



有機FETにおける特性支配要因理解のための 放射光利用結晶構造解析

奈良先端科学技術大学院大学
中村 雅一



Electronics on Any Surface!

<http://mswebs.naist.jp/LABs/greendevicel/>

奈良先端科学技術大学院大学



科研費
KAKENHI

科学研究費補助金：
基盤研究 (B) No. 21350099
挑戦的萌芽研究 No. 23655171



千葉大学グローバルCOEプログラム
有機エレクトロニクス高度化スクール

共同研究者：
奈良先端大 松原 亮介 助教
岩手大学 吉本 則之 教授
JASRI 廣沢 一郎 博士
JASRI 小金澤 智之 博士
東京工業大 真島 豊 教授
産総研 大橋 昇 博士

アウトライン

- ➡ 1. 有機エレクトロニクスとトランジスタ
2. ペンタセン結晶ドメイン中のHOMOバンド端ゆらぎ
3. GIXDによるバンド端ゆらぎの起源の解明
4. 結晶子サイズ決定要因の普遍性
5. まとめ



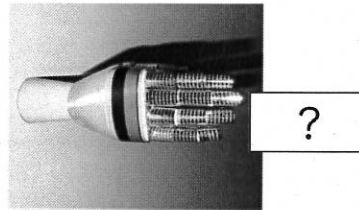
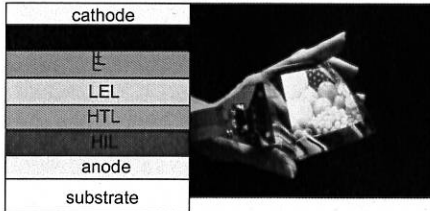
科研費
KAKENHI



有機エレクトロニクス

LED

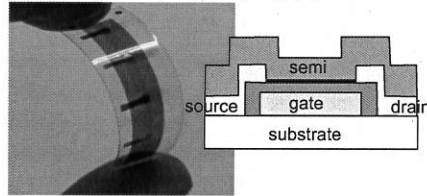
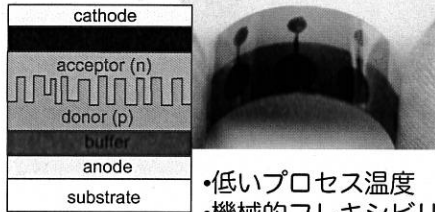
センサ



有機エレクトロニクス
≡フレキシブルエレクトロニクス

太陽電池

トランジスタ



- 低いプロセス温度
- 機械的フレキシビリティ

*More electronics in food, clothing and shelter!
To make our life better and more comfortable!*

What we are aiming at: Electronics on Any Surface!

衣食住に、もっとエレクトロニクスを!
快適でよりよい生活のために。

What we are aiming at: *Electronics on Any Surface!*

有機フレキシブルエレクトロニクスの本質的なメリット

•作製プロセスが低温

作製に要するエネルギーが少ない
ポリマー基板が使える

•フレキシブル性

曲面でも使いやすい
可搬性が高い、破損しにくい

•軽量性

輸送に要するエネルギーが少ない
重量増を嫌う用途にも使いやすい



What we are aiming at: *Electronics on Any Surface!*

主要な技術的要求

•原料大量確保の容易性

元素資源、リサイクル性

•構築可能な電子回路の多様性

幅広いスペックのTr.、各種センサ

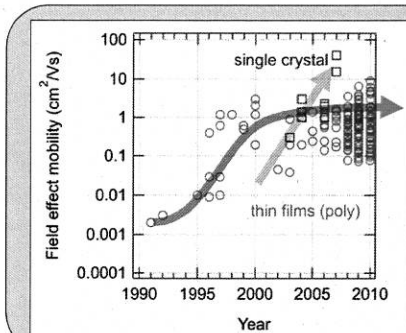
•あちこちの「表面」間での情報伝達

電波、赤外線?

•様々な「表面」での電源の確保

電源ラインが確保できないときにどうする?

我々の研究の大きな目的: 基本素子としてのTFT高性能化



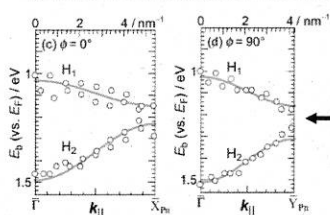
ペンタセンにおける電界効果キャリア移動度報告値の推移

※キャリア移動度はトランジスタの動作速度や出力を左右する重要な半導体性能指標

多結晶膜では、移動度(μ)が1 cm²/Vs前後で飽和傾向となっている。

一方、単結晶では、40 cm²/Vsという値が報告された。

Jurchescu et al., *Adv. Mater.*, **19** (2007) 668.

