

半導体に適した自己組織化グラフェンの粉末X線解析

実施責任者：株式会社豊田中央研究所 有機材料研究室 竹内久人
 共同実験者：妹尾与志木，野崎洋，森朋彦，梅本和彦，菊澤良弘（豊田中央研究所）

【目的】

現在，盛んに開発が行われているフレキシブルディスプレイには駆動素子として有機 TFT が用いられる。この有機 TFT の特性向上には，移動度が高い有機半導体材料の開発が不可欠である。有機半導体材料開発の一環として，新規有機半導体材料であるヘキサベンゾコロネン誘導体を合成し，有機薄膜トランジスタ素子を作製した(図1)。ヘキサベンゾコロネンにアルキル置換基を導入することによりトランジスタ特性(キャリア移動度)が向上することを見出した。特性向上の理由としてアルキル基によるヘキサベンゾコロネン分子の配列制御が要因であると推測している。この有機トランジスタ素子の有機半導体層は蒸着により作製しており，膜厚が 20nm と薄いため，直接薄膜内の結晶構造を測定することができなかつた。膜内での結晶構造が明らかとなれば，トランジスタ特性と関連付けることができ，更なる材料・素子開発の指針となる。

2005B 期に BL46XU で実施した課題 2005B0922 において，Si 基板上に成膜した有機半導体膜の斜入射X線回折測定を行った。その結果，アルキル基導入や成膜条件により熱酸化膜付き Si 基板の膜構造(配向度)が異なることがわかった。

本実験では，未知であったヘキサベンゾコロネン誘導体の結晶構造を粉末X線回折により解析し，斜入射X線回折で得られた結果と合わせて，膜中の分子配列を明らかにすることを目的とした。

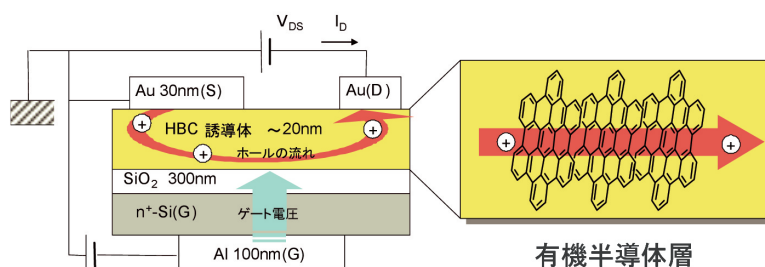


図1 有機トランジスタ素子構造

【実験】

試料：ヘキサベンゾコロネン誘導体粉末

キャピラリー(0.3mm φ)に封入(図2)

実験：粉末X線構造解析

- ・ 入射光エネルギー：12.39KeV($\lambda = 1\text{\AA}$)
- ・ 回折角： $2\theta = 3-75^\circ$
- ・ イメージングプレート(IP)使用

解析：Reflex Plus

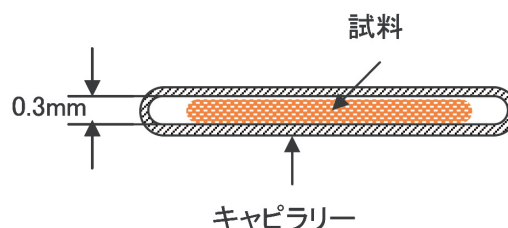


図2 キャピラリーに封入した試料

【結果】

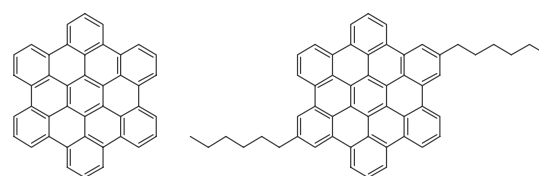
有機半導体材料として用いたヘキサベンゾコロネン(HBC)とアルキル基置換誘導体(2H-HBC)の構造とトランジスタ特性(キャリア移動度, on/off比)を図3に示す. HBCと比較して, 2H-HBCはキャリア移動度, on/off比とも約2桁の性能向上を示した.

HBCと2H-HBCの粉末X線回折と斜入射X線回折の測定結果からそれぞれの結晶構造と基板に対する配列構造を解析した. 模式図を図4, 5に示す.

HBCはGoddardらが解析した結晶構造¹⁾と一致した. 基板に対して水平方向からの図と上からの図を図4に示した. HBCはスタッキングしており, 基板に対してほぼ垂直に位置している. スタッキングした列内ではHBCが平行に並んでいるが, 隣の列のHBC分子に対しては平行になっていない.

2H-HBC蒸着膜の基板に対して水平方向からの図と斜め上からの図を図5に示した. 2H-HBCはスタッキングしており, 基板に対して傾いた位置で配置されている. スタッキングした列内では2H-HBCが平行に並んでおり, HBCと同じように列を形成している. しかし, 斜め上からの図を見ると, 隣の列の2H-HBC分子とも平行に配列し, 一部重なっている.

HBCと2H-HBCの配列構造の違いから, トランジスタ特性向上にはHBC骨格が列内, 列間ともに平行に配列する構造が有効であることが示唆される. アルキル基は分子の配列制御に寄与し, アルキル基置換による誘導体化はトランジスタ特性向上に有用な方法であると考えられる.



	HBC	2H-HBC
キャリア移動度 (cm ² /Vs)	1.4 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻²
on/off 比	330	82000

図3 HBC誘導体の構造, キャリア移動度, on/off 比

[1] R. Goddard, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **117**, 30 (1995).

