

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 Evaluation of crystallite size in polycrystalline organic films for thin-film transistor applications

松原亮介^a, 吉本則之^b, 大野玲^c, 中村雅一^a

R. Matsubara^a, N. Yoshimoto^b, A. Ohno^c and M. Nakamura^a

^a千葉大学大学院工学研究科, ^b岩手大学大学院工学研究科, ^c(株)三菱化学科学技術研究センター

^aGraduate school of engineering, Chiba University, ^bGraduate school of engineering, Iwate University,

^cMCC-Group Science & Technology Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation

有機薄膜トランジスタにおいて、その性能に大きく影響を及ぼすと考えられる電子帯構造と薄膜内の結晶構造との関係を明らかにするため、シンクロトロン放射光を用いてペンタセン分子線蒸着膜のインプレーン微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定を行った。アナライザ結晶を用いて分解能を高めた結果、有意なデータを得ることができ、GIXD のピーク半値幅からペンタセンの面内結晶子サイズを算出した。算出された結晶子サイズは、成長条件に依存せずおよそ 25–40nm と見積もられた。得られた結晶子サイズと既に明らかになっている結晶ドメインサイズや HOMO バンド端の揺らぎ周期を比較し、バンド端揺らぎが結晶のモザイク構造によって生じている可能性が高いことを明らかにした。

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 X 線回折 (GIXD)、結晶子サイズ

1. 背景と研究目的

低コスト・大面積プロセスという利点を活かした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) の研究が産官学において極めて盛んになってきている。その特性向上のために様々なプロセス上の工夫が研究されているが、特に実用的に重要な低分子多結晶薄膜の構造と電気特性の相関についてはいまだ不明な点が多く、そもそも実際の TFT 用基板の上での精密な構造評価すら不十分である。

申請者らは、これまでに、独自の電氣的評価法を開発し、有機 TFT の代表例としてペンタセンを用いた素子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形態的に判別される結晶粒界以外にも存在すること[2]や、障壁に囲まれた「結晶」ドメイン中にも微少なバンド揺らぎが存在していること[4]、キャリア移動度がドメインサイズに比例すること[5]などを明らかにした。また、三菱化学が開発した新規半導体材料についても評価を行い、ここでも見た目の結晶粒とキャリア輸送障壁が異なっていることを明らかにした[6]。

そこで、本課題では、成膜条件によって結晶粒サイズを大きく変えた数種類の試料を準備し、十–数百 nm の範囲のいずれかと予想されるこれらの結晶子サイズをインプレーン微小角入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD) による回折ピークの半値全幅 (以下ではこれを略して半値幅と称する) から求め、電氣的に判明しているドメインサイズや揺らぎ周期などとの関係を明らかにする。

図 1 に、本課題で用いる試料と同等 (成長温度 80°C に相当) のペンタセン多結晶薄膜トランジスタにおける (左) ソース-ドレイン間平均電位勾配差し引き後の動作時電位像と (右) 同じエリアの高さ像を示す。観察は AFM ポテンショメトリ [2, 3] によって、図の右から左に電流が流れている状態で行った。高さ像には、画像全体に広がる結晶粒とその上の分子ステップが判別できる。電位像にみられる段差は、そこにキャリアの輸送障壁が存在することを示している。図から、形態的に判別できる「結晶粒界」に相当する大きな障壁 (図の周辺部)、高さ像においてかすかな窪

みとして観測される「結晶ドメイン境界」に相当する大きな障壁（図の上段中央や中段右）、「結晶ドメイン」内に存在する小さな導電率揺らぎ（図の中央付近など）の3種が判別できる。この試料におけるそれら電氣的構造の典型的な空間スケールは、それぞれおよそ 1600 nm、800 nm、50 nm である。また、同様の薄膜における、電界効果キャリア移動度の「結晶ドメインサイズ」依存性を図 2 に示す。キャリア移動度がドメインサイズに比例していることから、ドメイン境界の障壁が移動度を制限する主要因になっていることが判る。これら電氣的に判別される各種構造のうち、どれがX線回折的に判別される結晶子を反映したものかはこれまでに解っておらず、これが本申請によって解明すべき第一の課題である。

