

水晶振動子マイクロバランスおよび微小角入射 2 次元 X 線回折の in-situ
同時測定による有機薄膜形成初期における構造形成過程の解析
**In-situ Analysis of Organic Thin-Film Growth by Simultaneous
Measurement of Quartz Crystal Microbalance and Grazing Incidence 2D
X-ray Diffraction**

松原 亮介^a, 尾崎 幸潤^a, 吉本 則之^b, 米澤 健^c, 久保野 敦史^a
Ryosuke Matsubara^a, Yukihiro Ozaki^a, Noriyuki Yoshimoto^b, Takeshi Yonezawa^c, Atsushi Kubono^a

^a静岡大学, ^b岩手大学, ^cケニックス株式会社
^aShizuoka University, ^bIwate University, ^cKenyx Co. Ltd.

有機半導体デバイスの性能に大きな影響を及ぼす有機半導体の薄膜構造を制御するためには、薄膜形成初期過程を詳細に評価する必要がある。本申請課題では、先行研究により存在が示唆されている、薄膜形成初期における準安定クラスターの構造を明らかにすることを最終目標とし、微小角入射 X 線回折と水晶振動子マイクロバランス法の同時測定による有機半導体薄膜形成過程の in-situ 評価を行った。実験の結果、X 線回折ピークが蒸着開始から 100 秒程度遅れて観測されることが確認された。一方、小角領域の散漫散乱強度は蒸着開始直後から立ち上がっており、先行研究で示唆された準安定状態の存在を実験的にも確認することができた。

キーワード： 有機半導体、薄膜成長初期過程、微小角入射 2 次元 X 線回折、水晶振動子マイクロバランス

背景と研究目的：

近年、「モノのインターネット (Internet of Things: IoT)」という概念が普及し始め、医療・ヘルスケア、流通・物流、農業、社会インフラなど様々な分野において基盤技術の開発が進められている。特に、IoT 時代においては毎年 1 兆個のセンサが使われる社会の実現が目標とされており (Trillion Sensors Summit より)、低コストで生産可能なセンサデバイスのニーズが高まっている。こうした背景のもと、有機半導体はフィルム上に低温で成膜が可能であることからシリコン半導体のような巨大な設備投資がいらず、また IoT で求められる少量多品種の生産にも向いているため、次世代の半導体デバイスとして広範な用途への応用が期待されている。

しかし、有機半導体は π 共役系分子が Van-der-Waals 力で弱く結合することで薄膜を形成するため、共有結合を基盤とする無機半導体に比べてデバイス性能に直結する物性値であるキャリア移動度が本質的に低く、実用化のためには結晶性薄膜を作製する必要がある。さらに、多くの有機半導体は、プロセス温度として想定される室温~100°C程度の温度範囲で複数の結晶多形が存在することが知られており、結晶多形の制御も必要とされる。そのため、センサをはじめとする各種デバイスに有機半導体を用いるためには、最適な薄膜構造を得るための作製条件を決定する必要があるが、現在は材料ごとに試行錯誤で最適な条件を探索しているのが現状であり、作製条件を最適化する手法についてはほとんど検討が行われていない。したがって、有機半導体の薄膜成長メカニズムを明らかにし、各成長素過程を決定づける物理パラメータと薄膜構造との相関を明らかにすることで、分子形状や官能基ごとに分類した作製条件最適化の指針を立てることが急務となっている。

このような背景のもと、本課題実施責任者のグループでは水晶振動子マイクロバランス (Quartz-Crystal Microbalance: QCM) 法を用いた有機薄膜形成初期過程の解析を行ってきた[1]。QCM 法は高感度かつ非破壊で薄膜形成過程をリアルタイムに評価可能な手法であり、電子線の照射に弱い有機材料であっても薄膜形成過程の解析を行うことが可能な手法である。これまでに QCM 法を用いて代表的な有機半導体であるペンタセンの薄膜形成初期過程の解析を行い、分子が基板に吸着後の不安定な状態から、準安定的な状態を経た後に安定核が形成される薄膜形成モデルを報告してきた。この準安定状態は安定核の配向に少なからず影響を与えることが予想されるため、構造の詳細を明らかにする必要がある。しかし、QCM 法で得られる情報は分子付着量のみであり、結晶構造に関する情報は得られ

