

# 量子効果を利用した極薄ペンタセン薄膜トランジスタの結晶構造評価 Crystal Structure Evaluation of Very Thin Pentacene Film in Thin-Film Transistor using Quantum Effect

部家 彰<sup>a</sup>, 野々村 勇希<sup>a</sup>, 松尾 直人<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>  
Akira Heya<sup>a</sup>, Yuki Nonomura<sup>a</sup>, Naoto Matsuo<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>兵庫県立大学, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>University of Hyogo, <sup>b</sup>JASRI

極薄有機薄膜トランジスタ (OTFT) のキャリア伝導機構を明らかにするために、BL19B2において X 線回折測定を行い、膜厚 1nm 程度の極薄膜の結晶構造の評価を行った。膜厚 1~50nm では (001) 系列の薄膜相のピークが見られ、配向性に差異は見られなかったが、膜厚が減少するとペンタセンの単位格子の c 軸は増加し、a 軸もしくは b 軸は減少した。極薄膜 OTFT では厚膜に対して基板により垂直に立って存在し、基板水平方向の分子間距離が短くなっている可能性が見出された。

キーワード： 極薄膜、ペンタセン、薄膜トランジスタ

## 背景と研究目的：

高齢化社会を支える遠隔治療（電子カルテ）を実現するための、軽量・低消費電力の情報端末であるフレキシブル有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（Flexible OLED）は、日本、ヨーロッパ、アジアなどで盛んに研究が行われている。この Flexible OLED 実現の要素技術の 1 つに有機半導体を用いた有機薄膜トランジスタ（OTFT）の作製がある。

低分子有機半導体であるペンタセン（C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>）は一般に真空蒸着法で作製され、ペンタセンを用いた OTFT の電界効果移動度としてアモルファスシリコン（a-Si）と同程度の 1cm<sup>2</sup>/Vs が報告されている。しかし、ディスプレイのフレキシブル化には周辺回路も有機膜で作製する必要があり、この場合、数 10cm<sup>2</sup>/Vs 程度の高移動度が要求される。

ペンタセン OTFT の電界効果移動度向上のためには、ペンタセン OTFT の伝導機構を明らかにする必要がある。これまで、さまざまなアプローチで研究が行われているが、その伝導機構は明らかとなっていない。無機 TFT ではその結晶構造の簡易さからチャンネル中のキャリア伝導機構はほとんど解明されているが、分子構造・配向が複雑な有機半導体のチャンネル中のキャリア伝導機構を明らかにするのは困難である。

我々はこれまでに、膜厚 1,3,5,10,50nm のペンタセン OTFT を作製し、その結晶構造および電気特性を評価した。膜厚が減少すると、OTFT の On 電流は増加する傾向を示した。これは膜厚が 3nm と極薄になるとペンタセン/SiO<sub>2</sub> 界面に三角ポテンシャルが形成され、その三角ポテンシャル中に量子準位が形成されたためであると考えている[1]。つまり、活性層を極薄にすることで、量子効果を利用し、OTFT の高移動度化が実現できる可能性が示唆されている[2]。しかし、膜厚 1,3nm の試料では結晶構造（配向性、薄膜相とバルク相）が 50nm の厚膜と異なる可能性もある。そのため、極薄膜の結晶構造を評価しておく必要があるが、実験室レベルの X 線回折装置では 1nm 程度のペンタセン膜からの回折信号を得ることはできず、結晶構造と電気特性との相関を明らかにできてはいない。また、キャリア伝導は基板に水平方向に起こるため、基板水平方向の結晶構造を評価する必要がある。

本実験では SPring-8 の高輝度な光源を用いることで、極薄 OTFT のペンタセンの結晶構造を明らかにすることを目的としている。具体的にはペンタセン分子の配向性とその揺らぎ、単位格子長さの決定を行う。また、膜厚依存性、堆積速度依存性も検討する。

## 実験：

n<sup>+</sup>-Si 基板（(100)、0.013Ωcm）を洗浄後、電気炉にて熱酸化膜を 100nm（設定温度 1050°C、酸素流量 1l/min、形成時間 57min の条件）形成した。その上に表 1 に示した条件でペンタセン膜を

真空蒸着法により形成した。ペンタセンの膜厚は基板横に設置された水晶振動子膜厚計により制御し、1,3,5,10,50nm とした。また、堆積速度により、ペンタセン膜の結晶構造が異なることが報告されている[3]ことから堆積速度を5倍増加させた試料（堆積速度 0.15nm/s）も作製した。さらにデバイス構造の試料も作製し、Au ソース・ドレイン電極間の結晶構造の評価も試みた。

