

有機半導体の低次元構造における電気物性の研究

物質系専攻 66152 森下 英郎

指導教員：伊藤耕三（教授）

キーワード：有機半導体、導電性高分子、有機薄膜トランジスタ、ナノワイヤ

【背景・目的】

有機分子を用いたエレクトロニクス研究には、分子を薄膜として扱う分野と個々の分子レベルで扱う分野がある。前者の研究例として有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機 EL、太陽電池などが挙げられ、後者の例としては分子ワイヤ、分子ダイオード、分子スイッチ、分子メモリなどの単一分子素子が挙げられる。

有機薄膜トランジスタの分野では移動度が最も高いペンタセン(図 1)とその誘導体が注目を集めている。共有結合による結晶構造が基本となる無機半導体材料とは異なり、有機薄膜トランジスタで用いられる材料は、分子間力などの弱い相互作用によって薄膜構造が形成されるため、無機材料と比較すると一般的に移動度が小さい。しかし、ペンタセンの有機薄膜トランジスタはここ数年の間に特性が大きく改善され、その移動度はアモルファスシリコンの移動度に迫る $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る値が報告されている^[1]。

一方で単一分子素子の分野では半導体の微細加工技術の向上に相まって、従来のトップダウン型の微細化とは構築方法が 180° 異なるボトムアップ型の集積回路も想定されている。その際に必要不可欠となる金属的な電気伝導を有する配線材料として、1次元構造を持つ分子ワイヤの研究が進められてきた。分子ワイヤの候補の一つとして導電性高分子が挙げられているが、当初の期待とは裏腹に安定的に金属的な導電性を示す材料はまだ見つかっていない。

これらの背景を踏まえ本研究では有機半導体の低次元構造に着目し、2次元薄膜としてのペンタセン TFT 特性と1次元分子ワイヤとしての狭バンドギャップを有する導電性高分子の電気物性測定を行った。ペンタセン有機薄膜トランジスタにおいては基板との界面の表面改質により電子状態を変化させ、一般的に得られにくい n 型電導を目指したトランジスタ特性の変更を試みた。一方の狭バンドギャップポリマーにおいては、水溶性狭バンドギャップポリマー(WSNBP)の導電機構の解明を目的として膜状態及び単分子ナノワイヤの導電率測定を試みた。

【実験】

試料として、市販のペンタセンと関西大&HRC (High Research Center)より提供していただいた水溶性狭バンドギャップポリマー(WSNBP)を用いた。いずれの試料においても電気物性の測定は(株)日立製作所基礎研究所との共同研究で作製した微細電極を用いた。

(1)ペンタセン

n 型 TFT 発現のためには電極からの効率的な電子注入とチャネルが形成される絶縁膜-試料界面に電子を蓄積することが重要であると考えた。そのため、電子供与性の高いアミン系のシランカップリング剤でゲート絶縁膜である SiO_2 の表面処理を行った電極基板を用いてペンタセンの TET 特性を測定した。シランカップリング剤としては、aminopropyltriethoxysilane (APS)及び *p*-aminophenyltrimethoxysilane (APhS) (図 2)を用いた。電極上の不純物を除去するために、シランカップリング処理を行う前にアセトン及びピラニア溶液で超音波洗浄を施して親水処理を施した。シランカップリング剤 (APS と APhS) は、それぞれ数 mM のエタノール溶液にして、基板を溶液に浸すことにより表面処理を行った。シランカップリング処理はグローブボックス内で行い、大気中の水分が反応に影響しない条件で処理を行った。電極基板はフォトリソグラフィを用いてレジストパターンニングした後、リフトオフにより作製した電極基板を用いた。ペンタセンは超高真空下にて蒸着し、FET 測定は窒素雰囲気下で行った。

