

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(スタートアップ)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20860041
 研究課題名(和文) 透過電子顕微鏡による有機電界効果トランジスタの構造解析と特性向上
 研究課題名(英文) Structure Analysis and Property Improvement of Organic Field Effect Transistor Using Transmission Electron Microscopy

研究代表者
 徳永 智春 (Tomoharu Tokunaga)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 90467332

研究成果の概要 (和文)：

材料の局所領域の構造をナノスケールで明らかにすることが可能な透過電子顕微鏡により有機材料を観察するための条件を調査した。その結果、加速電圧 200kV、照射電流密度 $2\text{pA}/\text{cm}^2$ の条件を用いて短時間のうちに観察する必要があることが判明した。また、有機半導体からなるデバイスの薄膜加工には機械加工が適していることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：

Conditions of organic semiconductor observation were investigated by transmission electron microscopy, which can reveal local area nano structure. In this result, it showed that accelerating voltage condition of 200kV and electron dose condition of $2\text{pA}/\text{cm}^2$ or less is necessary and mechanical fabrications are suite for fabrication of organic device for transmission electron microscopy samples.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子デバイス・電子機器

キーワード：有機半導体、透過電子顕微鏡、試料加工法

1. 研究開始当初の背景

Si を用いた電子デバイスの作製には、高価な Si 単結晶基板に回路露光、不純物添加、成膜やエッチングの複雑な製造プロセスが必要で

ある。これらのプロセスには、クリーンルーム、リソグラフィ、イオン注入、真空装置の高価で大掛かりな設備が必要である。一方、有機半導体を用いる場合は、溶媒に有機半導

体を溶かし、印刷技術を用いて塗布することで、容易に薄膜・回路形成が可能であることから、将来的にはSiを用いた電子デバイスの代用として期待されている。

有機半導体は、ペンタセン、テトラセンやフタロシアニン系の低分子有機材料や、ポリチオフェンやポリフェニレンビニレンの高分子有機材料が存在している。一般に、低分子有機半導体は高分子有機半導体に比べ自己配列し結晶化するため、高い電子移動度を示す。特にペンタセンはアモルファスシリコン並みの移動度 ($0.1 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を持つことが知られている。

また、ペンタセンは、真空蒸着法により簡単に薄膜が得られることから、研究人口が多く、移動度の向上の試みが盛んである。近年では、SONY社がペンタセンを用い、 $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を持つ電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) の開発に成功している (SONY 半導体技術情報誌 CX-PAL vol. 62)。今後更なる有機 FET の移動度の向上を図るには、ペンタセンの結晶性を向上させる必要があった。そのためには有機材料の局所領域の構造 (図 1) をナノスケールで観察することが可能な透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) により解析する必要がある。

