

解 説

## MEMS デバイスを用いた微小有機分子性結晶の 低温熱伝導率測定

岡田 悠悟<sup>a</sup>, 宇野 真由美<sup>b</sup>, 竹谷 純一<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 東京大学大学院新領域創生科学研究科

<sup>b</sup> 大阪府立産業技術総合研究所

(受取日: 2013 年 9 月 1 日, 受理日: 2013 年 9 月 24 日)

### Low-Temperature Thermal Conductivity of Submillimeter Organic Molecular Crystals

Yugo Okada<sup>a</sup>, Mayumi Uno<sup>b</sup>, and Jun Takeya<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Department of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa,  
Chiba 277-8561, Japan

<sup>b</sup>Technology Research Institute of Osaka, Izumi, Osaka 594-1157, Japan

(Received Sep. 1, 2013; Accepted Sep. 24, 2013)

We disclose a method of quantitatively characterizing crystalline defects by measuring low-temperature thermal conductivity in relatively clean organic molecular crystals. A new thermodevice is developed to measure low-temperature thermal conductivity of organic single crystals that often grow only minute. The technique of Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) is employed, so that samples with the length from a few tens to several hundreds of  $\mu\text{m}$  can be mounted. Thermal conductivity of rubrene single crystals is measured down to 0.5 K in order to estimate the density of crystalline defects quantitatively from their phonon mean-free paths. The temperature profile of the rubrene crystals exhibit a pronounced peak at  $\sim 10$  K in the thermal conductivity due to very long mean-free paths of their phonons, which indicates extremely low-level defect density in the region of  $10^{15}$ - $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  depending on different growth methods. The crystals grown from the gas phase tend to have less defects than those grown from solution.

Keywords: thermal conductivity, organic molecular crystals, Micro Electro Mechanical Systems.



岡田 悠悟  
Yugo Okada  
E-mail: y-okada@organicel.k.u-tokyo.ac.jp



宇野 真由美  
Mayumi Uno  
E-mail: uno@tri-osaka.jp



竹谷 純一  
Jun Takeya  
E-mail: takeya@k.u-tokyo.ac.jp

## 1. はじめに

有機分子性結晶は、近年、有機電界効果トランジスタ (OFETs) などの有機エレクトロニクス材料<sup>1-3)</sup> や非線形光学材料<sup>4)</sup> としての有用性が示され、注目度が高まっている。しかし、これらの素子特性には、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度の少量の欠陥や不純物の存在が大きな影響を及ぼすにもかかわらず、こうした高純度の有機単結晶の品質を定量的に評価する手法は確立されていない。現在、有機電界効果トランジスタのキャリア移動度は、演算素子への実用上目標とされる値である  $\mu \sim 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に迫っており、有機エレクトロニクスの実用化へ向けたいっそうの移動度向上のため、移動度に影響を与える様々なパラメーターの評価は非常に重要になっている。

有機トランジスタ中のキャリア伝導と同様に、一般に輸送現象は結晶欠陥や不純物による散乱確率を直接反映する事に着目し、本研究では、フォノンの平均自由行程が関与する熱伝導率の測定によって、結晶欠陥の密度を評価する実験を行った。また、熱伝導率測定は、結晶の表面の様子を観測する光学的測定などとは異なり、バルク内部の欠陥の情報を得る事ができるという点でも有機単結晶の品質評価に有効である。フォノンの熱伝導率は高温領域では熱励起されたフォノンによる散乱が支配的なのに対し、 $10\sim 20 \text{ K}$  以下では、主に結晶欠陥によって散乱を受けるので、この低温領域の熱伝導率を測定する事によって、欠陥密度を評価する事ができる。