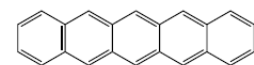


図 1. ペンタセンの分子構造

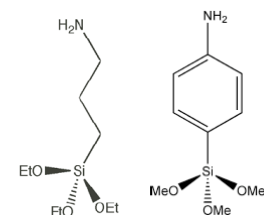


図 2. APS(左)及び APhS(右)の分子構造

(2)水溶性狭バンドギャップポリマー

試料として用いた水溶性狭バンドギャップポリマー(WSNBP)は側鎖に σ -benzosulfonic acid を有するセルフドープ構造の導電性高分子である(図 3)。通常の導電性高分子は未ドープ状態で 1.0 eV 以上のバンドギャップを持つが、WSNBP のバンドギャップは光学測定の結果よりその値が 0.19 eV 以下であることが Aota らによって示されている^[2]。セルフドープ構造のためドーピング状態によらず導電率が安定である。今回、光学的な狭バンドギャップ特性が電気物性にどのように反映されるかという観点から導電率の温度依存性を調べた。ナノスケールでの導電率測定を行うため、フォトリソグラフィ及び AFM リソグラフィを併用して作製した 100 nm の電極間隔を持つ 4 端子微細電極を用いて、真空下、Ar 雰囲気下、及び、大気下で測定を行った。分子ナノワイヤの構造形成には分子コーミング法を用いた。すなわち、0.01 wt% の試料水溶液を基板上に滴下して、0.1 μ l/s で吸い上げて行った。WSNBP は室温で黒色粉末の試料を水溶液にし、電極上にキャスト後十分に乾燥して真空条件下で室温から 100 K までの温度領域で導電率測定を行った。

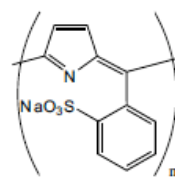


図 3. WSNBP の分子構造

【結果と考察】

(1)ペンタセンの FET 特性測定

2 つのシランカップリング剤(APS と APhS)による表面処理により、接触角は APS と APhS でそれぞれ 35° と 60° となった。親水処理直後の接触角と比べて接触角は共に増大しているが、ベンゼン環の存在によりアミンの電子密度が低下するために APhS では電子供与性が低減し、疎水的になっていることがわかる。FET 測定を行った結果、n 型の FET 特性はいずれの基板でも観察されなかったが、APS の処理による電極基板では電界効果移動度が大きく低下して、また、閾値電圧が負の方向に移動した。一方で、APhS の処理による電極基板では移動度の低下は観察されなかった(図 4、表 1)。

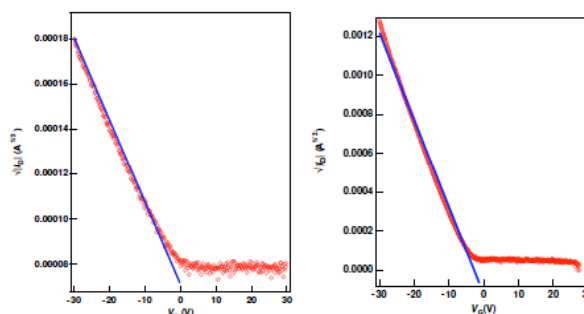


図 4. APS(左)及び APhS(右)の FET 特性測定結果

APS は高い電子供与性を持つが、溶液中では、水素結合により分子間相互作用が強くなる結果、SiO₂表面への吸着が阻害され、最適な条件下でも表面被覆率が最大で 88%程度にとどまる。一方、APhS では容易にシランカップリング処理が進行し、良好な単分子膜が形成されることが報告されている^[3]。この結果は基板の AFM 観察でも確認された。さらに、ペンタセン薄膜を AFM で観察した結果、両者による移動度の差は、ペンタセン薄膜の結晶粒の大きさと相関していることがわかった。基板表面の平坦性によりペンタセンの結晶粒の成長が促された APhS において移動度に寄与したものと考えられる。両者の表面におけるペンタセンの表面拡散の速度の差も寄与していると予想される。

一方の閾値電圧については単分子膜のアミンが存在することにより、分子の分極構造が電圧を印加しない状態でバンドのベンディングが起こり、電子が界面に集められていることから p 型トランジスタとして駆動するためにより大きな電圧が必要となり、両者でノーマリーオフ型の FET 特性が観察されたと考えるのが妥当である。

表 1. APS 及び APhS の接触角と FET 特性

シランカップリング剤	APS	APhS
接触角	35°	60°
移動度 (cm ² /Vs)	0.0069	0.33
閾値電圧 (V)	0.37	-4.4

(2)水溶性狭バンドギャップポリマーの直流導電率測定

室温から 100 K までの温度領域で導電率測定を行ったところ、直流導電率の活性化エネルギーとして 0.22 eV が得られた。この値は光学測定から得られた 0.19 eV というバンドギャップと比較すると大きい値であるが、XRD の結果により WSNBP の結晶性が乏しいことがその原因であることが示唆された。キャスト膜での測定結果は鎖内伝導よりも鎖間伝導が律

