

ラマンイメージングによるペンタセン薄膜の二次元構造解析

(早大先進理工) ○瀬戸 啓介, 古川 行夫

【背景】有機薄膜トランジスタ(OTFT)は、省エネルギー・低コストで作製可能、フレキシブルであるという特徴を有し、実用化に向けて盛んに研究されている。OTFT(図1)は、有機薄膜上に数十 μm の間隔で作製されたソース、ドレイン電極間の電流を、絶縁体を挟んだゲート電極に印可する電圧で制御する素子である。有機薄膜の膜厚は通常、100 nm 以下である。

OTFT の電気特性はマクロな性質であるので、分子構造のみならず、薄膜の結晶性やモルフォロジーといった固体構造が特性を決定づける要因となる。ペンタセン(図2)は大きな移動度($\sim 1 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)を有する代表的な OTFT 材料である。薄膜は結晶ドメインから構成されているが、ペンタセン分子は層状に積層し、基板に平行な面間隔 d_{001} が、15.4 Å である”薄膜相”と 14.4 Å である”バルク相”などの多相が存在し、蒸着膜ではこれらの相が混合することがある。そこで我々はペンタセン蒸着膜のラマンイメージを測定し、様々な膜厚における結晶軸の方向や結晶相といった固体構造の二次元分布を検討した。

【実験】500 nm 熱酸化膜付シリコン基板をアセトン、2-プロパノールで超音波洗浄し、その後 UV- O_3 洗浄した。室温でヘキサメチルジシラザン(HMDS)の蒸気に1晩暴露することで、基板表面の OH 基をメチル基で修飾した。SiO₂ 表面上と HMDS 処理表面上にペンタセンを真空蒸着した。チャンバー内圧力は 5×10^{-4} Pa 以下、蒸着速度は ~ 1 nm/min、膜厚は 2, 5, 10, 20, 50, 100, 150 nm とした。これら薄膜の X 線回折像を θ - 2θ スキャンにより測定した。レニショー社 InVia ラマン顕微鏡を用いて、励起波長をペンタセンの吸収内に位置する 532 nm とし、測定点間隔 0.5 μm で $30 \times 27.5 \mu\text{m}$ の領域のラマンイメージを測定した。対物レンズの倍率は 100 倍、開口係数は 0.85 である。理論空間分解能は 0.38 μm となる。

【結果・考察】1596 cm^{-1} バンド(b_{3g})強度 I_{1596} と 1533 cm^{-1} バンド(a_g)強度 I_{1533} の比 $R = I_{1596}/I_{1533}$ はペンタセン分子の長軸と基板法線のなす角に依存し、 R の値が小さいほど長軸が基板に対して垂直である[1]。また、 R は、分子配向を通して、結晶相や結晶の空間配置に依存するので、多結晶薄膜では、結晶相や結晶ドメインの配向の指標となるので、測定したラマンイメージを R を用いて解析した。

SiO₂ 表面上の薄膜(膜厚 20 nm)における R のイメージを図3に示す。X 線回折像では回折面間隔 15.4 Å の薄膜相に相当する明瞭なピークが観測され、平均的にペンタセン分子の長軸が基板に対してほぼ垂直な結晶性薄膜となる。SiO₂ 表面上薄膜のラマンイメージでは R が 0.1 から 0.15 程度の領域が多いが、局所的に R が 0.25 以上の領域(図3での白から黄の領域)が観測され

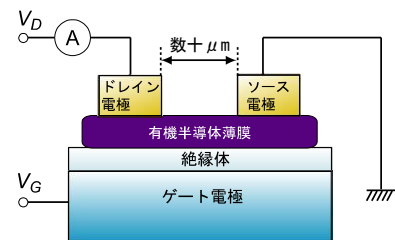


図1. OTFT の素子構造

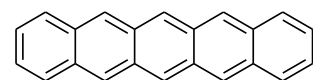
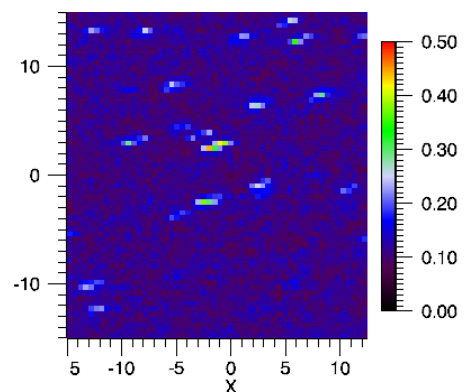


