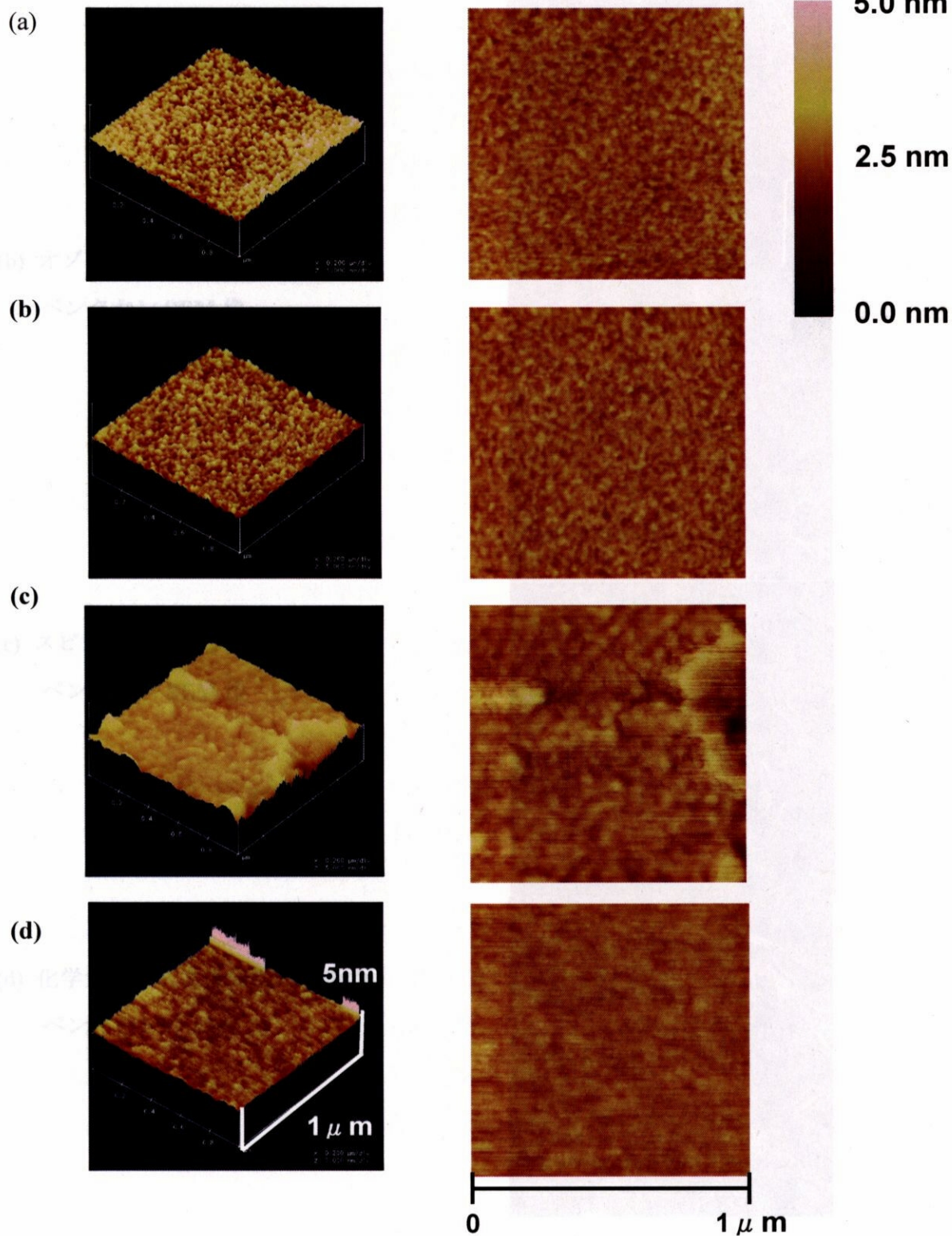


第三項 絶縁膜、ペンタセン薄膜の AFM、SEM 観察



	未処理 (a)	オゾンアッシング (b)	スピコート(c)	化学気相法 (d)
rms	0.19	0.17	0.32	0.19

図 5.10

(a) 未処理のペンタセンの SEM 像

(b) オゾンアッシング後の
ペンタセン SEM 像

(c) スピンコートによる表面処理後の
ペンタセン SEM 像

(d) 化学気相法による表面処理後の
ペンタセンの SEM 像

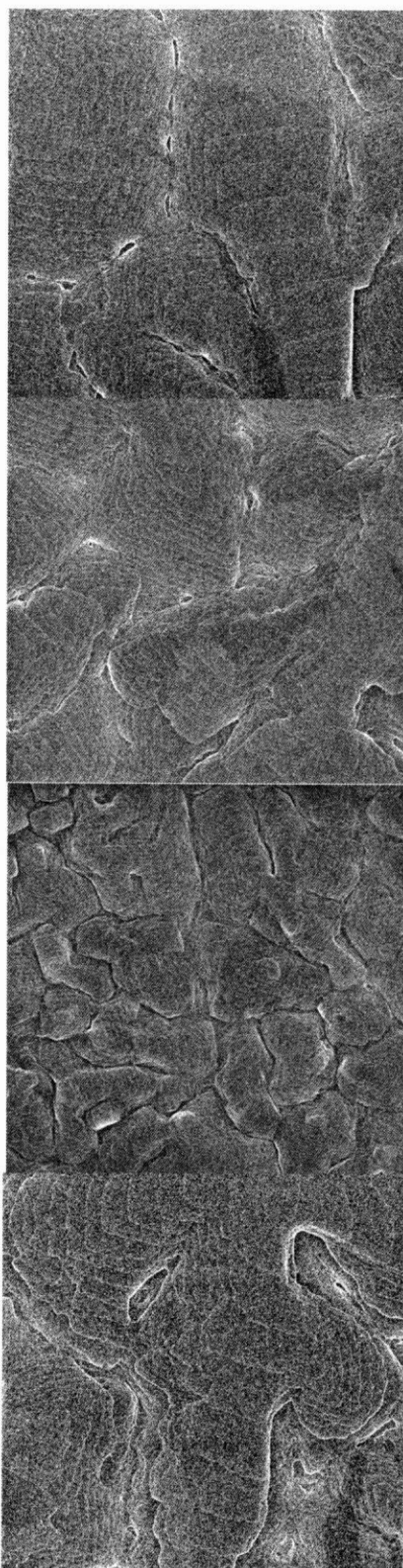


図 5.11 $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ 膜の表面処理後 (未処理、オゾンアッシング、スピンコート、化学気相法) のペンタセンの SEM 像 (サイズは $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)

図 5.10 と図 5.11 は未処理、オゾンアッシング、スピコート、化学気相法による HMDS 表面処理後の $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ 膜の AFM 像と $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ 膜上に成長したペンタセンの SEM 像である。AFM 像と SEM 像ともサイズは $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ である。数枚の AFM 像から求めた、rms の平均値を図 5.10 に示した。rms 測定の結果、スピコートによる表面処理後の絶縁膜だけ rms が大きく、表面の平坦性がよくないことがわかった。rms が大きくなった原因はスピコートで HMDS 溶液を塗らす以上、膜の不均一性によると考えられる。AFM 像からは HMDS が局地的に偏在しているように見える。図 5.11 に示したように $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ 膜上に成長したペンタセン膜の SEM 像からはステップが観察でき、すべて層状成長していることがわかる。