

微小角入射 X 線回折による有機多結晶膜の面内結晶構造評価：蒸着分子線温度の影響

Evaluation of Crystal Structures in Organic Polycrystalline Films: Influence of Kinetic Energy of Molecular Beam

松原 亮介, 寺岡 拓麻, 鈴木 諒, 羽田 正雄, 中村 雅一

Ryosuke Matsubara, Takuma Teraoka, Ryo Suzuki, Masao Hada, Masakazu Nakamura

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology

有機多結晶薄膜の移動度向上のためには、見かけの結晶粒のみならず、結晶子サイズを増大させることが必要不可欠である。本研究では、超高分解の微小角入射 X 線回折により有機膜蒸着時の入射分子線温度および分子フラックスが面内結晶構造に与える影響を評価した。その結果、分子線温度を上げることにより、最大約 6% の結晶子サイズの増大が確認された。また、分子フラックスの上昇に対しては、結晶子サイズは小さくなる傾向があることが示された。

キーワード： 有機多結晶薄膜、微小角入射面内 X 線回折、Williamson-Hall の方法、分子線温度、分子フラックス、結晶子サイズ、不均一歪み

背景と研究目的：

近年、有機半導体を活性層に用いた薄膜トランジスタ(Organic Thin-Film Transistor: OTFT)の研究が盛んに行われている。成膜後に数百度で加熱処理をする必要がある低温ポリシリコンや、大がかりな真空装置が必要な IGZO に代表される酸化物半導体に対して、室温付近の温度でも良質な結晶性薄膜を作製可能であるため、超極薄フィルム上などにデバイスを作製することが可能であり、人間の身体に違和感なく取り付けられるセンサなどの用途に用いられることが期待されている。OTFT の実用化のためには電界効果移動度の向上が必要とされているが、OTFT においてもアモルファスより多結晶、多結晶より単結晶の方が高い移動度が得られることはよく知られており、近年では、単結晶を容易に作製可能なウェットプロセスにより有機半導体層を成膜する方法が広く用いられている[1, 2]。しかし、OTFT で要求される高結晶性材料を、空間的に均質な薄膜にすることは極めて困難である。したがって、我々は、均質な高結晶性薄膜を再現性良く形成する方法としては依然として真空蒸着法に利があると考えている。

我々はこれまでに、真空蒸着法で成膜した有機多結晶膜のキャリア輸送制限要因について詳細に評価してきた。その中で、原子間力顕微鏡で判別可能な見かけの結晶粒の内部にも微小な HOMO バンド端プロファイルのゆらぎが生じており、数マイクロメートルオーダーの結晶粒からなる多結晶薄膜の場合その影響が無視できないこと[3, 4]や、従来単結晶と考えられてきた結晶粒が、数十ナノメートルサイズの微細な結晶子からなるモザイク構造となっており、HOMO バンド端ゆらぎが、結晶子境界において格子のコヒーレンシーが破れることによって生じていること[5]などを明らかにしてきた。したがって、結晶子サイズを増大させることにより真空蒸着で作製した OTFT の移動度の飛躍的な向上が期待される。しかしながら、これまでに基板温度を高くすることや、絶縁膜の表面組成を変化させるといった方法で結晶子サイズを増大することを試みてきたが、これらの方法では見かけの結晶粒が増大するのみで、結晶子サイズは増大しないことが分かっている[6, 7]。

そこで本研究課題では、蒸着中に基板に入射する分子線温度を変化させることによる結晶子サイズへの影響を評価する。ペンタセン成長初期における結晶島は図 1 の AFM 像に見られるように、フラクタル的な外形となるが、その外形に特徴的な最小曲率半径

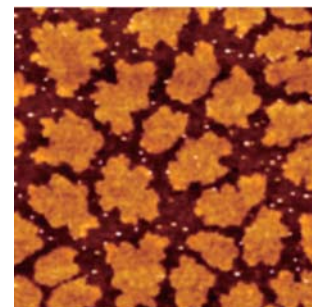


図 1. ペンタセン薄膜成長初期における結晶島の AFM 高さ像(1×1 μm²)

