変調分子線を用いた有機薄膜蒸着基礎過程の解明[†]

島 田 敏 宏

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 ㊞ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2005 年 2 月 28 日受付；2005 年 4 月 11 日掲載決定)

Elementary Processes of Organic Thin Film Growth Studied by Modulated Molecular Beam Experiments

Toshihiro SHIMADA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received February 28, 2005 ; Accepted April 11, 2005)

Interaction between molecules and surfaces and nucleation processes during organic thin film growth have been studied by modulated molecular beam experiments. After a brief introduction of the background and the experimental technique, we describe the results of our study on the interaction between pentacene and chemically modified SiO₂ surfaces. Molecular migration on regularly-stepped vicinal surfaces of silicon and crystal nucleation controlled by pulsed supply of the molecules are discussed on the basis of the experimental data on phthalocyanine and quinacridone.

1. は じ め に

有機電界発光素子（有機 EL）や有機薄膜トランジスタ（有機 TFT）など、プラスチックエレクトロニクスの実用化にむけて有機分子蒸着膜の重要性が高まっている。特に有機 TFT においては、基板との界面部分の電子が重要な役割を果たすため、その部分をいかに分子レベルで均質に結晶性良く作るかということが重要である。蒸着というプロセスの中には、気相からの分子の基板表面への飛来、表面に物理吸着した分子のマイグレーション、再蒸発、分子間衝突によるクラスタ形成、安定核の生成、核の成長と周りの分子の取り込みなど、複雑な過程が競合している¹⁾。本稿では、分子と表面の相互作用とクラスタ形成→安定核形成の過程を変調分子線を用いた手法で研究した結果について述べる。まず、手法について解説した後、代表的な有機半導体であるペンタセンと化学修飾した SiO₂ 表面との相互作用についての実験を説明する。次に、半導体微傾斜基板上的のステップと分子運動との相互作用を調べた例を述べる。最後に、分子の供給をパルス化することにより核形成過程を制御

できることを示す。

2. 実験装置と解析手法

装置の模式図を Fig. 1 に示す²⁾。Knudsen-cell から蒸発させた有機分子をスリットを通してビーム化し、一秒間に 0.05~9 回転する回転チョッパを通してパルス化する。パルス分子線は約 20 cm 飛行した後、一定温度に保った基板表面（35 mm×45 mm）に衝突し散乱される。散乱された分子線は基板から約 20 cm 離れたところでスリット状の電子ビームによりイオン化され、四重極マスフィルタを通して残留気体と分離した後に電子増倍管により検出される。分子および表面にも依存するが、1 時間程度の積算で満足できる S/N が得られる場合が多い。分子が回転チョッパを出てから検出されるまでの時間は数 ms~数 s の桁であり、試料表面温度に強く依存する。Knudsen-cell を出る分子線の手速はほぼ蒸発源温度に対するマックスウェル分布に従っているため³⁾、分子の表面到達までの飛行時間は無視できる。また、表面を脱出してからイオン化されるまでの時間についてはイオン化電子ビームまでの距離を変えた測定により、ほとんどの場合無視できることがわかっている。3 節、4 節の分子の滞在時間の測定のときには表面に衝突した分子が全部脱離するように基板温度を高くして実験を行っている。

[†] 第 24 回表面科学講演大会（2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日）にて発表

E-mail: shimada@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Fig. 1. Experimental setup.

5 節の成長制御実験の際はパルス分子線源を通常の蒸着装置に取り付け、基板温度を変えて成長した膜を AFM 観察することにより核形成の様子を調べた。

3. 化学修飾 SiO₂ 表面とペンタセンの相互作用

有機 TFT の実験は高濃度ドーピングしたシリコンウエハをゲート電極、その上に形成される熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いることが多く、シリコン酸化膜は有機 TFT の実用上の重要性もさることながら、新たな有機半導体の特性を評価する上で不可欠となっている。したがって、シリコン酸化膜上の有機分子の薄膜成長において、基板との界面の連続性・均一性の実現は重要である。これに関して、シリコン酸化膜表面をシランカップリングによりアルキル基で化学修飾することが行われ、その上に蒸着したペンタセン (C₂₂H₁₄) 薄膜において電気的特性が飛躍的に向上することが報告されている⁴⁾。しかし、グレインサイズや結晶性の向上が化学修飾によりもたらされる機構については未知であった。そこで、典型的な化学修飾剤である HMDS (hexamethyl silazane, 修飾後の表面構造=Fig. 2 (a)) と OTS (octadecyltrichlorosilane, Fig. 2 (b)) を用いて修飾した表面に対し、変調分子線散乱を用いた測定を行った。化学修飾の方法は文献^{5, 6)}に従った。