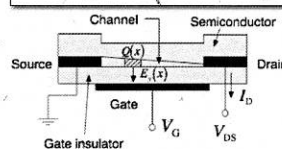


ARUPS: Pentacene(11nm)/Cu(110) @ T = 300 K.
ペンタセン単結晶のバンド分散

← いったいこの間に何があるのか? →

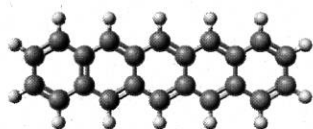
みかけの移動度

$$I_{DS} = \frac{q n C_i V_{DS}}{L} \left(V_G - V_T - \frac{V_{DS}}{2} \right)$$



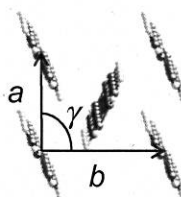
多結晶膜を用いたTFT

有機TFT用半導体材料の定番: ペンタセンの結晶構造



ペンタセンの分子構造

- 一般的に三斜晶
- 成長条件や膜厚によって様々な多形 (薄膜相、バルク相、単結晶相、etc.)



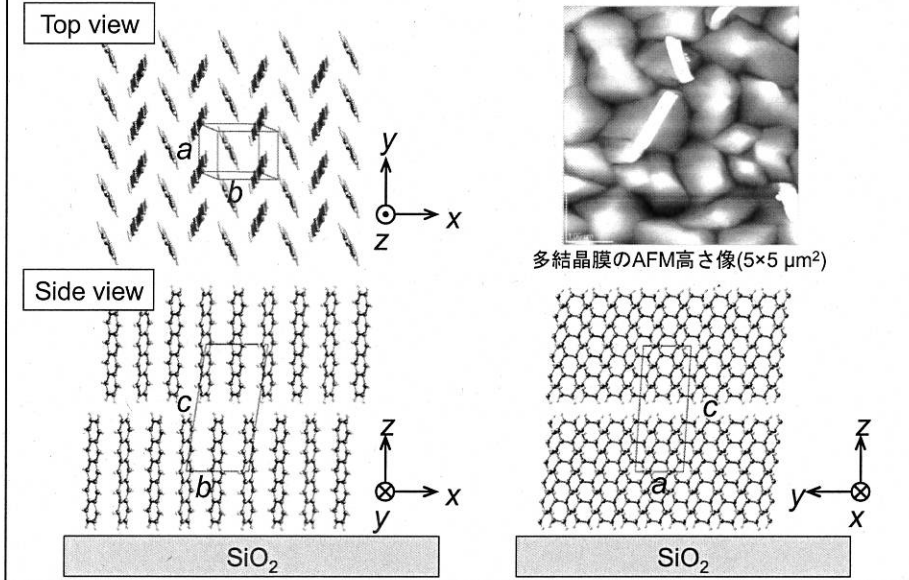
単位格子のab面 (薄膜相)

SiO₂上に成長したペンタセン薄膜相の格子パラメーター

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
Nabok et al. PRB (2007)	0.592	0.754	1.563	81.5	87.2	89.9
Yoshida et al. APL (2007)	0.593	0.756	1.565	98.6	93.3	89.8
Schiefer et al. JACS (2007)	0.596	0.760	1.561	81.3	86.6	89.8
Kakudate et al. APL (2007)	0.594	0.754	1.54	-	-	89.5
Our group	0.592	0.757	1.53	-	-	-

有機TFT用半導体材料の定番: SiO₂上のペンタセン薄膜

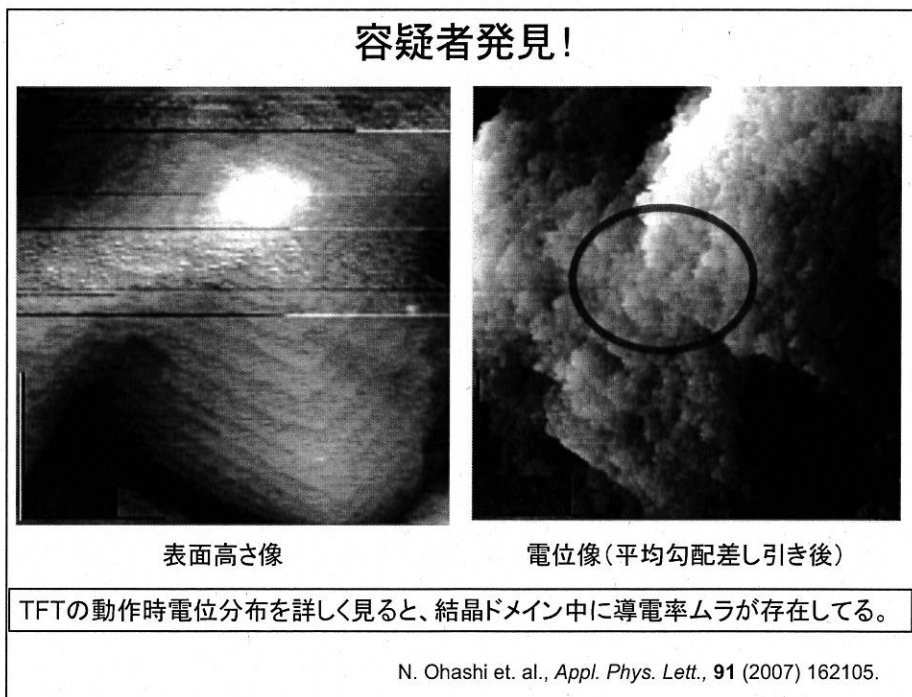
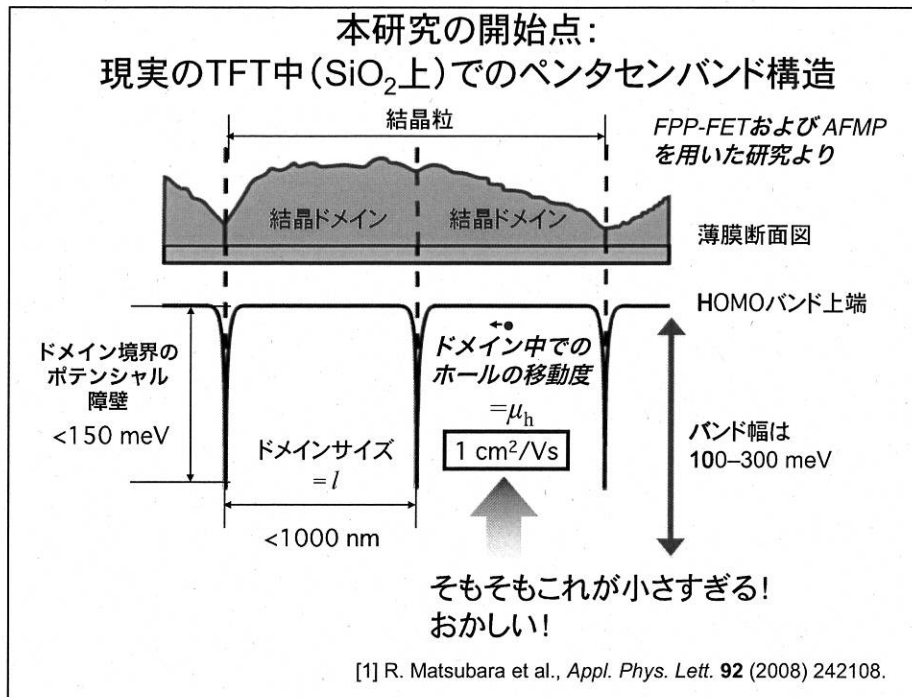
無機アモルファス基板上的の薄膜では、主にthin-film phaseのc'軸配向が主。