## 2. 熱伝導率測定

Fig.1 に示すように、DC 熱伝導率は熱浴に取り付けた試料にヒーターと 2 つの温度計を取り付け、ヒーターを発熱させて試料中に定常熱流を流し、発生する温度差を読み取る事で測定される。ヒーターから発生するジュール発熱量  $Q$  が試料を通して熱浴へ定常的に流れ込んでいる状態で、試料と熱的に接触している 2 つの温度計の温度  $T_1$ ,  $T_2$  を測定し、温度差  $\Delta T$  を求め、熱伝導率の定義の式

$$\kappa = \frac{Q}{\Delta T} \frac{L}{S} \quad (1)$$

を用いて熱伝導率  $\kappa$  を求める。ここで、 $L$  は 2 つの温度計の間の距離、 $S$  は試料の断面積である。熱伝導の良いサンプルでは、同じ温度差をつけるために多量の熱流が必要である。逆に、断熱性の良い (熱伝導率の悪い) サンプルでは、熱流がほとんどなくても大きな温度差をつける事ができる。サンプル温度としては  $T_1$  と  $T_2$  の平均を用いた。 $Q$  を大きくしてサンプルの温度差を大きくすると、シグナルは大きく

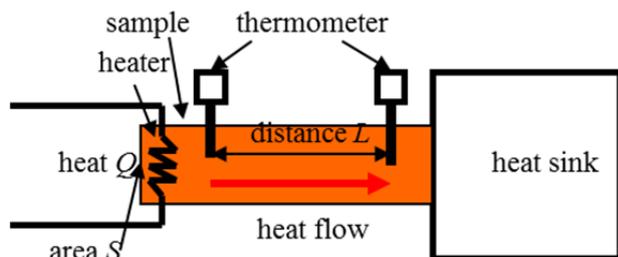


Fig.1 A schematic diagram of the steady-state thermal conductivity measurement for bulk organic crystals.

なるが、熱伝導率の鋭い温度変化が現れにくくなる欠点が生じる。このため、典型的には  $\Delta T$  をサンプル温度の数%程度になるように  $Q$  を調節しながら、各温度において  $\kappa$  を測定した。

## 3. 熱伝導率測定用 MEMS デバイスの開発

熱伝導率は結晶構造を反映した方向性を有する輸送係数なので、格子欠陥や不純物が少ない純良な単結晶を測定試料として用いるのが望ましい。しかし、フローティングゾーン法などによって比較的容易に mm 級の純良な単結晶が得られる無機化合物とは異なり、大きく高品質な有機結晶を成長させるのは一般により困難である。このため、これまでの手法をそのまま分子性結晶に用いる事はできない場合が多かった。本研究では、この問題を解決するため、 $100 \mu\text{m}$  級の微小結晶をマウントするだけで簡便かつ精密に熱伝導率を測定できるよう、3 次元微細加工技術である MEMS 技術を用いて熱伝導率測定用デバイスを作製した。MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) とは、 $\mu\text{m}$  オーダーの微細構造を 1 つの Si 基板上に集積して構築し、様々な機能性を持った立体構造を形成する手法の事である。

熱伝導率測定用 MEMS デバイスは集積回路作製技術であるフォトリソグラフィ、薄膜作製、Si エッチングの各技術を組み合わせて作製された。Fig.2 に熱伝導率測定用 MEMS デバイスの顕微鏡写真を示す。MEMS 技術を用いた熱伝導率測定用デバイスは、Si 基板上に  $\text{SiO}_2$  層と  $\text{SiN}$  層からなる薄膜 (メンブレン) を形成し、基板中央部にフォトリソグラフィによってヒーター及び温度計となる  $\text{ZrN}$  薄膜と金電極をパターンし、その後、ヒーター及び温度計のみを残して選択的に Si 基板およびメンブレンをエッチングし、試料を取り付ける部分を中空構造にして作製した。 $\text{ZrN}$  は cernox<sup>®</sup> 温度計などにも使われている材料であり、室温から He 温度までの広い温度範囲で抵抗温度計として使用できる。ヒーター・温度計として用いる  $\text{ZrN}$  薄膜は幅  $5 \mu\text{m}$ 、厚さ  $200 \text{ nm}$ 、それを保持するメンブレンは幅  $15 \mu\text{m}$ 、厚さ  $1 \mu\text{m}$  以下と非常に薄く、また、 $\text{ZrN}$  薄膜もメンブレンもアモルファスであるため、熱伝導率は小さい。このため、ヒーター・温度計構造からの熱リークはほとんど無視できる構造である。