も 20 nm 程度であり、結晶子半径と等しい。このことから、40 nm 程度の結晶クラスター(図 1 中にもまばらに見えている)単位で基板上を拡散して結晶核に取り込まれることでモザイク結晶が形成されるという仮説を考えている。この効果への基板温度の影響は未知であるが、十分に分子線温度を上げることで基板上での分子の過飽和度を小さくすると、臨界半径が十分に大きくなることによってクラスター単位での拡散より不安定なクラスターの分子再脱離による消滅が勝るようになり、モザイク結晶化が抑制されるものと期待される。

実験：

測定用の試料として、200 nm の熱酸化膜付きシリコンウェハをヘキサメチルジシラザン(Hexamethyldisilazane: HMDS)により化学修飾した後に、真空蒸着法によりペンタセンを 30 nm 成膜したものを複数持参した。ペンタセン成長時の基板温度は室温(23°C)とし、ペンタセンの分子線温度は、るつぼ温度により制御した。るつぼ温度を上げることで分子フラックス(蒸着レート)も上がってしまうため、るつぼに開口径 1 mm、深さ 3 mm のキャピラリーを取り付けることで分子フラックスの上昇を抑制した。また、同じ開口径のるつぼを用いた場合の分子フラックスの影響についても同時に評価した。分子フラックスは、今回用いたキャピラリー付きのるつぼにより制御可能な範囲で変化させた。表 1 に今回作製した試料の概要をまとめる。分子線温度の影響については試料 1 と 2 を、分子フラックスの影響については試料 2~5 を比較した。

表 1. 本課題で測定した試料の作製条件

試料 No.	キャピラリーの有無	平均蒸着レート(A/sec) (分子フラックス)
1	無	1.0
2	有	1.0
3	有	4.0
4	有	9.0
5	有	18

GIXD 測定は BL46XU に設置された多軸回折計(HUBER 製 8 軸回折計)とシンチレーションカウンタを用いて行った。これまでの SPring-8 での課題からペンタセン蒸着膜の回折ピーク半値幅は非常にシャープになることが明らかになっているため[6, 7]、ゲルマニウムアナライザ結晶を用いて角度分解能を高めた。エックス線のエネルギーはゲルマニウムの K 吸収端より小さい 10 keV とし、入射角は SiO₂ の全反射臨界角に合わせて 0.15° とした。また、エックス線照射による試料の酸化およびエックス線の空気による散乱を抑えるため、全ての測定はカプトドームで封じられたヘリウム雰囲気下で行った。

図 2 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。ピークをガウス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をもとめた結果、0.0041° 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。

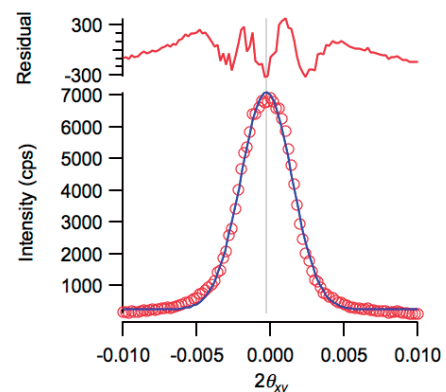


図 2. ダイレクトビームのスキャンより決定した装置関数

結果および考察：

全ての試料について GIXD 測定を行った結果を図 3 に示す。いずれの GIXD パターンにおいても、thin-film phase と呼ばれる 30 nm 程度の膜厚のペンタセン薄膜で特徴的に見られる結晶相に由来する回折ピークが主に観測された[8]。したがって、今回測定した試料の作製条件の範囲内では、分子線温度、分子フラックスのどちらを変化させても結晶相に影響がないことが確認された。また、フィッティングの結果、全ての回折ピークは図 2 から決定した装置関数よりも十分広いことが確認された。Williamson-Hall の方法[9]によって結晶子サイズと不均一歪みを評価したところ、

