

## 光配向膜の上に形成した有機半導体薄膜の評価 Analysis on Organic Thin Films on Photo-Alignment Layers for Transistor Applications

川口 竜彦, 大倉 丈弘, 近藤 裕樹, 岡谷 聡, 藤枝 一郎  
Tatsuhiko Kawaguchi, Takehiro Okura, Yuuki Kondo, Satoshi Okatani, Ichiro Fujieda

立命館大学  
Ritsumeikan University

光配向膜の上に蒸着したペンタセン薄膜を GIXD により評価した結果、thin-film phase の回折像に類似の特徴を確認した。この特徴は試料を 90°回転させた場合には現れず、光配向膜がペンタセンの構造に異方性をもたらしたことが示唆される。但し、今回の試料としてアレイ状に形成した複数の薄膜トランジスタを用いたため、ペンタセン薄膜と電極材料の領域が基板に混在した。この事情が回折像の分析を複雑にした。

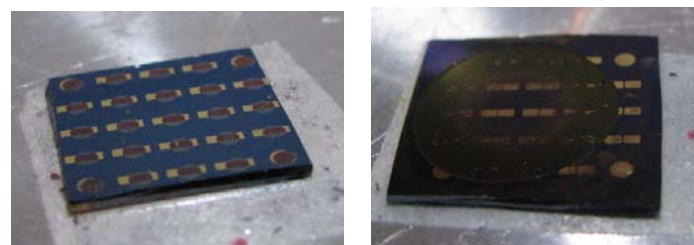
キーワード： 有機半導体、光配向、トランジスタ

### 背景と研究目的：

有機半導体を用いた薄膜トランジスタは、印刷法などの簡易な工程により低温で形成できるため、様々な電子デバイスとしての応用が期待されている。ここで、有機薄膜トランジスタの特性を向上させるに、有機材料分子の配向を制御する技術が望まれている。我々は、光配向膜としてアゾベンゼンを含むポリイミド (Azo-PI) の上にペンタセンを蒸着する手法[1]、および、新たな塗布工程により poly (3-hexylthiophene) (P3HT) 分子の配列の改善を試みている。本研究の目的は、これらの有機薄膜の構造を解析して、これらの手法の効果を確認することである。

### 実験：

代表的な試料の写真を図 1 に示す。これらは、1cm 角の Si 基板上に有機薄膜（ペンタセンまたは P3HT）を形成したものである。



(a) ペンタセン (b) P3HT

図 1. Si 基板上に形成した有機薄膜

主要な試料について、断面構造と工程の特記事項を表 1 にまとめて示す。試料#1 は、Si 基板に熱酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) と Azo-PI 膜を一緒に形成し、第一のシャドウマスクを介してペンタセンを蒸着し、第二のシャドウマスクを介して Au をスパッタしたものである。通常のペンタセントランジスタと異なるのは、光配向を目的とした Azo-PI 膜を有する点である。Azo-PI 膜は、前駆体の溶液をスピン塗布し、偏光紫外光を照射し、加熱してポリイミドに変換して形成する。なお、第一の

シャドウマスクでは、複数の直径 1mm の開口がアレイ状に配置されていて、ペンタセンは直径 1mm の円形領域にのみ蒸着される。この結果、10mm 角の基板の上に 5×5 マトリクス状にペンタセン薄膜が形成される。試料#2 は、熱酸化膜の上に第二のシャドウマスクを介して電極材料の Ti と Au をスパッタし、P3HT 溶液をスピン塗布したものである。試料#3 は、P3HT をスピン塗布ではなく滴下して作成したものである。試料#4 は、P3HT を滴下してシート状の PDMS 製のカバーをかぶせ、50°C に保って 30 分間放置した後、カバーを剥がしたものである。

これらの試料を BL19B2 のハッチに持ち込み、Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD) により評価する。

表 1. 試料の概要

#	断面構造	形成工程の特記事項	X 線ビーム幅
1	Si/ SiO <sub>2</sub> /Azo-PI/pentacene/Au	Azo-PI の形成条件: 紫外光の最大照射エネルギー密度=320J/cm <sup>2</sup> , 偏光方向は W の方向に平行	5mm
2	Si/ SiO <sub>2</sub> /Ti/Au/P3HT	P3HT のスピン塗布 + 室温で乾燥	1mm
3	Si/ SiO <sub>2</sub> /Ti/Au/P3HT	P3HT の滴下 + 室温で乾燥 (カバー無し)	1mm
4	Si/ SiO <sub>2</sub> /Ti/Au/P3HT	P3HT の滴下 + 50°C で乾燥 (カバー有り)	1mm

### 結果および考察 :

試料#1 では、図 2 に示すように、X 線の入射方向を 0° と 90° に設定したときの 2 次元回折像に差が観察される。即ち、図 2 (b) では、中央やや下部に複数の回折光スポットが存在する。これらの回折光スポットは、ペンタセンの thin-film phase の特徴である[2]。一方、図 2 (a) ではこれらがやや不鮮明になっている。この差は、下地の光配向膜がペンタセンの構造に影響を及ぼした可能性を示唆している。なお、図中の方位角は、X 線の入射方向がトランジスタのソース・ドレイン電極の幅 W の方向と成す角度を 0° と定義している。即ち、「方位角=90°」とは、X 線がトランジスタの内部で電荷が移動する方向に平行に入射する場合を指す。また、同じパターンが 3 回繰り返り現れている。これは、基板上にペンタセンの領域が 5×5 のマトリクス状に存在し、X 線ビーム (幅 5mm) がこれらの中の 3 列を含むため、それらからの回折光が重ね合わされた結果と考えている。これは今回の試料作成に特有の問題で、回折光パターンの解釈を複雑にしている。