## 4. ルブレ単結晶の低温熱伝導率

今回、高移動度の有機半導体材料として知られている有機分子性結晶ルブレを熱伝導率測定による結晶欠陥の評

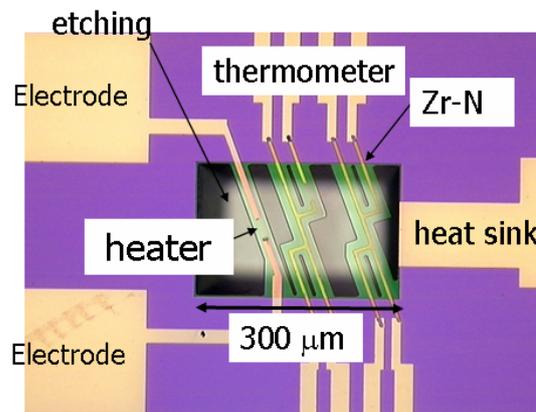


Fig.2 Photograph of the developed MEMS device to measure thermal conductivity of sub-millimeter organic crystals.

価法のサンプルとして選択し、OFETs 用の単結晶作製手法として標準的な Physical Vapor Transport 法<sup>5,7)</sup> 及び2種類の有機溶媒 (アニリン及び *p*-キシレン) からの再結晶<sup>8)</sup> によって成長させたサンプルを評価した。physical vapor transport 法は、温度コントロール可能な管状電気炉を2つ連結し、電気炉高温部 (298 °C) で昇華させた分子を Ar ガスフローによって電気炉低温部 (240 °C) へ輸送し、そこで結晶化させるという気相からの結晶成長法である。<sup>5)</sup> アニリン及び *p*-キシレン溶液からルブレンを再結晶させる際には、恒温槽の温度を非常にゆっくりと下げ、多結晶化を防いだ。

フォノンの熱伝導率  $\kappa$  は、格子熱容量  $C$ 、フォノン速度  $v$ 、フォノンの平均自由行程  $l$  に比例し、

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \quad (2)$$

となる。主にフォノンによって熱が伝えられる絶縁体では、平均自由行程を決定する要因は、低温領域ではサンプル固有の欠陥による散乱、高温領域ではフォノン-フォノン散乱である。フォノンの平均自由行程は、低温領域では欠陥密度によって制限されるためにほとんど一定で、高温領域ではフォノン-フォノン散乱の増大によって温度上昇に伴って急激に減少する。格子熱容量は、温度上昇によって温度の3乗に比例して増加する。このため、フォノンの熱伝導率は、平均自由行程と格子熱容量がクロスオーバーする温度域においてピークを持つ。ルブレンのようなフォノンによって熱が伝導される物質の熱伝導率は Fig.3 のように、低温でサンプルの欠陥に依存するフォノン由来のピーク構造を示し、十分にフォノン-フォノン散乱が強くなった高温ではサンプル依存性がなくなり、物質固有の熱伝導率をとる。

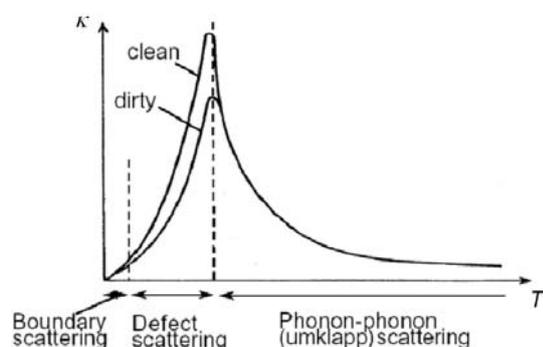


Fig.3 Typical temperature dependence of phonon thermal conductivity.