ペンタセンの SiO₂, OTS 処理 SiO₂, HMDS 処理 SiO₂ 上の散乱時間プロファイルの測定結果を Fig. 3 に示す。回転速度が遅い場合は回転スリットの開口幅を反映した対称なピークが見られるが、回転速度を上げていくと右 (時間遅れの方向) にすそを引くようになる。このすそが分子の表面上の滞在時間を表している。回転速度が速すぎると、チョッパ 1 回転の時間では減衰が完了しなくなるため、最適な回転速度を選んで積算する。そのため、Fig. 3 では時間スケールが個々に異なるグラフになっている。ただし、回転速度には上限があるため、滞在時間

Fig. 2. Model structures of the chemically modified SiO₂ surfaces.

Fig. 3. Time profiles of the intensity of the scattered molecules at various temperatures. The substrate material is indicated under each column. The substrate temperatures are indicated in the figure.

Fig. 4. Arrhenius-type plots of surface residence time of pentacene as a function of substrate temperature.

が短いものは測定精度が悪くなる。Fig. 3 に示す散乱時間プロファイルのスリット形状に由来する装置関数と exponential decay とのコンボリューションを用いてフィッティングし、ペンタセン分子の表面滞在時間を基板温度の関数として求めた。結果をアレニウス型のプロットとして Fig. 4 に示す。

Fig. 4 の各測定点は直線にのっているため、熱活性型

のプロセスに従っていると考えられる。直線の傾きから活性化エネルギーを求めると、 SiO_2 は 104 kJ/mol, OTS- SiO_2 は 96 kJ/mol, HMDS- SiO_2 は 24 kJ/mol となる。誤差は ± 15 kJ/mol 以下であると見積もられる。HMDS- SiO_2 と他の 2 つの際立った違いは化学修飾の効果を明瞭に示している。ここで得られた滞在時間を検討することで、以下に述べるようにペンタセン膜の成長プロセスの詳細を論じることができる。

一般にアルキル処理によりペンタセンの結晶核密度は減少し薄膜の電気的特性は向上することが知られている。まず、これについて考えてみる。核形成頻度を決定する因子として均一核発生と不均一核発生がある。まず、分子が様な吸着ポテンシャル中をマイグレーションする場合、核形成頻度は過飽和度の関数として表せる(均一核発生)。一方、強い吸着点があれば存在する場合、吸着点を中心に核発生が起こる(不均一核発生)。報告されている HMDS- SiO_2 と裸の SiO_2 基板上でのペンタセン膜の結晶核密度の違いは、均一核発生を仮定すると、観測された滞在時間の差から次のように説明できると考えている。今、フラックス f で分子が入射したとすると、定常状態での表面分子濃度 n は表面滞在時間 τ を用いて下記のように表される。

$$dn/dt = f - n/\tau = 0 \quad \therefore \quad n = f\tau$$

ペンタセンの成長は通常 80°C 程度で行われる。Fig. 4 から、HMDS- SiO_2 と裸の SiO_2 の τ にはおよそ 12 倍 ($\sim \exp(2.5)$) の違いがあるため、表面分子濃度にも 12 倍の違いがあることになる。同じ基板で成長速度を 12 倍上げた場合⁷⁾に結晶核密度が増加することが報告されていることを考えると、12 倍の分子濃度差は核形成頻度に十分影響を与えうる違いである。

次に滞在時間の差について見てみると、HMDS- SiO_2 と OTS- SiO_2 で τ の値が大きく異なり、OTS- SiO_2 と裸の SiO_2 の値が実験誤差の範囲で同じである。この理由は、OTS- SiO_2 の加熱による分解が原因だと考えている。本実験では脱ガスのために試料および装置を一旦 150°C に加熱し、室温冷却後に使用している。Fig. 5 に OTS- SiO_2 基板の加熱前 (a) 後 (b) の AFM 像を示す。加熱後に凹凸が増しており、OTS と SiO_2 の結合がはずれ、アルキル鎖が凝集した部分(凸部、幅 200 nm 程度)と SiO_2 が露出した部分(凹部、幅 100 nm 以下)があることが推測される。この観察結果から、OTS- SiO_2 と裸の SiO_2 の τ がほぼ同じである理由は次のように考えられる。もし裸の SiO_2 上のペンタセンのマイグレーション距離が、裸の SiO_2 が露出している部分 (≤ 100 nm) よりも長ければ、分子が τ の短いアルキル鎖凝集部分 (τ は HMDS- SiO_2 と同程度と考えられる) に到達した後すぐ

Fig. 5. AFM images of OTS-treated SiO_2 before (a) and after (b) heat treatment at 150°C. Typical line profiles are shown below the images.

