

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04647

研究課題名(和文) 2次元X線回折法による有機半導体薄膜生成過程のIn-situ構造解析

研究課題名(英文) In-situ structural analysis of organic semiconductor thin films by 2D X-ray diffraction

研究代表者

吉本 則之 (YOSHIMOTO, Noriyuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：80250637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：異なるアルキル鎖長を持つ、 C_n -クオターチオフェンを合成し、アルキル鎖長が薄膜の結晶成長に及ぼす効果を明らかにすることを目的として、放射光を用いた2次元すれすれ入射X線回折(2D-GIXD)実験を行った。試料としてアルキル基をもつ C_n -4T ($n=0, 4\sim 12$)を合成し、SPring-8, BL19B2で薄膜形成過程のリアルタイム2D-GIXD測定を行った。明瞭なX線回折パターンが観測され、この回折パターンの解析によって、薄膜結晶の格子定数を決定した。その結果、 C_n -4Tは、結晶構造に関し、 $\text{C}_4\sim\text{C}_9$ までと C_{10} 以降の2つのグループに分類できることが判明した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have clarified the crystal structures of dialkylated quaterthiophenes (C_n -4T, $n=0, 4, 6, 8, 10, 12$.) using in situ 2-dimensional grazing-incidence X-ray diffraction (2D-GIXD) during thin-film growth, and the effects of alkyl-chain length on the crystal growth mode, structure and transport properties are elucidated.

研究分野：有機材料工学

キーワード：有機半導体 結晶成長 X線回折

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタや有機太陽電池など、有機半導体材料を用いた電子デバイスの開発が盛んに行われている。これらの有機電子デバイスは、炭素を主成分とする低融点の分子性結晶で構成されるため、軽く、やわらかく、成膜に必要とするエネルギーが比較的少ないという特徴がある。また有機半導体溶液をインクとして塗布することにより、印刷法によって電子デバイスを作製することも可能であることから、大面積デバイスなどへの応用に向けて多くの期待が寄せられている。しかしながら、有機電子デバイスの実用化のためには、活性層中のキャリアの移動度をさらに向上させるとともに、個々の素子について再現性のある安定な動作を保証する必要がある。このために、移動度と酸化安定性の高い新規材料の開発が進められている一方で、多結晶性の有機半導体薄膜中の粒界密度をいかにして減らすか、金属電極との接触抵抗をいかにして減らすか、膜中の水分等の不純物を減らし、界面に形成される構造欠陥によるトラップ準位をいかにして減少させるか、という課題がある。これらの課題を解決するために、有機分子の基板上や電極との界面における詳細な構造を解明し、有機分子の配向、配列の制御する方法を確立し、単結晶の薄膜を作製する技術を開発する必要がある。そのために、有機薄膜の蒸着過程、とりわけ第一分子層が形成される前後の初期過程の膜の構造をリアルタイムで知ることにより成膜制御に関する極めて重要な情報が得られる。

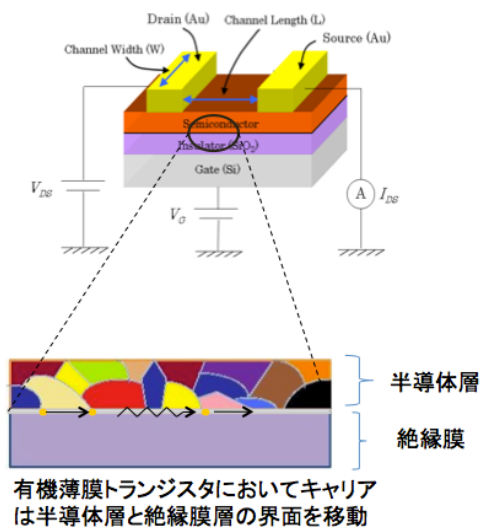


図1 有機トランジスタの構造

我々はこれまで、1分子層以下の有機超薄膜を含む有機薄膜の構造解析に取り組んできた。過去に単分子膜のX線反射率法による解析や、ペンタセン超薄膜のGIXDなどの実績を挙げた。また、最近では、SPring-8、BL19B2の多軸ゴニオメーターに設置可能な有機薄膜用真空蒸着装置を独自に開発し、光子計数型2次元X線検出器(PILATUS)と組み合わせることにより有機薄膜成長過程の2次元X線回折測定を初めて可能とした。