全ての試料において不均一歪みの影響は無視してよいことが分かった。平均結晶子サイズはオーダーで変わるほどの大きな変化は見られず約30~50 nm程度であったが、分子線温度および分子フラックスの変化に対して優位な変化が確認されたので、以下に考察する。

図4は同じ分子フラックスで分子線温度のみを変化させた試料のXRDパターンを比較したものである。わずかではあるが、分子線温度が高い方が、回折ピーク半値幅が狭くなるという結果が得られた。平均結晶子サイズを比較したところ、全ての回折面方位についておよそ3~6%の増大が確認された。冒頭でも述べたとおり、我々は結晶子サイズ決定要因の可能性の1つとして、数十nm程度のクラスターが基板上を拡散して結晶核に取り込まれることでモザイク結晶が形成されるという仮説を考えている。本課題では、平均結晶子サイズに数%程度の増大しか見られなかったが、分子線温度が上がったことにより比較的小さなクラスターが結晶核に取り込まれる前に消滅することで平均結晶子サイズが増大したと考えられ、我々の仮説を支持する結果であると考えている。

次に分子フラックスを変化させた際のGIXDパターンの変化について考察する。図5はそれぞれの回折ピークについて、蒸着速度に対する回折ピーク半値幅をプロットしたものである。今回の実験では、るつぼのキャピラリ形状は同じであることから、フラックスが高いほど分子線温度も高くなり、半値幅が狭くなることが予想される。しかし、実験結果からはフラックスを高めるほど回折ピーク半値幅が広がっていくという傾向が確認される。分子線温度を上げることによるモザイク結晶化抑制の効果よりも、分子フラックスが高くなったことによる結晶核形成頻度上昇の効果が勝ったため、クラスターが結晶核に取り込まれる確率が高くなり、結晶子サイズが減少したものと推測される。

