

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245046

研究課題名（和文）ポリジアセチレン固相重合薄膜による高移動度 FET の創製

研究課題名（英文）High performance organic field effect transistors
using polydiacetylene solid-state polymerized films

研究代表者 安達 千波矢（ADACHI CHIHAYA）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30283245

研究成果の概要（和文）：

ポリジアセチレンは、固相重合によって高度に発達した主鎖共役系を形成できることから、高速移動度が期待される。本研究では、紫外線、熱、電子線等の様々な重合条件について検討を行い、モノマー薄膜の SEM 観察時にジアセチレンモノマーが均一に重合する様子から、電子線照射による重合法の有用性を見出した。電子線照射では、均一にモノマーの重合が起き、FET 特性も優れた性能を示し、最大ホール移動度が $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する高い値が得られた。光重合では重合度が不均一であるのに対して、電子線照射では均一に重合反応が進行することがわかり、今後の実用化展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：

The highest carrier mobility of polydiacetylene (PDA) thin films in field-effect transistors has been limited to less than $0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, although the main chain conduction should show higher carrier mobility potentially. We revealed that the cause of the low carrier mobility is due to the presence of local upheaval regions generated by the volume change through the polymerization process of diacetylene monomers. In order to suppress the occurrence of the upheaval regions, we found that electron beam (EB) irradiation is effective, resulted in the highest carrier mobility of $\mu_{\text{max}} = 3.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	24,900,000	7,470,000	35,205,000
2009 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	31,100,000	9,330,000	43,265,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：①有機 FET ②ポリジアセチレン ③移動度 ④固相重合 ⑤LB 膜

1. 研究開始当初の背景

ユビキタス社会を実現するためには、軽量かつフレキシブルな電子デバイスが求められている。特に有機材料が有する軽量・柔軟性に注目した有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistor : OFET) に関する研究開発が近年活発に行われている。しかしながら、有機半導体の移動度は無機半導体に比べて低い値に留まっており、新材料の開発が期待されている。なかでも、 π 共役系が発達したポリジアセチレンは主鎖伝導を介したキャリア移動を示し、理論的な推定では、 $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{[1]}$ の高移動度が予想され、その実用化に期待が寄せられている。

そこで、本研究では、3次元構造が完全に制御されたポリジアセチレン重合体を有機FETの活性材料に用い、高速電荷移動度の発現を目標とした。ポリジアセチレンは3次元配列したジアセチレンモノマーを固相で光重合することによって高分子単結晶を得ることが可能であり、 π 共役系分子集合体としては、究極の移動度の発現が期待できる。特に各種薄膜製膜手法で配向制御したジアセチレンモノマーを重合させることができれば、薄膜デバイス化への展開も可能である。本研究では、配向制御の鍵となる基板と有機活性層との界面制御により配向に適した適切な製膜条件を見出し、ジアセチレンモノマーの配向膜の形成を研究の第一目標とした。特に大きな結晶ドメインの形成、最終的にはシングルドメインの形成を目指した。そして、最適なトランジスタ構造の構築を行い、 $>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高速移動度の発現を目指した。

予備実験において、FET ボトム基板上にジアセチレンモノマーである 10,12-pentacosadiynoic acid (PDA) を真空蒸着し、光

重合を行い、有機トランジスタの構築について検討した。光重合後では、移動度 $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する移動度が観測された。そして、基板の温度を制御し、PDA モノマーの蒸着を行ったところ、 $T=40^\circ\text{C}$ にて製膜を行った場合、 $6.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られた。一方、トップコンタクト型の電極配置にてFET特性を検討したところ、ボトムコンタクトと同様 $T=40^\circ\text{C}$ の場合に最も高い移動度が観測され、 $5.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで移動度の向上を図ることができた。さらに、基板のラビング処理によるジアセチレンモノマーの配向制御により、 $\sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、有機物としては比較的高い移動度が得られた (J. Nishide and C. Adachi et al., Adv. Mat. 18, 3120-3124 (2006))。このようにジアセチレン薄膜は、FET材料として大きな可能性を秘めていることが確認されている。

