

# 有機TFTを目指した層状自己組織化 グラフェン膜

(株)豊田中央研究所

森 朋彦、竹内久人、梅本和彦  
菊澤良弘、妹尾与志木、野崎 洋



# 内容

---

- ① 自己組織化グラフェン材料とTFT特性
- ② SPring-8での分子配列解析
- ③ まとめ

# ①自己組織化グラフェン材料とTFT特性

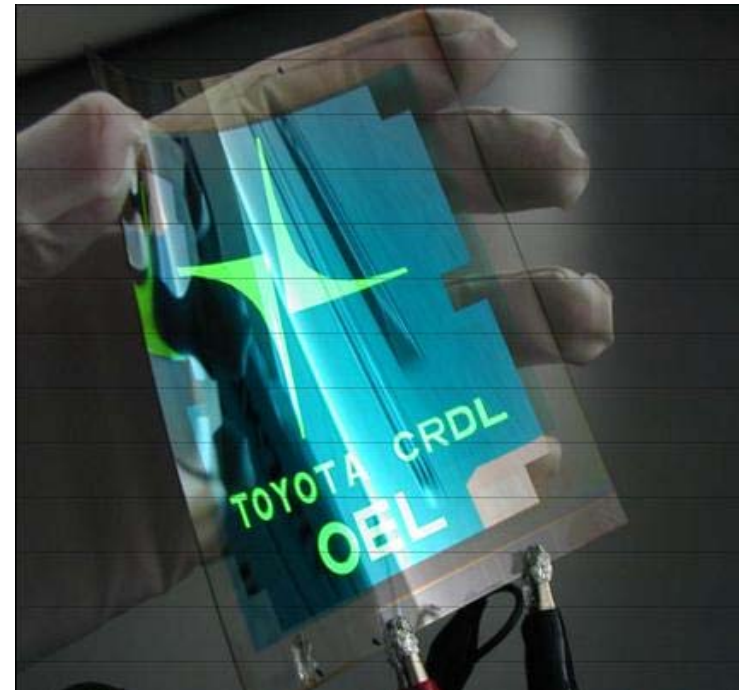
## 背景:有機TFTのうれしさ

### ■低温プロセス(プラスチック基板適応)

->曲面对応, 軽い, 割れにくい

曲面を多様したデザイン

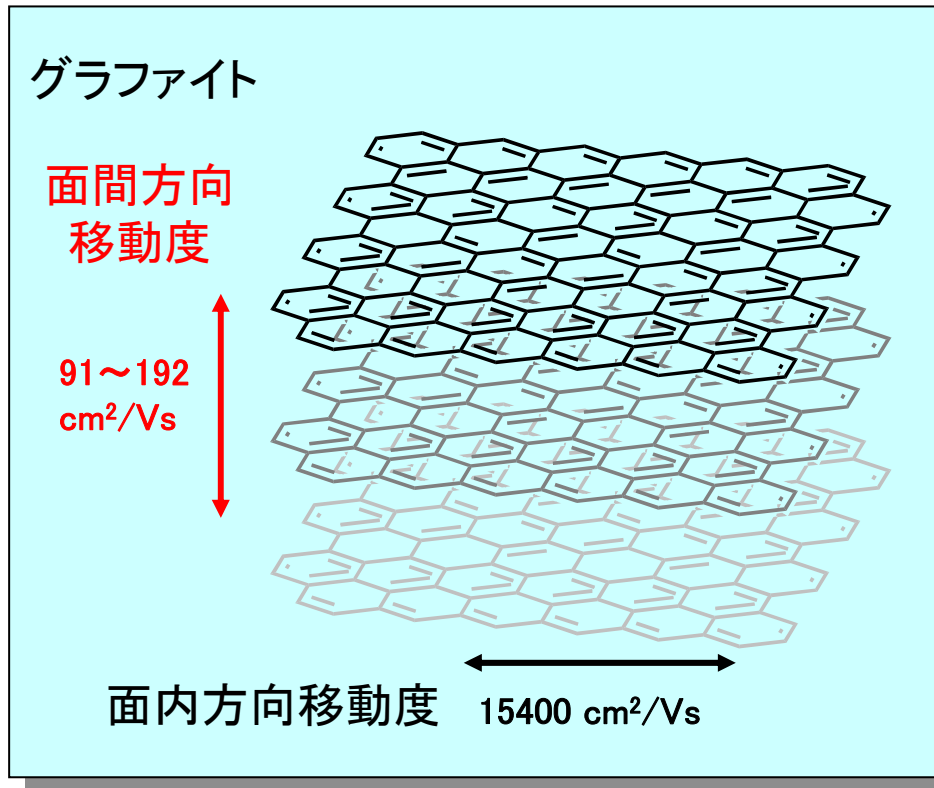
曲面エレクトロニクス



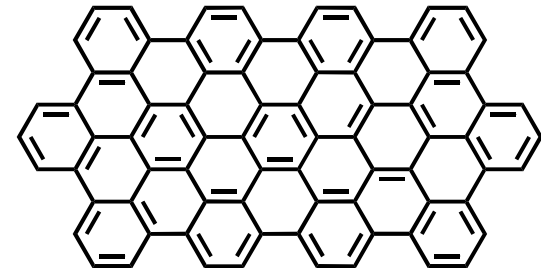
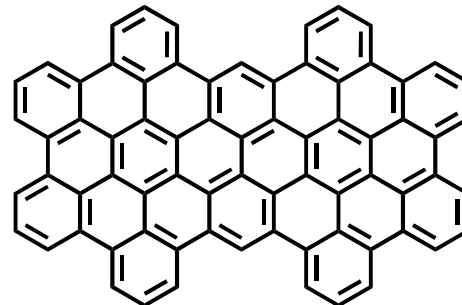
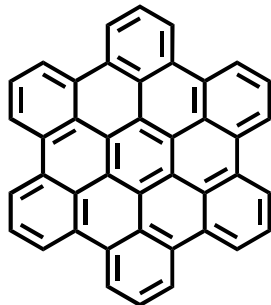
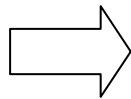
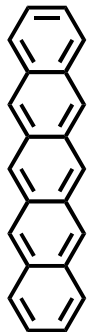
課題: キャリア移動度の向上, 耐熱性, 微細加工プロセスの開発

