

有機半導体超薄膜の構造評価 Structural analysis of ultra-thin films of organic semiconductors

吉本 則之, 谷澤 寿徳, 熊谷 敦文

Noriyuki Yoshimoto, Toshinori Tanisawa and Atufumi Kumagai

岩手大学工学研究科フロンティア材料機能工学専攻

Faculty of Engineering, Iwate University

自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) を用いた有機トランジスタの特性制御に注目が寄せられている。¹⁾ 有機トランジスタの絶縁層となる SiO₂ 上にシランカップリング材の SAM を形成し、SAM 分子の官能基の違いがその上に形成される有機半導体膜の構造に及ぼす効果を知ることは重要である。また、有機半導体 Distyryl-oligothiophene (DS-nT) 有機薄膜トランジスタは、移動度が比較的高く、その上大気中における安定性や耐久性も高く注目を集めている。今回、4 種類の官能基の異なる SAM 上に真空蒸着法によって DS-nT の超薄膜を作製し、微小角入射 X 線回折法 (GIXD: Grazing Incidence X-ray Diffractometry) によって超薄膜の構造を調査した。

キーワード： 有機半導体、有機薄膜トランジスタ、GIXD、SAM

【背景と研究目的】

有機半導体を用いた電子素子の実用化に向けた研究が盛んに行われている。近年、アモルファスシリコンに匹敵する性能を持つ有機半導体材料が開発され、フレキシブルディスプレイ等の電子デバイスへの応用が検討されている。有機薄膜トランジスタ (OTFT) の実用化に向けて、有機半導体層の結晶性の向上と均質化、安定性の確保が求められている。さらに、有機薄膜トランジスタにおいてキャリアは、絶縁膜界面上の有機半導体層を移動することが知られている。したがって、有機薄膜トランジスタの特性制御のためには、厚さが数モノレイヤーの超薄膜の構造を精密に評価することが重要である。また、SiO₂ 上にシランカップリング材を化学吸着させることで安定な単分子膜を作製することが可能であり、有機トランジスタの絶縁膜界面に SAM を挿入することによる特性の制御が注目されている。

我々は、有機トランジスタ中の有機半導体薄膜の不安定化のメカニズムの解明を目的とし、微小角入射 In-plane X 線回折法により有機半導体薄膜の面内構造を調査することによって、分子構造が薄膜の構造に及ぼす効果を明らかにしてきた。本研究では、SAM により基板を修飾したときに有機半導体層形成の初期過程に与える影響を GIXD によって調査を行った。

【実験】

試料にはオリゴチオフェンの一種である DS-2T を用いた^{2,3)}。基板にはシリコンウェハを用い、4 種類の SAM によって化学的処理を施した。また、比較のため基板処理を施していない基板 (bare) も用意した。図 1 に実験に用いた有機半導体と SAM の分子構造を示す。成膜には真空蒸着法を用い平均膜厚が 0.5 から 2.5nm になる

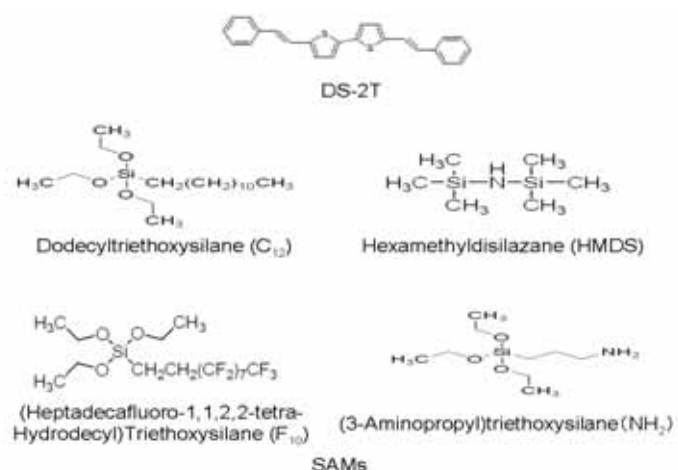


図 1. 実験に用いた試料の分子構造

ように蒸着速度 0.01 nm/sec で成膜を行った。超薄膜の評価には、GIXD (SPring-8, BL46XU ATX-GSOR) と AFM を用い、面内の結晶構造とモルフォロジーの調査を行うことによって、有機半導体薄膜の成長初期過程の構造を調査した。

