

# 論文内容の要旨

## 論文題目

### Study on growth mechanism and structural stability of pentacene ultrathin films

(ペンタセン超薄膜の成長機構と構造安定性に関する研究)

氏名 霍間 勇輝

#### 1. 背景

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既に製品化がなされている。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に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チックエレクトロニクスの実現には至っていない。この有機トランジスタの克服すべき課題として、移動度の向上、安定性の保証などが挙げられる。本研究では、真空蒸着法により有機半導体を薄膜として利用する電界効果トランジスタ(FET)の一種である、有機薄膜トランジスタ(OTFT)において、ペンタセンを有機半導体薄膜として用いた場合のみに特化し、薄膜成長論的な観点から、薄膜形成過程や安定性についての知見を深めた。図 1 に OTFT 概略を示す。OTFT の性能を左右する個々の素過程として、有機半導体薄膜及び、それに接するソース・ドレイン電極、ゲート絶縁膜に起因する問題が挙げられるが、中でも、有機半導体の膜質(結晶性・配向性)が移動度決定の最重要因子となっていることは、近年の有機単結晶トランジスタの報告[1]より明白である。本論文では、第 1 章にて研究背景、第 2 章では実験概要を、第 3 章ではペンタセン薄膜に内在する形態不安定性について、第 4 章では薄膜構造の転換層であるペンタセン 2 層目の成長メカニズムについて、第 5 章には電極付近における特異的なペンタセンの成長を記述し、それぞれについて議論した。



図 1 有機薄膜トランジスタの概略

## 2. ペンタセン薄膜に内在する形態不安定性

ペンタセンは、有機トランジスタの中でも最高移動度、優れた on-off 比を有するために、多くの研究が盛んに行われている物質であり、測定対象とすることの意義は大きいといえる。新たに作製した、*In-situ* AFM-FET 測定装置を用いて、ペンタセン-SiO<sub>2</sub> 型 OTFT に対して表面形態観察と FET 測定の同時測定を行った。その結果、室温・高真空条件下において、図 2 のような驚くべきペンタセンの自発的凝集過程が観察された。さらに、同時 FET 測定からは、薄膜の形態変化にともなう電流値の減少が確認され (図 2 a, b)。ペンタセン薄膜に内在する、形態不安定性が OTFT の実用化に向けて大きな妨げとなることを示した。

ペンタセン薄膜に内在する、形態不安定性の起源を探るために、まず、1.25 ML ペンタセン薄膜の形態変化を様々な条件下で詳細に解析した。またペンタセンの膜厚、基板の表面修飾種、観測雰囲気を変化させて実験を行った。その結果、形態変化には 3 つの要因が関与することが明らかとなった。それは、基板の表面エネルギー、吸着分子の影響、ペンタセン第 2 層目の存在である。

まず、表面エネルギーの影響であるが、その他要因を除外するために、超高真空中にて形態観察が行える低速電子顕微鏡 (LEEM) 装置を用い、さらに基板の表面エネルギーが異なる 3 種の基板を用意して実験を行った。結果は図 3 に示すように、ペンタセン薄膜の表面エネルギー 49.7 mJ/m<sup>2</sup> [2] と比較して、a: SiO<sub>2</sub> (500 °C のアニールで清浄化)、b: HMDS、c: OTS はそれぞれ 61.4, 43.6, 28.1 mJ/m<sup>2</sup> [3] となるのだが、表面エネルギーが小さな基板ほど形態変化の進行が速く、ペンタセン表面よりもエネルギーの高い清浄 SiO<sub>2</sub> 基板上では分子が拡散できず形態の変化がほとんど起こらないことが明らかとなった。次に、さまざまな気体を超高真空中に暴露してペンタセン薄膜の変化の様子を観察した。結果、水やエタノール雰囲気中 (真空度 10<sup>-4</sup> Pa 台) では、形態変化が抑制され、逆に炭化水素雰囲気では進行が促進されることが明らかとなった。これは、気体分子がペンタセン表面または基板表面に吸着した結果、表面エネルギーに変化が生じることに起因している。さらに、膜厚依存観察より第 1 層 - 2 層目間を起点として形態変化が起こっていることが明らかとなった。しかしながら、第 1 層目以外の層が存在しないときには、形態変化が生じないことも同時に明らかとなり、第 2 層目の変化の引き金となる重要な役割を果たしていることが確認された。これら 3 つの要因が、複合してペンタセン薄膜に内在する形態不安定性を発現させているという結論に至った。最後に、この形態不安定性を利用して *In-situ* AFM-FET 測定より、ペンタセン薄膜内部における電導パスや電導特性に関する議論を行った。