また、ペンタセンのグレインサイズは化学気相法>未処理>オゾンアッシング>スピコートの順に小さくなっている。スピコート表面処理後の $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ 膜の表面エネルギーは二番目に小さいにも関わらず、ペンタセンのグレインサイズは他のもの（未処理、オゾンアッシング）より小さくなった。原因はやはり表面粗さに起因したと考えられる。つまり、絶縁膜表面粗さのため、膜表面でのペンタセン分子の表面拡散がやり難く、固着されるため核発生が増えると考えられる。

ペンタセン薄膜トランジスタの性能はチャンネル層であるペンタセンのグレインサイズと密接な関係があり、グレインサイズが大きくなると性能が良くなると知られている。本実験ではこのことは相反した結果が得られ、スピコート表面処理後のペンタセンのグレインサイズが未処理のグレインサイズに比べ、小さいにも関わらず、性能としては良くなった。ペンタセンは芳香環が平行に並ぶスタッキング構造を取り、そのスタッキング構造が、チャンネル方向と一致するように分子配向制御することにより、優れた特性が得られることが知られている。つまり、未処理のペンタセンの結晶性とスピコート表面処理後のペンタセンの結晶性に起因すると考えられる。X 線回折により、それぞれのペンタセン膜を解析するとスピコート表面処理後のペンタセン膜が未処理のペンタセン膜より、絶縁膜表面に対して垂直に配向している薄膜層に近いことが明らかになるであろう。

第四項 ペンタセン薄膜トランジスタの特性と表面エネルギーとの関係

本項では絶縁膜 $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ の表面エネルギーとペンタセン TFT の電気特性との相関関係を調査した。未処理のもの、HMDS をスピコートで処理したもの、化学気相法により処理した三種類のトランジスタの特性（主に電界効果移動度とサブスレショルド・スイング）を比較した。ペンタセン TFT の特性の接触角依存性を図 5.12、図 5.13 に示した。

その結果、接触角が大きい（表面エネルギーが小さい）ほど、電界効果移動度 (μ) の向上及び、サブスレショルドスロープ (S) は減少し、ゲート電圧の変調がより効率的に効いていることがわかった。この実験の結果は絶縁膜の接触角が有機 TFT の特性の向上の指標になると考えられる。