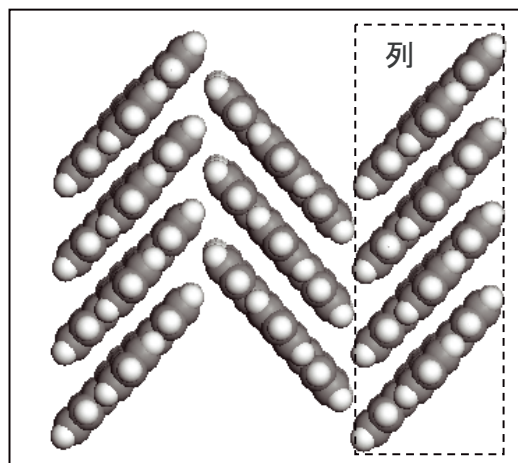
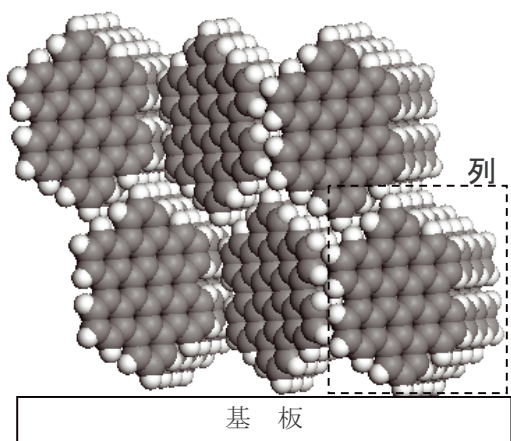


図4 HBC 蒸着膜の分子配列模式図 左:基板に水平方向からの図, 右:基板の上からの図

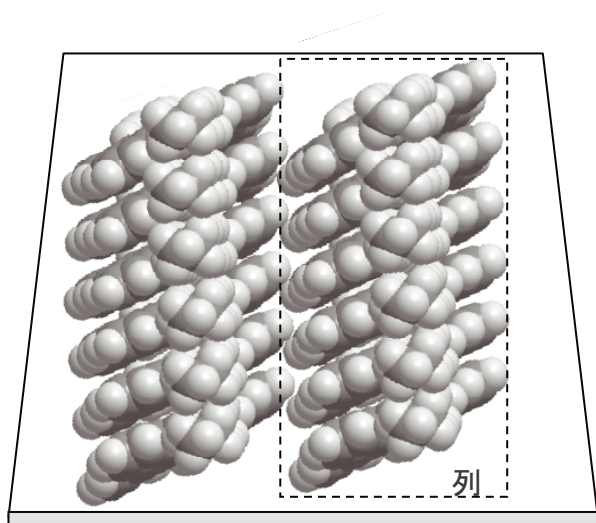
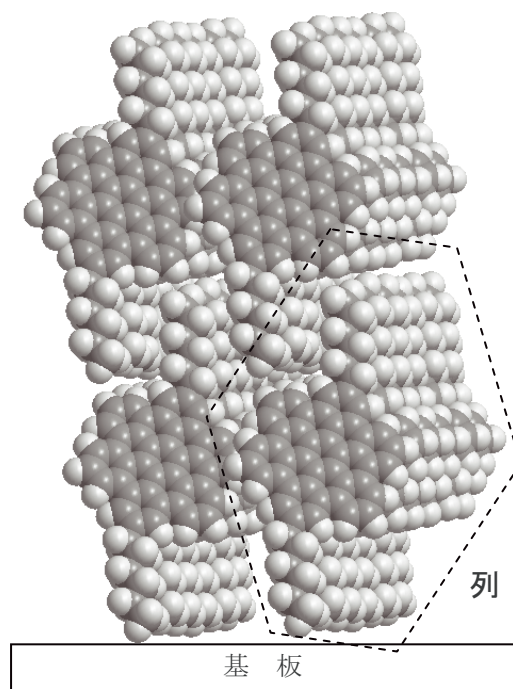
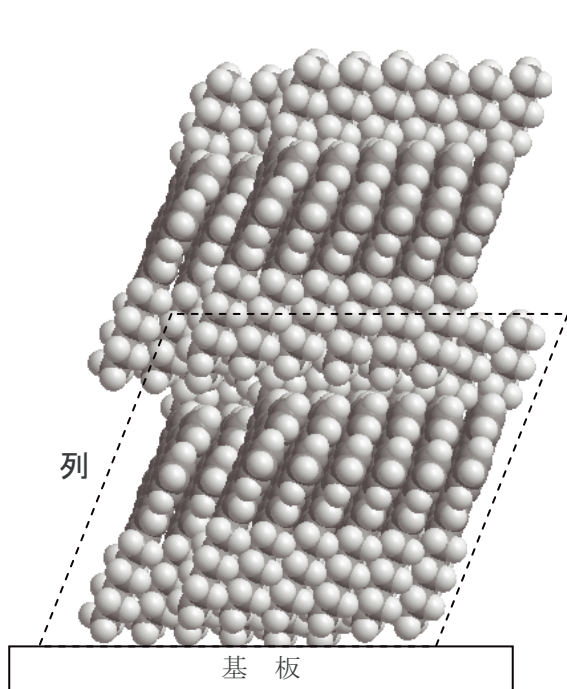


図5 2H-HBC 蒸着膜の分子配列模式図

- 右上:基板に水平, HBC 骨格に水平
- 左上:基板に水平, HBC 骨格に斜め
- 右下:基板の上方斜め, HBC 骨格に水平