

微小角入射エックス線回折による高速分子線蒸着で作製した
有機半導体薄膜の結晶構造評価
：結晶構造・キャリア移動度に対する高流束化の影響
**Evaluation of Crystal Structures in Organic Thin Films Grown by
High-speed Molecular-beam Cell: Impact of High Flux on Crystal
Structures and Carrier Mobility**

松原 亮介^a, 信長 賢輝^b, 松本 拓也^b, 関本 祐紀^b, 米澤 健^c, 中村雅一^b
Ryosuke Matsubara^a, Masaki Nobunaga^b, Takuya Matsumoto^b, Yuki Sekimoto^b, Ken Yonezawa^c,
Masakazu Nakamura^b

^a静岡大学工学部電子物質科学科, ^b奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科,
^cケニックス株式会社

^aShizuoka University, ^bNara Institute of Science and Technology, ^cKenix Co. Ltd.

真空蒸着法による有機半導体薄膜作製において、基板に入射する分子フラックスが結晶構造およびキャリア移動度に与える影響を調べるため、様々なフラックス条件で作製したペンタセン多結晶薄膜について、微小角入射エックス線回折により基板面内方向の結晶子サイズおよび歪みを評価した。実験の結果、結晶子サイズ、ひずみのいずれも作製条件にはほとんど依存せず、フラックスは結晶構造に影響を与えないことが明らかになった。

キーワード： 有機半導体薄膜、高速分子線蒸着、微小角入射エックス線回折、Williamson-Hallプロット、結晶子サイズ

背景と研究目的：

近年、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、溶液による印刷プロセスによって有機半導体薄膜を形成する方法が研究されている。このような溶液プロセスには、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、塗布工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てはじめて10年以上が経過しているものの、必ずしもデバイスコストの劇的な低減につながっていない。

上記の背景に対して、本研究グループでは、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、さらに、(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することを目指している。(1)によって製品当たりの装置コストを低減し、さらに(2)によって装置コストそのものが低減されると期待される。これまでに、従来の真空蒸着法より桁違いに早い成膜速度を実現することで真空蒸着法のデメリットを解消することを目的とし、図1(c)のような「高速分子線セル」を開発した[1]。高速分子線セルは、準閉鎖構造となる高熱伝導性リザーバーと加熱されたキャピラリーを有し、方向性を持った高密度分子線によって従来より桁違いに速い蒸着レートの安定制御が可能となる。

図2に、セル温度によってリザーバー内圧力を三段階に変え、さらにセル-基板間距離を三段階に変化させることで基板に到達する分子流束を変えて成長させたペンタセン薄膜の電界効果キ

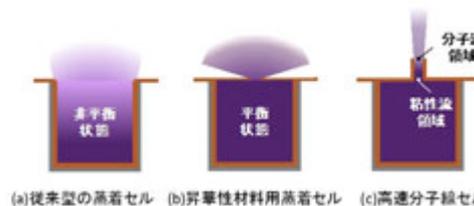


図1. 本研究グループで開発している高速分子線セルの概略. (a)従来型の開口るつぼ、(b)開口径を制限したるつぼ(クヌーセンセルと同様の構造)、(c)高速分子線セル。

キャリア移動度を示す。成長速度が増加するにしたがってキャリア移動度がいったん低下するが、20 Å/s 前後から再び上昇に転ずる傾向が見られる。この原因は、高速分子線が運ぶ熱流束が増加することによって、膜の表面温度が上昇することが主要因であると推測されるが、興味深いことに移動度が上昇する領域においても原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)観察において結晶ドメインサイズの増大は認められなかった。

有機半導体薄膜において AFM で形態的に観察される結晶ドメインは、さらに小さな結晶子のモザイク構造であり、キャリア移動度はドメインサイズと結晶子サイズのいずれによっても変化することが知られている[2]。したがって上記の結果は、高速分子線の運ぶ熱流束が、結晶子サイズの増大に寄与していることを示唆している。そこで本申請課題では、微小角入射インプレーン X 線回折(インプレーン GIXD)によって高速分子線が運ぶ熱流束が結晶子サイズに与える影響を明らかにすることを目的とする。

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膜厚 30 nm のペンタセンを成膜した。分子フラックスの影響を調べるため、蒸発源から放出される分子フラックスだけでなく、基板 - 蒸発源間距離も変えることで、成膜速度が 1 Å/s から最大 42 Å/s までの薄膜を作製した(表 1 に測定したサンプルの作製条件を記す)。

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ンドームで封じられた He ガス雰囲気下で行った。

図 3 に本測定系でダイレクトビームをスキャンした際のパターンを示す。ピークを Gauss 関数でフィッティングすることにより装置系によるピークの広がり求めた結果、0.003° と見積もられた。回折ピークの解析には Gauss 関数と Lorentz 関数のコンボリューションである Voigt 関数を用いた。Gauss 関数の半値幅を上述の装置関数に固定し、Lorentz 関数の半値幅をパラメータとしてフィッティングすることで回折ピーク半値幅を決定した。

表 1. 測定したサンプルの番号と作製条件

Sample	セル-基板間距離 (mm)	分子フラックス (Å/s)
1	70	0.78
2		0.98
3		1.87
4	80	4.41
5		10.2
6		10.8
7	100	14.5
8		27.4
9		41.6

