

令和元年6月19日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14106

研究課題名(和文) 水晶振動子マイクロバランス法による有機半導体薄膜成長初期過程の定量解析

研究課題名(英文) Analysis of initial stage in thin film growth of organic semiconductors by using quartz crystal microbalance

研究代表者

松原 亮介 (Matsubara, Ryosuke)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：60611530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機半導体薄膜の成長初期過程を明らかにすることを目的として、水晶振動子マイクロバランスを用いた分子付着量測定系の構築と薄膜成長のin-situ評価を行った。代表的な有機半導体であるペンタセンについて、薄膜成長初期における分子付着量の時間変化を測定したところ、入射分子フラックス一定の条件にも関わらず、成長開始直後に階段状の付着挙動の変化が見られた。この結果は、吸着直後の不安定な状態から準安定的な状態を経由して安定核が形成されると考えることによって矛盾なく説明されることが分かった。また、このモデルによる解析から、各過程における活性化エネルギーを見積もることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は水晶振動子マイクロバランス法を有機半導体の薄膜成長評価に応用することで、これまで解析が困難であった核形成過程の解析に成功した。薄膜成長において核形成過程は、薄膜の配向や結晶粒密度といった薄膜構造を決定する最も重要な過程であり、その解析を可能にした本研究の意義は大きい。また、核形成過程の解析が可能になることにより、薄膜構造制御のための指針を得ることが可能になることから、これまでトライアンドエラーで行われてきた有機半導体薄膜の成長条件最適化に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research was to elucidate the elementary processes in the initial stage of the thin film growth of organic semiconductors by means of the quartz crystal microbalance (QCM). We developed an in-situ QCM measurement system and measured time evolutions of adsorption amount of pentacene molecules in the initial stage of the thin film growth. In various growth conditions, adsorption characteristics showed the stepwise behavior even though the incident molecular flux was maintained at constant rate. This result was well-explained by a nucleation process considering unstable, meta-stable, and stable states. By analyzing the experimental results with this model, we successfully estimated activation energies in each states, which are crucial factors for the thin film growth.

研究分野：有機薄膜成長

キーワード：有機薄膜成長 有機半導体 水晶振動子マイクロバランス 核形成過程 準安定状態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、共役系有機分子が弱い相互作用である Van-der-Waals 力で凝集することによる結晶成長の自由度の高さを特徴とする。例えば真空蒸着で成膜した有機薄膜は、成長条件によって分子が基板に対して垂直に配向する場合と平行に配向する場合があり、配向によって異なる電子、光機能が発現する。また、格子のミスマッチが大きくてもエピタキシャル成長する基板 / 有機分子の組み合わせが多数報告されており、単結晶ヘテロエピタキシャル構造作製の自由度が高い。こうした特徴を活かすことで、新奇デバイスの創出が期待されることから、結晶のサイズ・位置・方位・分子配向といった有機薄膜の構造を自在に制御する方法の確立が求められている。

そのためには、薄膜成長初期における各素過程を評価し、核形成機構ならびに配向機構を明らかにする必要がある。特に基板上での分子吸着や表面拡散といった安定核が形成されるまでの素過程は、その後の薄膜成長様式を決定することから極めて重要である。したがって、有機薄膜構造形成過程の理解と制御のためには、吸着・拡散エネルギーといった核形成に直結する物理パラメータの定量的解析が必須である。しかしながら、有機半導体薄膜の成長過程をその場観測可能な評価法が限られていることから、本研究開始の時点で有機半導体薄膜の成長過程に関する報告は少なかった。特に、吸着や拡散といった安定核形成までの素過程に関する実験的研究は研究代表者が調べた限りでは報告がなかった。

2. 研究の目的

薄膜成長その場観測の代表的な手法として、金属や化合物半導体の薄膜成長では電子顕微鏡や電子線回折が用いられてきた。しかしながら、有機薄膜の多くは高エネルギーの電子線を照射することによって容易に膜が破壊されてしまうため、薄膜状態で構造が安定なごく一部の材料にしか適用できないという問題があった。そこで本研究では、薄膜成長初期過程の新規評価法として水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を提案した。QCM 法は水晶振動子に付着した物質の質量を、極めて高感度、かつ非破壊で検出する手法である。QCM 法により有機半導体薄膜成長初期における分子吸着量の時間変化を定量的に解析することで、薄膜形成過程を明らかにすること目的とした。