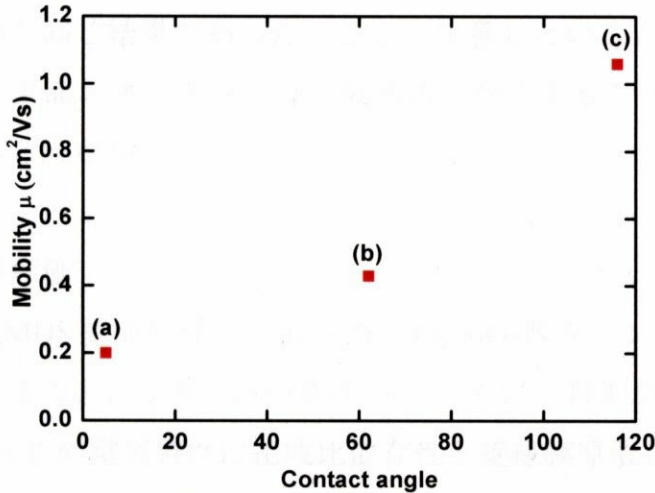


図 5.12 電界効果移動度の接触角依存性

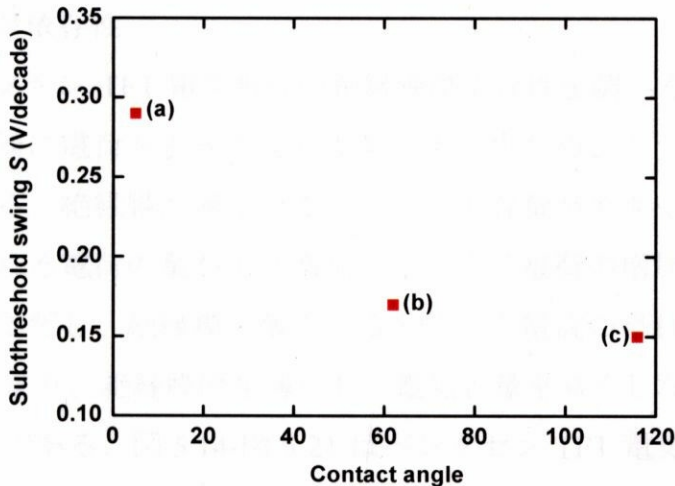


図 5.13 サブスレショルド・スイングの接触角依存性

表 5.2 電界効果移動度とサブスレシヨルド・スイングの接触角依存性

	未処理 (a)	スピコート(b)	化学気相法 (c)
Contact angle	5	62	116
Mobility μ (cm²/Vs)	0.2	0.43	1.06
Subthreshold swing S (V/decade)	0.29	0.17	0.15

本実験で得た表面エネルギーとペンタセン薄膜トランジスタの特性の相関関係は八尋らが行った一連の実験と結果が相通する。ただし、八尋らは表面処理剤として HMDS だけではなく、本節の第二節の第一項で列挙したほとんどの表面処理剤を使用して実験を行ったが表面エネルギーとトランジスタ特性が線形的に変化することは本実験と同じ結果であった。ここで注意したいことはペンタセン TFT 特性を発現させる表面エネルギーには、最適値が存在することであるが本研究では、そこまでは得られなかった。

第四節 電気特性評価

化学気相法で HMDS 表面処理した $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ 膜をペンタセン TFT のゲート絶縁膜に使用することにより、良い特性のペンタセン TFT が実現できた。本節ではペンタセン TFT の電気特性に組成比依存性と絶縁膜厚依存性があると考え、作製条件最適化により、その性能向上を試みた。

第一項 絶縁膜厚依存性

本項ではペンタセン TFT 電気特性の絶縁膜厚依存性を調べることにする。絶縁膜はチャンネル層に電荷を引き寄せる役割を果たすため、トランジスタの性能に直接関係している。絶縁膜が薄くなると、ゲート容量が大きくなり、チャンネル層に引き寄せられる電荷の量がより増加する。その電荷の増加に伴い、オン電流も大きくなる。ただし、絶縁膜を薄くするとリーク電流の恐れがあるため、絶縁膜厚の最適化(つまり、絶縁膜厚を薄くし、電気容量を高くしながら、リーク電流は抑える)は重要である。図 5.14-図 5.21 はペンタセン TFT 電気特性の絶縁膜厚依存性を示した伝達特性と出力特性である。図 5.14 と図 5.15 は $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を、

図 5.16 と図 5.17 $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を、図 5.18 と図 5.19 $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を、図 5.20 と図 5.21 $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ をゲート絶縁膜に使用した場合の電気測定の結果である。すべて、チャンネル幅は $1000\ \mu\text{m}$ チャンネル長は $80\ \mu\text{m}$ であった。全体の絶縁膜に関して組成比が一定であるとき、絶縁膜厚が薄いほど大きなオン電流が流れることとよりゲート電極へのリーク電流が増加する傾向が見えた。ゲート絶縁膜が $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ の場合は μCox が非常に大きく 299nF/Vs にも及んだ。この μCox はドレイン電流(式 2.1, 2.2)に表れるパラメータであり、低電圧で大きなオン電流を得るため尺度になる。 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ の場合には $V_G = -5\text{V}$ のとき、ドレイン電流が $30\ \mu\text{A}$ を超えるほど大きなオン電流が得られたその他の絶縁膜に対しては $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ の場合は移動度 $0.98\text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。各組成比において最高値の移動度が得られる膜厚が違うそれぞれだが、これは本質的なものか、測定誤差やトランジスタのばらつきによるものかを明らかにするのは今後の課題である。

