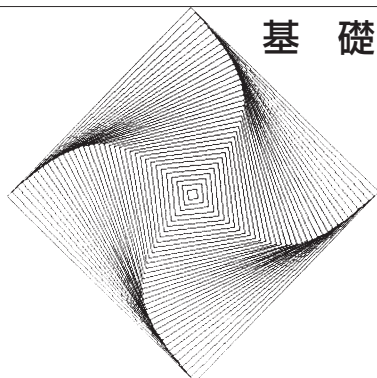




有機分子デバイスの 製膜技術 I 真空蒸着法

八 瀬 清 志

基板表面における光電子機能に優れた有機分子の凝集機構を、分子形状の観点から整理する。また、真空蒸着法による配列・配向制御された薄膜の作製法としてのエピタキシャル成長を紹介するとともに、高結晶性の薄膜を作製する最近の研究を紹介する。

Keywords : vacuum deposition, epitaxial growth, molecular orientation, pentacene, fullerene, organic molecular devices

1. ま え が き

有機電界発光 (Electroluminescence: EL)^{1~11)}、有機薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT)^{12~17)}、および有機薄膜太陽電池^{18~23)}の研究開発が、実験室レベルの基礎研究から、実際の商品としてのディスプレイや高周波タグ (Radio Frequency Identified Device: RF-ID)²⁴⁾として実用化が進められている。

有機薄膜デバイスの構造を図1に示すが、有機EL (a)、有機TFT (b)および有機薄膜太陽電池 (c)のいずれにおいても、積層構造を基本としている。ここで、有機層の基板としての表面は、透明導電膜、絶縁膜、あるいは有機膜である。これらは、酸化物の多結晶または絶縁性の非晶質膜である。

今回の特集においては、その代表的な製膜技術としての真空蒸着法と印刷法につき、2回に分けて最近の技術を紹介する。本稿は、分子間相互作用に着目した基板表面での分子の振る舞いを中心に概述し、真空蒸着法を用いた配列・配向制御法としてのエピタキシャル成長と、表面処理による高結晶性薄膜作製技術の最近の進展を紹介する^{25~29)}。

2. 有機分子の形と凝集形態

機能性有機分子の特徴は、炭素 (C)・炭素 (C) の一重結合 (σ) と二重結合 (π) を基本とし、さらに両者が合体した三重結合の化学結合により、自在な分子形状を有する点にある (図2)。

これらの化学結合は、炭素の一重 (σ) 結合 (a) と三重結合 (c) が一次元的、あるいは結合軸の周りでの回転の自由度を有することに対して、二重 (π) 結合 (b) は残りの四つの一重 (σ) 結合を含めて、二次元平面内に限られる。

このことから、分子の形としては、セキシチオフェンや

ペンタセンのような一次元的に伸びた直線分子 (図3(a)) か、ポルフィリンおよびフタロシアニンのような平面状の分子 (図3(b)) となる。さらには、フラーレンのような球状分子もある (図3(c))。ここで、セキシフェニレンやペンタセンなどの芳香族化合物は、分子形状からすると平面的であるが、後述する分子の凝集状態から一次元構造分子と考える。

これらの機能性有機分子の間に働く力は、基本的にはファンデルワールス力である。お互いの接触断面積を大き

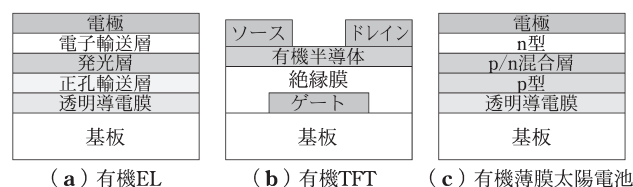
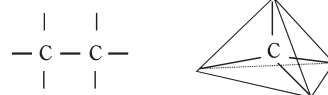


