

平成24年 5月 17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560020

研究課題名（和文） 有機分子系グラフォエピタキシーのメカニズム解明と
配向制御技術としての確立研究課題名（英文） Mechanism of organic graphoepitaxy and application to the oriented
thin film growth

研究代表者

池田 進 (IKEDA SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：20401234

研究成果の概要（和文）：有機半導体薄膜を用いた電子デバイスの性能向上を目的として、有機分子系のグラフォエピタキシー現象に関する検討を行った。電子線リソグラフィ技術で基板表面に周期的溝をパターンニングし、その基板の上に分子線蒸着法によって薄膜成長することで、有機半導体がグラフォエピタキシャル成長（面内配向成長）することを実証した。更に、基板表面の化学的な修飾によって面内方位が変化することを見出し、有機分子系特有のメカニズムに関する知見も得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Graphoepitaxy of organic molecules was investigated. Periodic microgrooves were fabricated on the substrate surface by electron beam lithography and organic semiconductor thin films were grown on the surface by vacuum deposition. In-plane oriented growth was observed. It was also found that the in-plane orientation can be changed by surface modification of the substrates; this phenomenon is peculiar to organic systems and relates to the mechanism of organic graphoepitaxy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：有機デバイス・薄膜成長

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎（薄膜・表面界面物性）

キーワード：有機半導体、グラフォエピタキシー、結晶成長、面内配向制御、電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜トランジスタを始めとする、有機半導体薄膜を用いた電子デバイスの開発に注目が集まっているが、真空蒸着法や溶液塗布によって作製する薄膜は一般に面内方位

ランダムな多結晶薄膜となり、結晶粒界が抵抗として作用すること、電流の流れる方向に必ずしも移動度の大きい方位が向かないことなどの要因によって、単結晶よりもキャリア移動度が小さくなる。しかしながら、工業

的なデバイス作製プロセスの観点からは、単結晶よりも薄膜の方が扱いやすいため、移動度が単結晶に近い高品質の薄膜を作製する技術の開発が望まれている。この目的において最も有効な方法は、全ての結晶粒子が移動度最大の方に秩序的に配列し、かつ結晶粒界が少なくなるような薄膜作製技術を確立することである。

エピタキシャル成長が可能であればよいが、デバイスの構造上、基板表面が非晶質であることが多く、単結晶基板上でのみ可能なエピタキシャル成長は困難である。本課題申請以前にも、このような問題を克服するため、基板に予め配向性高分子膜を塗布し、その上に薄膜成長させるなど、いくつかの手法が提案されていたが、有機半導体/ゲート絶縁体界面への電荷注入の観点からは、ゲート絶縁体上に直接、半導体薄膜を成長させる技術も検討する必要があった。

2. 研究の目的

上記のような背景を克服する手段として、研究代表者らは、無機材料の分野で 1970 年代に発見され、非晶質基板上での配向制御法として研究されてきたグラフォエピタキシーに着目し、この手法が有機分子系においても可能であれば、高品質な選択配向性薄膜を成長させる技術として、有機半導体デバイスの性能向上に大きく資すると考えた。グラフォエピタキシーとは、基板表面上に人工的に形成された溝などによって、結晶格子の整合によって起こるエピタキシーと同じように、薄膜の選択配向成長が起こる現象である。本研究では、研究代表者らが 2006 年に見出していた、有機分子におけるグラフォエピタキシー現象の兆候を検証し、そのメカニズムを解明し、電子デバイスへの応用に耐えうる薄膜作製技術として完成させることを目的とした。

3. 研究の方法

基板は表面熱酸化処理を施した高ドーパシリコン基板(酸化膜厚 200nm)を用い、電子線リソグラフィ、ならびにドライエッチングによって、酸化膜表面に深さ 10 nm の周期的溝を作製した。図 1 に原子間力顕微鏡 (AFM) によって測定した基板表面の形状を 3 次元的に表現した画像と溝の寸法を示す。溝の幅の影響を調べるため、ピッチ 400 nm (溝幅 200 nm、線幅 200 nm)、800 nm (溝幅 400 nm、線幅 400 nm) の 2 種類を用意した。基板表面はアセトン、アルコール等で洗浄の後、UV/オゾン処理で表面を清浄化、また、試料によっては、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を行った。UV/オゾン処理後の基盤表面は親水性、HMDS 処理したものは疎水性になる。このような基板を超高真空槽中 (約