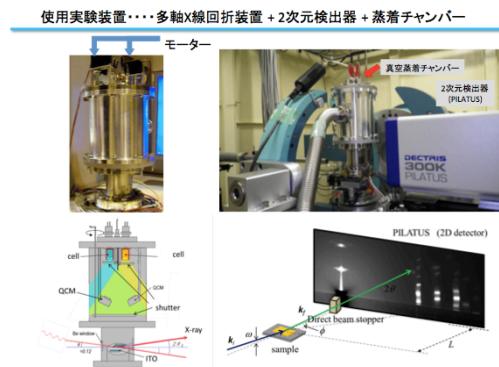


図2 独自に作製した真空蒸着装置

図2に我々の開発・作製した成膜装置と測定法の概要を示す。この成膜装置は、SPring-8の精密多軸ゴニオメーターに搭載するために重量の制限があり、アルミ製のチャンバーを導入することにより全体を5kg以下に抑えている。この間、装置の改良を重ね、*in situ*の2次元すれすれ入射X線回折(Two dimensional grazing incidence X-ray diffraction: 2D-GIXD)測定機能に加えて、基板温度制御(-100°C~200°C)、2源蒸着を可能とする複数の蒸発源とシャッター、及び膜厚計を搭載し、さらに、トランジスタ特性など電気計測と構造解析の同時測定を可能とする電流導入端子を備えた装置を作製した(表面科学35(2014)190)。さらに、図3に示すように、得られた2D-GIXDデータをもとに、多結晶オリゴチオフェン薄膜の構造解析を行う手法の開発にも成功した(JJAP, 53(2014)01AD01)。

2. 研究の目的

本研究では、軽量小型サイズを維持したまま、超高真空対応の成膜装置を新たに導入し、清浄基板上的分子の吸着及び結晶成長過程を解明することを目的として研究を行った。オリゴチオフェンは、アルキル基を付与することにより、可溶化し、結晶性とデバイス特性が向上することが知られている。本研究では、異なるアルキル鎖長を持

つ α , ω -クオターチオフェンを合成し、アルキル鎖長が薄膜の結晶成長に及ぼす効果を明らかにすることを目的として、放射光を用いた 2 次元すれすれ入射 X 線回折 (2D-GIXD) 実験を行った。このことにより、有機半導体薄膜の構造形成メカニズムを解明することが可能であり、分子配向配列制御技術の開発に向けた知識を得ることができる。

3. 研究の方法

有機半導体薄膜の成長過程を解明するために、放射光 X 線を使ったリアルタイム斜入射 2 次元 X 線回折実験を行った。リアルタイム観察用真空蒸着装置は岩手大で設計し、部品の製作は RSE (株) 共同で行った。成膜装置と計測機器を岩手大から SPring-8 に持ち込み、多軸ゴニオメータと X 線検出器は SPring-8 側で用意したものを使用した。実験は 10^{-7} Pa 以下の超高真空条件で行い、清浄表面上の有機分子の吸着構造および成長初期の結晶構造を実験で明らかにした。

C10 のアルキル鎖を有するクオターチオフェン (C10-4T, Figure 1) を試料として用いた。C10-4T は出発原料であるチオフェンから 3 ステップで合成し、再結晶、昇華により精製を行った。得られた C10-4T の同定及び純度の確認は、核磁気共鳴分光法 (NMR) と質量分析を用いて行った。X 線透過用ベリリウム窓を装備した自作の真空蒸着装置を用いて SPring-8、BL19B2 で C10-4T 薄膜の形成過程のリアルタイム 2D-GIXD 測定を行った。X 線のエネルギーは 12.40 keV、入射角は 0.12° で測定した。また基板温度を独自に開発した温度可変ステージを用いて、基板温度 -10°C において C10-4T を成膜し、その後基板温度を -10°C から 93°C へと変化させながら PILATUS による 2D-GIXD のリアルタイム観測に加えて、ソーラスリットによる高分解能インプレーン測定と反射率測定を行った。

4. 研究成果

図 3 にクオターチオフェン誘導体の合成経路を示す。またそれぞれの試料を I、II、III IV とし、それらの合成方法と NMR 測定の結果を示す。NMR 測定は全て溶媒に重クロロホルムを用い、プロトン NMR を測定した。ここでは C8-4T について説明する。合成はアルキル鎖長に関係なく全て同じ経路で合成することに成功した。