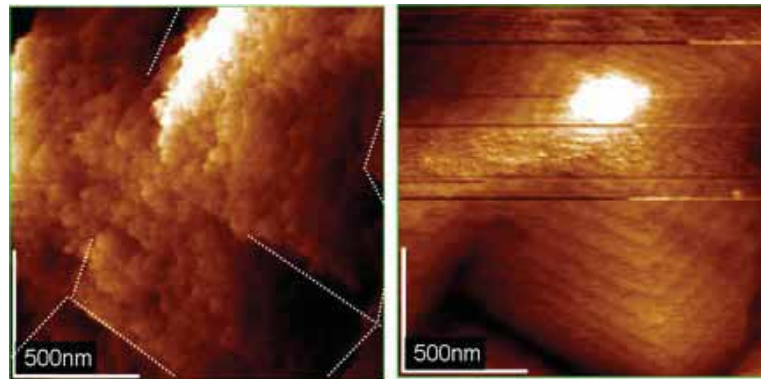


図 1. ペンタセン多結晶薄膜トランジスタにおける（左）ソース-ドレイン間平均電位勾配差し引き後の動作時電位像と（右）同じエリアの高さ像[4]

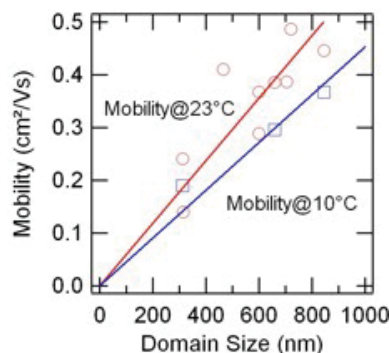


図 2. ペンタセン多結晶薄膜における電界効果キャリア移動度の「結晶ドメインサイズ」依存性[5]

2. 実験および解析方法

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+-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/O₃ 処理によって表面を清浄化した後に、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 5×10^{-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 50 nm まで成長させた。作製した試料の AFM 高さ像を図 3 に示す。この条件で成長させることで、およそ 390 nm~4.9 μm の平均グレインサイズを有する薄膜が得られた。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。

