

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究（C）

研究機関：2009～2011

課題番号：21560005

研究課題名（和文）有機半導体の結晶欠陥の精密評価によるデバイス特性の向上

研究課題名（英文）Characterization of crystal defects in organic semiconductors for progress in device performance

研究代表者名

吉本 則之（YOSHIMOTO NORIYUKI）

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：80250637

研究成果の概要（和文）：

有機半導体結晶の結晶成長を制御し、有機半導体結晶の結晶欠陥と有機薄膜トランジスタ中の伝導特性との関係を明らかにすることを目的とし、有機半導体薄膜の作製と構造及び特性の評価を行った。特に、2次元斜入射X線回折(2D-GIXD)を用いて、有機半導体薄膜の成長過程のリアルタイム測定を行うことに成功した。代表的な有機半導体であるペンタセンでは、膜の成長に伴って構造が変化し、また大気に触れることによってその構造変化が加速することを明らかにした。また、TIPS-ペンタセンについては、溶液成長によって結晶性の高い膜を作製することができ、薄膜トランジスタを作製してホール移動度との相関を調べた。

研究成果の概要（英文）：

The characterization of structures and device properties was studied on organic semiconducting thin films for the purpose of controlling the crystal growth and of elucidating the relationship between crystal defects and transport properties in organic thin-film transistors. Two-dimensional grazing incidence X-ray diffraction (2D-GIXD) was successfully obtained for the vapor deposited pentacene thin-films and the solution-grown TIPS-pentane films. As to the thin film growth of pentacene, thickness-dependent structural change was clearly observed in a real-time observation, and the structural change is significantly affected by exposing to air. On the other hand, large single crystals of TIPS-pentane were grown from solution phase under high magnetic field. The 2D-GIXD patterns of solution-grown TIPS-pentane were prudently analyzed, and hole mobility in a thin film transistor based was measured and discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：有機エレクトロニクス、結晶工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機半導体、結晶成長、X線回折、GIXD

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を活性層とする有機薄膜トランジスタは、製造プロセスにかかる環境負荷が少なく、印刷による素子の作製が可能であることなどから、近年盛んに研究開発が行われている。有機トランジスタをディスプレイ駆動用 TFT などとして実用化するにあたり、キャリア移動度の向上と、素子特性のばらつきや経時安定性の改善が課題となっている。これらの問題を解決するためには、有機半導体層の結晶性の向上（単結晶化）が必要であり、成膜条件の最適化や自己組織化単分子膜や摩擦転写膜を使った下地構造の工夫など、様々な試みによる有機半導体分子の配列・配向制御の試みが内外で盛んに行われてきた。一方で有機半導体のバルク単結晶を用いた有機トランジスタの物性研究も行われており、有機トランジスタの作動機構の詳細が解明されつつある。

有機トランジスタの特性は主として(1)電極/有機半導体界面での電荷注入障壁、(2)有機半導体層の粒界によるキャリアの散乱、(3)有機半導体層の単結晶領域内のキャリアの散乱、の3種の過程によると考えられるが、それぞれの詳細な構造は明らかではない。すなわち、電極や絶縁膜との界面上の有機半導体の構造や、有機半導体の結晶粒のサイズと分布、単結晶領域内の結晶欠陥に関する詳細な情報は非常に乏しい。

申請者らは、SPring-8のシンクロトン放射光を用いた平均膜厚1モノレイヤー以下（アイランド状のモノレイヤー）の面内X線回折により、有機半導体薄膜の構造評価を行ってきた。この研究の中で、オリゴチオフェンなどの有機半導体のSiO₂基板上の超薄膜のAFM像と面内のX線回折パターンの膜厚依存性を明らかにしてきた。その結果、この系では有機半導体結晶は単分子高さのアイランドを形成し、1モノレイヤーが完成するまで、水平方向に広がり、2層目からは3次元的にアイランド成長することが明らかとなった。対応して、面内のX線回折パターンでも、第1モノレイヤーと2層目以降の膜でパッキングが異なることが明らかとなった。