3. 研究の方法

(1) 有機半導体用 QCM 測定系の構築

本研究開始に先立って行っていた長鎖分子の QCM 測定では、蒸着源を一定温度に制御することで入射分子フラックスを制御していたが、有機半導体では同様の方法だとフラックスが一定に制御できないことが分かっていた。多くの有機半導体材料は真空中で昇華性であり、熱伝導率が低く、粉末状態である。そのため、蒸着源温度を一定に制御しても材料全体が均一な温度とならないためにフラックスが不安定になってしまうと考えられた。そこで、本研究では装置の改造から着手した。具体的には、付着挙動を測定するための水晶振動子に加えて、蒸着源と基板の間にフラックスモニタ用の水晶振動子を増設し (Fig. 1) 蒸着源温度にフィードバックをかけながらフラックスを制御するように装置を改良した。さらに基板温度の制御系を改良することで、基板温度を 0.1 以下の精度で制御できるようにした。これにより 0.1 Å/min 以下という極めて低い入射分子フラックスの制御が可能となった。

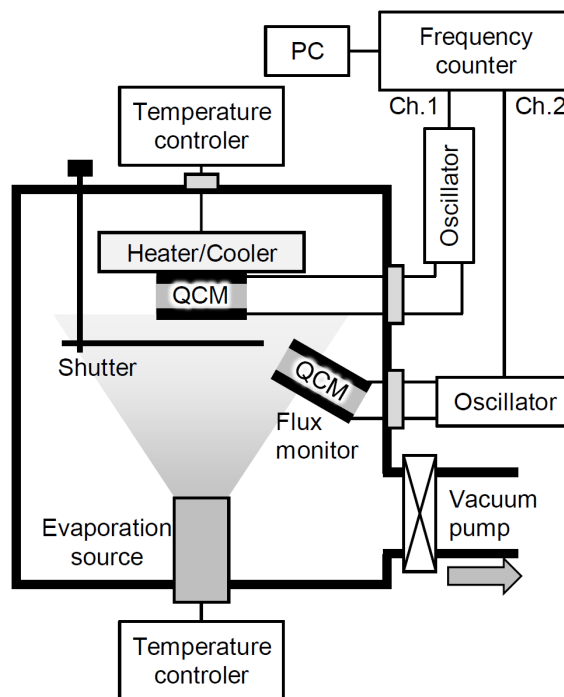


Fig.1 Schematic of QCM measurement.

(2) QCM 法によるペンタセン薄膜成長過程の in-situ 解析

薄膜形成過程評価用の基板には、表面を鏡面研磨した金電極付き水晶振動子基板 (共振周波数 5 MHz) に、絶縁膜としてピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-オキシジアニリン (ODA) から合成されるポリイミドであるポリ (4,4'-オキシジフェニレンピロメリットイミド) (PMDA-ODA) を成膜したものをを用いた。ポリイミドを成膜したのは、鏡面研磨された基板表面に研磨の際に生じたと思われる細かな傷が確認されたことからこれを平滑化するためと、有機薄膜トランジスタでは絶縁膜上での薄膜成長が重要となるためである。基板作製方法として

は、水晶振動子基板を有機溶媒中での超音波洗浄および UV/O₃ 処理により清浄化した後に、PMDA-ODA の前駆体溶液をスピンコート法により成膜し、その後ホットプレート上で 1 時間焼成を行うことでポリイミド薄膜を得た。

ペンタセンは昇華精製グレードの市販品をそのまま使用し、圧力 5.0×10^{-4} Pa 以下の真空中で蒸着した。蒸着時の基板への入射分子頻度は膜厚換算で $0.2 \text{ \AA}/\text{min}$ に制御し、基板温度を 52, 56, 59 °C とし、質量膜厚換算で 2 分子層程度の膜厚 (約 3.2 nm) を目標に蒸着を行った。

4. 研究成果

Fig. 2(a)に QCM で測定されたペンタセンの付着量時間変化の基板温度依存性を示す。ペンタセンの密度は薄膜相の格子定数から算出した値 $1.36 \text{ g}/\text{cm}^3$ を用いて膜厚換算した。基板温度 56 °C と 59 °C については、付着速度が入射分子頻度より非常に遅かったため、付着速度が一定になったことが確認されたところで測定を止めている。いずれの基板温度においても、分子供給開始直後の短時間を除いて、ほぼ一定の速度で分子が付着している。これは、ペンタセンが安定核を形成し、分子を捕獲・成長していく定常成長のモードであると考えられる。このときの付着速度は基板温度が高くなるほど入射分子頻度よりも小さくなっている。これは、基板温度が高いほど分子の脱離速度が大きくなるためである。一方、縦の破線で示した分子供給停止後には分子の脱離が見られないことから、一度安定核に取り込まれたペンタセン分子は脱離しないことが示唆される。

