

溶液系の有機デバイス作製技術検討

Preparation of Organic Devices by the Solution Process

上野 啓司^{1,2*}, 小野木 亮¹, 高橋 新², 森 朋彦³
Keiji Ueno^{1,2}, Ryo Onoki¹, Arata Takahashi², Tomohiko Mori³

¹ 埼玉大学 大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

² 埼玉大学 理学部 基礎化学科

Department of Chemistry, Saitama University

³ 株式会社 豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

Abstract

A thin film of 2, 5, 11, 14-tetradodecylhexabenzocoronene (HBC4D) was fabricated by the horizontal lifting transfer of its Langmuir film onto a hydrophobic substrate surface, and characterized by UV-vis optical absorption spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy. A field effect transistor (FET) of HBC4D was also fabricated by the wet process, and its performances were compared with HBC4D-FET fabricated by the vacuum deposition. Highly-ordered growth of the HBC4D thin film was achieved by the wet process, but its FET performances were worse than those of the vacuum-deposited FET.

Key Words: benzocoronene, organic device, organic field effect transistor, wet process

1. はじめに

近年、シリコンのような無機半導体では実現が難しい機能性を有する新奇素子開発を目的として、有機半導体の研究が盛んに行われている。有機半導体を用いることによって、それ自身が柔軟性を持ち、しかも作製が容易かつ安価であるような素子の開発が期待されている。また有機半導体素子の中で、有機半導体をチャンネル層として用いた電界効果トランジスタ (FET) では、アモルファスシリコン FET 並の動作特性も報告されており、現在多くの研究が進められている。

有機 FET のチャンネル層となる有機半導体薄膜は、特に有機低分子を用いる場合には真空蒸着法で形成されることが多い。しかし、有機半導体素子の実用化を目指す上では、真空を必要としないもっと簡便な成膜プロセス、例えば溶液の塗布、あるいは印刷技術によって薄膜が形成できることが望ましい [1]。本研究では、(株) 豊田中央研究所で合成された有機半導体 2, 5, 11, 14 テトラドシルヘキサベンゾコロンネン (HBC4D) の薄膜を溶液から形成し [2,3]、薄膜構造の評価を行うとともに、実際に FET を作製して動作特性の測定を行った。

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5
電話 : 048-858-3388 FAX : 048-858-3388
Email : kei@chem.saitama-u.ac.jp

2. 実験の内容

Fig. 1 に、HBC4D の分子構造を示す。この分子の単結晶では、中心の HBC 部位が重なり合った 1 次元カラムが形成され[4]、そのカラム内でのキャリア移動度が高いことが知られている[5]。官能基のない HBC 分子は溶媒に溶けにくい、今回実験に用いた誘導体は、2, 5, 11, 14 位にドデシル基が結合しており、クロロホルムなどに可溶である。

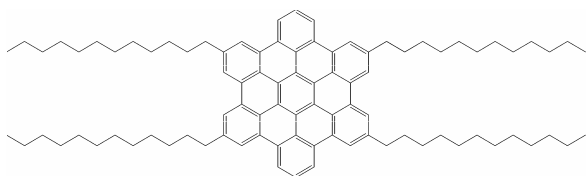


Fig. 1 HBC4D の分子構造

実験では、熱酸化皮膜のついた Si 基板あるいは石英ガラス基板上に、HBC4D の水面上単分子膜を水平付着法により転写、積層した。まず基板表面に酸素雰囲気下で紫外線を照射してオゾン洗浄し、親水性にした。次に基板とオクタデシルトリメトキシラン (OTMS) をテフロン容器中に密閉し、100°C で 1 時間加熱した。これにより基板表面に OTMS の自己組織化単分子膜が形成され、疎水性表面が得られた。

