

微小角入射インプレーン X 線回折による原子フラットな  
ゲート絶縁膜上に成長した有機多結晶膜の結晶子サイズ評価と  
そのキャリア輸送特性への影響

**Crystallite Size of Organic Polycrystalline Films Grown on Atomically Flat  
Surface using Grazing Incidence In-Plane X-ray Diffraction and Its  
Influence on Carrier Transport**

松原 亮介, 落合 慧紀, 戸松 康行, 上田 智也, 柴 瀛, 中村 峻介, 中村 雅一  
Ryosuke Matsubara, Satoshi Ochiai, Yasuyuki Tomatsu, Tomoya Ueda, Ying Chai,  
Shunsuke Nakamura, Masakazu Nakamura

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科  
Graduate School of Materials Science, NAIST

有機薄膜トランジスタ (OTFT) 用のゲート絶縁膜として原子スケールで平坦な表面を有するマイカを用い、微小角入射インプレーン X 線回折の回折ピーク半値幅から、マイカ劈開面上に成長したペンタセン多結晶膜の結晶子サイズと格子の不均一歪みを評価した。その結果、マイカ基板上において不均一歪みの影響はほとんどないことが分かった。また、OTFT 用ゲート絶縁膜として広く用いられている SiO<sub>2</sub> 上では約 30 nm 程度だったペンタセンの結晶子サイズが、マイカ上では少なくともそれより大きくなっていることを示唆する結果が得られた。

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

**背景と研究目的：**

近年、有機半導体を活性層に用いた有機薄膜トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor: OTFT) の研究が、産官学問問わず国内外の研究機関で極めて盛んに行われている。OTFT は主に有機 EL ディスプレイや電子ペーパーといった表示デバイスの駆動トランジスタとして用いることが期待されているものの、OTFT の電界効果移動度が低いため、これらの用途に現在用いられているのは低温ポリシリコン (LTPS) や酸化物半導体 (IGZO) である。しかし、ほとんどの有機半導体材料は室温付近の温度でも良質な結晶性薄膜を作製可能であるため、OTFT で実用的な移動度を得ることができれば、成膜後に数百度で加熱処理をする必要がある LTPS や大がかりな真空装置が必要な酸化物半導体に対して、さらなる低コスト化、低環境負荷化が可能になると期待される。また、耐熱温度に制約があるプラスチック基板上にも薄膜を成長することが可能なため、巻取り可能なフレキシブルディスプレイも作製可能になるなど、エレクトロニクスの適用範囲が格段に広がることが期待される。

我々はこれまでに、独自の電気的評価方法および放射光を用いた微小角入射インプレーン X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD) により、ゲート絶縁膜と有機半導体の定番材料である SiO<sub>2</sub> 上に成長したペンタセン多結晶薄膜の面内結晶構造と移動度制限要因の関係について定量的な評価を行ってきた (図 1) [1-3]。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、その境界において大きなキャリア輸送障壁が存在することや、従来は電気的に均一と考えられてきた結晶ドメイン内においても、平均周期数十 nm 程度の定常的なバンド端プロファイルのゆらぎがあること、従来単結晶であると考えられてきた結晶ドメインが、数十 nm サイズの微細な結晶子のモザイク構造であり、前述のバンド端ゆらぎが結晶子境界において格子のコヒーレンシーが破れることによって生じていると考えられることなどを明らかにしてきた。

さらに、2010年度の重点産業利用課題(2010A1874)において、表面凹凸形状の異なる複数の基板上に成長したペンタセンの結晶子サイズを測定し、結晶子サイズと基板表面の微細凹凸形状に相関があることを見出した[4]。しかし、これまで結晶子サイズと凹凸形状の相関を評価してきた試料では、サファイアなど、OTFTのゲート絶縁膜として用いるのが困難な基板を用いており、バンド端ゆらぎと結晶子サイズの関係を直接評価するには至っていない。

本研究課題では、原子スケールで平坦な表面を有するOTFT用ゲート絶縁膜を作製し、その上に成長したペンタセン多結晶膜に対してインプレーンGIXD測定を行うことで、より実用的なデバイス構造に近いペンタセン多結晶膜の結晶子サイズと格子の不均一歪みを評価することを目的とした。