2×10^{-7} Pa) に導入し、一般的な真空蒸着法よりも薄膜作製精度の高い分子線蒸着法によって有機半導体の薄膜を成長させた。有機分子としては、既にグラフォエピタキシーの兆候を発見していた α -セクシチオフェン (α -sexithiophene; 化学式は $C_{24}H_{14}S_6$; 以降 6T と称す) を用い、水晶振動子膜厚計によって成長速度を 0.13 nm/min (基板温度 110°C) に維持して成長させた。

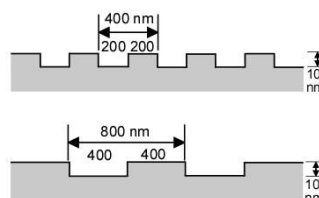


図 1 基板表面の 3 次元画像と溝の寸法

薄膜成長後、試料は超高真空槽から取り出し、薄膜の形態および構造を AFM で観察し、結晶構造に関する情報と面直の結晶学的方位を面直の X 線回折法 (XRD) で、また、面内の結晶学的方位は斜入射 X 線回折法 (GIXD) を用いて測定した。更に、面内の結晶方位に関しては、AFM 画像で個々の結晶粒子の形態解析からも行った。

またこのような成長実験→構造解析という実験的方法に加え、分子動力学法 (MD) で実験結果を再現するような計算機シミュレーションを行い、核形成・薄膜成長の各ステージにおいて、分子-分子間、分子-基板(溝の壁面)間の相互作用がどのように作用しているのかの解析を行った。MD シミュレーションによって分子レベルのメカニズムが明確になれば、薄膜成長時に操作すべきパラメータがより一層明確になると考えた。

4. 研究成果

(1) 溝幅の影響

周期的溝構造を用いたグラフォエピタキシーにおいて、まず調べるべき影響は、溝のピッチ、特に溝幅の影響である。図 1 に示した 2 種類の溝幅の基板を用い (表面は UV/オゾン処理による親水性)、6T の成長実験を行った。

図2に得られた薄膜のAFM像を示すが、6T結晶は、明らかに溝幅の狭い場合において溝に沿って連結した秩序的形態を示しており（*b*軸が溝に平行）、また、このAFM像の結晶外形を用いた方位解析とGIXDによる解析により、溝幅が狭い方が、グラフォエピタキシーによる面内配向度は向上することがわかった。無機物質のグラフォエピタキシーでは、図3に示すように、核形成あるいは結晶成長の初期段階に方位が規定されるメカニズムと、結晶成長の過程で結晶外形が溝壁面に合わさるように方位修正が起こり、最終的に面内の選択配向成長が起こるメカニズムがあるとされ、これら2つのメカニズムの一方が顕著に働く場合と、2つが同時に働く場合があると考えられている。図2の結果は、溝幅が狭いほうが基板に吸着した分子が拡散してエッジに到達しやすく、核形成時に方位が定まる確立が高いことを意味し、図3(a)のメカニズムがより優先的であることを示唆している。

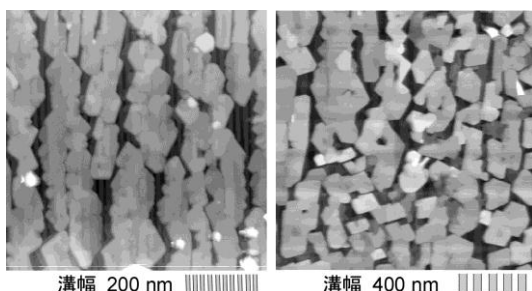


図2 溝幅の異なる基板上での薄膜形態 (AFM画像は $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ 領域)

