2019/11/7

SPring-8次世代先端デバイス研究会(第7回) @AP品川 京急第2ビル

高速分子線蒸着による 有機半導体薄膜の作製と構造評価

静岡大学 学術院工学領域 電子物質科学系列

松原 亮介







No.15K13954

Shizuoka University

有機デバイス研究ではウェットプロセスが主流?

🛑 大面積なデバイスをなるべく低コストに作製するねらい

■ <u>ダブルショットインクジェット法(Minemawari et al., Nature (2011))</u>.



〇有機TFTとしては最高性能
 X 液/液界面形成のための材料選択性
 X パターニングによる濡れ領域の制御が必要
 X 多層積層デバイスの作製

<u>塗布変換型材料による多層積層デバイスの作製</u>



ウェットプロセスも、実用化に向けて多くの課題を残している



とはいえ、現在ほとんどの有機EL製品が<u>真空蒸着法</u>によって作られている





とはいえ、現在ほとんどの有機EL製品が<u>真空蒸着法</u>によって作られている

	薄膜の 結晶性	材料の 選択性	多層積層 プロセス	膜の均一性	デバイス 作製時間
ウェットプロセス	0	Δ	Δ	Δ	Δ
真空蒸着法	0	Δ	0	0	X

(i) 大きく開口したセル構造

▶ 原料粉末の温度が均一にならない.



✓ 蒸着レートの制御が難しい
 ✓ 突沸の可能性

安定に制御可能な蒸着レートは数 Å/s.

✓ レートを安定させる間の
 原料ロスが大きい

(ii) 準閉鎖型のセル構造

▶ 小さな開口部が点蒸発源としてふるまう









従来型セルを用いた場合のOTFT活性層成膜時間の概算



新規開発した高速分子線セルの構造

<u>高速分子線セル</u> <u>High-Velocity Molecular-Beam cell (HVMB-cell)</u>

開口部にキャピラリを有する準閉鎖型構造



▶ キャピラリ内の急激な一次元圧力勾配により高密度な (高速分子線※)が発生

※ 圧力勾配によって分子が加速されることで生じる、高い運動エネルギーを 持った分子からなる分子線

分子線の放出角度分布の測定方法

高速分子線セルの成膜条件を最適化するために分子線の角度分 布を測定



放出角度分布の解析方法



分子線の放出分布のキャピラリ径および成膜速度依存性



- ▶ 蒸着源-基板間距離14 cmにおいて最大約85 Å/sという高速 な蒸着レートを達成
- ▶ キャピラリ径0.25 mm、蒸着レート"5Å/s"のときに極め てシャープな蒸発角度分布







・キャピラリ内壁と分子の衝突が 支配的



mid ・キャピラリ内:中間流

・1次元的な圧力勾配により分子が 加速される

キャピラリ出口近傍における

分子同士の衝突が支配的



8008



高速分子線セルによるOTFT活性層作製時間



高速分子線蒸着で製膜した薄膜のAFM高さ像



成長速度と核密度、キャリア移動度の関係



低真空での高速成膜によるOTFTの移動度評価

10-3 Pa台の真空度でOTFT活性層を成膜

- 真空排気:7分
 → 通常90分
 蒸着: 1分
 → 通常5分
 で成膜完了
- 同装置、同材料で従来型の蒸着 (約1.5時間)を行った場合と 性能に大差なし
- UV-vis、IR、XRD的に差は無い







キャリア輸送制限要因と結晶構造の関係



$$\mu \propto l \mu_{\rm g} \exp\left(-\frac{\phi_{\rm b}}{k_{\rm B}T}\right)$$

成長条件により変化するパラメータ ✓ µg:グレイン内キャリア移動度 ✓ l: グレインサイズ

✓ φ_b: グレイン境界障壁高さ

R. Matsubara et al., Org. Electron. 12, 195 (2011).





2D-GIXDによる薄膜構造の確認



回折ピーク半値幅の解析

ポイントディテクタを使用して測定した回折ピークの半値幅 から結晶子サイズ、不均一ひずみを算出



アナライザ結晶による超高角度分解能の実現

数十 nm以上と予想される結晶子サイズを求めるため、装置系による ピークの広がりを考慮する必要がある。

▶ アナライザ結晶を使って装置関数を極めてシャープに



GIXDパターンを解析する際には、Voigt関数を用い、Gauss成分を装置関数 に固定した上で、Lorentz成分をパラメータとしてフィッティング.



不均一ひずみの影響は確認されなかったため、 Scherrerの式より結晶子サイズを見積もった @SPring-8, BL46XU (2016B1883, 2018A1777)



結晶子サイズは成膜速度によらず約50 nmで一定

高速蒸着レートは膜構造、結晶子サイズのいずれにも影響しない

まとめ

■ 高速分子線セルの開発



- ✔ 従来のおよそ3分の2の時間で成膜が可能
- ✓ その後の技術開発により、現在は5分の1まで 時間短縮

本研究成果は研究開発用コンポーネント としてKenix株式会社より市販化

■ 作製した薄膜の結晶構造評価

- ✓ 薄膜構造・結晶子サイズともに高速成膜の 影響はない
- ✓ 高い分子フラックスにより、分子脱離によるグレイン境界部の 高抵抗化が抑制されている可能性

有機材料用高速分子蒸着源

有機材料などの昇単性材料を、高速かつ高精度に真空蒸着制御できる蒸着源です。 奈良先端科学技術大学院大学 教授 中村唯一先生ご指導の下、奈良先端科学技術大学院大学支援財団 新産業創出支援事業の助成を受けて商品化致しました。

概要・特徴

有機蒸着源・導入フランジ及びフレキシブルサセプタ・蒸着電源より構成されています。 有機蒸着源は、熱伝導効性と蒸着安定性を考慮した特殊構造のルツボと、ルツボを高精度 加熱温度剤酸する加熱機構を備えています。

ルツボは、俠角分布分子線が得られる構造となっており、高い蒸着速度と材料利用効率が得られます。 また、シャッター付きICF規格フランジマウント構造でフレキシブルサセブタ機構により、 既存の蒸着装置の任意位置に設置でき、基板を狙ったボイント蒸着が可能です。

構成・仕様

