

(早大理工¹, 東北大通研², 千葉大先進科学センター³) 細井宜伸¹, 津波大介², 石井久夫³, 古川行夫¹

【序】 有機電界効果トランジスタ (OFET) は柔軟性や低コストプロセスなどの興味深い特徴を持ち, 現在, 活発な研究が進められている. OFET の性能は有機薄膜の構造に左右され, 特に電荷の担い手であるキャリアが蓄積される有機薄膜と絶縁膜との界面近傍の薄膜構造は非常に重要である. しかしながら OFET における有機薄膜の構造解析は, 実際に素子作製に利用される膜厚 50-100 nm 程度の薄膜を用いることが多く, 界面近傍の情報が埋もれてしまう可能性が高い. 我々は OFET 動作原理の解明や素子性能の向上のためには, より詳細な薄膜構造や薄膜成長過程を明らかにする必要があると考え, 現在, 原子間力顕微鏡 (AFM) と赤外分光を用いた薄膜構造解析を系統的に進めている. 本研究では電子をキャリアとして動作する n 型 OFET 材料として注目されているペリレンテトラカルボキシジイミド (PTCDI) 誘導体の一つである *N,N'*-bis(4-fluorobenzyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-PFB, 図 1) を絶縁膜であるシリコン熱酸化膜上に製膜し, その構造を界面近傍から実際に素子として使用される膜厚まで詳細に調べた. そしてこれらの薄膜構造と OFET 特性との相関を議論した.

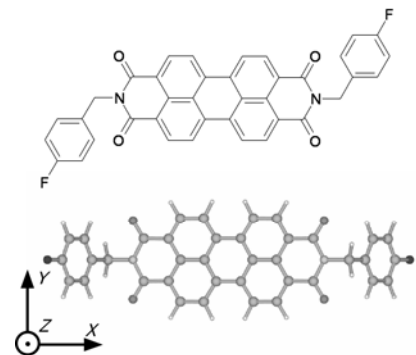


図1 PTCDI-PFBの分子構造.

【実験】 薄膜作製用の基板としてヘキサメチルジシラザン処理を施した熱酸化膜付 (500 nm) シリコン基板を使用した. PTCDI-PFB 薄膜は基板温度を 100 °C に保ち, 真空蒸着により作製した. 評価した PTCDI-PFB 薄膜の OFET 特性を調べるために, トップコンタクト型素子を作製した. 熱酸化膜付 (500 nm) 高ドーピングシリコン基板をゲート絶縁膜及び電極として使用し, その上に構造解析で使用した薄膜と同じ条件で製膜を行った. さらにシャドーマスクを使用して Au ソース・ドレイン電極を真空蒸着した.

【結果と考察】 図 2 に PTCDI-PFB 薄膜の各膜厚における AFM 像を示す. 10 nm 以下の膜厚ではグレインが融合しながら層状に成長していくのに対し, 10 nm を越えたあたりからひも状のグレインが出現する. 40 nm の膜厚ではひもが絡み合ったような薄膜を形成することがわかった. このような薄膜のモルフォロジー変化に対応する分子配向の変化を調べるために赤外透過スペクトル測定を行った. 図 3 に 5, 10, 40 nm の PTCDI-PFB 薄膜の赤外透過スペクトルと無配向のバルク結晶を KBr 法で測定したスペクトルを示す. いくつかバンドが観測されているが, 1693, 1656, 812 cm^{-1} のバンドに注目する. これらのバンドはそれぞれ

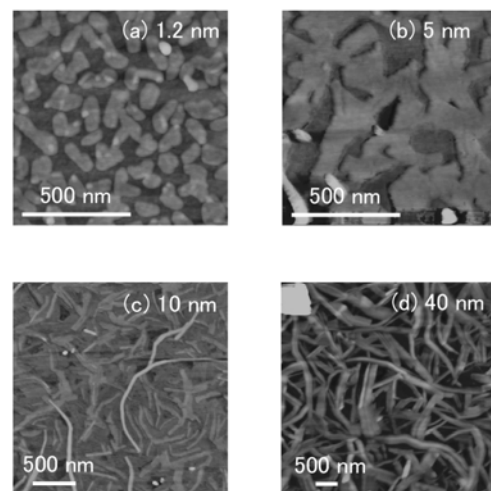


図2 PTCDI-PFB薄膜のAFM像.