次に蒸着初期の付着挙動について考察する。Fig. 2(b)~(d)に、各基板温度における分子供給開始から定常成長に至るまでの付着挙動を示す。全ての条件において、(i) 蒸着開始から徐々に付着速度が低下し、(ii) その後しばらくは一定の付着速度で成長した後、(iii) 付着速度が再度立ち上がり定常成長になる、という 3 段階の挙動が確認された。このような薄膜成長初期の階段状の付着挙動は、最も単純な長鎖有機分子であるパラフィンにおいても観察されており、基板上に分子が付着してから誘導時間を経て安定核が形成される過程に対応していると考えられている。また、誘導時間の間は、基板上に物理吸着した分子が 2 次元気体を形成していると考えられている。しかし、単純な物理吸着の場合、2 次元気体が形成されると入射分子頻度と脱離頻度が等しくなることで付着量変化がゼロになるのに対して、本実験結果においては(ii)の領域において付着量が直線的に増加している。このことから、分子が再蒸発しにくい準安定的な状態が存在しており、2 次元気体から準安定的な状態を経て安定核が形成されていることが示唆される。そこで、以下の仮定のもとに、準安定状態を考慮した薄膜形成モデル (Fig. 3) を考えた。

(仮定 1) 基板上には分子が蒸発できる不安定状態 (2 次元気体) の分子と、再蒸発できない準安定状態の分子が存在する。

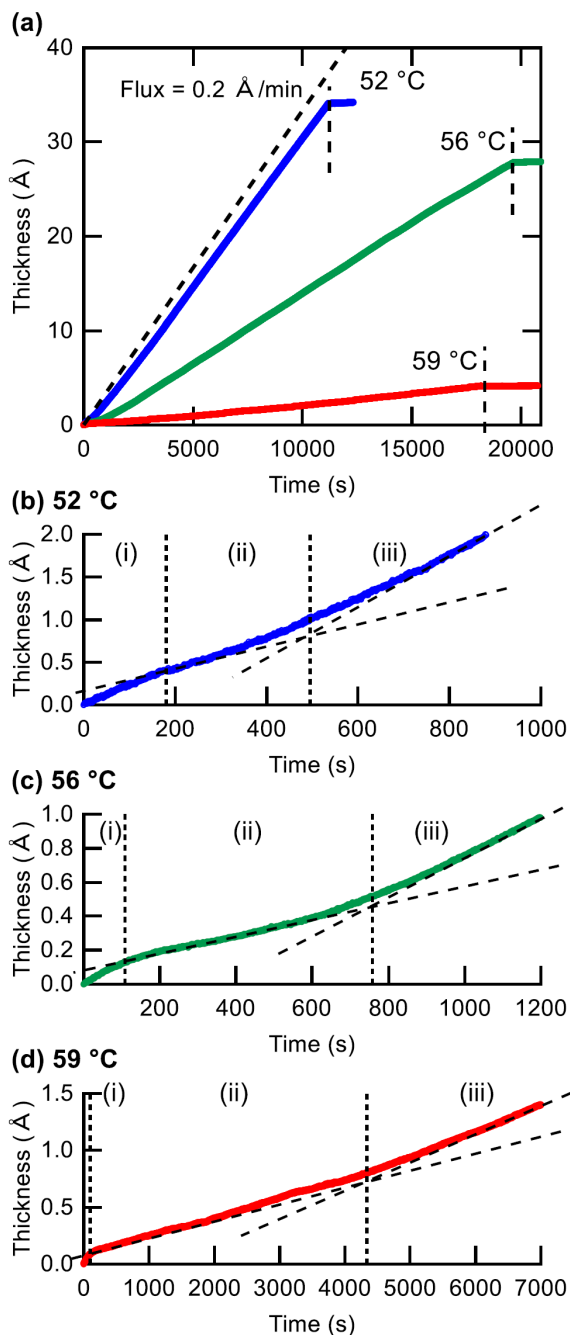


Fig.2 Time evolution of adsorption amount measured by QCM. (a) Full-scale profiles for all measurements. Vertical dashed line indicates the time when deposition was stopped. (b-d) Focused profiles at the initial stage for each substrate temperatures.