図1 有機薄膜デバイスの構造。(a)有機EL, (b)有機TFT, および (c)有機薄膜太陽電池。

(a) 一重 (σ) 結合



(b) 二重 (π) 結合



(c) 三重 ($\sigma + \pi$) 結合



図2 炭素の化学結合。(a)一重結合, (b)二重結合, および (c)三重結合。

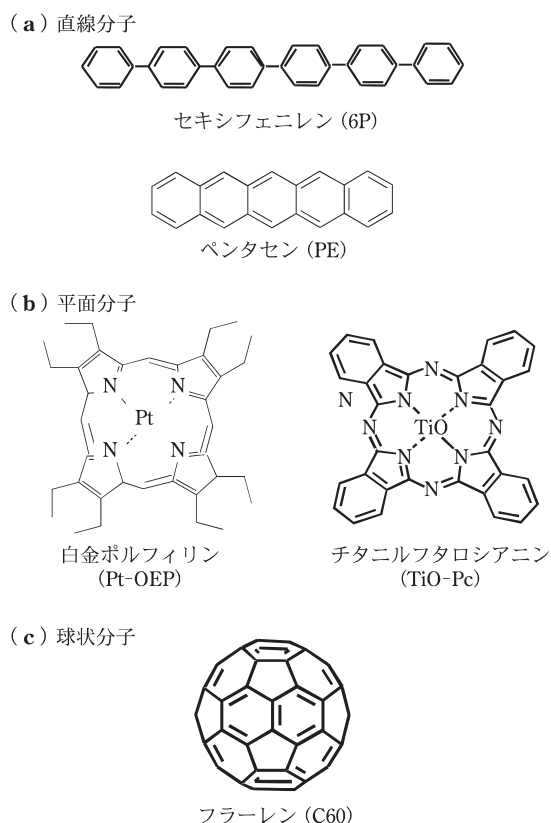


図3 機能性有機分子の形状。(a)直線分子、(b)平面分子、および(c)球状分子。

くするように分子が凝集するため、直線および平面分子においては、それぞれの分子軸、または平面を平行にした配列・配向をとる(図4)。ここで、直線分子においては、基板表面に分子が平行な場合は針状(矩形)の結晶になり、垂直また斜立している場合には平板状の結晶となる。

一方、平面分子においては分子間の π 電子相互作用が強く、分子カラムを形成する。平面分子にとって基板表面に垂直(または斜立)した配向と平行な配向は、それぞれ分子カラムにとっては、カラム軸が表面に平行、および垂直(または斜立)ということになる。異方的な構造を有する分子は、これらの針状または平板結晶、あるいは分子カラムを基本単位として結晶成長し、薄膜となる。

3. 蒸着分子の基板表面での挙動

真空中において加熱された分子は、昇華・蒸発して対向する位置に置かれた基板としての固体表面に飛来する。基板表面が十分に低温に保たれていると、表面に到達した分子はそのまま凝着され、非晶質膜となる。一方、基板を一定温度に保温しておくと、表面を分子が拡散し、より安定な位置にとどまり、核形成および薄膜成長する(図5)。

蒸着により基板表面に到達する分子の存在確率(基板近傍の分子密度)は、より速い蒸着速度(高いつぼ温度)、およびより低い基板温度において高い値を示し、核発生密度も高くなる。一方、蒸着時の基板温度の上昇とともに分

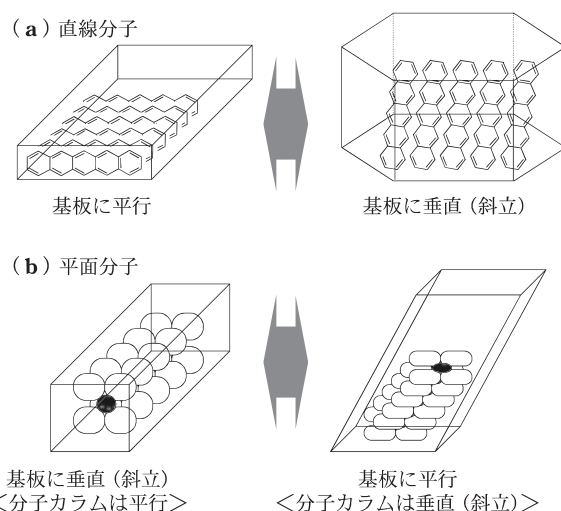


図4 直線分子(a)および平面分子(b)の凝集形態。左側は基板温度が低いとき、右側は基板温度が高いときの凝集形態。

子の表面拡散が促進され、結晶核は成長し、より大きくなるとともに結晶性を向上する(図6)。

フラレーンの場合、室温から100°Cの基板温度において数 μm も表面拡散を行っていることが、蒸着膜の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)観測により明らかにされている³⁰⁾。

しかし、一般の有機分子においては分子固有の幾何学的形状(直線と平面)のために、分子の自己凝集と基板表面との相互作用によって、以下のような異方的な薄膜成長を示す。

基板表面で吸着・固化する際、直線分子の場合、基板表面との相互作用をより多くとるように、表面に平行に配向する傾向がある。さらに、一定の表面拡散が許される温度範囲内において、分子は結晶基板の特定の方向に配向し、針状結晶が基板表面の対称性を反映して配列したエピタキシャル成長を示す。