イミド C=O 対称伸縮振動と逆対称伸縮振動,そしてペリレン環 C-H 面外変角振動に帰属され,各々の遷移モーメントが PTCDI 骨格の長軸 (X), 短軸 (Y) そして面外 (Z) 方向に対応している (図 1). 赤外透過スペクトルでは基板面内に遷移モーメントを持つバンドが強く観測され,法線方向のバンドは弱くなるため,薄膜におけるこれらのバンド強度を KBr 法で測定した無配向試料のものと比較することで分子配向を決定できる. 膜厚 5 及び 10 nm では X モードが非常に弱い. しかしながら膜厚 40 nm では X モードが強くなり,無配向試料と類似の強度パターンを示している. これより層状成長した 10 nm までの膜厚では PTCDI 骨格が基板に対して垂直配向し,その後出現したひも状のグレインを持つ薄膜では,分子がランダム配向していると考えられる.

次に薄膜構造と OFET 特性との相関を議論するために膜厚 1.2, 2.5, 5, 10, 40 nm の PTCDI-PFB 薄膜を用いてトップコンタクト型 OFET を作製した. 図 4a に真空中で測定した 10 nm の PTCDI-PFB 薄膜のアウトプット特性を示す. 正のゲート電圧 (V_g) を印加するとドレイン電流 (I_d) の増加が観測され,また高ドレイン電圧 (V_d) でドレイン電流の飽和が見られた. これらの特徴は典型的な n 型動作を示している. この特性から電子移動度 (μ_e) を求めると, $8.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い値を得ることができた.

以上のようにして求めた電子移動度を膜厚に対してプロットしたグラフを図 4b に示す. 膜厚 1.2 nm ではトランジスタ動作を示さなかった. この膜厚では薄膜が基板表面を完全に覆っておらず (図 2a), そのためにドレイン電流が流れなかったと考えられる. 膜厚が 2.5, 5, 10 nm と増加するにつれて電子移動度が大きくなるが, 10 nm より厚い膜厚では変化が見られなかった. これは高い電子移動度が界面付近から 10 nm 程度の膜厚までに形成された PTCDI 骨格が垂直配向している層状の薄膜に起因するものであり,その上に成長したひも状の薄膜はトランジスタ動作にほとんど寄与していないことを示唆している.

【結論】 本研究では界面付近の PTCDI-PFB 薄膜構造を詳細に決定することで,薄膜成長過程において構造変化が起きること,そして実際にトランジスタ動作を支配する薄膜の構造を明らかにすることができた. 薄膜構造と OFET 性能との相関を調べるためには,このように界面付近の薄膜構造解析が必須である.

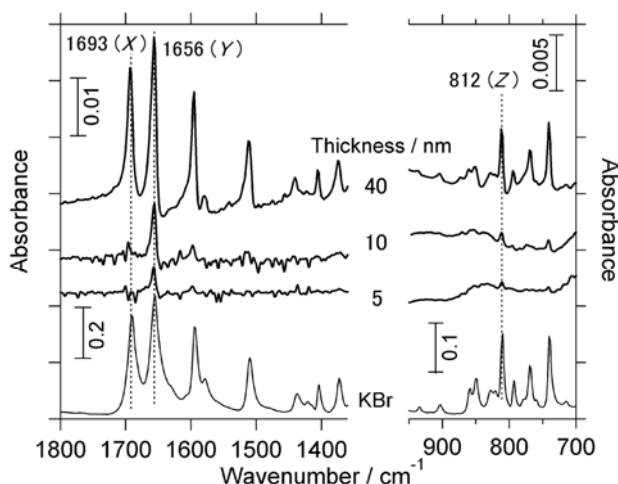


図3 PTCDI-PFB薄膜の赤外スペクトル.

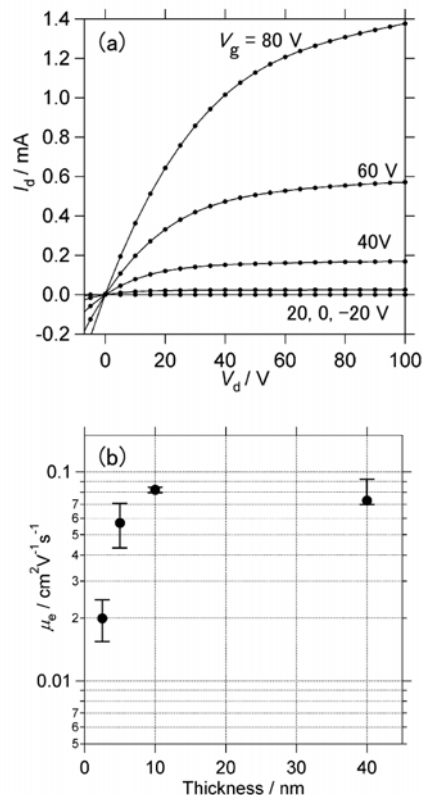


図4 PTCDI-PFBトランジスタの(a) アウトプット特性と(b) 電子移動度の膜厚依存性.