2. 研究の目的

本申請研究では、有機半導体薄膜の構造を精密に評価し、結晶成長の機構を明らかにすることで、薄膜の成長を制御しひいては、有機トランジスタ等の誘起電子デバイスの特性を向上させることを目的として研究を行った。そのために、以下の2項目を重点的に研究した。

(1) 界面上の有機半導体薄膜の構造をAFMと微小角入射インプレーンX線回折法

により明らかにする。導電パスである絶縁膜上の有機超薄膜の構造評価だけでなく、金属電極上の有機半導体結晶の構造を調査し、寄生抵抗の起源の解明に取り組んだ。さらに、成膜中の2D-GIXDのリアルタイム観測を可能にする成膜装置を作製し、薄膜形成初期過程の詳細な構造を明らかにする。(2) 有機半導体のバルク単結晶の溶液からの育成法を開発し、薄膜状態での精密なX線構造解析を行うことで、有機半導体結晶における結晶性と伝導特性の相関を明らかにする。

3. 研究の方法

リアルタイム2D-GIXDの測定は、高輝度放射光X線を使用できる第3世代大型放射光施設SPring-8のビームライン19B2に自作の真空蒸着装置を持ち込んで実験を行った。図1に蒸着装置(a)および実験(b)の外観を示す。装置は、ビームラインに備え付けのHuber社製多軸回折計に載るように小型かつ5kg以下の軽量化が施されている。またリアルタイム測定のために、有機試料の蒸着は図1(b)のように水晶振動子で膜厚をモニターしながら下方に向かって行えるようになっている。X線エネルギーは12.39 keV(波長0.1 nm)とし、試料と検出器を固定したまま1枚30秒の露光を約150回行った。

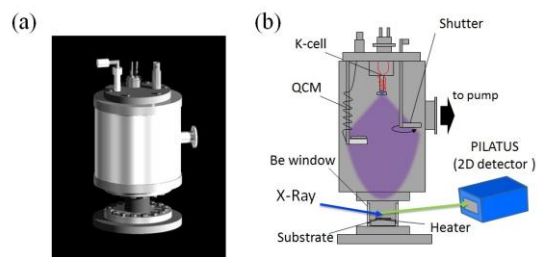


図1 リアルタイム2D-GIXD用の真空蒸着装置(a)と実験の外観(b)。

基板には酸化膜を表面に有するシリコンウエハ(SiO₂/Si)を用い、真空度 5×10^{-5} Paで真空蒸着を行った。成膜は蒸着速度0.01 nm/secで行った。超薄膜のモルフォロジーの評価にはAFM(Atomic force microscope; SII Co., S-Image)を用い、室温、大気中で表面の観察を行った。有機薄膜トランジスタ(OTFT)の作製には、トップコンタクト型またはボトムコンタクト型を採用し、電極はAuを真空蒸着することで作製した。

4. 研究成果

本研究では、シリコンウエハ上の種々の有機半導体薄膜の成長過程をリアルタイム2D-GIXDを用いて観察することで、薄膜成長および大気暴露の効果、結晶構造を検討した。

以下に代表的な研究成果を示す。

(1) ジスチルオリゴチオフェン誘導体の薄膜形成におけるアルキル側鎖の役割

大気に安定な p 型半導体材料として知られる二種類のジスチルオリゴチオフェン誘導体(図 2)の成膜過程をリアルタイム 2D-GIXD で観察した。図 3(a), (b)に DS2T と DH-DS2T の薄膜形成過程の 2D-GIXD パターンを示す。平均膜厚はそれぞれ上から 1 nm、10 nm、50 nm、150 nm である。図の縦軸と横軸はそれぞれ z 軸と xy 軸方向の散乱ベクトル Q の大きさである。DS2T では、11L、02L、12L と指数付けされる明瞭なスポット状の回折パターンが観察された。一方、DH-DS2T では 11L、02L、12L に対応する反射が Q_z 方向にストリーク状に伸びたパターンとして観察された。このことは、DS2T にアルキル基を導入したことによって、薄膜形成機構が島状成長から層状成長へ変化したことに対応していると考えられる。また、DH-DS2T のピーク位置を詳細に解析したところ、膜厚の増加に伴うピーク位置のシフトが確認され、基板界面付近と数 ML 以降では分子間の間隔が異なることが確認された。さらに、作製した薄膜を大気にさらすことにより構造が変化することも確認された。

