

## 有機薄膜の構造解析

### Structure Analysis of Organic Thin-Films

加藤拓司<sup>☆</sup>、松本真二、折戸 武志、毛利 匡貴、 匂坂俊也、 鳥居昌史

株式会社リコー 先端技術研究所 材料デバイス研究室

近年、有機薄膜を利用した電子デバイスの研究が盛んに行われている。特にペンタセン<sup>1)</sup>、ポルフィリン前駆体<sup>2)</sup>などを用いることにより、アモルファスシリコンに匹敵する移動度が有機物であっても可能となり、その勢いはどんどん加速されてきている。

当初、ペンタセンを始めとする低分子有機半導体材料の移動度は  $10^{-2}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度から  $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  のオーダーまで、報告者によって様々な値が報告されていたが、その後の結晶ドメイン制御の工夫を始めとする製膜技術の発達により、近年はペンタセンを用いると  $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  のオーダーの移動度が安定してどの研究機関でも達成できるようになってきている<sup>3,4)</sup>。このように有機物を電子デバイスに利用する場合、その膜構造、ドメイン構造と電気特性が密接に関係しており、最近の報告では電気特性と X 線結晶構造解析、AFM などによるドメイン観察が合わせて報告されるようになり始めている。しかしながら、通常、実デバイスでの有機層の膜厚は数十 nm 程度と薄いため X 線結晶構造解析は単結晶により行うか、面外回折により膜厚方向の秩序性を見るのみで終わっている例が数多く見受けられる。

ところが、基板との相互作用によって変化する有機膜の結晶構造と単結晶構造は必ず一致わけではなく、単結晶構造は有機膜の結晶構造を解析する上での参考データであるべきであり、電

気特性と一番密接な関係を持つ有機膜の面内構造解析が一番重要なデータと言える。

1990 年台後半から放射光を利用した有機結晶構造解析が放射光関係の専門家だけでなく、材料、デバイス研究者にも広く利用されるようになり始め、近年においては材料、デバイス開発において放射光を利用した X 線構造解析、特に、面内回折測定がその重要性を増してきている。

さらに、結晶構造解析を行う上で見落としがちなのが結晶化度による評価である。特に面内回折においては結晶になっている部分を特に注目してしまい、結晶になっていない部分もあわせて考慮する必要がある、これらを補ってくれる測定技術として XAFS 測定が注目を浴びている。

本報告では、本研究室により開発された有機単分子膜、および、有機薄膜の構造解析を実施した内容について報告する。特に BL15 を用いた X 線面内回折測定、面外回折測定、および、BL12 を用いた軟 X 線領域の XAFS 測定により測定、解析した結果について詳細を報告する。

#### References

- 1) Phys. Rev. Lett., 97, 256603 (2006)
- 2) J. App. Phys., 100, 34502 (2006)
- 3) J. Photopolymer Science and Technology  
19(1), 41, 2006
- 4) App. Phys. Lett., 90(13), 2007

# 有機薄膜の構造解析

加藤拓司、松本真二、折戸武志、毛利匡貴、  
匂坂俊也、鳥居昌史

株式会社リコー 先端技術研究所

**RICOH**

## スケジュール

- ① 有機半導体について
- ② 放射光を利用するメリット
- ③ 測定事例について
- ④ まとめ
- ⑤ 今後への期待

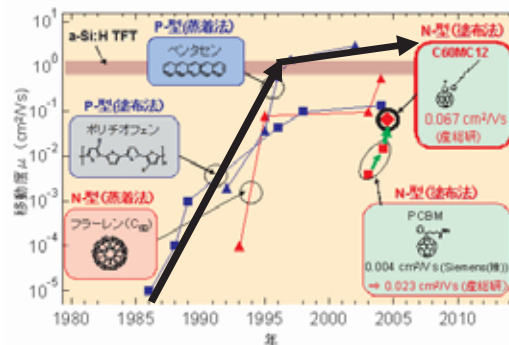
## 有機半導体について ー材料ー

半導体としての性質を示す有機物  
 有機ELではすでに応用されており、**有機薄膜トランジスタ**、  
 有機太陽電池などがさらに応用として望まれている。

代表的なP型:(低分子系)ルブレン、ペンタセンなどのアセン系  
 オリゴチオフェン系  
 フタロシアニン系  
 (高分子系)ポリチオフェン系  
 ポリフルオレン系  
 ポリフェニレンビニレン系  
 ポリアリルアミン系