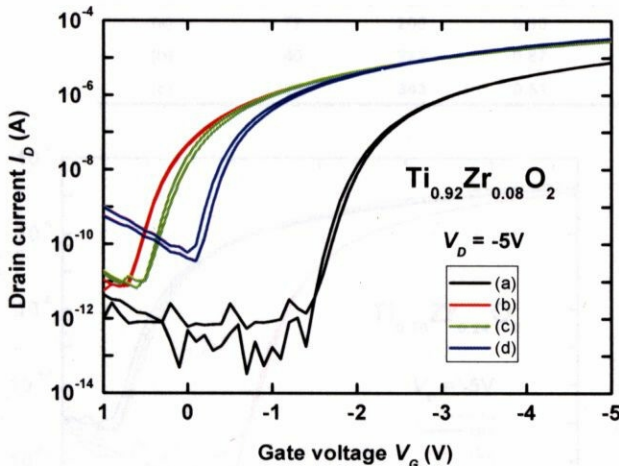


図 5.14 伝達特性

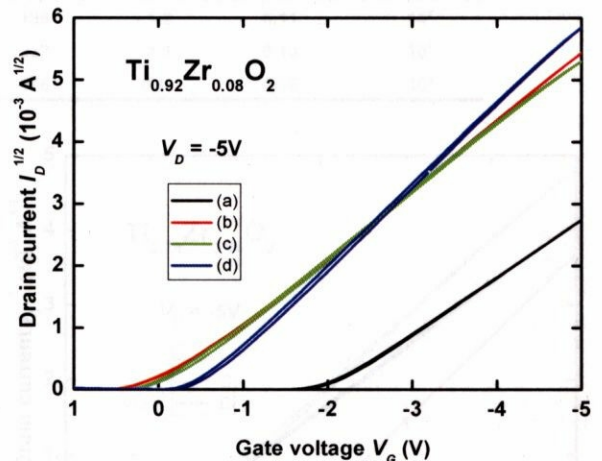


図 5.15 出力特性

表 5.3 絶縁膜 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ をゲートを有するペンタセン TFT の絶縁膜厚依存性

$\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$	Thickness (nm)	C_{ox}	μ (cm^2/Vs)	μC_{ox} (nF/Vs)	V_{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	69	220	0.63	139	-2.0	0.12	10^7
(b)	39	292	0.73	213	-0.2	0.13	10^6
(c)	27	350	0.57	200	-0.1	0.12	10^6
(d)	13	427	0.70	299	-0.6	0.12	10^6

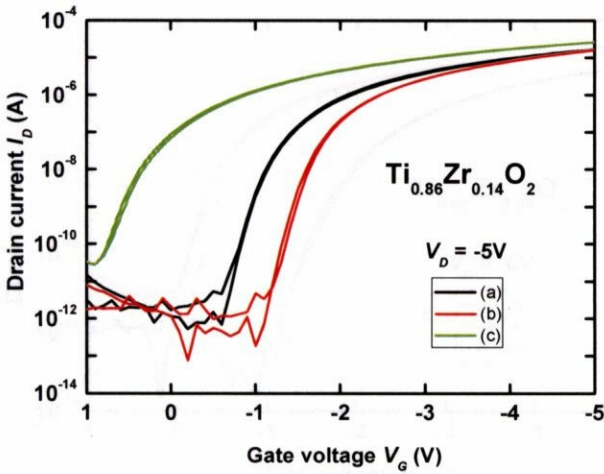


図 5.16 伝達特性

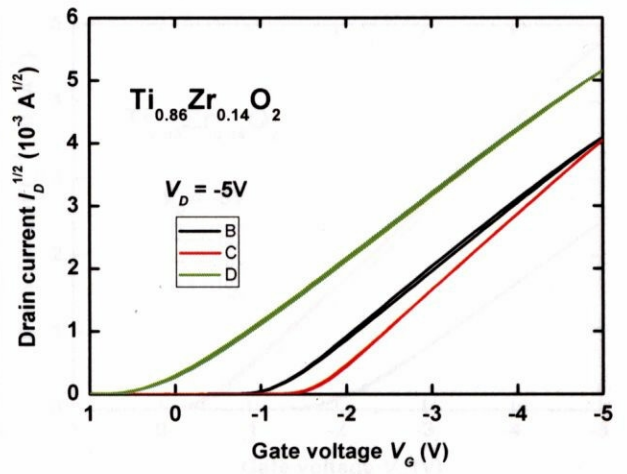


図 5.17 出力特性

表 5.4 絶縁膜 $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ をゲートを有するペンタセン TFT の絶縁膜厚依存性

$\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{O}_2$	Thickness (nm)	C_{ox}	μ (cm^2/Vs)	μC_{ox} (nF/Vs)	V_{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	72	200	0.98	196	-1.2	0.11	10^7
(b)	40	272	0.87	237	-1.6	0.10	10^7
(c)	26	343	0.51	175	0.1	0.16	10^6

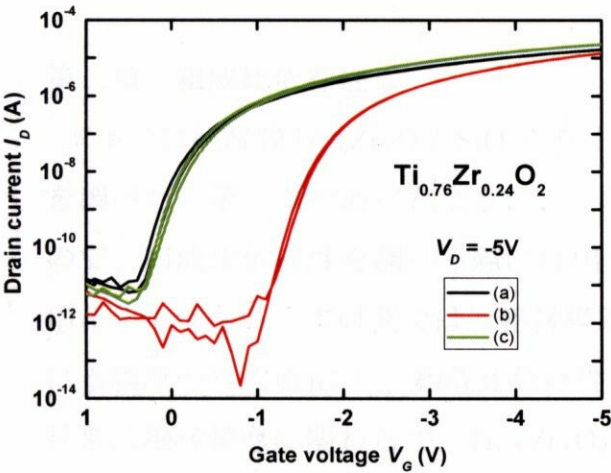


図 5.18 伝達特性

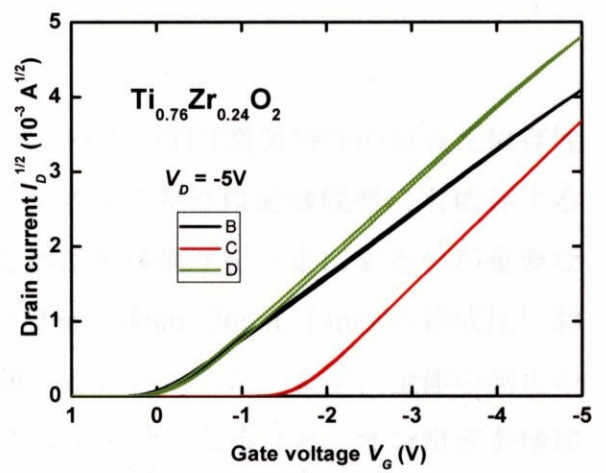


図 5.19 出力特性

表 5.5 絶縁膜 $\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ をゲートを有するペンタセン TFT の絶縁膜厚依存性