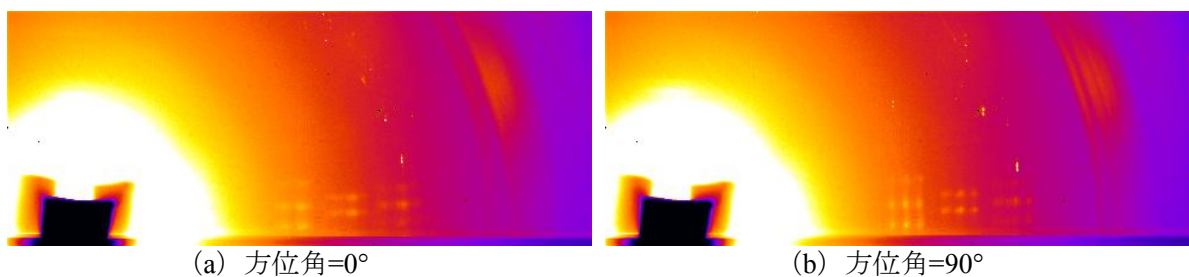


図 2. Azo-PI 膜の上にペンタセンを部分的に蒸着した試料の回折像 (試料#1)

試料 2~4 では溶液プロセスにより P3HT が基板の全面に形成されている。得られた回折パターンを図 3 に示す。試料#3 と#4 では、中央下部から左上の方向へリング状に回折光が現れている。特に中央下部の回折光の出現は、P3HT 分子が基板に対して垂直に配列した場合の特徴であることが知られている[3]。更に、カバーをかぶせて 50°C で乾燥させた場合 (試料#4) では、単に滴下して室温で乾燥させた場合 (試料#3) に比べて、リング状のパターンの幅がやや狭いことが分かる。試料#2 ではこの領域の回折光の強度が小さく、スピン塗布で形成した場合には P3HT 分子が基板に垂直に並んでいないと考察される。

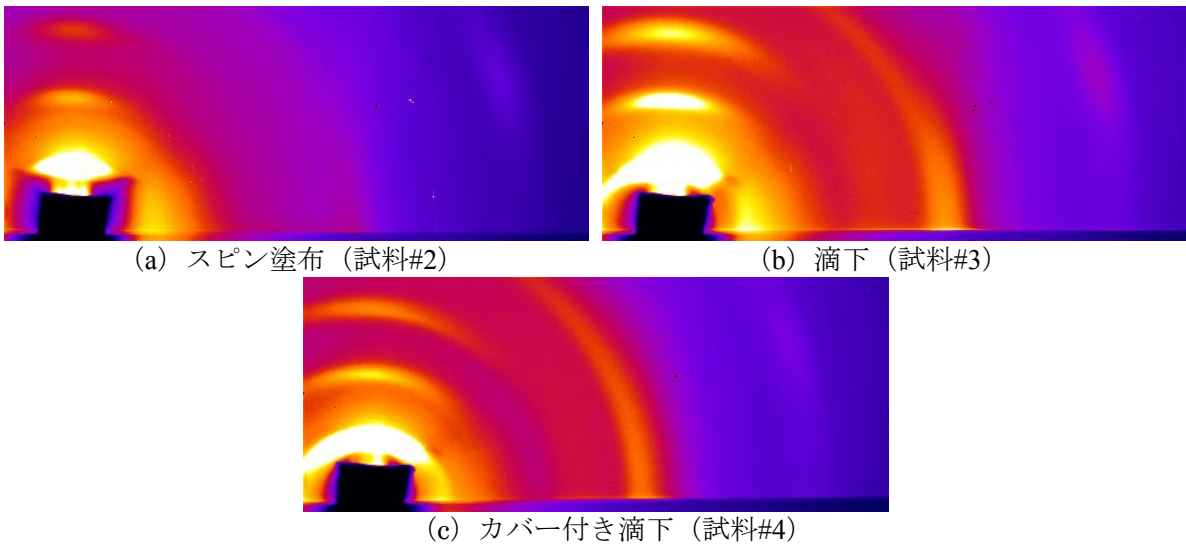


図 3. P3HT を全面に塗布した試料の回折像

**今後の課題：**

ペンタセンの試料では、シャドウマスクの複数の開口を介してペンタセンが蒸着されたため、基板上に複数の回折スポットが存在した。また、トランジスタを作成して電気特性を評価した試料を用いた。このため、電極材料 (Au) が剥がれて基板上に粉末状になって点在したと推測される。これらは、回折実験に不慣れだったユーザー側のミスである。今後は、回折実験に適した試料の作成が必要である。

**参考文献：**

- [1] 川口竜彦, 土岐拓也, 大倉丈弘, 藤枝一郎, 花崎知則, 今井茂, “光配向膜によるペンタセントランジスタの移動度向上の試み,” 2010 年春季応用物理学関係連合講演会, 講演番号 19a-ZM-20, 2010.
- [2] H. Yang, S. H. Kim, L. Yang, S. Y. Yang, C. E. Park, “Pentacene Nanostructures on Surface-Hydrophobicity-Controlled Polymer/SiO<sub>2</sub> Bilayer Gate-Dielectrics,” *Adv. Mat.* 19, 2868-2872, 2007.
- [3] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. M. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de Leeuw, “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers,” *Nature* 401, 685-688, 1999.