(仮定 2) 再蒸発速度は不安定状態の分子付着量に比例する。

(仮定 3) 入射した分子は準安定状態に直接は取り込まれない

(仮定 4) 準安定状態は不安定状態の付着量に比例して成長する。

不安定状態の分子付着量を n_1 , 準安定状態の分子付着量を n_2 , 基板への入射分子頻度を J_{in} , 単位面積当たりの基板からの再蒸発速度を R_{des} , 不安定状態から準安定状態への移行速度を R_S とすると両状態にある分子の付着量は以下の微分方程式に従う。

$$\frac{dn_1}{dt} = J_{in} - R_{des} - R_S$$

$$\frac{dn_2}{dt} = R_S$$

ここで, 不安定状態の平均基板滞在時間を τ_1 , 不安定状態から準安定状態へと移行する平均時間を τ_2 とすると,

$$\frac{dn_1}{dt} = J_{in} - \frac{n_1}{\tau_1} - \frac{n_1}{\tau_2}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{n_1}{\tau_2}$$

と現すことができる。初期条件 ($t=0$ で $n_1 = n_2 = 0$) よりこの微分方程式を解くと全付着量 $n (= n_1 + n_2)$ は

$$n = \frac{\tau_2 - \tau^*}{\tau_2} J \tau^* \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right) \right\} + J \frac{\tau^*}{\tau_2} t$$

で与えられる。ここで, $1/\tau^* = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$ とした。この式の右辺第 1 項は不安定状態の分子の付着量であり, 2 次元気体の形成とともに飽和する。右辺第 2 項は準安定状態の分子付着量であり, 時間に比例する。準安定状態は不安定状態を経由して形成されるため, 蒸着初期(領域(i))は第 1 項が支配的であるが, 2 次元気体の形成とともに準安定状態への遷移が進行するため, やがて第 2 項が支配的になり付着量の変化は直線的になっていく(領域(ii))。

領域(i), (ii)について, このモデルでフィッティングを行ったところ, Fig. 4 に示すようにいずれの結果も実験結果と良い一致を示した。フィッティングより得られた τ_1 および τ_2 をアレニウス型のプロットとして Fig. 5 に示す。3 点しか測定点がないため多少客観性には劣るが, 熱活性型のプロセスに従っていると考えると活性化エネルギーを求めると, τ_1 について 139 kJ/mol, τ_2 について 12 kJ/mol と見積もられた。それぞれ不安定状態の分子の吸着エネルギー, および不安定状態から準安定状態へ移行するのに必要なエネルギーを表している。ペンタセンの基板への吸着エネルギーについて, 過去の報告例を調べてみると基板表面の状態によっておよそ 15 ~ 110 kJ/mol 程度の値が報告されている。本研究で見積もられた値は比較的高めであるが, 芳香族ポリイミドである

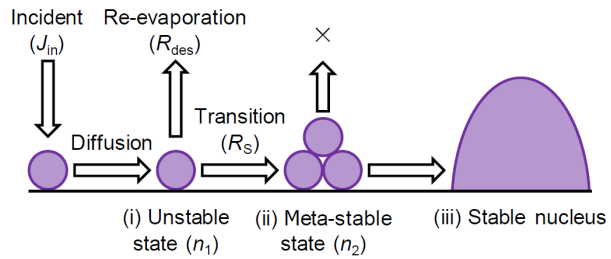


Fig.3. A model for the thin-film growth considering a metastable state.

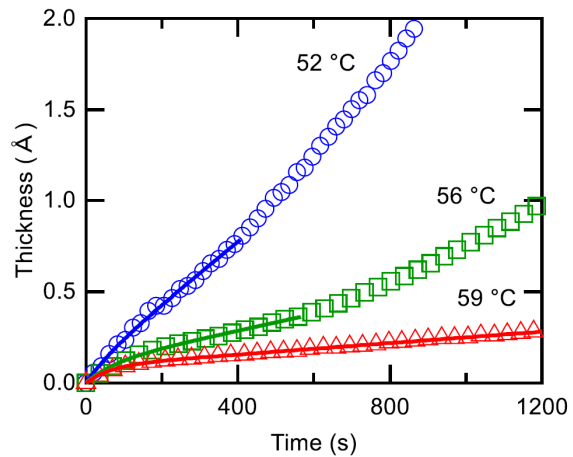


Fig.4. The QCM data in the initial stage fitted with the model considering the meta-stable state. Plots and solid lines indicate experimental data and fitting data, respectively.