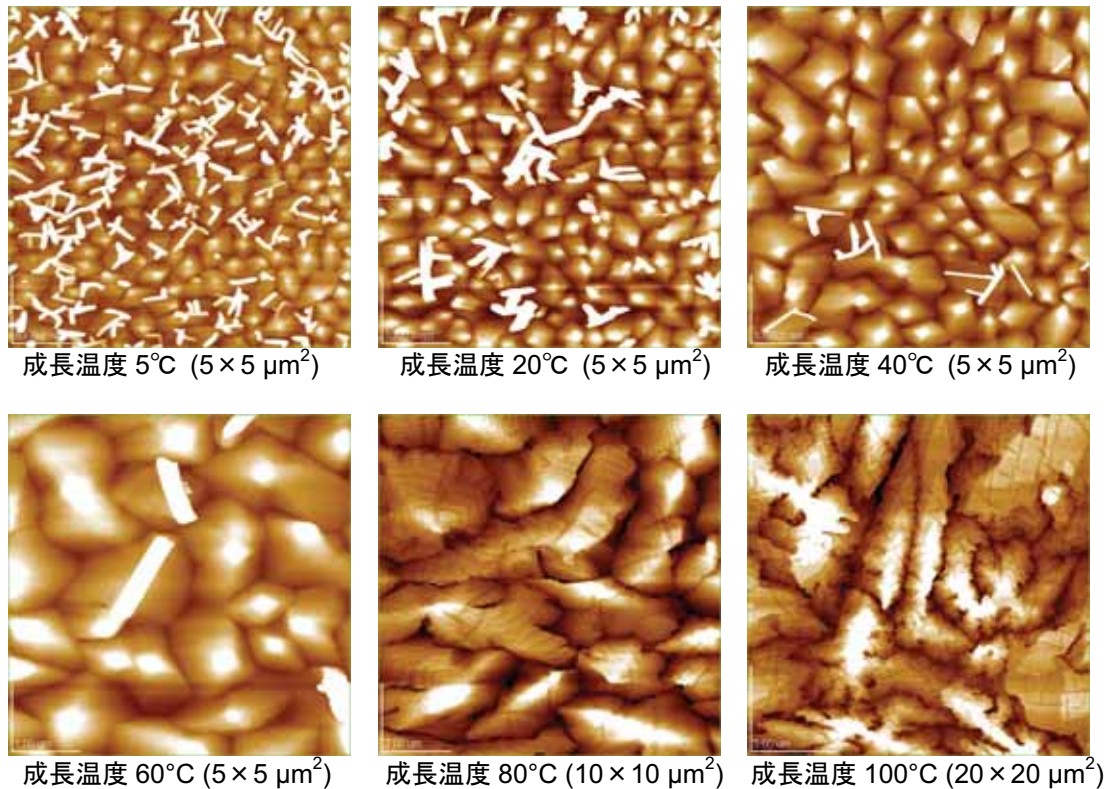


図 3. 本課題で測定した試料の AFM 高さ像

測定は、BL46XU の HUBER 社製ゴニオメータを用い、LiF 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\AA 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 0.02° とした。

本課題では数十 nm 以上と予想される結晶子サイズを求めようとするため、GIXD のピーク半値幅は装置系によるピークの広がりと同程度となることが予想される。したがって、より精密な解析を行うためには得られた GIXD パターンから装置系による広がりを取り除く必要がある。一般的に X 線回折で得られるパターンは、装置関数としての Gauss 関数と試料からの回折関数としての Lorentz 関数をコンボリューションした Voigt 関数で表される[7a]。そこで、本課題では Si(001)ウエハを標準試料として GIXD 測定を行い、Gauss 関数でフィッティングすることで装置系によるピークの広がりを求めた。ペンタセンの GIXD パターンの解析の際には、Voigt 関数を用い、Gauss 関数成分の幅を装置関数に固定した上で Lorentz 関数成分の幅をパラメータとしてフィッティングした。

3. 結果および考察

3.1 装置関数の決定

図 4 に Si(001)ウエハの GIXD 測定結果を示す。得られたピークは明らかに非対称であり、ピークが複数含まれていることが予想される。実際に Gauss 関数でフィッティングしてみると、2 つの半値幅の等しいピークによってうまくフィッティングされる。これは、GIXD では表面近傍での回折情報が得られるため、Si ウエハの酸化など表面の影響による部分的な成分も同時に測定されてしまったためであると考えられる。なお、ピークの裾付近で実験値がフィッティングラインよりも若干ブロードになっているが、これは回折 X 線の散乱によるものと考えられる。フィッティングから求まるメインピークの半値幅は 0.0380° であった。