# ①自己組織化グラフェン材料とTFT特性

## 材料開発指針: 広いπ共役系, 大きな分子量



I. Spain,  
Chemistry and Physics of Carbon,  
16, 119 (1981)



ペンタセン:  $3\text{cm}^2/\text{Vs}$

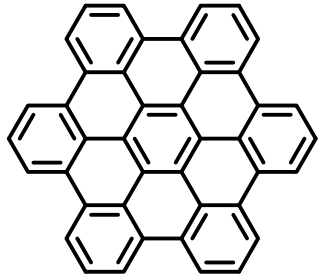
ヘキサベンゾコロネン



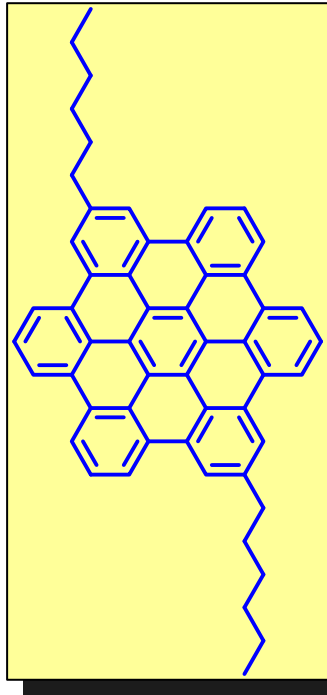
TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

# ①自己組織化グラフェン材料とTFT特性 実験:ヘキサベンゾコロンン誘導体

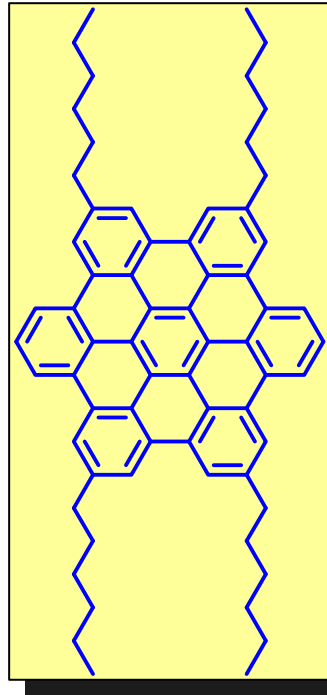
HBC  
(既知)



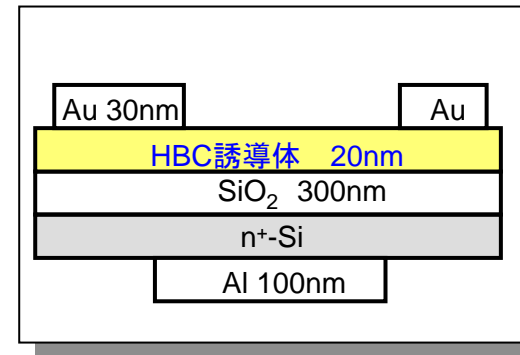
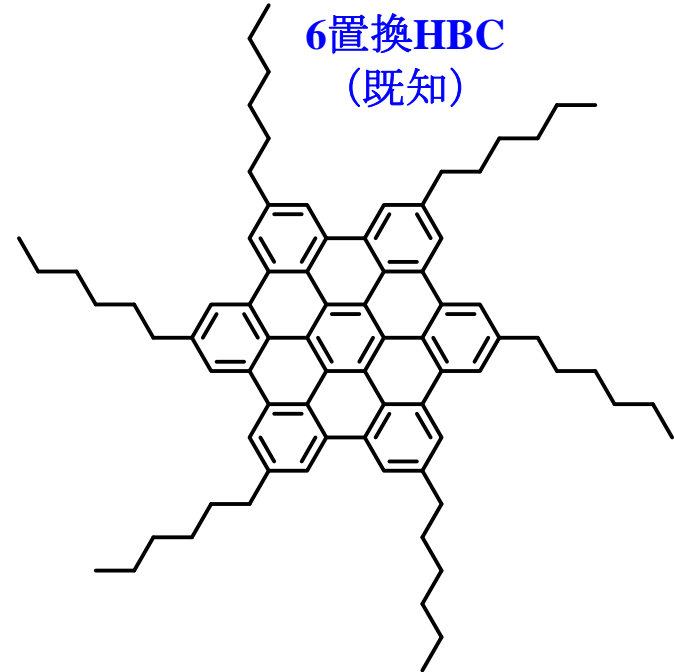
2置換HBC  
(新規)



4置換HBC  
(新規)



6置換HBC  
(既知)

