

2009年3月

有機薄膜トランジスタの新展開に向けた基礎研究：
薄膜内部の観測手法確立と分子修飾による高機能化

物質系専攻 076151 山内 文夫

指導教員：川合 眞紀（教授）

キーワード：有機薄膜トランジスタ、ペンタセン、ペンタセン誘導体、
電子状態、水蒸気感受性

【序論】

有機分子デバイスは、軽さや柔軟性といった利点を持ち、かつ比較的安価に大面積化できる可能性があることから、有機液晶ディスプレイ、EL素子、センサーなどですでに利用が始まっている。また現在も、フレキシブルディスプレイなど無機材料では実現が困難な新規デバイスの開発に向けた研究が進められている。今後更なる発展を期すには、様々な電子回路を有機材料で構築する必要があり、そのためには有機薄膜トランジスタの実現が不可欠である。さらに、既存の無機デバイスを置き換えるのではなく、有機材料であることを活用した新たな動作原理の探求や新機能の開発が重要である。そこで本研究では、有機薄膜トランジスタの今後のさらなる発展に向け、次の2つの点に注目して研究を進めた。

まず、これまで深く議論されることの無かった動作中の電子状態変化の解明を目指した。MOS型の無機トランジスタの動作原理は、ゲート電圧の印加に対応したバンドベンディングによって説明される。一方、有機トランジスタでも同様のバンドベンディングによる動作の理解がなされるが、分子間の結びつきが弱いなど無機物とは異なる部分が多い。そのため、ゲート電圧印加時の電子状態を正しく理解するためには慎重な議論が必要であると思われる。有機薄膜トランジスタの動作時の状態を正しく理解することができれば、トランジスタ性能の向上に役立ち、多層膜からなる高度な有機デバイス作製などにも貢献できると考えられる。本研究では、ゲート電圧印加時の電子状態を理解するため、蛍光収量X線吸収分光による直接観測を試みた。

また、有機分子材料には官能基を直接付加することが可能であり、従来の無機デバイスにはない機能を容易に付加することが可能である。そのため、実際に官能基付加により特性向上が有効であることを示すことを目的とした。有機薄膜トランジスタの中で、ペンタセンを用いたトランジスタは移動度が高く実用化に近いとされており、官能基を付加したペンタセン誘導体についても多く報告されている。本研究では、極性のある特徴的な官能基（NH基）を持つペンタセン誘導体である6,13-ジヒドロジアザペンタセン（図1）を合成し、その薄膜トランジスタの特性を調査した。ペンタセンとヒドロアザペンタセンの薄膜トランジスタの電気特性の比較から、ヒドロアザペンタセン薄膜トランジスタは、水蒸気に対して電気特性が非常に敏感に変化することを見出した。そこで、この現象の解明に向けた実験を行い、ペンタセン及びペンタセン誘導体の薄膜トランジスタの水蒸気感受性について共通点と相違点について考察を行った。

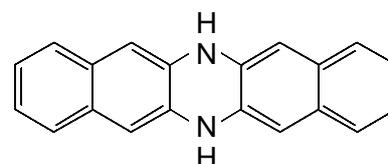


図1. 6,13-ジヒドロジアザペンタセン

【実験方法】

本研究では有機物材料として、ペンタセン(Aldrich Chem.社製)と、Miaoらの報告¹⁾に従い当研究室で合成した 6,13-ジヒドロジアザペンタセンを用いた。試料は以下の手順で作製した。SiO₂/Si 基板(Boronドーブ、抵抗率 1~10 Ω cm、酸化膜厚 0.5 μ m)上に真空蒸着により有機薄膜 40 nm を作製した。蒸着は、基板温度 40°C、真空度約 10⁻⁹ Torr、蒸着速度 0.002~0.005 nm/sで行った。電極は、メタルマスクを用いAuを真空蒸着することにより作製した。このときの真空度は約 10⁻⁶ Torrであった。電極の蒸着時は基板を水冷し、有機薄膜への熱の影響を軽減した。

薄膜は、X線回折 (XRD) 測定、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定及びX線吸収分光 (XAS) 測定を用いて、その結晶性、表面形状及び分子状態を評価した。ゲート電圧印加時の電子状態観測では、蛍光収量X線吸収分光測定を行った。電流電圧(I-V)特性は、室温で真空セル内 (真空度 <10⁻³ Pa) で測定した。また、真空容器内にガス導入系より気体を導入し、乾燥窒素(dry N₂)、水蒸気含有窒素(wet N₂)、水蒸気雰囲気下でのI-V特性の測定も行った。有機分子と水分子の相互作用については、吸着等温線測定、昇温脱離法 (TPD)、及び赤外分光 (IR) 測定を用いた。

【結果と考察】

XRD 測定と AFM 測定から、ペンタセン薄膜とヒドロアザペンタセン薄膜は同様の薄膜構造をとるものの、ヒドロアザペンタセン薄膜は結晶性が劣り、グレインサイズは小さいことが確認された。一方、X 線吸収には偏光依存性が観測され、ペンタセン及びヒドロアザペンタセン薄膜はともに十分な配向性を持っていることが確認できた。

トランジスタの動作時の電子状態観測のため、蛍光収量XAS法を用いてペンタセン薄膜トランジスタのゲート電圧の有無によるC K-edgeのスペクトルの変化を測定した。この結果、ゲート電圧 0 Vと-90 Vのスペクトルに差が確認された (図 2)。この差は、π* (conduction band) への励起である 283 eVより高いエネルギーで見られる。そのため、導電性高分子材料で確認されているバンドギャップ内の新たなエネルギー準位²⁾によるものではなく、バンドベンディングによるものではないかと考えられる。