HBC4D 水面上単分子膜は、そのクロロホルム溶液 (3×10^{-5} M) を Langmuir-Brodgett (LB) 膜作製用トラフに満たした Milli-Q 水 (20°C) 上に展開し、表面圧を制御しながらバリアで圧縮し形成した。この水面上 HBC4D 単分子膜に、先ほどの基板表面を平行に押しつけて転写し、そのまま放置して乾燥させた[6]。この付着/乾燥を繰り返して、任意の層数の HBC4D 薄膜を形成した。薄膜の構造評価は、紫外可視吸収スペクトル、X 線回折 (XRD) および原子間力顕微鏡 (AFM) 測定により行った。

HBC4D-FET は、導電性 Si 基板とその熱酸化膜 (厚さ 300 nm) をゲート電極およびゲート誘電体とし、その上に HBC4D 薄膜を転写し、さらにシャドウマスクを通してソース/ドレイン金電極を蒸着してトップコンタクト型のものを作製した。また真空蒸着で成長した HBC4D 薄膜についても FET を作製し、動作特性を比較した。

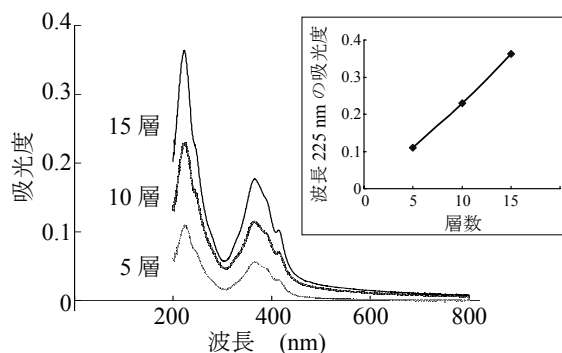


Fig. 2 HBC4D 薄膜の紫外可視吸収スペクトル

3. 実験結果

Fig. 2 に、水平付着 HBC4D 薄膜の紫外可視吸収スペクトルの、積層数に対する変化を示す。挿入図に示すように、波長 225 nm の主ピークの吸光度が積層数に対し比例して増加していることから、HBC4D 水面上単分子膜が一定の転写率で基板表面へ付着し積層していることが分かる。

次に、表面を OTMS 疎水化処理した熱酸化 Si 基板上に 20 層積層した HBC4D 薄膜 (圧縮時の表面圧 24.3 mNm^{-1}) の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。積層直後の薄膜 (a) では $2\theta = 2.28^\circ$ にピークが見られ、層間隔 3.87 nm で薄膜が積層していることが分かる。この間隔は、HBC4D 分子が側鎖のうち 2 本を基板表面に立て、少し斜めになって積層していることを示唆している。この薄膜を真空下で 160°C、1 時間アニールすると、(b) に示すようにピークが鋭くなり、高次の回折ピークも明瞭になることから、積層方向の秩序性がアニールによって向上しているこ

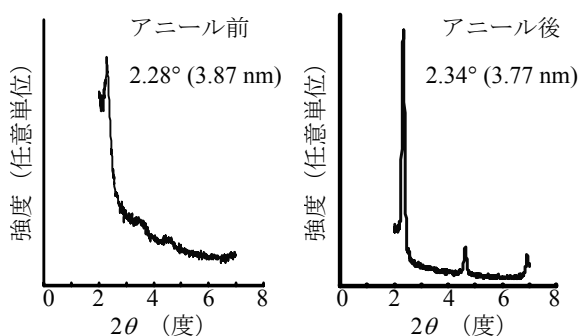


Fig. 3 HBC4D 薄膜の XRD パターンの真空アニールによる変化

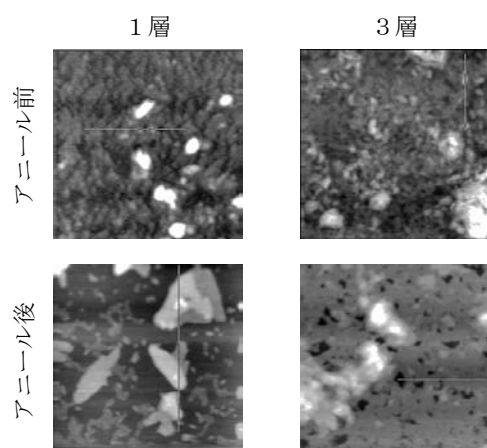


Fig. 4 HBC4D 薄膜の表面形態 AFM 像 (走査範囲 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$)