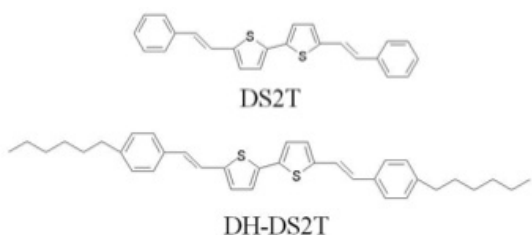


図 2 実験に用いた有機半導体試料。

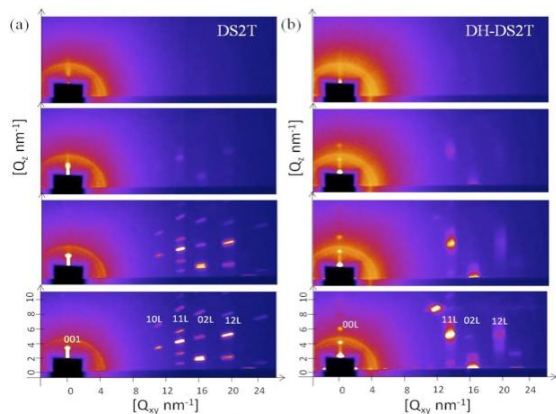


図 3 リアルタイム観測されたオリゴチオフェン蒸着膜の 2D-GIXD パターン。(a)DS2T、(b)DH-DS2T。

(2) 成膜温度に依存したペンタセン薄膜成長

典型的な p 型有機半導体として知られるペンタセン($C_{22}H_{14}$)の異なる基板温度における成膜過程をリアルタイム 2D-GIXD で観察した。図 4 に基板温度は室温または高温(75°C)とした時の 2D-GIXD 測定結果を示す。平均膜厚はそれぞれ上から 4 nm、20 nm、50 nm である。それぞれの基板温度において、ペンタセンの膜厚に依存した多形転移(薄膜相 \rightarrow バルク相)が観測された。しかし、バルク相の $(00L)_B$ スポットの位置に違いが見られ、室温成膜では基板垂直方向(Q_z 軸)から特定の Q_{xy} 方向にずれた位置にあるのに対して、高温成膜では Q_z 軸上に観測された。これはバルク相の成長方向が成膜温度によって異なることを示唆している。解析の結果、バルク相は、室温成膜では Q_z 軸から 7° 傾き、高温成膜では基板垂直方向に配向して成長していると考えられる。

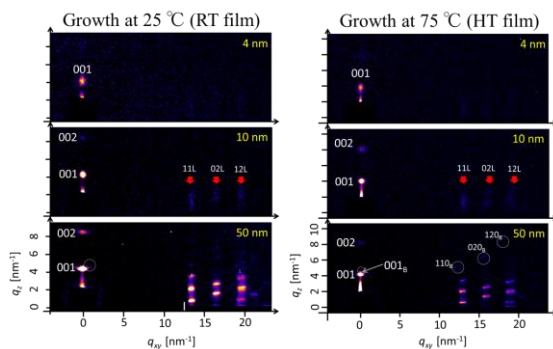


図 4 異なる成膜温度のペンタセン蒸着膜のリアルタイム 2D-GIXD パターン。(a)室温： 25°C 、(b)高温： 75°C 。

(3) ペンタセン薄膜への大気暴露の効果

上記(2)で作製したペンタセン薄膜への大気暴露効果を 2D-GIXD を用いて検討した。断続的に真空装置を大気開放した後に、再度真空に戻して測定した 2D-GIXD の結果を図 5 に示す。それぞれの薄膜で、暴露時間の増加にもない(わずか 30 秒という短い時間から)薄膜相およびバルク相からの回折スポットの強度が強くなることが観測された。特にバルク相の回折スポットが明瞭に現れ、室温膜におけるバルク相の傾いた配向を示すスポットは高次の回折まで容易に観測することができる。以上の結果は、ペンタセン薄膜の結晶性は大気暴露によって向上することを示している。

