低速電子線顕微鏡による機能性有機薄膜形成過程の動的観察

東大·新領域 霍間 勇輝,池田 進,斉木 幸一朗

東北大・金研 A. Al-Mahboob, 吉川 元起, J. T. Sadowski, 藤川 安仁, 櫻井 利夫

1. はじめに

軽量,フレキシブル,安価など,既存の無機半導体に無い利点を持つ有機デバイスは,材料開発,製造技術が過去数年間に大きく進展し,特に有機ELなどディスプレイデバイスでは実用化も進んでいる.しかしながら,デバイスを動作させる根幹であるトランジスタは現在のところ無機半導体が使われており,上記の特長を完全に活かしたプラスティックエレクトロニクスの実現には至っていない.この有機薄膜トランジスタ(OTFT)の課題として,移動度の向上,デバイスとしての安定性の確認などが考えられる.現在,数多く行われている研究から明らかになっている特性向上の阻害要因は,絶縁膜・有機半導体界面(図1,①)に由来するトラップ,粒界抵抗,金





属電極・有機半導体界面(図1,②)での接触抵抗,有機半導体・外界界面(図1,③)での気体分子吸着,など多岐にわたっている.しかしながら,個々の素過程に還元した研究は少ないのが現状といえる.

われわれのグループでは表面科学的な手法を 駆使して,上記の3種の界面が重要な役割を果 たす諸現象に着目し研究を進めているが,その 中でも有機薄膜の高度な結晶性および配向の制 御は,特性向上の鍵を握っているといっても過 言ではない.本研究では,東北大学金属材料研 究所・量子表面界面科学研究部門が主として担 当している材料科学国際フロンティアセンター 設置の低速電子顕微鏡(LEEM)装置を利用す ることにより,有機薄膜トランジスタの有力な 候補物質であるいくつかの有機分子について,

実際にデバイスで用いられる基板上への成長 過程の詳細な解明を目的とする. LEEM は,ナ ノスケールの空間分解能とビデオレートの時 間分解能を併せ持つ顕微鏡であり,特定の制限

視野範囲から回折像の取得も可能であり、また、薄膜形態を real time で観察できる他に、分子の 配向や結晶方位など原子レベルの情報も同時に取得できる.これによって、従来の原子間力顕微 鏡 (AFM) による観察が主であった研究では取得できなかった、有機分子の配列や結晶情報など を明らかにすることができ、薄膜成長過程の解明および成長した薄膜の形態不安定性の起源を動 的かつ詳細に追究することができる.種々の有機分子、種々の基板処理法、基板温度、成長速度 を系統的に変化させることにより、有機単結晶薄膜の成長の可能性を追究し、同時にわれわれの グループの AFM-FET 同時測定装置の研究結果と合わせることにより、有機トランジスタ研究の ブレークスルーを目標とする.



図 2, チャネル領域 (ゲート絶縁体 上) と電極領域 (金属上)における 結晶形態の違い.

これらの中で今年度は電極付近の有機薄膜に現われる 遷移領域に着目した.OTFT の実用化を考えたとき,図1 の構造のうち (b)のボトムコンタクト型が現実的と言わ れている.この構造の問題点は,図1(b)の↓で示された部 分に結晶形態が変化する遷移領域が現れることである.実際に,ボトムコンタクト型ペンタセン OTFT での電極-ペ ンタセン界面には図2のような,電極近傍において薄膜形 態の秩序が乱れる領域が存在し,その部分に起因するデバ イス特性劣化が Knipp (J. Appl. Phys. 101, 044504 (2007))らによって報告されている.また,電極に対して自 己組織化単分子膜 (Self Assemble Monolayer: SAM)処理 をすることで,金属上あるいはチャネル内部のペンタセン の薄膜形態が変化することも報告され (Appl. Phys. Lett. 89,033504 (2006), J. Appl. Phys. 100, 114517 (2006)),

SAM の種類によっては FET 特性が改善することも明らか となっている.これらの原因については,結晶の連続性の問題と結晶配向の違いによる電子準位 のずれの問題が考えられるが,現在のところ後者の観点からの報告が多い.しかしながら,電子 準位の検討はあくまで構造が完璧であるとの前提の上でしか成り立たないので,本研究では前者 の詳細な検討を目的とした.