### 実験：

原子スケールで平坦なOTFT用ゲート絶縁膜として、我々はマイカ(モスコバイト)を用いてOTFTを作製している。あらかじめ薄く切り出したマイカをシリコンウェハ上に接着した後に、粘着テープによる剥離によってさらに劈開していくことで薄膜化した。この方法で得られるマイカの膜厚はおおよそ数百ナノメートルから数マイクロメートルである。作製したマイカ付き基板上に、真空蒸着法によりペンタセンを30 nm成膜した。成膜中の真空度は $2 \times 10^{-4}$  Pa以下、ペンタセンの成長温度および成長速度はそれぞれ60°C、0.1 nm/secとした。また、比較用として、300 nmの熱酸化膜付きシリコンウェハ上にペンタセンを成膜した試料も作製した。なお、全ての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に設置された多軸X線回折計(HUBER製8軸回折計)とシンチレーションカウンタを用いて行った。これまでのGIXD測定の経験から、いずれの試料においても回折ピークは極めてシャープになることが予想されるため、Geアナライザ結晶を用いて角度分解能を高めた(装置系によるピークの広がりには $0.004^\circ$ )。X線のエネルギーは、Geアナライザ結晶のK吸収端よりも小さい10 keVとし、X線の入射角は $0.14^\circ$ とした。全ての測定はビーム照射による試料の酸化を防ぎ、また空気による散乱から生じるバックグラウンドを低減するため、カプトンドームにより封じられたHeガス雰囲気下で行った。

ピーク半値幅の解析にはVoigt関数を用い、Gauss関数成分の幅を上述の装置関数( $0.004^\circ$ )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2にSiO<sub>2</sub>上およびマイカ上に成長したペンタセン多結晶膜のGIXD測定結果を示す。いずれの膜もThin-film phaseのペンタセンが主成分であることを示す回折ピーク[5]が観測されており、全てのピーク半値幅は装置系によるピークの広がりより十分に広いことが確認された。ただし、マイカ上に成長したペンタセンはピーク強度が弱く、一部のピークはほとんど見えていない。この理由として、マイカ劈開面がマクロスコピックには平坦ではなく、全反射条件で測定を行うことができなかったために、十分な回折ピーク強度が得られなかったことが考えられる。また、本研究課題の実施に先立ち研究室で行ったインプレーンXRD測定の結果から、マイカ上ではペンタセン薄膜中の多くの結晶がエピタキシャル成長していることが分かっており、ピーク強度はサンプルの向きに強く依存することも考えられる。そこで、マイカ上のペンタセンについては、Thin-film phaseの回折ピークが現れる角度に検出器を固定してロッキングカーブを測定し、ピーク強度が最大になるようにサンプルの向きを調整した後に2θスキャンを行った。

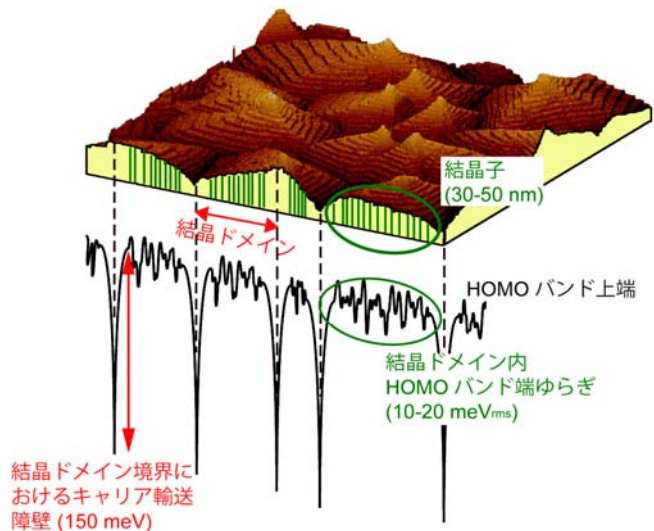


図1. ペンタセン多結晶膜の結晶構造とキャリア輸送バンドの概略図

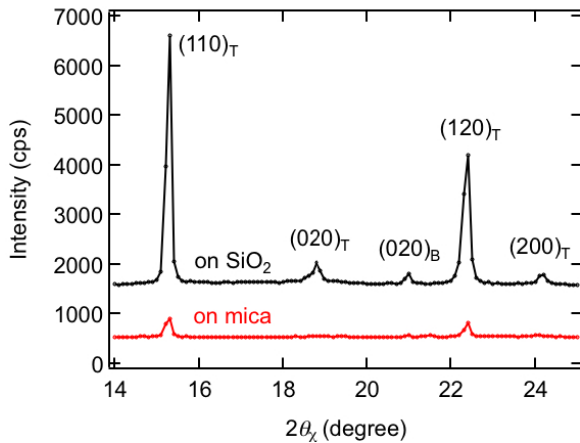


図 2. 各基板上に成長したペンタセン多結晶膜の GIXD パターン. 面指数横の添字 T と B はそれぞれ Thin-film phase, Bulk phase であることを示す.