有機デバイスへの大気暴露の効果は、種々の有機デバイス特性の経時安定性と関係している。本結果は、その効果として薄膜の結晶性の変化も新たな要因となりえる可能性を指摘している。現在、大気暴露効果のメカニズムの解明のために特定のガス暴露の実験を行っている。

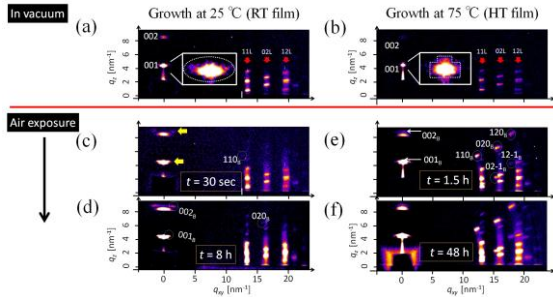


図 5 室温(25°C)(左)および高温(75°C)(右)で作製したペンタセン薄膜の大気暴露後の2D-GIXDパターン。

(4)金属基板上的のペンタセン薄膜の成長

真空を破らずに高真空下でシリコン基板上に Au さらにペンタセン薄膜を連続して作製し、Au(平均膜厚: 32 nm)表面上のペンタセン薄膜の成長過程をリアルタイム 2D-GIXD で観測した。図 6 に平均膜厚はそれぞれ上から 0 nm、10 nm、35 nm、50 nm の結果を示す。SiO₂ 表面上と同様な、分子の長軸が基板垂直方向を向く「垂直配向」由来のスポットが観測されたが、その詳細に関してはいくつかの異なる点が観測された。まず、膜厚の増加に従ってペンタセン薄膜からの回折スポットが強く現れたが、SiO₂ 表面上と異なり薄膜相とバルク相はほとんど同じ膜厚で観測された。また、それぞれの相から回折はやリング状であり、薄膜相およびバルク相ともに Q_z 軸から傾いている。以上の結果は、金表面上と SiO₂ 表面上では、ペンタセン薄膜の質(結晶性・配向性・結晶の成長方向)に明らかな違いがあることを示している。

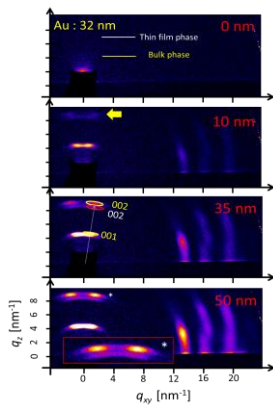


図 6 Au 表面上に作製したペンタセン薄膜のリアルタイム 2D-GIXD パターン。成膜温度は室温。各図の右上はペンタセン薄膜の膜厚を示す。

(5) ドロップキャスト法による溶液成膜過程の観察

シリコン基板上へドロップキャストを行い、有機半導体の溶液成膜過程をリアルタイム 2D-GIXD で観測した。有機試料には TIPS-ペンタセン(図 7)、溶媒にはモノクロベンゼンを用いた。TIPS-ペンタセンは溶解性のあるペンタセン誘導体であり、溶液法で成膜することで高い OTFT 特性が得られることが報告されている。