盛んに研究がなされ始めてすでに20年以上経つが、未だに材料のバリエーションは限られている。

## 有機半導体について ー特性ー

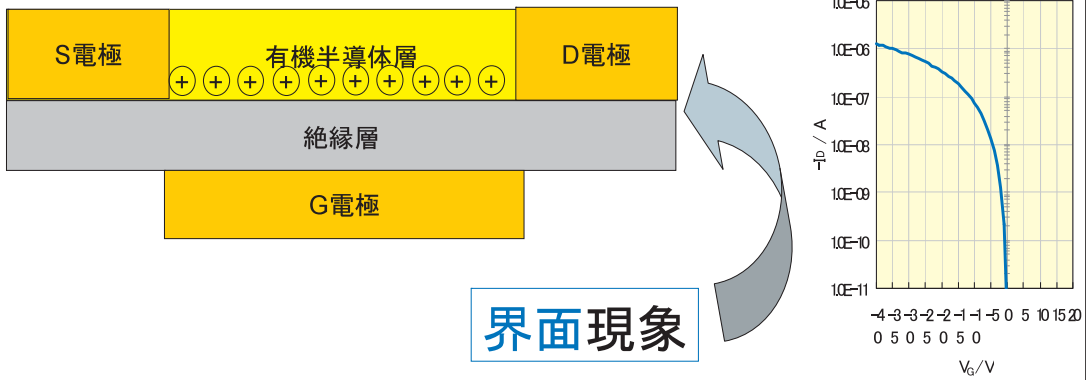


引用: [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2004/pr20041108/pr20041108.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041108/pr20041108.html)

ここしばらく移動度は頭打ちに近い。  
 材料のバリエーションが乏しい上、特性としても蒸着を使ってやっとアモルファスシリコンレベルに達したにすぎない。

- ➡ 材料開発、デバイス化技術共に大きな壁を破る必要がある
  - ➡ どこを破ればいいのか模索中
- 壁をやぶる上で必要なデータ収集のため放射光を利用

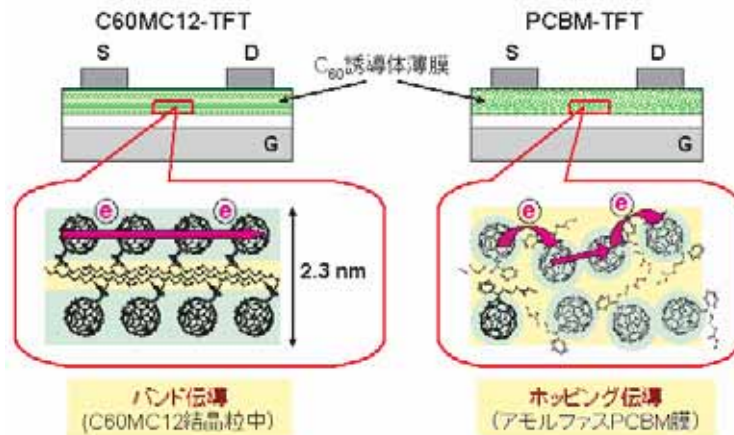
# 有機半導体について 一動作原理一



## 界面現象

界面における不純物等が材料特性を妨げる可能性がある。  
→均一な界面の作製

# 有機半導体について 一動作原理一



引用: [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2004/pr20041108/pr20041108.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041108/pr20041108.html)

## 有機半導体層の結晶構造

## 放射光を利用する理由

有機半導体は盛んに研究され始めてからすでに20年経つが、結構頭打ち感がある。  
材料自身にもまだまだ可能性がある、デバイス化技術にも工夫が必要。

と同時に、有機半導体のキーワードとしては

- 有機半導体層/絶縁層**界面**
- 有機半導体層の**結晶構造**

∴材料開発と共に「界面の構造解析」、「有機薄膜の結晶構造解析」に取り組み始めた。

しかしながら

界面:数nm、有機半導体層:数十nm

実験室系での構造解析は困難



九州シンクロトロン、SPring8などの放射光施設の利用を始めた。

**RICOH**

2008.03.11

6

## 測定事例

九州シンクロトロンでの測定

2007年度 9シフト(1シフト10時間):工事等の影響もあるが、ほぼ運転している月1利用

—すべて有料利用—



お話できない事もありますが、ご了承ください。

ご紹介する測定事例

- ①界面 —Si基板表面の単分子膜修飾
- ②結晶構造 —有機半導体膜の面内、面外回折測定

**RICOH**

2008.03.11

7

## 測定事例 — 均一な界面

### シロキサン系化合物

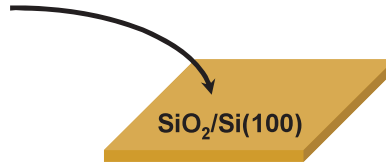
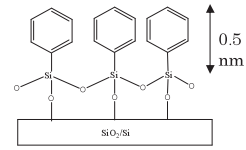
OTS (*Octadecyltrichlorosilane*)



