

論文の内容の要旨

論文題目 ガス雰囲気下での熱蒸着によるペンタセン薄膜の大粒径化と
 トランジスタの高移動化の研究

氏 名 横 山 孝 理

有機薄膜トランジスタ (TFT) は機械的柔軟性を持っていること、低温プロセスが可能であること、大面積化した際の1素子当たりのコストが安いことなどの利点から、次世代のフレキシブルディスプレイなどへの適応が期待されている。有機 TFT の特性は有機半導体薄膜、特にその絶縁膜界面により中心的に決定されるため、いかにキャリアが流れやすい、すなわち高移動度な薄膜を得るかが特性向上の鍵となる。

一般的に多結晶薄膜における移動度向上の基本原則は粒径を増大させることである。これは粒界が移動度を律速する主因だからである。有機 TFT においても多結晶薄膜を用いた場合にはその原理は適応できることが報告されており、移動度を向上させるには粒径を増大させればよい。有機半導体薄膜を成長させるには真空蒸着法が用いられることが多く、この方法では粒径の増大は蒸着レートと基板温度を制御することにより実現される。しかし、粒径を大きくさせる蒸着条件は、分子の基板からの再蒸発も増えるため結晶成長の観点からは不安定となる。実際ある基板温度以上では薄膜内にクラックが発生し移動度が減少してしまう事が報告されている。

そこで、本研究では安定し粒径の大きな多結晶有機半導体薄膜の成長を実現させることを目的とし、蒸着法に圧力というパラメータを導入することを提案した。有機半導体材料としては現在最も研究されているペンタセンを選択した。結晶成長における圧力としては気相のペンタセン分圧、つまり蒸着レートを考えなければならないが、これを上げると核生成の頻度は増大するため粒径は小さくなる方向へと進む。そこで、本研究では分圧の代わりに全圧を上げることでクラックを抑制できないかと考えた。具体的には、ガスを導入し全圧を上げた雰囲気蒸着することで再蒸発までの時間を遅くすることを試みた。これはガス分子が有機分子の再蒸発を阻害することを期待したからである。実験は(1)圧力によりクラックは抑制可能か、及び(2)導入するガス主により結晶成長及び TFT 特性に差はあるか、の二つに大きく分けられる。

(1) 圧力によるクラック抑制

真空中及び、窒素 3Pa 中、基板温度 80 度でペンタセン薄膜を蒸着し、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面を観察した。その結果、真空中で蒸着した場合、従来の報告と同様に薄膜内にクラックが発生したのに対し、窒素中で蒸着した場合結晶は安定し成長し、長さは 10 μm 以上のグレインを得ることに成功した。またこの薄膜を用いた TFT の移動度は 0.6 cm^2/Vs とこれまで SiO_2 上で得られてきた移動度の最高値に並ぶ値を安定して得ることに成功した。

(2) 雰囲気の違い

次に導入するガスにより差があるのかを検証するため、窒素に加え、酸化性の酸素、還元性の水素を導入し蒸着を行った。これは、還元性雰囲気中では圧力の効果に加え、分子の酸化が抑制され特性が向上することが期待できるからである。それぞれの雰囲気中で蒸着した薄膜を用いて TFT を作製し特性を調べた結果、水素中で蒸着した薄膜を用いた TFT の移動度は他のものに比べ 2 倍に向上することが判明した。一方、有機 TFT は酸素により特性が変化することが知られているが、酸素中で蒸着した場合は特性の劣化は起きないことも確認された。次に、移動度向上の理由を明らかにするため、AFM を用いて薄膜を観察した。その結果、真空中、窒素中、酸素中では粒径は同じであるのに対し、水素中で蒸着した場合粒径は 2 倍に増大することが確認され、これが移動度の向上に寄与していることが示唆された。これは、基板温度や蒸着レートに加え蒸着中の雰囲気もペンタセンの結晶成長におけるパラメータとなることを示した初めての結果である。

次に本研究において発見された水素中の蒸着による粒径増大のメカニズムを明らかにするため、二つの実験を行った。一つ目は水素の特徴である「還元性のガスであること」と「最も軽いガスであること」のどちらが粒径増大に寄与するのかを明らかにすることを目的とし、ペンタセンをヘリウム中、及び重水素中で蒸着しそれらの粒径を比較した。重さが同じであるが、それぞれ不活性と還元性であるヘリウム、重水素を比較することで還元性の寄与を明らかにでき、一方、これらの軽いガスと窒素及び酸素の結果を比較することで重さが重要であるかを判断することができる。二つ目は水素が結晶成長におけるどのパラメータを変えているのかを明らかにすることを目的とし、粒密度の温度依存性を調べた。

一つ目の実験の結果、ヘリウム及び重水素中でも水素と同様の粒径増大 (=粒密度の減少) が観測されることが判明した。これは粒径増大に、当初予測した水素の還元性は実は寄与しておらず、ガスの重さが軽いことが重要であることを示唆している。一方、二つ目の実験である粒密度の温度依存性の結果、表面拡散エネルギーは真空中と水素雰囲気中のどちらの場合も同じであることが明らかとなった。従来基板を変えた場合などに観察される粒密度の違いは基板の表面拡散エネルギーの違いで説明されてきたが、こ

の結果は、水素は蒸着による結晶成長において新たな因子を加えるものであることを意味する。本研究ではこの因子の解釈として、ペンタセンの結晶成長過程において、一部の結晶核が熱力学的に安定な核に成長する前にガス分子の衝突により解離される、というモデルを提案した。ガス分子は軽いほど基板への衝突確率が上がるため、このモデルは一つ目の実験結果ともよく整合する。

有機 TFT の移動度を向上させるため従来用いられてきた方法の一つとして、octadecyltrichlorosilane (OTS)による化学的な基板表面処理がある。最後に水素中の蒸着を OTS 処理基板上に適応した。その結果、OTS 上に作製した TFT においても水素中で蒸着することにより移動度が向上することが確認された。移動度は基板温度が室温で蒸着した場合 $1.27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、更に基板温度を上げて蒸着した場合には $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値となった。この移動度は、これまで OTS 上に作製されたペンタセン TFT では最も高い値であり、本研究で発見した水素中で蒸着する、という方法が移動度向上に対し極めて有効であることを示す結果である。また、水素の効果は基板によらず起きると考えられるため、OTS 処理基板だけでなくポリマーなどのフレキシブルな基板上でも同様に移動度が向上することが期待できる。

本論文では、更に酸素による特性の劣化という外因的な TFT の特性決定要因についても議論した。また、移動度と並び重要なパラメータであるしきい値電圧の制御方法についても提案を行った。これらは、ガス中で蒸着した TFT の特性を議論するために必要となる、有機 TFT に対する基礎的理解という位置づけでもある。

以上の結果より、本研究で提案した蒸着中にガスを導入するという方法は、クラックの抑制が可能であるだけでなく、導入するガスにより粒径および移動度を向上させることも可能であることが分かり、従って有機 TFT の特性を向上させる方法としてきわめて有効であることが示された。また、高真空を必要としない本研究の蒸着方法はコストの面からも利点が大きく、有機 TFT の実用化に大きく貢献するものと考えている。