

## トランジスタ用有機多結晶薄膜における結晶子サイズの評価： 基板表面構造の影響

### Evaluation of crystallite size in polycrystalline organic films for thin-film transistor applications: influence of surface structure of the substrate

松原 亮介<sup>a</sup>, 藤井 孝博<sup>a</sup>, 中山 直樹<sup>a</sup>, 中村 雅一<sup>a</sup>  
Ryousuke Matsubara<sup>a</sup>, Takahiro Hujii<sup>a</sup>, Naoki Nakayama<sup>a</sup>, and Masakazu Nakamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 千葉大学大学院工学研究科

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Chiba University

表面を化学的に修飾した基板上に作製したペンタセン薄膜トランジスタにおけるキャリア移動度向上メカニズムを明らかにするため、微小角入射インプレーン X 線回折により面内方向のペンタセン結晶子サイズを評価した。ヘキサメチルジシラザン処理およびポリイミドコートした基板上に成長した薄膜の結晶子サイズは、未処理の SiO<sub>2</sub> 上ものとはほぼ同じであった。一方、結晶子の集合体である結晶ドメインのサイズは表面処理によって増大した。従って、これらの基板表面処理による移動度の向上は、キャリアがドメイン境界部の高抵抗な障壁に出会う頻度が減少するためであると考えられる。

キーワード： 有機薄膜トランジスタ、ペンタセン、結晶子サイズ、微小角入射 X 線回折(GIXD)

#### 背景と研究目的：

フレキシブル・大面積エレクトロニクスの基本要素として、有機半導体材料を用いた薄膜トランジスタ(Thin-Film Transistor: TFT)の研究が盛んに行われている。これまでに、自己組織化単分子膜(Self-assembled monolayer: SAM)による絶縁膜の表面処理をはじめとする、様々なプロセス上の工夫が考案され、その特性は大きく向上してきた。しかし、作製プロセスの工夫によってなぜ TFT の移動度が向上するのか、といった物理的な理由については未だ明らかになっていない。これは、表面処理の効果が具体的に解明されていないだけでなく、そもそも有機 TFT におけるキャリア移動度制限要因が解明されていないために、表面処理の有無で何が変わったのかを還元的かつ定量的に評価することができなかつたためである。

我々はこれまでに、独自の電気的評価法を用い、有機半導体材料の代表例であるペンタセンを用いた TFT について詳しく評価を行ってきた[1-5]。その結果、キャリア輸送障壁が結晶粒界以外にも存在すること[5]、障壁に囲まれた「結晶ドメイン」中にも微小な HOMO バンド端ゆらぎが存在すること[3]、キャリア移動度がドメインサイズに比例すること[4]などを明らかにした。また、2008 年 5 月に行われた重点産業利用課題(2008A1813)において、有機薄膜の面内結晶子サイズを見積もることに成功し、HOMO バンド端ゆらぎが結晶子境界で生じている可能性が高いことを明らかにした[6]。

そこで本課題では、代表的な SAM 材料であるヘキサメチルジシラザン(HMDS)による表面処理[7]を行った酸化膜付きシリコン基板(SiO<sub>2</sub> 基板)、およびポリイミドコートされた SiO<sub>2</sub> 基板[8-10]上に成長したペンタセン多結晶薄膜について、インプレーン微小角入射 X 線回折(Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD)のピーク半値幅から結晶子サイズを求め、表面処理の薄膜構造への影響を調べるとともに、電気特性との関連について考察した。

#### 実験：

電界効果移動度を評価する試料と同様の方法で、本課題の評価試料を作製した。n<sup>+</sup>-Si 基板{(001)面 4°オフウェハ、抵抗率 $\leq 0.02 \Omega \text{cm}$ }の表面を 300 nm 熱酸化したものを基板として用い、有機溶媒および UV/O<sub>3</sub> 処理によって表面を清浄化した後に、HMDS 処理あるいはポリイミドコーティングを行った。HMDS 処理では、窒素雰囲気グローブバック内で、脱水トルエンを用いて 10 mmol/l に希釈した HMDS 溶液に基板を 120 分間浸漬した後、脱水トルエンでリンスした。また、ポリイ

ミドコーティングでは、原料である日産化学工業製サンエバーをスピコート法によって成膜した後に、ホットプレートでベーキングしてイミド化させた[8-10]。ポリイミド膜の膜厚はおよそ 30 nm である。