2. 研究経過

以下①~③の研究内容を遂行した.得られた結果については研究成果において示す.

① 実ペンタセン FET における電極近傍の薄膜形態観察と電極 SAM 修飾が及ぼす効果の検討

ボトムコンタクト型のペンタセン FET を作製して,FET の性能評価と AFM による電極近傍の 薄膜形態について観察を行った. 基板にはあらかじめフォトリソグラフィーにて Au(25nm)/Ti(5nm)・チャネル長 20 µm の電極構造が設けられている熱酸化シリコン基板(SiO2 膜 厚 300 nm)を用いた. 基板温度を 60℃に保ちながらペンタセンを真空チャンバーにて加熱蒸着す ることでボトムコンタクト型の OFET を作製した.尚,ペンタセン膜厚は 60 nm である.また, この未修飾の電極基板に対して,オクタンチオール溶液に基板を浸漬させることで Au 表面がオク チル基修飾された電極を,SAM 修飾の影響を検討する比較電極として使用した.FET 測定は,ペ ンタセン蒸着後,超高真空を破ることなく室温にて行った.AFM 測定は FET 測定後,試料をチャンバーから取り出し大気下で行った.

② LEEM および PEEM による超薄膜領域における電極近傍の薄膜形態評価

擬似電極基板を用いて、ペンタセン膜厚が0~2分子層(以下 ML)の超薄膜領域における電極近 傍の薄膜形態を、LEEM および PEEM を用いて連続的に評価した.チャージアップの心配が考え られたので、自然酸化膜シリコン基板に電極パターンを作製した.電極パターンは、電極が周囲 に与える影響を均一にするための円状電極と、実際の応用に近い直線状電極を用いた.LEEM お よび PEEM 観察後、大気中で AFM により詳細な高さ情報などを観察した.ペンタセンの成長条 件は①同様で、以下操作にても同様である.

③ 電極 SAM 修飾が及ぼす効果の LEEM および PEEM よる検討

②と同様の実験を、SAM 修飾電極基板についても行った.使用した SAM は1-オクタンチオー ルと2-ナフタレンチオールである.1-オクタンチオールは直鎖の飽和アルカンが金表面にスルフ ィド結合を通して化学結合し、2-ナフタレンチオールはナフタレンが同様にして結合しているこ とが知られている.ペンタセンがベンゼン環から構成される分子であるので、表面化学種の違い により電極周りの表面形態がどのように変化するのかが興味深い. 3. 研究成果

① 実ペンタセン FET における電極近傍の薄膜形態観察と電極 SAM 修飾が及ぼす効果の検討

図3(a)に作製したペンタセン FET の伝達特性を 示す. 横軸がゲートに印加した電圧で、縦軸がソー ス,ドレイン間に流れた電流値の絶対値となってい る. ソース, ドレイン間の電圧は-30V であり, こ のグラフから FET における飽和動作時の電流特性 が読み取れる.結果として、電極をオクタンチオー ル処理すると、未修飾の場合と比較して印加ゲート 電圧に対して常に3桁以上高い電流値が観察され ることが明らかとなった.チオール系 SAM による 電極修飾のFET動作例は過去にも報告例があるが, 多くの場合,未修飾の電極と比較して特性が良好に なっている.この理由としては、電極の仕事関数と ペンタセンの HOMO レベルの電子的接合状態の改 善ということで議論しているものが多い.しかしな がら,新たに本実験にて明らかとなった電極修飾有 無での違いの様子を示した図3(b),(c)の AFM 像を 見比べると,薄膜形態の議論も重要であることがわ かる. (b)は、未修飾電極付近における 60 nm 蒸着 時のペンタセンの薄膜の様子を示しているのだが,