速になっているものと考えられ、単分子での電気伝導を観察するため、分子コーミング法を用いて一次元構造を電極上でとらえることを試みた。微細電極上の WSNBP ナノワイヤの AFM 像を図 5 に、導電率測定を行った結果を図 6 に示す。電極とナノワイヤとの接触抵抗を含む 2 端子測定ではあるが、測定結果は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、半導体として妥当な値を示

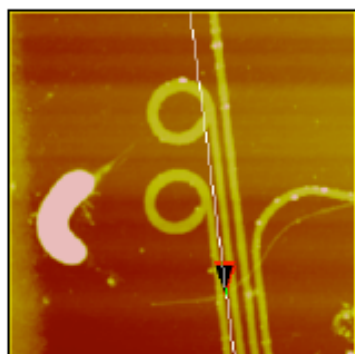


図 5. WSNBP ナノワイヤの AFM 像

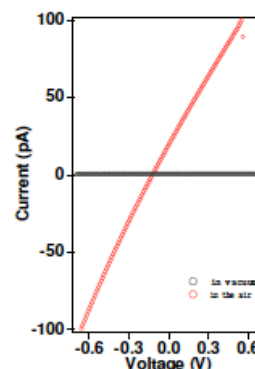


図 6. WSNBP ナノワイヤの大気中における導電率測定結果

した。ところが、これは真空下ではなく大気中で得られた結果であるため、改めてキャスト膜にて空気中の H_2O の影響を調べた(図 7)。キャスト膜を真空下、Ar 下、及び、大気下にて測定したところ、電気伝導に雰囲気が大きく影響していることが明らかになった。すなわち、自己ドープ構造に基づく導電性高分子である水溶性狭バンドギャップポリマーはそのドープ構造に由来して導電率が湿度依存性を持ち、電気特性が周囲の湿度環境に大きく影響されることがわかった。また H_2O が存在しない条件下では導電率が大きく低下することから、水溶性狭バンドギャップポリマーのキャリアは、周囲の環境に H_2O が存在によって解離していることが示唆される。

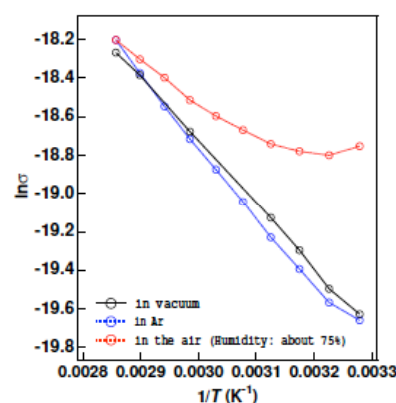


図 7. WSNBP キャスト膜の真空下、Ar 下、及び、大気下における導電率の温度測定結果

【総括】

ペンタセン有機薄膜トランジスタの特性制御の指針を得ることを目的として、絶縁膜-試料界面をアミン系のシランカップリング剤で表面処理を行った電極基板において、ペンタセンの FET 特性の変化を観察した。その結果、電子状態が変化して、APhS および APS 処理した電極基板で閾値電圧が負の方向に移動することがわかった。

一方、水溶性狭バンドギャップポリマーのナノワイヤを分子コーミング法にて生成し、微細電極上による導電率測定を行い、直流電気伝導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。水溶性狭バンドギャップポリマーは測定雰囲気が大きく影響を受け、大気中の H_2O が電気伝導に寄与していることが示唆される。

【参考文献】

- [1] Lin, Y.-Y., et al., *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.* **18**, 606 (1997)
- [2] 網内雄太、青田浩幸、松本昭：高分子討論会予稿集、**55**、2N03 (2006)
- [3] M. P. Srinivasan, et al. *Langmuir* **20**, 2309 (2004)

【学会発表】

1. 森下英郎、青田浩幸、中村裕介、網内雄太、松本昭、橋詰富博、伊藤耕三：「水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定」、2007 年第 56 回高分子学会年次大会 (2007 年 5 月、京都大学)。
2. 森下英郎、青田浩幸、中村裕介、網内雄太、松本昭、橋詰富博、伊藤耕三：「水溶性狭バンドギャップポリマーの電気物性測定」、2007 年第 56 回高分子討論会 (2007 年 9 月、名古屋工業大学)。
3. H. Morishita, H. Aota, Y. Nakamura, Y. Amiuchi, A. Matsumoto, K. Ito, S. Heike and T. Hashizume, "The conductivity measurement of Water-Soluble Narrow-Bandgap polymer." ICSPM15 (December 2007 Atagawa, Shizuoka, Japan).