

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13954

研究課題名(和文) 高速分子線蒸着セルによる大面積有機デバイス的高速・低コスト作製への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to high-speed low-cost fabrication of large-area organic devices using the high-velocity molecular beam cell

研究代表者

中村 雅一 (Nakamura, Masakazu)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：80332568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体デバイスの作製における真空蒸着法の欠点であるプロセス時間の長さや装置コストの高さを解消することを目的とし、ホットキャピラリ出射口を持つ高速分子線セルの開発を行った。研究用高速分子線セル、それを様々な真空装置に取り付けるための蒸着源コンポーネントなどを設計・製作・改良し、従来法の典型値よりも50倍程度速い成長速度が安定して得られるようになった。トランジスタ用半導体膜の成膜に要する真空排気、セル加熱/冷却などを含む総プロセス時間が、従来法の1/3に短縮されることを実証した。また、高速成膜条件においても、基板を60℃程度に加熱することで十分高いキャリア移動度が得られることを示した。

研究成果の概要(英文)：To eliminate the disadvantages of vacuum-evaporation methods for the fabrication of organic semiconductor devices, long process time and high instrumental costs, the high-velocity molecular-beam (HVMB) cell with a hot capillary has been developed. By designing, manufacturing, and improving HVMB cells and general-use evaporation-source components, the growth rate became 50-fold faster than that by the conventional method. We have demonstrated that the total process time, including those for evacuation and cell heating/cooling, to fabricate a semiconductor layer of a transistor can be reduced to 1/3 of that by the conventional method. Sufficiently high carrier mobility is obtained by heating the substrate to 60°C even under the high-speed evaporation condition.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜 真空蒸着法 高速分子線 有機薄膜デバイス プロセスコスト削減

### 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜デバイスの作製において真空蒸着法が古くから用いられてきたが、真空排気を含むプロセス時間の長さや装置導入・維持コストの高さがデメリットであると考えられ、実用化研究においては溶液プロセスによる成膜法が盛んに研究されている。しかし、溶液プロセスによって大面積を無欠陥で、結晶性や膜厚の均一性を確保して成膜することは容易ではなく、これによって歩留まりが低下すれば、結果的に製品コストが上昇するというジレンマがある。また、大面積に面内均一な多層積層構造を形成することも容易ではない。真空蒸着法の長所である優れた膜厚制御性や膜質均一性を活かしたままこれまでより格段に成膜に要する時間が短縮されれば、高コストと考えられてきた真空蒸着法も低コストな生産手段として用いることができると考えられる。

これに対して代表者らは、従来の真空蒸着法より桁違いに速い成膜速度を実現することを計画し、2013年にキャピラリ構造出射口を有する高速分子線蒸着セル(図1)の開発に着手した。本研究開始以前の予備的実験によって、40 Å/s程度の蒸着速度で実用的な特性(移動度 0.14 cm<sup>2</sup>/Vs)を示すペンタセン薄膜トランジスタの作製に成功している[1-3]。

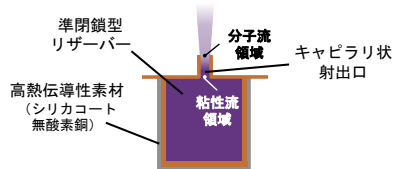


図1: 高速分子線セルの構造概略図

### 2. 研究の目的

高速分子線セルのリザーバー内において、原料の高い蒸気圧を安定制御できるよう、セル構造と素材を最適化し、従来法より密度が格段に大きく、角度分布が狭い分子線が発生するよう、出射キャピラリの開口径や長さなどを最適設計する。さらに、研究/開発段階でのシングルバッチ素子作製時や、生産段階での原料入れ替時に問題となるセルの加熱・冷却に要する時間も短縮できるよう、高速分子線蒸着源全体の構造最適化を行う。また、開発した高速分子線蒸着源を用いて、高性能な有機半導体デバイスが短時間で作製可能であることを実証する。

