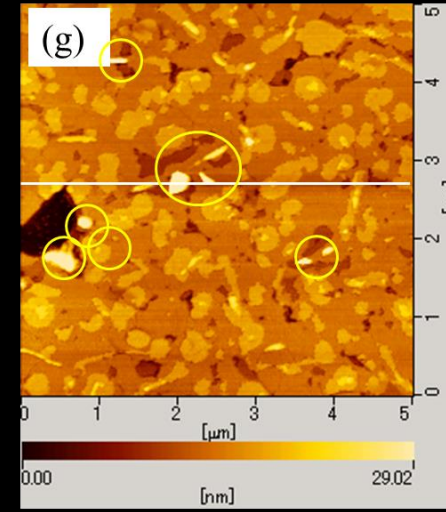
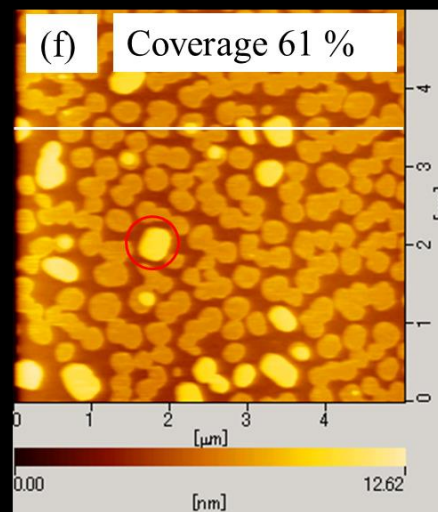
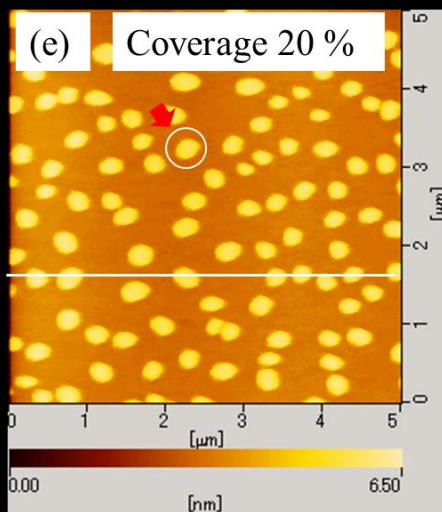
# DH-DS2T

