

## すれすれ入射 X 線回折による有機半導体超薄膜の成長初期過程の構造解明 Structural study on initial stage of crystal growth of ultra-thin organic semiconducting films

吉本 則之<sup>a</sup>, 渡辺 剛<sup>a</sup>, 安部 俊輔<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>  
Noriyuki Yoshimoto<sup>a</sup>, Takeshi Watanabe<sup>a</sup>, Shunsuke Abe<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 岩手大学工学部, <sup>b</sup> (財)高輝度光科学研究センター,  
<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Iwate University, <sup>b</sup>JASRI

有機トランジスタの特性を向上させるために、有機半導体薄膜の形成初期過程の構造を調査することは非常に重要である。我々はこれまで面内のすれすれ入射 X 線回折(Grazing incidence X-ray diffraction: GIXD)により平均膜厚 1 ML(Mono layers)以下の超薄膜の構造評価を行ってきた。この中で、オリゴチオフェンにおいて、1 層目と 2 層目以降で分子間の異なるパッキングを見いだした。今回は、作製した試料を大気暴露することなく 2D-GIXD (2 Dimensional-GIXD)測定できる真空セルを作製し、BL19B2 の FUBER 社製多軸回折計に設置し真空一貫環境で有機半導体超薄膜の 2D-GIXD 測定を行った。

キーワード： 有機半導体、超薄膜、2D-GIXD

### 背景と研究目的：

近年、有機半導体材料を活性層とする有機トランジスタの研究が盛んに行われている。将来の有機トランジスタの実用化にあたり、移動度などの素子特性の向上とともに安定性、再現性の確立が求められている。有機電界効果トランジスタにおいて、電荷キャリアは絶縁膜近傍の有機半導体の数分子層を流れることから、絶縁膜上の有機半導体膜の構造は、素子の特性と安定性に対して非常に重要な役割を担っている。真空蒸着膜の場合、基板上での核形成頻度とその後の成長様式によって組織構造が決定され、様々な特性をもつ多結晶性の薄膜が形成となる。したがって、核形成過程を含む薄膜形成初期過程を綿密に調査することは、有機半導体蒸着膜の特性を制御するために重要である。われわれは、これまで、様々な有機半導体蒸着膜について、面内 GIXD により平均膜厚 1ML 以下の超薄膜の構造評価を行ってきた[1-3]。その中で、オリゴチオフェンの一種である DH-DS2T では、1 層目と 2 層目以降で分子間のパッキングが異なることを見いだした。また、ペンタセンでは、初期から 3 次元的にアイランド成長し、2~3ML の厚みを持つアイランドの構造はより厚い膜のものと同じであることを明らかにするとともに、膜厚の増加にともなう多形転移の詳細を観察した。最近では、2 次元検出器を用いた 2D-GIXD 測定により、サブモノレーヤの 3 次元構造や、ペンタセンの多形転移の詳細を解明に取り組んできた。この中で、特に初期から 3 次元成長する系において、試料作製から計測までの間の大気暴露や経時変化の影響が懸念される事例が見つかっている。今回は、大気暴露することなく作製した試料を 2D-GIXD 測定できる真空セルを作製し、SPring-8 の BL19B2 の HUBER 社製多軸回折計に設置し真空一貫プロセスで有機半導体サブモノレーヤ超薄膜の 2D-GIXD 測定をできることを確認した。

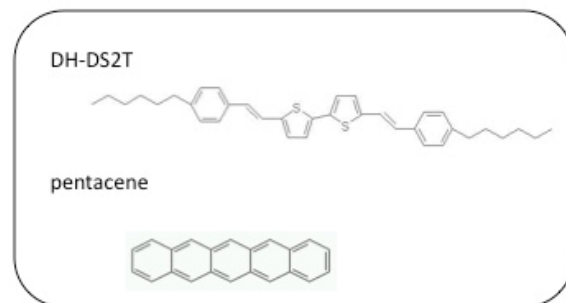


図 1. 実験に用いた有機半導体試料。

### 実験：

試料には代表的な有機半導体であるペンタセンとオリゴチオフェンの一種である DH-DS2T を用いた。基板にはシリコンウェハを用い、真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa で真空蒸着を行った。図 1 に実験に用

いた有機半導体の分子構造を示す。成膜は蒸着速度 0.01 nm/sec で行った。超薄膜のモルフォロジーの評価には AFM(Atomic force microscope; SII Co., S-Image) を用い、室温、大気中で表面の観察を行った。2D-GIXD の測定は、SPRING-8, BL19B2 において HUBER 社製多軸回折計にフotonカンウンティング型 2 次元検出器(PILATUS)を設置し、X 線エネルギー 12.39 keV で計測した。有機半導体薄膜試料は小型真空容器中で作製され、大気中に暴露されること無く X 線回折測定を行った。