### 3. 研究の方法

研究項目は、大きく分けて、(A)高密度の分子ビームを安定して発生させ、薄膜成長の迅速化に貢献するための装置開発、および、(B)高速分子線蒸着法によって成膜された有機半導体薄膜の構造や半導体としての性能の評価

と高成長速度の影響を調べる材料科学的研究、である。研究期間全体にわたって、(A)の装置開発を進めながら、それぞれの段階で(B)の材料科学的研究を平行して行った。以下では、得られた結果を時系列ではなく、項目(A)と(B)に分け、主要な成果を報告する。

### 4. 研究成果

#### (A) 装置開発

セルの材質を無酸素銅とすることで、リザーバー内壁とキャピラリ内壁の温度制御性を上げる構造とした。また、原料との反応性を抑制するため、これらの表面をシリカコートした。この構造において、キャピラリ長さを3mmに固定し、開口径0.25、0.5、1.0mmのセルを作製し、セル温度によって分子線密度を変化させた際の分子線放出角度分布を調べた。

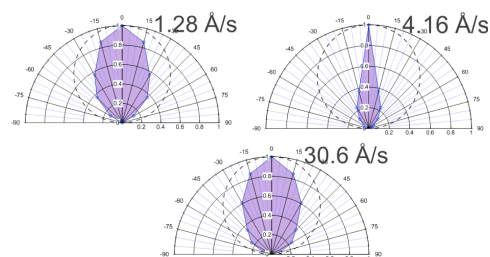


図2: リザーバー温度を3段階(低、中、高)に変化させたときの高速分子線セルから放出される分子線密度の角度依存性(開口径0.25mm)

図2に、原料としてペンタセンを用い、開口径0.25mm、セル温度低、中、高としたときの放出角度分布を示す。キャピラリの延長方向からの傾き角による分子線密度の変化が極座標表示されている。一般的なルツボからの放出角度分布はこの表示形式でほぼ円形となるのに対して、高速分子線セルでは狭い角度分布を示しており、特に中間的なリザーバー温度で極めて細いビームが得られている。セル温度を変えることで放出角度分布が変化する理由は、特定温度範囲でキャピラリの内側開口付近が粘性流、出射口付近が分子流となり、キャピラリ内の急激な圧力勾配によりキャピラリの延長方向への運動量成分が増加するためと考えられる。このような狭い放出角度分布は開口径0.25mmのときに最も得られやすかったことから、以後は0.25mmのものを用いた結果を示す。

本研究の目的を達するためには、蒸着源に次のような性能が要求される：(1)ルツボ加熱/冷却の迅速性、(2)ルツボ温度の安定性、(3)リザーバー部の均熱化、(4)常にキャピラリ部をリザーバー部よりやや高温に保持する温度分布。これらの要求を満たすよう、蒸着源の設計・製作と改良を段階的に行った。

まず、加熱機構の改良を行った。従来型は、加熱効率と不要なチャンバー内加熱を防ぐこ

とを優先しており、傍熱型ヒーターと熱遮蔽板構造によってルツボを輻射加熱している〔図3(a)〕。この構造には、熱電対とルツボの接触が不安定、昇温/降温速度が遅い、キャピラリー部がリザーバー部より低温になる場合がある、ルツボ固定精度が低いため分子線照射方向の繰り返し誤差が大きい、という問題点があった。これに対して、新型加熱機構〔図3(b)〕では、熱伝導率の高い素材で形成された伝熱ブロックにヒーターとルツボを固定し、熱伝導によってルツボをキャピラリー側から加熱し、さらに温度制御用熱電対も伝熱ブロックに固定することで、(1)~(4)の要求性能を満たすように設計されている。