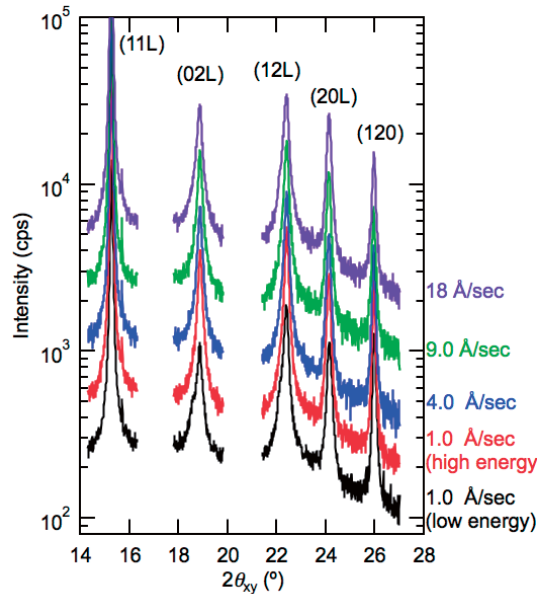


図3. 測定した試料のGIXD測定結果

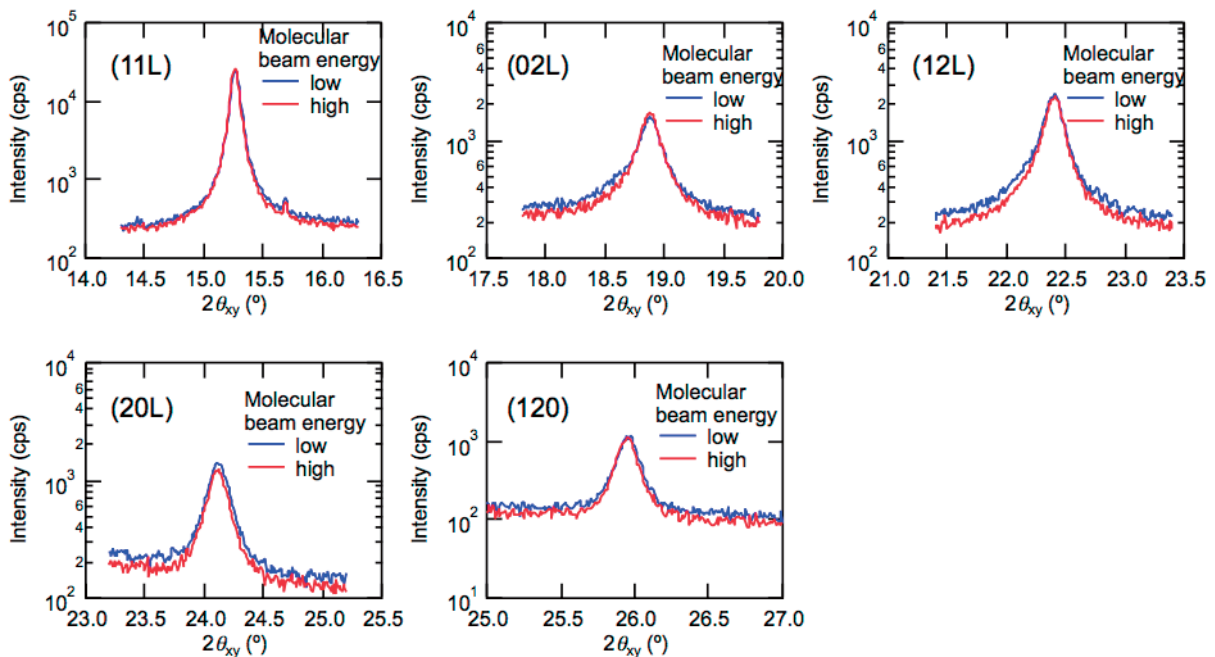


図4. 分子線温度を変化させた際のGIXDパターンの比較

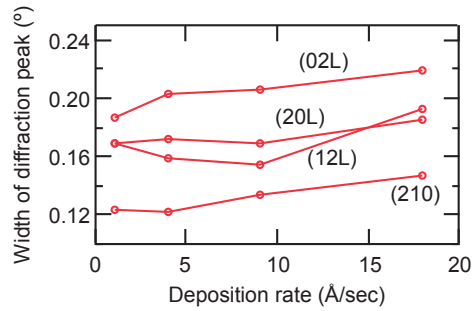


図 5. 回折ピーク半値幅の分子フラックス依存性

今後の課題：

本課題では、ペンタセン蒸着膜の結晶構造に対する分子線温度および分子フラックスの影響を評価した。その結果、3~6%という小さい変化ではあるものの、分子線温度を上げることによって結晶子サイズが増大することが明らかになった。また、分子線温度の上昇に伴う分子フラックスの上昇によって結晶子サイズが小さくなりやすいことも明らかになった。

分子線温度の結晶子サイズへの影響をさらに詳細に評価するためには、分子フラックスを抑えた上で、さらに高い分子線温度を実現することが必要である。今後、るつぼに取り付けるキャピラリー形状を改良(開口径を小さく、深さを深く)し、分子線温度をさらに高めた試料について同様の測定を行うことで、結晶子サイズ増大に関する更なる知見を得ることができると考えられる。

参考文献：

- [1] J. Soeda et al., *Appl. Phys. Express*, **6**, 076503 (2013).
- [2] H. Minemawari et al., *Nature*, **475**, 364 (2011).
- [3] N. Ohashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 162105 (2007).
- [4] R. Matsubara et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 242198 (2008).
- [5] R. Matsubara et al., *Org. Electron.*, **12**, 195-201 (2011).
- [6] 松原亮介 他、平成 20 年度 重点産業利用課題報告書(2008A), pp. 100-107, 2008A1813.
- [7] 松原亮介 他、平成 21 年度 重点産業利用課題報告書(2009A), pp. 110-113, 2009A1827.
- [8] I. P. M. Bouchoms et al., *Synth. Met.*, **104**, 175 (1999).
- [9] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953).