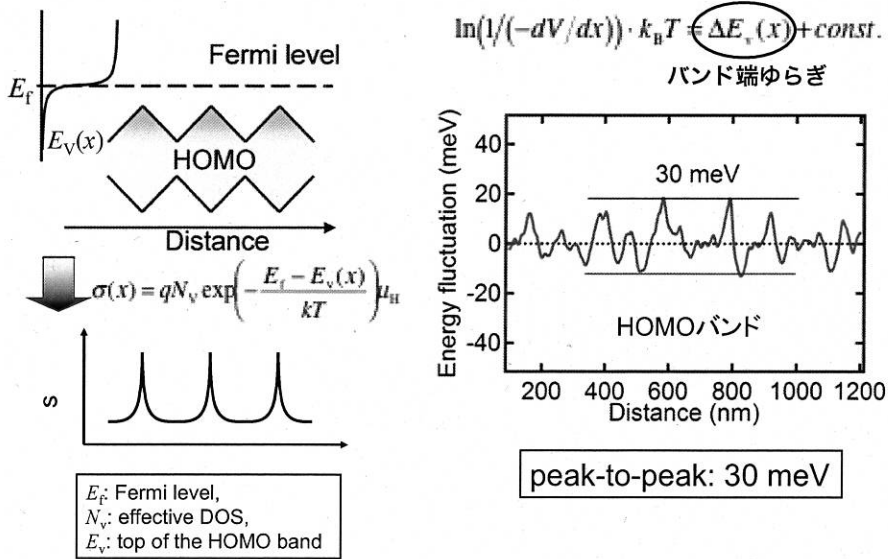
アウトライン

1. 有機エレクトロニクスとトランジスタ
- ➡ 2. ペンタセン結晶ドメイン中のHOMOバンド端ゆらぎ
3. GIXDによるバンド端ゆらぎの起源の解明
4. 結晶子サイズ決定要因の普遍性
5. まとめ