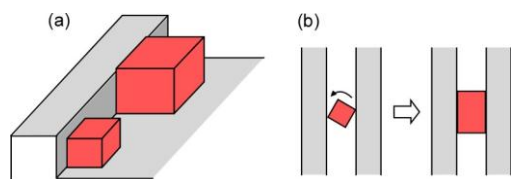


図3 グラフォエピタキシーの基本メカニズム

(2) 基板表面処理の影響

本研究において見出された、有機分子系グラフォエピタキシーにおける最大の特徴が、基板表面処理（基板の表面状態）の変化に伴う面内配向方位の変化である。

6T 薄膜を酸化シリコンのような不活性基板上で成長させると、図4のように、分子軸とユニットセルの長軸がともに立ったような結晶構造で成長する。すなわち、結晶軸の *a* 軸が基板に対してほぼ垂直方向を向き、*bc* 面が基板面内に存在する。本研究における興味は、基本的にこのような状態で基板上に成

長する 6T 薄膜の面内の方位（*bc* 面の向き）がどのようになっているかである。

UV/オゾン処理のみ（親水性）の基板を用いた場合は *b* 軸が溝と平行になり、HMDS 処理を加えて疎水化した基板を用いた場合は *a* 軸は基板に対して立ったまま底面の *bc* 面が基板面内で 90° 回転した構造をとり、*b* 軸が溝に垂直（*c* 軸//溝）となる傾向が認められた。

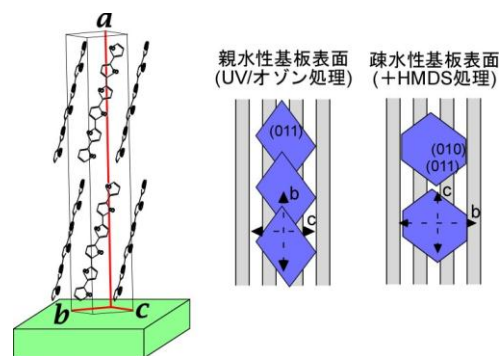


図4 6T 薄膜の基板面内方位変化

このような表面処理の違いによる面内方位変化は、基板の溝壁面を末端している官能基との相互作用に起因していると考えられる。すなわち、UV/オゾン処理基板では基板表面はシラノール基 Si-OH や酸化により生成する極性をもった官能基で末端され、HMDS 処理基板では非極性のトリメチルシロキシ基 $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ によって末端されている。そして、有機半導体の結晶の最表面の分子が、それらの官能基との相互作用をし、最も安定な分子配列をもつ結晶面が優先的に溝の壁面に付着するものと考えられる。このような簡単な表面化学処理（修飾）によってグラフォエピタキシーの面内方位が変化するというのは、無機物質のグラフォエピタキシーでは報告のない現象であり、有機分子がもつ微妙な相互作用によって面内方位が変化する、まさに有機結晶独特のグラフォエピタキシー現象であると考えられる。

(3) 電極エッジによる方位成長

本研究では、主に、基板表面上に電子線リソグラフィによって周期溝構造を形成し、その基板上でのグラフォエピタキシー現象を解析してきた。しかしながら、電子線リソグラフィを用いた方法では、基礎研究から実用化に移る段階で、コスト面において困難が生じることが予想される。そこで、このグラフォエピタキシーを実用化に近付けるための一つの方法として、デバイス構造中に必然的に存在する電極を利用し、電極のエッジに対しても、同じようにグラフォエピタキシーが起こるかどうかが検討した。フォトリソグ

ラフィーで作製した金(シリコン基板との接着層としてクロムを使用)の電極をもつ基板に、分子線蒸着法によって 6T の薄膜成長を成長させ、主に AFM を用いて薄膜の構造を解析した。

図 5 に AFM 像と、6T 結晶粒子の外形から推定した *b* 軸の方向と電極エッジの方向のなす角度の頻度分布を示すが、明らかに、電極エッジ方向(チャンネルの溝の方向)に対して、*b* 軸が垂直になるような方位で成長しているのがわかる。この性質を利用して、成長条件を最適化し、図 5 に示すように、移動度が最大の方向がソース-ドレイン電極をつなぐような理想的なデバイス構造が作製できれば、単結晶と同じ程度の移動度を実現できる可能性がある。

