

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05265

研究課題名(和文) QCM-X線散乱同時測定による有機半導体薄膜成長における核形成過程の解明

研究課題名(英文) Investigation of the nucleation processes in thin film growth of organic semiconductors by simultaneous measurement of QCM and X-ray scattering

研究代表者

松原 亮介 (Matsubara, Ryosuke)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：60611530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水晶振動子マクロバランス(QCM)と二次元微小角入射X線回折(2D-GIXD)の同時その場測定により、有機半導体薄膜の薄膜成長初期段階における構造形成過程を明らかにすることを目的とした。ペンタセンの薄膜成長初期におけるQCMによる分子吸着量および2D-GIXDによる回折ピークと散漫散乱の強度の時間変化から、安定核形成前の準安定状態の存在を確認した。さらに詳細な解析により、準安定核が非晶質クラスターであることを強く示唆する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では有機半導体薄膜成長初期過程において、先行研究で行った水晶振動子マイクロバランス(QCM)に加えて、二次元微小角入射X線回折(2D-GIXD)も同時に測定することに成功した。2D-GIXDとQCMの同時測定により、これまでQCMだけでは明らかにすることができなかった有機半導体薄膜形成初期過程における準安定状態の存在やその構造を明らかにすることができた。これらは有機薄膜の分子配向や成長様式の決定メカニズム解明につながる学術的に重要な結果である。さらに、分子配向や成長様式は有機半導体デバイスの性能にも直結することから、応用に向けたデバイス作製条件の最適化にも貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to clarify the structure formation process of organic semiconductor thin films in the initial stage of thin-film growth by simultaneous in-situ measurements of quartz crystal macrobalance (QCM) and two-dimensional grazing-incidence X-ray diffraction (2D-GIXD).

The time evolution of molecular adsorption by QCM and the time evolution of intensities of diffraction peaks and diffuse scattering by 2D-GIXD during the initial stage of thin film growth of pentacene confirmed the existence of a metastable state before the formation of stable nuclei, and suggested the metastable nuclei is an amorphous cluster.

研究分野：有機薄膜成長

キーワード：有機薄膜 薄膜成長 有機半導体 n-アルカン 水晶振動子マイクロバランス 微小角入射X線回折

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、 π 共役系有機分子が弱い相互作用である Van-der-Waals 力で凝集することによる結晶成長の自由度の高さを特徴とする。例えば真空蒸着で成膜した有機薄膜は、成長条件によって分子が基板に対して垂直に配向する場合と平行に配向する場合があり、配向によって異なる電子、光機能が発現する。したがって、有機半導体デバイスの高性能化や新機能発現のためには配向や成長様式を自在に制御することが求められる。そのためには成長基板への分子吸着から安定核形成に至るまでの核形成素過程の詳細な理解が必要である。

研究代表者は本課題に先立って実施した科研費研究課題(課題番号:17K14106)において、膜厚計にも使用される水晶振動子マイクロバランス法(QCM法)が有機薄膜の核形成過程の評価に利用可能であることを見出し、QCM法による有機半導体薄膜成長初期過程の評価を行ってきた。その結果、孤立分子がクラスターの形成と崩壊を繰り返す中で確率的に臨界核が形成され安定核に移行するのではなく、準安定的な前駆体を経由して安定核に移行することを示唆する結果が得られた。さらに、前駆体を考慮した薄膜成長モデルによる解析から、不安定状態の分子の平均基板滞在時間や吸着エネルギー、前駆体への遷移時間および遷移の活性化エネルギーなど、核形成を支配する重要な物理パラメータを見積もることに成功した。

しかし、QCM法は原理的に吸着物の質量を測定する手法であり、前駆体の構造に関する情報を得ることはできない。そのため前駆体の詳細については解明されていなかった。

2. 研究の目的

上記背景を鑑み、本研究では QCM 法に加えて放射光 X 線回折との同時 *in-situ* 測定により、有機半導体薄膜の核形成過程における前駆体の内部構造やサイズを明らかにし、薄膜の配向や成長様式に対する前駆体の影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) QCM X 線回折同時測定用蒸着装置のセットアップ