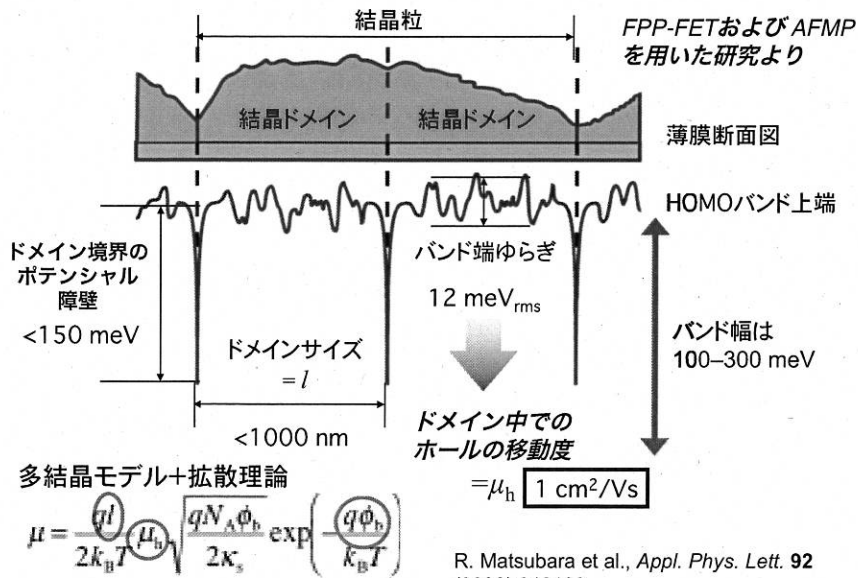


HOMOバンド上端のゆらぎ解析



N. Ohashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 162105.

ペンタセン多結晶薄膜中の キャリア輸送バンド端プロファイル



アウトライン

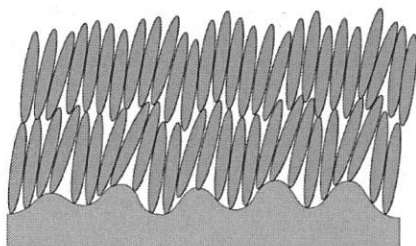
1. 有機エレクトロニクスとトランジスタ
2. ペンタセン結晶ドメイン中のHOMOバンド端ゆらぎ
- ➡ 3. GIXDによるバンド端ゆらぎの起源の解明
4. 結晶子サイズ決定要因の普遍性
5. まとめ



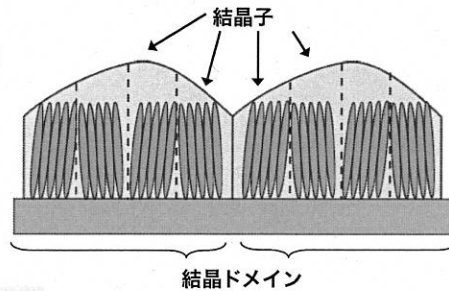
In-plane GIXDによる結晶構造解析の目的

バンド端ゆらぎの起源となる結晶構造には二種類の候補がある

① 基板表面の凹凸などによる、
単一結晶ドメイン内の
不均一歪み

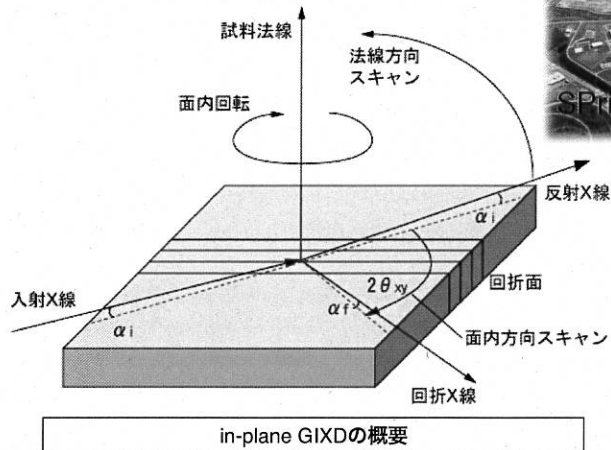


② 結晶ドメイン内における、
さらに小さな結晶構成単位
(モザイク結晶)



微小角入射面内X線回折(in-plane GIXD) の回折ピーク幅より、
基板面内方向の結晶子サイズなどを求め、ゆらぎの起源を考察する。

微小角入射面内X線回折(in-plane GIXD)



in-plane GIXDの概要

全反射臨界角以下の角度で入射し、回折が非常に薄い膜 (10~20 nm) で起こるため、平行度が高く、強度が強いX線が必要

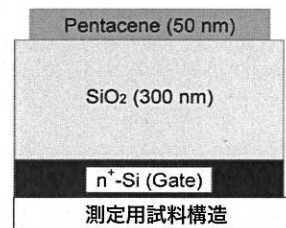
→ SPring-8の放射光を利用

実験方法

試料作製方法

電気測定を行った試料と同じ方法で作製

- (1) n⁺-Siに熱酸化膜形成(300 nm)
- (2) 有機洗浄およびUV/O₃処理 (SAMなし)
- (3) 分子線蒸着法でペンタセンを蒸着
成長条件
 - ・ 真空度：5×10⁻⁸ Pa
 - ・ 成長速度：0.3 nm/min
 - ・ 成長温度：5、20、40、60、80、100°C
(平均結晶ドメインサイズ：200 nm~2.5 μm)
 - ・ 平均膜厚：50 nm