2. 研究の目的

アモルファスや多結晶凝集状態を基礎とする有機薄膜デバイスは、ファンデルワールス凝集体であるために、分子間の電荷移動速度には限界があり、一般に $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の低い移動度に留まっていた。しかしながら、近年、OFETに関する材料・デバイス開発が進み、結晶性の高いペンタセンやルブレンなどの低分子材料を用いることにより、 $>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度が報告されるようになってきた。このように低分子材料の凝集状態を制御することにより移動度の向上が実現されてきたが、実用電子デバイスの観点からは、低分子結晶性材料のデバイス化は、残念ながら多くの困難を伴う。一方、本提案のポリジアセチレン薄膜を用いれば、大面積かつフォトリソグラフィによるパターンニングも可能である。そして、ポリジアセチレンで

は主鎖方向へ高度に π 電子系が成長しているため、将来的には、 $\sim 100\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達する高速移動度も期待できる。この様な高い移動度を有機材料で実現するためには、従来の低分子ファンデルワールス集合体では限界があり、 π 共役系が規則正しく配列した高分子材料を用いた OFET によって初めてその実現が可能となる。

これまで、導電性高分子材料を用いた OFET は多くの報告例がある。しかしながら、立体構造規則性が高度に制御されたレジオレギュラー-ポリチオフェンにおいても移動は $\sim 0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度に留まっている。このことは、配向制御した凝集状態においても、結局は分子間のホッピングが電荷移動の律速過程になっていることを意味している。そこで、本研究では、導電性高分子材料の中でも特に3次元構造が完全に制御されたポリジアセチレンを OFET の活性材料に用い、高速電荷移動度の発現を目標とした。ポリジアセチレンは3次元立体配列を制御したジアセチレンモノマーを固相で光重合することによって高分子単結晶を得ることが可能であり、 π 共役系分子集合体としては、究極の移動度の発現が期待できる。特に真空蒸着法により配向制御したジアセチレンモノマーを成長させることができれば、薄膜デバイス化への展開も可能である。本研究では、基板の表面修飾により、配向に適した製膜条件を見出し、ジアセチレンモノマーの配向膜形成をまず研究の第一目標とした。特に大きな結晶ドメインの形成、最終的にはシングルドメインの形成を目指した。ジアセチレンモノマーとしてはこれまで多くの誘導体が知られており、置換基の適切な選択により、2次元単結晶薄膜の形成を目指した。そして、最適なトランジスター構造の構築を行い、 $>100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高速移動度の発現を目指した。固相重合に

よる高分子 π 共役系の形成は、ミクロな π 電子系が一次元に最も広がった状態であり、実デバイスとして究極の高速移動度が実現できる唯一の分子集合体である。この様なポリジアセチレンの OFET に関する研究開発は、国内外共に未着手の状態であり、薄膜デバイス化、電子物性の解明まで一貫した研究が期待されている。

3. 研究の方法

(薄膜凝集状態の制御—蒸着膜、LB膜、単結晶膜)

3種類の凝集状態(真空蒸着膜、LB膜、単結晶膜)について OFET の検討を行った。真空蒸着膜を用いる利点は、すべての製膜プロセスを真空下もしくは不活性ガス雰囲気で行うため、材料本来の電気的性質を高精度で把握することができる点である。LB膜は、単分子膜の形成を行うことが可能であり、単分子 FET の可能性について検討を行った。また、単結晶では、単結晶表面に FET 構造を作製することで、光重合時に問題となる表面クラックの問題を回避できると期待される。以下、それぞれのプロセスにおける実験計画について示す。

(蒸着薄膜による FET の作製と製膜条件の最適化)