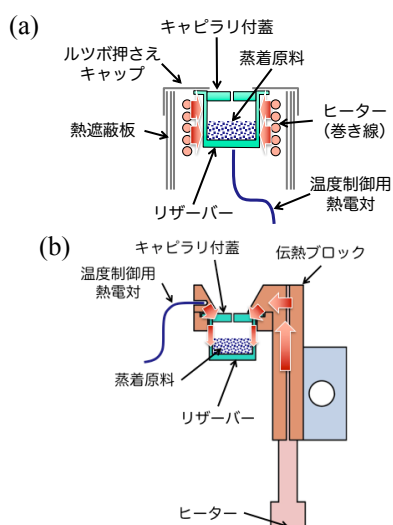


図3. (a)従来型および(b)新開発したセル加熱機構

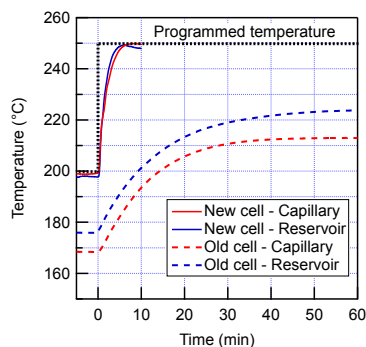


図4. 新型(実線)および旧型(破線)加熱機構を用いた昇温実験結果(赤線はキャピラリー部、青線はリザーバー部の温度を示す)

図4に、新旧加熱機構によって温度制御値を200°Cから250°Cに切り替えたときのキャピラリー部(赤線)およびリザーバー部(青線)の温度変化を示す。一定温度到達時間は、旧型が60分以上であったのに対して新型では8分と大幅に短縮されている。昇温時および温度一定時のヒーターへの投入電力は、それぞれ、旧型が116および37W、新型が147および13Wであった。また、旧型はリザーバー部がキャピラリー部よりも約10°C高温なのに対し、

新型ではキャピラリー部のほうがやや高い、より理想的な温度分布が得られている。この他、加熱効率をより高めるために、リザーバーまわりの空間に熱遮蔽板を加えるなどの改良を続け、汎用性の高い研究用の高速分子線蒸着源コンポーネントとして完成させた。

図5に、温度制御値に対する分子線密度の変化を示す。温度に対して分子線密度がほぼ指数関数的に変化している。これは、リザーバー内の原料蒸気圧が温度による熱活性過程で決まり、その蒸気圧とセル外の真空との圧力差によって分子線密度が決まっていることを意味する。指数関数からわずかなズレは、温度によって放出角度分布が変化するためであると考えられる。また、遮熱版を追加することによってリザーバーの温度がより高くなっていることがうかがわれる。

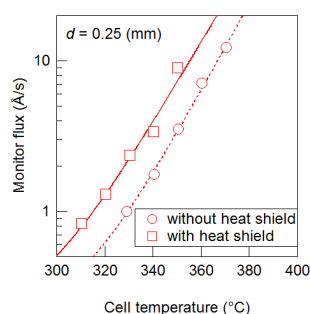


図5. 温度制御値に対する分子線密度の変化(キャピラリー径0.25mm): 縦軸はセル開口部からキャピラリー延長方向に50mm離れた場所での蒸着速度に相当する。

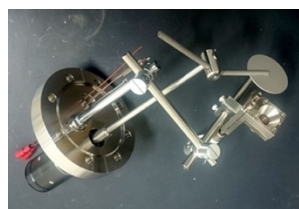


図6. 開発した高速分子線蒸着源コンポーネントの外観

図6に、本研究によって開発した汎用高速分子線蒸着源コンポーネントの外観を示す。この他に、分子線放出角度分布を調べる基礎的実験のために、さらには、次ステップで開発する大面積基板用線形高速分子線セルに組み込むフラックスモニタとして用いるために、小さく薄いフラックスモニタセンサヘッドを設計・製作した。