本研究課題の開始にあたり、QCM X 線回折(GIXD)同時測定用のための蒸着チャンパー(図1)を作製した。本装置は、蒸着機構を搭載した蒸着セル、GIXD 測定のために X 線を透過させる Be 窓、QCM 測定を同時に行うための基板ステージの 3 部分で構成されている。蒸着セル部分は装置下部で行う GIXD 実験の妨げにならないよう上部に配置し下向きに蒸着する。基板ステージ部分は QCM ホルダの温度を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内の精度で制御できるよう外部冷却水循環装置とヒーターで温度制御する。なお、チャンパーは SPring-8 のビームライン BL19B2 に設置された HUBER 社の多軸 X 線回折装置に搭載するために、全体の重量を 5 kg 程度に抑えるよう設計した。

本研究課題では予算の制約から QCM ホルダ部分のみを設計し、Be 窓部と蒸着源については放射光を用いた *in-situ* GIXD 測定のパイオニアである岩手大学の吉本教授が作製したものを使用させていただいた。

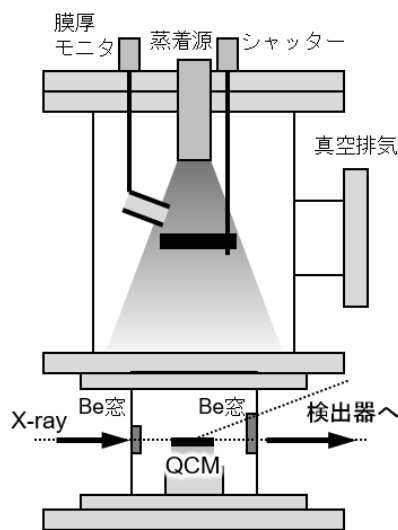


図1 QCM-X線散乱同時測定用チャンパーの概略。

(2) QCM, GIXD 同時 *in-situ* 測定の実施

解析用の基板には水晶振動子金電極基板(共振周波数 9 MHz, SEIKO EG&G 製)を用い、表面に絶縁膜としてピロメリット酸二無水物(PMDA)と4,4'-オキシジアニリン(ODA)から合成されるポリイミドであるポリ(4,4'-オキシジフェニレンピロメリットイミド)(PMDA-ODA)をスピンコートにより成膜した。ポリイミドを成膜したのは、鏡面研磨された基板表面に研磨の際に生じたと思われる細かな傷が確認されたことからこれを平滑化するためと、有機薄膜トランジスタでは絶縁膜上での薄膜成長が重要となるためである。蒸着試料にはペンタセン(分子鎖長約 15.6 Å)を用い、昇華精製グレードの市販品をそのまま使用した。

実験は SPring-8 BL19B2 にて実施した。BL19B2 に設置されている多軸ゴニオメーターに作製した装置を搭載し、大面積二次元検出器(PILATUS3 300K)により QCM と 2D-GIXD の同時測定を行った。解析用の基板上における試料の入射分子頻度をフラックスモニターにより 0.08 \AA/s になるように制御し、基板温度を 39°C に制御し、 $8.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空中で蒸着した。試料の付着量は自作の発振器を用いて QCM を発振させて、その共振周波数変化から求め、その時間変化

を測定した。X線の入射角は基板表面に対して 0.12° とし、入射ビームのサイズは 0.1 mm (z 方向) \times 1 mm (xy 方向) およびエネルギーは 12.40 keV (波長 1.00 \AA)とし、露光時間を 30 秒とした。

4. 研究成果

ペンタセンの分子供給中における2D-GIXDパターンを図2に示す。出現した回折ピークはペンタセンバルク相に由来する散漫散乱の(00L)および、(11L)回折であった。ペンタセンの付着挙動および(001)と(11L)回折の積分強度の時間変化を図3、付着挙動および散漫散乱のX線強度($(2\theta_{xy}, 2\theta_z) = (0^\circ, 1.4^\circ)$ 付近)の時間変化を図4に示す。分子供給開始直後の短時間を除いて分子の付着量が分子供給停止まで一定の付着速度(0.007 \AA/s)で増加する挙動を示した。ペンタセンの安定核が一定の速度でペンタセン分子を捕獲し成長していると考えられる。このときの付着速度は入射分子頻度より小さく、また先行研究の実験結果より基板温度 40°C では基板に入射した分子はほとんど脱離しないことから、安定核に取り込まれる前の基板上を拡散するペンタセンはX線の照射により脱離してしまったと考えられる。一方、分子供給停止後には分子の脱離が見られないため、X線を照射しても一度安定核に取り込まれたペンタセンは殆ど脱離しないことが示唆される。