$\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$	Thickness (nm)	C_{ox}	μ (cm^2/Vs)	μC_{ox} (nF/Vs)	V_{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	73	185	0.65	120	-0.2	0.13	10^6
(b)	37	234	0.85	199	-1.7	0.11	10^7
(c)	26	278	0.61	169	-0.2	0.12	10^6

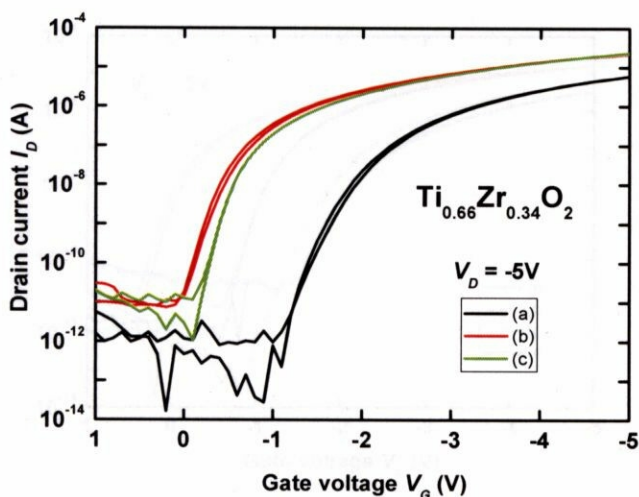


図 5.20 伝達特性

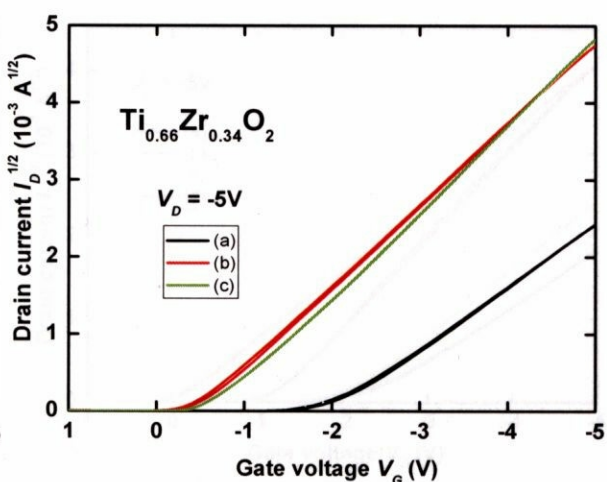


図 5.21 出力特性

表 5.6 絶縁膜 $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ をゲートを有するペンタセン TFT の絶縁膜厚依存性

$\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2$	Thickness (nm)	C_{ox}	μ (cm^2/Vs)	μC_{ox} (nF/Vs)	V_{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	74	166	0.65	108	-2.0	0.12	10^7
(b)	27	255	0.72	184	-0.5	0.13	10^6
(c)	14	367	0.59	216	-0.8	0.10	10^7

第二項 組成比依存性

本項では絶縁膜 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を有するペンタセン TFT 電気特性の組成比依存性を調べた。第一項で述べたように、トランジスタの特性は絶縁膜厚にも依存するので、組成比依存性を調べる際には出来るだけ絶縁膜厚を一定にするのが重要なポイントである。本研究では、絶縁膜厚を 72nm, 38nm, 26nm, 13nm (各組成比における膜厚の平均値) にし、組成比依存性を調べることにした。まず、全体の測定の結果は絶縁膜厚に関わらず、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ の組成比が低くなるほど、オン電流が増加する傾向が見られた。また、すべてとは言えないが、ほとんどの膜厚に対して組成比が低くなると、第一項で説明した μC_{ox} が増加する傾向も見られた。前者については組成比が低くなるとキャパシタンスの値が大きくなり、絶縁膜とペンタセン膜の界面に多数のキャリアを引き寄せ、その結果、大きなオン電流が流れると考えられる。 μC_{ox} が増加することは、移動度が組成比により、著しくは変わらないが、 C_{ox} の値が絶縁膜厚に敏感に影響されるからだと考えられる。

