

有機薄膜トランジスタの高性能化に向けた、有機多結晶膜の 結晶子サイズと基板表面構造の相関の解析

Elucidation of the determining factor of crystallite size in organic polycrystalline films for high-performance organic thin-film transistors

松原 亮介^a, 星 敦史^a, 浦 方華^a, 長尾 俊樹^a, 増田 将太郎^a, 李世光^a, 小金澤 智之^b,
中村 雅一^a

Ryosuke Matsubara^a, Atsushi Hoshi^a, Fanghua Pu^a, Toshiki Nagao^a, Shotaro Masuda^a, Shiguang Li^a,
Tomoyuki Koganezawa^b, Masakazu Nakamura^a

^a千葉大学工学部電気電子工学科, ^b(財)高輝度光科学研究センター

^aDepartment of Electrical and Electronic Engineering, Chiba University

^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

有機薄膜トランジスタにおける定番半導体層であるペンタセン多結晶膜の結晶子サイズが、基板表面の凹凸構造によって決定されているのか否かを明らかにするため、凹凸の異なる複数の絶縁性基板上に成長させたペンタセン薄膜の GIXD 測定を行った。複数の GIXD ピークの半値幅から面内方向の不均一歪みと結晶子サイズを調べた結果、不均一歪みより結晶子サイズのほうがピーク半値幅に対して大きな影響を与えていると判断された。そこで、ピーク半値幅から平均結晶子サイズを求め、基板表面の自乗平均粗さとの相関を調べたところ、表面粗さが小さいほど結晶子サイズが大きくなるという明確な関係が示された。

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

背景と研究目的：

有機薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor: TFT) は、フレキシブル・大面積エレクトロニクスの基本素子として、国内外の研究室で盛んに研究が行われており、これまでに新規材料の開発やプロセスの工夫などによって性能の向上が図られてきた。中でも、ゲート絶縁膜材料によって性能を向上させようとする試みが数多く行われており、p 型有機半導体の代表格であるペンタセンを用いた TFT では、実際に $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上という実用レベルに近い電界効果移動度が報告されている。しかしながら、多くの報告では複数の絶縁膜を用いてデバイスを作製し、その移動度の大きさを比較しているだけであり、絶縁膜の表面構造と、その上に成膜する多結晶薄膜の構造およびその電気特性との相関に関しては未だ十分に評価されていないのが現状である。従って、有機半導体デバイス工学を確立してゆくためには、構造と電気特性との関係について系統的に知見を積み重ねることで、高性能なデバイス設計のための指針を得ることが必要である。

我々はこれまでに、最も基本的なゲート絶縁膜と有機低分子半導体材料の組み合わせである SiO_2 上に成長したペンタセン多結晶薄膜における移動度制限要因について、独自の電気的評価法を用いて系統的かつ定量的に評価を行ってきた。その結果、原子間力顕微鏡で形態的に判別される結晶粒をおよそ 4 等分するように“結晶ドメイン”が存在し、その境界にも大きなキャリア輸送障壁が存在することや[1]、結晶ドメイン内においても最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) バンド上端のゆらぎが存在することを明らかにしてきた[2]。また、2008 年 5 月に行われた重点産業利用課題 (課題番号：2008A1813) において、ペンタセン多結晶膜の微小角入射インプレーン X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD) 測定を行った結果、結晶子サイズはペンタセンの成長温度に依存せずほぼ一定であることや、HOMO バンド端ゆらぎが結晶子によるモザイク構造に由来する可能性が高いことを明らかにしてきた[3,4]。さらに、2009 年 6 月の実験 (課題番号：2009A1827) によって、表面粗さが同程度であれば表面化学組成の異なる絶縁膜上でもほぼ同じ結晶子サイズとなり、やはり成長温度に依らないことを確認している。

そこで本課題では、この成長温度に依らない結晶子サイズが本当に基板表面凹凸構造によって決定されるのか否かを確認するために、表面微細凹凸構造の異なる複数の絶縁膜上に成膜したペ

ンタセン多結晶膜に対してインプレーン GIXD 測定を行った。GIXD ピーク半値幅からそれぞれの試料の結晶子サイズと不均一歪みを評価し、基板の表面微細凹凸構造と結晶構造の関係を明らかにすることを目的とした。

実験：

基板として、耐熱ガラス、RF スパッタ法により成膜した Al_2O_3 膜および SiO_2 膜付きガラス基板、未処理および酸素アニールにより表面を平坦化したサファイア (0001) 基板、および劈開マイカ結晶を使用し、それぞれの基板上にペンタセンを分子線蒸着法で成膜した[5]。成長時の真空度は約 5×10^{-10} Torr、成長速度は 0.3 nm/min、成長温度は 20°C および 60°C 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。

