

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18560002

研究課題名 (和文) 有機半導体結晶成長機構の解明とトランジスタ特性の向上

研究課題名 (英文) Crystal growth mechanism of organic semiconductors
and characteristics of organic transistor

研究代表者

吉本 則之 (YOSHIMOTO NORIYUKI)

岩手大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80250537

研究成果の概要：真空蒸着法による有機半導体薄膜の成長初期過程の解明を目的とし、微小角入射(GIXD) In-plane X線回折により有機半導体薄膜の面内構造を調査し、その膜厚依存性を解明するとともにトランジスタ特性を調査した。本研究において、SiO₂ウエハ上に蒸着した平均膜厚0.2～100nmのオリゴチオフェンのIn-plane GIXDパターンを得ることに成功し、膜厚の増加と共に分子間のパッキングが変化することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	480,000	3,880,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機半導体、結晶成長、薄膜、X線回折、有機トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を用いた電子素子の実用化に向けた研究が盛んに行われている。最近では、アモルファスシリコンに匹敵する電子移動度を有する有機半導体材料が開発され、有機EL発光素子以外の電子デバイス用途への有機半導体の応用にも期待が寄せられている。特に、移動度の向上は有機トランジスタのようなより複雑な電子デバイスの作製を可能とするものである。

有機半導体材料を用いた電子デバイスは、軽量かつフレキシブルで、低温プロセスで大面積、低コストで電子デバイスを作製することが可能となるなどの利点を持ち、シリコン

などの無機半導体によって構成される従来の電子デバイスに取って代わる可能性がある。特に、ディスプレイ駆動用の薄膜トランジスタ(TFT)は、現状では多結晶あるいはアモルファスのシリコンを活性層として素子が作製されており、作製には超高真空を必要とするなどの問題点がある。シリコンは材料全体が共有結合のネットワークで構成されており堅く柔軟性に乏しいのに対し、有機半導体の化学結合は分子間力であり、本質的に柔軟性を有している。有機TFTは、ICタグや有機ELディスプレイ駆動用素子としての実用化が期待されている。

有機半導体材料を有機トランジスタとし

て実用化するためには、活性層中のキャリアの移動度を向上させるとともに個々の素子について再現性のある安定な動作を保証する必要がある。このためには酸化安定性の高い新規材料の開発や電極界面の構造解明と制御など様々な課題を解決する必要がある。なかでも、有機半導体結晶層の分子配列制御、結晶成長（単結晶化）と薄膜の構造の評価技術は重要である。有機半導体結晶中を移動する電荷キャリアは、結晶粒界などの結晶欠陥によって散乱れるため、より高い移動度を安定して実現するために有機半導体層の結晶欠陥の理解し制御する必要がある。また、有機半導体結晶は対称性の低い分子性結晶であるために、導電率に異方性を持つ。したがって、分子配列を制御し、個々のデバイスにおいて結晶方位を揃えることも今後必要な技術課題ある。

2. 研究の目的

本研究では、有機薄膜トランジスタの特性向上のために、パタンニングされた自己組織化単分子膜を用い、有機半導体蒸着膜を面内で配向させるという手法に特徴を有する。SiO₂基板上に有機シラン単分子膜を作製し、フォトマスクを通した紫外線照射により単分子膜を部分的に剥離することにより、表面エネルギーの異なる微細構造を基板表面上に構築する。また、有機半導体薄膜結晶の結晶成長の初期過程を、微小角入射X線回折法(GIXD)により評価し結晶成長の機構を明らかにする。これにより、有機半導体蒸着膜を面内で配向させることが出来れば、有機半導体層中の粒界密度を減少させることが可能となり、デバイス特性の飛躍的な向上が期待される。

3. 研究の方法

(1) 自己組織化単分子膜の作製、パタンニングと評価

自己組織化単分子膜の作製は溶液法および気相法によりシリコンウエハ上に行った。作製した自己組織化単分子膜の評価には、X線反射率法を用いた。X線反射率の計測は薄膜X線回折装置(Rigaku ATX-G)によって行った。さらに、マスクを通した紫外線照射により、パタンニングを施した。