(11L)回折が出現する時間を直線外挿により見積もると 90 秒程度であるが、それ以前においても散乱X線強度および付着量の増加が観察されている(図3挿図および図4)。また(001)が出現する時間を直線外挿により見積もると 130 秒程度である(図3挿図)。このことから、蒸着開始後 90 秒程度はペンタセンの結晶が形成されるまでの誘導時間であり、これまで報告してきた不安定状態および準安定状態に相当する周期構造を持たない構造体が形成されていることが示唆される。以上のことから図5に示すように、ペンタセン分子はアモルファス凝集体(不安定状態または準安定状態)の形成を経由した後、一軸配向した二次元クラスターの形成(安定核形成)および3次元的なアイランドを形成し、定常的な成長をされると考えられる。

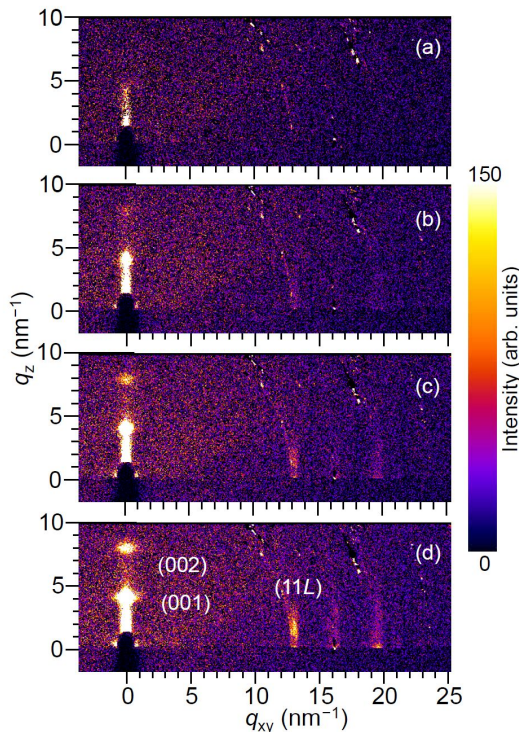


図2 PMDA-ODA上におけるペンタセン蒸着中のin-situ 2D-GIXD測定結果。膜厚はそれぞれ(a) 0.1 ML , (b) 0.5 ML , (c) 1.0 ML , (d) 2.0 ML 。

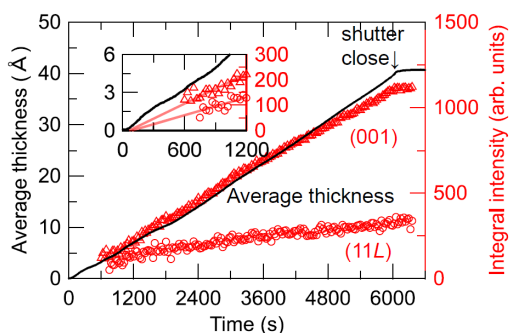


図3 QCMによる平均膜厚および2D-GIXDによる(001), (11L)回折ピーク強度の時間変化。

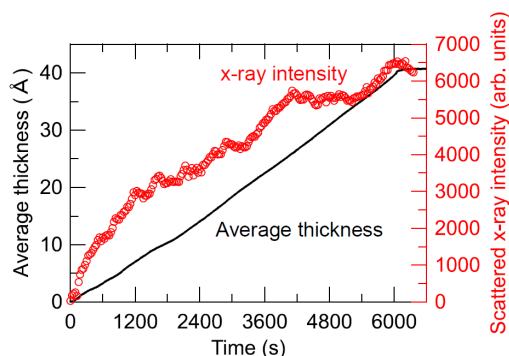


図4 QCMによる平均膜厚および2D-GIXDにおける小角領域($(2\theta_{xy}, 2\theta_z) = (0^\circ, 1.4^\circ)$)における散漫散乱強度の時間変化。