GIXD 測定は、BL46XU の HUBER 社製ゴニオメータを用い、Ge アナライザ結晶によって角度分解能を高めて、He 雰囲気中、室温で行った。X 線波長は 1.2 Å で、全反射条件を用いるために、基板面に対する X 線の入射角は 0.12° とした。

測定では装置系によるピークの広がりを考慮に入れるため、入射 X 線を試料に当てずに通過させた光をディテクタでスキャンして装置関数を決定した。スキャン結果を Gauss 関数でフィッティングして波数半値幅を求めたところ、 0.00345 \AA^{-1} と求まった。ペンタセンの GIXD パターンを解析する際は、Voigt 関数を用い、Gauss 関数成分の幅を装置関数に固定し、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。

結果および考察：

図 1 に今回測定した全試料の GIXD パターンを示す。ほとんどの試料において、30 nm 程度の膜厚のペンタセン多結晶膜で主に現れる thin-film phase に帰属されるピーク[6]が見られるが、未処理のサファイア基板とマイカ基板上に成長した試料では、thin-film phase とは異なる位置にピークが現れている。また、マイカ基板を用いた試料では (110) からの回折ピークしか得られなかった。これは、マイカ基板自体がたわんでいて全反射を用いた試料アライメントが行えなかったために、十分な回折ピーク強度が得られず、強度の弱いピークがバックグラウンドに埋もれてしまったことが原因であると考えられる。

図 2 に解析可能なピークが複数得られたガラス基板、 Al_2O_3 基板、 SiO_2 基板、平坦化サファイア基板、および、未処理サファイア基板(成長温度 60°C) 上に成長したペンタセンからの GIXD パターンを Williamson-Hall の方法[7]で解析した結果を示す。いくつかの試料において、大 Q_{xy} 側 (より高次の回折が現れやすい) のピークが他のピークの傾向から外れて特に大きい場合が見受けられるが、これはこのピークが複合ピークであるためであると考えられる。そのような例外的なピークを除いてもなお、いずれの試料においてもプロット

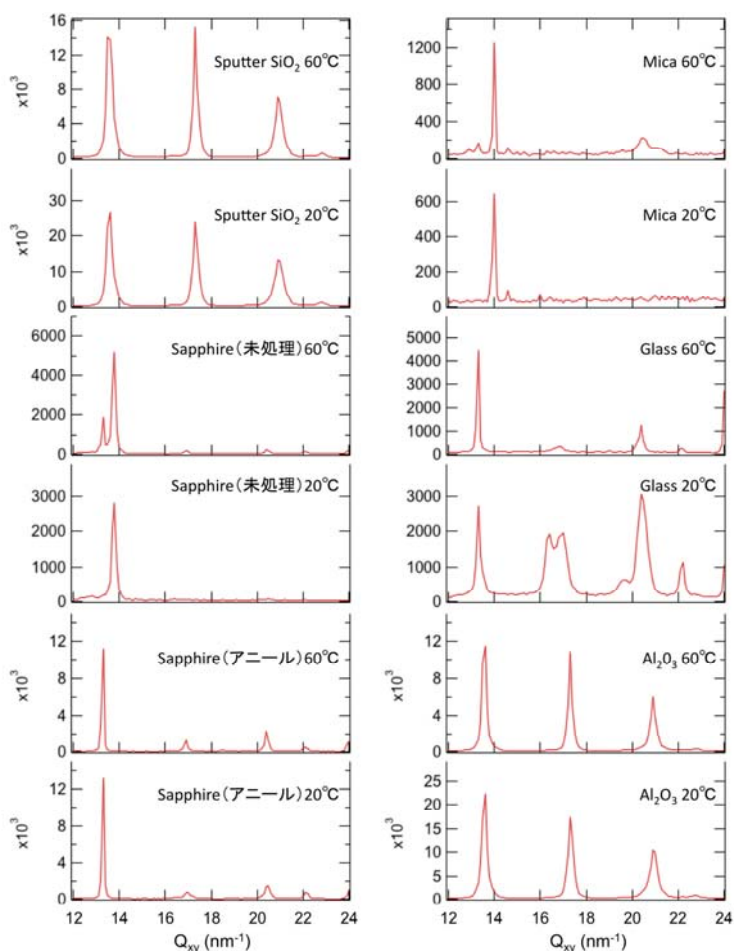


図 1. 各基板上に成長したペンタセンの GIXD パターン

が右上がりの直線でよく近似されない。これは、ピーク幅に不均一歪みの影響よりも回折面方位ごとにばらつく結晶子サイズの影響が大きく現れているためと考えられる。そこで、これらの試料について Scherrer の式を用いて平均結晶子サイズを見積もったところ、平坦化サファイア上に成長したペンタセンで最も大きく 60 nm、また、スパッタ成膜 Al_2O_3 上のペンタセンで最も小さく 20 nm と見積もられた。これは、結晶子サイズが基板表面の微細凹凸構造に影響を受けているためであるとされる。

