SAM上の非晶質有機材料の特異な島状構造とその形成機構

Singular island structures of organic amorphous materials on SAM and its formation mechanism

山形大院理工¹,山形大有機エレクトロニクス研究センター² ⁰成澤克拓¹,横山大輔^{1,2} Department of Organic Device Engineering, Yamagata Univ.¹ and Research Center for Organic Electronics, Yamagata Univ.² [°]Katsuhiro Narisawa¹, Daisuke Yokoyama^{1,2} E-mail: d yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】一般に非晶質は長距離秩序がない固体として定義され、非晶質有機 固体についてもその高次構造や凝集状態については十分に明らかとなっ ていない点が多い。非晶質有機蒸着膜の基板表面における膜成長初期過程 については古くから島状成長の機構が知られており[1]、自己組織化単分 子膜(SAM)を用いることでその構造を制御できることも明らかとなっ ているが[2-4]、いずれもドーム形状、あるいはそれが融合したランダム 性の高い凹凸形状となっている。一方、多結晶有機材料については、分子 間の強い凝集力に起因した層成長や島状構造成長、およびその高次構造・ 周期性が深く調べられている[5]。本研究では、SAM上の非晶質有機蒸着 膜の成長初期過程をAFM観察により追跡し、中央が窪んだ特異な島状構 造を形成しうることを見出した。また、AFM像の2次元高速フーリエ変換 (2D-FFT)によりその構造の周期性と島間平均距離について調べ、形成 機構を考察した。

【実験】SAM用材料としてoctadecyltrymethoxysilane (ODS) を用い、洗浄 したSi(100)基板をUV/O₃処理した後に密閉容器中で数滴のODSとともに 150°C、3時間加熱することでSAM形成を行った。真空蒸着により、SAM 処理した基板と未処理の基板それぞれの表面に蒸着速度0.2 Å/sで非晶質 有機半導体材料α-NPD (4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl) を 堆積させた。平均膜厚2,5,8,10 nmのサンプルをそれぞれ作製し、表面を AFMによって観察した。また、得られたAFM像の2D-FFT像を調べること で、島状構造の周期性と島間平均距離を分析した。

【結果・考察】Fig. 1に、SAM処理したSi基板上におけるα-NPD平均膜厚5 nmのときのAFM像を示す。これまでに多く報告されているドーム形状と 異なり、中央部が窪んだ特異な立体形状をとることが分かる。2-5 nmの成 長過程でこの特異な構造が現れてくるが、2 nmのときと比較して5 nmに おいて島の数は半減もしていないことから、この特異な形状の形成過程は 島の融合のみでは説明できない。このAFM像の2D-FFT像をFig.2に、また、 平均膜厚2-10 nmにおけるそれぞれの2D-FFT像の断面をFig. 3に示す。平 均膜厚2 nmのときに比べ、5 nmになると構造の周期性が増すことが明ら かとなった。SAM表面のα-NPD分子の拡散速度が島表面の分子の拡散速度 に対して十分に大きく、島が周辺のSAM表面上に降り積もるα-NPD分子を 取り込む形で成長しているために島中央部に比べ外縁部の成長速度が相 対的に速く、この特異な形状と周期性が生じるものと考えられる。8 nm 以降は島の数に顕著な変化なく成長を続け、平坦に近づいていくため 2D-FFT像の明瞭なピークは徐々に失われていった。なお、これらの膜に ついてX線回折測定を行ったところ、結晶性を示すピークは見られなかっ た。非晶質有機材料のこのような特異的な立体形状は、多結晶材料のよう に強い分子間力によって形成される結晶構造に起因したものではなく、分 子の表面拡散速度の顕著な違いによるものと考えられ、用いる非晶質有機 材料およびSAMの特性によって立体形状とその周期性を制御できると期 待できる。今後さらに材料種、蒸着速度等を変えて非晶質有機材料を用い た立体形状制御の可能性について調べ、当日にその詳細を報告する。



Fig. 1. AFM image and its cross section of 5-nm α -NPD deposited on a Si substrate with ODS.



Fig. 2. 2D-FFT image of the AFM image in Fig. 1.



Fig. 3. Cross sections of 2D-FFT images at different thicknesses.

【参考文献】[1] K. Yase, et al., Thin Solid Films 273, 218 (1996). [2] L.-W. Chong, et al., Thin Solid Films 515, 2833 (2007). [3] M. Nakata, et al., Appl. Phys. Express 3, 055201 (2010). [4] T. Mori, et al., Appl. Phys. Express 4, 111601 (2011). [5] C. Frank, et al., Phys. Rev. B 90, 045410 (2014).