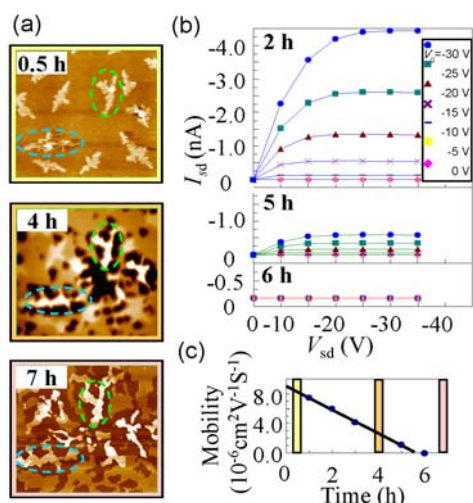


図 2 1.25 ML ペンタセンの経時変化  
(a) AFM 像 4.5×4.5 μm<sup>2</sup> (b) FET 特性  
(c) 移動度の時間変化

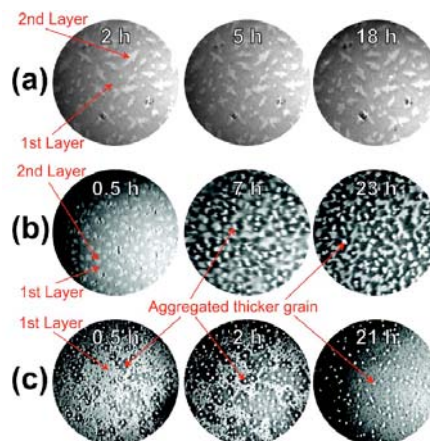


図 3 LEEM 観察像: 形態不安定性の基板依存  
(a) 清浄 SiO<sub>2</sub> 基板 φ = 30 μm  
(b) HMDS 基板 φ = 15 μm  
(c) OTS 基板 φ = 15 μm

### 3. ペンタセン薄膜 2 層目の形成過程の解明

ペンタセン薄膜の成長機構については、超薄膜から厚膜領域まで様々な報告例があり、詳細な議論がこれまでになされている。しかしながら、核密度が最小となる 2 層目の成長機構については、層状成長から島状成長に移行する上で、その後の島の形態を決定する重要な役割を果たすにも関わらず、これまでに十分な知見は得られていない。そこで、測定による試料への影響が少なく、成長過程をリアルタイムで観察できる低速電子顕微鏡 (LEEM) を用いて、ペンタセン第 1 層上に成長する 2 層目の成長機構解明に着手した。また、同時に AFM 観察からも、第 1 層の作製条件を変化させた場合の 2 層目への影響を、核密度・サイズ分布の観点から評価した。

LEEM による実験としては、 $\text{SiO}_2$  基板の上にペンタセンの蒸着を連続的に行った場合と、あらかじめより高温にて成長させた 1 層目の単一ドメイン上に 2 層目を蒸着した場合とに区分した。後者は、境界のない同一配向を持った表面上での成長機構を探る上で核発生や成長方位の観点から興味深いといえる。前実験より、ペンタセン 2 層目の核発生は、1 層目のグレインバウンダリー及びグレインエッジからのものが優先的であることが示され、後者より単一島上では、エッジからの核発生が支配的で、核形成後は島の中心方向への成長が起こりやすく、2 層目の  $b$  軸の向きはその成長方向にほぼ一致することが明らかとなった。図 4 は、 $70^\circ\text{C}$  にて互いに独立した 1 層目を作製した後、室温にて 2 層目 (点線枠内) を蒸着した LEEM 像である。矢印はそれぞれの 2 層目から取得した  $\mu\text{-LEED}$  より求めた  $b$  軸すなわち  $[010]$  方向を示している。

AFM 実験は、1 層目の蒸着速度が 2 層目の薄膜特性へ与える影響について考察することを主眼として行った。まず 1 層目のペンタセン蒸着速度を  $0.4 \text{ \AA}/\text{min}$ ,  $4 \text{ \AA}/\text{min}$ ,  $40 \text{ \AA}/\text{min}$  でそれぞれ 0.25 ML, 1 ML 蒸着。1 ML の試料はその上に 2 層目を  $4 \text{ \AA}/\text{min}$  に保ち 1.25 ML まで成長させた。このように作製した 0.25 ML と 1.25 ML のそれぞれの薄膜形態を AFM によって評価した。結果、1 層目と 2 層目の核密度の関係は、1 層目の核密度が増すに従い、2 層目の核密度が増加し、サイズ分布からは臨界核  $i$  が蒸着速度によらず 1 層目と 2 層目で異なる、すなわち 1 層目と 2 層目の形成プロセスが異なることが明らかとなった (図 5)。