ここまでの成果を総合し、トランジスタ用有機半導体薄膜を真空蒸着する際に要するプロセス時間の短縮効果を検証した。研究用小型蒸着装置に基板と蒸着材料を設置し終えた時点から、基板加熱なしにペンタセン薄膜を30nm蒸着し、それを取り出すまでの時間を比較とした。このとき、高速分子線蒸着では成長速度が10倍以上なることを考慮して残留ガス圧力10倍程度の真空排気ですら十分と判断し、同じ真空装置でそれぞれの真空度

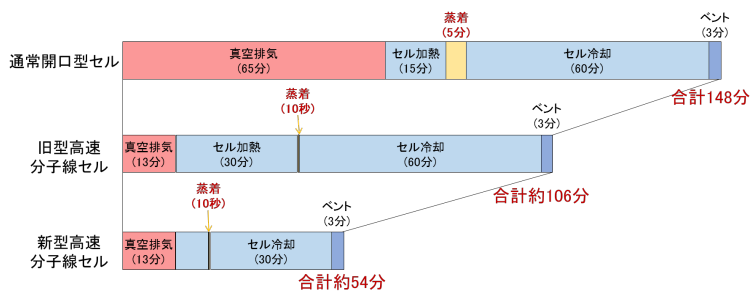


図7. 通常開口型セルおよび加熱機構改良前後の新旧高速分子線セルを用いてペンタセン薄膜（膜厚 30 nm）を真空蒸着するために要する時間の比較

( $3 \times 10^{-4}$  Pa および  $3 \times 10^{-3}$  Pa) まで排気する時間を計測した。

図7に、総プロセス時間およびその内訳を比較したグラフを示す。従来型真空蒸着と比較して、高速分子線蒸着では真空排気に要する時間が 1/5 に、セルの加熱および冷却に要する時間が半分以下になっている。薄膜成長に要する時間のみならず、数十分の一に短縮される。総合して、総プロセス時間は従来の 1/3 に短縮された。これは研究／開発用の実験に要する時間の短縮効果に相当する。一方、製品生産レベルでは、さらに時間短縮効果が顕著となる。例えば、バッチ型プロセスにおいて常時真空に保たれた成膜チャンバーに差動排気機構を通じて基板導入するシステムでは、基板ごとの真空排気とセル加熱／冷却が不要となるため、成長速度の比がほぼそのまま生産速度の比になると考えられる。

### (B) 高速成膜された有機半導体薄膜の構造と半導体としての性能評価

有機薄膜トランジスタに用いられる定番半導体材料であるペンタセンについて、本研究にて開発した高速分子線蒸着源を用いて半導体層を作製し、キャリア移動度を評価した。

SiO<sub>2</sub>膜付き n 型 Si ウェハを有機溶媒および UV/O<sub>3</sub> 処理によって洗浄し、ヘキサメチルジシラザンのトルエン溶液中(10%)に 2 時間浸漬することによって、表面を疎水化した。これを基板として、成膜速度 1~60 Å/s の範囲でペンタセンの成膜を行った。その後、ソースおよびドレイン電極パターンをマスク蒸着し、トランジスタを作製した。電界効果キャリア移動度は、飽和領域における伝達特性から求めた。また、原子間力顕微鏡による表面観察から結晶ドメインサイズを求めた。

一般的に、フラックスを増加させることによって成長初期の結晶核密度が増加し、結晶ドメインサイズが小さくなることが知られている。この実験でも成長速度増加によりドメインサイズは単調減少した。ペンタセン多結晶薄膜では、キャリア移動度がドメインサイズに比例する現象が知られている[4]。しかし、この実験ではドメインサイズと比例せず、成

長速度増加に伴って 15 Å/s 前後までは減少するが、それ以上では上昇に転じるといった現象が見られた(図8、赤線)。その後、この実験に用いた装置構造では基板が装置と熱的に強く結合していないため、セルからの輻射加熱によって基板温度が上昇し、高成長速度時には基板温度が最大 50°C に達していることが判明した。

