

すれすれ入射 X 線回折による有機半導体蒸着膜の成長初期過程の
リアルタイム観察
**Real-time observation of initial stage of crystal growth of ultra-thin organic
semiconducting films by 2-dimensional X-ray diffraction**

吉本 則之^a, 渡辺 剛^a, 安部 俊輔^a, 田村 浩平^a, 小金澤 智之^b, 廣沢 一郎^b
Noriyuki Yoshimoto^a, Takeshi Watanabe^a, Shunsuke Abe^a, Kohei Tamura^a,
Tomoyuki Koganezawa^b, Ichiro Hirozawa^b

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

有機電子デバイスの特性を制御するために、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 1ML (Mono layer) 以下の超薄膜を含む有機半導体薄膜の構造評価を行ってきた。最近では、光子計数型 2 次元検出器 (PILATUS) を用いた有機半導体超薄膜の 2 次元回折 (2D-GIXD: 2 Dimensional-GIXD) の撮影にも成功している。今回は、BL19B2 の多軸回折計に搭載可能な小型の真空蒸着装置を作製し、有機半導体の真空蒸着を行いながら、2D-GIXD のリアルタイム計測を行った。

キーワード： 有機半導体、真空蒸着膜、2D-GIXD、*in-situ*、リアルタイム観察

背景と研究目的：

近年、有機トランジスタや有機太陽電池など、有機半導体を用いた電子デバイスの研究が盛んに行われている。将来の有機デバイスの実用化にあたり、キャリア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。特に、有機電界効果トランジスタにおいては、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される。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、GIXD により平均膜厚 1ML 以下の超薄膜を含む有機半導体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、初期層と以降の層で分子間のパッキングが異なる可能性が示唆された。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、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の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 2D-GIXD 測定をしながら真空蒸着により成膜できる装置を作製し、SPring-8, BL19B2 の多軸回折計に設置し、真空一貫プロセスで有機半導体蒸着膜の形成初期過程の 2D-GIXD 測定をリアルタイムでその場観察した。

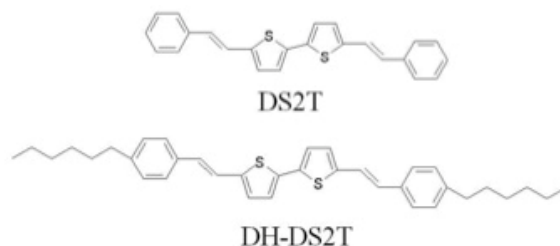


図 1. 実験に用いた有機半導体試料

実験：

試料には代表的な有機半導体の一種であるジスチリルオリゴチオフェン DS2T とその誘導体 DH-DS2T を用いた。図 1 にこれらの分子構造を示す。これらの化合物は分子構造の違いによって薄膜形成機構が異なることがすでに知られている。基板には酸化膜を表面に有するシリコンウェハを用い、真空度 5×10^{-5} Pa で真空蒸着を行った。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。この AFM 像を用いて水晶振動子で測定した蒸着膜の膜厚を校正した。2D-GIXD の測定は、SPring-8, BL19B2 において Huber 社製多軸回折計に光子計数型 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。試料と検出器を固定したまま 1 枚 30 秒の露光を約 150 回行った。

結果および考察：

図 2 (a)、(b) に DS2T と DH-DS2T の薄膜形成過程の 2D-GIXD パターンを示す。平均膜厚はそれぞれ上から 1 nm、10 nm、50 nm、150 nm である。図の縦軸と横軸はそれぞれ z 軸と xy 軸方向の散乱ベクトルの大きさ Q である。DS2T では、11L、02L、12L と指数付けされる明瞭なスポット状の回折パターンが観察された。一方、DH-DS2T では 11L、02L、12L に対応する反射が Q_z 方向にストリーク状に伸びたパターンとして観察された。このことは、DS2T にアルキル基を導入したことによって、薄膜形成機構が島状成長から層状成長へ変化したことに対応していると考えられる。また、DH-DS2T のピーク位置を詳細に解析したところ、膜厚の増加に伴うピーク位置のシフトが確認され、基板界面付近と数 ML 以降では分子間の間隔が異なることが確認された。さらに、作製した薄膜を大気にさらすことにより構造が変化することも確認された。

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 で観測することに成功した。このことにより、有機半導体薄膜の成長様式の違いを 2D-GIXD でその場観察することができた。また、分子構造の違いが薄膜の成長様式に影響を与え、さらに、層状成長する場合には、基板との界面付近で物質本来の結晶構造とは異なる構造が実現することを明らかにした。今後これらの現象の一般性を解明することを目指し、基板温度や基板表面処理等の成膜条件が薄膜形成に及ぼす効果や、異なる有機半導体を用いた研究を行う必要がある。ために、基板温度の制御機能を付加するなど、成膜装置の改良を行う。

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.

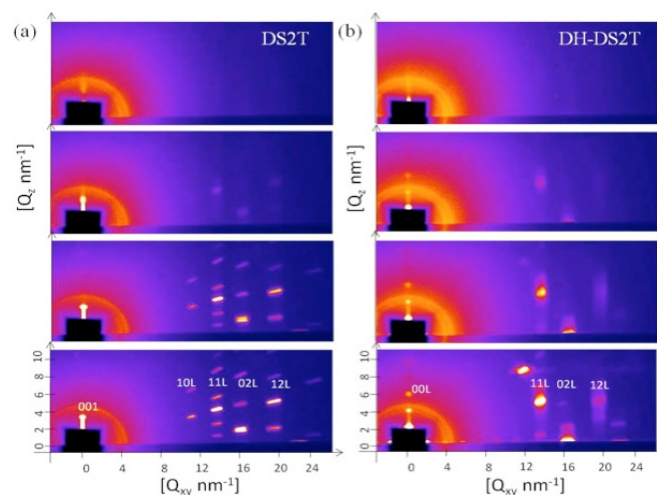


図 2. リアルタイム観測されたオリゴチオフェン蒸着膜の 2D-GIXD パターン. (a) DS2T、(b) DH-DS2T