基板温度の上昇とともに、分子配向は基板面に対して平行から垂直(または斜立)に配向するようになり、板状の薄膜結晶となる。これは、分子間の相互作用としてのファ

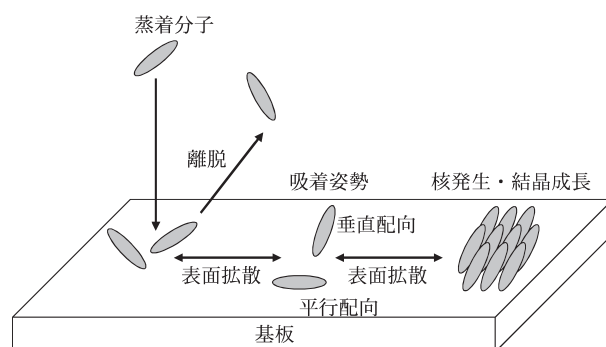


図5 基板表面における分子の振る舞い。

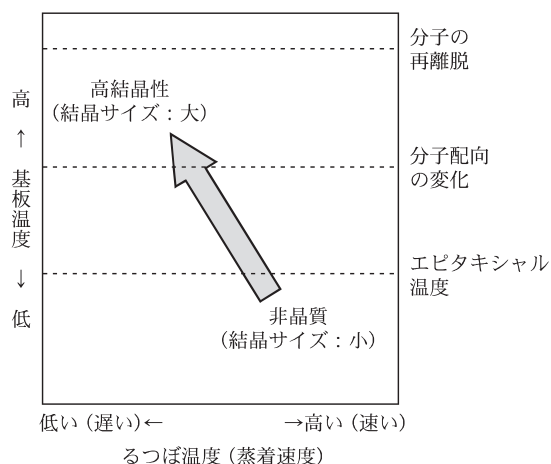


図6 るつば温度(蒸着速度)と基板温度に対する結晶性の関係。

ンデルワールス力により分子同士が自己凝集した平板結晶(ラメラ)として存在することにより、基板表面からの再離脱を避けられるためである。

一方、平面分子においては、基板温度が低いとき、分子面を基板表面に垂直または斜立させた配向をとって、分子カラムを基本構造とする針状結晶を形成する。基板の温度上昇とともにエピタキシャル成長を示し、その後、一定の温度以上では、基板表面に対する分子の配向を垂直から平行に変える。これは、個々の平面分子と基板表面との相互作用をより大きくして強く吸着するためと考えられる。

図7に、白金ポルフィリン(Pt-OEP)を臭化カリウム(KBr)上に真空蒸着した薄膜のAFM像を示す³¹⁾。基板温度が25°Cと50°Cと違うだけで明らかに表面形態が異なっている。X線回折などの測定により、それぞれの薄膜中での分子配向は、(a)では垂直、(b)では平行に配向し、かつKBrの等価な四つの<110>軸方向に対して配列したエピタキシャル成長していることがわかった。

4. エピタキシャル成長

有機分子においても、基板結晶の特定方向に配列するという点でエピタキシャル成長する^{26,28)}。金属や無機化合物の場合には、基板表面の周期構造(格子定数)の間隔とその上に成長する薄膜結晶の周期間隔に違いが存在すると、エピタキシャル成長させることは困難であるが、有機化合物の場合は、10%を超える差があっても配向成長することが知られている。これは、個々の分子と基板、および分子間の相互作用が、金属結合や無機結晶における静電結合(イオン結合)に比べて非常に弱いファンデルワールス力であるためである。

直感的には、図4(a)の直線分子あるいは(b)の平面分子の分子カラムが、イオン結晶の陽または陰イオン列(<110>軸)に配列することにより、薄膜成長の方向性が決まることで理解できる。例えば、セキシフェニレン(6P)分子の格子定数は、 $a=0.65$, $b=0.94$, $c=2.68$ nmであり、

