

微小角入射 X 線回折による高速分子線セルで成長した 有機半導体薄膜の結晶構造評価 Evaluation of Crystal Structures in Organic Thin Films Grown by High-speed Molecular-beam Cell

松原 亮介^a, 荻野 考太^b, 米澤 健^c, 中村 雅一^b
Ryosuke Matsubara^a, Kota Ogino^b, Ken Yonezawa^c, Masakazu Nakamura^b

^a静岡大学学術院工学領域, ^b奈良先端科学技術大学院大学, ^cケニックス株式会社重点産業工業
^aShizuoka University, ^bNara Institute of Science and Technology, ^cKenix Co. Ltd.

我々のグループでは、従来の真空蒸着より桁違いに速い蒸着レートでの成膜が可能な「高速分子線蒸着セル」を開発している。高速分子線条件では、るつぼの加熱による高い分子温度と高い分子フラックスにより基板上で強い非平衡状態が生じていると予想される。本研究課題では微小角入射エックス線回折により、高速分子線蒸着の成長条件が薄膜構造にどのような影響を与えるかを調査した。その結果、高速分子線条件で蒸着を行うことにより、結晶子サイズが増大することが明らかになった。

キーワード： 有機半導体、ペンタセン、高速分子線蒸着、微小角入射エックス線回折、結晶子サイズ、Williamson-Hall の方法

背景と研究目的：

有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、有機 EL 照明、有機太陽電池(OPV)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)といった有機電子デバイスは、フレキシブル、軽量かつ低温プロセスでの作製が可能といった特徴から、2000 年以降盛んに研究開発が行われている。これら有機デバイスの開発において最重要となる有機半導体活性層の成膜方法としては、デバイス製造コストを格段に低減できるのではないかと期待から、近年では印刷法などに代表される溶液プロセスの開発研究が多く行われている。ところが溶液プロセスには、大がかりな真空装置が不要であるというメリットがある一方で、極めて薄い膜や多層膜の膜厚制御ならびに平面内での異種材料の塗り分けを得意とせず、塗布行程は速いものの溶媒除去のための乾燥や結晶性を高めるための熱処理などに結果的に時間とエネルギーを必要とする場合も多い。そのため、印刷プロセスが盛んに研究され初めて 10 年以上が経過しているものの、必ずしもデバイス作製コストの劇的な低減につながっていない。

上記の背景に対し、研究代表者らは、真空蒸着プロセスが避けられてきた第一の理由である製品原価への装置コストの負荷を(1)蒸着のサイクルタイムを上げ、(2)残留ガスが多い低真空でも十分な品質の半導体薄膜を作製可能とすることで軽減可能と考え、従来の真空蒸着法より桁違いに早い成膜速度(60 Å/s 以上)の安定制御を可能とする「高速分子線セル」の開発を行ってきた[1]。高速分子線蒸着では、蒸着源の加熱による高い分子温度および高い分子フラックスによって、基板上において従来の成膜条件よりも強い非平衡状態が生じると考えられ、薄膜成長様式や構造にも変化が起こることが予想される。そこで本研究課題では、微小角入射インプレーン X 線回折(Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD)を用い、高速分子線蒸着で成膜した有機半導体薄膜の成長条件と薄膜構造および結晶性との相関について調査した。

実験：

測定用の試料として、熱酸化膜付き Si ウェハ上に、高速分子線セルを用いてペンタセンを 30 nm 成膜した。成膜条件は、(基板温度/成膜速度)の組み合わせが A(60°C, 50 Å/s)、B(30°C, 40 Å/s)、C(30°C, 10 Å/s)、D(120°C, 50 Å/s)の 4 サンプルについて評価を行った。これらは、事前に研究室で有機薄膜トランジスタを作製して評価した際に、高速分子線の効果と思われる電気物性の違いが顕著に確認されたサンプルである。

GIXD 測定は BL46XU に設置された多軸 X 線回折計 (HUBER 社製 8 軸回折計) を用いて行った。いずれの試料においても回折ピークは極めてシャープになることが予想されるため、Ge アナライザ結晶およびシンチレーションカウンタを用いて角度分解能を高めた。入射 X 線の波長は 1 Å、入射角は SiO₂ の全反射臨界角近傍の 0.12° とした。また、X 線照射による試料の酸化および空気による X 線の散乱を防ぐため、全ての測定はカプトドームで封じられた He ガス雰囲気下で行った。