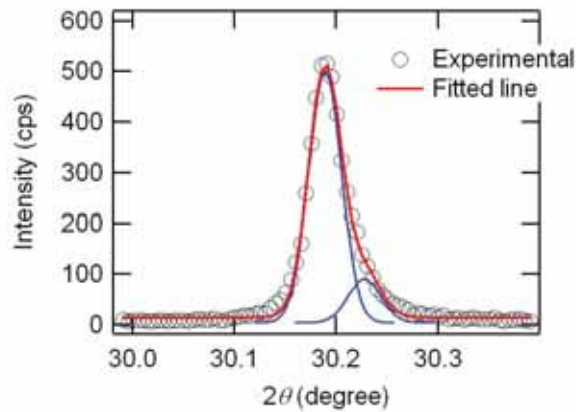


図 4. Si(001)ウエハの GIXD パターン

3.2 ペンタセン多結晶膜の GIXD 測定

図 5 にペンタセン多結晶膜の GIXD の結果を示す。測定範囲内で 4 つの主なピークが観測されている。それぞれのピークが表す面方位を図中に示す[8]。

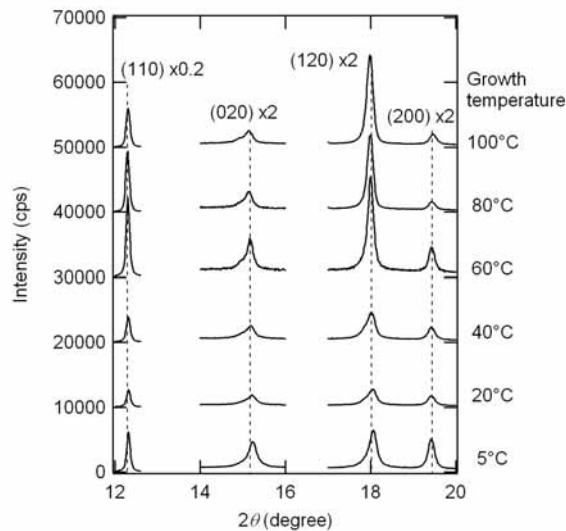


図 5. ペンタセン分子線蒸着膜の GIXD パターン

図 5 において、(110)面および、(200)面からの回折ピークは単一の Voigt 関数でうまくフィッティングできることが確認されたが、(020)面や(120)面のピークは、明らかに複数のピークを含んでいる。ペンタセン蒸着膜には、成長初期段階において観測される、分子が基板に対してほぼ垂直に立った状態の thin-film phase と、膜厚が厚くなるにつれて顕著に見られるようになる、分子がやや傾いた状態の bulk phase の二つの結晶相が存在することが確認されている[9]。thin-film phase から bulk phase が現れ始める膜厚はおおよそ数十 nm であり、本課題で用いたペンタセン (膜厚 50 nm) においても bulk phase が存在することが疑われる。そこで、(020)面について 2 つのピークによるフィッティングを行ったところ、メインピークおよびサブピークから求まる格子定数はそれぞれ $7.56 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 、 $7.68 \pm 0.02 \text{ \AA}$ であった。メインピークはペンタセン多結晶膜における thin-film phase の格子定数と非常に良い一致を示すが、サブピークは bulk phase の値よりも小さい[8, 10]。したがってこのサブピークは、thin-film phase から bulk phase へ変わる中間状態であると考えられる。実際に、図 3 に示された本課題で用いた試料の AFM 高さ像を見てみると、グレイン中に多数の窪みが見られることから、中間状態の存在がうかがわれる。したがって、今後の解析では、(110)面および(200)面については単一ピークでフィッティングを行い、(020)面および(120)面については 2 つのピークでフィッティングを行った上で thin-film phase のピークのフィッティングパラメータを

用いることとする。

フィッティングから求まるそれぞれのピーク位置をまとめたものを表 1 に示す。ピーク位置の試料によるバラつきは最大で 0.09° であり、格子定数に直すとおよそ 10^{-2} Å オーダーの違いしかないため、格子定数は試料によらずほぼ一定であると判断できる。

表 1. それぞれの試料における各ピークの位置

試料成長温度 (°C)	ピーク位置 (degree)			
	(110)	(020)	(120)	(200)
5	12.315	15.232	18.082	19.423
20	12.320	15.215	18.050	19.425
40	12.312	15.184	18.023	19.426
60	12.302	15.172	18.001	19.434
80	12.294	15.139	18.012	19.437
100	12.307	15.142	18.007	19.465

また、GIXD パターンにおいて最もシャープなピークである(110)面の回折ピークの半値幅はおよそ 0.095° であり、上述の装置関数より明らかに大きい。したがって、試料による半値幅の違いは試料の結晶構造に起因しており、これらのピーク半値幅を用いて結晶構造の解析が可能である。

3.3 結晶子サイズの解析

通常、X 線回折のピークの広がり、装置関数を除けば、有限の大きさを持つ結晶子および結晶の構造揺らぎによって決定される。このとき、一般的には(1)式で表されるホルの関係式[7b]を用いて結晶子の大きさおよび構造揺らぎがピーク半値幅と関係づけられる。

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \eta \frac{2 \sin \theta}{\lambda} + \frac{K_S}{D} \quad (1)$$

ここで、 β は試料からの回折によるピークの半値幅 (degree)、 λ は X 線波長 (nm)、 η は構造揺らぎ、 D は結晶子サイズ (nm)、 K_S は Scherrer 定数を表す。本研究では Scherrer 定数として、有機薄膜に対して経験的に確からしいことがわかっている 0.97 を用いた。(1)式より、 $\beta \cos \theta / \lambda$ と $2 \sin \theta / \lambda$ の関係をプロットし、直線でフィッティングすることで、傾きから構造揺らぎ η を、切片から結晶子サイズの逆数 K_S / D を求めることができる。

