

高温溶液プロセスにより作製された高移動度有機 TFT 用ペンタセン 結晶薄膜の構造解析

Analysis on Crystalline Structure of Hot-solution Processed Thin Films of Pentacene for High Mobility TFT

夏目 穰^a, 吉田 郵司^b, 桑島 修一郎^c, 南方 尚^a,
Yutaka Natsume^a, Yuji Yoshida^b, Shuichiro Kuwajima^c, Takashi Minakata^a

^a旭化成(株), ^b(独)産業技術総合研究所, ^c 京都大学
^aAsahi-KASEI, ^bAIST, ^c Kyoto Univ.

高温溶液プロセスで作製された巨大ドメインを有するペンタセン薄膜を用い、この薄膜構造を
広角および斜入射 X 線回折により調べた。薄膜成長方向の結晶方位を明らかにするとともに成長
方向を結晶構造から考察した。

キーワード： ペンタセン、結晶成長、薄膜トランジスタ

背景と研究目的：

高温溶液プロセスにより作製されたペンタセン薄膜¹⁾は単結晶と同等の高移動度を発現するため
有機 TFT (薄膜トランジスタ) への応用が期待されている。この溶液から成長させたペンタセン
薄膜の結晶構造解析を行い、薄膜結晶構造の解明とその欠陥構造解析を進め、TFT に向けた性能
向上を図ることが目的である。

実験：

測定試料としてシリコン基板上にペンタセンのトリクロロベンゼン溶液 (約 180°C) を塗布し
てペンタセン薄膜を作製した。作製条件によって調整した 3 種類の薄膜 (大グレイン方向成長、
小グレイン、および微小ランダムグレイン) を用い解析した。X 線回折は面外および面内ともに
BL46XU 回折装置 (波長 1.00 Å) を用い、斜入射回折では、低入射角 ($2\theta_z = \text{約 } 0.5^\circ$) において
 $2\theta_x$ スキャン後、最高強度を示す $2\theta_x = 18^\circ$ において薄膜試料を面内回転させ $\phi/2\theta_x$ を調
べた。

結果および考察：

本薄膜は方向性成長により結晶グレインが面内に一方向に成長した薄膜であり、図 1 に示すよ
うに結晶ドメインが 1mm 以上の範囲で一様に広がって形成される。また比較試料として、塗布条
件によりドメインサイズが微細化した 2 種類の薄膜をあわせて検討した。

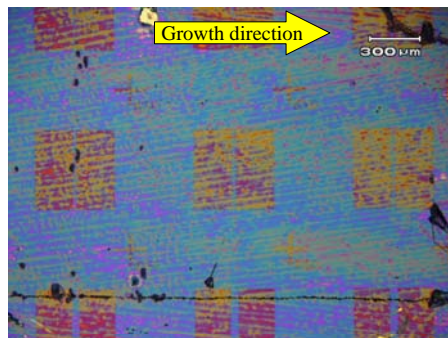


図 1 結晶ドメインが大きく成長したペンタセン薄膜の顕微鏡像²⁾

広角X線回折により求めた面外構造は、図2に示すように、グレインサイズに関らずペンタセン分子の長軸が基板面に垂直方向に配列した構造を示した。また面間距離 (1.45nm) より溶液成長したペンタセン結晶薄膜はほぼバルク相構造であり、蒸着膜で形成される薄膜相構造 (面間距離約 1.53nm) と異なる配列構造を示すことがわかった。

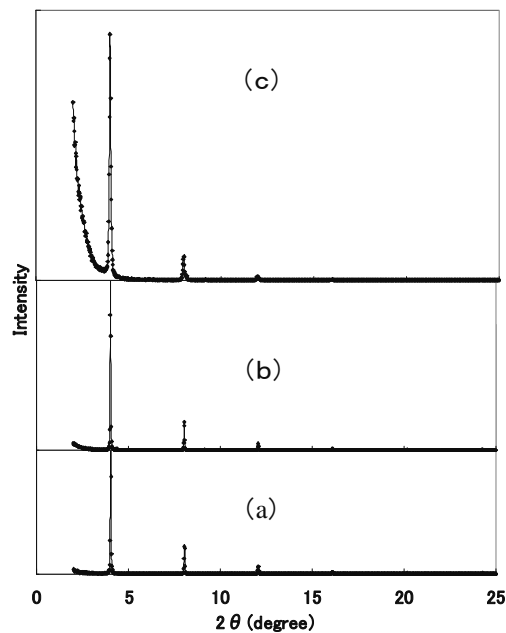


図2 溶液塗布ペンタセン薄膜の広角X線回折パターン
グレインサイズ(a)大、(b)中、(c)微細

斜入射X線回折によりグレインサイズが大きく成長した薄膜では図3(a)に示したように高強度の回折ピーク (Campbell の結晶構造²⁾ における (1, -2, -1)) が観測され、一方、微細なグレインから形成された薄膜では回折ピークが見られなかった。特に大きく成長したグレインを有する薄膜の基板回転 (ϕ) による (1, -2, -1) 回折ピークを測定し、成長方向と回折ピーク強度の相関を調べた結果を図3(b)に示した。特定回転角において強い回折ピークが発現し、薄膜内の結晶方位が揃った規則性の高い薄膜であることがわかった。