Mean film thickness 0.5 nm

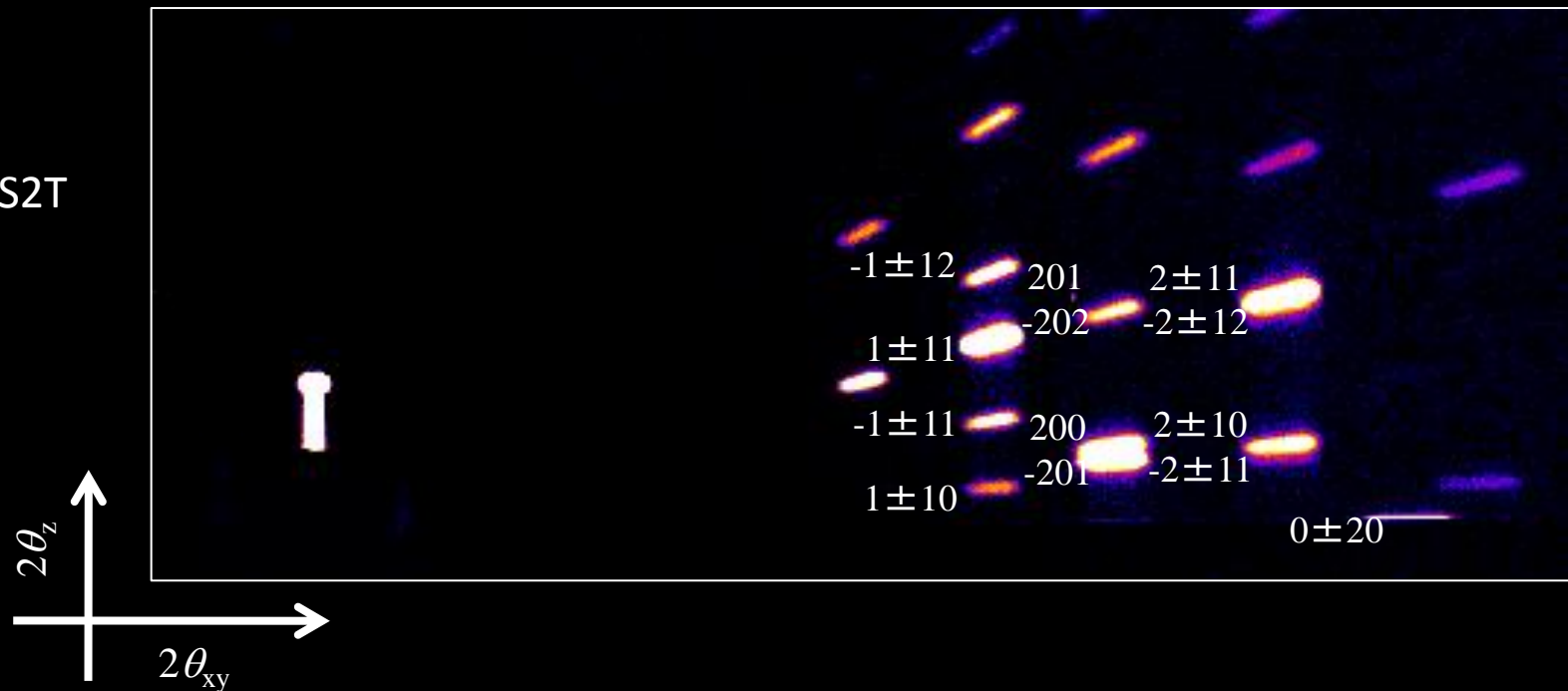
Mean film thickness 3 nm

Thickness: 15 nm

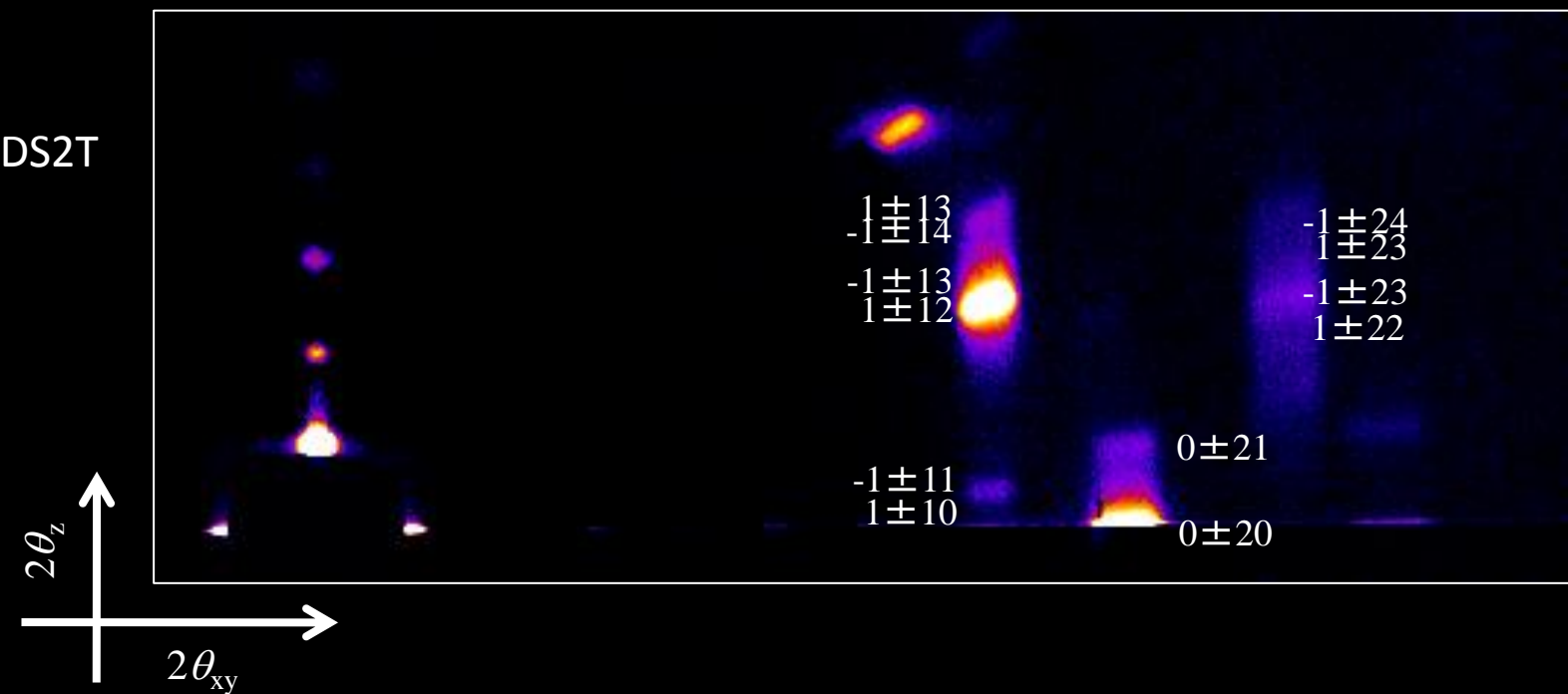
Thickness: 100 nm



DS2T

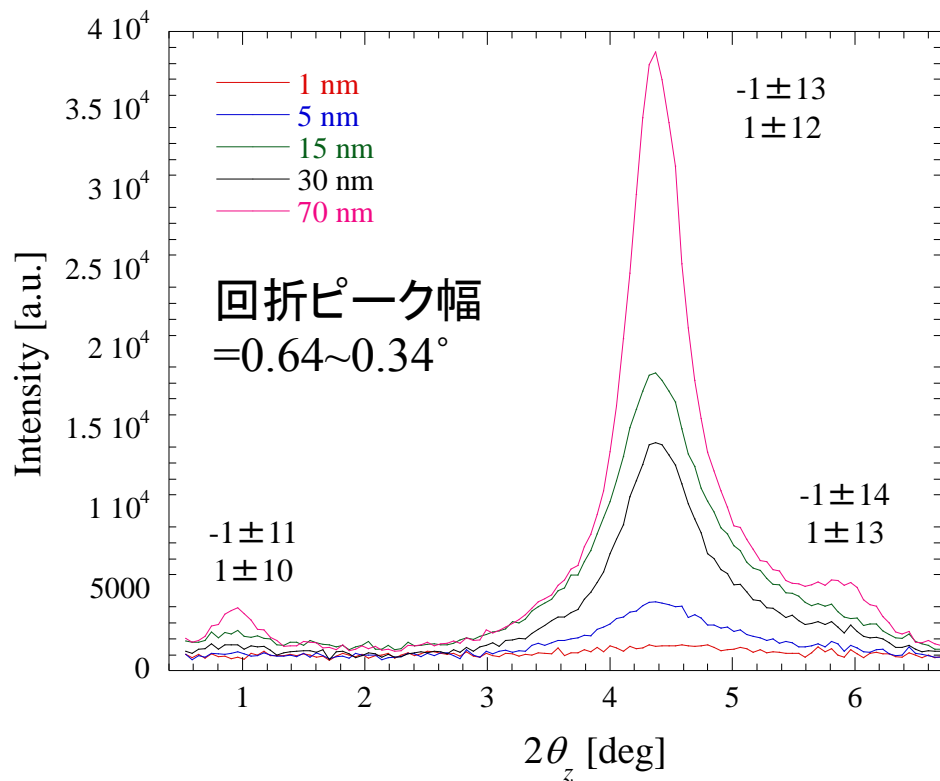
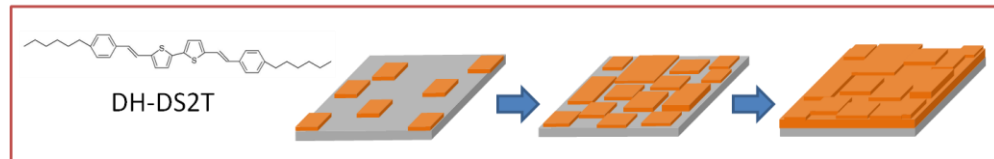
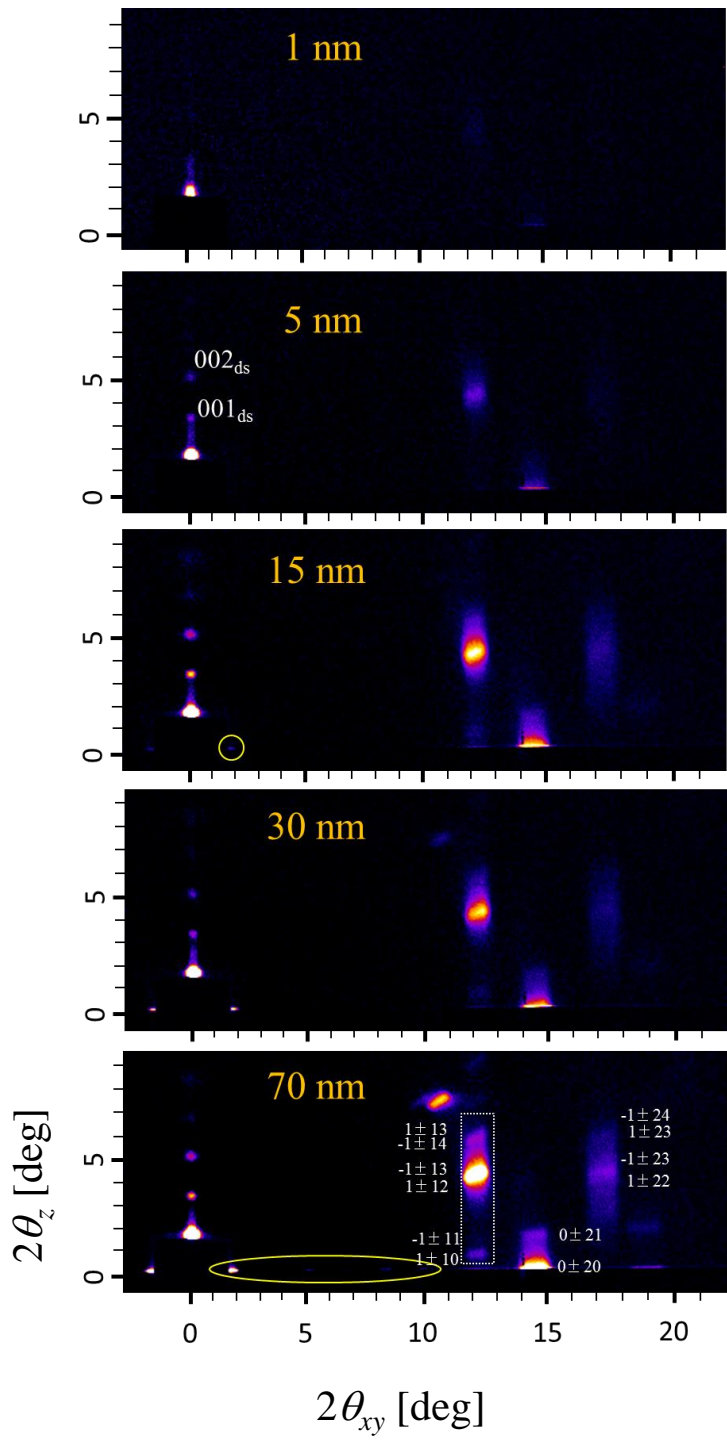