図 6 に本課題における試料から求めた $\beta \cos \theta / \lambda$ と $2 \sin \theta / \lambda$ の関係をプロットしたグラフを示す。(110)面の回折ピークは後述するよう特異的であるのでここではプロットされていない。グラフより、プロット点のばらつきはあるが明らかに右上がりの直線になっておらず、水平に近い。これは、本課題の試料において、ピークの広がり、は専ら結晶子サイズで決定されており、構造揺らぎの影響は無視できるためであると考えられる。したがって、(1)式において構造揺らぎに関する項を消去した Scherrer の式

$$D = \frac{K_S \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

を用いて、それぞれの回折ピークに対して結晶子サイズの解析を行った。それぞれの試料において算出された結晶子サイズおよび AFM から形態的に判別されるグレインサイズを表 2 にまとめる。また、それぞれの面方位について結晶子サイズとグレインサイズの関係性をプロットしたグラフを図 7 に示す。多少のバラつきはあるものの、この成長温度内で、グレインサイズが 10 倍程度の幅を持っているのに対して、結晶子サイズは 2 倍以下の範囲に入っていることから、結晶子サイズはグレインサイズほどには成長温度に依存せずおよそ一定であると言える。

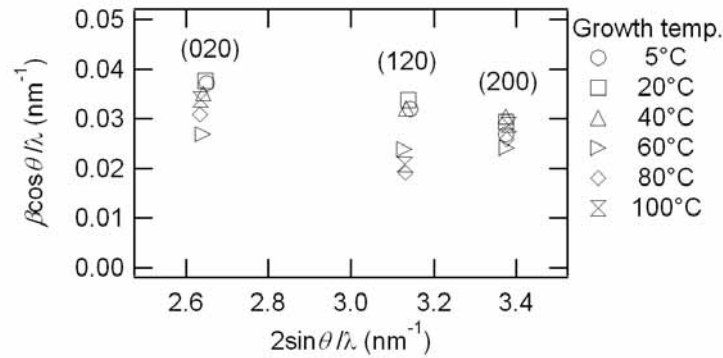


図 6. Hall の方法による結晶子サイズと構造揺らぎの解析

表 2. それぞれの試料における結晶子サイズと形態的グレインサイズ

試料成長温度 (°C)	結晶子サイズ (nm)				形態的グレインサイズ (nm)
	(110)	(020)	(120)	(200)	
5	74.6	26.1	30.4	36.2	390
20	65.5	25.8	28.8	33.1	420
40	63.1	27.7	30.2	31.8	520
60	73.4	36.2	40.8	40.3	910
80	69.2	31.4	50.5	37.4	2200
100	63.2	28.6	46.6	33.7	4900

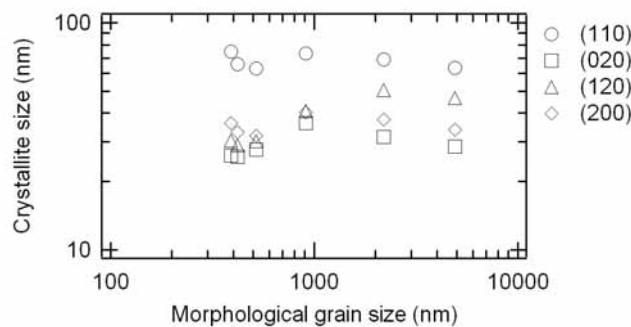


図 7. 角面方位における結晶子サイズと形態的グレインサイズの関係

3.4 (110)面のシャープなピーク幅について

図 7 において、(110)面に垂直な方向の結晶子サイズのみが、他のものに比べて 2 倍近く大きく見積もられている。このサイズは、この方向を挟む(200)面や(020)面の法線方向のサイズを考えると大きすぎるように思われる。そこで、この方向のみ結晶子サイズが大きく見える理由をペンタセン多結晶膜の成長過程から考える。