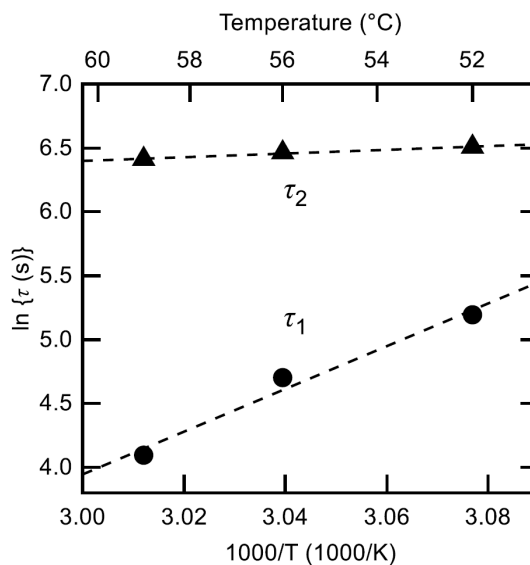


Fig.5. Arrhenius-type plots of mean-stay time (τ_1) and average time for transition from unstable state to metastable state (τ_2).

PMDA-ODA とペンタセンとの π - π 相互作用のために分子が比較的強く吸着しているためと考えられる。一方、準安定状態に移行するのに必要なエネルギーは 12 kJ/mol と小さいことから、準安定状態のクラスターが形成された後は、基板表面を拡散している分子は準安定クラスターに衝突すると直ちにクラスターに取り込まれると考えられる。

以上のように、本研究では、QCM 法を用いて薄膜形成初期過程における付着・脱離挙動の測定を行うことにより、有機半導体薄膜の核形成過程の解析を行うことが可能となった。また、適切なモデルによる解析から、平均滞在時間や吸着エネルギーなどの核形成に関わる物理パラメータを見積もることに成功した。ただし一方で、QCM 法は構造に関する直接的な情報を得ることができないため、本研究で明らかになった薄膜形成モデルも現時点では推測にすぎない。今後、核形成過程の構造評価を行うことで、QCM 法による付着・脱離挙動と薄膜構造との関連について調査していきたい。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) 【査読有】松原亮介, 羽生大輔, 久保野敦史, “水晶振動子マイクロバランスを用いた有機半導体薄膜形成初期過程の解析”, *Vacuum and Surface Science*, (第 62 巻, 8 月号 (2019)に掲載決定).
- (2) 【査読有】Takahiro Abe, Ryosuke Matsubara, Munetaka Hayakawa, Akifumi Shimoyama, Takaaki Tanaka, Akira Tsuji, Yoshikazu Takahashi, and Atsushi Kubono, “Measurement of incident molecular temperature in the formation of organic thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**(3S2), 03EG13 (2018).
DOI: 10.7567/JJAP.57.03EG13

〔学会発表〕(計 5 件)

- (1) “水晶振動子マイクロバランスを用いた有機半導体サブモノレイヤー薄膜の昇温脱離スペクトルの測定”
松原亮介, 関戸和也, 羽生大亮, 久保野敦史
第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-M111-9, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都目黒区 (2019.3.11).
- (2) “有機薄膜蒸着における入射分子温度の測定”
松原亮介, 東武志, 阿部峰大, 尾崎幸潤, 久保野敦史
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-231C-15, 名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市 (2018.9.21).
- (3) “鎖状分子の薄膜形成初期過程に対する極性相互作用の影響”
松原亮介, 尾崎幸潤, 竹田治生, 久保野敦史
第 67 回高分子討論会, 2Pf048, 北海道大学札幌キャンパス, 北海道札幌市 (2018.9.13).
- (4) 【招待講演】“有機薄膜蒸着における入射分子温度の定量的測定”
松原亮介, 久保野敦史, 電気学会 電子材料研究会「フレキシブル電子材料とデバイス作製技術」, EFM-18-037, 静岡大学浜松キャンパス, 静岡県浜松市 (2018.6.14)
- (5) “Analysis of organic thin-film growth by using quartz crystal microbalance”,
Ryosuke Matsubara, Daisuke Hanyu, Haruki Takeda, Atsushi Kubono, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), P-A-033, Kanazawa, Japan (2017.6.26).

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.shizuoka.ac.jp/kubono-lab/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。