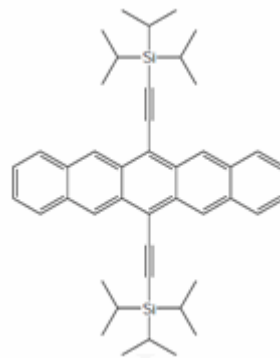


図 7 TIPS-ペンタセンの化学構造式

溶液成膜では濃度の一番高い気/液界面で結晶が初めに析出し、溶媒の蒸発後に結晶が基板に付着することで膜を形成すると考えられる。本実験法では溶媒の量が多いため、観察初期は溶媒からの回折のみが観測され、溶媒の蒸発とともに有機結晶からの回折が観測された。得られた回折パターンは真空蒸着膜のものと非常に似ていたが、スポットサイズは溶液膜の方が明らかに狭く観測された。このことは、二つの膜は類似の結晶構造を有しているながらも、結晶サイズは溶液膜のものが大きいことを示している。溶液膜と真空蒸着膜を用いてトップコンタクト型 OTFT を作製し、キャリア移動度を評価し比較を行った。二つのデバイスのキャリア移動度には明らかな差が見られなかった。これは TIPS-ペンタセン薄膜の OTFT の特性を決める要因は結晶サイズ以外にあることを示唆している。分子科学研究所の極端紫外光施設(UVSOR)において、TIPS-ペンタセンの溶液膜の価電子体構造を電子分光法によって評価したところ、非常にブロードなスペクトルかつ連続的なシフトが観測された。このことは、

光電効果によって溶液膜に帯電が起きている(チャージアップ)ことを示しており、試料膜の多くの欠陥や不均一性が考えられる。現在、われわれは、強磁場中で発現するモーゼ効果を利用して溶液膜中の単結晶の巨大化を進めており、高品質な溶液膜の試作を行っている。

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 13 件)

- ① In situ real-time x-ray diffraction during thin film growth of pentacene T. Watanabe, T. Hosokai, T. Koganezawa, N. Yoshimoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press. 査読有
- ② Two Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction of TIPS-Pentacene Thin Films R. Kamiya, T. Hosokai, T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, N. Yoshimoto Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press. 査読有
- ③ Towards n-channel organic thin film transistors based on a distyryl-bithiophene derivative. Y. Didane, R. P. Ortiz, J. Zhang, K. Aosawa, T. Tanisawa, H. Aboubakr, F. Fages, J. Ackermann, N. Yoshimoto, H. Brisset, C. Videlot-Ackermann, Tetrahedron 68 (2012) 4664-4671 査読有
- ④ Towards solution-processed ambipolar organic thin film transistors based on α,ω -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-Ackerman. J. Optoelectron. Adv. Mater., 14, 131-135 (2012) 査読有
- ⑤ Functionalization of 'kite' shaped styryl end-capped benzodithiophene with ketone groups: synthesis, characterization and properties Y. Didane, A. Kumagai, N. Yoshimoto, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset, Tetrahedron 67 (2011) 1628-1632 査読有
- ⑥ Investigation of solution-processed organic thin film transistors based on α,ω -hexyl-distyryl-bithiophene (DH-DS2T): growth and transport properties Y. Didane, A. K. Diallo, T. Florido, A. Suzuki, N. Yoshimoto, S. Bernardini, J. Ackermann, F. Fages, H. Brisset, M. Bendahan, K. Aguir, C. Videlot-Ackermann J. Optoelectron. Adv. Mater., (2010), vol. 12, iss.

7, p 1546-1551 査読有

- ⑦ Growth and morphology properties of bis (2-phenylethynyl) end-substituted oligothiophenes based thin films, C. Videlot-Ackermann, A.K. Diallo, H. Brisset, F. Fages, F. Serein-Spirau, J.-P. Lère-Porte, A. Kumagai, N. Yoshimoto. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, (2010), 4, 699-704 査読有
 - ⑧ Shelf-life time test of p- and n-type organic thin film transistors using copper phthalocyanines, S. Nénon, D. Kanehira, N. Yoshimoto, F. Fages and C. Videlot-Ackermann, Thin Solid Films, Thin Solid Films 518 (2010) 5593-5598. 査読有
 - ⑨ Comparison of p-channel transistors based on α,ω -hexyl-distyryl-bithiophene prepared using various film deposition methods, Y. Didane, C. Martini, M. Barret, S. Sanaur, P. Collot, J. Ackermann, F. Fages, A. Suzuki, N. Yoshimoto, H. Brisset, C. Videlot-Ackermann, Thin Solid Films, 518 (2010) 5311-5320. 査読有
 - ⑩ Large and spatial magnetic field modulation using superconducting bulk magnet and silicon steel, H. Fujishiro, D. Furuta, K. Yaegashi, T. Naito, N. Yoshimoto, Physica C , 470, (2010) 1856. 査読有
- [学会発表] (計 25 件)
- ① 齋藤正基、細貝拓也、小金澤智之、渡辺剛、菊池護、吉本則之 有機半導体 p-n 共蒸着膜の 2D-GIXD による成長過程の観察 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学(東京都)、2012. 3. 15-18
 - ② 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、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、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学(東京都)、2012. 3. 15-18
 - ③ 神谷亮輔、細貝拓也、渡辺剛、小金澤智之、菊池護、吉本則之、TIPS-pentacene 薄膜の 2D-GIXD、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学(東京都)、2012. 3. 15-18
 - ④ Takuya Hosokai, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Jorg Ackermann,