DH-DS2T





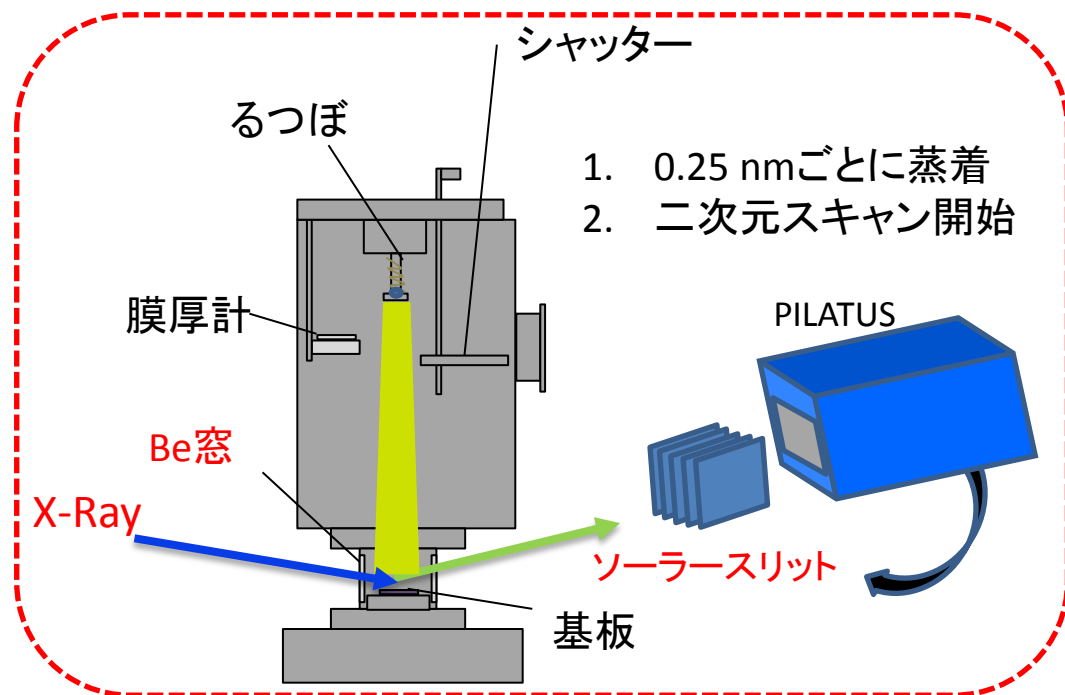
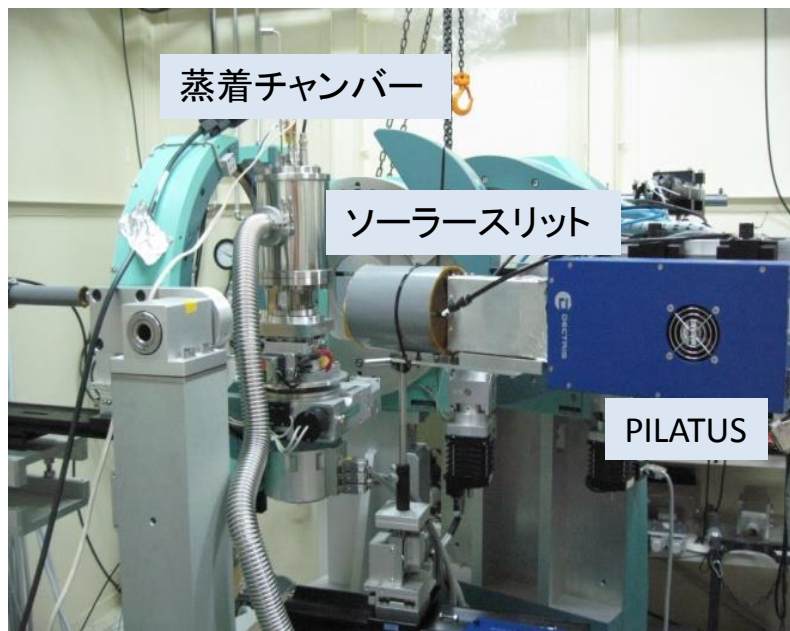




一方、DH-DS2T薄膜では散漫散乱によって回折ピーク間を結ぶようなパターンが得られた

DH-DS2Tが層状に成長する  
面法線方向のラウエ関数 $N$ が小さい

さらに薄膜形成初期過程に着目する



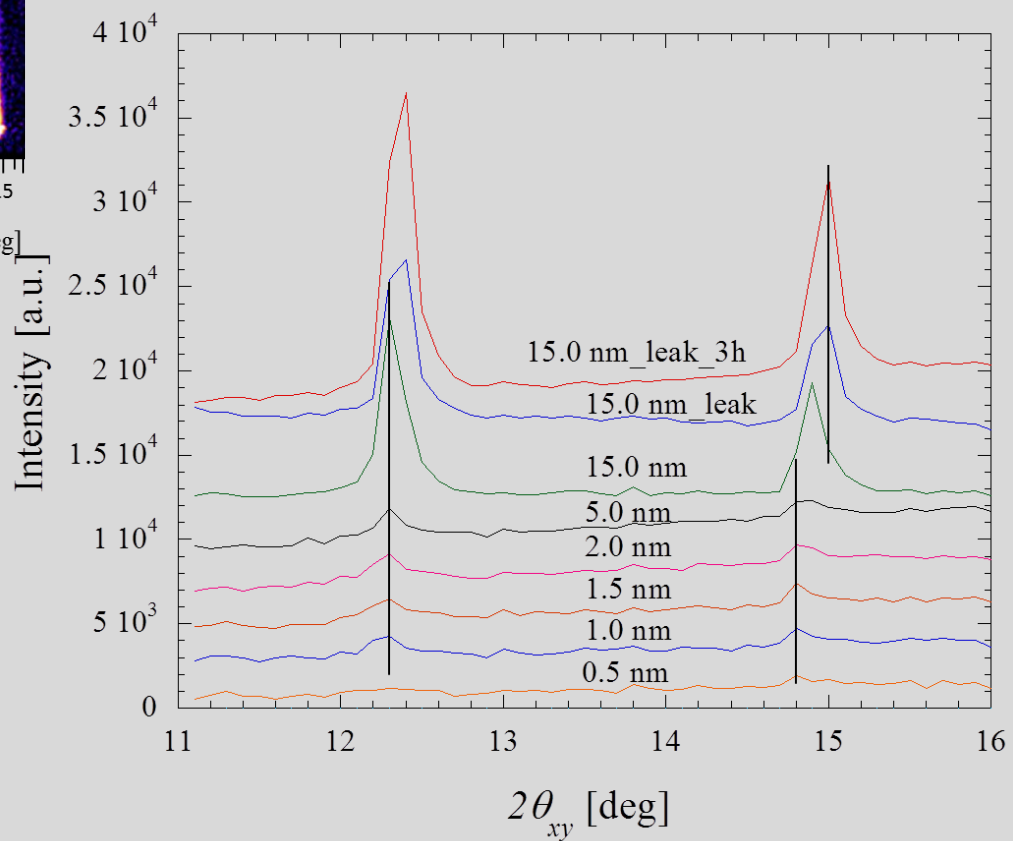
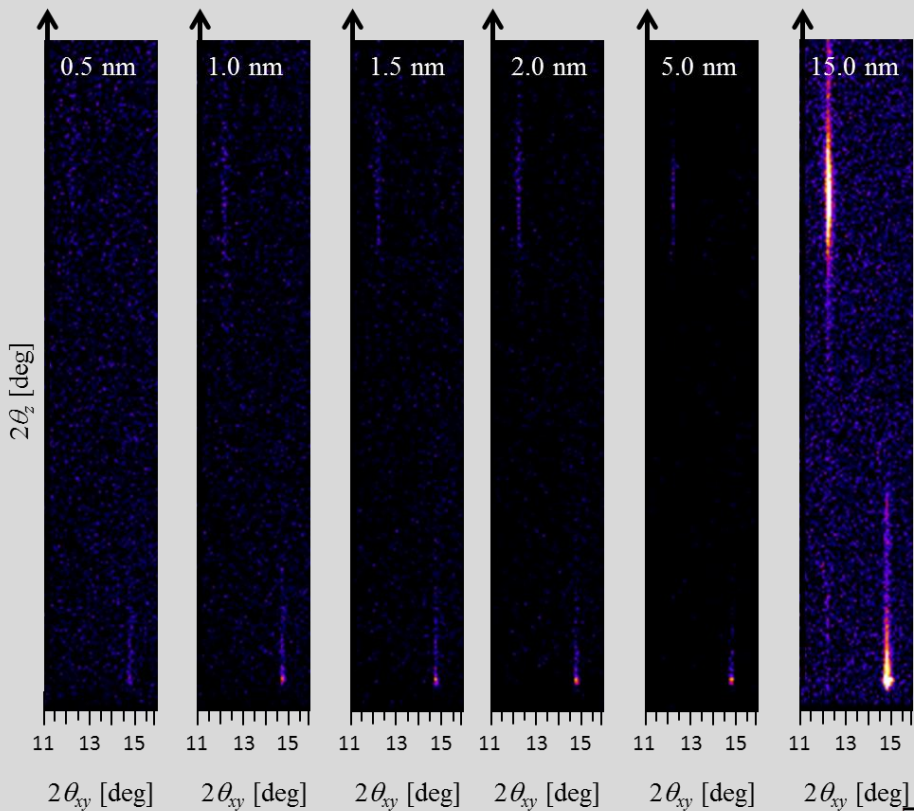
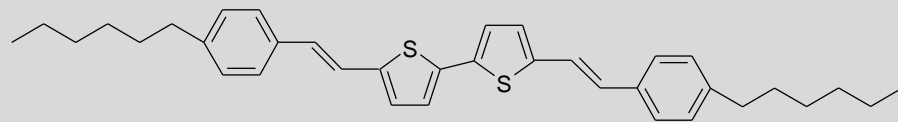
大口径ソーラースリットにより角度分解能を上げて、面内格子定数の膜厚依存性を調べた