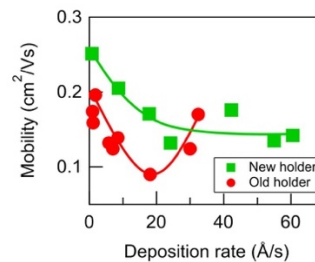


図8. ペンタセン薄膜におけるキャリア移動度の成長速度依存性(赤線: 基板が熱的により孤立している場合、緑線: 熱容量の大きいホルダに熱的に強く結合させた場合)

そこで、熱容量の大きい基板ホルダに基板を熱的に強く結合させ、基板加熱の影響と成長速度の影響を分離して実験を行ったところ、成長速度上昇とともに移動度は低下するが、一定値で飽和する結果となった(図8、緑線)。

次に、高速成膜条件において基板温度を能動的に制御する実験を行った。図9に、移動度およびドメインサイズの基板温度依存性を示す。基板温度 60 °C 程度で、ドメインサイズが小さいにも関わらず移動度の大幅な増加が見られる。この傾向は、従来の低速成膜条件におけるドメインサイズ増大に比例した移動度上昇とは異なる機構によるものと考えられる。

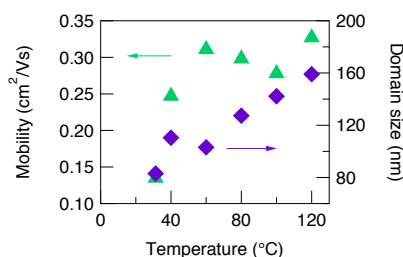


図9. 高成長速度条件(約 50 Å/s)におけるキャリア移動度およびドメインサイズの基板温度依存性

有機多結晶薄膜におけるキャリア移動度は、結晶ドメイン境界に捕らえられた電荷によって発生するポテンシャル障壁( $\phi_b$ )とドメイン内に存在する数十 nm 周期の微少なポテンシャルゆらぎによる障壁( $\phi_f$ )によって制限されている[4]。このときのキャリア移動度は、低温時には、

$$\mu = \mu_0 \exp\left\{-\frac{q(\phi_b + \phi_f)}{k_B T}\right\} \quad (1)$$

と近似され ( $\mu_0$ は障壁の影響が無い場合のキャリア移動度、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度)、二つの障壁高さの合計が活性化エネルギーとなるアレニウス型の温度依存性が観測される。そこで、高速分子線蒸着によって成長させたペンタセン薄膜について、100~150 K 付近の低温領域におけるキャリア移動度の活性化エネルギーを求めたところ、ドメインサイズ 200 nm 程度を境に、大きい側ではドメインサイズによらず一定、小さい側ではドメインサイズ縮小とともに低下する傾向が見られた。図 1 0 に示されるように、ドメインサイズがデバイ長の 2 倍より大きい場合、ドメイン境界付近に発生する空乏領域がドメイン中央部でオーバーラップするかが変わるためであると考えられる。図 1 0 (b) のようにトラップ電荷によって半導体が完全空乏化の場合は、

$$\phi_b \propto \frac{q N_A d^2}{8 \epsilon_s} \quad (2)$$

( $q$ は素電荷、 $N_A$ はイオン化アクセプタ密度、 $d$ はドメインサイズ、 $\epsilon_s$ は誘電率)となり、障壁高さがドメインサイズの 2 乗に比例する [5]。

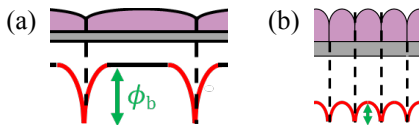


図 1 0. ドメイン境界の捕獲電荷によって生じるポテンシャル障壁: (a) ドメインサイズがデバイ長の 2 倍より大きい場合 (不完全空乏化)、(b) 小さい場合 (完全空乏化)