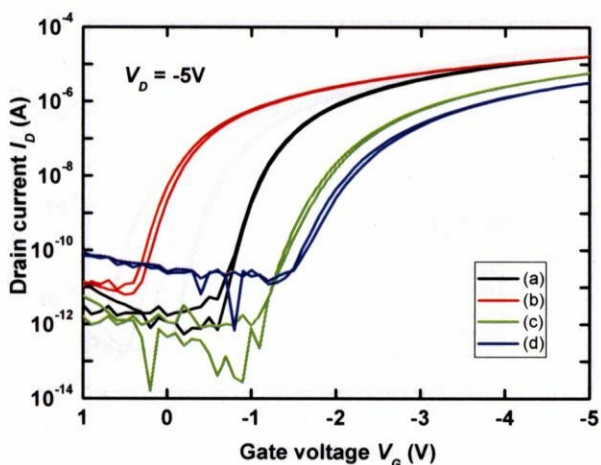


図 5.22 伝達特性

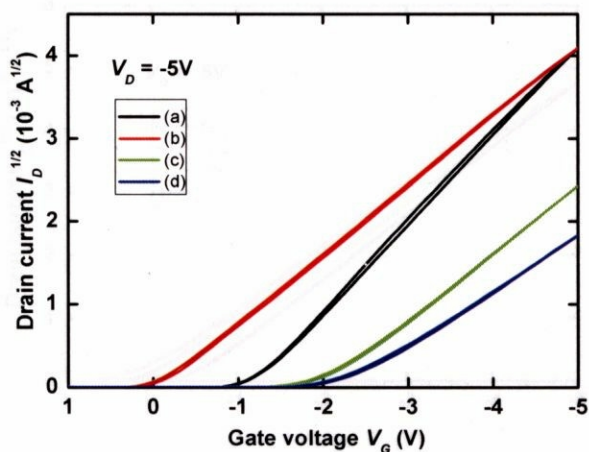


図 5.23 出力特性

表5.7 絶縁膜Ti_{1-x}Zr_xO₂/ SiO₂(72nm)を有するペンタセンTFT電気特性の組成比依存性

	X	Thickness (nm)	C _{ox}	μ (cm ² /Vs)	μ C _{ox} (nF/Vs)	V _{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	0.14	72	200	0.98	196	-1.2	0.11	10 ⁷
(b)	0.24	73	185	0.65	120	-0.2	0.13	10 ⁶
(c)	0.34	74	166	0.65	108	-2.0	0.12	10 ⁷
(d)	0.52	72	143	0.53	76	-2.3	0.21	10 ⁵

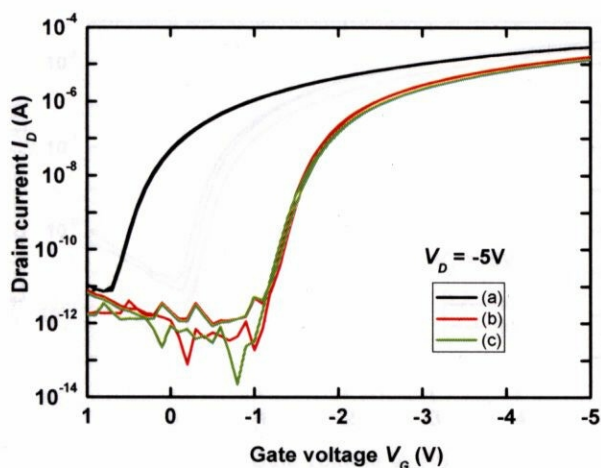


図 5.24 伝達特性

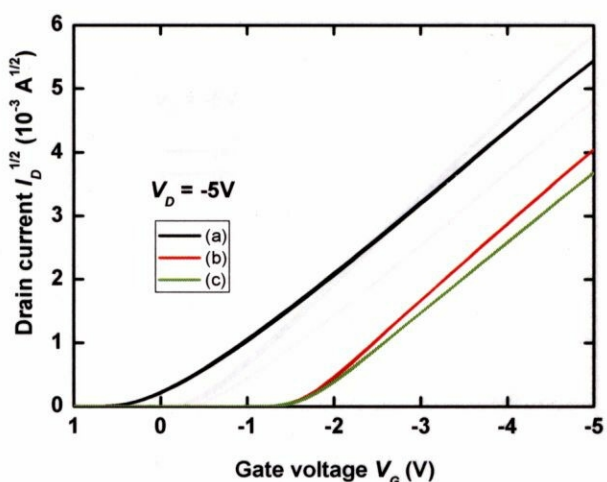


図 5.25 出力特性

表5.8 絶縁膜Ti_{1-x}Zr_xO₂/ SiO₂(38nm)を有するペンタセンTFT電気特性の組成比依存性

	X	Thickness (nm)	C _{ox}	μ (cm ² /Vs)	μ C _{ox} (nF/Vs)	V _{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	0.08	39	292	0.73	213	-0.2	0.13	10 ⁶
(b)	0.14	40	272	0.87	237	-1.6	0.10	10 ⁷
(c)	0.24	37	234	0.85	199	-1.7	0.11	10 ⁷