ターゲット材料として、材料の入手が容易な点、両親媒性を有する点、モノマーの真空蒸着が可能な点から 10,12-pentacosadiynoic acid (PDA)を用いた。PDA は、これまでの研究から、光照射下において、固相重合することが知られている。Si/SiO₂基板を基材に、有機配向膜を形成するために、HMDS 処理などの化学表面修飾やプラズマ処理、ラビング処理などの物理的な表面修飾の両面から検討を行った。ラビング処理は、テ

フロンによる研磨を検討した。また、本研究では、両極性(ambipolar)FETの実現を念頭に、PMMA などによる高分子表面修飾材料についても検討を進めた。さらに、膜の凝集状態に大きな影響を与えると考えられる蒸着時の基板温度についても検討を行った。表面分析手法としては、SPM 観察、X 線回折を用いた。最終的な目標として、2次元単結晶配向膜の形成であり、それを目指して最適な製膜条件(基板の種類, 表面処理, 温度制御)と FET の性能向上を目指した。

(PDA 単結晶による検討)

真空蒸着膜は、工業的な応用を考慮した場合、最適な製膜手法であると考えられるが、基板や製膜条件の影響を強く受けるために、精密な製膜条件の最適化が必要とされる。本研究では、PDA の本質的な移動度を把握するため、完全に3次元凝集状態が制御されたPDA 単結晶を準備し、単結晶上にFET 構造を作製し、そのFET 特性を把握した。本研究では、ガスフロー型昇華精製や溶媒からの単結晶育成を試みた。さらに、ボトムFET 基板の上に、PDA 単結晶を気相法や溶液中から成長させることも有望な手法として考えられ、本研究において検討を進めた。

(LB 膜による PDA 2次元単結晶薄膜の形成)

PDA の両親媒性を利用することによって、LB 法による2次元単分子結晶膜の形成が可能である。水面上へのPDA 溶液の展開の後、圧縮によって、2次元結晶膜を得る手法である。水面上に展開した単分子膜を水面上で光重合することも検討した。重合時に発生するひずみ応力を水面へ逃がすことができ、大きな単結晶単分子膜を作製できる可能性がある。単分子FET の構築は、分子内伝導機構を

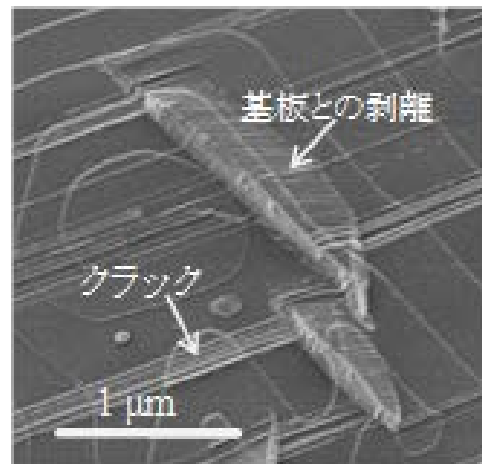


図1：真空蒸着法により形成したポリジアセチレン膜の表面状態

理解する基礎的な側面からも、モデル解析素子として期待される。さらに、将来の分子素子への展開も期待される。また、累積回数とFET 特性の相関を把握することによって、電荷蓄積層に関する重要な知見も得られると期待される。

4. 研究成果

本研究では、まず、ポリジアセチレン蒸着膜について検討を行った。成膜条件の最適化によって、移動度が $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度まで向上できるものの、それ以上の値を実現することは困難であることがわかった。このことは、ジアセチレンに紫外線を照射し固相重合によりポリマー化を行う過程において、少なからず体積変化によって、図1に示すように、膜に亀裂や膨脹による基板との剥離が発生してしまうためである。そこで、本研究では、ジアセチレンをLB 膜の状態でも重合し、体積変化の緩和を試みた。