3種類の異なる手法で結晶成長させたルブレン単結晶の熱伝導率を Fig.4 に示す。physical vapor transport 法によるサンプルでは、10 K 付近の熱伝導率に有機分子性結晶ではほとんど報告例がないほど明瞭なフォノン由来のピーク構造が現れている。<sup>9)</sup> この低温領域における熱伝導率のピークは、フォノンの平均自由行程が分子間距離より桁違いに長い事を示しており、気相成長させたルブレ単結晶の純良性を反映しているといえる。一方、液相から成長させたルブレ単結晶は2種類とも physical vapor transport 法によるものより低温における熱伝導率が小さく、より欠陥密度が大きい事が分かる。この結果は、気相成長、及び、液相成長したルブレ単結晶を用いて作製した FET の移動度測定の結果 (気相成長:  $\mu \sim 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 液相成長:  $\mu \sim 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) と定性的に一致している。

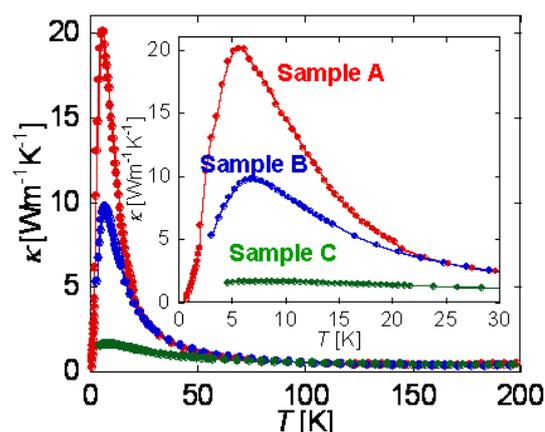


Fig.4 Thermal conductivity of three rubrene crystals grown by different techniques. Sample A is grown by PVT while B and C are from aniline and *p*-xylene solutions, respectively. The inset is a magnified view to show the low-temperature peak of the phonon thermal conductivity.

### 5. 低温熱伝導率測定による欠陥密度の評価

次に、欠陥密度について定量的な議論するため、平均自由行程と同様に熱伝導率に関与している格子熱容量を測定した。ルブレの熱容量  $C$  は Fig.5 に示すように低温ではデバイモデルに従い、

$$C = \beta T^3 \quad (3)$$

$$\beta = \frac{12\pi^4}{5} n k_B \frac{1}{\theta^3} \quad (4)$$

となる。ここで、 $\beta$  は格子比熱係数、 $T$  は温度、 $n = 1.5 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$  は分子密度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\theta$  はデバイ温度である。Fig.5 の勾配から  $\beta = 21 \text{ J/m}^3 \text{K}^4$  なので、デバイ温度は  $\theta \sim 63 \text{ K}$  と推定される。フォノン速度  $v$  は、

$$v^3 = \frac{(k_B \theta)^3}{6\pi^2 \hbar n} \quad (5)$$

となるので、 $v \sim 2100 \text{ m/s}$  と推定される。ここで、 $\hbar$  はプランク定数である。

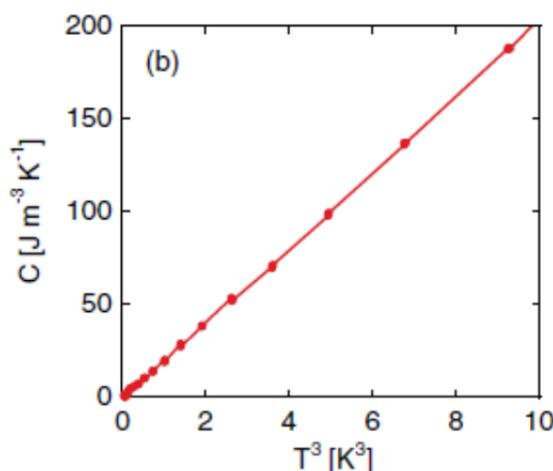


Fig.5 Specific heat of sample A as a function of  $T^3$  at low temperatures.

## 文 献

Fig.6 に示すように、低温領域における熱伝導率の温度依存性は、温度の 2 乗に比例しており、これはフォノンを散乱する主な要因が結晶格子のディスロケーションによるものである事を示している。<sup>10)</sup> 格子欠陥によって平均行程が制限されている場合、平均自由行程  $l$  は、

$$l = \frac{1}{N_{ld}} \frac{2\pi v}{\gamma^2 B^2 \omega} \quad (6)$$

となる。ここで、 $N_{ld}$  は単位面積あたりのラインディスロケーション密度、 $v$  はフォノン速度、グリュナイゼン定数  $\gamma \sim 2$ 、バーガースベクトル  $B \sim 1 \text{ nm}$  (格子間距離オーダー)、 $\omega$  はフォノン振動数であり、典型的なエネルギースケールは温度の 1/3 程度である。<sup>10)</sup> 熱伝導率  $\kappa$  は、Eq.(2) で表されるので、Eq.(2),(3),(6) から、

$$\kappa = \frac{1}{N_{ld}} \frac{\hbar}{k_B} \frac{2\pi\beta v^2}{\gamma^2 B^2} T^2 \quad (7)$$