### 結果および考察：

図 2 に AFM で観察したペンタセン蒸着膜の初期層のモルフォロジーを示す。平均膜厚は 2 nm であり、分子の長さが約 1.5 nm であることから、平均して 1 ML 程度に相当する量の分子が吸着している。ペンタセン分子はアイランド状に成長し、分子は基板面に対して長軸を立てる配向をしている。最も高いアイランドは 10 ML 程度であり、被覆率は 37%であった。ペンタセンは代表的な有機半導体であり、薄膜トランジスタにおいて高い移動度特性を示すことからデバイス応用に期待が寄せられている。結晶多形として主に「薄膜相」と「バルク相」と呼ばれる 2 種類の結晶相が存在することが知られており、真空蒸着膜では、主として薄膜相が出現し、膜厚の増加とともにバルク相が支配的となることが知られていた[1]。図 3 は、真空一貫セルで計測したペンタセンの蒸着初期(膜厚 5 nm)と膜厚 20 nm の時の 2D-GIXD パターンである。初期膜では、散乱ベクトルの大きさ  $q$  の小さい方から順に薄膜相の 110, 020, 120 として指数付けすることが可能な回折斑点が観測された。膜厚 20 nm では、バルク相特有の回折点が見えている。両者の回折点の間にリング状のつながりが見られることから、両者の間にエピタキシャルな方位関係がある可能性が示された。今回は、オリゴチオフェン系の有機半導体材料の薄膜についても実験を行い、層成長に伴う回折斑点の強度振動が観測されるなど、今回作製した真空セルで 2D-GIXD 測定が十分に実行できることが確認された。

### 今後の課題：

今回、真空一貫プロセスで有機半導体蒸着膜の成長初期過程を 2D-GIXD で観測することが可能となった。今後リアルタイム計測を目指して、成膜装置を改良する予定である。リアルタイム計測では、上記有機半導体材料の薄膜形成機構の解明を目指し、成膜速度を制御しながら、形成初期過程の詳細の観測を行う。さらに、基板温度や基板表面処理の薄膜形成に及ぼす効果を明らかにするために、基板温度の制御機能を付加するなど、成膜装置を改良する必要がある。

### 参考文献：

- [1] T. Kakudate, N. Yoshimoto, Y. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 081903.
- [2] N. Yoshimoto, *et al.*, *Cryst. Res. Technol.* **42**, (2007)1228.
- [3] N. Yoshimoto, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **83** (2007) 012026.

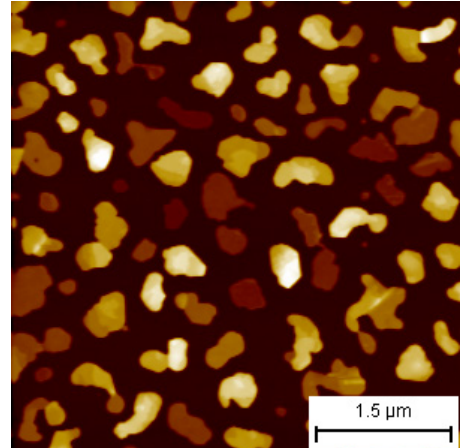


図 2. ペンタセン蒸着初期膜（平均膜厚 2nm）の AFM 像。

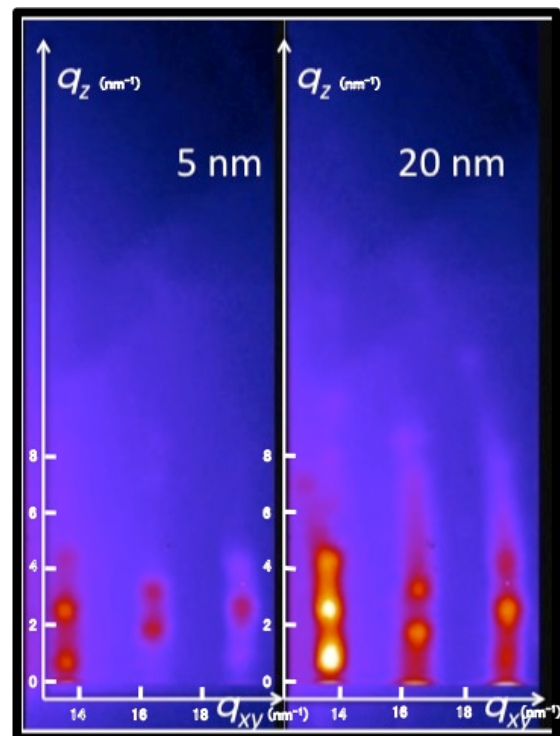


図 3. 真空一貫プロセスで観測されたペンタセン蒸着膜の 2D-GIXD パターン。平均膜厚 5 nm と 20 nm の薄膜で観測した。