に脱離するため、より面積の広いアルキル鎖凝集部分によって滞在時間は決定され、HMDS- SiO_2 に近い τ を与えると予想される。実験事実はそのようなわけで、 SiO_2 上が露出した部分に入射したペンタセン分子はマイグレーションする距離が短く、分子は SiO_2 上にとどまり、しかもアルキル鎖凝集部分に入射した分子も SiO_2 上にマイグレーションしてそこにトラップされることが考えられる。以上の考察から、裸の SiO_2 はアルキル処理した SiO_2 に比べて滞在時間が長く吸着の活性化エネルギーが大きいだけでなく、拡散速度も圧倒的に小さいことが明らかになった。さらにアルキル処理を行った部分とそうでない部分をパターン化した実験を行うことにより、詳細なパラメータを明らかにできると考えている。

4. 水素終端化した微傾斜 Si(111) 上のフタロシアニンの滞在時間

buffered HF を用いて水素終端化した Si(111) 微傾斜表面には規則的なステップが存在する。この表面を用いて変調分子線散乱実験を行えば分子-表面相互作用におけるステップの影響を明らかにできると考えられる。3 節と同様の装置を用いて、平面状分子である水素化フタロシアニン (H_2Pc) を用いて実験を行った。本装置では 1 方向の散乱しか測定できないため、基板の取り付け方向を変えて複数回の実験を行い、ステップの走る方向と散乱方向を変化させた。結果として得られた滞在時間の温度依存性を Fig. 6 (a) に示す。ステップに平行方向に散乱される分子 (step parallel) を測定すると平坦な H-Si(111) とほぼ同じ滞在時間となるが、ステップを登る方向 (uphill) は明らかに長くなり、下る方向 (downhill) は短くなっている。この理由については、Fig. 6 (b) のように考えられる。平面状の H_2Pc 分子はファンデア

Fig. 6. (a) Arrhenius-type plots of surface residence time of H_2Pc molecules scattered by hydrogen-terminated vicinal $\text{Si}(111)$. (b) Models of molecular motion to explain the directional dependence.

ワールス力で $\text{H-Si}(111)$ 表面に吸着していると考えられる。ファンデアワールス力は加成性があるため、接触面積が大きいほど強くなる。ステップを登る方向に分子が進む場合、ステップ下端に達するとステップ下端と分子の端面も吸着に寄与するようになるので吸着が強くなり、そこにトラップされるのではないかと考える。一方、ステップを下る方向に分子が進む場合、ステップ上端に達すると接触面積が減少するため吸着が弱くなり分子は脱離しやすくなる。ここでもし分子が進行方向の記憶をすぐに完全に失ってしまうと考えると、測定される信号は表面に存在する分子数にも比例するため、一番速く脱離する過程による吸着分子数の減少に全方向の結果が支配されてしまうことになり、結果として滞在時間が入射方向によらなくなる。本実験の結果は方向による差があるので、分子は入射方向の運動量のある程度保持して表面をマイグレーションし、脱離していくことが明らかになった。

5. パルスを用いた核形成過程の制御

3 節, 4 節の実験から、有機分子の蒸着時の分子の表面滞在時間は $10^{-2} \sim 1\text{s}$ 程度であることが明らかになった。均一結晶核形成は不安定な小さいクラスタを経由して安定な結晶核ができるという非平衡的な過程であるため、分子の供給をパルス化することにより核発生頻度を変化させることができると期待される。そこで、上記で用いたパルス分子線源を通常の蒸着装置に取り付け、パルス分子線を用いて薄膜成長実験を行った。物質系としては、エピタキシャル成長した針状の微結晶が得られ AFM 観察しやすいアルカリハライド劈開面上へのキナクリドン ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$) を用いた。回転チョッパによって分子をパルス化するため、パルスの on/off の duty 比を 0.13/1 で固定とし、1 周期の時間を変えて成長を行っ

Fig. 7. AFM images of quinacridone microcrystals grown on $\text{KCl}(001)$ at 100°C by using pulsed molecular beams. Cycle times are (a) 38 ms, (b) 150 ms, (c) 560 ms and (d) 2.7 s.