(2) 有機半導体薄膜の構造評価

ペンタセン、オリゴチオフェン等の有機半導体を真空蒸着し、薄膜形成の初期過程の観察を行った。有機蒸着膜の評価には薄膜用多軸X線回折装置(Rigaku ATX-G: PSPring-8, BL13XU, BL46XU)を用い、有機薄膜の配向方位、ロッキングカーブ測定による結晶性の評価を行った。表面モルフォロジーの評価を行った。

(3) 新規有機半導体の探索とトランジスタ特性の評価

オリゴチオフェン誘導体を中心に新規化合物を合成し、構造及び物性を評価する。気相輸送法による単結晶育成にも取り組み、得られた単結晶を用いて構造解析を行うとともに、四端子電極を蒸着し、抵抗率の温度依存性およびトランジスタ特性を極低温領域まで測定する

4. 研究成果

(1) 自己組織化単分子膜の作製、パタンニングと評価

HMDS や OTS の自己組織化単分子膜を形成SiO₂基板上に作製し、X線反射率方により膜厚と密度を求めた。HMDSについては、未処理の基板との有意の差は認められなかったが、OTSについては、反射率曲線に明瞭な極小が現れ、分子の長軸の長さに相当する膜厚がけいそくされた。得られた単分子膜に紫外線を照射することにより部分的に剥離し、パタンニングを行った。図1にパタンニングされた単分子膜上に作製された有機半導体膜の写真を示す。



図1 パタンニングされた自己組織化単分子膜上に作製された有機半導体膜。

(2) 有機半導体薄膜の構造評価

図2にSiO₂ウエハ上に蒸着した平均膜厚1~100 nmの α -6Tのin-plane GIXDパターンを示す。数モノレーヤーの超薄膜とより厚い膜とを比較すると、回折ピークの位置が膜厚に依存して異なり、膜厚の増加と共に分子間のパッキングが変化することが明らかとなった。さらに、その他の誘導体についても同様に初期層とより厚い領域では面内の構造に違いがあることが明らかとなった。大気中で伝導特性が不安定となることで知られるペンタセンでは今回みられた界面での構造の緩和がみられないことから、界面の構造緩和が伝導特性に影響を及ぼしていることが推測される。

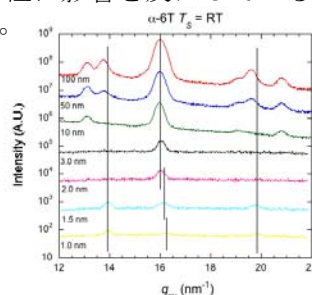
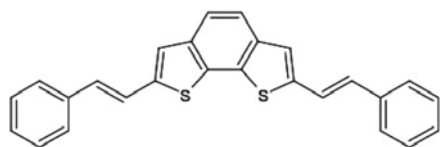


図2 α -6Tのin-plane GIXDパターン。

(3)新規有機半導体の探索とトランジスタ特性の評価

新規化合物としてジスチリルピチオフェン(DS2T)及び、その誘導体を合成し、単結晶の育成とX線構造解析、TFTの作製とTFT特性の評価を行った。さらに、DS2Tの主骨格を修飾したジスチリルベンゾチオフェン(DSBT)およびその誘導体とその誘導体を合成した。図3に分子構造と図4に作製したTFTの出力特性を示す。DS2Tの移動度は $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、大気中で著しく安定であり、300日以上も大気中で保存、測定したにも関わらず、移動度の減少はおこらなかった。主骨格を修飾したDSBTについては、移動度が $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と向上し、結晶中の分子構造は凧(kite)型に湾曲することが明らかとなった。



2,7-Distyrylbenzo[2,1-b]dithiophene

図3 DSBTの分子構造

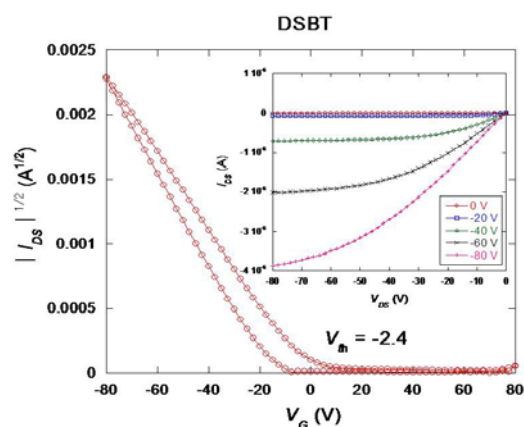


図4 DSBTを用いて作製したTFTの出力特性

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16件)