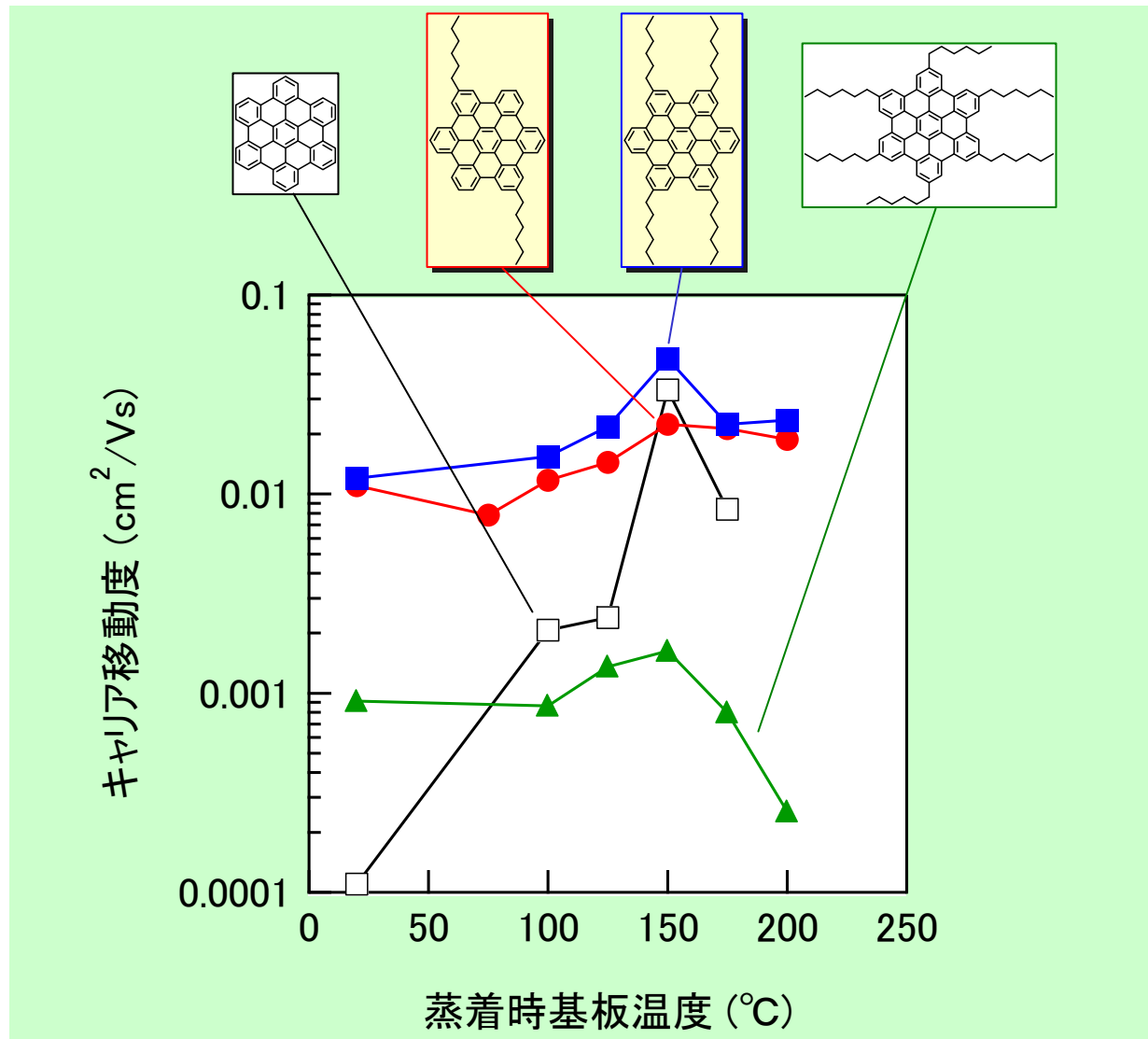


T<sub>s</sub>=RT~200°C  
L/W=200/5000 μm

T. Mori, H. Takeuchi and H. Fujikawa,  
J. Appl. Phys. 97, 066102 (2005)

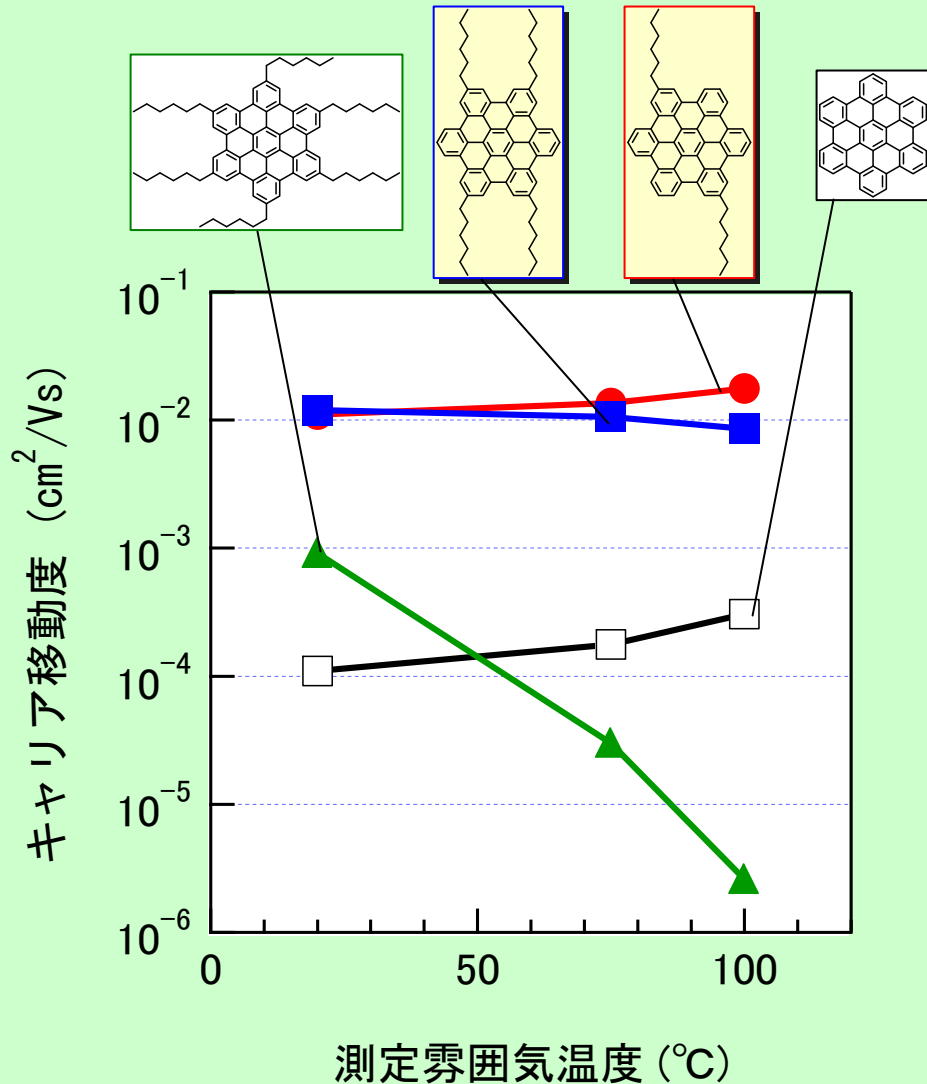
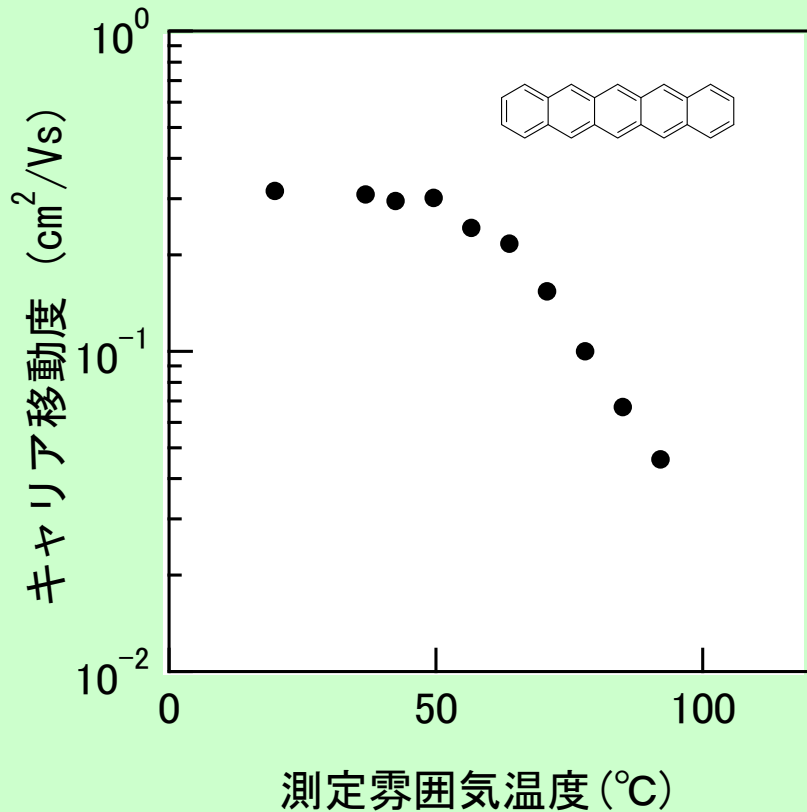
# ①自己組織化グラフェン材料とTFT特性