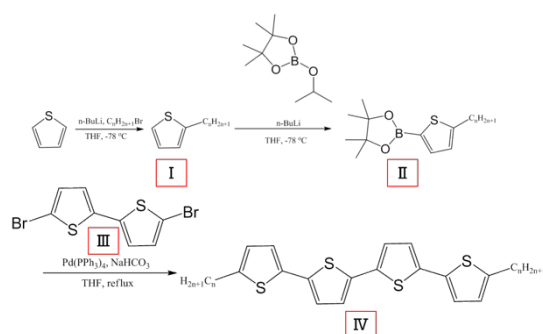


図 3 Cn-4T の合成経路

合成した試料を用いて真空蒸着し、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) により表面形態の観察を行った。図 4 に作製した薄膜の AFM 像を示す。基板温度は室温で、平均膜厚は 3 nm である。下に白線で示す断面プロファイルの結果を示す。C0 では 20 nm 以上の高さのグレインが成長しているのに対して、C4 から C8 ではそれぞれの面間隔に由来する 1 モノレイヤーのグレインが観察できた。C10、C12 では C0 と同様に 20 nm 以上の高さのものが観察された。これより C0 は島状成長し、C4 から C8 では層状成長となり C10、C12 では島状成長になることが明らかとなった。平均膜厚 50 nm では、どの膜においても単分子ステップが確認された。アルキル鎖長を長くすることで結晶粒径が徐々に小さくなるのが分かった。これはアルキル鎖長とともに分子量が多くなり、融点が高くなることで同じ基板温度では過飽和度が高くなったため核形成頻度が増加したためと考えられる。さらに C10 まで伸ばすと、分子ステップと一緒に高い表面形態が見られ、さらに結晶粒径は大きくなった。

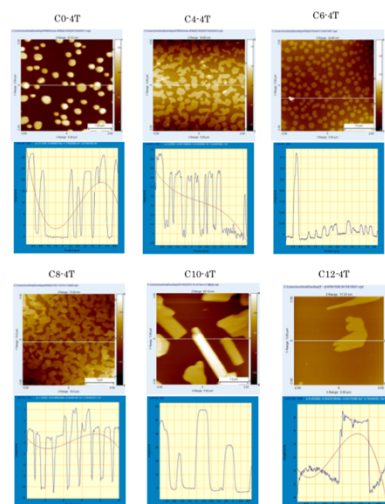


図 4 Cn-4T 薄膜の AFM 像

図 5 にクオターチオフェン誘導体薄膜の $2\theta/\theta$ 測定の結果を示す。膜厚は全て 100 nm、基板温度を 25°C である。アルキル鎖長に関係なく、全ての試料において 00L の回折ピークを観測した。001 の面間隔は C4 から C8 ではアルキル鎖長の増加につれて単調増加し、それぞれ 2.4 nm、2.8 nm、3.1 nm であった。C10、C12 では面間隔が C8 より減少し、2.4 nm、2.6 nm であった。このことから C4 から C8 までと C10、C12 では異なる結晶構造であることが明らかとなった。

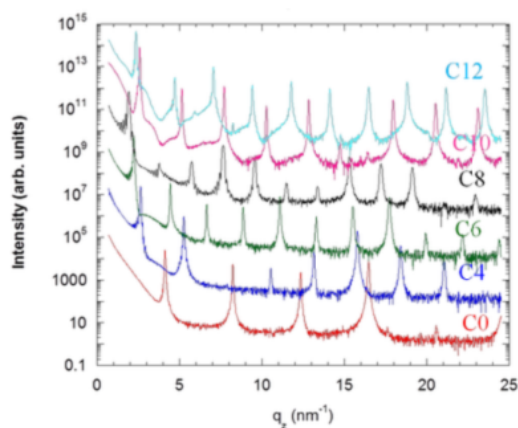


図 5 C_n-4T の $2\theta/\theta$ 測定の結果

図 6 にクオターチオフェン誘導体薄膜の 2D-GIXD の結果を示す。膜厚は 100 nm で X 線のエネルギーは 12.398 keV、カメラ長を 174.2 mm である。得られた回折パターンを解析することでプラベ格子と格子定数を決定した。さらに、消滅則より各薄膜の空間群を決定した。反射率測定から求めた密度を基に単位格子内に含まれる分子数は 2 分子であると仮定し、各結晶の密度を求めた。