- ① C.Videlot-Ackermann, H. Brisset, J. Zhang, J. Ackermann, S. Nénon, F. Fages, P. Marsal, T. Tanisawa, N.Yoshimoto, influence of Phenyl Perfluorination on Charge Transport Properties of Distyryl-Oligothiophenes in Organic Field-Effect Transistors, J. Phys. Chem. C, 113 (4), (2009) 1567-1574. 査読有
- ② 吉本則之, 表面X線回折でみた有機超薄

膜の構造, 日本結晶成長学会誌, 35 (2008), 271-275. 査読有

③ Y. Didane, G. Mehl, A. Kumagai, N. Yoshimoto, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset, A "kite" shaped styryl end-capped benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene with high electrical performances in organic thin film transistors", J. Am. Chem. Soc., 130, (2008)17681-17683. 査読有

④ C. Videlot-Ackermann, H. Brisset, J. Ackermann, J. Zhang, P. Raynal, F. Fages, G. H. Mehl, T. Tanisawa, N. Yoshimoto, Effect of end-substitutions of distyryl-oligothiophenes by hexyl chains on environmental stability in organic thin film transistors, Organic Electronics, 9 (2008) 591-601. 査読有

⑤ M. Ito, W. Y. Li, N. Yoshimoto, H. Muraoka, S. Ogawa, H. Fujishiro, Y. Asabe, J. Ackermann, C. Videlot - Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Solution growth and structures of semiconducting distyryl-oligothiophene, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 491 (2008) 264 - 269. 査読有

⑥ Noriyuki Yoshimoto, Toshiyuki Kakudate, Keijyu Aosawa and Yoshio Saito, Epitaxial growth of pentacene thin films on anthracene single crystals, J. Cryst. Growth, 310 (2008) 1725-1728. 査読有

⑦ M. Yamamoto, K. Kinashi, Y. Koshiba, Y. Ueda, N. Yoshimoto, Photoinduced molecular alignment of azo dye derivative, Thin Solid Films, 516 (2008)2686-2690. 査読有

⑧ N. Yoshimoto, W. Y. Li, K. Omote, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Thin-film structure of semiconducting end-capped oligothiophenes J. Phys.: Conf. Ser., 83 (2007) 012026. 査読有

⑨ N.Yoshimoto, K. Aosawa, T. Tanisawa, K. Omote, J. Ackermann, C. Videlot - Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Characterization of in-plane structures of vapor deposited thin-films of distyryl-oligothiophenes by grazing incidence X-ray diffractometry, Cryst. Res. Technol., 42 (2007) 1228-1231. 査読有

⑩ T. Kakudate, N.Yoshimoto, K. Kawamura and Y. Saito, Observation of Epitaxial Growth of Pentacene Thin Films on KCl Substrate by X-ray Diffractometry, J. Cryst. Growth., 306 (2007) 27-32. 査読有

⑪ T. Kakudate, N. Yoshimoto and Y. Saito, Polymorphism in pentacene thin films on SiO₂ substrate, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 081903. 査読有

⑫ N. Yoshimoto, K. Kawamura, T. Kakudate, Y. Ueda, and Y. Saito, Epitaxial relationships of pentacene polymorphs on KCl (001), Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.462 (2007) 21-27. 査読有

⑬ T.Kakudate, N.Yoshimoto, Y. Saito

In-plane structure and polymorphism of pentacene thin films, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 965 (2007) 0965-S12-52. 査読有