結果および考察：

各成長条件で成膜したペンタセン薄膜についてインプレーン GIXD 測定を行ったところ、回折パターンピーク位置の違いは見られず、すべての薄膜について主に薄膜相の結晶が成長していることが確認された。また、各試料について Williamson-Hall の方法 (W-H 法) により不均一ひずみと結晶子サイズを評価したところ、不均一ひずみの影響はほとんどないことが確認されたため、Scherrer の式を用いて、各面方位方向にの結晶子サイズを算出した (図 1)。どの方位についても、サンプル C (30°C, 10 Å/s) のみ、他のサンプルに対して平均 10 nm 程度結晶子サイズが小さくなっている。そこで、成長条件と結晶子サイズの関係性を調べるため、成長温度および成長速度それぞれに対して結晶子サイズをプロットした (図 2)。成長温度依存性について見てみると、高速分子線条件 (図 1 における試料 A, B, D) においては結晶子サイズは成長温度にはほとんど依存しない。申請者らが過去に行った実験 [2-4] において、通常の蒸着において結晶子サイズは成長温度の影響をほとんど受けないことが明らかになっている。今回の結果も過去の結果と同様となっており、高速分子線条件においても、成長温度は結晶子サイズに影響を与えないことが確認された。一方、蒸着レート依存性を見てみると、蒸着レートが速いほど結晶子サイズが大きくなる傾向が確認された。このような変化は通常の蒸着レートの範囲では確認されておらず、高速分子線蒸着により桁違いに速いレートで蒸着したことによる影響であると考えられる。

今後は高速分子線蒸着によって結晶子サイズが増大するメカニズムの解明、および薄膜構造と電気物性との関係についても明らかにしていきたい。

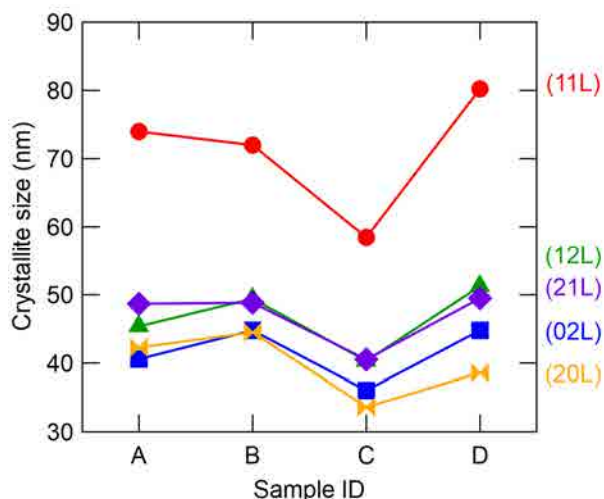


図 1. 各サンプルの結晶子サイズ算出結果

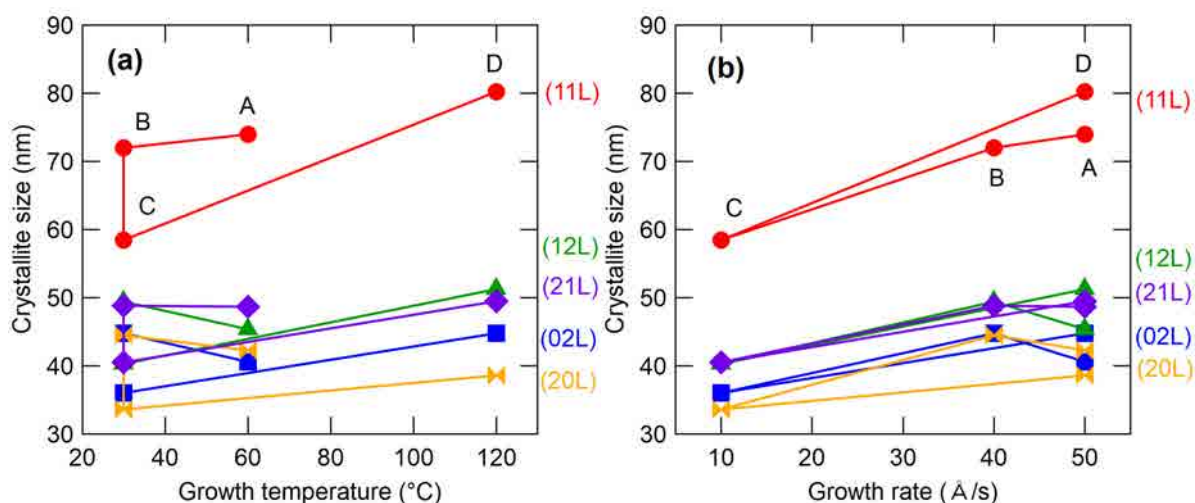


図 2. 結晶子サイズと (a) 成長速度、および (b) 成長速度の関係。

図中の (11L) プロットに付したアルファベットは試料 ID に対応

参考文献：

- [1] 松原亮介 他: 蒸着セル、薄膜作製装置および薄膜作製方法, 特願 2015-039709, (2015.2.28 奈良先端科学技術大学院大学出願), 特開 2016-160481.
- [2] 中村雅一 他、平成 23 年度 重点産業利用課題報告書(2008A), 2008A1813.
- [3] 中村雅一 他、平成 24 年度 重点産業利用課題報告書(2009A), 2009A1827.
- [4] R. Matsubara et al., *Org. Electron.* **12** (1), 195-201 (2011).