た。パルス化前の分子線フラックスと成長時間は一定としたため、一周平均の分子供給量および総供給量は同じである。**Fig. 7** は、1 周期の時間を変えて基板温度 100°C で $\text{KCl}(001)$ 上に成長したキナクリドン薄膜の AFM 像である。1 周期の時間が長くなるにつれ、針状結晶の密度が高くなっていることがわかる。さらに、1 周期の時間 (Cycle Time) を変えて薄膜を多数作成し、飽和核密度を測定した結果を **Fig. 8** に示す。(c) および (d) で、中間の Cycle Time では核密度が小さくなることが明らかとなった。この機構は分子衝突によりクラスタ形成が起こり、さらに分子が衝突し取り込まれることにより安定核が形成されるという通常のモデルでは説明できない。起こっていることを定性的に記述すると、1 周期の時間が分子の滞在時間に比べて短い極限では分子線フラックスは平均化され、on/off duty 比だけ弱くしたフラックスが連続的に供給されることと同等になる。長い極限では、強い分子線が連続的に供給されたものと同等で、成長時間が on/off duty 比だけ減少したことになる。両極限の間は通常の rate equation による解析では単調に増加することを式で示すことができる。観察された現象を説明するには、通常の rate equation に分子 (またはクラスタ) 濃度に 1 次よりも大きい次数で依存する脱離項を付け加える必要がある。この中でもっとも簡単なものは分子濃度の 2 乗に比例する項であり、表面での分子間衝突によりクラスタ形成をするのではなく脱離する成分があると考えれば物理的にも説明ができる。この項を付

Fig. 8. (a)–(d): Nucleation density of quinacridone grown by pulsed molecular beams with different cycle times. The substrate and temperatures are (a) KCl, 90°C; (b) KCl, 110°C; (c) NaCl, 90°C; (d) NaCl, 100°C. (e)–(g): Numerical simulation of nucleation density to reproduce the experimental results by using the rate equation including collision induced desorption. The relative probability of the collision induced desorption are (e): (f): (g)=1: 10: 100.

け加えて数値シミュレーションをすると、Fig. 8 に示すように、中間の Cycle Time で核密度が減少する領域を

再現することができた⁸⁾。この結果はパルス分子線を用いれば核発生を起こさせずに既存の結晶核を成長させることができることを示しているため、結晶性を向上させる上で重要である。ただし、分子間衝突によりクラスタ形成よりも優先的に脱離が起こるという現象は分子が分子間結合に異方性を持ち、適切な向きで衝突しないとクラスタ形成が起こりにくい場合に限りられると考えられる。キナクリドンの場合は分子間に水素結合を持つことがこの条件を満たす原因になっているのであろう。針状結晶を作る有機半導体分子は多数存在するが、どの程度の異方性があればこの条件が満たされるのか今後の検討課題である。

6. ま と め

これまで行ってきた変調分子線散乱法を用いた有機薄膜の成長過程の研究について、新しいデータを含めて報告した。原理的なところはほぼ明らかになったと考えているが、有機蒸着膜は有機 EL や薄膜トランジスタなどへの応用が広がっているため、今後は様々な分子と表面についてのパラメータを定量的に求め、薄膜特性の向上のための処方箋を示すことを目標としている。

最後になりましたが、実験と一緒に行った歴代の大学院生の小出潤、橋本玲、趙庚娥、市川央の各氏に感謝いたします。また、本研究に温かいご支援をいただき、有益な議論を頂いた小間篤教授、斉木幸一朗教授、長谷川哲也教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 黒田登志男：“結晶は生きている” (サイエンス社, 1984).
- 2) T. Shimada, R. Hashimoto, J. Koide, Y. Kamimuta and A. Koma: *Surf. Sci.* **470**, L 52 (2000).
- 3) T. Shimada, J. Koide, K.A. Cho and A. Koma: *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 615 (1999).
- 4) M. Shtein, J. Mapel, J.B. Benziger and S.R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).
- 5) A. Inoue, W. Mizutani, T. Ishida, N. Choi and H. Tokumoto: *Appl. Surf. Sci.* **144/145**, 425 (1999).
- 6) Y.M. Jung, S.J. Ahn, H.J. Chae, H. Lee, E.R. Kim and H. Lee: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **370**, 231 (2001).
- 7) H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura and K. Kudo: *Thin Solid Films* **464/465**, 398 (2004).
- 8) T. Shimada, K.A. Cho and A. Koma: *Phys. Rev. B* **63**, 153034 (2001).