表 1. 試料の作製条件

条件	堆積速度 (nm/s)	膜厚 (nm)	試料構造*
①	0.03	1, 3, 5, 10, 50	べた膜 Pentacene/SiO <sub>2</sub> /Si sub.
②	0.15	1, 3	べた膜 Pentacene/SiO <sub>2</sub> /Si sub.
③	0.15	1, 3, 10	OTFT Au/Pentacene/SiO <sub>2</sub> /Si sub.**

\*べた膜と OTFT の SiO<sub>2</sub> 膜は北陸先端大と兵庫県立大でそれぞれ作製

\*\*測定点は Au ソース・ドレイン電極間のペンタセン膜

ペンタセン膜/SiO<sub>2</sub>膜/Si 基板を BL19B2 においてすれすれ入射 X 線回折 (GIXD) 測定を行った[4]。X 線エネルギーは 10KeV (波長 0.1240nm)、ビームサイズはべた膜測定時: 0.15×6mm<sup>2</sup>、OTFT 測定時: 0.15×0.5mm<sup>2</sup>である。試料を He ガス (純度 99.5%) で満たされた He ドーム内に設置し、測定時は He を 10ml/min 流し、空気散乱の影響の低減による検出感度向上およびペンタセン膜と空気との反応抑制を行った。X 線回折測定の条件を表 2 にまとめる。得られた XRD パターンのピークをガウス関数を用いてフィッティングし、ピーク位置、半値幅 (FWHM) の膜厚依存性、堆積速度依存性、Au 蒸着の影響を検討した。さらに極薄 OTFT の電気特性と結晶構造との相関について検討した。

表 2. X 線回折測定の条件

スキャンモード	スキャン範囲 (°)	ステップ (°)	計測時間 (s)
2 $\Theta$	3~23	0.1	1
$\Theta/2\Theta$	1.5~11.5	0.1	1
2 $\Theta_z$	12~32	0.1	1, 2

## 結果および考察：

### 1. べた膜の膜厚依存性

図 1 に XRD パターン ( $\Theta/2\Theta$  スキャン) の膜厚依存性を示す。実験室レベルの X 線回折装置では膜厚 1nm のペンタセン膜からの回折信号を得ることはできなかったが、BL19B2 での測定では (001) に起因する信号が観測された。1nm から 50nm の範囲の膜厚では膜厚方向 (Out of plane) の配向性は変化しないことが示された。つまり、電気特性は極薄でも膜厚方向の配向性の変化を考慮しなくていいことが明らかとなった。

(001) のピーク位置と半値幅の膜厚依存性を図 2 に示す。ピーク位置からすべての試料は薄膜相であった。膜厚が増加するにつれ、ピーク位置は高角度側にシフトし、半値幅は減少する傾向を示した。これは膜厚の増加に伴い、膜厚方向の格子間距離が小さくなる (ペンタセン分子が基板垂直方向から傾斜する) とともに、膜厚方向の分子配列の秩序性が向上したことを示している。

次に XRD パターン (2 $\Theta_z$  スキャン) の膜厚依存性を図 3 に示す。図 4 に (20) のピーク位置と半値幅の膜厚依存性を図 2 に示す。膜厚方向 (Out of plane) とは異なり、基板水平方向 (In plane) では膜厚が増加するにつれ、ピーク位置は低角度側にシフトし、半値幅は増加する傾向を示した。これは膜厚の増加に伴い、基板水平方向の格子間距離が大きくなるとともに、水平方向の分子配