最後に、これらの基板の上に分子線蒸着法[1]によってペンタセン多結晶薄膜を成長させた。成長時の真空度は約  $5 \times 10^{-10}$  Torr、成長速度は 0.3 nm/min、成長温度は 5、20、40、60、80 および 100°C の六種類で、膜厚 30 nm まで成長させた。試料は乾燥剤および脱酸素剤とともに容器に密閉して輸送した。図 1 に未処理基板、HMDS 処理基板、および、ポリイミドコーティングした基板上に成長温度 60°C で成長したペンタセン薄膜の AFM 高さ像を示す。未処理基板上に成長した薄膜の平均結晶ドメインサイズ（形態的なグレインサイズの半分と定義[4]）がおよそ 460 nm なのに対し、HMDS 処理、およびポリイミドコーティングを行った試料はそれぞれ 740 および 950 nm といずれも大きくなっている。60°C 以外の成長温度についても、表面処理を行うことで結晶ドメインサイズの増大が確認された。

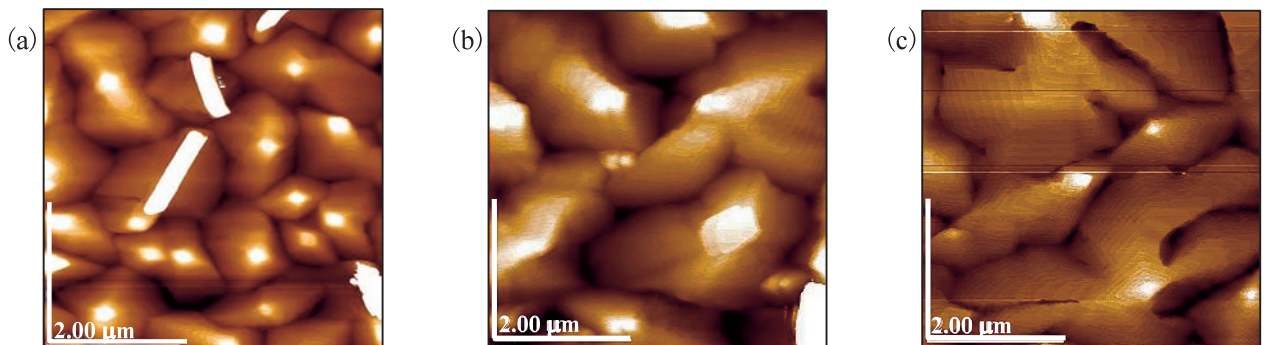


図 1 成長温度 60°C で成長したペンタセンの AFM 高さ像(5×5 μm<sup>2</sup>) :  
(a) 未処理基板上、(b) HMDS 処理基板上、(c) ポリイミドコート基板上

GIXD 測定は、BL46XU の HUBER 社製ゴニオメータを用い、He 雰囲気中、室温で行った。本課題では、表面処理によってペンタセンの結晶子サイズが変化することが予想される。そこで、より高い分解能を得るために LiF アナライザ結晶（重点産業利用課題 2008A1813 で使用）ではなく、Ge アナライザ結晶を用いた。これに伴い入射 X 線波長も 1.2 Å とした。基板面に対する X 線の入射角は 0.12° とした。

### 結果および考察：

図 2 に Si(001)ウェハの GIXD 測定結果を示す。明らかに複数のピークが含まれているが、これは Ge アナライザ結晶の不完全性によるものであると考えられる。しかし、それによるピークの非対称性は大きくないことから、これを単一の Gauss 関数でフィッティングしたものを本測定における装置関数とした。フィッティングの結果求めた半値幅は 0.0074° であり、後に示す試料回折ピークの半値幅よりおよそ一桁小さい値である。その上で、さらに結晶子サイズ解析の精度を高めるために、ペンタセンの GIXD パターンの解析の際に Voigt 関数を用い、Gauss 関数成分の幅を 0.0074° に固定した上で Lorentz 関数成分の幅をパラメータとしてフィッティングを行った。

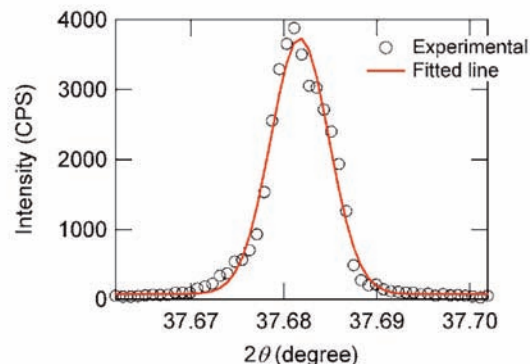


図 2 Si(001)ウェハの GIXD パターン

図3に、表面処理を行った基板の上に5°Cで成長したペンタセンのGIXDパターンを示す。未処理のSiO<sub>2</sub>上に成長したペンタセンとほぼ同じ位置[6]にピークが観測されることから表面処理によって結晶構造は変化しないことが確認された。