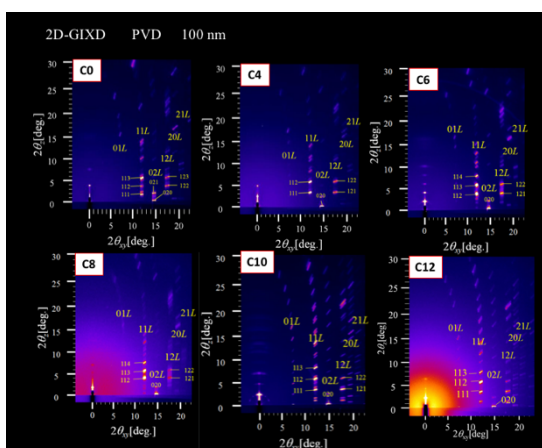


図 6 C_n-4T の 2D-GIXD 測定の結果

表 1 に求めた格子定数、密度、面間隔、空間群を示す。密度と $d(001)$ の面間隔のアルキル鎖長依存性を図 7 に示す。C4 から C8 では密度は C0 より低くほぼ一定で面間隔はアルキル鎖長の増加につれ単調増加した。C10 では不連続に密度の増加と面間隔の減少がみられ、C12 も C10 と同じ傾向を示した。これより 4T 誘導体は結晶構造について、3 つのグループに分かれることが明らかとなった。

表 1 得られた結晶データ

	a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\beta(^{\circ})$	d_{001} (nm)	density(g/cm ³)	Space group
C0	0.610	0.788	3.00	92.4	1.49	1.53	P2 ₁ /c
C4	0.604	0.791	2.38	95.3	2.37	1.23	P2 ₁ /a
C6	0.612	0.785	2.79	92.8	2.79	1.24	P2 ₁ /a
C8	0.602	0.789	3.07	92.5	3.07	1.27	P2 ₁ /a
C10	0.600	0.768	2.41	94.8	2.41	1.84	P2 ₁ /a
C12	0.606	0.772	2.65	95.4	2.65	1.80	P2 ₁ /a

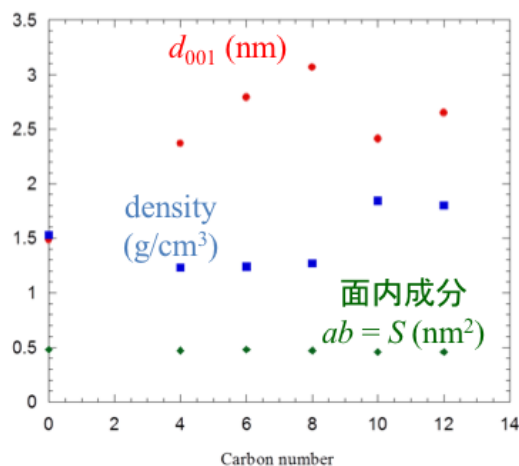


図 7 C_n-4T の $2\theta/\theta$ 測定の結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① In situ characterization of the film coverage and the charge transport in the alkylated-organic thin film transistor, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Mamoru Kikuchi, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa, Noriyuki Yoshimoto, and Ichiro Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 03EG14 (2018) (査読あり)
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EG14>
- ② Surface morphology of vacuum-evaporated pentacene film on Si substrate studied by in situ grazing-incidence small-angle X-ray scattering: I. The initial stage of formation of