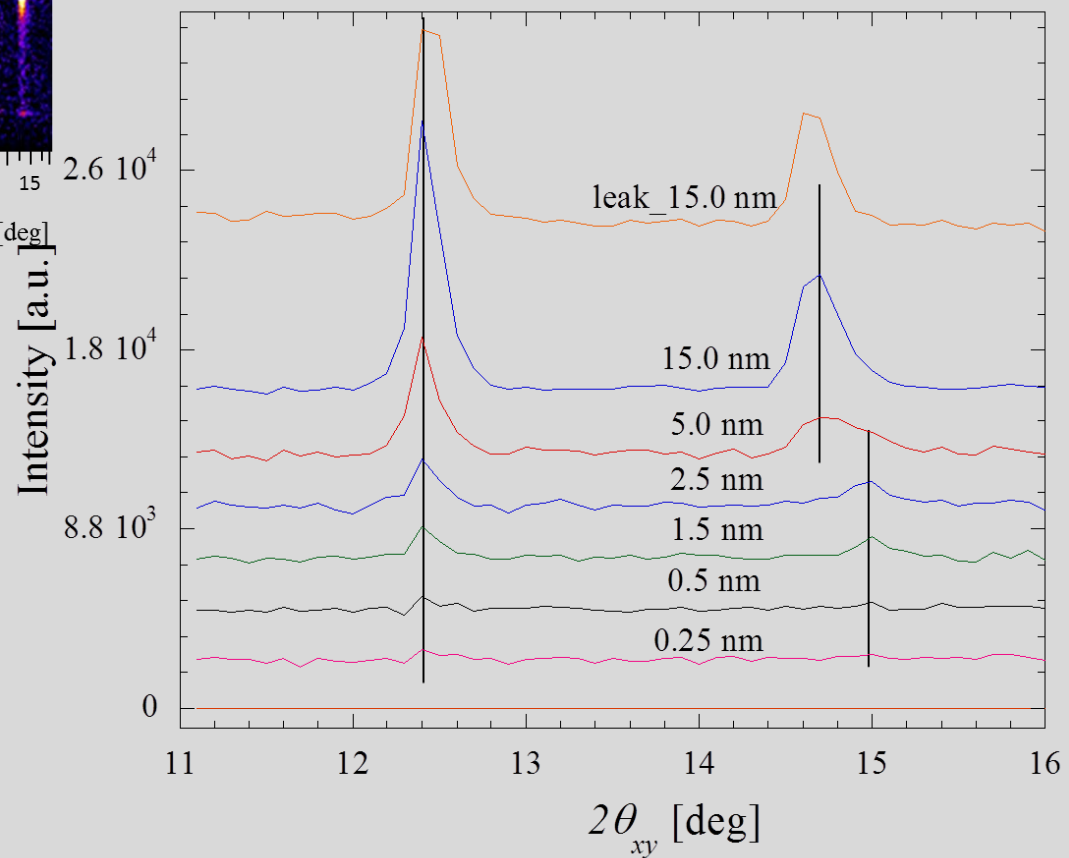
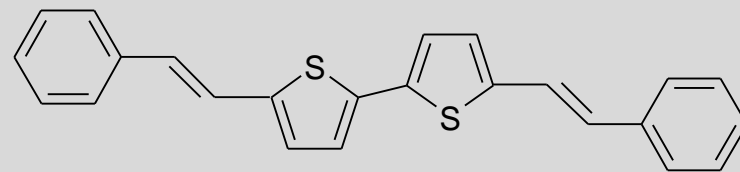
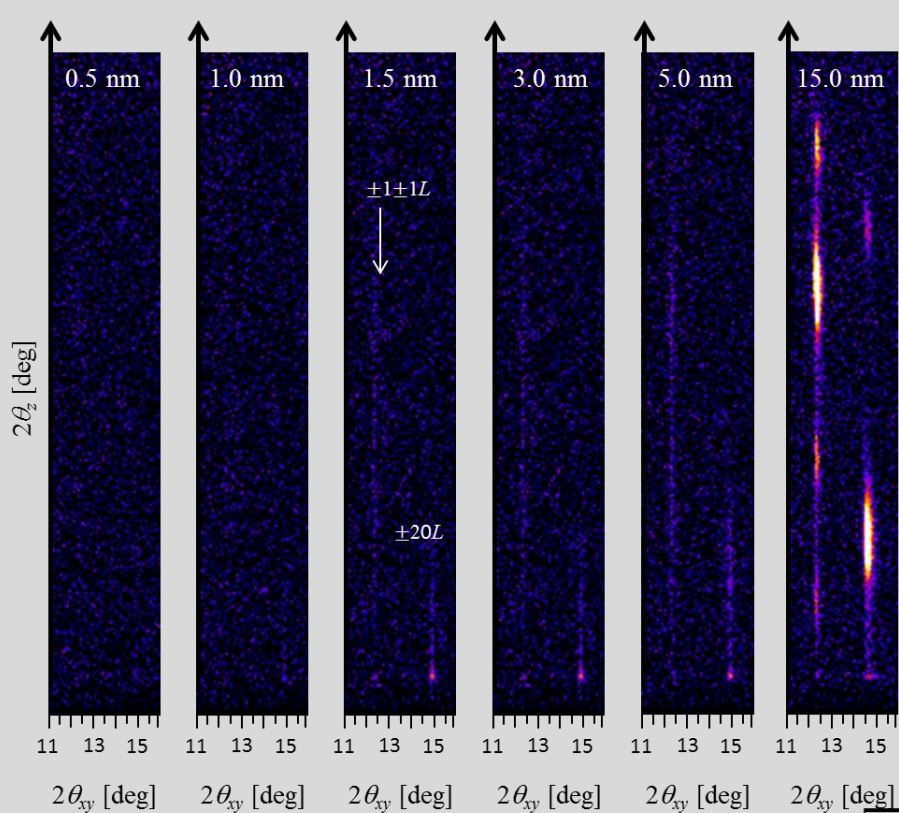
### 二次元検出器を走査

- スキャン範囲:  $2\theta_{xy}$  11~16°
- サンプル幅: 0.1°
- 露光時間: 10秒
- 角度分解能 (実測: 0.06°)

### 蒸着膜作製条件

- 基板... Siウエハー
- 基板温度... 25°C
- 真空度 ...  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa
- 蒸着速度... 0.01 nm/sec
- 膜厚... 0~15 nm