結果: キャリア移動度: 有機膜蒸着時の基板温度依存性



# ①自己組織化グラフェン材料とTFT特性

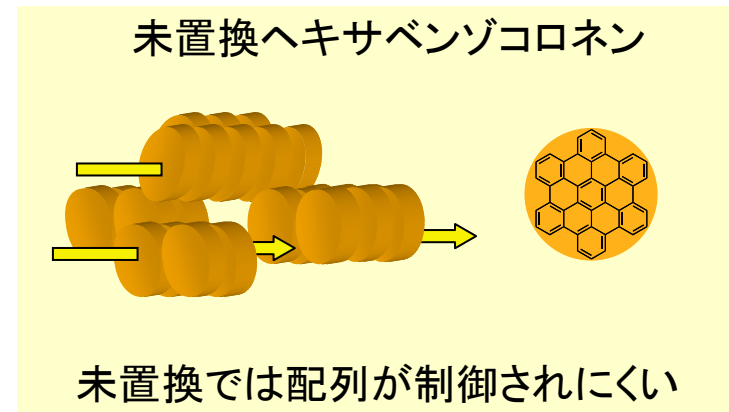
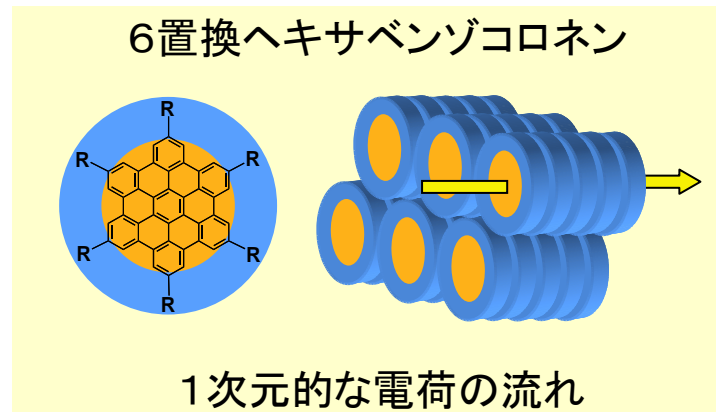
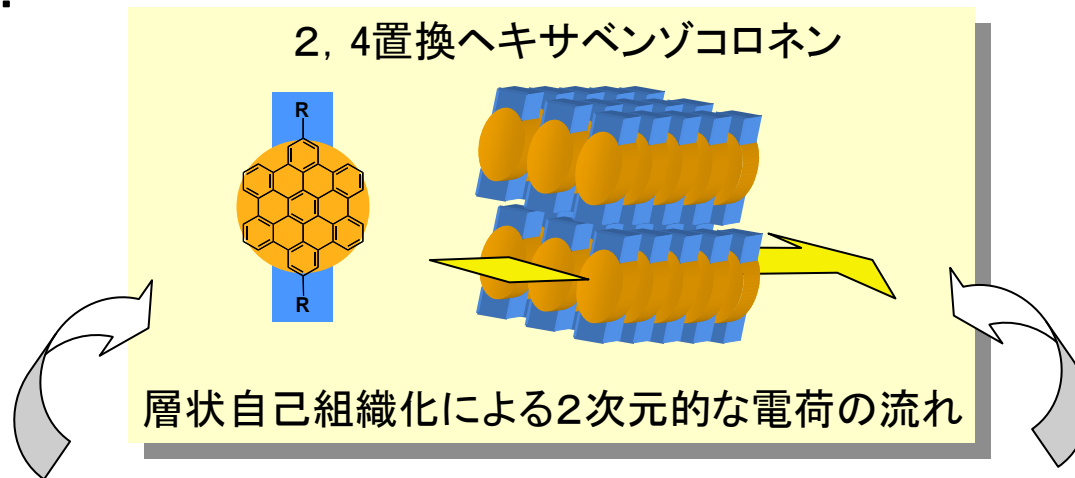
## 結果：TFTの耐熱性評価



## ② SPring-8での分子配列解析

### 目的

開発したヘキサベンゾコロネン誘導体は、アルキル基による配向制御が特性向上の要因と推測. SPring-8での構造解析により検証.