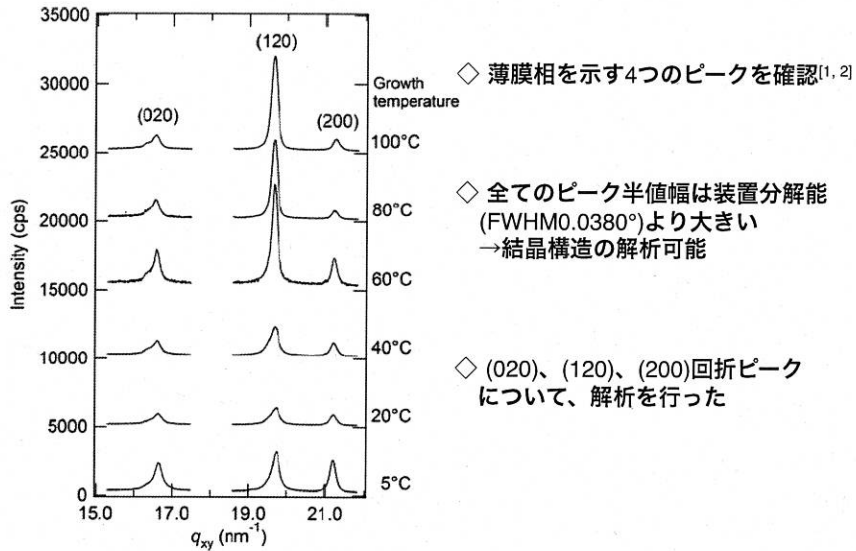


in-plane GIXD測定

- ・ X線源・・・Spring-8、BL-46XU (波長1 Å)
HUBER社製ゴニオメータ
(分解能を高めるためにLiFアナライザ結晶を使用)
- ・ 測定環境・・・室温、He雰囲気
- ・ X線入射角・・・0.12° (全反射条件より)



ペンタセンのGIXDパターン



[1] T. Kakudate and N. Yoshimoto, Appl. Phys. Lett. **90**, 081903 (2007).

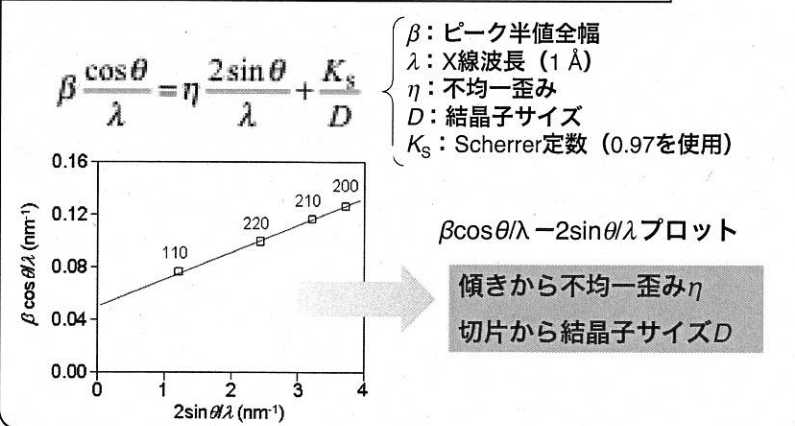
[2] S. E. Fritz et al., J. Am. Chem. Soc. **126**, 4084 (2004).

結晶子サイズの解析方法

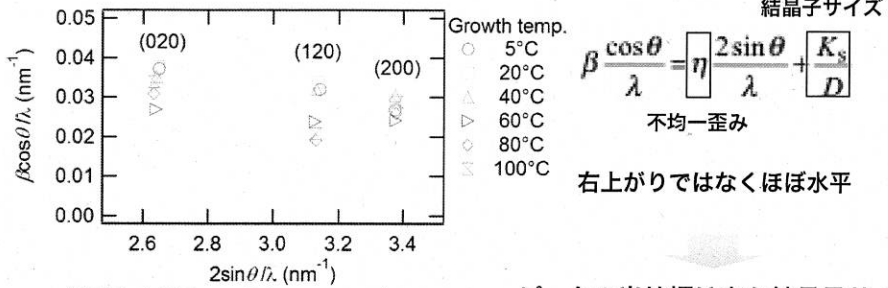
ピークの半値幅は何で決まるか？ (装置関数除く)

→ 有限の大きさを持つ結晶子、結晶の不均一歪み

Hallの方法 → → → 結晶子と不均一歪みを考慮した解析方法



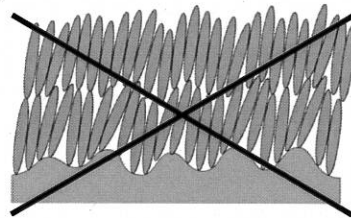
Hallの方法によるペンタセンGIXDパターンの解析



本研究におけるペンタセンGIXDパターンのHallプロット
{ただし(110)面は省略}

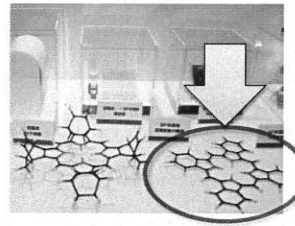
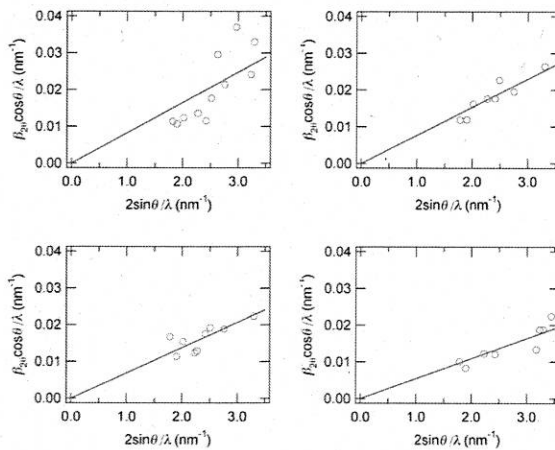
ピークの半値幅は専ら結晶子サイズによって決まっている!