ジアセチレンモノマーである 10,12-pentacadiynoic acid (10,12-PDA)の1mg/ml クロロホルム溶液 50 μl を水面上に展開してL 膜を形成した。その後、表面圧が25mN/m に達するまでバリアヤを押し込んだ後、UV 照射($\lambda_{\text{EX}} = 254\text{nm}$)で光重合させ、ポリジアセチレンのL 膜を垂直ディッピング法で $\text{SiO}_2/\text{n}^{++}\text{-Si}$ 基板

(SiO₂ 300 nm) 上に LB 膜を累積した 10,12-PDA は Y 膜として積層される性質を持つ。そこで、SiO₂ 酸化膜つき基板を疎水化処理した基板を用意し、L 膜を張った水面上から下へ基板を押し込み、一層目を積層させ 2 層目は引き上げながら積層させた。これを複数回繰り返して、OFET 素子の作製を行った。

蒸着膜と異なり、水面上で体積変化が緩和されたジアセチレンポリマーの L 膜を基板上に写し取るにより、狙い通り基板との剥離のない成膜に成功した。しかしながら、その移動度は $\mu_h = 7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に留まった。この点を詳しく調べるため、J-V 特性の測定を行った。比誘電率を $\epsilon_r = 3.2$ とし、SCLC の理論式の解析から移動度を算出したところ、 $\mu_h = 2.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、本質的に LB 法で成膜した 10,12-PDA は高い移動度を有していることが推定された。よって、膜本来の性能としては、キャリア輸送能力は高いものの、FET 駆動下ではトラップの影響が大きく現れていることが分かった。L 膜、LB 膜それぞれの成膜時に十分に注意を払い不純物等の混入を抑えたはずであるにも関わらず、高密度のキャリアトラップが発生している原因としては、LB 膜成膜中での“水”の存在が考えられ、水を用いる LB 膜による成膜プロセスは、電子デバイスの形成手法としては不適切であることが分かった。

前述のように、LB 法では、成膜条件の最適化によって比較的良好な薄膜が形成できるものの、成膜時に水を用いることや Cd 等の有害金属の使用が必要であることが大きな問題点であり、最大移動度も $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の低い値に留ることがわかった。そこで、本研究では、再度、真空蒸着プロセスによる成膜に焦点を絞った。蒸着成膜では、特に、テフロンでラビングした SiO₂ 基板上にポリジアセチレンモノマーを蒸着し、基板温度を

50°C に設定した場合、数 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ のドメインサイズに達するフローリング状の結晶ドメインが得られ、最大ホール移動度 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値が得られている。しかしながら、SEM、AFM 観察から多数の線状のクラックが膜内部に観測され、より高速の移動度を実現するためには、新たな重合手法が必要である。

本研究では、成膜時の膜質変化について詳細な解析を行い、重合時におけるわずかな体積変化による基板からの有機薄膜の剥離が原因で、材料が有する本質的な高い電気特性を引き出せてないことを突きとめた。そこで、簡便に高移動度を実現する方法として有機絶縁膜をバッファ層に用いて PDA のわずかな体積変化による剥離を抑え、さらに裏面からの光重合により活性層におけるキャリア伝導層の均一な重合に取り組んだ。石英基板上にゲート電極として Al 層を、絶縁膜

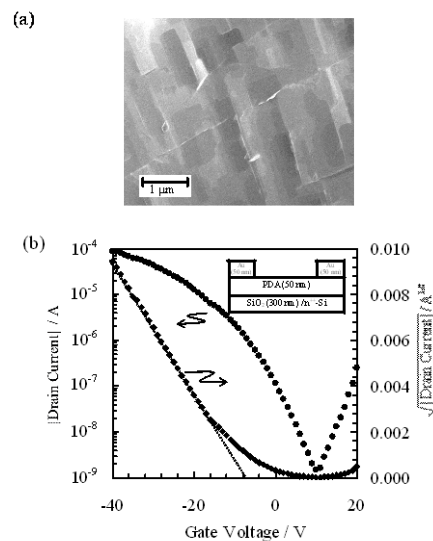


図 2: 電子線重合法によるポリジアセチレン蒸着膜の形成。石英基板上にゲート電極として Al 層 (15nm) とシリコン層 (300nm) を極薄く成膜した。その後、基板温度を 50 °C に維持した状態で、10,12-ペンタコサジン酸 (PDA) を真空蒸着法にて積層させ活性層を形成

