真空蒸着法における DNTT とその誘導体の核形成機構

Mechanism of nucleation in vacuum deposition for DNTT and its derivative

神戸大学大学院工学研究科　○服部 吉晃，木村 由斉，吉岡 巧，北村 雅季
Kobe University, ○Yoshiaki Hattori, Yoshinari Kimura, Takumi Yoshioka, and Masatoshi Kitamura
E-mail: hattori@eedept.kobe-u.ac.jp

近年，優れた安定性と高いキャリア移動度をもつ有機電界効果トランジスタを実現するために，低分子有機材料の標準材料といえるペンタセンの一部をチオフェンに置き換えた Dinaphthothienothiophene (DNTT)やそれをコア構造として分子の長軸方向に側鎖を導入した誘導体が注目されている．これらの有機材料は真空蒸着法により薄膜を形成できるが，分子構造の違いが薄膜の成長機構にどのように影響するか明らかでない．そこで本研究では，熱酸化シリコン基板上にペンタセン，DNTT および Diphenyl (DPh)-DNTT を堆積させて比較した．

本研究ではUV/オゾン処理もしくは酸素プラズマ処理を行った熱酸化シリコン基板に，~1×10^{-4} Paの減圧下，0.05 Å/s の蒸着速度で成膜を行う[1]．いずれの有機材料も成膜の初期段階では平坦な二次元核が基板上に形成されることが確認された．図1に UV/オゾン処理を行った基板にペンタセン，DNTT，DPh-DNTT をそれぞれ基板温度(T_s) 60 °C, 70 °C, 175 °C で蒸着した際の AFM 像を示す．二次元核の厚さはそれぞれペンタセンと DNTT が 1.4 nm で，DPh-DNTT が 2.4 nm であり，分子が基板に対して垂直に並び，ヘリングボーン構造をした結晶となっていると考えられる[2, 3]．図 2 に酸素プラズマ処理を行った基板における二次元結晶核の核密度を示す．基板からの再蒸発により，基板温度が DPh-DNTT については~190 ℃，ペンタセンと DNTT については~100 ℃で成膜できなくなるが，いずれの材料も核密度は基板の上限温度に近づくほど指数関数的に減少していることから，温度が高いほど基板上に到達した分子が活発に運動し，拡散することにより核密度が減少したと考えられる．また，それぞれの材料で基板温度を制御すれば，同程度の核密度における核の成長を比較できる．図 1 はおよそ 0.1 μm^{-2} 程度の比較的成長が進んだ二次元核を示しているが，ペンタセンはフラクタル状の核であるのに対し，DPh-DNTT はコンパクトな球形であり，DNTT はその中間程度の形状となっている．二次元核の成長はモノマーの拡散により，核に到達した吸着分子がその縁に沿ったエッジ拡散(D_{edg})を行い，熱力学的に自由エネルギーが低くなる安定な位置に定在することにより進行するが，過去の研究から二次元核の形状は D_{edg}/D_s が小さいほど複雑な形になることが分かっている[4]．図1の核密度は同程度であることから，基板上で拡散する分子の拡散係数 D_s は同程度であると考えられるので[5]，DPh-DNTT や DNTT の D_{edg} はペンタセンより大きいと考えられる．D_{edg} は基板温度と分子間の相互作用により決定されるため，分子のコア構造や側鎖の有無の違いにより，D_s と D_{edg} のバランスに違いが生じて形状が変化したと考えられる．

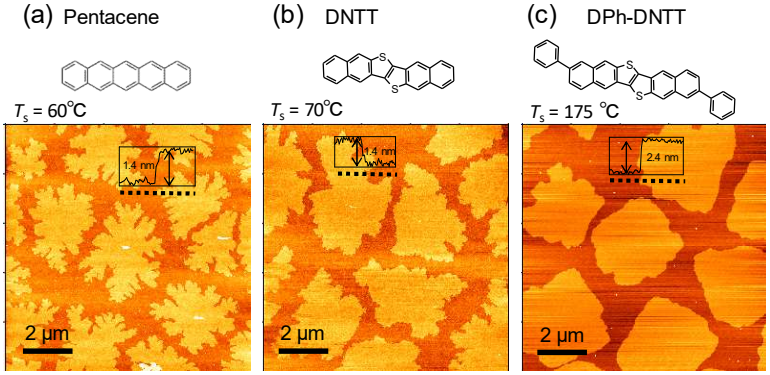

Fig. 1 AFM images of submonolayer deposition of pentacene, DNTT, and DPh-DNTT.

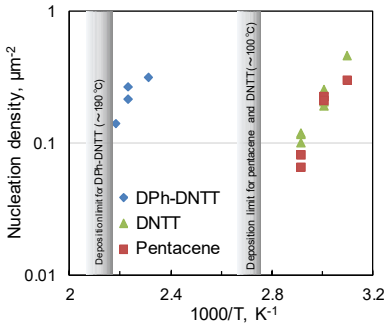

Fig. 2 Nucleation density depending on substrate temperature.

【謝辞】本研究の一部は文科省卓越研究員事業により行われた．また，DNTT と DPh-DNTT は日本化薬株式会社より提供して頂いた．

【参考文献】[1] Y. Hattori, *et al.*, *SSDM*, K-5-05 (2018). [2] W. Xie, *et al.*, *Adv. Mater.*, **25**, 3478 (2013). [3] M.J. Kang, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 2331 (2013). [4] G.S. Bales and D. C. Chrzan., *PRL*, **74**, 4879 (1995). [5] M.C. Bartlet, *et al.*, *PRB*, **46,** 12676 (1992).

© 2019年 応用物理学会