PH (*phenyltrichlorosilane*)



PHC4 (*phenylbuchttrichlorosilane*)



製膜方法: 化学吸着法

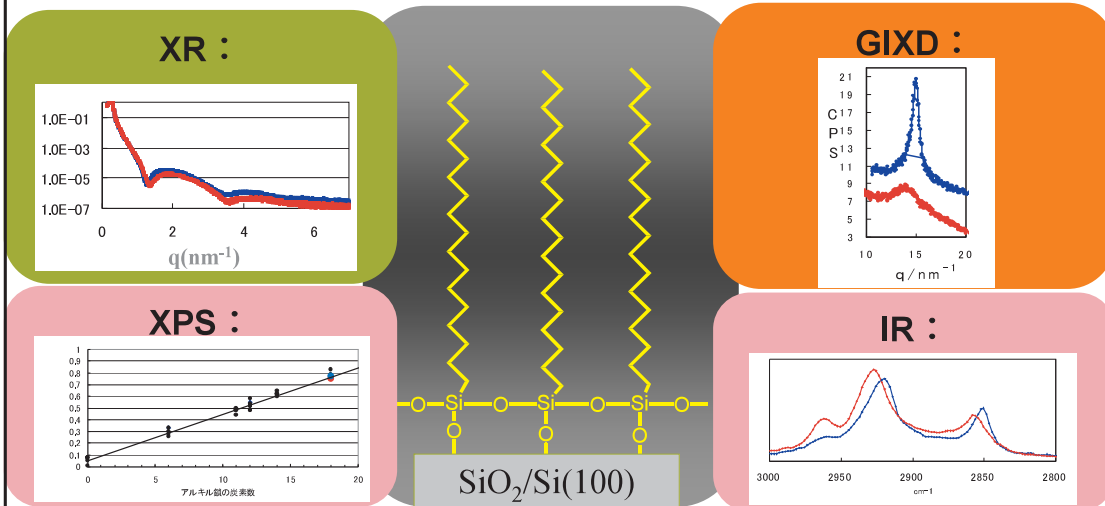


RICOH

2008.03.11

8

## 測定事例 — 均一な界面: 以前の取り組み



出展: 分子構造総合討論会2005  
(株)リコー 加藤、岩田、鳥居

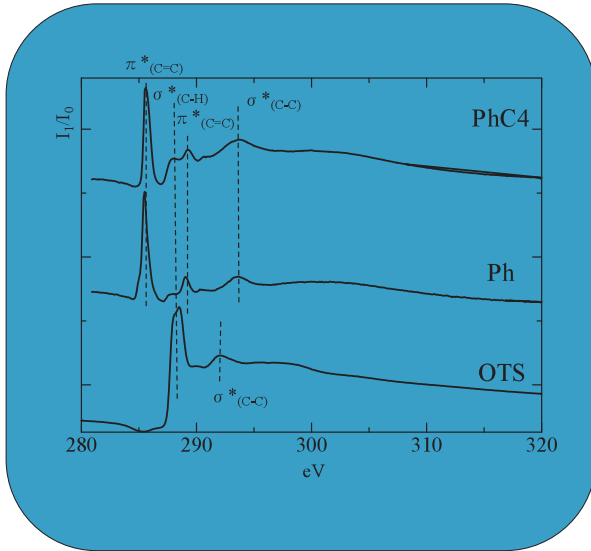
RICOH

2008.03.11

9

測定事例 — 界面

NEXAFS



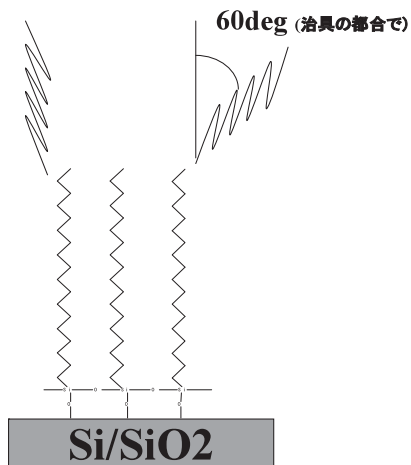
XANES測定により明瞭な吸収ピークが確認できる。

最表面における化学変化などを特定するため利用

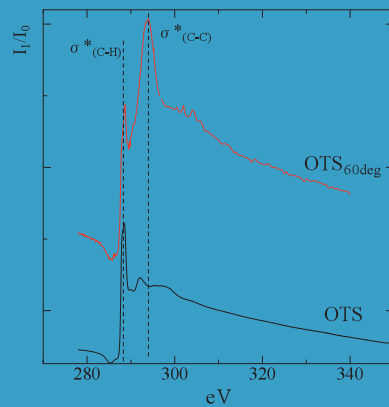
測定事例 — 界面

Normal Incident