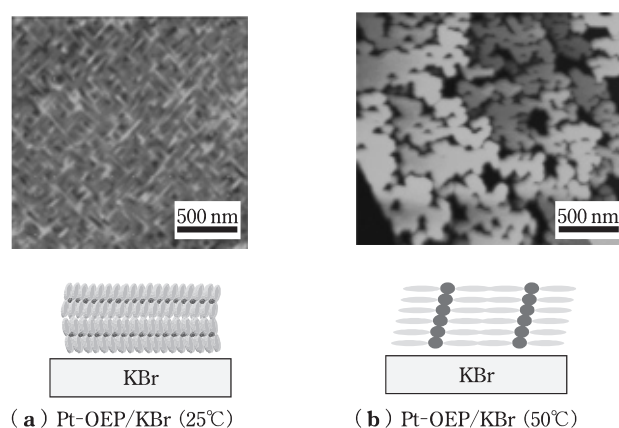


図7 KBr上にエピタキシャル成長した白金ポルフィリン(Pt-OEP)のAFM像と分子配向。蒸着時の基板温度が(a)25°C、(b)50°C。

最密充填面である(020)面の面間隔(d)は0.47 nmである。これに対して、岩塩型構造を有する以下の3種類のアルカリハライドの格子定数と(110)面間隔は以下のとおりである(図8)。

KBr: $a=0.660$ nm, $d(110)=0.467$ nm

KCl: $a=0.630$ nm, $d(110)=0.445$ nm

NaCl: $a=0.563$ nm, $d(110)=0.398$ nm

ここで、6P分子の(020)面とアルカリハライドの(110)面のミスフィット(m)は、

$$m = \frac{d(110)_{\text{substrate}} - d(020)_{\text{organic}}}{d(110)_{\text{substrate}}}$$

で定義され、KBr: 0.9%, KCl: 5.8%, および NaCl: 18.3%となる。

図9にそれぞれの薄膜の透過電子顕微鏡像を示すが、ミスフィットの小さな(0.9%)KBr上の針状結晶が4方向に成長している様子が見て取れる³²⁾。しかし、ミスフィットが18.3%と大きなNaCl上でも直交した針状結晶が存在しており、エピタキシャル成長することがわかる。このNaCl上の薄膜で、葉っぱのように見える板状の部分は、分子軸が基板表面に直立した結晶であり、これもNaClの<110>軸と一定の方位関係を保って成長している。

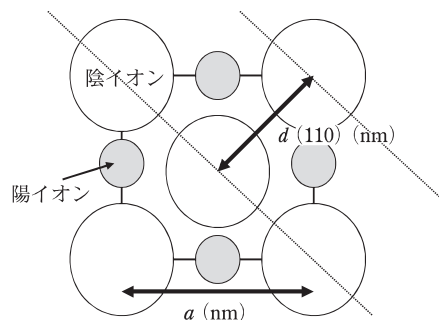


図8 アルカリハライドの(001)面構造。aは格子定数、dは面間隔。

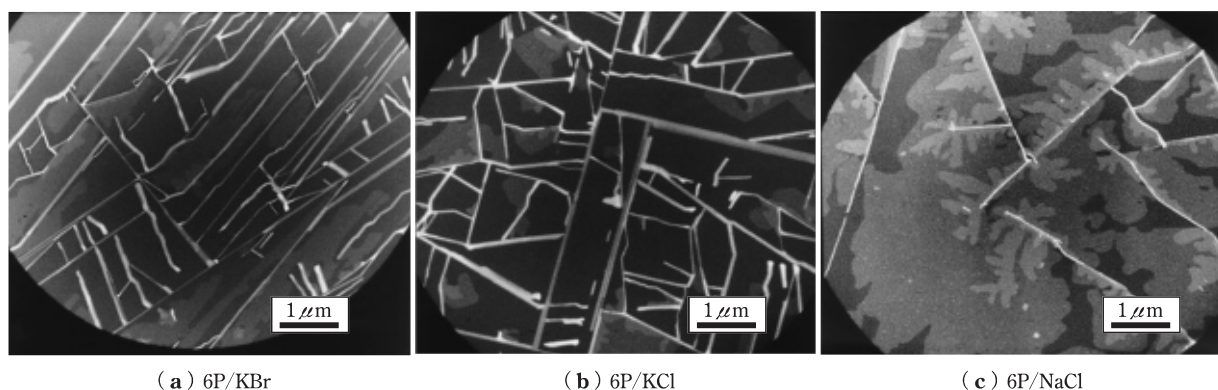


図9 アルカリハライド上に成長したセキシフェニレン (6 P) の電子顕微鏡像。(a) KBr, (b) KCl, および (c) NaCl.