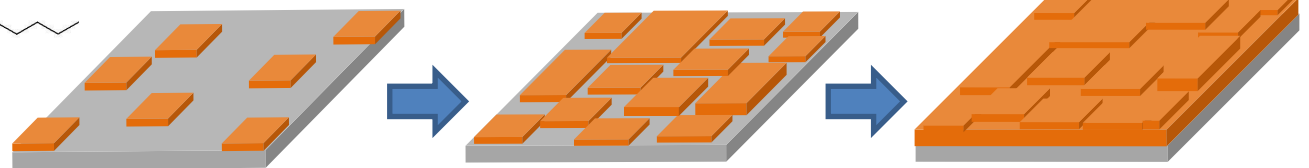
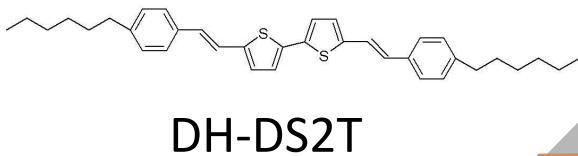
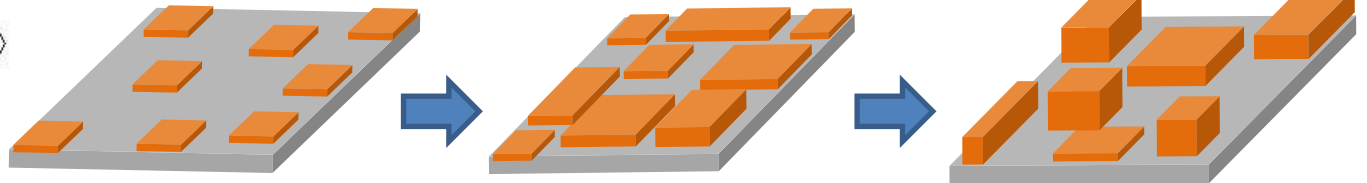
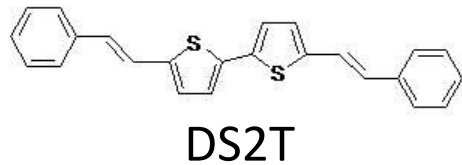






# 本章のまとめ

アルキル基を導入することで成長様式が変化することが分かった。



- DH-DS2Tでは、薄膜形成初期過程において面内の格子定数が変化することが分かった。
- 真空から大気に曝すことにより、格子定数の変化や多形転移が促進されることが分かった。

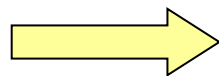
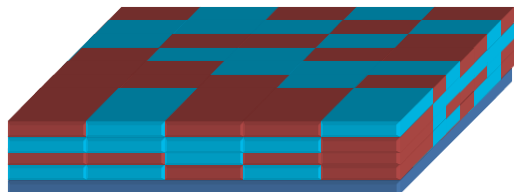
# 研究結果

---

- (1) ペンタセンの薄膜成長に及ぼす基板温度の効果
- (2) 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
- (3) リアルタイム2D-GIXDによるオリゴチオフエン蒸着膜形成過程の観察
- (4) ペンタセン/フッ素化ペンタセン共蒸着膜のリアルタイム2D-GIXD観察

# 背景

有機半導体共蒸着膜

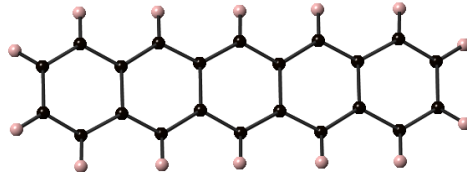


- ・有機両極性トランジスタ
- ・有機薄膜太陽電池

へ応用

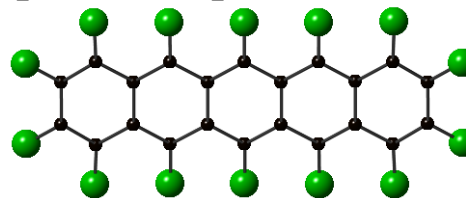
素子特性の向上 → 結晶組織や結晶構造の理解が重要

pentacene (PEN)



・p型有機半導体材料

perfluoro-pentacene (PFP)



・n型有機半導体材料

・ヘテロ積層膜で両極性トランジスタを実現

共蒸着膜でmix相を形成するが、詳細は不明

## 本研究

1. 共蒸着膜の結晶構造(格子定数の算出)
2. 蒸着する組成比と形成される結晶相との関係

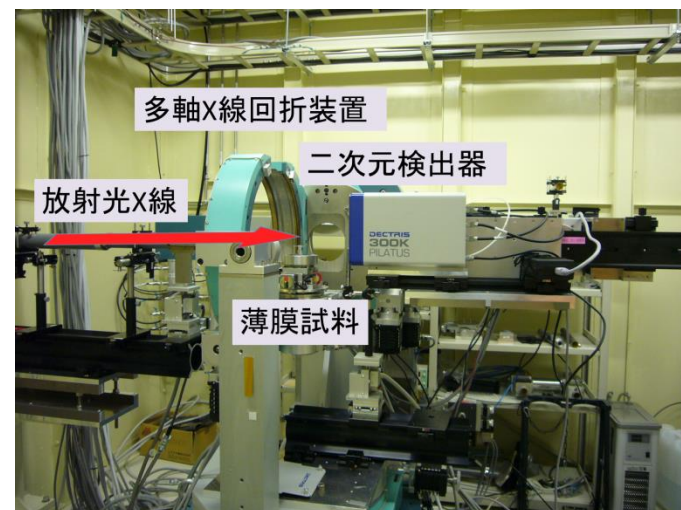
# 実験・1

## 1. 薄膜作製：真空蒸着法

- 試料 … PEN:PFP=1:1
- 基板 … 自然酸化膜付きSiウエハー
- 基板温度 … 25°C、50°C
- 膜厚 … 50 nm
- 蒸着速度 … 0.001 nm / s
- 真空度 …  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa

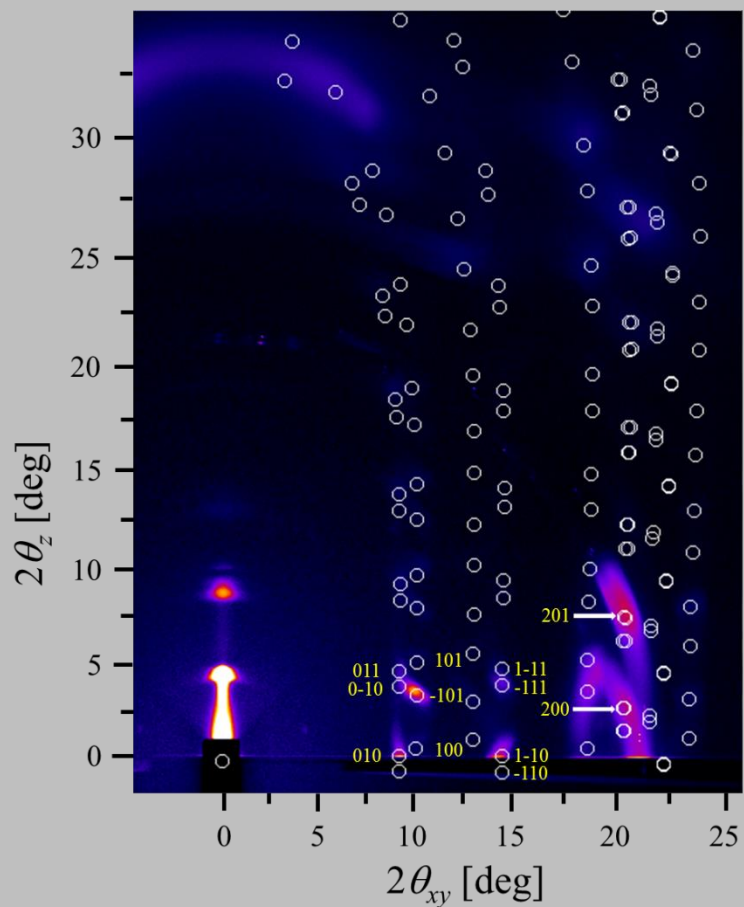
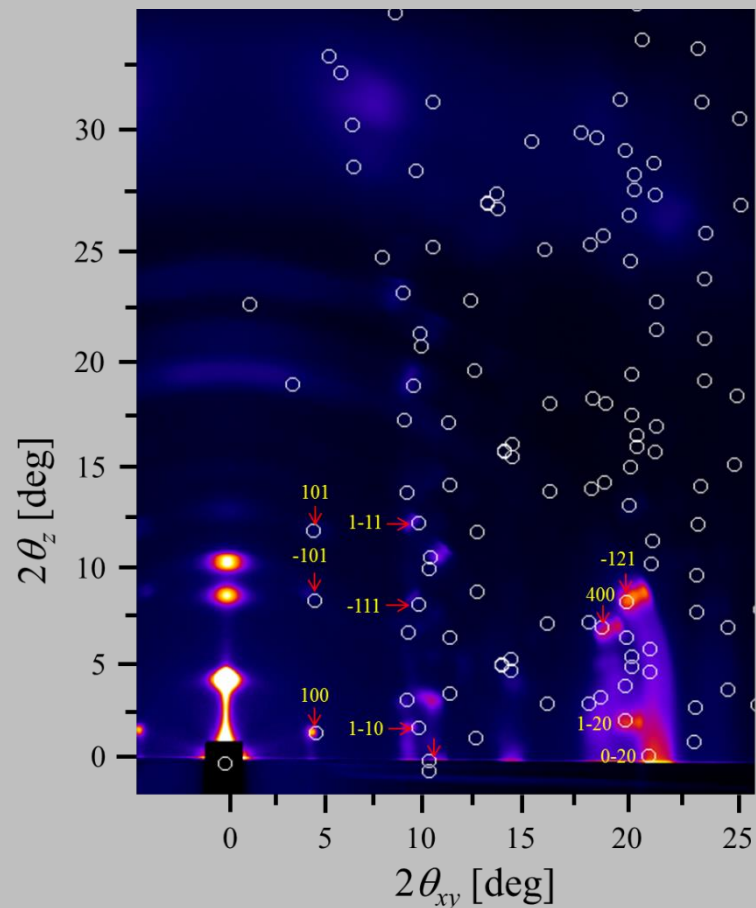