(puseudo)Grazing Incident



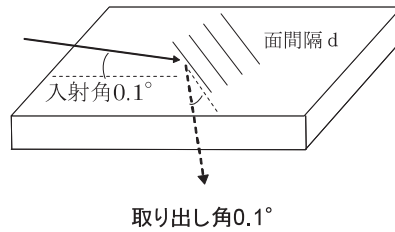
偏向による角度分解



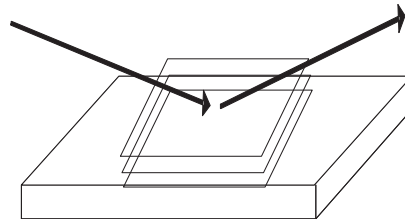
薄膜の構造解析

主に有機半導体層

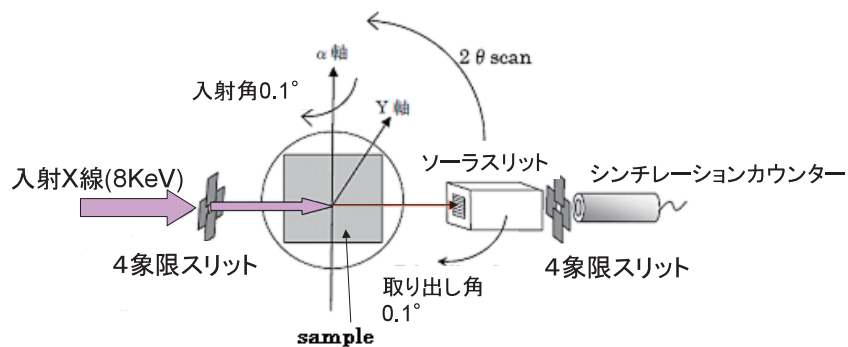
①面内回折



②面外回折

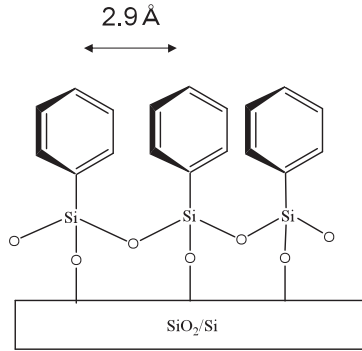


面内回折測定系

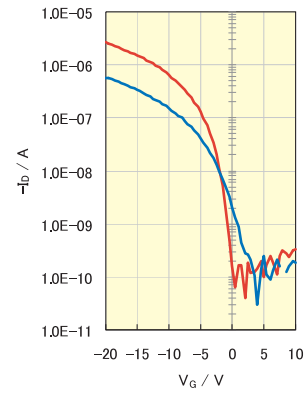
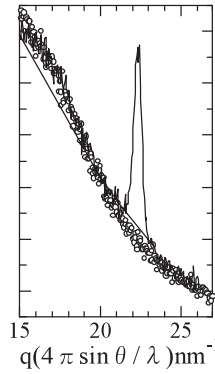




# 測定事例 — 結晶構造:これまでの取り組み



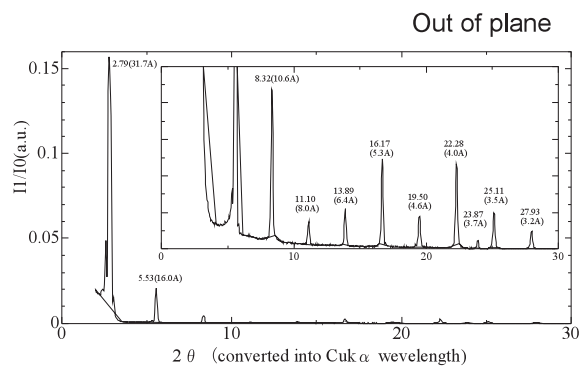
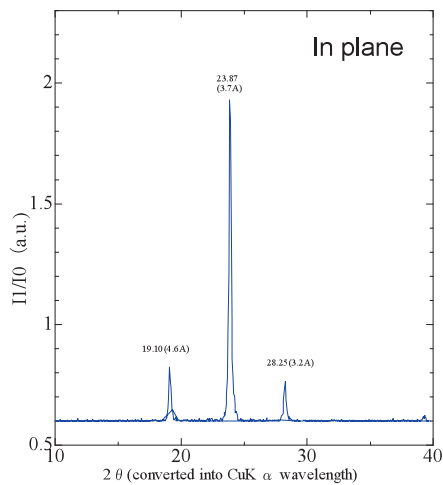
SPring8 BL13