5. 実際の有機分子デバイス

図3で示した光電子機能を示す有機分子は、分子中に存在する π 電子相互作用のため自己凝集力が強く、図4に示すような凝集形態を示す。しかし、現状の有機分子デバイスは、図1に示すように、電極に有機半導体が挟み込まれた構造となっている。その場合、蒸着分子は結晶基板の際に示したエピタキシャル成長に代表される配列・配向性は示さない。ペンタセンを非晶質基板である酸化膜付きのシリコンウエハー上に真空蒸着した場合のAFM像を図10に示す。個々の板状結晶中での分子配向は一定であり、単結晶となっているが、全体としては結晶同士の方位はそろっていないため多結晶である。

このように表面に規則構造をもたない基板表面での有機分子の凝集は、図11に示すように、非晶質(a)、多結晶(b)または単結晶(c)であり、電子デバイスとしての利用を考えると、単結晶または単一粒界であることが望ましい。

結晶性基板上でのフラーレン薄膜の成長であるが、筆者らは以下の二段階蒸着法により、広範囲にわたって単結晶(単一粒界)の結晶性薄膜の作製に成功した^{28,30)}。まず、低いつぼ温度と高い基板温度で、互いに数 μm 離れた結晶核を生成し、それを種結晶として、その後のるつぼ温度を低くし、かつ基板温度を高くすることで表面拡散を促進した。その結果、100 μm にわたって欠陥のない高品質の薄膜結晶が得られた。ここでは独立して生成した結晶核が結晶

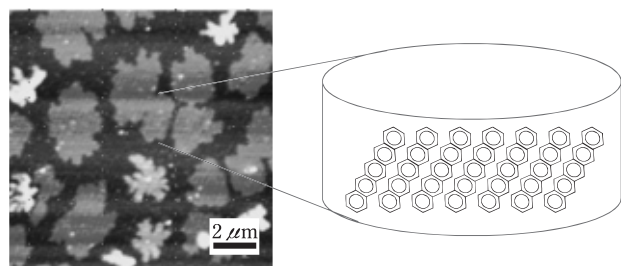


図10 酸化膜付きシリコン基板上に成長したペンタセン薄膜のAFM像と板状結晶中の分子配向。

基板の特定方向に配向していることが重要で、前述のエピタキシャル成長の結果である。

しかし、多結晶または非晶質基板においては、最近、その表面にあらかじめ界面活性剤を用いて親水性と疎水性のマイクロパターンを形成し、その上に有機半導体を選択的に吸着・堆積させることで、結晶性に優れた薄膜を作製する試みが行われている³³⁾。また、金属電極や絶縁層と異なる表面での分子の凝集を均一化するため、表面張力を制御するためにシランカップリング剤などでコートすることも行われている^{34~36)}。

6. おすび

シリコンを用いた電子デバイスにおいては、単結晶からの切り出し(微細加工)、または界面制御を含めたエピタキシャル成長による結晶性薄膜が主流であるが、有機分子デバイスにおいては、現状では多結晶または非晶質膜を用いての利用にとどまっている。少なくとも結晶性の基板表面

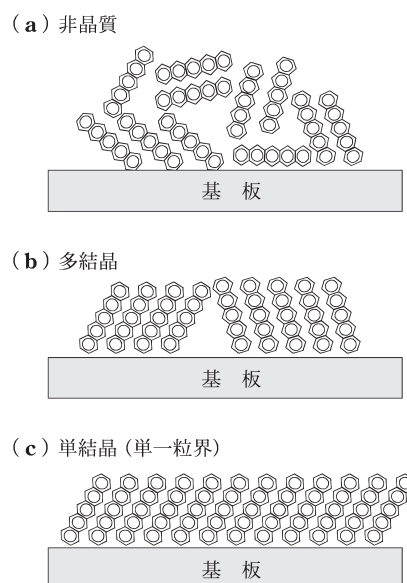


図11 ペンタセン蒸着膜の可能な凝集形態。(a) 非晶質, (b) 多結晶, および (c) 単結晶 (単一粒界)。

に対して、分子配向が異なる平面分子の有機 TFT において、電荷移動度が 2 けたも違うことが明らかとなった³¹⁾。非晶質あるいは多結晶基板における有機分子デバイスにおいても、膜中の分子配列・配向の制御が重要であることはいうまでもない。