- pentacene film, Ichiro Hirosawa, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Mamoru Kikuchi, and Noriyuki Yoshimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 03EG12 (2018) (査読あり) <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EG12>
- ③ Molecular alignments of σ phase in co-evaporated pentacene and perfluoropentacene film on SiO₂ studied by grazing-incidence X-ray diffraction, Ichiro Hirosawa, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Keisuke Tada and Noriyuki Yoshimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol.* **654**, 2017 Pages 47-52. (査読あり) doi.org/10.1080/15421406.2017.1355212
- ④ The influence of branched alkyl side chains in A–D–A oligothiophenes on the photovoltaic performance and morphology of solution-processed bulk-heterojunction solar cells, I. Ata, S. Ben Dkhil, M. Pfannmüller, S. Bals, D. Duché, J.-J. Simon, T. Koganezawa, N. Yoshimoto, C. Vidélot-Ackermann, O. Margeat, J. Ackermann and P. Bäuerle *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1561-1573. (査読あり) DOI:10.1039/C7QO00222J
- ⑤ Side-chain engineering in a thermal precursor approach for efficient photocurrent generation with insoluble tetrabenzoporphyrin–diketopyrrolopyrrole conjugates, K. Takahashi, D. Kumagai, N. Yamada, D. Kuzuhara, Y. Yamaguchi, N. Aratani, T. Koganezawa, S. Koshika, N. Yoshimoto, S. Masuo, M. Suzuki, K.-i. N., H. Yamada, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14003-14011. (査読あり) DOI:10.1039/C7TA04162D
- ⑥ Improved performance of organic photovoltaic cells with PTB7-Th:PC71 BM by optimized solvent evaporation time in electrospray deposition, T. Fukuda, A. Toda, K. Takahira, D. Kuzuhara, N. Yoshimoto, *Org. Electron* **2017**, *Volume 48*, September 2017, Pages 96-105. (査読あり) DOI: 10.1016/j.orgel.2017.05.049
- ⑦ The effect of air exposure on the crystal structure of oligo -thiophene thin films investigated using in situ X-ray diffraction, T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, C. V. Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, N. Yoshimoto and I. Hirosawa, *J. Cryst. Growth*, **468** (2017) 816–820. (査読あり) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.01.051>
- ⑧ P-type semiconductor surfactant modified zinc oxide nanorods for hybrid bulk heterojunction solar cells, S. Ben Dkhil, M. Gaceur, W. Dachraoui, D. Hannani, S. Fall, F. Brunel, M. Wang, G. Poize, J. Mawyin, I. Shupyk, C. Martini, E. Shilova, F. Fages, T. Ishwara, J. Nelson, T. Watanabe, N. Yoshimoto, O. Margeat, C. Vidélot-Ackermann, and J. Ackermann, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2017**, *159*, 608-616. (査読あり) DOI:10.1016/j.solmat.2016.01.006
- ⑨ A new instrumentation for in situ characterization of the charge transport and crystallographic properties in co-evaporated organic thin film transistor, Takeshi Watanabe, Mamoru Kikuchi, Kousaku Nishida, Tomoyuki Koganezawa, Ichiro Hirosawa, Noriyuki Yoshimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2016**, *636* 1, 168-175. (査読あり) DOI: [org/10.1080/15421406.2016.1201411](https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1201411)
- ⑩ Square-Centimeter-Sized High-Efficiency Polymer Solar Cells: How the Processing Atmosphere and Film Quality Influence Performance at Large Scale, Sadok Ben Dkhil, Martin Pfannmüller, Sara Bals, Tomoyuki Koganezawa, Noriyuki Yoshimoto, Driss Hannani, Meriem Gaceur, Christine Vidélot-Ackermann, Olivier Margeat, Jörg Ackermann, *Advanced Energy Materials*, *Vol. 6*, 2016, 1600290 (査読あり) DOI: 10.1002/aenm.201600290
- ⑪ 放射光を用いた有機半導体薄膜形成素過程の解明, 吉本則之、菊池護、金属, **2016**, *86*, 687-691. (査読あり)
- ⑫ Tuning the Work Function of Graphene with the Adsorbed Organic Molecules: First-Principles Calculations, Kazume Nishidate, Noriyuki Yoshimoto, Peerasak Chantngarm, Hiroaki Saito, Masayuki Hasegawa, *Mol. Phys. Vol.* **114** 2016, 2993-2998. (査読あり) DOI: [10.1080/00268976.2016.1213437](https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1213437)
- ⑬ Controlled donor-accepter ratio for application of organic photovoltaic cells by alternative intermittent electrospray co-deposition, Takeshi Fukuda, Katsumi Suzuki, Noriyuki Yoshimoto, Yingjie Liao, *Organic Electronics*, *Vol. 33*, 2016, 32-39, (査読あり) Doi:10.1016/j.orgel.2016.03.011
- ⑭ Observation of electric potential in organic thin-film transistor by bias applied hard X-ray photoemission spectroscopy, Takeshi Watanabe, Keisuke Tada, Satoshi Yasuno, Hiroshi Oji, Noriyuki Yoshimoto and Ichiro Hirosawa, *Jpn J. Appl. Phys.* *Vol. 55* 03DD12, 2016. (査読あり) Doi:10.7567/JJAP.55.03DD12
- ⑮ Effects of applying bias voltage on metal-coated pentacene films on SiO₂ studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy, Ichiro Hirosawa, Takeshi Watanabe, Hiroshi Oji, Satoshi Yasuno, Keisuke Tada, and Noriyuki Yoshimoto, *Jpn J. Appl. Phys.* *Vol.55*, 03DD09, 2016. (査読あり) DOI:10.7567/JJAP.5503DD09
- ⑯ Collapsed armchair single-walled carbon nanotubes as an analog of closed-edged bilayer graphene nanoribbons, Masayuki Hasegawa, Kazume Nishidate, and Noriyuki