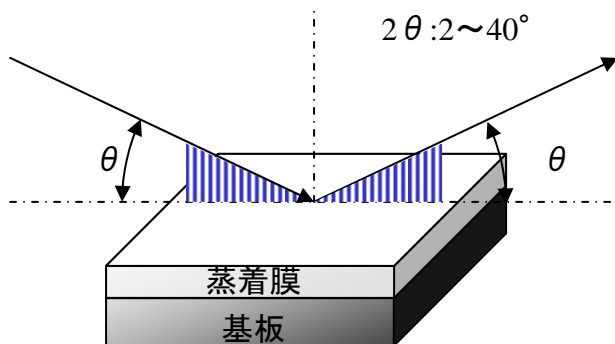


## ② SPring-8での分子配列解析

実験: 粉末XRD、薄膜の面外XRDとGIXD+TakeOff

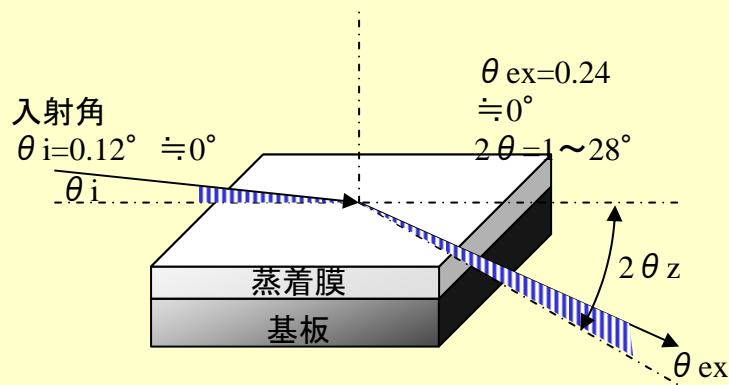
### ■ 粉末XRD@BL19B2 バルク結晶構造

### ■ 面外XRD@Lab 積層周期



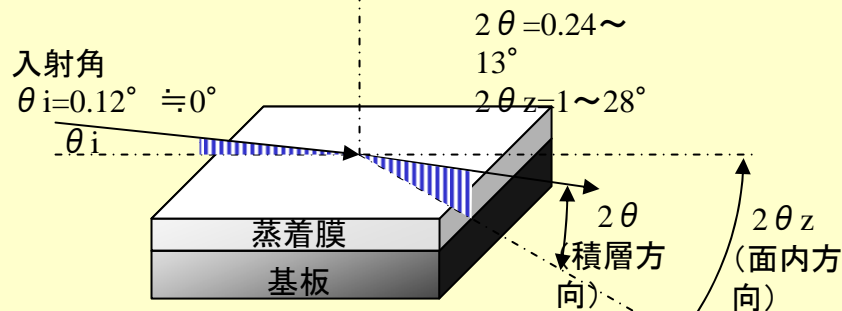
12mm x 15mm

### ■ GIXD@BL46XU 面内周期



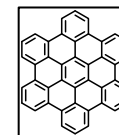
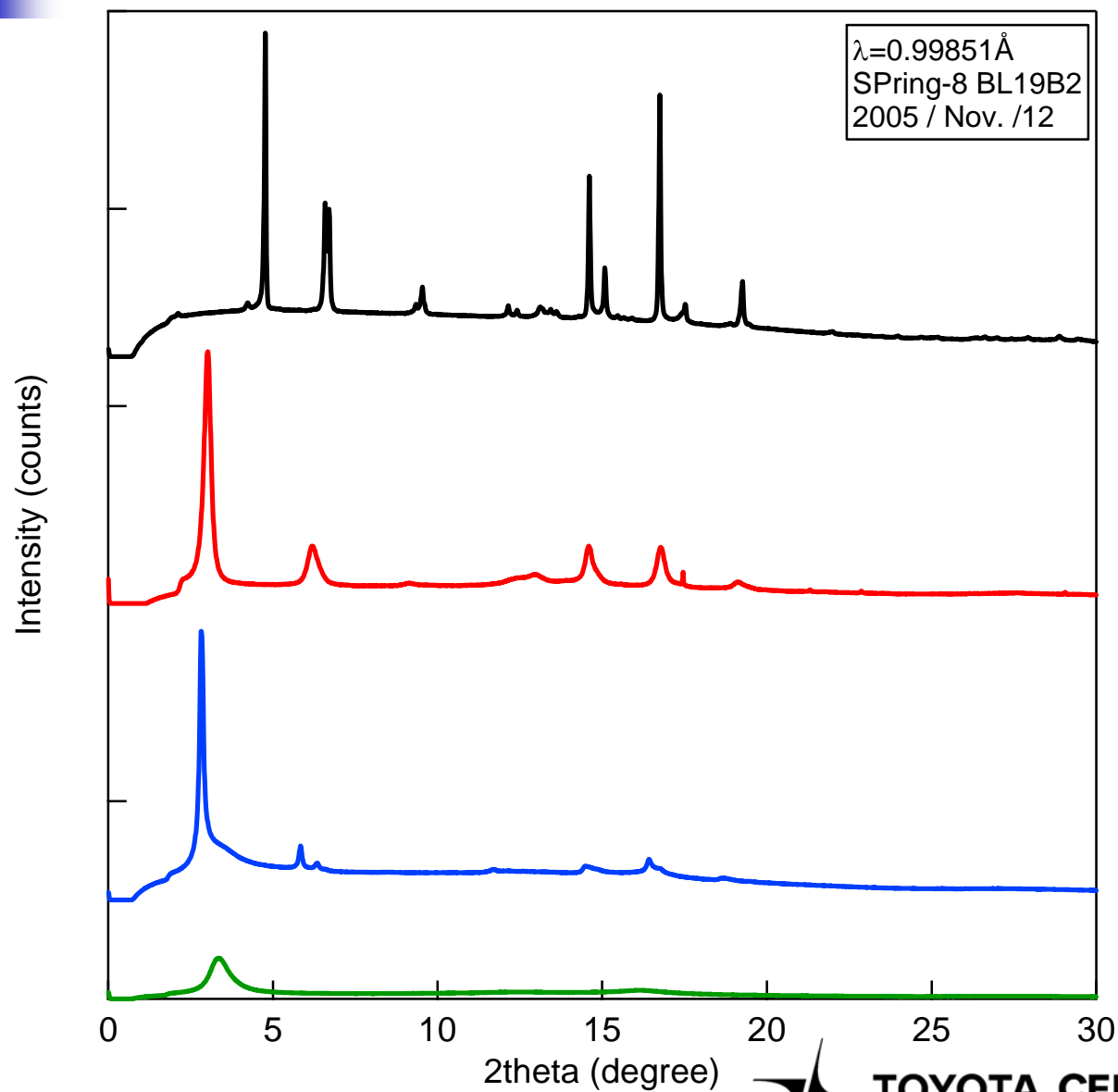
### ■ GIXD+TakeOff @BL46XU