ない。そこで本課題では、放射光 X 線を用いたリアルタイム 2 次元微小角入射 X 線回折 (2D Grazing Incidence X-ray Diffraction: 2D-GIXD) 測定と QCM の同時測定によるペンタセン薄膜形成初期過程の解析を試みた。

実験：

解析用の基板には水晶振動子金電極基板に絶縁膜としてポリイミド (PMDA-ODA, カプトン® と同じ構造) をスピコートしたものを用い、蒸着試料にはペンタセン (密度 1.33 g cm^{-3} , 分子鎖長約 15.6 \AA) を用いた。鏡面処理した水晶振動子金電極基板 (共振周波数 9 MHz , SEIKO EG&G 製) をアセトン中で 10 分間の超音波洗浄を 3 回行った後、30 分間 UV-O3 洗浄した。PMDA と ODA からジメチルホルムアミドを溶媒とし 3.0 wt\% の溶液を調製した。洗浄後の QCM 基板にスピコート法 (回転速度 4000 rpm , 1 分間) により PMDA-ODA 膜を成膜した。成膜した基板を $230 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したホットプレート上で 1 時間焼成した。

Fig. 1 に 2D-GIXD 測定用および QCM 測定に用いた真空蒸着装置の概略図を示す。解析用の QCM 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により 0.08 \AA/s になるように制御し、基板温度を $39 \text{ }^\circ\text{C}$ 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、その共振周波数変化から求め、時間変化を測定した。本装置を SPring-8 BL19B2 の多軸ゴニオメーターに搭載し、Be 窓を通して二次元検出器 (PILATUS3 300K, Dectris 製) によりリアルタイム 2D-GIXD 測定を行った。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。

結果および考察：

ペンタセンの分子供給中における 2D-GIXD パターンを Fig. 2 に示す。膜厚の増加に伴いペンタセン薄膜相の (00L) および、(11L) 回折が明瞭に現れる様子が見て取れる。これら回折ピークの積分強度と QCM 法によるペンタセン付着量の時間変化を Fig. 3 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、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 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 [1]、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