そこで、得られた結果からドメインサイズによらないポテンシャルゆらぎによる障壁高さを差し引くことで障壁高さのドメインサイズ依存性を求めた。結果を図 1 1 に示す。200 nm 程度以下の領域では、確かに  $\phi_b \propto d^2$  となっている。(2)式をこの領域の実験値にフィッティングさせることで、ペンタセン薄膜中のイオン化アクセプタ密度が求まる。図 1 1 の青線の場合、 $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられた。これは、我々の過去の研究において別の方法によって求められた値とおおよそ等しい[6]。

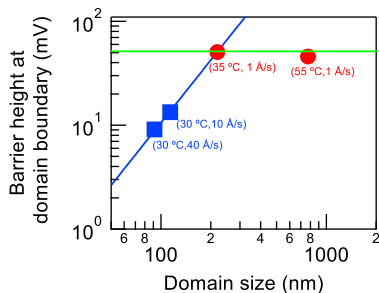


図 1 1. ペンタセン薄膜におけるドメイン境界のポテンシャル障壁高さとドメインサイズの関係: (赤色) 低成長速度条件および (青色) 高成長速度条件

高速成膜条件において基板温度を上昇させたとき、興味深い振る舞いが現れた。成長速度約 50 Å/s、基板温度 60、80、120°C で成長させた膜について図 1 1 と同様の実験を行った結果を、図 1 2 に赤丸で示す。ドメインサイズはゆるやかに増大してゆくが、それ以上に顕著な変化は境界障壁高さの減少である。図中の点線は、これら 3 点を通るように(2)式の  $N_A$  を変化させた結果である。特に基板温度 60°C のときにイオン化アクセプタ密度が  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と最も小さく、室温時の約 1/30 にまで減少している。

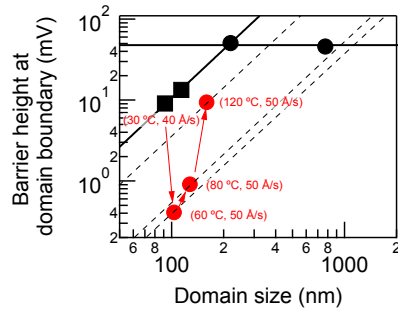


図 1 2. 基板温度を上昇させたときのドメイン境界のポテンシャル障壁高さとドメインサイズの変化 (赤色)

最後に、本研究の成果から、本報告で省略したものも含めて、応用上重要と思われる事項をまとめる。

- (1) 高速分子線セルによって、従来法の典型値よりも数十倍速い成長速度が安定して制御できるようになった。
- (2) 従来の典型的な大開口型ルツボより分子線放出角度分布が狭く、材料利用効率の向上が期待される。
- (3) 加熱機構の改良により、セルの加熱/冷却時間も大幅に削減された。
- (4) 従来法より低い真空度で高品質な薄膜が形成可能であるため、真空排気時間も大幅に削減可能である。
- (5) 入射する分子線密度が高いため、従来法よりも高い基板温度でも薄膜が成長する。
- (6) 従来法より 50 倍程度速い成長速度においても、基板を 60°C 程度に加熱することで十分高いキャリア移動度が得られる。
- (7) 熱浴から熱的に絶縁された状態に基板を配置することで、高速分子線セルからの輻射加熱によって上記の基板温度は得られると推測される。

今後、大面積ロールツーロール蒸着装置へのスケールアップのために、高速分子線蒸着源のインライン化について研究を継続する。

- [1] 寺岡他, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学札幌キャンパス), 17a-A4-5.
- [2] 寺岡他, 第 11 回薄膜材料デバイス研究会

(京都), 01O01.