@ BL46XU



## 2. 薄膜構造評価：2D-GIXD測定

- 入射X線エネルギー（波長） … 10.34 keV
- 検出器 … PILATUS (300K)
- 積算露光時間 … 10 秒
- カメラ長 … 148 mm

$T_S = 50^\circ\text{C}$  $\sigma$  phase $T_S = 25^\circ\text{C}$  $\sigma+\lambda$  phase $\sigma$ 相は $c^*$ 軸配向 $\lambda$ 相は $a^*$ 軸配向

	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)
$\sigma$ (coeva)	0.72	0.71	1.57	81.5	112.0	109.5
$\lambda$ (coeva)	0.69	0.75	1.56	93.0	95	84
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	3.10	90	91.68	90

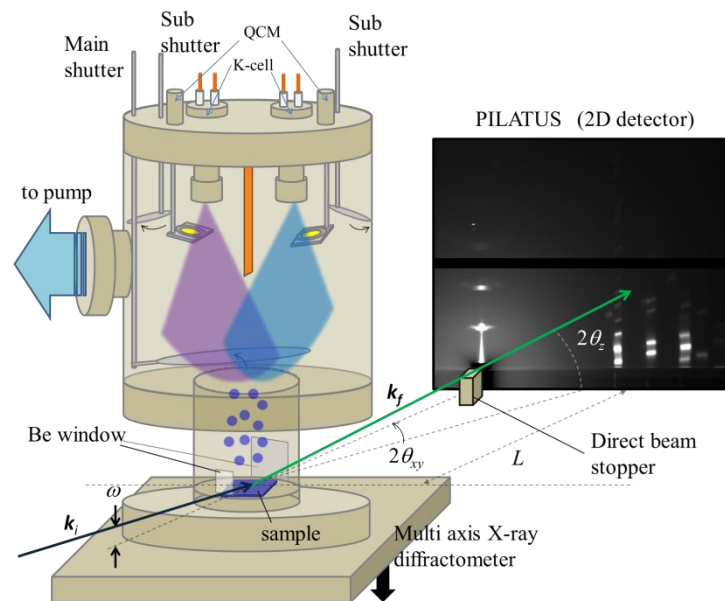
# 実験・2

## 1. 薄膜作製：真空蒸着法

- 試料 ... PEN, PFP
- 組成比 ... PEN:PFP = 1:0, 1:1, 2:1, 1:2, 0:1
- 基板 ... 自然酸化膜付きSiウエハー
- 基板温度 ... 25°C
- 膜厚 ... 30 nm
- 蒸着速度 ... 0.001 nm / s
- 真空度 ...  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa

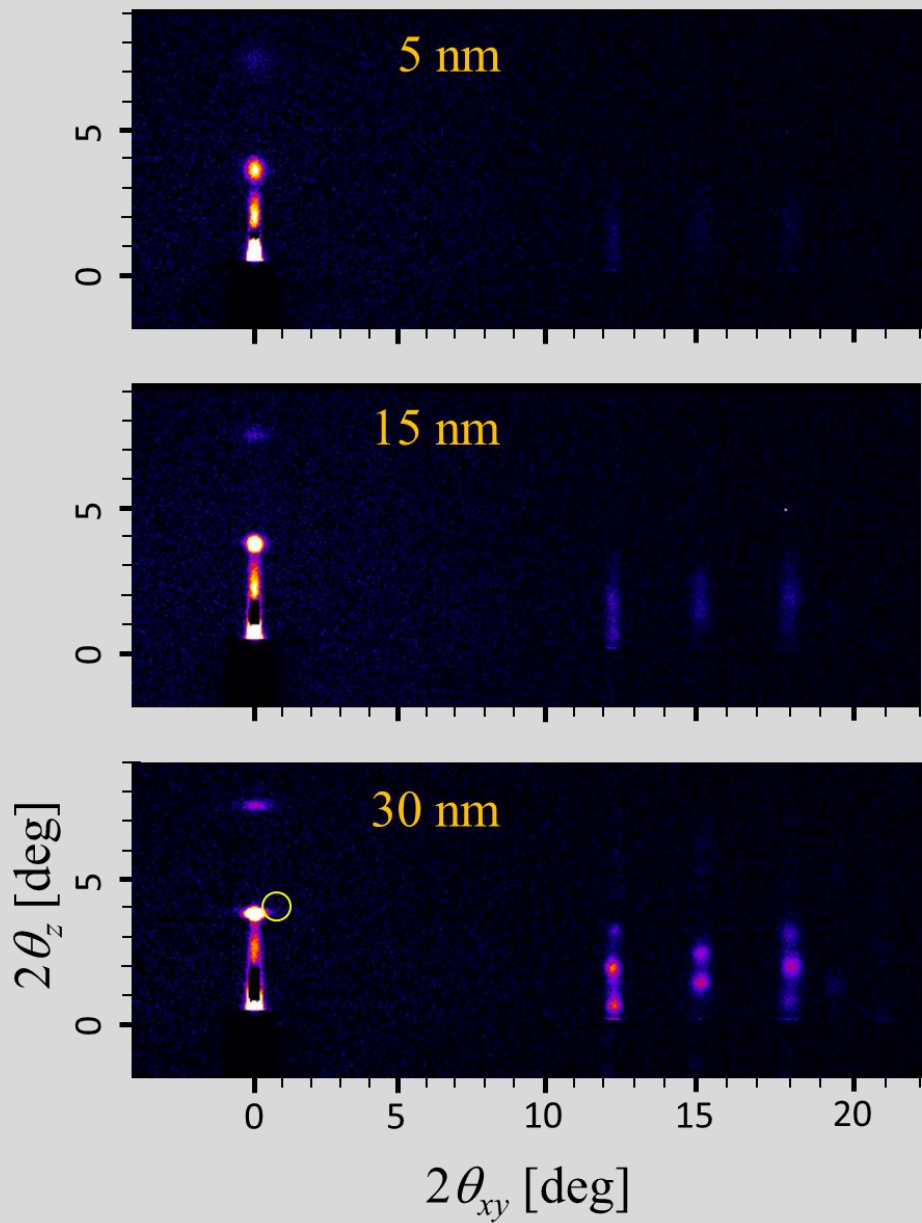
## 2. 薄膜構造評価：2D-GIXD測定

- 入射X線エネルギー ... 12.40 keV
- 検出器 ... PILATUS (300K)
- 積算露光時間 ... 30 秒
- カメラ長 ... 174.7 mm