【結果および考察】

図 2 に、bare 基板と四種類の SAM で修飾した基板上に成膜した平均膜厚 0.5nm の DS-2T 超薄膜の GIXD パターンを示す。bare 基板上に作製した超薄膜からは低温相と高温相⁴⁾を示す 2 種類の (020) 回折ピークが明瞭に観察された。DS-2T の結晶成長初期段階では、二つの多形が混在し、SAM の分子種によって初期の多形の割合が変化することが判明した。すなわち、HMDS 修飾基板と F₁₀ 基板、bare 基板では、低温相と高温相が同程度存在するのに対し、C₁₂ 修飾基板と NH₂ 修飾基板では、ほぼ高温相が支配的となった。このことは、SAM 処理による基板の表面エネルギーの違いが、有機半導体の多形の核形成に影響を及ぼしているものと考えられる。

図 3 に異なる基板上に作製した DS-2T 超薄膜の AFM 像を示す。これらは、SAM で基板を修飾することによって核形成頻度やグレインサイズが異なっている。これは基板表面エネルギーの違いが有機半導体分子の表面拡散距離を変えているものと考えられる。C₁₂ 修飾基板では、基板の表面エネルギーが bare 基板より小さく、有機半導体のグレインサイズはより大きくなった。F₁₀ と NH₂ の 2 種類の SAM で、グレインサイズを小さくしたのは、SAM の末端基の双極子モーメントの効果であると考えられる。特に F₁₀ 修飾基板では他の基板と同様な二次元的なアイランドだけではなく、三次元的なアイランドも観察された。以上のことから、絶縁層表面に SAM を修飾させる界面操作は、有機半導体層の多形の存在比率やグレインサイズの変化を引き起こし、それらを通じてトランジスタの伝導特性にも影響を及ぼすものと推測される。

本研究によって、SAM を形成させることによる有機半導体層と絶縁層の界面の操作は、トランジスタ特性に重要な初期段階の有機半導体結晶成長を変化させることが明らかとなった。今後は、SAM を用いた OTFT 特性の評価を行い、SAM が及ぼす結晶成長初期過程の違いによるトランジスタ特性の検証を行いたい。

【参考文献】

- 1) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nature Mat.* **3** (2004) 317.
- 2) C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, K. Kawamura, N. Yoshimoto, P. Raynal, A. El Kassmi, and F. Fages *Org. Electronics* **7**, 465 (2006).
- 3) C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, K. Kawamura, N. Yoshimoto, P. Raynal, A. El Kassmi, and F. Fages *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16347 (2005).
- 4) N. Yoshimoto, K. Aosawa, T. Tanisawa, K. Omote, J. Ackermann, C. Videlot - Ackermann, H. Brisset and F. Fages. *Cryst. Res. Technol.* **42**, 1228 (2007).

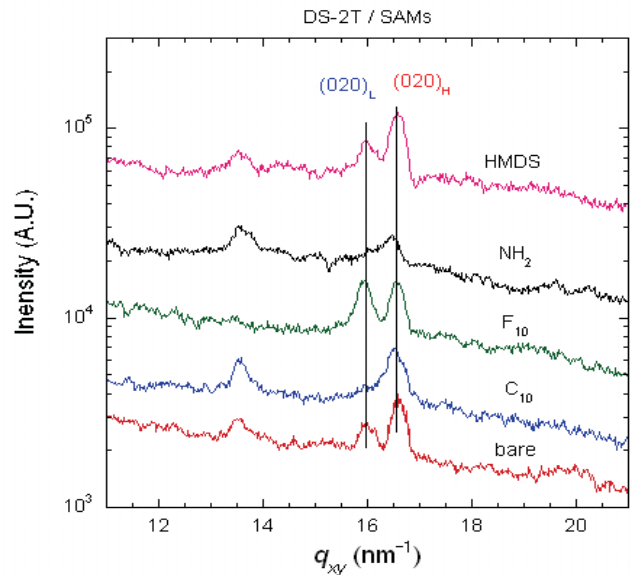


図 2. 異なる基板上に作製した平均膜厚 0.5nm の DS-2T 超薄膜の GIXD パターン

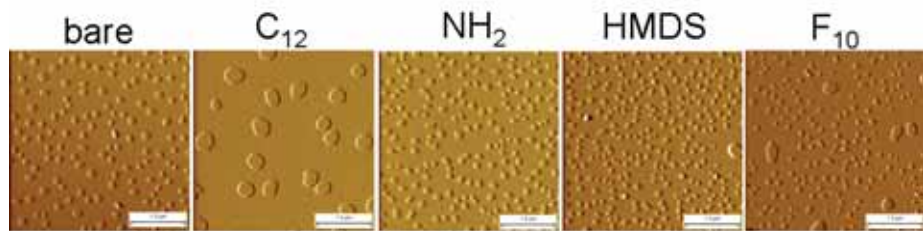


図 3. 異なる基板上に作製した平均膜厚 0.5 nm の DS-2T 超薄膜の AFM 像