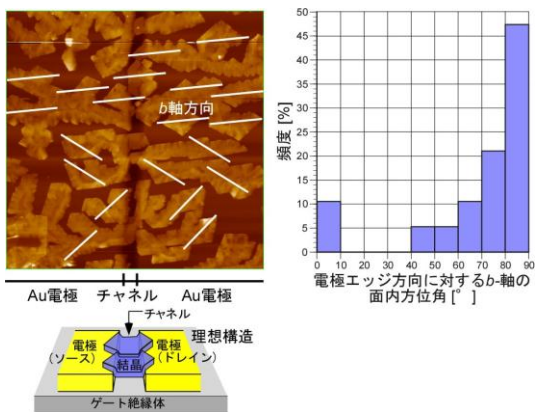


図 5 電極エッジによる 6T の面内配向成長 (AFM 画像は $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ 領域)

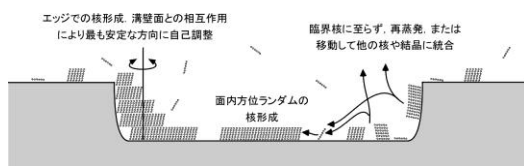


図 6 有機分子系グラフォエピタキシーの基礎メカニズム

以上の、熱酸化膜付きシリコン基板上に電子線リソグラフィーで形成した周期的溝構造上で面内配向成長した 6T 薄膜、ならびに、金電極のエッジに影響されて面内配向成長した 6T 薄膜の解析から、有機分子系グラフォエピタキシーの基礎的なメカニズムは図 6 に示すようなものであると考察される。結晶成長中に結晶外形が溝にはまるように回転して方位が定まる図 3 (b) のようなメカニズムは、少なくともセクシチオフェンにおいて

では顕著でなく、図 3 (a) のように、基板表面に吸着した分子が基板表面上で拡散して溝や電極のエッジ付近で優先的に核形成し、その際に方位が定まり、そのような方位がほぼ定まった核が結晶成長して、最終的に薄膜全体として面内配向が起こると考えられる。

(4) 分子動力学シミュレーション

有機分子系グラフォエピタキシーの基礎メカニズムは図 6 のように理解されたが、しかしながら、(2) で示したような、基板表面の化学状態(親水性・疎水性)を変えた実験において、グラフォエピタキシーの面内方位が変化してしまうメカニズムに関しては、明らかでない。また、金電極エッジに対して(*c* 軸ではなく) *b* 軸が電極エッジに垂直になるメカニズムについても明確でない。金電極エッジの場合も、基板表面の化学状態に影響されるのと同様に、金と有機分子との間の化学的相互作用に影響されているものと解釈できる。このことを更に検証するために、分子動力学(Molecular Dynamics; MD)シミュレーションを用いて解析することを試みた。

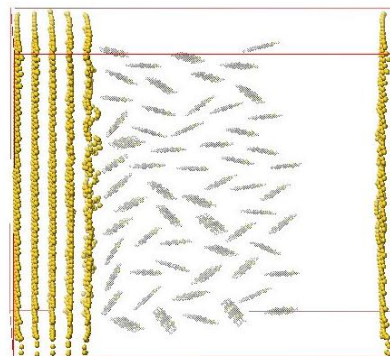
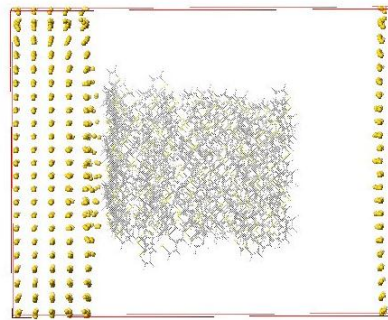


図 7 有機分子系グラフォエピタキシーの MD シミュレーションによる考察

まず、準備段階として、バルクの結晶構造を再現できるような分子内相互作用、分子間相互作用のポテンシャル関数、パラメータを検討、決定した。6T はヘリンボーン構造を組むことが単結晶 X 線構造解析で知られてい

るが、そのバルク構造がほぼ再現できるようになった。そしてそれらのポテンシャル関数、パラメータを用いて、次に、金原子が並ぶような壁面に 6T 分子群が接するような状況の計算を行った。その結果の一例を図 7 に示す。この計算は、バルク結晶構造の再現に比べると不安定であり、今後の更なる計算手法の検討が必要であるが、実験で得られた *b* 軸//金電極エッジに近い分子配列の様相が認められた。