とが分かる。またピーク位置が高角度側にシフトしていることから、高秩序化の際に分子の傾斜が増し、積層間隔が減少することも示されている。

Fig. 4 は、1層および3層転写した HBC4D 薄膜の表面形態を、アニール（真空中 160°C 、1時間）前後で観察した AFM 像である。どちらの試料でも、アニール前は細かなドメインが表面に密集したような形状で平坦な部分が少ないが、アニールするとドメインが融合し、平坦な表面を持つようになる。アニール後の1層転写膜は表面被覆率が低く、連続した薄膜が得られていないが、アニール後の3層転写膜では膜内に欠陥が見られるものの、この範囲では連続した膜が得られていることがわかる。

Fig. 5 は、比較のため作製した HBC4D 真空蒸着膜（成長時の基板温度室温、膜厚約 100 nm ）の XRD パターンおよび薄膜表面 AFM 像である。AFM 像に見られるように、真空蒸着膜は微小な粒状ドメインが集合した形態であり、XRD ピークもブロードである。このことから、HBC4D 薄膜の結晶性は、水平付着膜を真空アニールした試料の方が高いと考えられる。ただし、真空蒸着膜の方が膜内に大きな欠陥が少なく、粒状ドメインが緻密に連続している、ということに注意が必要である。

実際にこれらの薄膜について FET を作製し、動作特性を測定した結果を次に示す。作製したトップコ

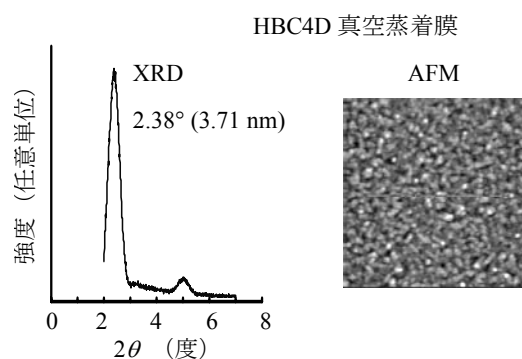


Fig. 5 HBC4D 真空蒸着膜の XRD パターン および表面 AFM 像 ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$)

ンタクト型 FET のゲート長は 0.1 mm 、ゲート幅は 1 mm である。今回水平付着法で作製した薄膜では、真空アニールしたものではドレイン電流がほとんど流れず、FET 動作が得られなかった。XRD や AFM 測定から分かるように、真空アニールによって HBC4D 分子が表面拡散し、秩序性を持って凝集することで、膜の平坦性、結晶性及局所的な連続性は改善される。しかし一方で薄膜内に大きな欠陥もできてしまい、ソース/ドレイン電極間の薄膜の連続性が大きく失われてしまったため、電気伝導が得られなかったと考えられる。Fig. 6 に、アニールしていない水平付着膜（圧縮時表面圧 14.2 mNm^{-1} 、9層転写）および真空蒸着膜を用いて作製した FET の出力特性を示す。どちらの試料とも、正孔注入領域でのみ動作する p 型の特性を示した。真空蒸着膜では飽和領域が見られる良好な出力特性が得られたが、水平付着膜では飽和領域が見られず、オン電流も非常に低い値であった。測定結果から得られた移動度は、水平付着膜では $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、真空蒸着膜では $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、であった。水平付着膜で動作特性が低い原因としては、薄膜の連続性が悪いことや、残留溶媒が悪影響をもたらしていることなどが考えられる。真空蒸着膜は、配向性は真空アニール膜より低くドメインサイズも小さいものの、各ドメインが密に接して連続しているため、キャリア移動に対する障壁が小さくなっていると考えられる。