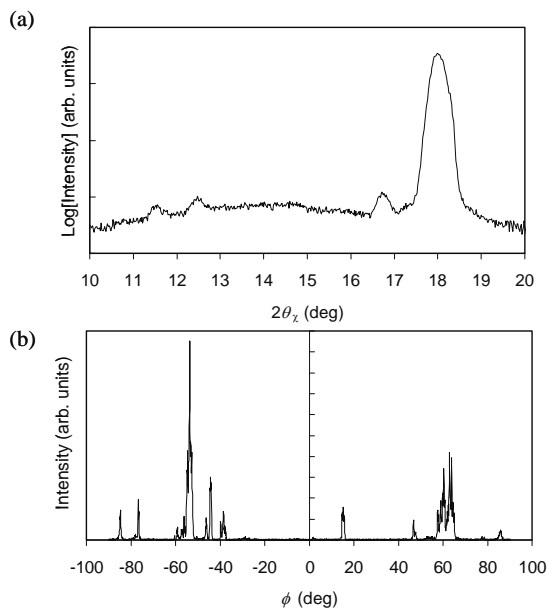


図3 ペンタセン薄膜の面内結晶構造解析 グレインが大きく成長した薄膜の GIXD パターン
(a)、 $2\theta_x=18^\circ$ における基板回転 (ϕ) による回折強度変化 (b)

またグレインサイズがやや小さい薄膜（面内ランダム成長）基板回転による ϕ スキャンでは多数のピークが観測され、最もグレインサイズの小さい薄膜では幅広のバックグラウンドが観測され、結晶ドメインが大きく成長した薄膜に比べ、面内の結晶配列の規則性の低い構造を有することが確認された。また関連する有機半導体薄膜の構造解析もあわせて行い有益な結果を得た。

これら結果よりペンタセンの溶液結晶成長は結晶構造の短軸方向（Campbellによるペンタセン結晶構造解析におけるb-結晶軸）に沿って優先的に成長することがわかった。分子間距離がより近接した短軸方向では分子間の凝集が強く、この方向に優先して成長することが考えられる。今回の結果等により改めてペンタセンの結晶構造を検討した結晶分子配列³⁾を図4に示した。

また、溶液塗布というシンプルな手法によって作製され、一様に成長した結晶ドメインを有する薄膜では規則正しい分子配列が実現されており、ドメイン内はほぼ単結晶に近い構造を有することが推定される。

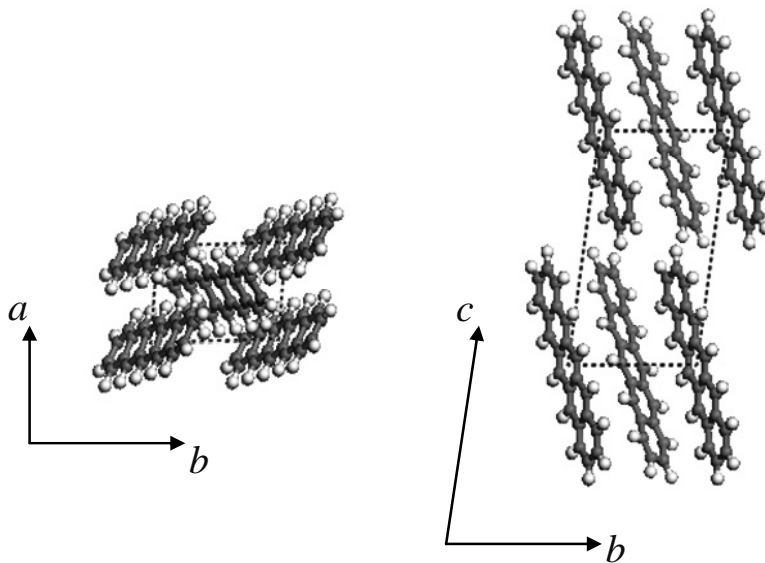


図4 ペンタセン塗布薄膜結晶の分子配列構造

今後の課題：

これらの結果を基に薄膜の結晶性制御（グレインサイズと配列構造）を進め TFT 高性能化を図りたい。薄膜における結晶ドメイン間の粒界構造の解明、薄膜作製における結晶成長と結晶間の接合をさらに検討する必要がある。また、今回用いた高温溶液塗布の手法は高温溶液に耐える基板を用いる必要があり、プロセス温度の低減、常温化ができれば汎用フィルム上の高移動度有機半導体薄膜が実現できさらに利用可能性を広げることができる。

参考文献：

- 1) T. Minakata, Y. Natsume, Synth. Metals, **153**, 1(2004)
- 2) R. B. Campbell et al., Acta Crystallogr. **15**, 289(1962)
- 3) Y. Natsume, T. Minakata, T. Aoyagi, Organic Electronics, **10**, 107(2009)