- ⑭ C. Vidélot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, K. Kawamura, N. Yoshimoto, P. Raynal, A. El Kassmi, and F. Fages, Environmentally stable organic thin-films transistors: Terminal styryl vs central divinyl benzene building blocks for p-type oligothiophene semiconductors, *Organic Electronics*, 7 (2006) 465-473. 査読有
- ⑮ N. Yoshimoto, K. Kawamura, J. Ackermann, C. Vidélot-Ackermann, A. El Kassmi, F. Fages and Y. Ueda, Epitaxial relationships of vapor deposited thin films of octithiophene on KBr (001), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.445 (2006) 35-41. 査読有
- ⑯ N. Yoshimoto, M. Maruyama, T. Nishikawa, Y. Iwasa, T. Shimoda and S. Ogawa, Effects of growth conditions on structure of organosilane monolayers on SiO₂ substrates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.445 (2006) 49-55. 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- 熊谷敦文、李万燕、村岡宏樹、吉本則之、ジスチリルオリゴチオフェン誘導体の TFT 特性, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学) (2009. 3. 30-4. 2)
- R. Matsubara, Y. Sakai, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, A. Kumagai, N. Yoshimoto, M. Nakamura, Influence of Hierarchical Crystal Structure on Carrier Transport in Pnecene Polycrystalline Thin Films: Morphogryal Grain-crystalline Domains- Crystallite, MRS 2008 fall meeting, Des.1-5, (2008) Boston, USA
- 吉本則之、谷澤寿徳、熊谷敦文、有機半導体薄膜の構造評価, 第 38 回結晶成長国内会議 (仙台・戦災復興記念館) (2008. 11. 4-6)
- A. Kumagai, T. Tanisawa, W.Y. Li, N. Yoshimoto, Characterization Of Thin Film Structure Of α -6T and DH-6T By GIXD, 20th Korea-Japan Joint Forum "Organic Materials for Electronics & Photonics", Citose, Oct.23-25 (2008).
- D. Kanehira, N. Yoshimoto, C. Martini, J. Ackermann, C. Vidélot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Crystal Growth of Organic Semiconductors On ZnO Single Crystals 20th Korea-Japan Joint Forum "Organic Materials for Electronics & Photonics", Citose, Oct.23-25 (2008) [P23-004].
- 熊谷敦文、谷澤寿徳、李万燕、吉本則之、GIXD による α -6T, DH-6T 超薄膜の面内構造評価, 2008 年秋季第 69 回応用物理学学会学術講演会 (中部大学) (2008. 9. 2-5)
- T. Tanisawa, N. Yoshimoto, W. Y. Li, K. Omote, J. Ackermann, C. Vidélot - Ackermann, H. Brisset and F. Fages, In-plane structures of

ultra-thin films of distyryl-oligothiophenes by grazing incidence X-ray diffractometry, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, May 21-24, (2008) Sendai, Japan.

- M. Ito, W.Y. Li, N. Yoshimoto, H. Muraoka, H. Fujishiro, Y. Asabe, J. Ackermann, C. Vidélot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Solution growth and polymorphism of distyryl-oligothiophene, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, May 21-24, (2008) Sendai, Japan.
- 伊藤睦夫, 李万燕, 吉本則之, 村岡宏樹, 藤代博之, 浅部喜幸, DS-2T 薄膜の溶液成長と多形現象, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部) (2008. 3. 27-30)
- 李万燕, 伊藤睦夫, 吉本則之, 村岡宏樹, 浅部喜幸, 溶液法による DS2T 薄膜の製造と電気特性, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部) (2008. 3. 27-30)
- 谷澤 寿徳, 青澤 桂樹, 李 万燕, 吉本 則之, GIXD による DH-DS4T 超薄膜の面内構造評価, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部) (2008. 3. 27-30)
- N. Yoshimoto, Wan-Yan Li, K. Aosawa, M. Ito, T. Tanisawa, In-plane structures of ultrathin organic films by grazing incidence X-ray diffractometry, MRS 2007 fall meeting, Nov.26-30, (2007) Boston, USA
- M. Ito, W.Y. Li, N. Yoshimoto, H. Fujishiro, Y. Asabe, Solution growth of semiconducting distyryl-oligothiophenes, Korea-Japan Joint Forum 2007 "Organic Materials for Electronics & Photonics", Seoul, Korea, Sept.27-29 (2007).
- K. Aosawa, T. Tanisawa, W.Y. Li, N. Yoshimoto, J. Ackermann, C. Vidélot-Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Characterization of thin-films structures of distyryl-oligothiophenes by grazing incidence X-ray diffractometry, Korea-Japan Joint Forum 2007 "Organic Materials for Electronics & Photonics", Seoul, Korea. Sept.27-29 (2007).
- 伊藤睦夫, 李万燕, 吉本則之, 藤代博之, 浅部喜幸, DS-2T 結晶の溶液成長と TFT 特性, 2007 年秋季第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道工業大学) (2007. 9. 4-8)
- 谷澤寿徳, 青澤桂樹, 李万燕, 吉本則之, 表和彦 GIXD による DH-DS2T 超薄膜の面内構造評価, 2007 年秋季第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道工業大学) (2007. 9. 4-8)
- N. Yoshimoto, T. Kakudate, K. Aosawa and Y. Saito, Epitaxial growth of pentacene thin films on anthracene single crystals, The 15th International Conference on Crystal Growth, July 12-17 (2007), Salt Lake City, USA.
- 吉本則之, GIXD による有機半導体薄膜の成長初期過程の観察, 埋もれた界面の X 線・