面内周期+積層方向

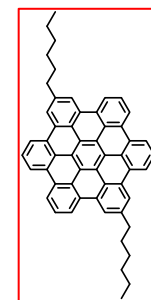


## ② SPring-8での分子配列解析

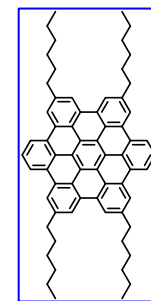
### 結果: 粉末XRD



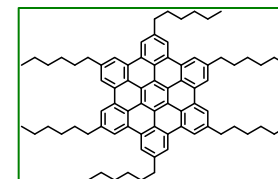
⊙



○



×

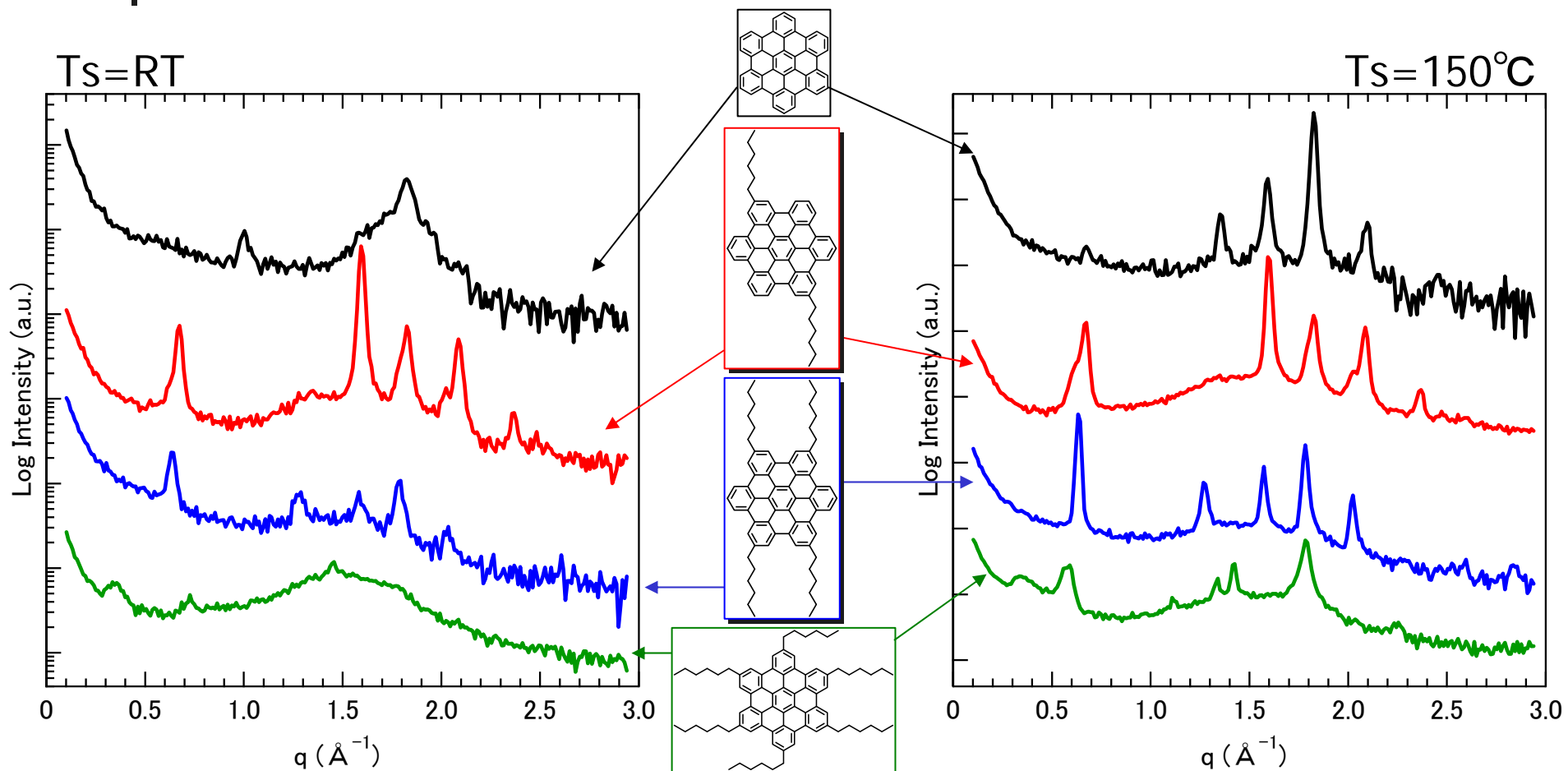


×

### 構造決定



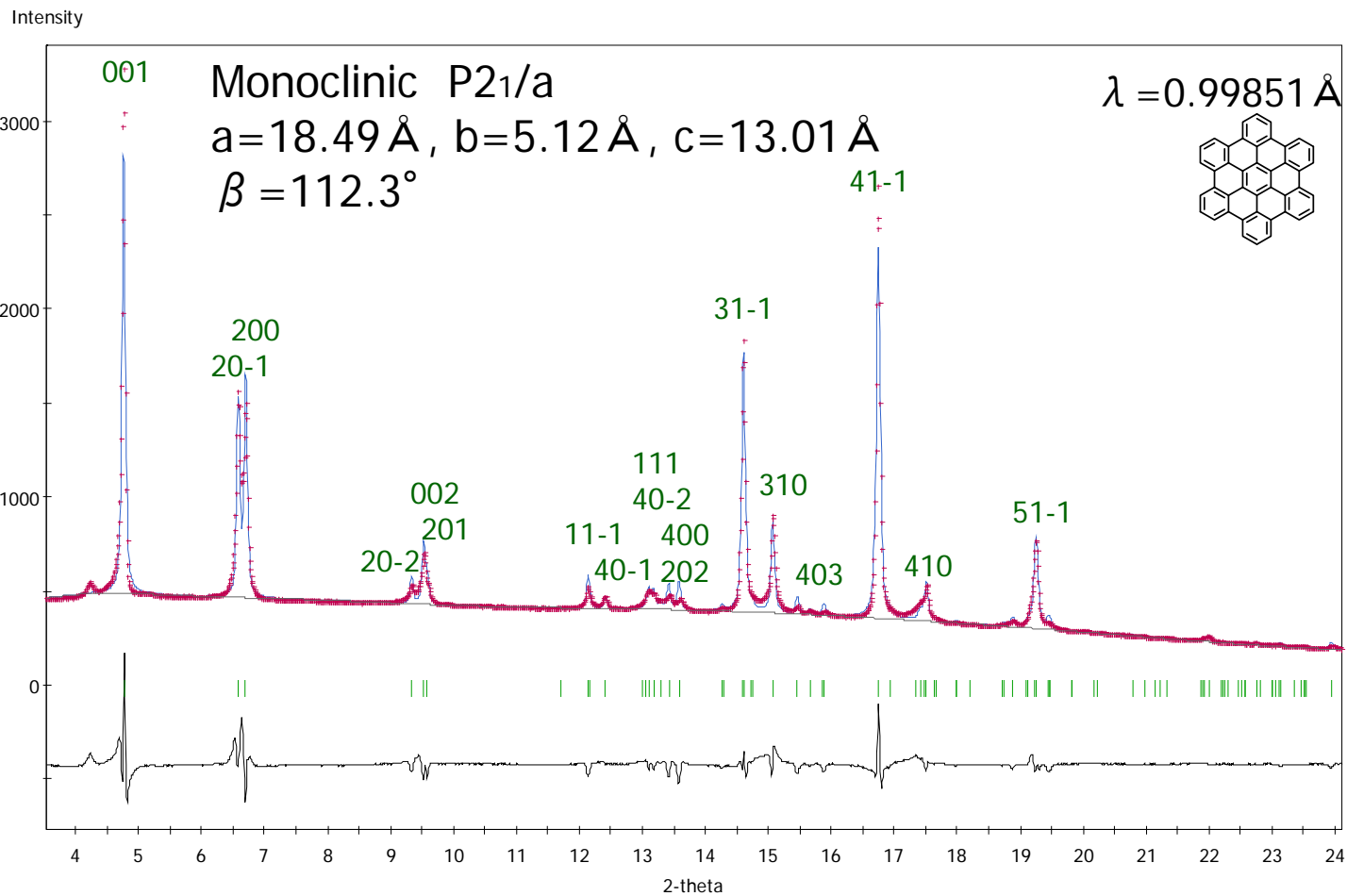
## ② SPring-8での分子配列解析 結果: GIXDスペクトル



規則的な配列構造とトランジスタ特性の相関あり.