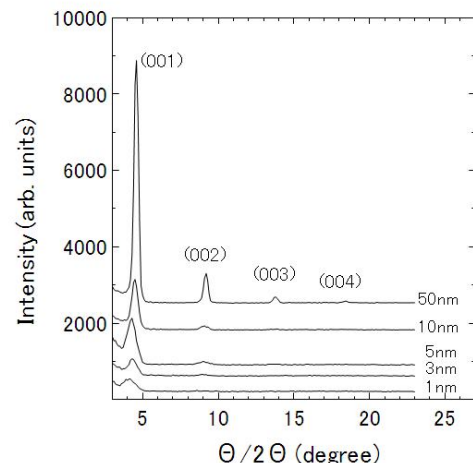


図 1. 堆積速度 0.03nm/s で作製したペンタセン膜の XRD パターンの膜厚依存性

列の秩序性が低下したことを示している。

## 2. 堆積速度依存性

堆積速度 0.15nm/s で作製した膜厚 3nm のペンタセン膜の (001) のピーク位置と FWHM も図 2 に示す。膜厚 1nm では回折ピークが見られなかった。これは堆積速度が増加すると、ペンタセン分子が十分に表面拡散できず、安定な構造をとることができないためであると考えられる。AFM 観察を行っていないが、表面形態（例えば、層状成長、島状成長）が大きく異なることが予想された。一方、膜厚 3nm ではピーク位置、FWHM は堆積速度による差異は見られなかった。

## 3. OTFT 試料

堆積速度 0.15nm/s で作製した OTFT 構造の XRD パターン ( $\Theta/2\Theta$  スキャン) の膜厚依存性を図 5 に示す。膜厚 1nm の試料では回折ピークは検出できなかった。また、10nm に比べ、3nm の方が回折強度は大きかったが、これは測定領域がソース・ドレイン間の 1mm と小さいため、測定時のバラツキが生じやすいためであると考えられる。膜厚 1nm の OTFT はトランジスタ特性を示さなかったため、均一な膜が形成できていなかったと予想されるが、測定の難易度が高いため、さらに時間をかけて測定する必要があると考えられる。