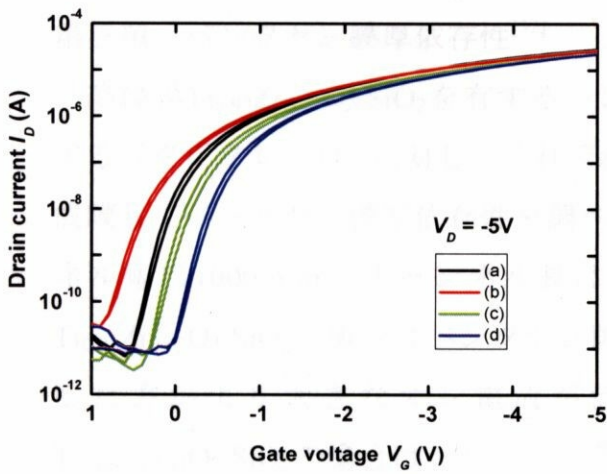


図 5.26 伝達特性

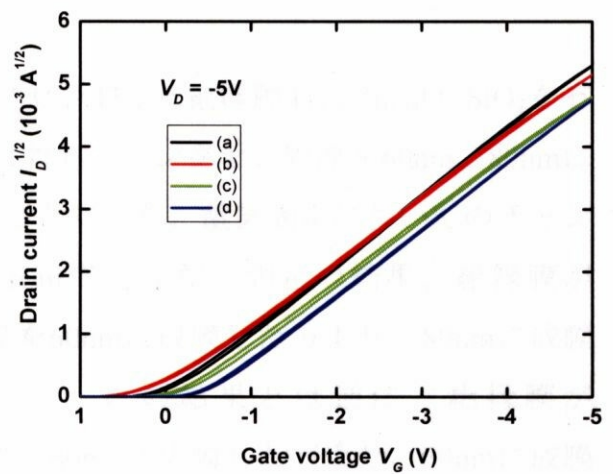


図 5.27 出力特性

表5.9 絶縁膜Ti_{1-x}Zr_xO₂/ SiO₂(26nm)を有するペンタセンTFT電気特性の組成比依存性

	X	Thickness (nm)	C _{ox}	μ (cm ² /Vs)	μ C _{ox} (nF/Vs)	V _{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	0.08	27	350	0.57	200	-0.1	0.12	10 ⁶
(b)	0.14	26	343	0.51	175	0.1	0.16	10 ⁶
(c)	0.24	26	278	0.61	169	-0.2	0.12	10 ⁶
(d)	0.34	27	255	0.72	184	-0.5	0.13	10 ⁶

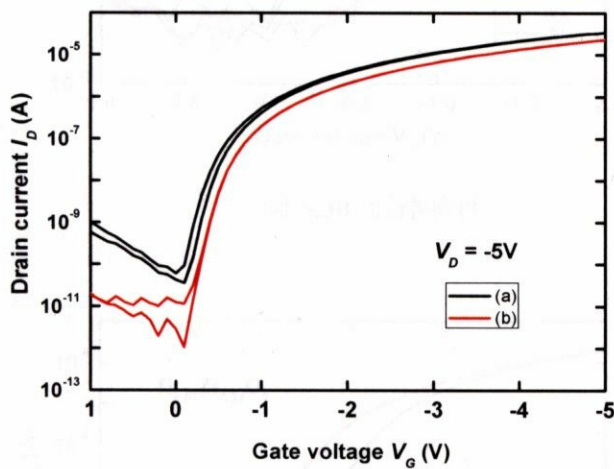


図 5.28 伝達特性

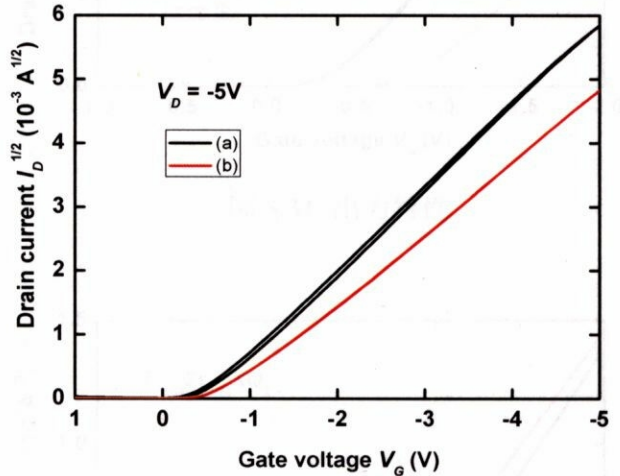


図 5.29 出力特性

表5.10 絶縁膜Ti_{1-x}Zr_xO₂/ SiO₂(13nm)を有するペンタセンTFT電気特性の組成比依存性

	X	Thickness (nm)	C _{ox}	μ (cm ² /Vs)	μ C _{ox} (nF/Vs)	V _{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	0.08	13	427	0.70	299	-0.6	0.12	10 ⁶
(b)	0.34	14	367	0.59	216	-0.8	0.16	10 ⁷

第三項 ペンタセン膜厚依存性^[52]

絶縁膜 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を有するペンタセンTFTと絶縁膜 $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を有するペタンタセンTFTに対し、それぞれに対してペンタセン膜厚を60nm、80nmに成膜してペンタセン膜厚依存性を調べることにした。電気測定においてのチャンネル幅は1000 μm 、チャンネル長は80 μm であった。測定の結果、絶縁膜が $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ の場合はペンタセン膜厚を60nmに成膜した方より、80nmに成膜した方がより大きなオン電流が流れた。この結果とは逆に、絶縁膜が $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ の場合はペンタセン膜厚を80nmに成膜した方より、60nmに成膜した方が若干大きなオン電流が流れた。