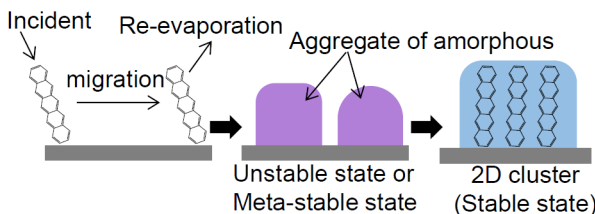


図5 本実験から示唆されるペンタセン薄膜形成初期における核形成モデル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishijima Yoshiaki, Morimoto Shinya, Balcytis Armandas, Hashizume Tomoki, Matsubara Ryosuke, Kubono Atsushi, To Naoki, Ryu Meguya, Morikawa Junko, Juodkazis Saulius	4. 巻 10
2. 論文標題 Coupling of molecular vibration and metasurface modes for efficient mid-infrared emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 451 ~ 462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC04519A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryu Meguya, Nishijima Yoshiaki, Morimoto Shinya, To Naoki, Hashizume Tomoki, Matsubara Ryosuke, Kubono Atsushi, Hu Jingwen, Ng Soon Hock, Juodkazis Saulius, Morikawa Junko	4. 巻 11
2. 論文標題 Hyperspectral Molecular Orientation Mapping in Metamaterials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app11041544	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Tan Yan, Kamiya Masanori, Matsubara Ryosuke, Kubono Atsushi	4. 巻 12
2. 論文標題 Orientation control of polyazomethine thin films by polarized UV-assisted vapor deposition polymerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 51002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab0db0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 MATSUBARA Ryosuke, HANYU Daisuke, KUBONO Atsushi	4. 巻 62
2. 論文標題 Analysis of Initial Stage in Thin Film Growth of Organic Semiconductor Using Quartz Crystal Microbalance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 498 ~ 503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.62.498	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Takaaki, Tsuji Akira, Shimoyama Akifumi, Hayakawa Munetaka, Matsubara Ryosuke, Kubono Atsushi	4. 巻 59
2. 論文標題 Electrical properties of crosslinking aliphatic polyurea thin films prepared by vapor deposition polymerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 36502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab599a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MATSUBARA Ryosuke, KUBONO Atsushi	4. 巻 55
2. 論文標題 Control of Higher-Order Structures in Organic Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Adhesion Society of Japan	6. 最初と最後の頁 386-393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11618/adhesion.55.386	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 R. Matsubara, Y Ozaki, Y Abe, M. Kikuchi, D. Kuzuhara, N. Yoshimoto, and A. Kubono
2. 発表標題 In-situ observation of pentacene thin-film growth by simultaneous measurement using 2D-GIXD and QCM
3. 学会等名 2021 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原亮介, 東武志, 阿部峰大, 久保野敦史
2. 発表標題 真空蒸着による有機薄膜形成過程における入射分子温度の評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原亮介, 杉山夏輝, 久保野敦史
2. 発表標題 液晶蒸着薄膜形成過程における粘弾性変化の基板温度依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原亮介, 杉山夏輝, 高橋亮太, 久保野敦史
2. 発表標題 蒸着による液晶薄膜形成過程における粘弾性変化の温度依存性
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原亮介, 久保野敦史
2. 発表標題 蒸着重合法による高分子薄膜の作製と防錆・防汚膜への応用
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原亮介, 尾崎幸潤, 阿部優輝, 菊池護, 葛原大軌, 吉本則之, 小金沢智之, 久保野敦史
2. 発表標題 QCM/2D-GIXD同時測定によるペンタセン薄膜形成初期過程の解析
3. 学会等名 2020年 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松原亮介
2. 発表標題 QCMおよび2D-GIXDを用いた有機半導体薄膜成長初期過程のin-situ解析
3. 学会等名 2021年電子情報通信学会総合大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 武志、松原 亮介、久保野 敦史
2. 発表標題 ステアリン酸の薄膜形成過程における入射分子温度依存性
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryosuke Matsubara, Daisuke Hanyu, Atsushi Kubono
2. 発表標題 Analysis of initial stage in thin film growth of organic semiconductor using quartz crystal microbalance
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and BioElectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 松原亮介、久保野敦史
2. 発表標題 水晶振動子マイクロバランスを用いた有機薄膜形成初期過程の定量解析
3. 学会等名 2019年膜工学秋季講演会・膜工学サロン（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 尾崎 幸潤、松原 亮介、阿部 優輝、菊池 護、葛原 大軌、吉本 則之、小金澤 智之、久保野 敦史
2. 発表標題 2次元X線回折/水晶振動子マイクロバランス同時測定によるペンタセン薄膜形成初期過程のin-situ観察
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 石川 渉太、羽生 大亮、松原 亮介、佐藤 慧、葛原 大軌、吉本 則之、久保野 敦史
2. 発表標題 有機半導体の薄膜形成素過程に対するアルキル側鎖の影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 松原亮介、久保野敦史
2. 発表標題 水晶振動子マイクロバランスによる有機半導体薄膜形成過程の評価
3. 学会等名 2020年電子情報通信学会総合大会 エレクトロニクスソサイエティ企画セッション プリンテッド・フレキシブルエレクトロニクスの新展開（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

静岡大学工学部 久保野・松原研究室ホームページ
<https://wpp.shizuoka.ac.jp/kubono-lab/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------