電極・チャネル界面 2 μm 程度の領域にてペンタセンの形態が遷移していることが見てとれ, さら に基板付近まで達するような深い溝が存在することが明らかとなった. 一方, (c)のオクタンチオ ール修飾した場合は, 先のような幅広い遷移領域は観察されず, 電極ーチャネル間にも深い溝は 観察されなかった. さらに両者の違いを述べるのと, 電極上のペンタセン形態がチャネル領域に 比べ大きく異なっていることがわかる. オクタンチオール処理をした場合には, 電極上のサイズ がコンパクトかつ表面粗さの大きなグレインが観察された. このように, 電極近傍の薄膜形態の 違いが, 特に深い溝の存在が FET 特性に影響を与えていることが直感的に示唆されたので, より 詳細な議論をするために, LEEM/PEEM を用いて, FET 特性を左右する超薄膜領域の観察を行う ことにした.

② LEEM および PEEM による超薄膜領域における電極近傍の薄膜形態評価

図4(a)に擬似電極基板上に成長するペン タセンの PEEM 像を示す. Au 電極パッド の大きさは ϕ =5 µm であり, 電極中心間隔 は10µm(つまり電極間の基板露出距離が最 小になるところが 5µm)である. 基板被覆 率(SiO2上のみ,電極上のペンタセンは無視 している)が 0~1.6 MLの連続的なペンタセ ンの成長様式の取得に成功している. まず, 0.2MLの時には, SiO2上にペンタセン結晶 核が成長し始めているが, 注目すると電極 付近を避けるように結晶核が形成している ことがわかる. さらに, 被覆率が増し 0.7ML になると, 0.2ML 時の結晶核がしだいに成 長し核同士が接合する直前の様子が伺える



が、依然として明らかに電極-チャネル間が露出していることが分かる. 1.0MLになり、SiO2上 のペンタセンの結晶核同士が接合しているのにもかかわらず、電極周辺部に溝が生じていること は興味深い. 2層目が出現してもこの傾向は続き, 1.7ML 蒸着した像からは, 2層目のペンタセ ングレインも電極周辺を避けて成長している様子が明らかとなった.図4(b).(c)は PEEM 観察後 の AFM 像であるが、2ML 近くペンタセンを蒸着しても電極周りには基板が露出している領域が 存在することが明らかとなった. このことは、 1.2 層目のペンタセンの Ehrlich-Schwoebel バリ ア(以下 ES-バリア:上層の分子が下層に落ちるときのエネルギー障壁. SiO2上のペンタセンの場 合,初期2層目まではほぼ0eVであるが,それ以降では数10meVとなり層状成長から島上成長 に移行する.)を考慮すると、基板の露出部分が残るには SiO₂上の電極近傍の ペンタセンの成長 がなんらかの影響によって妨げられる考える必要がある。そこで、電極上のペンタセン分子に着 目すると、細長い直線上で大きく高いペンタセン島が生じているが見て取れる. Thaver らの研究 例からも、同様なペンタセン島が Au 上で観察されており、このペンタセンの結晶構造は通常の SiO2 基板上のペンタセンのように分子が長軸方向に立って並んでいるのではなく、寝た状態で積 層していることが知られている. さらに,同基板上の Au パターンがない部分の被覆率をみてみる と、1.9ML と 0.2ML 分被覆が増えていることがわかる. つまり、これらの情報からペンタセン分 子の捕獲確率は基板により異なり、さらに成長様式もことなっていることを示唆しており、捕獲 力の強い Au 上のペンタセンが、電極周辺の分子を奪うために、溝が生じると思われる. さらに、 この傾向は SiO2表面のみを OTS という有機単分子薄膜で処理した場合にも見られたため、SiO2 基板特有の現象ではなく、未修飾のAu電極がペンタセン分子を捕獲しやすいことを示している. 尚,LEEM 像も取得したが PEEM の方がより鮮明かつ,ペンタセンへの電子線照射の影響がなか ったので、PEEM像のみを示した.以下も同様である.