# ② SPring-8での分子配列解析 結果と考察:HBC リートベルト解析

Rwp = 4.65% Rwp(w/o bck) = 21.36% Rp = 2.79%



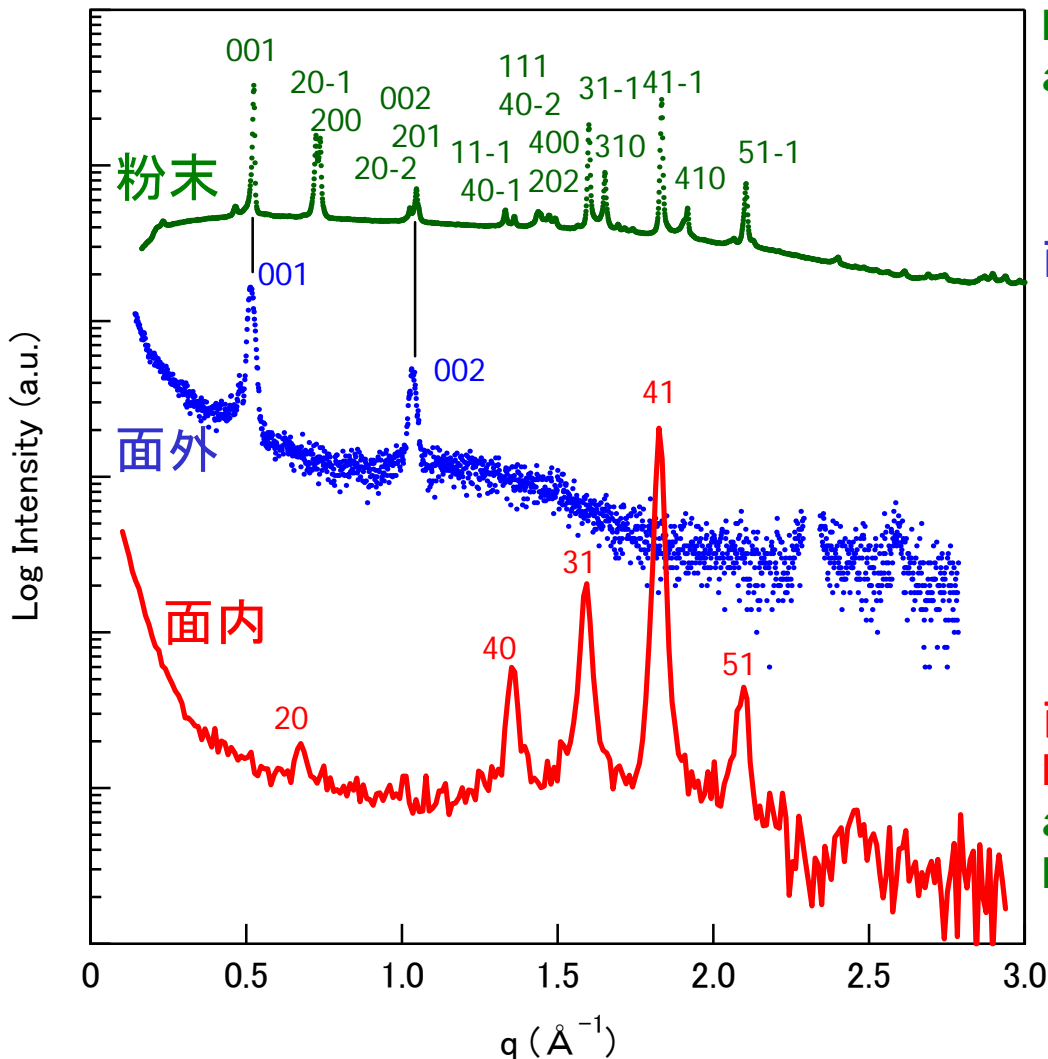
HBC\_model\_distorted\_Rietveld (Sim)    HBCpowderSP8 (Exp)    Difference    Background    Observed Reflections

# ② SPring-8での分子配列解析

T<sub>s</sub>=150°C



## 結果と考察:HBC 粉末、面外、面内XRD

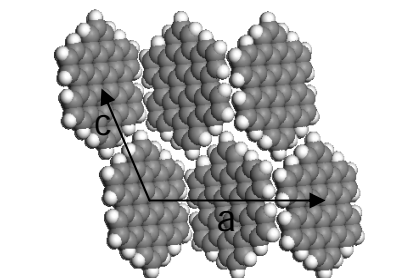


Monoclinic P2<sub>1</sub>/a

a=18.49 Å, b=5.12 Å, c=13.01 Å

$\beta = 112.3^\circ$

面外 12.14 Å c軸配向  $c \cdot \sin \beta = 12.04 \text{ \AA}$



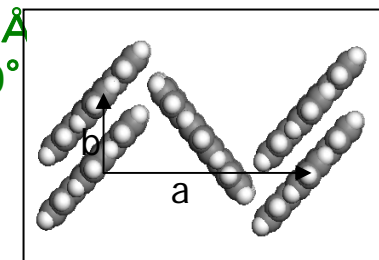
Substrate

面内 a=18.53 Å,

b=5.11 Å,  $\gamma = 90^\circ$

ab面 a=18.49 Å

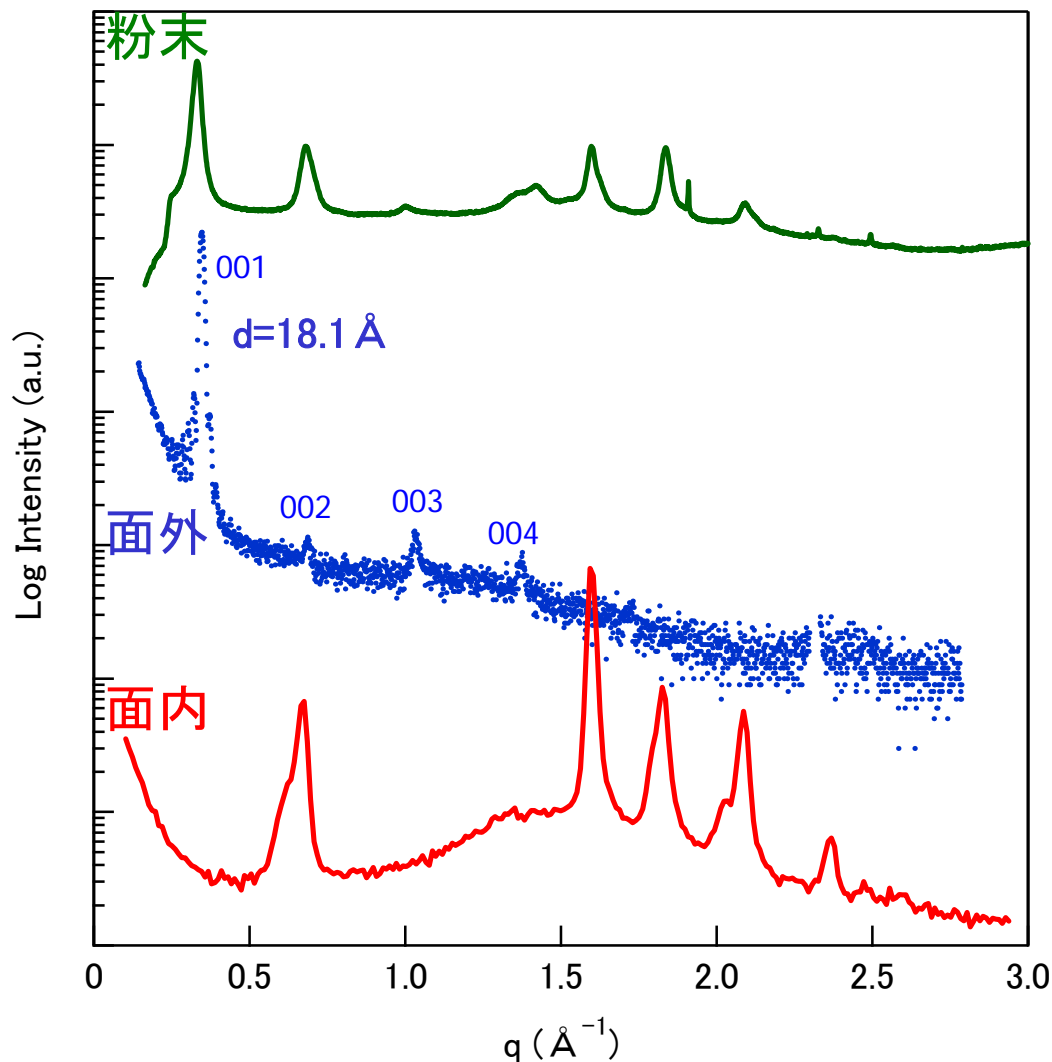
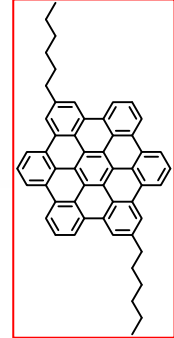
b=5.12 Å,  $\gamma = 90^\circ$