図 3 に原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) による絶縁膜の表面高さ像を示す。最も大きな結晶子サイズが得られた平坦化サファイア基板は、スパッタで成膜した絶縁膜に比べて広く平坦な原子テラスを有している。これにより、結晶が横方向に成長する過程で積層欠陥が生じる確率が低くなり、その結果結晶子サイズが大きくなると考えられる。

マイカ基板上に成長したペンタセンと未処理のサファイア基板上に 20°C で成長したペンタセンは今回 GIXD でスキャンした範囲において解析可能なピークが一つしか得られなかったため、Williamson-Hall の方法で解析することができない。しかし、図 3 の AFM 高さ像からも明らかのように、マイカは今回用いた絶縁膜の中で、原子レベルで平坦なエリアが最も広いため不均一歪みの影響は無視してよいと推測される。また、未処理のサファイア基板上に 60°C で成長した試料は不均一歪みの影響がほとんどないことから、同基板上に 20°C で成長したペンタセンについても同

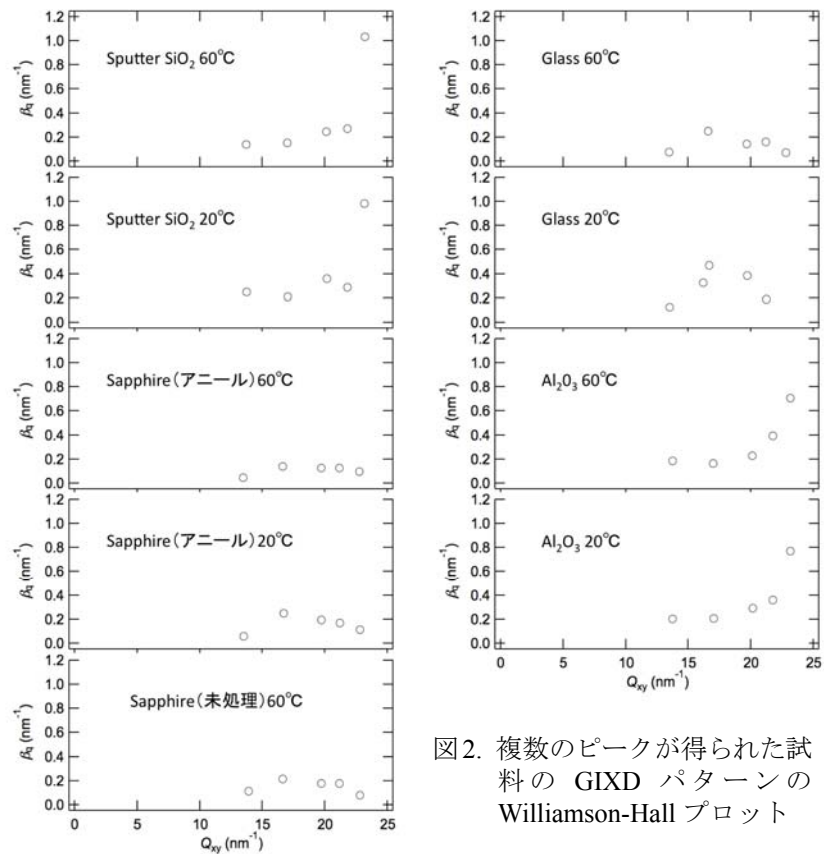


図 2. 複数のピークが得られた試料の GIXD パターンの Williamson-Hall プロット

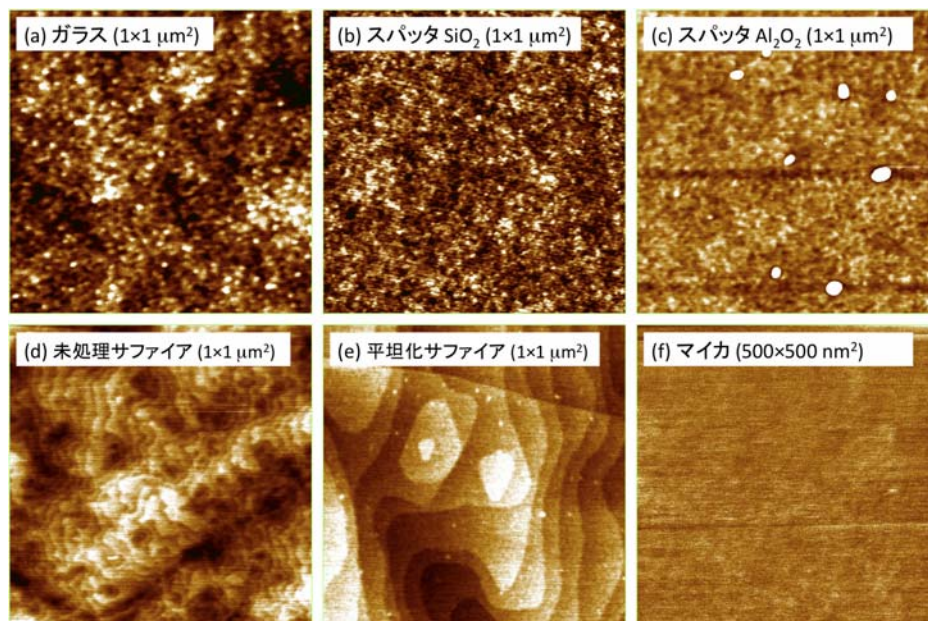


図 3. 各基板の AFM 高さ像

様と考えられる（これまでの課題から、結晶子サイズが成長温度によらないことは明らかになっている[3,4]）。そこで、これら3種の基板上に成長したペンタセンのGIXDパターンで唯一得られた(110)ピークの半値幅からScherrerの式を用いて結晶子サイズを見積もったところ、マイカ基板上で約120 nmという非常に大きな結晶子サイズが得られ、未処理サファイア基板上ではおよそ40 nmという比較的小さな結晶子サイズが見積もられた。ここで、本課題で算出された全ての結晶子サイズと基板表面構造の関係を見てみると、今回最も結晶子サイズが大きかったマイカ基板は、非常に広い範囲にわたって平坦な原子テラスを有しており、逆に、結晶子サイズの小さかったスパッタ成膜された各種絶縁膜では、フラットなエリアがほとんど無いことが分かる。したがって、広い範囲にわたって原子レベルで平坦なエリアを有する基板を用いることで、結晶子サイズを増大することが可能であると考えられる。

図4に今回使用した基板表面の二乗平均粗さ（Root Mean Square Roughness: RMS）と結晶子サイズの関係を示す。RMSが小さい基板ほど結晶子サイズが大きくなる傾向が明確に現れている。本課題により、結晶子サイズを大きくする、すなわちキャリア輸送を妨げるHOMOバンド端ゆらぎを減らすためには、絶縁膜表面を原子スケールで平坦にし、RMSの小さい表面上にペンタセンを成長させれば良いという明確な指針が得られた。