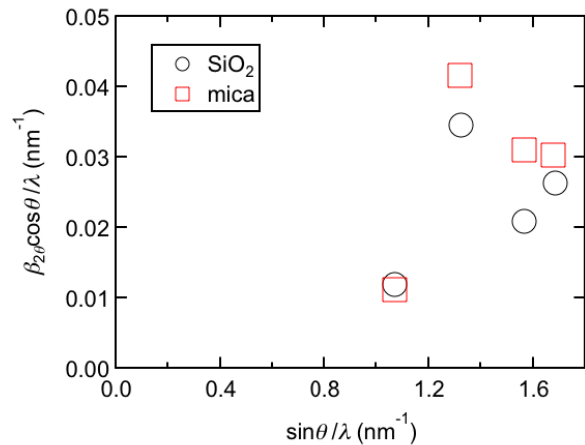


図 3. GIXD パターン回折ピークの半値幅から求めた Williamson-Hall プロット.

全ての回折ピークについて半値幅を求め、Williamson-Hall の解析[6]を行った結果を図 3 に示す。図から明らかなように、Williamson-Hall プロットを直線で近似することはできない。このことから、マイカ上においても格子の不均一歪みの影響はほとんどないことが明らかとなった。そこで、Scherrer の式： $D = K\lambda / \beta \cos\theta$  ( $D$ :結晶子サイズ、 $K$ :Scherrer 定数、 $\beta$ :回折ピーク半値幅、 $\theta$ :回折ピーク位置)を用いて結晶子サイズを見積もった。結果を表 1 にまとめる。原子スケールで平坦なゲート絶縁膜上に成長したにもかかわらず、(110)方向以外についてはマイカ上の方が  $\text{SiO}_2$  上よりも結晶子サイズが小さいという結果となった。ただし、上述したとおり、今回の実験ではマイカ上に成長したペンタセン薄膜については全反射条件で測定ができておらず、これにより半値幅が広がってしまった可能性も考えられる。そのため、この結果はマイカ上におけるペンタセン結晶子サイズの最小値と考えている。すなわち、結晶子サイズとしては  $\text{SiO}_2$  上のペンタセンと同等かそれ以上の結晶子が成長しており、OTFT の移動度に対する HOMO バンド端ゆらぎの影響は低減されていることが期待される。

表 1. Scherrer の式より見積もった各基板上でのペンタセンの結晶子サイズ

基板	結晶子サイズ (nm)			
	(110)	(020)	(120)	(200)
$\text{SiO}_2$	79.7	27.5	45.4	36.1
マイカ	85.4	25.0	31.0	31.4

#### 今後の課題：

インプレーン GIXD 測定により、OTFT 用ゲート絶縁膜上に成長したペンタセン多結晶膜の結晶子サイズを評価した。その結果、マイカ上においても格子の不均一歪みの影響はほとんどないということが分かった。さらに、マイカ上に成長したペンタセン多結晶膜の結晶子サイズは  $\text{SiO}_2$  上に成長した場合と比較して同等かそれ以上の大きさであることが分かった。しかし、結晶子サイズを特定するまでには至らなかった。今後、マイカ上に成長したペンタセンの結晶子サイズ決定するために、より広い範囲にわたって原子スケールで平坦な劈開面を実現するための試料作製方法を検討していくことが必要と考えている。また、実際にマイカをゲート絶縁膜に用いた OTFT を作製し、移動度制限要因と本研究課題で得られた結果との関係についても平行して評価していく予定である。

参考文献：

- [1] N. Ohashi et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162105 (2007).
- [2] R. Matsubara et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242108 (2008).
- [3] R. Matsubara et al., *Org. Electron.* **12**, 195-201 (2011).
- [4] 松原亮介 他, 平成 22 年度 重点産業利用課題成果報告書(2010A), pp. 236-239, 2010A1874.
- [5] I. P. M. Bouchoms et al., *Synth. Met.* **104**, 175 (1999).
- [6] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).