- [3] 松原他, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学湘南キャンパス), 13a-P13-1.
- [4] R. Matsubara et al. "Mobility limiting factors in practical polycrystalline organic thin films" in "Electronic Processes in "Organic Electronics", Ed. H. Ishii et al., pp. 185–225, Springer (2014).
- [5] 薄膜トランジスタ, 薄膜材料デバイス研究会編, pp. 26-33, コロナ社 (2008).
- [6] R. Matsubara et al., *Appl. Phys. Lett.* **92** (24), 242108 (2008).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. R. Matsubara, Y. Sakai, T. Nomura, M. Sakai, K. Kudo, Y. Majima, D. Knipp and M. Nakamura: "Quantitative investigation of the effect of gate-dielectric surface treatments on limiting factors of mobility in organic thin-film transistors", *J. Appl. Phys.* **118** (17), 175502 (9 pages) (2015.11). 査読有り  
DOI: 10.1063/1.4935024

[学会発表] (計 9 件)

1. M. Nakamura, M.-C. Jung, R. Matsubara: "Carrier Transport and Trapping Phenomena in Pentacene Thin Films", 2018 MRS Spring Meeting (Phoenix, USA), 2018.4.2 ~ 6 (2018.4.4) MA02.03.03. 【招待講演】
2. 荻野孝太, 松本拓也, 松原亮介, 鄭敏喆, 小島広孝, 辨天宏明, 中村雅一: "高速分子線蒸着を用いたペンタセン薄膜の高速成長が電界効果移動度に与える影響", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学・西早稲田キャンパス (東京都新宿区), 2018.3.17~20 (2018.3.20) 20a-P7-3.
3. 松本拓也, 信長賢輝, 松原亮介, 鄭敏喆, 小島広孝, 辨天宏明, 中村雅一: "高速分子線蒸着における成長速度のペンタセン結晶構造への影響", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市), 2017.9.5~8 (2017.9.5) 5p-PA2-26.
4. 松本拓也, 信長賢輝, 松原亮介, 鄭敏喆, 小島広孝, 辨天宏明, 中村雅一: "高速分子線セル加熱機構の改良によるプロセス時間の短縮", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜), p.11-180, (2017.3.15) 15a-P8-1.
5. 信長賢輝, 松本拓也, 松原亮介, 小島広孝, 中村雅一: "高速分子線セルによる薄膜成長 : 高流速化による移動度向上効果", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (朱鷺メッセ), p.11-464 (2016.9.16) 16p-P7-17.
6. M. Nobunaga, T. Teraoka, T. Matsumoto, R. Matsubara, H. Kojima, M. Nakamura: "Improvement of the High-velocity Molecular-beam Cell and Rapid Growth of Active Layers for Organic Thin-film Transistors", KJF-International Conference on

Organic Materials for Electronics and Photonics, Fukuoka, Japan, (2016.9.5) PS-117.

7. M. Nakamura, R. Matsubara, N. Ohashi, S.-G. Li: "Mobility Limiting Factors in Practical Polycrystalline Organic Thin Films", International Conference on Electronic Materials, (Suntec, Singapore), (2016.7.16) J-2. 【招待講演】
8. 信長賢輝, 寺岡拓麻, 松原亮介, 小島広孝, 中村雅一: "高速分子線セルを用いた高指向性条件によるペンタセン OTFT の作製", 第 12 回薄膜材料デバイス研究会 (京都), (2015.10.30) 30p-P21.
9. R. Matsubara, T. Teraoka, H. Kojima, and M. Nakamura: "Growth of organic thin films by ultra-high-speed vacuum deposition and fabrication of organic thin-film transistors", Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (Tokyo, Japan), p.107 (2015.6.24) B-O07.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 蒸着セル、薄膜作製装置および薄膜作製方法

発明者: 松原亮介, 寺岡拓麻, 中村雅一

権利者: 奈良先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-039709, 特開 2016-160481

出願年月日: 2015 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

有機固体素子科学研究室 研究の具体例

<http://mswebs.naist.jp/LABs/greendevce/research/example.html>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 雅一 (NAKAMURA, Masakazu)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号: 80332568

(2)研究分担者

松原 亮介 (MATSUBARA, Ryosuke)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 60611530

(3)連携研究者

小島 広孝 (KOJIMA, Hirota)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号: 70713634