膜厚 3nm および 10nm の OTFT の (001) のピーク位置と FWHM も図 2 に示す。堆積速度が同

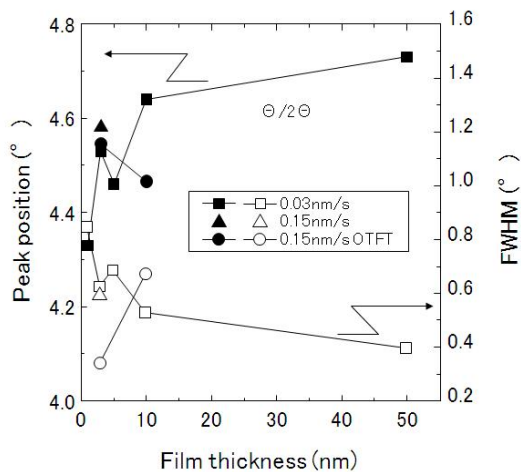


図 2. (001) のピーク位置と半値幅の膜厚依存性

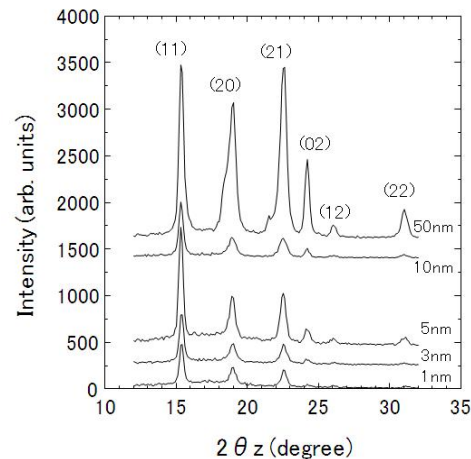


図 3. 堆積速度 0.03nm/s で作製したペンタセン膜 XRD パターン ( $2\theta_z$  スキャン) の膜厚依存性

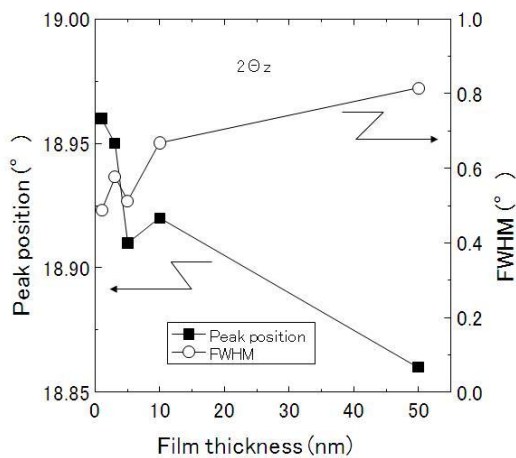


図 4. (20) のピーク位置と半値幅の膜厚依存性

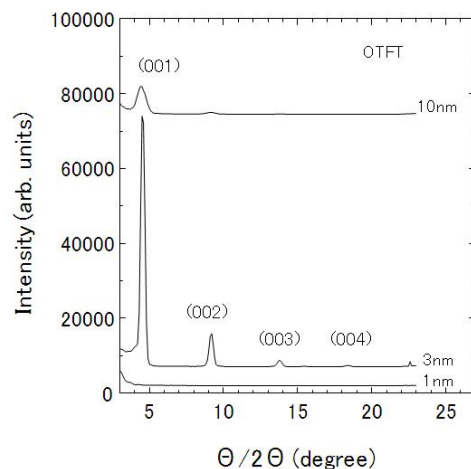


図 5. 堆積速度 0.15nm/s で作製したペンタセン OTFT の XRD パターンの膜厚依存性

じべた膜とわずかな差異が見られるが、試料作製時の特性のバラツキとも考えられるため、Au 膜を蒸着することによるペンタセン膜のチャネル部の結晶構造の変化はさらなる詳細な検討が必要であると考えられる。

#### 4. 極薄 OTFT の電気特性と結晶構造との相関

先に記載したように膜厚 3nm の OTFT では膜厚 50nm の OTFT に比べ、On 電流が高い[1]が、この原因を検討する。3nm と 50nm では (001) 系列のピークのみが観測され、配向性に差異は見られなかった。この (001) 系列のピークのみが観測されたことから、すべての膜厚の試料のペンタセン分子は基板にほぼ垂直に立った状態である。Au 電極から注入された正孔は基板界面のチャネルを基板に水平方向に移動するが、その移動度はペンタセン分子の波動関数の重なりに依存すると考えられる。この重なりは分子間距離に依存するため、ピーク位置から膜厚方向と基板水平方向の面間隔を求めた。その結果を表 3 にまとめる。

膜厚が 50nm から 3nm に減少すると、膜厚方向の面間隔が約 4%増加した。一般にペンタセンの面間隔の変化はペンタセン分子の基板に対する傾きで解釈される[5,6]。図 6 に示すように、膜厚が増加すると、基板垂直方向からペンタセン分子が基板側に傾くようになり、膜厚方向の面間隔は減少する。また、膜厚が増加すると、基板垂直方向の面間隔は 0.5%とわずかに増加したが、これは分子が傾斜することにより、隣接する分子を押し出していると考えられる。このように、極薄膜のペンタセン分子は厚膜に対して基板により垂直に立って存在し、基板水平方向の分子間距離が短くなっている可能性が見出された。これにより水平方向の波動関数の重なりがわずかに大きくなっている可能性も見出された。これは膜厚が減少すると電界効果移動度が増加する 1 つの要因とも考えられる。

表 3. 面間隔と膜厚依存性とその変化率

	面間隔	
	膜厚方向	水平方向
膜厚 3nm	1.570nm	0.377nm
膜厚 50nm	1.503nm	0.379nm
変化率(50nm→3nm)	+4.46%	-0.53%

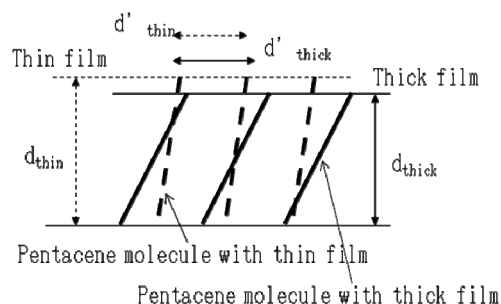


図 6. 面間隔の膜厚依存性

#### 今後の課題：

べた膜の極薄ペンタセンの結晶構造を明らかにすることができた。OTFT 構造の試料も評価可能であることが見出されたことから、今後は OTFT デバイス構造での評価や電流が流れているときの結晶構造の評価を行い、OTFT のキャリア伝導機構の解明を進めていきたい。

#### 参考文献

- [1] 部家彰、長谷川裕師、松尾直人、信学技報 SDM2010-3, OME2010-3 (2010-4) vol.110, no.15, 9 (2010).
- [2] A. Heya and N. Matsuo, *Extended abstract of 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials*, p.529 (2010).
- [3] S. Pratontep, M. Brinkman, F. Nuesch, and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **69**, 165201 (2004).
- [4] 小金澤智之、廣沢一郎、渡辺剛、吉本則之、第 57 回応用物理学関係連合講演会講演要旨集 講演番号 17p-ZE-10 (2010).
- [5] H.L. Cheng, Y.S. Mai, W.Y. Chou, L.R. Chang, and X.W. Liang, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3639 (2007).
- [6] T. Kakudate, N. Yoshimoto, and Y. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081903 (2007).