基板の上に気相成長したペンタセン結晶は、一般的に図 8(a)のように樹状成長しながらピラミッド型になっていくことが知られている。このときピラミッドの辺の部分はおよそ(110)面が現れる。そこで、結晶の内部をさらに詳しく見ていくと図 8(b)のようなモザイク結晶の集まりとなっており、このとき図 8(c)のように(100)および(010)面は不連続だが、成長方向に順次積み重なる(110)面は比較的連続しやすいと考えられる。そのように分子がパッキングすると、この面方位のみ結晶子を越えて回折面のコヒーレント長が長くなるため、ピークの半値幅が特異的に小さく観測されると推測される。

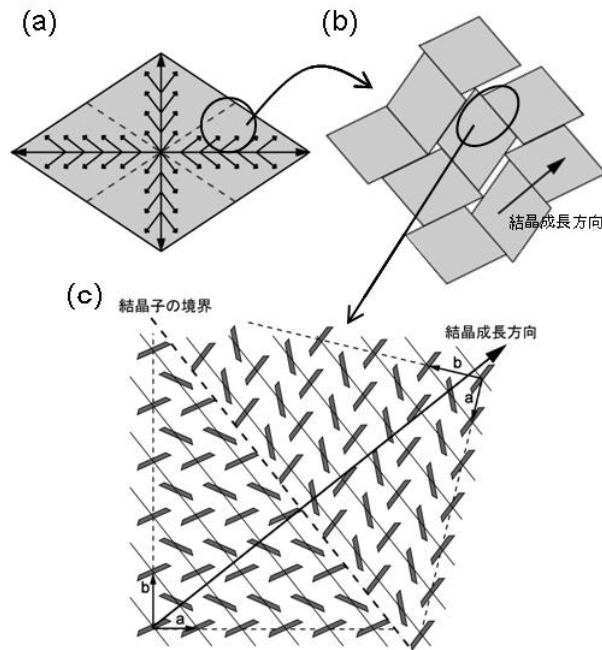


図8. ペンタセン結晶の成長過程：(a)樹状に成長する枝の成長方向、(b)枝内のモザイク構造、(c)結晶子境界付近の分子パッキング。

3.5 結晶子サイズと電気特性の関係

表3にGIXDのピーク半値幅から見積もられた結晶子のサイズと、電気特性から得られた結晶ドメインサイズ[5]およびバンド揺らぎ周期[4]をまとめる。結晶子サイズについては、(110)面の法線方向は前述のとおり正確な結晶子サイズを反映していない可能性が高いため考慮しないこととした。

表より、結晶子サイズとバンド揺らぎ周期がおよそ一致することがわかる。したがって、結晶子の境界において分子間距離はあまり変わらないが、結晶学的な構造周期性や位相が変わるためにバンドが揺らいでいるものと考えられる。一方、グレインバウンダリやドメインバウンダリでは、結晶の配向がより大きく異なる上に、バウンダリにおいて空間的な隙間が生じる場合もあり、電気的にはバンド揺らぎ以上の大きな障壁になると考えられる。

表3. 電氣的周期構造と結晶子サイズの比較

結晶子サイズ (nm)	ドメインサイズ (nm)	HOMOバンド揺らぎの周期 (nm)
25~50	200~2500	~30

なお、バンド揺らぎは結晶学的な構造だけでなく、絶縁膜表面の凹凸による構造の連続的な歪みによっても引き起こされる可能性が考えられるが、本課題におけるホールの関係式による解析から、連続的な構造揺らぎの影響は少ないと考えられる。

4. まとめ

電気的評価から求まる電子帯構造と結晶学的な薄膜構造の関係を明らかにするため、放射光を用いてペンタセン多結晶薄膜のGIXD測定を行った。その結果、数十nmオーダーの結晶子を特定し得るだけの高分解能測定により、ペンタセンの面内結晶子サイズの算出に初めて成功した。半値幅から得られた結晶子サイズはグレインサイズによらずほぼ一定で、およそ25-40nmであった。この値は、電気評価から見積もられたバンド揺らぎ周期とおよそ一致することから、バンド揺らぎが結晶子境界によって生じている可能性が高いと考えられる。