中性子解析に関するワークショップ 2007
(東北大学) (2007. 7. 22-24)

19. N. Yoshimoto, K. Aosawa, K. Omote, J. Ackermann, C. Videlot - Ackermann, H. Brisset and F. Fages, Characterization of in-plane structures of vapor deposited thin-films of distyryl-oligothiophenes by grazing incidence X-ray diffractometry, The Fifth International Conference on Solid State Crystals, May 20-24 (2007), Zakopane, Poland.

20. 青澤桂樹、角館俊行、吉本則之、GIXD によるチオフェン系有機半導体超薄膜の面内構造評価、第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大) (2007.3.27-30)

21. 角館俊行、伊藤睦夫、吉本則之、齋藤嘉夫、ペンタセン蒸着膜の面内構造と多形現象、平成 18 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会 (岩手大学) (2007.3.13-14)

22. 青澤桂樹、谷澤寿徳、吉本則之、チオフェン系有機半導体超薄膜の構造評価、平成 18 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会 (岩手大学) (2007.3.13-14)

23. T. Kakudate, N. Yoshimoto, Y. Saito, In-plane structure and polymorphism of pentacene thin films, MRS 2006 fall meeting, S12.52, Nov.27-Des.1, (2006) Boston, USA

24. 角館俊行、吉本則之、齋藤嘉夫、ペンタセン蒸着膜の面内構造と多形現象、日本物理学会 2006 年秋季大会 (千葉大学) (2006.9.23-26)

25. 青澤桂樹、角館俊行、吉本則之、C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, P. Raynal, F. Moggia, F. Fages, チオフェン系有機半導体蒸着膜の構造評価、2006 年秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会 (立命館大学) (2006.8.29-9.1)

26. 角館俊行、三浦広福、吉本則之、齋藤嘉夫、斜入射 X 線回折によるペンタセン蒸着膜の面内構造評価、2006 年秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会 (立命館大学) (2006.8.29-9.1)

27. 山本正義、木梨憲司、上田裕清、吉本則之、低分子アゾ染料誘導体の光誘起配向、2006 年秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会 (立命館大学) (2006.8.29-9.1)

[図書] (計 1 件)

①有機エレクトロニクスにおける分子配向技術、内藤裕義他監修、シーエムシー出版 (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：薄膜の製造方法及び半導体装置
発明者：吉本則之、藤代博之、小川智
権利者：国立大学法人岩手大学
種類：特許
番号：特願 2007-242624
出願年月日：2007 年 9 月 19 日出願
国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：導電性有機薄膜の製造方法
発明者：吉本則之、小川 薫、小川 智
権利者：独立行政法人科学技術振興機構
種類：特許
番号：特許第 4099777 号
取得年月日：平成 20 年 3 月 28 日取得
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

<http://crystal.mat.iwate-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 則之 (YOSHIMOTO NORIYUKI)
岩手大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80250637

(2) 研究分担者 (2006 年度～2007 年度)

小川 智 (OGAWA SATOSHI)
岩手大学・工学部・教授
研究者番号：70224102

藤代 博之 (FUJISHIRO HIROYUKI)
岩手大学・工学部・教授
研究者番号：90199315

(3) 連携研究者 (2008 年度)

小川 智 (OGAWA SATOSHI)
岩手大学・工学部・教授
研究者番号：70224102

藤代 博之 (FUJISHIRO HIROYUKI)
岩手大学・工学部・教授
研究者番号：90199315