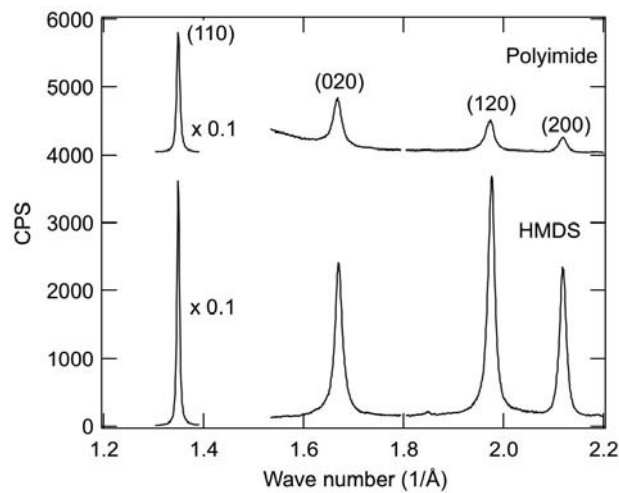


図3 HMDSおよびポリイミド上に成長温度5°Cで成長したペンタセンのGIXDパターン

これらのピークに対するフィッティングにより求めた半値幅と Scherrer の式[11]

$$D = \frac{K_s \lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} = \frac{2\pi K_s}{\beta_Q} \quad (1)$$

を用いて面内結晶子サイズを求めた。ここで、 $D$ は面内結晶子サイズ、 $K_s$ は Scherrer 定数（本課題では有機材料でよく用いられる値の平均値をとって 0.95 とした）、 $\lambda$ は入射 X 線波長、 $\beta_{2\theta}$ は実空間での半値幅、 $\beta_Q$ は逆格子空間での半値幅である（ただし、 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 、 $\beta_Q = \beta_{2\theta} 2\pi \cos \theta / \lambda$ ）。図4に結晶子サイズの計算結果を示す。ここで、(110)方向の結晶子サイズについては真の結晶子サイズを反映していないおそれがある[6]ため、省略している。この結果から、いずれの基板上でも、結晶子サイズは結晶ドメインサイズほど成長条件には依存せず、ほぼ一定であることがわかる。