一方、真空下でI-V特性を測定した結果、ペンタセン及びヒドロアザペンタセン薄膜はいずれも p型トランジスタとして働くことが確認された。そのトランジスタ特性の結果を表 1 に示す。これらの試料の湿度感受性を調べたのが図 3 である。wet N₂導入時のI-V特性測定では、dry N₂(RH=0 %)に対し、相対湿度の増加に伴い電気特性が落ちていく様子が確認できる。このとき、ペンタセン薄膜トランジスタの湿度感受性は過去の研究³⁾を再現したものと考えられるが、ヒドロアザペンタセン薄膜トランジスタでは湿度の増加に伴い著しく減少していることが見てとれる。

ペンタセン薄膜トランジスタの湿度感受性については、要因として薄膜粒界における水分子によるキャリアのトラップや双極子モーメントによる電場の減衰が提案されている³⁾。しかし、ヒドロアザペンタセン薄膜トランジスタでは、ペンタセンに比べ大きな特性減少が確認されているため、これら 2つに加え他の要因も存在すると考えられる。そこで、真空及び大気中でXRD測定を行い、結晶性の変化の有無を調査した。その結果、結晶性には変化がないことが確認でき、このことから、水分子の影響は結晶内部ではなく粒界などで作用していることが示唆された。そこで、水蒸気感受性に関する粒界での要因として、ヒドロアザペンタセン薄膜はペンタセン薄膜に比べ、グレインサイズが小さいためグレイン境界に存在する水分子の数が多いこと、また、NH基と水分

子の相互作用によりグレイン境界に水分子が存在しやすいことを考え、検証を行った。NH基と水分子の相互作用に関しては、吸着等温線測定及び昇温脱離法によりヒドロアザペンタセンはペンタセンに比べ水分子との相互作用が強いことが確認できた。以上のことから、極性のあるNH基の付加により、ヒドロアザペンタセン薄膜トランジスタはペンタセン薄膜トランジスタに比べ水蒸気に対して高感度であったと結論づけられる。このように分子に特徴的な官能基を付加することにより、高度な機能を有する薄膜トランジスタを作成することが可能であると考えられる。

表 1. 有機薄膜トランジスタの特性の比較

	ヒドロアザペンタセン	ペンタセン
移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	4.5×10^{-5}	5.2×10^{-2}
閾値電圧 (V)	-20	-7.6
オンオフ比	430	1.1×10^2

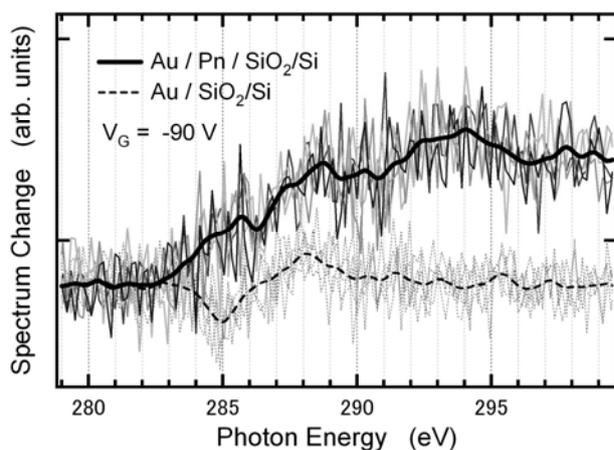


図 2. ゲート電圧印加によるスペクトル差

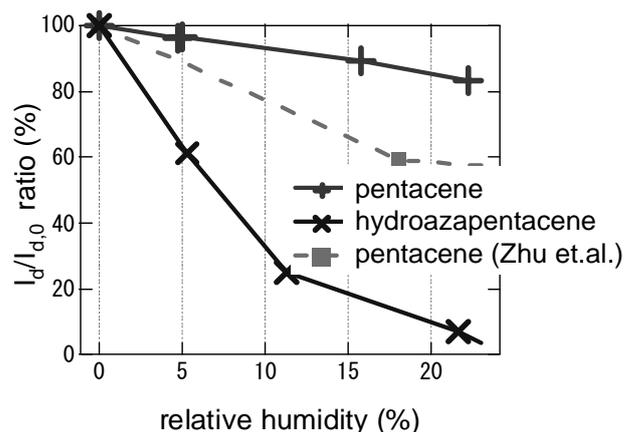


図 3. wet N₂ 導入による電流減少

- 1) Q. Miao, T-Q. Nguyen, T. Someya, G.B. Blanchet, C. Nuckolls, *J.Am. Chem.Soc.* **125**, 10284 (2003)
- 2) P.J. Brown, H. Sirringhaus, M. Harrison, M. Shkunov, R.H. Friend, *Phys.Rev. B*, **63**, 125204 (2001)
- 3) Z-T. Zhu, J.T. Mason, R. Dieckmann, G.G. Malliaras, *Appl.Phys.Lett.* **81**, 4643 (2002)

【論文・学会発表】

1. ボトムアップ若手の会 第2回研究会「ペンタセン誘導体薄膜トランジスタの湿度感受性」
2. 2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会「ペンタセン誘導体薄膜トランジスタの湿度感受性」
3. ナノリンク分子の電気伝導 第4回領域ミーティング「有機薄膜トランジスタ内の電界効果の解明に向けた電子状態観測」
4. 2008年秋季 第69回応用物理学会学術講演会「有機薄膜トランジスタのガス雰囲気下での電流特性変化」