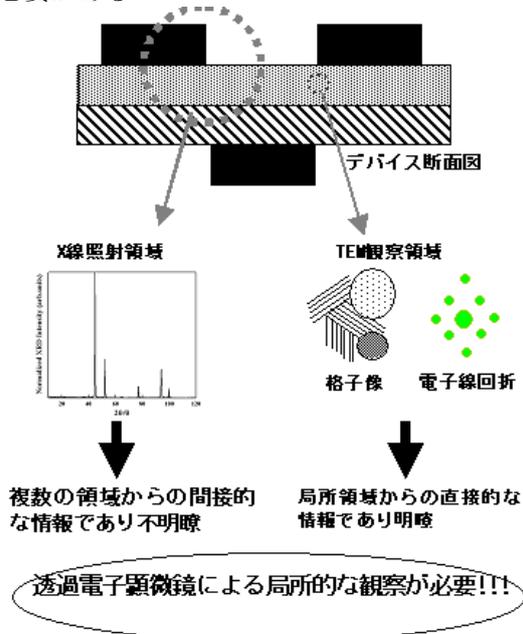


図 1. X線を用いた場合と透過電子顕微鏡を用いた場合に得られるデータの比較

2. 研究の目的

現在、有機 FET に用いられているペンタセンの結晶性評価は、微小 X 線回折法を用いて評価されている。微小 X 線回折法は、数マイクロメートルに絞られた X 線を試料に照射し、その領域からの X 線回折スペクトルを測定・解析し間接的に結晶性を評価する手法である。FET は絶縁層、電子・正孔の流れる活性層、電極の複数の層からなり、各層の厚さが数十ナノメートルであるため、微小 X 線回折法で得られる情報は、複数の層からの混在した情報になってしまう。今後、デバイスの局所的な領域を評価するためには、数十ナノメートルの領域の結晶構造を直接評価できる手法を用いる必要がある。ペンタセンからなる FET の局所情報を得るためには、ナノメートルスケールの領域を観察することが可能な TEM による観察が不可欠となる。しかし、一般的にペンタセンは電子線照射によってその周期構造が乱され、アモルファス化してしまうことが知られている。そこで、本研究では、ペンタセンからなる薄膜を観察するために、ペンタセンの構造を維持する為の電子線照射量の検討と、構造を維持した状態での薄膜化方法の検討を行った。

3. 研究の方法

ペンタセン結晶粉末を TEM (JEOL, JEM-200CX) 内部に導入し、電子線を様々な電流量で照射した。照射時間と共に電子線回折図形が変化する様子を観察し、照射電流量とペンタセン結晶粉末が構造を失うまでの時間を調査した。

また、FET を薄膜化するための手法に関しての検討も行った。通常 FET などの電子デバイスは集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 法による加工を行うが、数十 kV のイオンで切削する手法である為、試料へダメージを与える事が懸念される。そこで、FIB 法を用いることの無い、機械切削による薄膜化技術と比較することで、有機材料に影響を与えることの無い試料作製方法も検討した。試料にはペンタセンを物理気相輸送 (Physical Vapor Transition: PVT) 法で作製したペンタセン単結晶を用いた (図 2)。ペンタセン単結晶の作成方法はペンタセン粉

末をスリーゾーン炉の昇華部に設置し昇華させ、キャリアガスであるアルゴンにより輸送し、炉内温度傾斜によって温度が低下する過程において有機分子を結晶化させた(図3)。作製された有機結晶は3mm×1mm×1mmの柱状の結晶である(図1)。機械化切削による試料作成方法はまず、結晶を低速ダイヤモンドブレードによって小片に切断した。その後、くさび形状となるように3度の傾斜をつけて有機結晶を研磨し、TEM試料とした。

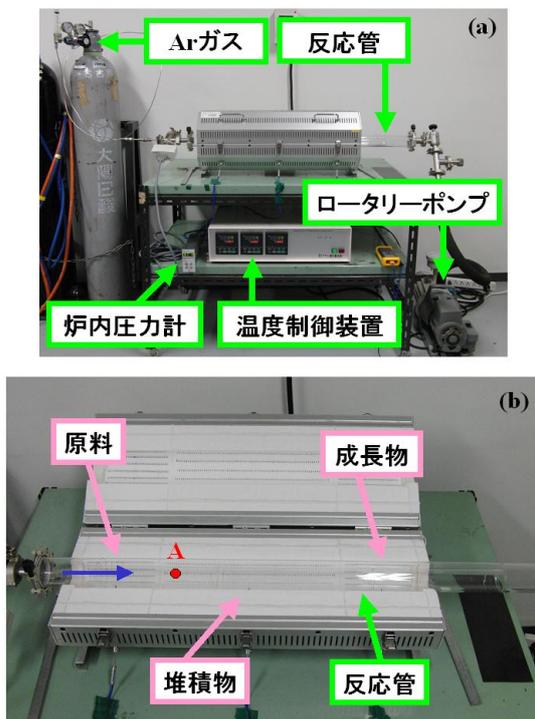


図2: PVT試料作製装置の(a)外観図と(b)成長後における反応管内部の様子

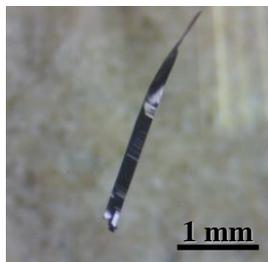


図3: ペンタセンの柱状結晶

4. 研究成果

電子線照射条件は加速電圧を200kV、照射電流密度は市販されているフィルムで撮影が可能な最も低い値である $2\text{pA}/\text{cm}^2$ とした。その結果、時間経過と共に試料外観の変化は観察されなかったが回折図形がアモルファスを示す回折図形へと変化し、照射開始後20分まではペンタセン粉末の回折リングが残存することが判明した(図4)。