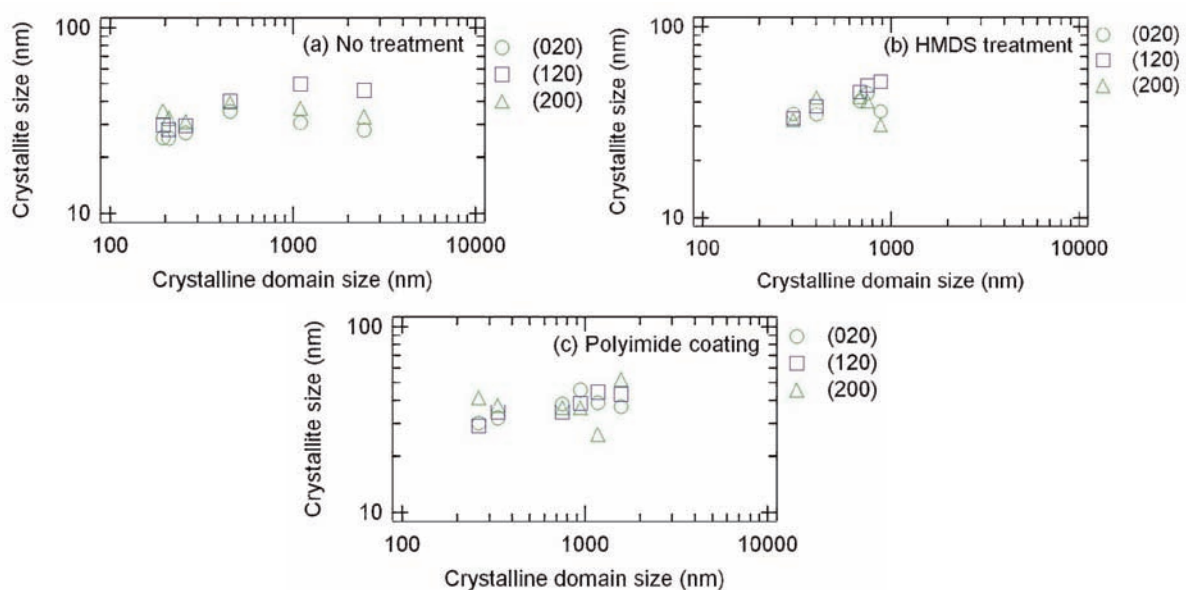


図4 Scherrer の式から求めた結晶子サイズと平均結晶ドメインサイズの関係

表 1 に未処理基板、HMDS 処理基板、ポリイミドコーティング基板それぞれについて 60°C で成長させたペンタセン薄膜における、移動度、平均結晶ドメインサイズ、AFM ポテンショメトリによって観察された HOMO バンド端ゆらぎの空間的な周期、本課題で求められた結晶子サイズをまとめる。同じ成長温度においても、表面処理を行うことで平均結晶ドメインサイズが 1.6 倍あるいは 2.1 倍になるのに対し、結晶子サイズには変化が見られない。これは、結晶ドメインサイズの変化が基板上を孤立分子が拡散する際の拡散長等によって決まる核形成頻度の違いによって生じるのに対し、結晶子サイズは基板表面の微細凹凸形状によって決まる横方向に結晶が成長する際の積層欠陥発生頻度によるためであると推測される。また、このために HOMO バンド端ゆらぎにも大きな変化がなかったと考えられる。一方、これら 3 種の基板間の比較においても、同一種基板上で成長温度を変化させて比較したとき[4]と同じく、移動度がドメインサイズにほぼ比例している。以上の結果から、HMDS 処理やポリイミドコーティングによって移動度が向上するのはもっぱら結晶ドメインサイズが大きくなることによって、チャンネル内に含まれる、ドメイン境界の障壁による高抵抗領域の数が減少するため[4]であると考えられる。

表 1 様々な基板上に 60°C で成長したペンタセン薄膜における、移動度、結晶ドメインサイズ、HOMO バンドゆらぎ、および、結晶子サイズ

	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Domain size (nm)	Period of fluctuation (nm)	Crystallite size (nm)
No treat	0.24	460		25-50
HMDS	0.37	740	30-50	32-60
Polyimide	0.57	950		26-60

#### 今後の課題：

本研究課題により、HMDS 処理あるいはポリイミドコーティングを行ってもペンタセンの結晶子サイズは変化しないことが明らかになった。基板表面処理によって HOMO バンド端ゆらぎが変化しなかったのはこのためであると考えられる。一方、移動度、結晶ドメインサイズは表面処理によって増大していることから、これらの処理による移動度の向上は、専らペンタセンの結晶ドメインサイズを増大させることによるものであるということが定量的に明らかになった。

今回は、表面処理を行った基板表面の凹凸周期が未処理の SiO<sub>2</sub> 表面の凹凸周期と同程度であるために、結晶子サイズに変化が見られなかったと推測される。したがって、今後、表面凹凸の周期が異なる基板上に成長させたペンタセンについて同様の測定と解析を行い、HOMO バンド端ゆらぎと結晶子サイズの変化を評価していくことが必要であろう。

#### 参考文献：

- [1] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura and K. Kudo, *Thin Solid Films*, **464-465**, 398-402 (2004).
- [2] M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, and K. Kudo, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122112 (2005).
- [3] N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 162105 (2007).
- [4] R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 242108 (2008).
- [5] M. Nakamura, H. Ohguri, N. Goto, H. Tomii, M.-S. Xu, T. Miyamoto, R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai and K. Kudo, *Appl. Phys. A*, **95**, 73 (2009).
- [6] 松原亮介、吉本則之、大野玲、中村雅一、平成 20 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2008A、p.100.
- [7] J. A. Merlo and C. D. Frisbie, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2674 (2003).
- [8] O.-B. Kim, Y.-M. Kim, Y.K. Kim, J.-S. Kim, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* **370**, 403 (2001).
- [9] D. Kawakami, Y. Yasutake, H. Nishizawa, and Y. Majima, *Jap. J. Appl. Phys.* **45**, L1127 (2006).
- [10] Y. Majima, D. Kawakami, S. Suzuki, and Y. Yasutake, *Jap. J. Appl. Phys.* **46**, 390 (2007).
- [11] M. Birkholz, “*Thin film analysis by X-ray scattering*” (WILEY-VCH, Weinheim, 2006), pp.99-101.