文 献

- 1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- 2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L713 (1988).
- 3) D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest: Appl. Phys. Lett. **74**, 442 (1999).
- 4) J.-P. Ni, T. Tano, Y. Ichino, T. Hanada, T. Kamata, N. Takada and K. Yase: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L948 (2001).
- 5) M. Chikamatsu, Y. Ichino, N. Takada, M. Yoshida, T. Kamata and K. Yase: Appl. Phys. Lett. **81**, 769 (2002).
- 6) 城戸淳二: 有機 EL のすべて (日本実業出版社, 2003).
- 7) 筒井哲夫 監修: 有機 EL ハンドブック (リアライズ理工センター, 2004).
- 8) 佐藤佳晴 監修: 有機 EL 材料技術 (シーエムシー出版, 2004).
- 9) 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸: 有機 EL ディスプレイ (オーム社, 2004).
- 10) 大西敏博, 小山珠美: 高分子 EL 材料—光る高分子の開発— (共立出版, 2004).
- 11) K. Sakaguchi, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi and K. Yase: Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L345 (2007).
- 12) C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro: IBM J. Res. & Dev. **45**, 11 (2001).
- 13) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: Adv. Mater. **14**, 99 (2002).
- 14) 工藤一浩 監修: 有機トランジスタの技術—材料開発, 作製法, 素子設計— (技術情報協会, 2003).
- 15) 工藤一浩 監修: 有機トランジスタ材料の評価と応用 (シーエムシー出版, 2005).
- 16) 坂本正典 監修: 有機基板上的電子デバイス—低温プロセスと応用展開— (シーエムシー出版, 2006).
- 17) A. Facchetti: Mater. Today **10**, No.3, 28 (2007).
- 18) C. W. Tang: Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- 19) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl: Appl. Phys. Lett. **62**, 585 (1993).
- 20) 齊藤和裕, 當摩哲也, 近松真之, 原浩二郎, 吉田郵司, 八瀬清志: 応用物理 **73**, 1525 (2004).
- 21) 上原 赫, 吉川 遼 監修: 有機薄膜太陽電池の最新技術 (シーエムシー出版, 2005).
- 22) 日本セラミックス協会 編: 太陽電池材料 (日刊工業新聞社, 2006).
- 23) T. Taima, S. Toyoshima, K. Hara, K. Saito and K. Yase: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L217 (2006).
- 24) D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram and J. Zhang, ed: *Printed Organic and Molecular Electronics* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004).
- 25) 八瀬清志, 高田徳幸, 谷垣宣孝: 応用物理 **70**, 455 (2001).
- 26) 中嶋一雄 責任編集: 結晶成長のダイナミクス第 4 巻, エピタキシャル成長のフロンティア, p. 160 (共立出版, 2002).
- 27) 金原 繁 監修, 白木靖寛, 吉田貞史 編著: 薄膜工学, p. 174 (丸善, 2003).
- 28) 内藤裕義, 久保野敦史, 舟橋正浩, 吉本尚起 監修: 有機エレクトロニクスにおける分子配向技術, p. 1 (シーエムシー出版, 2007).
- 29) 戒能俊邦 監修: 情報・通信用光有機材料の最新技術, p. 33 (シーエムシー出版, 2007).
- 30) K. Yase, N. Ara-Kato, T. Hanada, H. Takiguchi, Y. Yoshida, G.-H. Back, K. Abe and N. Tanigaki: Thin Solid Films **331**, 131 (1998).
- 31) Y.-Y. Noh, J.-J. Kim, Y. Yoshida and K. Yase: Adv. Mater. **15**, 699 (2003).
- 32) K. Yase, E.-M. Han, K. Yamamoto, Y. Yoshida, N. Takada and N. Tanigaki: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 2843 (1997).
- 33) C. Reese and Z. Bao: Mater. Today **10**, No. 3, 20 (2007).
- 34) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa: Nature Mater. **3**, 317 (2004).
- 35) K. Itaka, M. Yamashita, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo and H. Koinuma: Adv. Mater. **18**, 1713 (2006).
- 36) Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee and K. Cho: Mater. Today **10**, No. 3, 46 (2007).

(2007 年 8 月 22 日 受理)



やせ きよし
八瀬 清志

1978 年大阪大学理学部高分子学科卒, 80 年同大学院理学研究科無機及び物理化学専攻博士前期課程修了。83 年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程単位取得退学 (86 年理学博士)。85 年広島大学生物生産学部助手, 91 年同大学院生物圏科学研究科助教授, 92 年通商産業省工業技術院繊維高分子研究所, 93 年同物質工学工業技術研究所, 00 年から現職。構造制御した有機薄膜デバイスの開発を行っている。