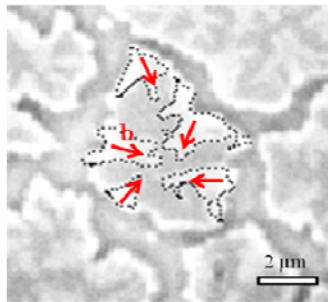


図 4 LEEM 観察像：  
単一ドメイン上に成長する  
2 層目ペンタセン

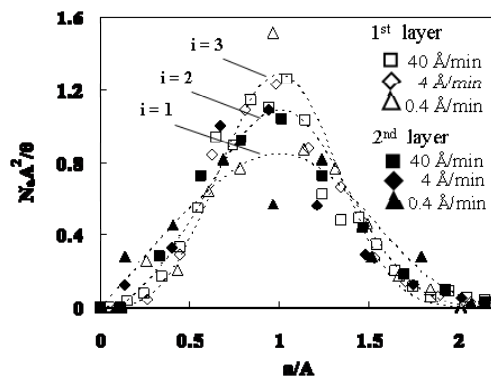


図 5 サイズ分布と臨界核の関係

#### 4. 面内ヘテロ接合上におけるペンタセン薄膜の成長機構

単一基板上での有機薄膜の成長機構は、有機デバイスの進展とともに多くの報告がなされ、分子異方性を活かしたユニークな特徴を持つことが明らかとなっている。しかしながら、OTFTのボトムコンタクト(BC)構造に代表される、絶縁膜と電極の異種表面が同一平面内で接するような面内ヘテロ接合上では、有機分子が2種表面からの影響を受けるために、通常の単一基板上における成長機構とは異なることが予想される。実際にBC構造のOTFTでは、絶縁膜-電極界面付近での有機薄膜の乱れと、それに起因するトランジスタ特性の低下が周知の事実となっている。そこで、面内ヘテロ接合上での有機薄膜成長という新たな概念を導入し、そこでどのような現象が発現し、いかなるメカニズムが働くのかを解明した。

実験はOTFTとして代表的な系である、ペンタセン、 $\text{SiO}_2$ 基板、Au電極を用いて行った。測定には、試料への影響が少なく、成長過程をリアルタイムにて観察できる光電子顕微鏡(PEEM)を使用した。図6は、電極近傍におけるペンタセンの蒸着開始から1層目が完成するまでの様子を示したPEEM像である。ペンタセンの成長が電極付近では抑制されていることが見てとれる。これは、電極と絶縁膜上におけるペンタセン分子の配向の違いによって生じる表面エネルギー差に起因することが解明された(図7)。

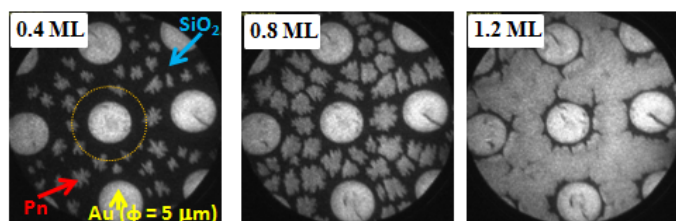


図6 PEEM観察像( $\phi = 30 \mu\text{m}$ ):  
電極近傍でのペンタセンの成長過程

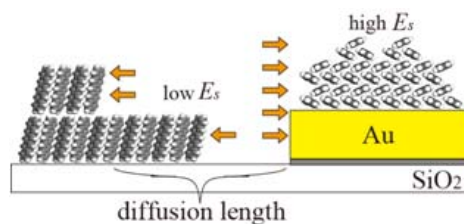


図7 電極近傍でのペンタセンの  
成長過程のモデル図

#### 5. まとめ

上記、 $\text{SiO}_2$ 基板上のペンタセン超薄膜という共通する実験を通じて、OTFTにおける有機物質特有の諸問題を提起し、そのメカニズムを解明した。第3章では、有機薄膜に内在する形態不安定性という概念を確立し、第4章では、基板の影響を受ける1層目と、その後の薄膜成長を司る2層目では成長機構が異なることを明らかとし、第5章では、有機物質の異方性が生み出す、特異な成長様式を提案した。

[1] O.D. Jurchescu, M. Popinciuc, B.J. van Wees, and T.T. M. Palstra, *Adv. Mater.*, 19, 668 (2007).

[2] J. E. Northrup, M. L. Tiago, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 66, 121404 (2002).

[3] S. Lim, S. Kim, J. Lee, M. Kim, D. Kim, and T. Zyung, *Synth. Met.* 148, 75 (2005).