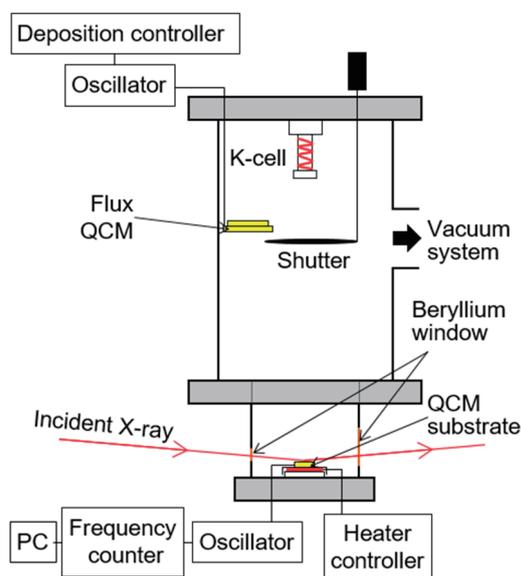


Fig. 1 2D-GIXD および QCM 同時測定装置の概略

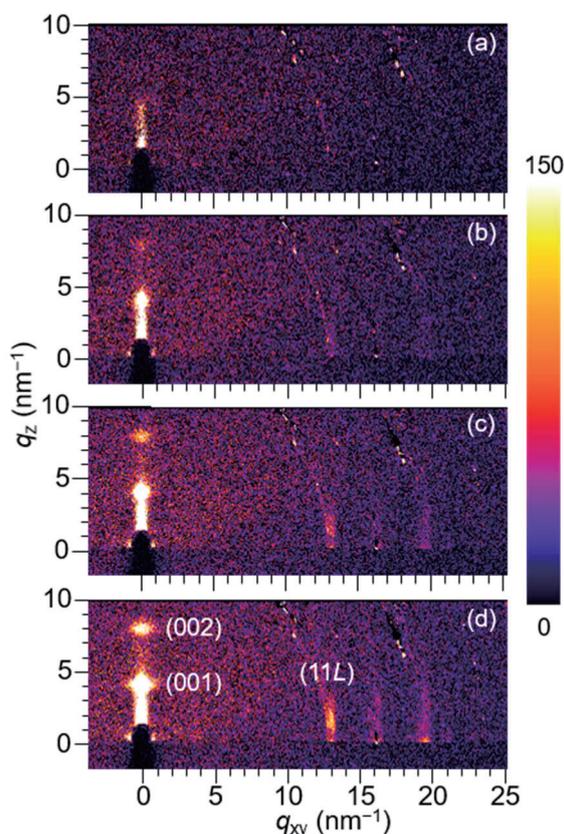


Fig. 2 PMDA-ODA 上に成長したペンタセン薄膜の成長に伴う 2D-GIXD パターンの変化. 膜厚はそれぞれ(a): 0.1 ML, (b): 0.5 ML, (c): 1.0 ML and (d): 2.0 ML.

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。また、回折ピーク強度の時間変化を直線で近似して外挿点を求めると、分子供給を開始してから約100秒程度の遅れが生じていた。これは、成長を開始してから結晶(=安定核)が生成されるまでに遅れが生じていることを意味しており、先行研究で存在が示唆された準安定状態が形成されることを示唆している。

次に q_z 方向の小角領域 ($(2\theta_{xy}, 2\theta_z) = (0^\circ, 1.4^\circ)$) 付近における散漫散乱の強度の時間変化を Fig. 4 に示す。回折ピークが現れる始める約100秒よりも明らかに早く散乱強度の立ち上がりが確認される。このことから、蒸着開始後100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。以上より、Fig. 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、結晶性のクラスター(安定核)を形成し、定常的な成長モードに移行すると考えられる。

今後の課題：

本課題では、先行研究において示唆された準安定状態の存在を X 線散乱測定により実験的に示すことができた。今後は準安定状態の詳細な構造解析に焦点を絞り、薄膜形成初期における散漫散乱強度の時間変化を追跡していきたい。そのために小角散乱用のセットアップで薄膜成長その場測定を行っていきたいと考えている。

参考文献：

[1] 松原亮介, 羽生大亮, 久保野敦史, *表面と真空*, **62** (8), 498-503 (2019).

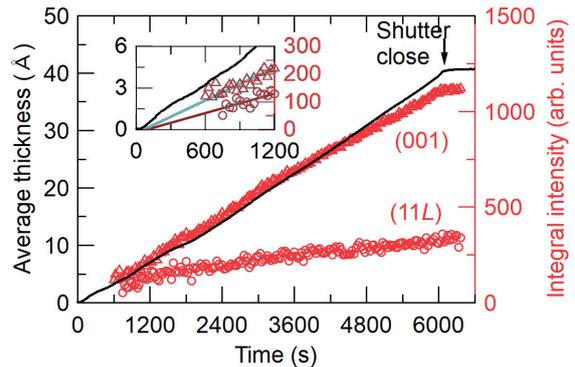


Fig. 3 ペンタセン薄膜成長中における平均膜厚および回折ピークの積分強度の時間変化.

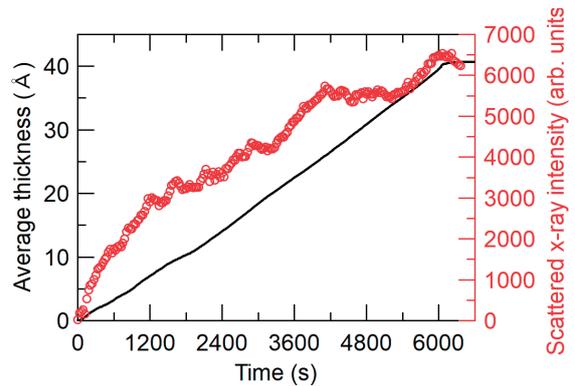


Fig. 4 ペンタセン薄膜成長中における平均膜厚および小角領域 ($(2\theta_{xy}, 2\theta_z) = (0^\circ, 1.4^\circ)$) の散漫散乱強度の時間変化.

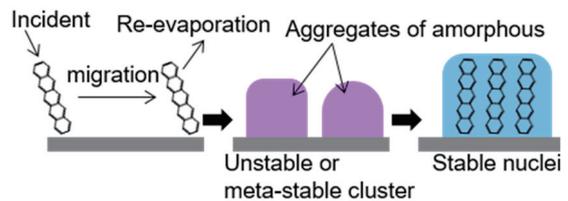


Fig. 5 ペンタセン薄膜成長初期における安定核