図2. ペンタセンの構造式

図3. SiO₂ 上薄膜(20 nm)の R イメージ

ている。この領域は結晶軸の方向が異なるか、薄膜層の上に成長したバルク相ドメイン(構造欠陥)であると考えられる。膜厚 2, 5, 10, 50, 100, 150 nm の全測定点で得られた R のヒストグラムを図4に示す。階級値幅は 0.01 とした。 R の平均値は, 0.12, 0.12, 0.10, 0.12, 0.16, 0.35, 0.47 で, 標準偏差は 0.075, 0.053, 0.056, 0.025, 0.039, 0.041, 0.068 であった。基板表面付近(2 nm)では, 標準偏差が大きく, 結晶の配向が乱れている。また, 10 nm から 50 nm の膜厚では薄膜相が形成されているが, 標準偏差は, 膜厚 20 nm で最小で, 膜厚が大きくなるにつれて大きくなり, 構造欠陥が多くなることを示している。

100 と 150 nm の X 線回折像においては薄膜相とバルク相が混合して観測された。 R の平均値は, 薄膜相とバルク相で, それぞれ 0.12 程度と 0.65 程度となるが, 100 と 150 nm の薄膜では, R がこれらの値の中間の値を示している。これらの結果は, 薄膜相の上にバルク相が成長し, ラマンスペクトル測定においては, レーザー光が両方の相に入射されるので, ラマンイメージングでは二つの相が平均化されて観測されているためと解釈できる。

HMDS 処理表面上に作製した薄膜の R のイメージとヒストグラムを図5と6に示した。膜厚 20 nm の薄膜における R のイメージでは, 無処理の場合に比べて R が 0.25 以上の構造欠陥(白から黄色の領域)は少ない。また, 測定領域全体に均一に分布している。膜厚 2, 5, 10, 20, 50, 100 nm の薄膜について, R の平均値は 0.19, 0.13, 0.12, 0.12, 0.21, 0.56 で, 標準偏差は 0.100, 0.017, 0.018, 0.014, 0.048, 0.081 であった。膜厚 2 nm では, 無処理の場合と比べて R 値の分散が大きく, HMDS 処理によって, 基板表面での構造の乱れが大きくなっている。膜厚 10 nm 以上では膜厚が大きくなるにつれて, R の分散と平均値が増大していく。しかし, 50 nm や 100 nm では無処理の場合に比べて R が大きな領域の割合が多い。

以上のように, ラマンイメージは異なる固体構造の分布の研究に有用で, 数多くの測定結果を統計的に分析することにより, 有機薄膜の構造を評価することが可能である。

[1] Y. Hosoi et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 317 (2008).

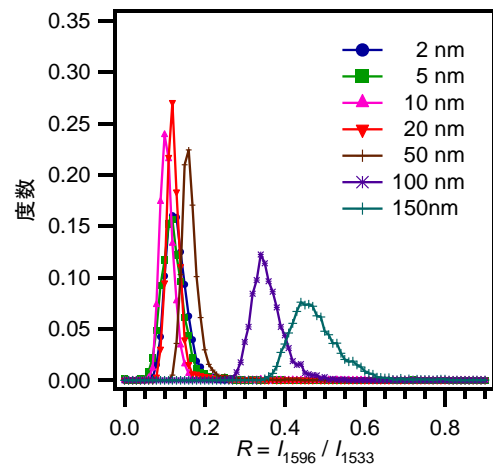


図4. SiO₂ 表面上 R のヒストグラム

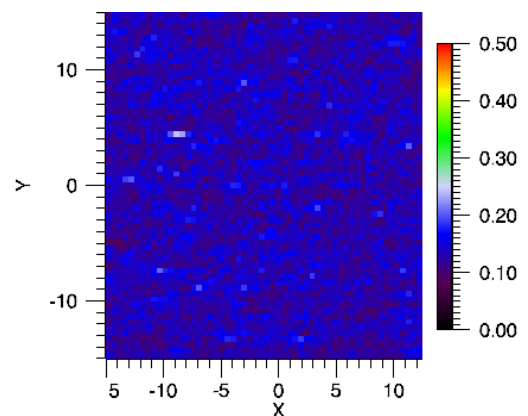


図5. HMDS 処理表面上薄膜(20 nm)の R のイメージ

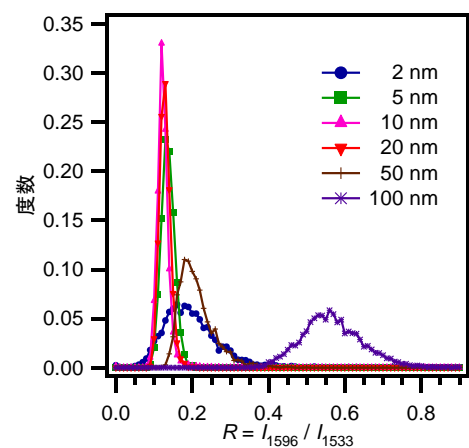


図6. HMDS 処理表面上薄膜のヒストグラム