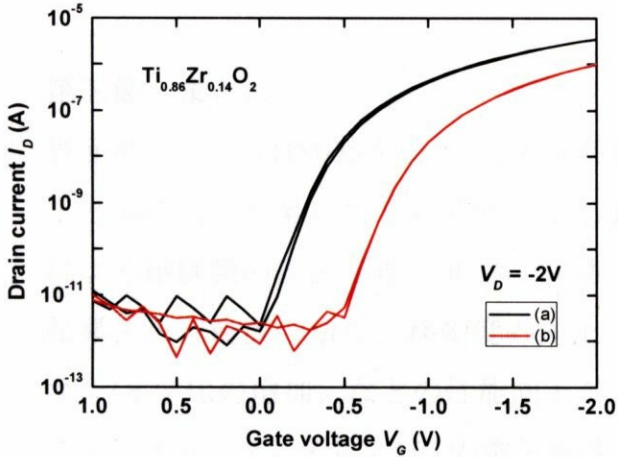


図 5.30 伝達特性

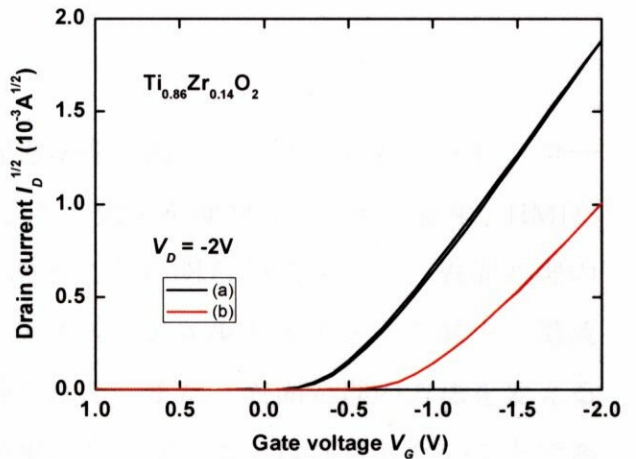


図 5.31 出力特性

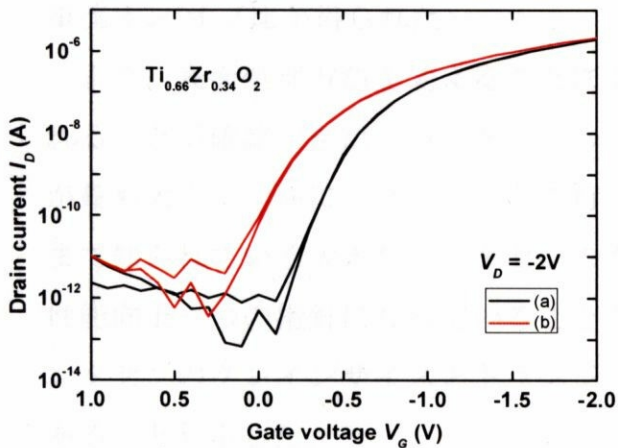


図 5.32 伝達特性

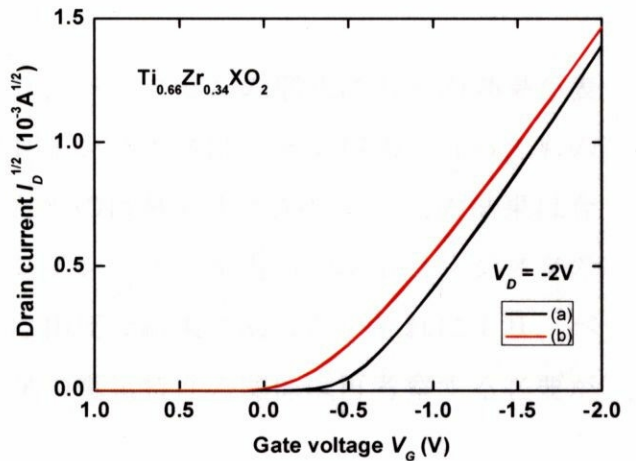


図 5.33 出力特性

表5.11絶縁膜 $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を有するペンタセンTFTの電気特性

$\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$	Dielectric layer thickness (nm)	Pentacene Thickness (nm)	C_{ox} (nF/cm ²)	μ (cm ² /Vs)	μC_{ox} (nF/Vs)	V_{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	13	60	427	0.58	248	-0.5	0.10	10 ⁶
(b)	13	80	427	0.36	154	-0.9	0.10	10 ⁶

表5.12絶縁膜 $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ を有するペンタセンTFTの電気特性

$\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.34}\text{O}_2$	Dielectric layer thickness (nm)	Pentacene Thickness (nm)	C_{ox} (nF/cm ²)	μ (cm ² /Vs)	μC_{ox} (nF/Vs)	V_{th} (V)	S (V/decade)	on/off ratio
(a)	14	60	368	0.47	173	-0.7	0.10	10 ⁶
(b)	14	80	368	0.39	143	-0.4	0.10	10 ⁶

第五節 まとめ

表面剤としてはHMDSを使用し、表面処理方法を一般的に用いられるスピコートと本研究で提案した化学気相法に分け、その効果を検討した。その結果、HMDSによる絶縁膜の表面処理が非常に有効であることが明らかになった。表面処理の結果、オン電流の増加、移動度の向上、サブスレショルドスイングの減少、電流オン/オフ比の増加、などの性能向上が得られた。また、表面処理の方法を変えることにより、ペンタセンTFTの電気特性が更に良くなることは注目したいことである。本研究ではスピコートに比べ、化学気相法がより良い特性を示した。主な結果としては移動度1cm²/Vs以上、サブスレショルドスイングは0.1オーダー、高い電流オン/オフ比が得られた。

また、表面処理方法を変えることにより、ペンタセンの形状にもその効果が表れることが確認できた。ペンタセンのグレインサイズは化学気相法で行ったものが最も大きく、逆にスピコートで行ったものは最も小さかった。この結果は今まで知られている大きなペンタセンのグレインサイズを得るのがトランジスタの性能向上一つの指針になっていることとは相反な結果であった。それにより、ペンタセンのグレインサイズとトランジスタの電気特性の関係は再考察する必要があることも示した。