結晶の不均一歪みの影響は無視してよく、HOMOバンド端ゆらぎの原因ではない!

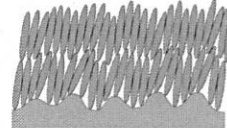


対照実験：不均一歪みが回折ピーク幅を決定する場合

Copper benzoporphyrin 薄膜 (三菱化学社製)を同一条件で測定・解析した。



構造ゆらぎ

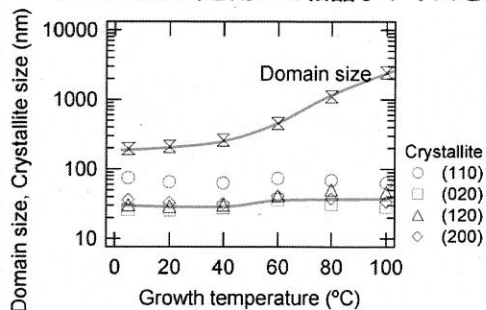


ピークの半値幅は専ら不均一歪みによって決まっている!

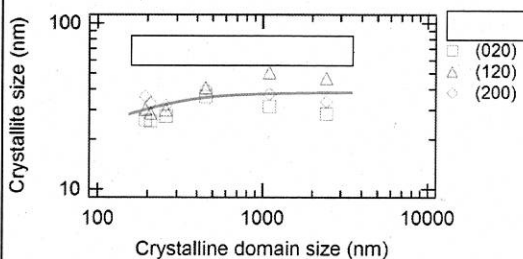
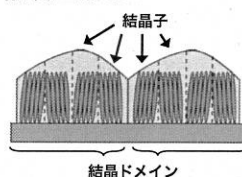
結晶子サイズの算出結果

Scherrerの式を用いて結晶子サイズを算出

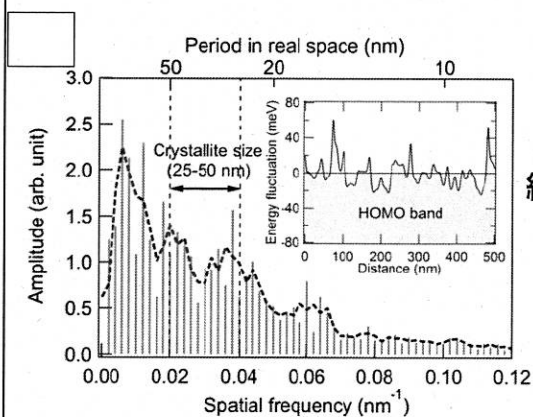
$$D = \frac{K_s \lambda}{\beta \cos \theta}$$