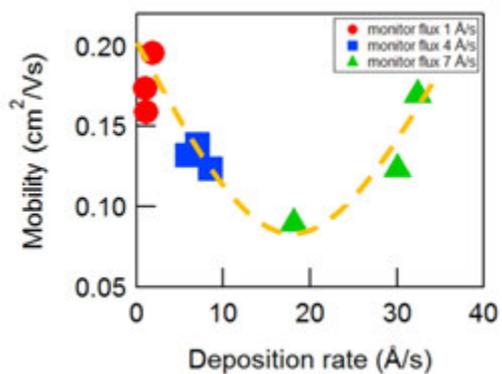


図 2. 高速分子線セルを用いて作製したペンタセン多結晶薄膜のキャリア移動度とフラックスの関係

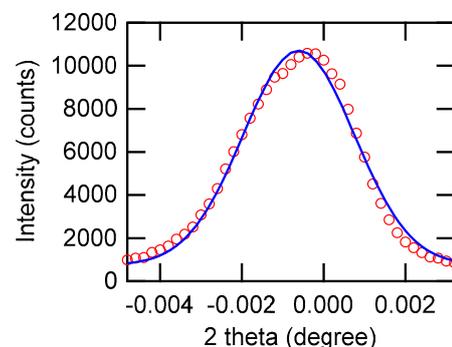


図 3. 本実験における装置系によるピークの広がり。

結果および考察：

図 4 にフラックスを変化させて成長したペンタセン薄膜の GIXD 測定の結果を示す。回折パターンに大きな変化は見られず、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。いずれのピーク半値幅も、装置系のピークの広がりより十分に広く、結晶子サイズと歪みの影響を正しく反映していると判断される。

続いてそれぞれのピークについて Williamson-Hall の方法により不均一ひずみと結晶子サイズを評価した。いずれの試料においても不均一ひずみの影響がないことが確認されたため、結晶子サイズは Scherrer の式を用いて算出した。なお、Scherrer 定数は 0.95 とした。多少のばらつきはあるものの、すべての試料において結晶子サイズは 40~60 nm と見積もられた (図 5)。過去の実施課題から、通常条件 (るつぼ開口径 13 mm、分子フラックス 1 Å/s) で作製したペンタセン薄膜においても同程度の結晶子サイズが見積もられており [3, 4]、今回の結果から、分子フラックスは結晶子サイズに影響を与えないことが明らかになった。

ペンタセン多結晶膜におけるキャリア移動度は結晶ドメインサイズ、結晶子サイズ、結晶ドメイン境界におけるポテンシャル障壁の高さで決まることが知られている。本実験に先立つ予備実験および今回の実験結果より、分子フラックスの増大は結晶子サイズには影響せず、結晶ドメインサイズはむしろ減少する傾向にある。したがって、分子フラックス増大によって移動度が向上したのは、ドメイン境界のポテンシャル障壁が低下したことによるものと考えられる。

参考文献：

- [1] 松原 亮介、寺岡 拓麻、小島 広孝、中村 雅一：第 62 回応用物理学会春季学術講演会、講演番号 13a-P13-1、予稿集 p.11-381.
- [2] R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirose, and M. Nakamura: *Org. Electron.* **12** (1), 195-201 (2011.1).
- [3] 松原 亮介 ほか、SPRING-8 産業利用課題、課題番号 2010A1874.
- [4] 松原 亮介 ほか、SPRING-8 産業利用課題、課題番号 2012B1443.

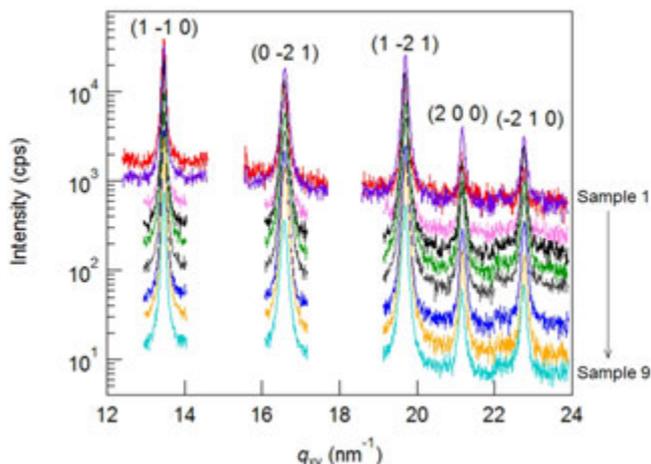


図 4. 高速分子線で作製したペンタセン薄膜の GIXD パターン。

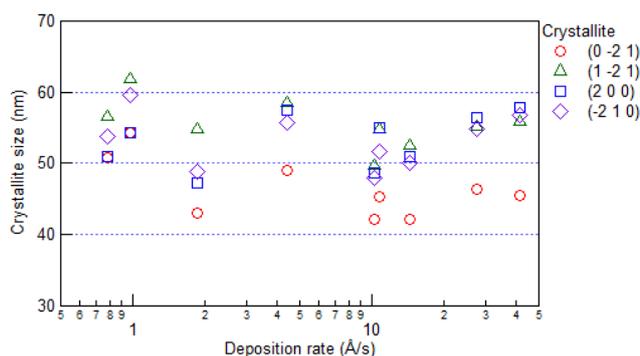


図 5. 回折ピーク半値幅から見積もった結晶子サイズと分子フラックスの関係。