# 測定事例 — 結晶構造

なので、数十nmは簡単

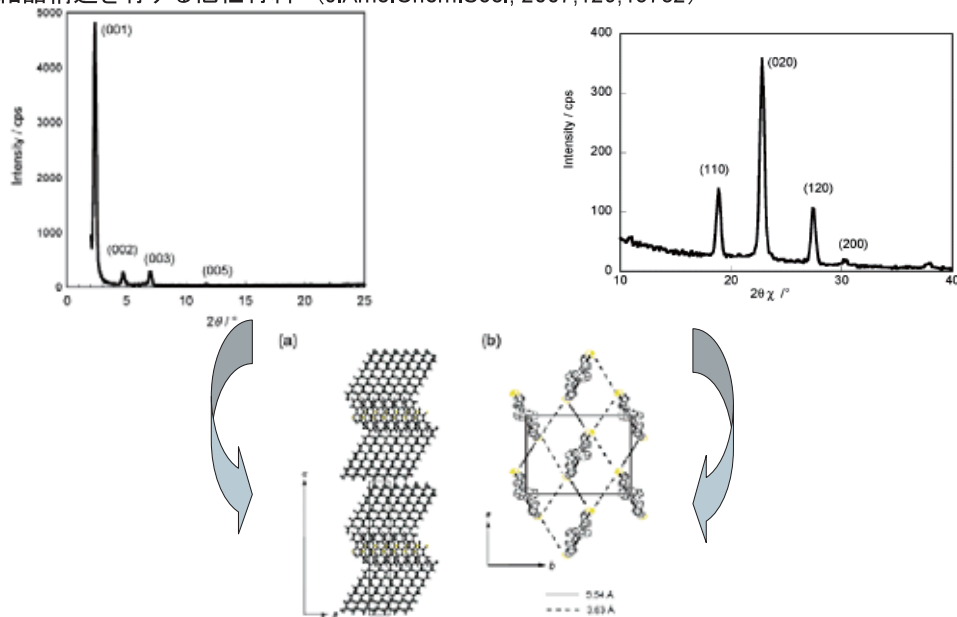
本研究室で新規合成した有機半導体膜の面内、面外回折測定結果



うちの材料で色々話すと問題があるので。。。。。

## 測定事例 — 結晶構造

類似結晶構造を有する他社材料 (J.Ame.Chem.Soc., 2007,129,15732)



RICOH

2008.03.11

16

## まとめ

有機半導体は、材料、デバイス化技術共に、超えなければいけない壁に当たっている。

有機半導体は絶縁層/有機半導体層界面でおこる現象であるため  
→均一な界面は重要

結晶構造化技術によるバンドの形成は有機半導体の飛躍的な特性向上が期待できる  
→薄膜での構造解析技術は重要

本研究室では、均一な界面の作製→評価 & 薄膜での結晶化技術→有機薄膜の構造解析をキー技術とし、九州シンクロトロンを始めとする放射光の利用によりさらなる特性の向上を目指している。

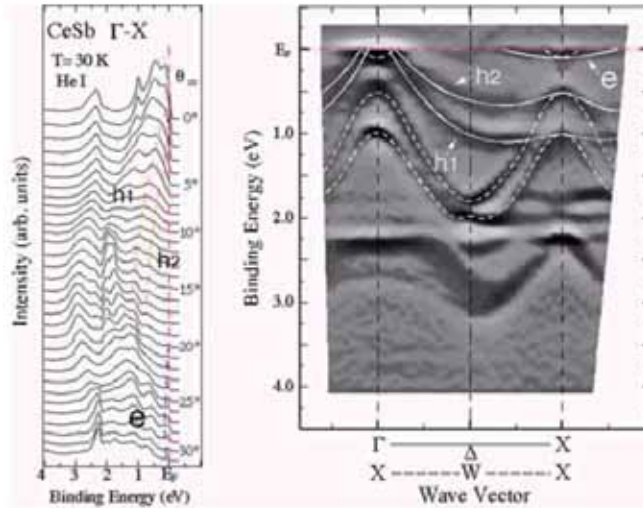
RICOH

2008.03.11

17

## 界面、結晶構造：今後へ期待していること

キレイな結晶をつくって、バンド準位ができると  
→UPSの角度分解測定により



どなたか、ご指導を！！

引用：第20回放射光学会年会