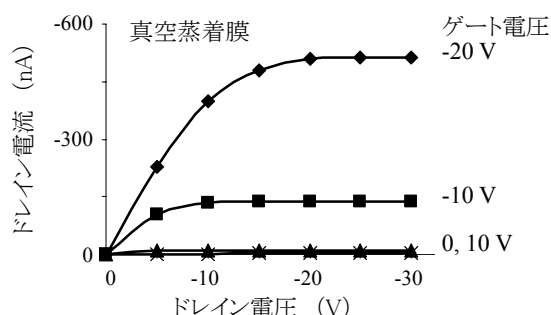
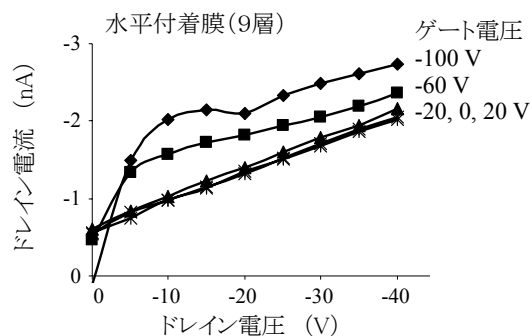


Fig. 6 HBC4D 水平付着膜および真空蒸着膜を用いて作製した FET の出力特性

4. まとめと今後の展望

本研究では良質な HBC4D 薄膜を溶液法によって形成することを試み、水面上単分子膜の水平付着法と真空下での熱アニールによって、表面が平坦で高配向な薄膜が得られることを見いだした。しかし、実際に作製した FET では、膜の結晶性では劣る真空蒸着膜の方が高い動作特性を示した。アニールした水平付着膜では、大きなスケールでの薄膜の連続性が劣っているために電気伝導特性が劣化している、と考えられる。今後はより大面積にわたって連続し、欠陥の少ない高配向薄膜を溶液法によって作製するための手法を開発していきたい。

【謝辞】

本研究を進めるにあたり、大学院理工学研究科の中原弘雄教授には、LB 膜作製装置をお貸しいただくなど、大変お世話になりました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, and K. Müllen: "A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-*peri*-hexabenzocoronene" *Adv. Mater.* **17**, pp.684- 689 (2005).
- [2] T. Mori, H. Takeuchi, and H. Fujikawa: "Field-effect transistors based on a polycyclic aromatic hydrocarbon core as a two-dimensional conductor" *J. Appl. Phys.* **97**, pp.066102 (2005).
- [3] B. W. Laursen, K. Nørgaard, N. Reitzel, J. B. Simonsen, C. B. Nielsen, J. Als-Nielsen, T. Bjørnholm, T. I. Sølling, M. M. Nielsen, O. Bunk, K. Kjaer, N. Tchegotareva, M. D. Watson, K. Müllen, and J. Piris: "Macroscopic Alignment of Graphene Stacks by Langmuir–Blodgett Deposition of Amphiphilic Hexabenzocoronenes" *Langmuir* **20**, pp.4139-4146 (2004).
- [4] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, and K. Müllen: "Big Is Beautiful—"Aromaticity" Revisited from the Viewpoint of Macromolecular and Supramolecular Benzene Chemistry" *Chem. Rev.* **101**, pp.1267-1300 (2004).
- [5] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, and R. H. Friend: "Meso-Epitaxial Solution- Growth of Self-Organizing Discotic Liquid-Crystalline Semiconductors" *Adv. Mater.* **15**, pp.495-499 (2003).
- [6] 福田清成、加藤貞二、中原弘雄、柴崎芳夫: "超薄分子組織膜の科学 -単分子膜から LB 膜へ-" 講談社、(1993).