した。水、酸素濃度が、共に 10ppm 以下の環境下で裏面（石英基板側）から波長 254nm、照射エネルギー 300 μ W/cm² の UV 光を 60min 照射し PDA を重合させた後、真空蒸着法にて Au 電極パターン (L/W = 50 μ m/ 2mm) を形成しソース電極、ドレイン電極を作製した。同時に Si 基板上に作製したリファレンス素子では、キャリア移動度は 0.13 cm²/Vs に留まったが、裏面から重合させた場合、4 倍程度高い移動度 0.54 cm²/Vs が確認された。また、通常の Si 基板上での重合と比べパリレン-C 絶縁膜を用いて裏面から UV 光で重合させた場合、基板からの剥離が抑制されていることが確認できた。

さらに、本研究では、紫外線、熱、電子線等の様々な重合条件について検討を行い、モノマー薄膜の SEM 観察時にジアセチレンモノマーが均一に重合する様子から、電子線照射による重合法の有用性を見出した。電子線照射では、均一にモノマーの重合が起き、FET 特性も優れた性能を示し、最大ホール移動度が 4 cm²/Vs に達する高い値が得られた (図 2)。光重合では重合度が不均一であるのに対して、電子線照射では、均一に重合反応が進行することがわかった。電子線重合では真空中でのプロセスが必要となり、さらには大面積化にはプロセスの工夫が必要であるが、今後、実用化を目指したプロセス開発が進むことを期待する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1) S. Kinoshita, T. Sakanoue, M. Yahiro, K. Takimiya, H. Ebata, M. Ikeda, H. Kuwabara, and C. Adachi: A high mobility ambipolar field effect transistor using a 2,6-diphenylbenzo[1,2-b:4,5-

b']diselenophene/fullerene double layer, Solid State Comm., 145, 114-117 (2008).

2) R. Gehlhaar, M. Yahiro and C. Adachi: Finite difference time domain analysis of the light extraction efficiency in organic light-emitting field-effect transistors, J. Appl. Phys., 104, 033116 (2008).

3) H. Nakanotani, R. Kabe, M. Yahiro, T. Takenobu, Y. Iwasa, and C. Adachi: Blue-Light-Emitting Ambipolar Field-Effect Transistors Using an Organic Single Crystal of 1,4-Bis(4-methylstyryl)benzene, Appl. Phys. Express 1, 091801 (2008).

4) K. Kubota, T. Kato and C. Adachi: Control of the molecular orientation of a 2,2'-bithiophene-9,9'-dioctylfluorene copolymer by laser-annealing and subsequent enhancement of the FET characteristics, Appl. Phys. Lett., 95, 073303 (2009).

5) H. Nakanotani and C. Adachi: Organic light-emitting diodes containing multilayers of organic single crystals, Appl. Phys. Lett., 96, 053301 (2010).

6) H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, and C. Adachi: Emission color tuning in ambipolar organic single crystal field-effect transistors by dye-doping, Adv. Funct. Mat., 20, 1610-1615 (2010).

7) D. Matsuo¹, X. Yang, A. Hamada, K. Morimoto, T. Kato, M. Yahiro, C. Adachi, A. Orita and J. Otera: Fluoro-substituted phenylene ethynyls: acetylenic n-type organic

semiconductors, Chem. Lett., 39, 1300-1302 (2010).

8) H. Nakanotani, H. Kakizoe and C. Adachi: Highly conductive interface between a rubrene single crystal and a molybdenum oxide layer and its application in transistors
Solid State Comm., 151, 93-96 (2011).