5. 期待されることおよび今後の課題

本課題により結晶子のサイズが特定されたことで、薄膜構造と電気物性の関係が一段明確になった。有機 TFT を製品化する際には、半導体デバイスシミュレーションによる素子設計が必須である。このような研究を進めることによって、デバイス設計のために用いられる重要な基本情報が得られるものと期待される。

本課題では、試料として、未処理の SiO₂ 上にペンタセンを蒸着したものをを用いて測定を行ったが、ペンタセンを蒸着する前に、基板表面をシランカップリング剤などで化学的に修飾することによって移動度が向上するという報告や[11, 12]、ポリイミドなど、SiO₂ よりも表面が平坦な絶縁膜上に成長したペンタセンで移動度が向上するという報告[13]が多数なされている。しかし、これらプロセス上の工夫によってなぜ移動度が向上するのかといった物理については十分に明らかになってはいない。本実験の結果から、そのような絶縁膜表面処理によって結晶子サイズが大きくなり、バンド揺らぎの振幅減少や長周期化に伴って結晶ドメイン内のキャリア移動度が向上しているのではないかと推測される。そこで、移動度向上のための明確な指針を得るためにも、プロセスを変えて作製した試料について結晶子サイズを比較することで、構造と電気特性の関係がさらに明らかになると期待される。

参考文献

- [1] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura and K. Kudo: *Structural and electrical characterization of pentacene films on SiO₂ grown by molecular beam deposition*, Thin Solid Films, **464-465**, 398-402 (2004).
- [2] M. Nakamura, H. Ohguri, H. Yanagisawa, N. Goto, N. Ohashi and K. Kudo: “*Electrical characterization of pentacene thin films using four-point-probe field-effect measurement and atomic force microscope potentiometry*”, Proc. Int. Symp. on Super-Functionality Organic Devices, IPAP Conf. Series **6** (IPAP Tokyo, 2004) pp.130-135.
- [3] M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, and K. Kudo: *Potential mapping of pentacene thin-film transistors using purely electric atomic-force-microscope potentiometry*, Appl. Phys. Lett., **86**, 122112 (2005).
- [4] N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura: *Conductivity fluctuation within a crystalline domain and its origin in pentacene thin-film transistors*, Appl. Phys. Lett., **91**, 162105 (2007).
- [5] R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura: *Analysis of barrier height at crystalline domain boundary and in-domain mobility in pentacene polycrystalline films on SiO₂*, Appl. Phys. Lett., **92**, 242108 (2008).
- [6] M. S. Xu, A. Ohno, S. Aramaki, K. Kudo, M. Nakamura: *Factors influencing local potential drop in bottom-contact organic thin-film transistor using solution-processible tetrabenzoporphyrin*, Organic Electronics, **9**, 439-444 (2008).
- [7] (a) M. Birkholz; “*Thin film analysis by X-ray scattering*” (WILEY-VCH, Weinheim, 2006), pp.99-101, (b) *ibid.*, pp.122-126.
- [8] T. Kakudate and N. Yoshimoto: *Polymorphism in pentacene thin films on SiO₂ substrate*, Appl. Phys. Lett., **90**, 081903 (2007).
- [9] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijimoeth, and T. M. Klapwiji: *Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates*, Synth. Met., **104**, 175 (1999).
- [10] S. E. Fritz, S. M. Martin, C. D. Frisbie, M. D. Ward, M. F. Toney: *Structural characterization of a pentacene monolayer on an amorphous SiO₂ substrate with grazing incidence X-ray diffraction*, J. Am. Chem. Soc., **126**, 4084 (2004).
- [11] D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, and J. Ho: *Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: morphology, structural properties, and electronic transport*, J. Appl. Phys., **93**, 347 (2003).
- [12] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest: *Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors*, Appl. Phys. Lett., **81**, 268 (2002).
- [13] D. Kawakami, Y. Yasutake, H. Nishizawa, and Y. Majima: *Bias stress induced threshold voltage shift in pentacene thin-film transistors*, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, L1127 (2006).