- ・結晶子サイズは成長温度によらずほぼ一定(25-50 nm)
- ・結晶ドメインサイズよりも一桁以上小さい

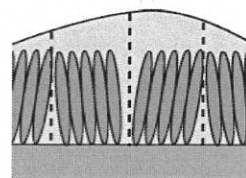


バンド端ゆらぎの周期と結晶子サイズの比較



25-50 nmに
ゆらぎの基本周期

結晶子サイズと一致する！

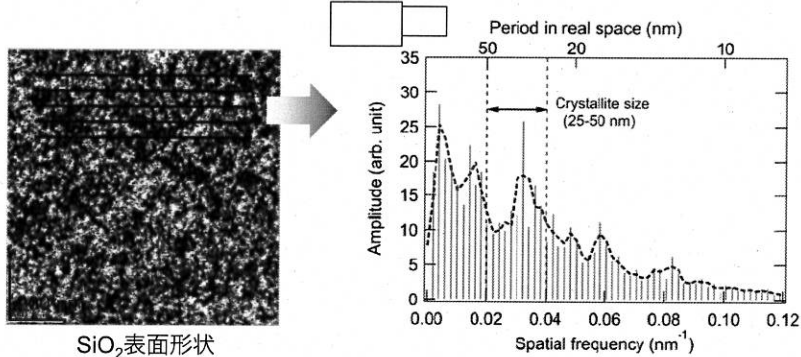


バンド端ゆらぎプロファイル
のフーリエ変換スペクトル

- ・境界分子への応力
- ・フォノンの定在波



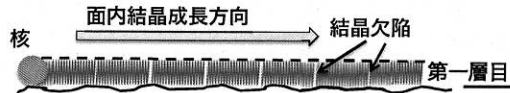
疑問：結晶子サイズはなぜ成長条件によらず一定？



SiO₂表面形状

SiO₂ 表面の凹凸形状は25-50 nmに大きな振幅を持つ → 結晶子サイズに一致

基板表面形状のフーリエ変換スペクトル

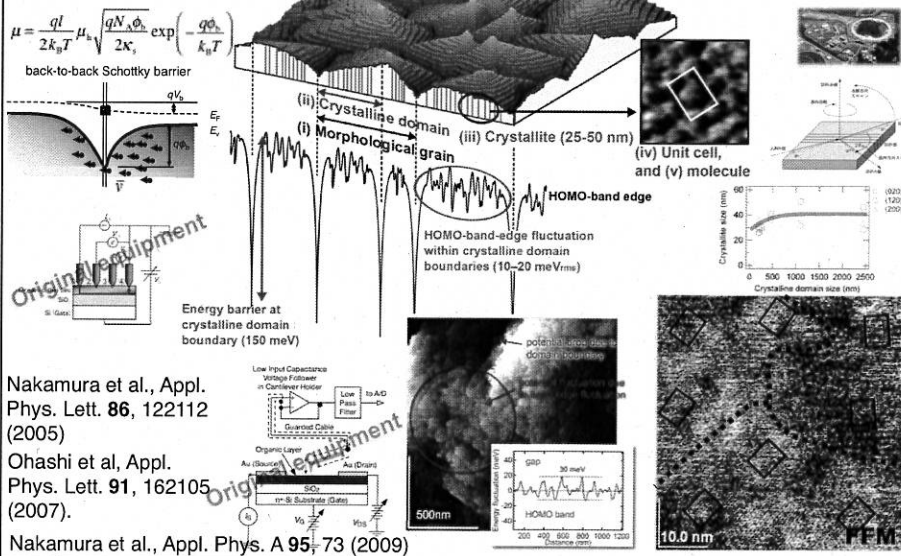


結晶子サイズは基板表面の凹凸によって決定されている？

ペンタセン多結晶膜の階層的結晶構造とキャリア輸送バンド構造

Matsubara et al., Appl. Phys. Lett. 92, 242108 (2008).

Matsubara et al., Org. Electr. 12, 195 (2011).



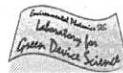
Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. 86, 122112 (2005)

Ohashi et al, Appl. Phys. Lett. 91, 162105 (2007).

Nakamura et al., Appl. Phys. A 95, 73 (2009)

アウトライン

1. 有機エレクトロニクスとトランジスタ
2. ペンタセン結晶ドメイン中のHOMOバンド端ゆらぎ
3. GIXDによるバンド端ゆらぎの起源の解明
- ➡ 4. 結晶子サイズ決定要因の普遍性
5. まとめ



基板表面処理によってなぜ移動度が向上するのか？

ゲート絶縁膜の表面処理・・・唯一確立されている有機TFTの移動度向上手法

	処理方法	移動度 (cm ² /Vs)	それぞれの論文で述べられている向上理由
Lim et al., Synth. Met. (2005).	HMDS OTS	0.04→0.16 0.04→0.29	表面自由エネルギーの変化
Yagi et al., APL (2005).	HMDS	??→0.2	界面トラップ準位の減少
Abthagir et al., J.Phys.Chem.B (2009).	HMDS	0.19→0.31	結晶性の向上
Knipp et al., JAP (2003).	OTS	0.2→1.0	表面濡れ性の変化
Shtein et al., APL (2002).	OTS	0.02→0.5	基板と薄膜の密着性向上
Fritz et al., J.Phys.Chem. B (2005)	PS	0.02→0.62	基板表面粗さの変化
Angelis et al., APL (2005)	PMMA	0.25→1.4	界面のクオリティ向上

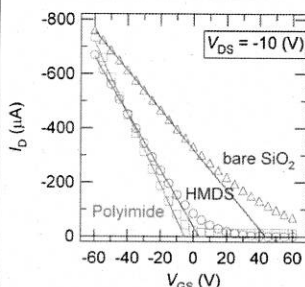
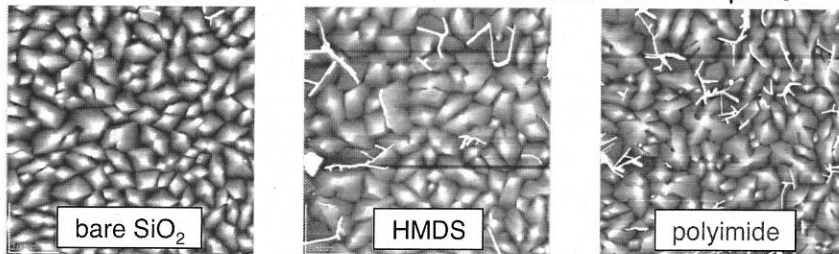
どういふメカニズムで移動度が向上するのかはよく分かっていない。



有機多結晶膜の移動度制限要因の内分けが明らかにならなかったため、表面処理で何が変わったのかを定量的に評価できなかった。

結晶ドメインサイズと移動度の比較

60°Cで成長したペンタセンのAFM高さ像 (10×10 μm²)

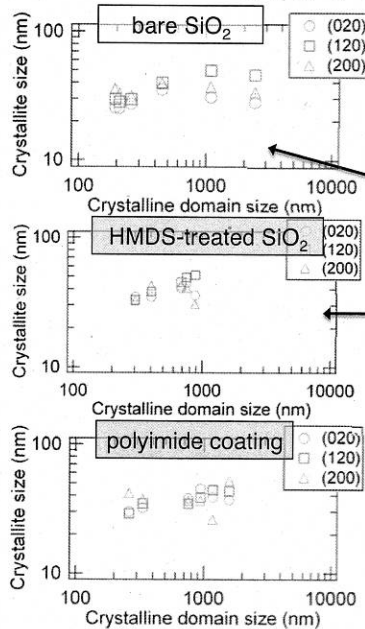


線形領域の伝達特性

	結晶ドメインサイズ (nm)	移動度 (cm ² /Vs)
bare SiO ₂	460	0.24
HMDS	740	0.37
polyimide	950	0.59