Yoshimoto, Phys. Rev. B **92**, 245429 (2015).
(査読あり)
Doi:10.1103/PhysRevB.92.245429

[学会発表] (計 10 件)

- ① クォーターチオフェン誘導体薄膜の構造と輸送特性に及ぼすアルキル鎖長の偶奇効果, 廣内 大地、葛原 大軌、小金澤 智之、廣沢 一郎、吉本 則之, 第 77 回応用物理学会秋期学術講演会, 朱鷺メッセ, 2016 年 9 月 13-16 日
- ② 2 次元 X 線回折法による有機半導体薄膜の結晶成長その場観察, 吉本則之, 日本学術振興会第 161 委員会, 2016. 07. 01 (招待講演)
- ③ N.Yoshimoto, T. Watanabe, T. Koganezwa, M. Kikuchi, D. Kuzuhara, M. Suzuki, H. Yamada, I. Hirosawa, *In-situ* Observation of Thin Film Growth of Organic Semiconductors by 2D-Xray Diffraction, The 2ed International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers, S2DP-2, Nara 2016.6.2-4 (Invited).
- ④ 奇数鎖アルキル基をもつクォーターチオフェン薄膜の構造評価, 廣内 大地、小鹿 曹汰、小金澤 智之、廣沢 一郎、鈴木 充朗、山田 容子、吉本 則之, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 19-22 日.
- ⑤ Noriyuki Yoshimoto, Sota Koshika, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, Ichiro Hirosawa, Masayuki Hasegawa, Effects of alkyl-chain lengths on crystal structure and transport properties in thin films of α,ω -quaterthiophene derivatives, 15th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Hiroshima (Japan), Nov. 15-20th, 2015
- ⑥ 小栗 貴文、渡辺 剛、小金澤 智之、菊池 護、阿部 竜、中村 雅一、廣沢 一郎、吉本 則之, 低温でのペンタセン蒸着膜形成過程の In-situ 2D-GIXD 観察, 第 76 回応用物理学会秋期学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日.
- ⑦ 小鹿 曹汰、小金澤 智之、鈴木 充朗、山田 容子、吉本 則之, α, ω -クォーターチオフェン誘導体薄膜の結晶成長に及ぼす末端アルキル基の効果 II, 第 76 回応用物理学会秋期学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日.
- ⑧ 多田 圭佑、渡辺 剛、安野 聡、廣内 大地、吉本 則之、廣沢 一郎, バイアス印加硬 X 線光電子分光法を用いた有機薄膜トランジスタ駆動中におけるゲート絶縁膜の電子状態の解明, 第 76 回応用物理学会秋期学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日.

- ⑨ 佐藤 岳志、山本 和生、土谷 美樹、伊藤 勝治、神谷 亮輔、吉本 則之、谷口 佳史, 位相シフト電子線ホログラフィーによる有機 EL 素子内部の電位分布観察, 第 76 回応用物理学会秋期学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日.
- ⑩ 吉本則之, すれすれ入射 2 次元 X 線回折法による有機半導体薄膜成長過程のその場観察, 日本学術振興会結晶加工と評価技術第 145 委員会、X 線・電子線による計測技術の新展開—静的構造評価を極め、動的評価、電子状態計測に挑む—, 明治大学, 2015 年 8 月 21 日

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 計測装置
発明者: 吉本則之、菊池護、中村雅一
権利者: 国立大学法人岩手大学
種類: 特許
番号: 特願 2018-004859
出願年月日: 平成 30 年 1 月 16 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 分析用小型真空蒸着装置および、蒸着膜の成膜時分析方法
発明者: 吉本則之、菊池護
権利者: 国立大学法人岩手大学
種類: 特許
番号: 特願 2013-272473
取得年月日: 平成 30 年 5 月 31 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://crystal.mat.iwate-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 則之 (YOSHIMOTO, Noriyuki)
岩手大学・理工学部・教授
研究者番号: 80250637