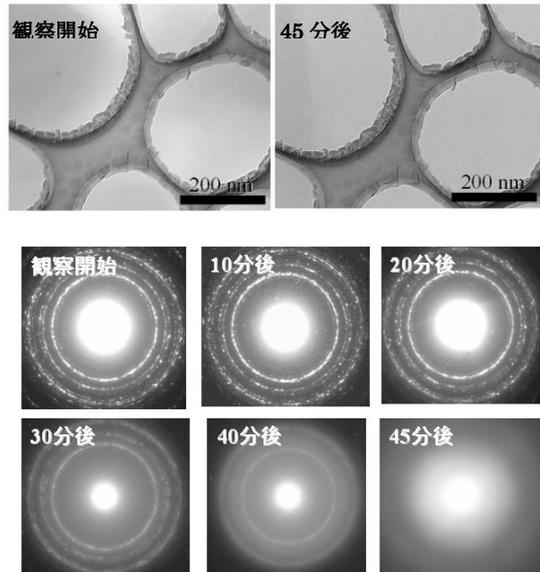


図4: 電子線照射によるTEM像と電子線回折図形の時間経過に伴う変化

また、粉末ではなくガラス基板上に成膜された膜厚50nmの薄膜を剥離し、同様の条件で照射耐性の調査を行った結果、5分と短く粉末よりも薄膜の方が電子線照射に弱いことが明らかになった。これらの結果から、ペンタセンを用いた薄膜をTEMで観察する際には採用した実験条件を用いる場合、5分以内に撮影を完了する必要があることが判明した。今後ペンタセンを用いた有機デバイスのTEM観察を行う場合には、厳守しなくてはならない撮影条件である。次に、FIB法による加工及び機械加工を用いて作成した試料の観察を行った。

TEM観察条件は加速電圧200kV、照射電流密度 $2\text{pA}/\text{cm}^2$ である。観察はTEM像による形状及び電子線回折法による結晶構造を調査した。TEM観察の結果、機械加工により作成された試料からは結晶

質であることを示す明瞭な電子線回折スポットが得られたがFIB法による試料作製を行った試料からは、開設スポットが得られず、アモルファス状の回折のみが得られた。この結果から機械加工は有機結晶にダメージを与えることの無い加工法であり、有機材料のTEM試料加工には現状で最も適した方法であることが判明した。本研究で得られた知見を元に有機FETの更なる構造観察を行い、移動度との関係を明らかにすることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

1. ペンタセン結晶のTEMによる構造観察
兼松 巧, 林 佑磨, 徳永智春, 佐々木勝寛,
黒田光太郎
日本金属学会 2010 年春季講演大会
2010 年 3 月 28 日 筑波大学 3A 棟 2 階

2. ペンタセン結晶のTEM構造解析
日本金属学会 2009 年春季大会
2009 年 3 月 28 日 東京工業大学大岡山
キャンパス 百年記念館 1 階
3. ペンタセンを用いた OFET の結晶構造
解析
森 広斗, 徳永智春, 佐々木勝寛, 黒田
光太郎
2008 年秋季 金属学会東海支部
2008 年 12 月 14 日 名古屋工業大学 2
号館 1 階
4. ペンタセン粉末の電子線照射耐性および
結晶構造解析
森 広斗, 徳永智春, 佐々木勝寛, 黒田
光太郎
日本金属学会 2008 年秋季大会
2008 年 9 月 23 日 熊本大学 百年記念館 1
階
6. 研究組織
(1) 研究代表者
徳永 智春 (Tomoharu Tokunaga)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 90467332