③ 電極 SAM 修飾が及ぼす効果の LEEM および PEEM による検討

図5(a)にオクタンチオール修飾した 電極近傍の PEEM 像を, (b)にナフタレ ン修飾した場合のペンタセンの連続成 長の様子を示した. (c),(d)はそれぞれ, (a),(b)取得後の AFM 像である. おおま かに見ていくと、オクタンチオール処理 をした場合, 0.2ML でペンタセンの結晶 核が電極に極めて近い位置にも生成し, 0.5ML 程度で電極に接するグレインが 出現することがわかる. 1.0ML では,隙 間無く SiO₂上がペンタセンで埋められ ている様子がみてとれる.一方,ナフタ レンチオールの場合, 電極を避けながら ペンタセンが成長する様子が見られる が、未修飾電極とは違い、1.2ML 程度ペ ンタセンが成長したところで,電極-チ ャネル間の溝は埋まった. これらのこと から、未修飾、オクタンチオール修飾、 ナフタレンチオール修飾と電極の化学 状態が変化することで,電極近傍の薄膜 形態が変化することが明らかとなった.



電極近傍の形態変化の由来を考察するために、電極上のペンタセンの特徴を表1にまとめた(SiO₂ 上のペンタセンの特徴の違いは電極上に比較して小さいので省略する).表1から、電極上に成長 したペンタセンの総量は基板のそれに比べて(高さ約 3nm)、非常に高いことが明らかである.電 極修飾の有無によらず、電極上においてはSiO₂上よりも優先的に成長が促進されるようである. このことから、電極近傍に近づいたペンタセン分子は電極上に速やかに吸収されることが予想される.そこで、どの範囲までのSiO₂上ペンタセンが電極上に吸収されるかということが明らかにできれば、電極近傍の表面形態の理解につながると考え、"捕獲領域 (capture zone)"という概念を導入した.この概念は実際にペンタセン薄膜の一様基板上での成長様式の解析においても適用されており、捕獲距離≒1/√核密度で近似できる.**表**1から未修飾、ナフタレンチオール、オクタンチオールの順で、捕獲距離が長いことが予想される.実際に、ペンタセンと電極が接合したときの膜厚と比較すると良い一致が見られ、捕獲距離が長い未修飾電極では離れたSiO₂上のペンタセン分子まで捕獲するために、接合形成が阻害されることが読み取れる.

	未修飾	オクタンチオール	ナフタレンチオール
グレイン高さ(nm)	80~200	70~100	20~40
核密度 (μm ⁻²)	0.1	7	0.5
捕獲距離(μ m)	3	0.4	1
接合膜厚(ML)	1.8以上	0.5~0.7	1.2~1.4

表1. Au上ペンタセンの特徴

4. まとめ

LEEM (PEEM) および AFM を用いた観察により,未修飾 Au 電極の場合には,ペンタセン薄膜の初期成長過程において電極近傍に核形成が起きない領域が生じるため,電極とペンタセン層の接合が悪く,通常の OFET の膜厚である数 10 nm 領域でのトランジスタ性能低下をもたらすことがわかった.この領域生成の原因は,Au 電極上に形成されるペンタセン島の形状,密度が捕獲領域を増加させ,電極近傍のペンタセン分子を吸い取ることによって起きると推測される.Au 電極の修飾により捕獲領域が減少すれば電極近傍にも初期成長時から 2 次元核成長が生起し,1 分子層程度で電極とペンタセン薄膜とのコンタクトが取れることが上記の形態観察およびFET特性から明らかとなった.これらの結果は,実デバイス製造プロセスに大きな指針をあたえるものである.

5. 発表論文

Y. Tsuruma, S. Ikeda, K. Saiki, A. Al-Mahboob, G. Yoshikawa, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai: Improvement of wettability between pentacene molecules and Au electrodes by thiol-SAM treatment, (準備中)