となり、熱伝導率は温度の 2 乗に比例する。この事は、フォノンの散乱の原因がストレインディスロケーションタイプの格子欠陥であることを意味している。結晶系を単純化して三次元の欠陥密度  $N^D$  を  $N_D^2 = N_{ld}^3$  とし、Fig.6 の勾配から欠陥密度及びフォノン平均自由行程  $l$  を求めた所、physical vapor transport 法によって得たサンプルでは  $N_D = 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $l \sim 60 \text{ }\mu\text{m}$ 、アニリン溶液からの再結晶で得たサンプルでは  $N_D = 5.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $l \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$  であり、ルブレ分子  $10^5$  個当たり 1 欠陥程度と非常に高い周期性を持つ事が分かった。このため、特に physical vapor transport 法によるサンプルでは、低温領域において、有機分子性結晶ではまれな顕著なフォノンピークを示すと考えられる。<sup>9)</sup> また、p-キシレン溶液からの再結晶で得たサンプルはフォノンピークを示さない事から、このサンプルの欠陥密度は相当大きく、欠陥密度が再結晶に用いる溶媒 (~結晶の成長速度) に大きく依存している事が分かる。この欠陥密度は、ルブレ単結晶を用いたダブルゲート FET 測定から求められた結晶中のトラップ密度  $N_T \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  に近く、<sup>11)</sup> ルブレ単結晶中のディスロケーションが周囲とのポテンシャルの違いによって電気的なトラップとしても働いている可能性を示唆している。

- 1) E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **16**, 2097(2004).
- 2) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, and T. Shimoda, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- 3) C. Reese, W.-J. Chung, M.-M. Ling, M. Roberts, and Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 202108 (2006).
- 4) T. Matsukawa, Y. Mineno, T. Odani, S. Okada, T. Taniuchi, and H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth* **299**, 344 (2007).
- 5) C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **182**, 416 (1997).
- 6) V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1739 (2003).
- 7) J. Takeya, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Kobayashi, Y. Iwasa, T. Mitani, C. Goldmann, C. Krellner, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5078 (2004).
- 8) T. Matsukawa, Y. Takahashi, T. Tokiyama, K. Sasai, Y. Murai, N. Hirota, Y. Tominari, N. Mino, M. Yoshimura, M. Abe, J. Takeya, Y. Kitaoka, Y. Mori, S. Morita, and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8950 (2008).
- 9) K. Torizuka, H. Tajima, and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **71**, 193101(2005).
- 10) R. Berman, *Thermal Conduction in Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1976).
- 11) J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007).

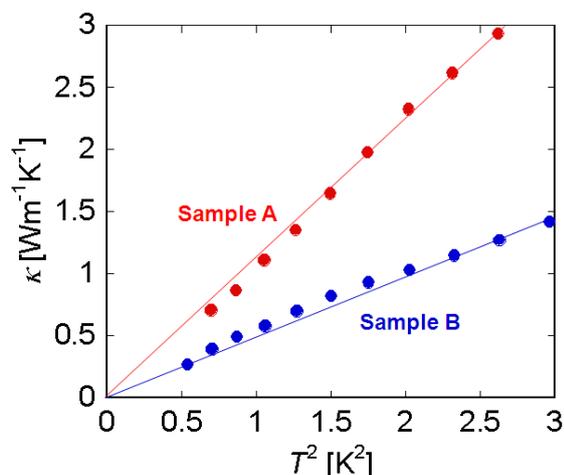


Fig.6 Thermal conductivity of rubrene crystals sample A and B as a function of  $T^2$  at low temperatures.