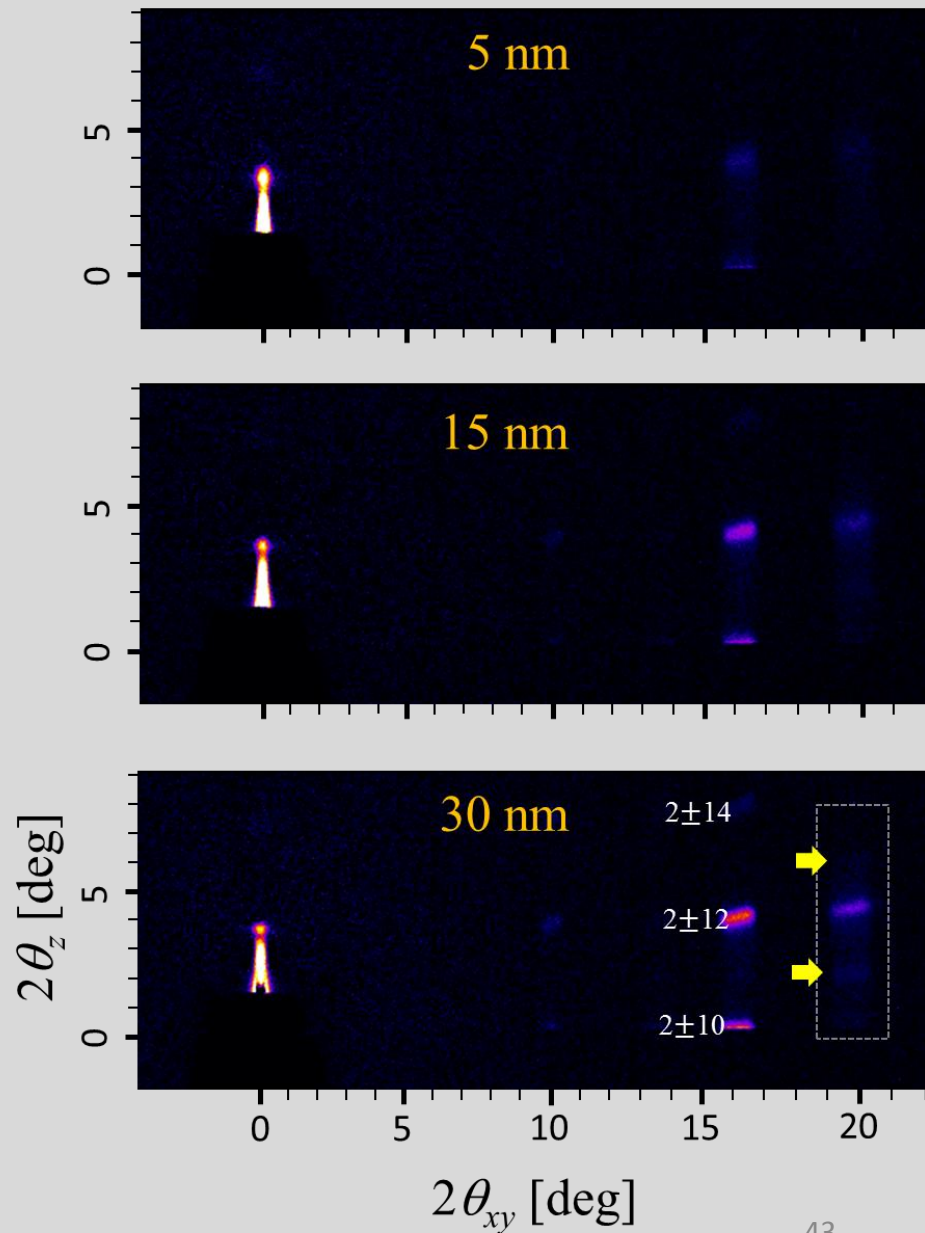




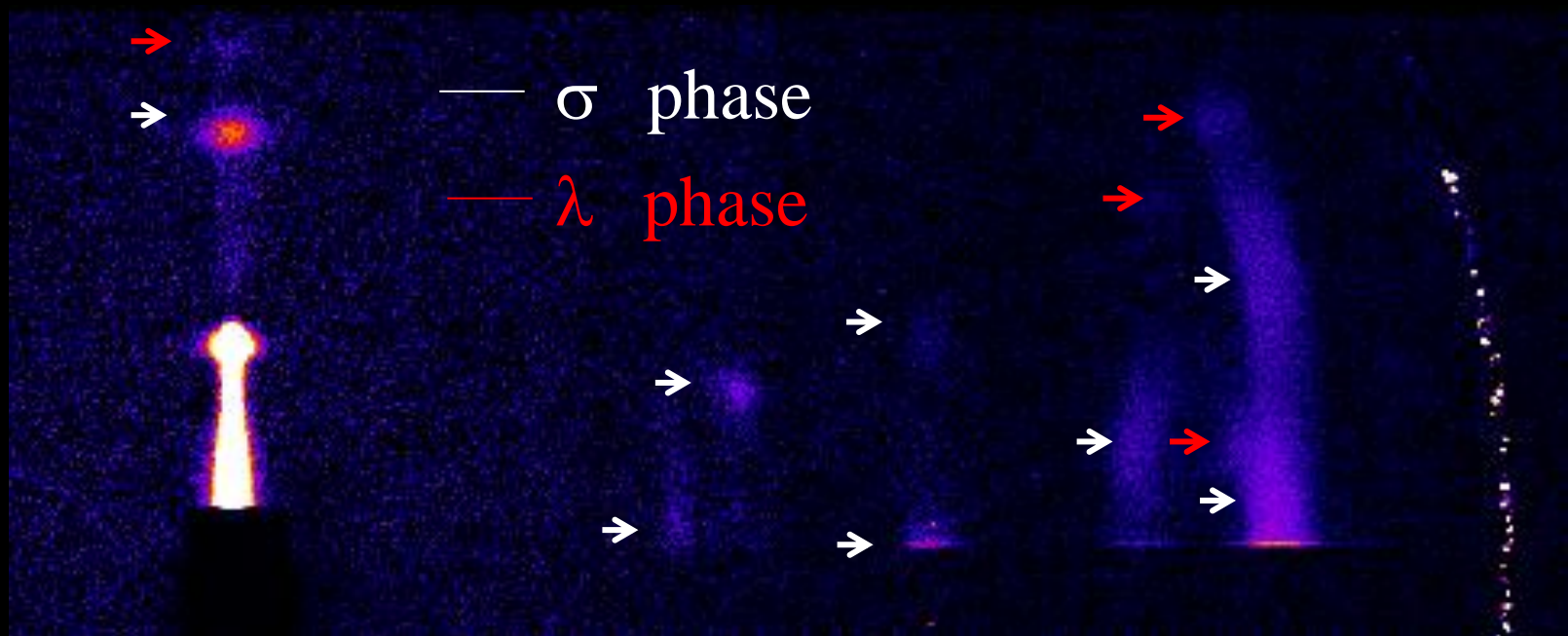
▪ PEN:PFP = 1:0 (PEN薄膜)



▪ PEN:PFP = 0:1 (PFP薄膜)