直ちに結論することは現状では難しいが、これまでに行った計算から、計算方法の技術的問題を克服することによって、有機分子系グラフォエピタキシーの分子レベルでのメカニズム解明を、MD シミュレーションで解明できる可能性は高いと考えられる。

(5) 今後の課題

今回の研究では、主に有機半導体分子 6T を用いて有機分子系グラフォエピタキシーの解析を進めた。今後の課題ではあるが、他の有機分子でもグラフォエピタキシー現象が起こることが期待され、単結晶で高移動度をもつ有機半導体であれば、グラフォエピタキシーによって面内方位を揃えることにより、薄膜であっても高い移動度を得られることが期待できるであろう。

また本研究では、MD シミュレーションによって、有機分子系グラフォエピタキシーの分子レベルでのメカニズム解明が可能であることが示唆された。今後、この手法を更に進めることで、更に詳細なメカニズムが解明され、完全なグラフォエピタキシーを実現するために必要な条件を、実験だけでなく、理論的な側面からも予言することができるようになることが期待される。

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 6 件)

- ① 池田 進, 齊木幸一朗, 和田恭雄: グラフォエピタキシーを利用した有機半導体薄膜の配向制御. NanotechJapan Bulletin, Vol. 3, No. 3 (2010). 査読無
<https://nanonet.nims.go.jp/> (ウェブジャーナル)
- ② S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada: Control of orientation of thin films of organic semiconductors by graphoepitaxy. NanotechJapan Bulletin, Vol. 3, No. 3 (2010). 査読無
<http://nanonet.mext.go.jp/english/magazine/1011.html>
(Web journal; English version).
- ③ S. Ikeda, Y. Wada and K. Saiki, Oriented

growth of sexithiophene induced by edge of metal electrodes. Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 04DK19 (2010). 査読有

- ④ 池田 進, 和田恭雄, 稲葉克彦, 寺嶋和夫, 島田敏宏, 齊木幸一朗: 有機半導体のグラフォエピタキシー(解説). 日本結晶成長学会誌, vol.35(4) pp.243-248 (2008). 査読有
- ⑤ S. Ikeda, Y. Wada, K. Inaba, K. Terashima, T. Shimada and K. Saiki: Oriented film growth of organic semiconductor sexithiophene on artificial periodic grooves and electrical conduction properties of the films. Materials Research Society Symposium Proceedings **1059**, KK11-11 (2008). 査読有
- ⑥ S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima and T. Shimada: Graphoepitaxy of sexithiophene and orientation control by surface treatment. J. Appl. Phys. **103**, 084313 (2008). 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① Susumu Ikeda, “Two topics in organic semiconductor research: light-emitting organic field effect transistors and graphoepitaxy aiming for oriented thin film growth on amorphous substrates”. RIKEN Seminar, Riken, Wako, Saitama, Japan, February 10, 2011 (Oral).
- ② 池田 進, 和田恭雄, 齊木幸一朗 「電極エッジに起因する有機半導体薄膜の面内配向成長と FET への応用 (22pGS-15)」日本物理学会 第 65 回年次大会, 岡山大学 (岡山市), 2010 年 3 月 22 日 (口頭発表).
- ③ Susumu Ikeda, Yasuo Wada, Koichiro Saiki, “Oriented growth of sexithiophene induced by edge of metal electrodes” (Area 10: F-8-5), 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009) Sendai International Hotel, Sendai, Japan, October 9, 2009 (Oral).
- ④ 池田 進, 和田恭雄, 齊木幸一朗 「有機半導体分子のグラフォエピタキシー (R6-01)」日本鉱物科学会 2009 年年会, 北海道大学学術交流会館 (札幌市北区), 2009 年 9 月 9 日 (口頭発表).
- ⑤ Susumu Ikeda, “Graphoepitaxy of organic semiconductor: a new approach for obtaining oriented thin films applicable to organic devices”, Workshop on Electrical and Electronic Properties in Crystalline Thin Films of Small Molecules, Venture Business

Laboratory, Chiba University, Japan.
December 19, 2008 (Invited talk).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 進 (IKEDA SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構
・准教授

研究者番号：20401234

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

和田恭雄 (WADA YASUO)

東洋大学・大学院学際・融合科学研究科・
教授

研究者番号：50386736