- Hugues Brisset, Christine V. Ackermann, Noriyuki Yoshimoto, In Situ Structural Study of Organic Semiconductor Thin Films, 2011 MRS Fall Meeting, Boston (USA), Nov. 27th to Dec. 2th, 2011.
- ⑤ Takeshi Watanabe, Takuya Hosokai, Tomoyuki Koganezawa, Noriyuki Yoshimoto *In situ* real-time X-ray diffraction during organic thin film growth
KJF International Conference of Organic Materials for Electronics and Photonics 2011, Gyeongju (Korea), Sep. 15-18th.
- ⑥ Takuya Hosokai, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Kohei Tamura, Ryosuke Kamiya, Masaki Saito, Mamoru Kikuchi, Noriyuki Yoshimoto Influence of air exposure on the structure of pentacene films
KJF International Conference of Organic Materials for Electronics and Photonics 2011, Gyeongju (Korea), Sep. 15-18th.
- ⑦ Ryosuke Kamiya, Takuya Hosokai, Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Mamoru Kikuchi, Noriyuki Yoshimoto Two Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction of TIPS-Pentacene Vacuum-deposited Thin Films, KJF International Conference of Organic Materials for Electronics and Photonics 2011, Gyeongju (Korea), Sep. 15-18th.
- ⑧ 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、ペンタセン蒸着膜の膜構造におよぼす大気暴露の効果2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会、山形大学（山形県）、2011. 8. 29-9. 02
- ⑨ 細貝拓也、Alexander Gerlach, Alexander Hinderhofer, Christian Frank, Geobanni Ligorio, Ute Heinemeyer, Alexei Vorobiev, 吉本則之、Frank Schreiber有機半導体成膜中のX線反射率および光学スペクトルのその場同時測定 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会、山形大学（山形県）、2011. 8. 29-9. 02
- ⑩ 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 回応用物理学会学術講演会、長崎大学（長崎県）[15a-K5]2010. 9. 14-17
- ⑪ 磁場による溶液変形を利用した有機半導体単結晶膜の作製法 吉本則之、鈴木彰人、荒木俊行、藤代博之
第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学（神奈川県）[17p-ZE-11]2010. 3. 17-20
- ⑫ 温度勾配法によるオリゴチオフェン薄膜の液成長制御、安部 俊輔、荒木 俊行、吉本 則之、第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大（神奈川県）[19p-ZE-6]2010. 3. 17-20
- ⑬ N. Yoshimoto, S. Abe, T. Araki, H. Muraoka H. Brisset, J. Ackermann, F. Fages and C. Videlot-Ackermann, Solution Growth of Distyryl-oligobithiophene Thin-films by Temperature Gradient Method, MRS 2009 fall meeting, D7.44, Nov. 30-Dec.4,2009, Boston, USA
- 〔図書〕（計 1 件）
- ① 吉本則之他多数、有機デバイスのための塗布技術、竹谷純一監修、シーエムシー出版（2012）、238 ページ(59-67)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況（計 1 件）
- 名称：磁場中有機半導体結晶薄膜作製法及び作製装置
発明者：吉本則之、荒木俊行、藤代博之、小川智
権利者：国立大学法人岩手大学、独立行政法人科学技術振興機構
種類：特許
番号：特願 2010-044727
出願年月日：2010 年 3 月 1 日出願
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・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80250637
- (2) 研究分担者
細貝 拓也 (HOSOKAI TAKUYA)
岩手大学・工学部・助教
研究者番号：90613513