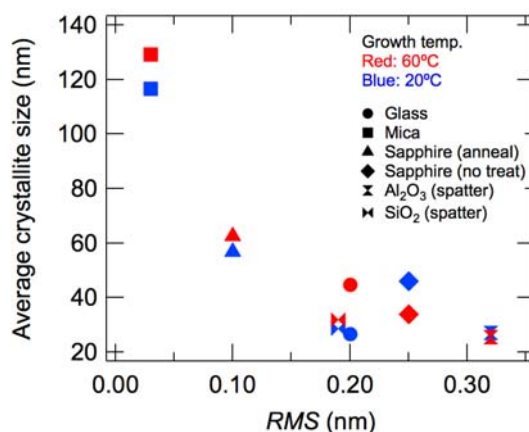


図4. それぞれの基板のRMSと結晶子サイズの関係

今後の課題：

図4の解析では、基板表面のRMSにのみ注目しているが、表面凹凸構造の周期のほうがより直接的に結晶子サイズの決定要因になっていると推測される。今後、客観的かつ定量的な凹凸周期の解析法を検討する。また、本研究課題によって結晶子サイズを大きくするための明確な指針が得られたがら、最大結晶子サイズが得られたマイカやサファイアは、TFTのゲート絶縁膜として用いることが困難である。したがって、今後の課題として、表面が広い範囲にわたって平坦かつTFTの構造に用いることが可能な絶縁膜を探索し、実際にデバイス特性の評価を行う必要がある。また、極めて完全性が高いと考えられるペンタセン単結晶のGIXD測定を行ない、結晶子サイズおよび不均一歪みの評価を行うことで、結晶子サイズがどこまで大きくすることが可能なかを調べ、多結晶薄膜における結晶子サイズの目標値を定めることも必要と考えている。

参考文献：

- [1] R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242108 (2008).
- [2] N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162105 (2007).
- [3] R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirose, M. Nakamura, (paper submitted).
- [4] 松原亮介、吉本則之、大野玲、中村雅一、2008A期重点産業利用課題報告書、2008A1886、(2008).
- [5] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura, and K. Kudo, *Thin Solid Films*, **464-465**, 398 (2004).
- [6] T. Kakudate, N. Yoshimoto, and Y. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081903 (2007).
- [7] F. Williamson and W. Hall, *Acta. Metall.* **1**, 22 (1953).