9) Takuji Kato, Chikako Origuchi, Masato Shinoda, Chihaya Adachi: Organic Electrodes Consisting of Dianthratetrafulvalene and Fullerene and Their Application in Organic Field Effect Transistors, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 050202 (2011)

10) Takuji Kato, Chikako Origuchi, Kyoji Tsutsui, Yasukiyo Ueda, and Chihaya Adachi: High Carrier Mobility of $3.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in Polydiacetylene Thin-Films Polymerized by Electron Beam Irradiation, J. Appl. Phys. Exp., 4, 091601 (2011)

[学会発表] (11 件)

1) 田中里多朗、折口千佳子、加藤拓司、筒井恭二、安達千波矢: 主鎖伝導を利用したポリジアセチレン LB 膜の電界効果トランジスタ, 第 56 回応用物理学関係連合講演会

2) 久保田是史、加藤拓司、安達千波矢: Laser-anneal を用いた有機半導体の高移動度化への取り組み, 第 56 回応用物理学関係連合講演会

3) 森永秀一、加藤拓司、加藤喜峰、安達千波矢: 裏面重合によるポリジアセチレン薄膜を用いた OFET の高性能化, 第 58 回 応用物理学関係連合講演会

4) 加藤拓司、篠田雅人、安達千波矢: 新規有機電荷移動錯体を用いた all-有機トランジスタ, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会

5) T. Kato, C. Origuchi, M. Shinoda and C. Adachi, organic field effect transistor using organic electrode consisted of novel TTF derivative/C60, ICSM2010

6) T. Kato, M. Yasumatsu, C. Origuchi, K. Tsutsui and C. Adachi: High performance organic field effect transistor by using main chain conduction, OPERA / G-COE joint hosting International Symposium & OPERA Winter School 2011, G-COE 17th Special Lecture by Distinguished Foreign Researcher, 2011 年 1 月

7) T. Kato, M. Yasumatsu, C. Origuchi, K. Tsutsui and C. Adachi: 高性能・高機能 OFET, 第一回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム 2011 年 3 月

8) 森本京, 折口稚佳子, 安松真麻, 森永秀一、加藤拓司、上田裕清、松本章一、安達千波矢: 主鎖伝導 FET-膜形状制御、第一回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム、2011 年 3 月

9) 大坪拓哉、三崎雅裕、石田謙司、上田裕清、加藤拓司、鳥居昌史、筒井恭治、松本章一、安達千波矢: 分子配向制御したポリジアセチレン薄膜の構造、第一回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム、2011 年 3 月

10) 大坪拓哉、三崎雅裕、石田謙司、上田裕清、加藤拓司、鳥居昌史、筒井恭治、松本章一、安達千波矢: 摩擦転写法によるポリジア

セチレン一軸配向膜の作製, 春季第 58 回応用物理学関係連合講演 2011 年 3 月

11) 東條雄、三崎雅裕、石田謙司、上田裕清、加藤拓司、鳥居昌史、筒井恭治、安達千波矢: ジアセチレン蒸着膜の紫外線重合過程の in-situ 観察, 春季第 58 回応用物理学関係連合講演 2011 年 3 月

[図書] (計 2 件)

1) 中野谷一、安達千波矢、光技術コンタクト: 有機発光トランジスタ—新しい有機発光デバイスの展開、(社)オプトメカトロニクス協会

2) 加藤拓司、篠田雅人、折口稚佳子、山本諭、安達千波矢、有機電極を用いた有機薄膜トランジスタ、*Ricoh Technical Reports* 36, p37-45 (2010 年 12 月)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安達 千波矢 (ADACHI CHIHAYA)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号: 30283245

(2) 研究分担者

八尋 正幸 (YAHIRO MASAYUKI)

九州大学・未来化学創造センター・助教

研究者番号: 40432877

(平成 20 年度)