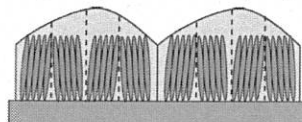
結晶ドメインサイズ、移動度共に表面処理によって増大している。

結晶子サイズの比較



substrates	crystallite size (nm)
bare SiO ₂	25-50
HMDS-treated SiO ₂	32-60
polyimide coating*	26-60

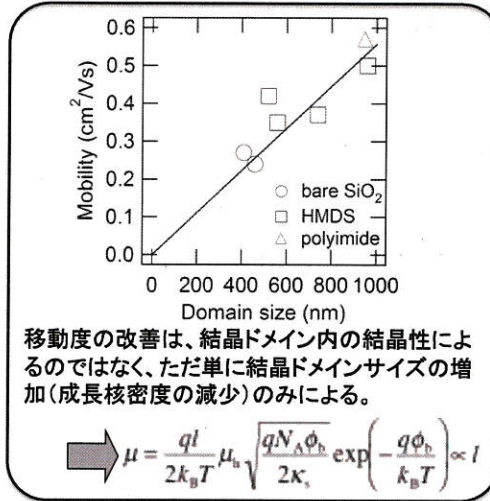
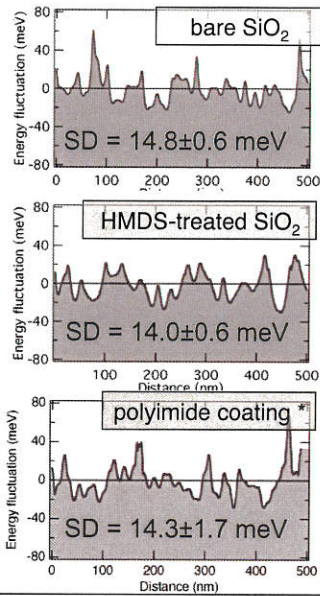
*collaboration with Prof. Majima (TITech)



結晶学的な差はまったくない!

HOMOバンド端ゆらぎの比較 (成長温度 60°C)

こちら差は無し!

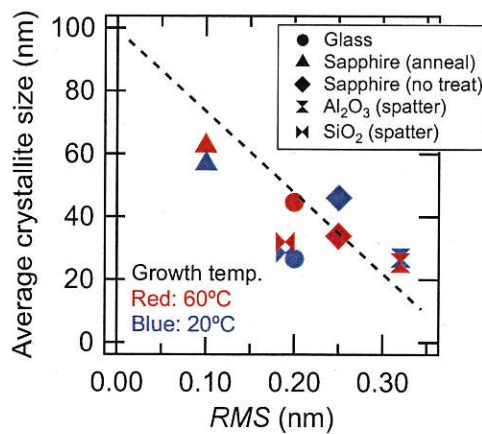


移動度の改善は、結晶ドメイン内の結晶性によるのではなく、ただ単に結晶ドメインサイズの増加(成長核密度の減少)のみによる。

$$\mu = \frac{ql}{2k_B T} \mu_b \sqrt{\frac{qN_A \phi_b}{2\kappa}} \exp\left(-\frac{q\phi_b}{k_B T}\right) \propto l$$

*collaboration with Prof. Majima (TITech)

では、基板表面を平坦にすれば
結晶子サイズは大きくなるのか?



松原亮介 他, 平成22年度
SPRING-8重点産業利用課題
成果報告書2010A,
236-239.

どうやら大きくなる
らしい!

現在「理想的な薄膜」の作製にチャレンジ中

まとめ

ペンタセン多結晶薄膜における結晶ドメイン内HOMOバンド端ゆらぎの起源を明らかにするため、in-plane GIXDによって結晶性評価を行った。

- 強度、平行度の高い放射光を用い、アナライザ結晶によって分解能を高めることで、数十nmの結晶子サイズを見積もることに成功した。
世界中で盛んに研究されているペンタセンでも初であった
- Hallの方法による解析から、不均一歪みよりも結晶子サイズが格子のコヒーレント長を決定していることが明らかになった。
- Scherrerの式から求めた結晶子サイズは成長条件によらずほぼ一定で、25~50 nmと見積もられた。
- この結晶子サイズは基板表面化学組成にはよらず、専ら表面の凹凸によって決まっていることを示す結果を得た。
- HOMOバンド端ゆらぎの周期 (30~40 nm) は結晶子サイズと良い一致を示すことから、ゆらぎが結晶子境界によって生じている可能性が高いことを明らかにした。

謝辞：本研究成果のうち、放射光を用いたGIXD測定は、重点産業利用課題（2008A1813、2009A1827、2010A1874）として、SPring-8 BL-46XUを利用して行われました。