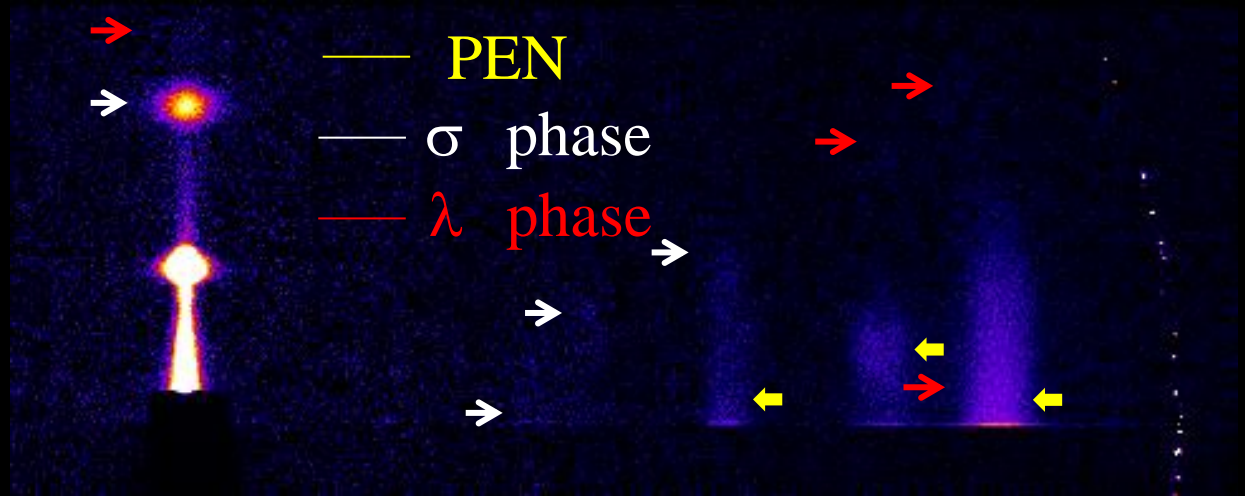


PEN:PFP = 1:1

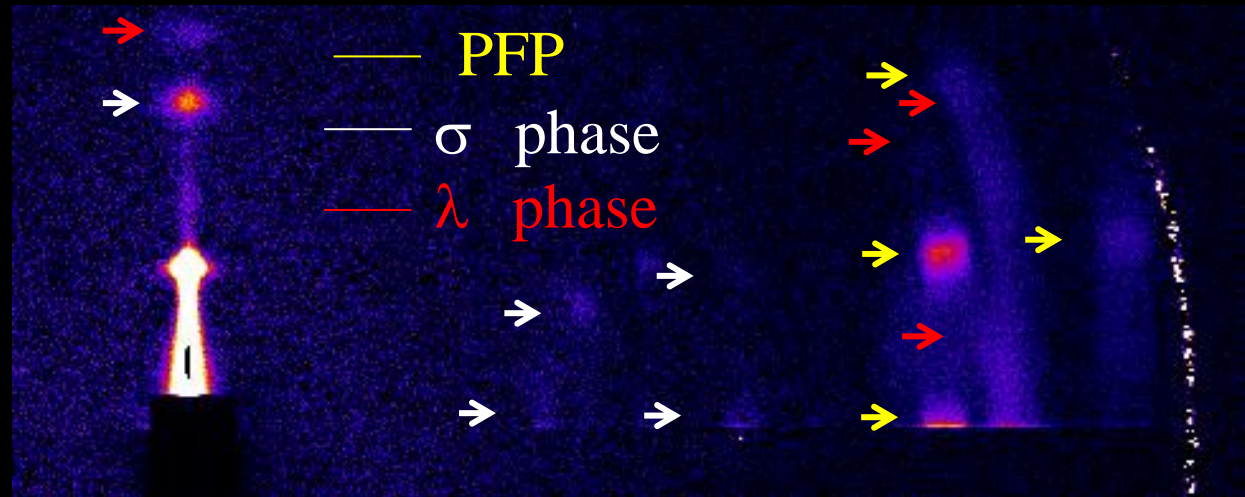




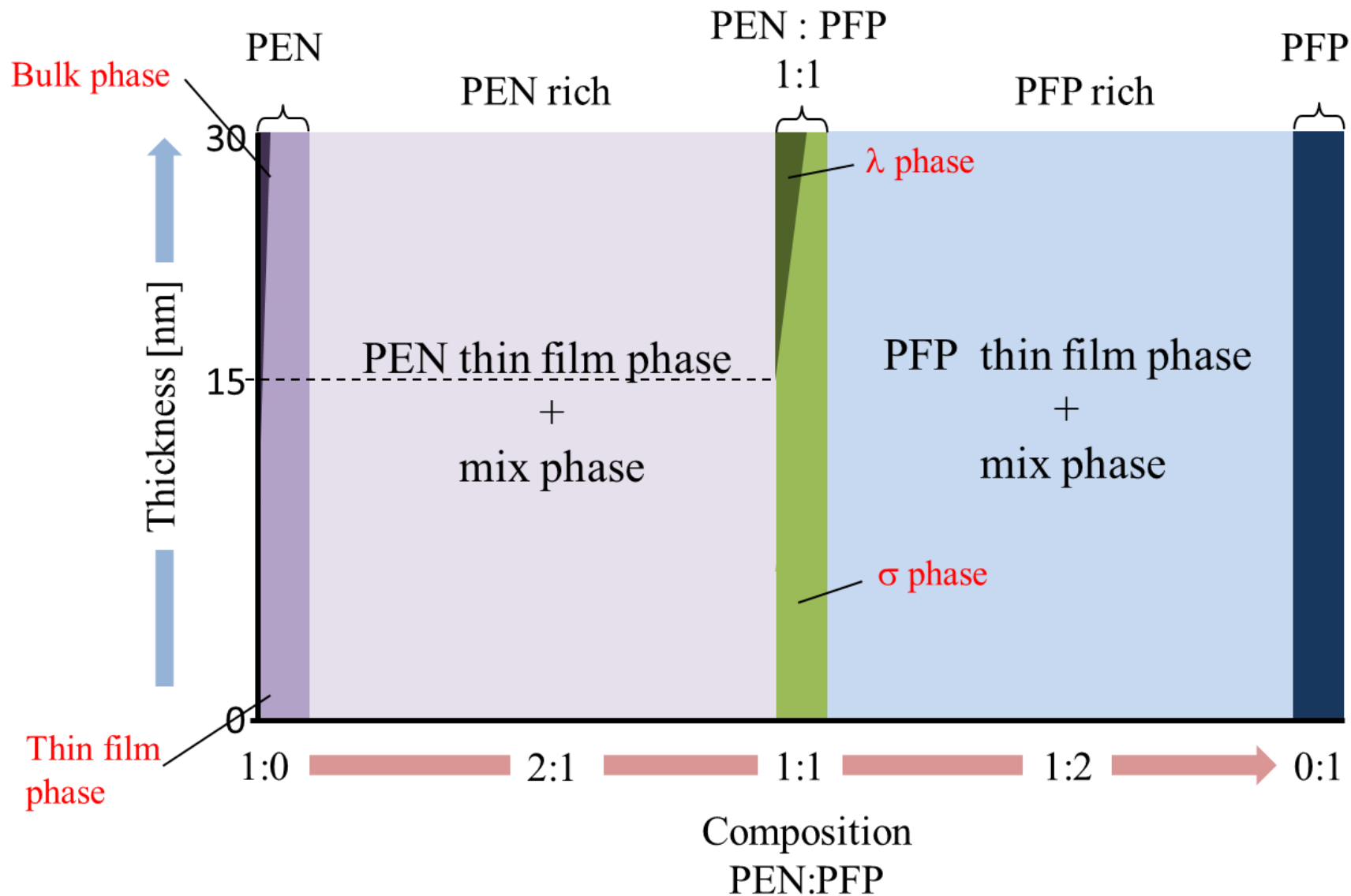
PEN:PFP = 2:1



PEN:PFP = 1:2



本研究で得られた結果をもとに作成した組成比-膜厚の二次元相図



## 本章のまとめ

---

2D-GIXD測定を用いて、有機共蒸着膜の結晶構造と形成過程を詳しく調べた

- ・作製した薄膜からmix相の格子定数を算出することに成功した。mix相はtriclinicを形成し、基板と1軸配向していることが明らかとなった。
- ・得られた回折パターンから組成比-膜厚の相図を作成し、出現する結晶相を説明した。

# 総括

---

## 放射光X線回折法と真空蒸着法を組み合わせ 有機半導体薄膜の形成過程を明らかにした

- 有機半導体薄膜の形成過程を観察できる装置・計測手法の開発に成功した
  - 未知の有機薄膜の結晶構造を解析する新たな手法を提案した
    1. 単結晶X線構造解析が難しい試料
    2. 薄膜固有の結晶構造を形成する試料
- 結晶構造解析ツールとして有効

---

多形が転移する過程をリアルタイムで観察した。

基板温度によってPENバルク相の発現する過程が異なることを明らかにした。

アルキル基を導入することで成長様式が変化することが分かった。

薄膜形成初期過程において面内の格子定数が変化することが分かった。

真空から大気に曝すことにより、格子定数の変化や多形転移が促進される  
ことが分かった。

共蒸着mix相の格子定数を算出した。

組成比-膜厚の相図を作成し、出現する結晶相を説明した