## ② SPring-8での分子配列解析

結果: 2置換HBC 粉末、面外、面内XRD

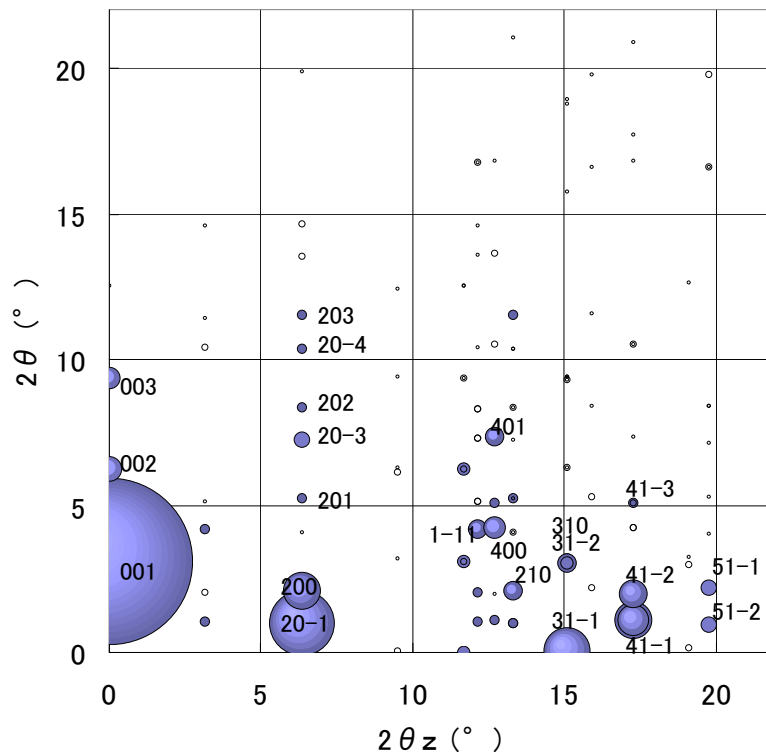
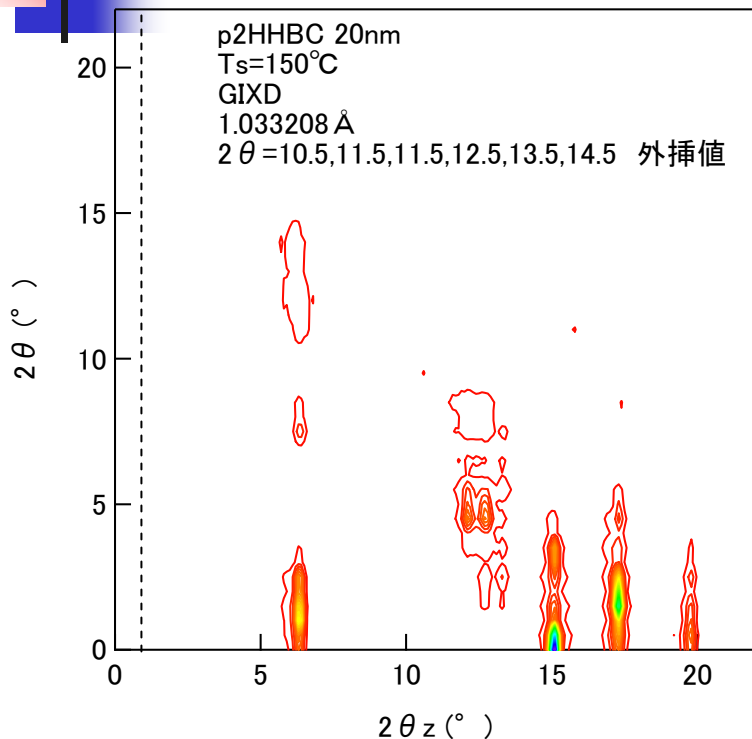
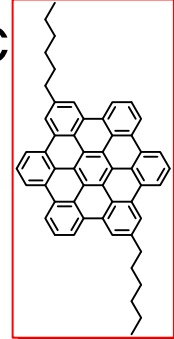
$T_s=150^\circ\text{C}$



# 2置換HBC GIXD+TakeOff測定結果

$T_s=150^\circ\text{C}$

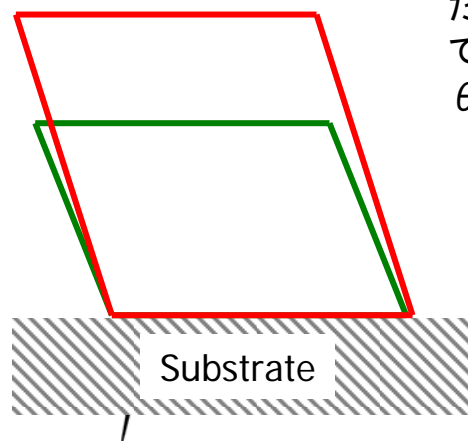
## ab面//基板 コラムナー構造 計算結果



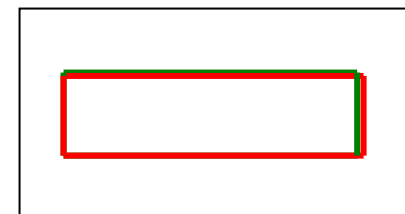
GIXD とHBC結晶構造から  
TakeOffデータを合わせ込み

HBC Monoclinic  $P2_1/a$   
 $a=18.49 \text{ \AA}$ ,  $b=5.12 \text{ \AA}$ ,  $c=13.01 \text{ \AA}$   
 $\beta = 112.3^\circ$

2置換HBC Monoclinic  
 $a=18.7 \text{ \AA}$ ,  $b=5.05 \text{ \AA}$ ,  $c=19.8 \text{ \AA}$   
 $\beta = 107.8^\circ$



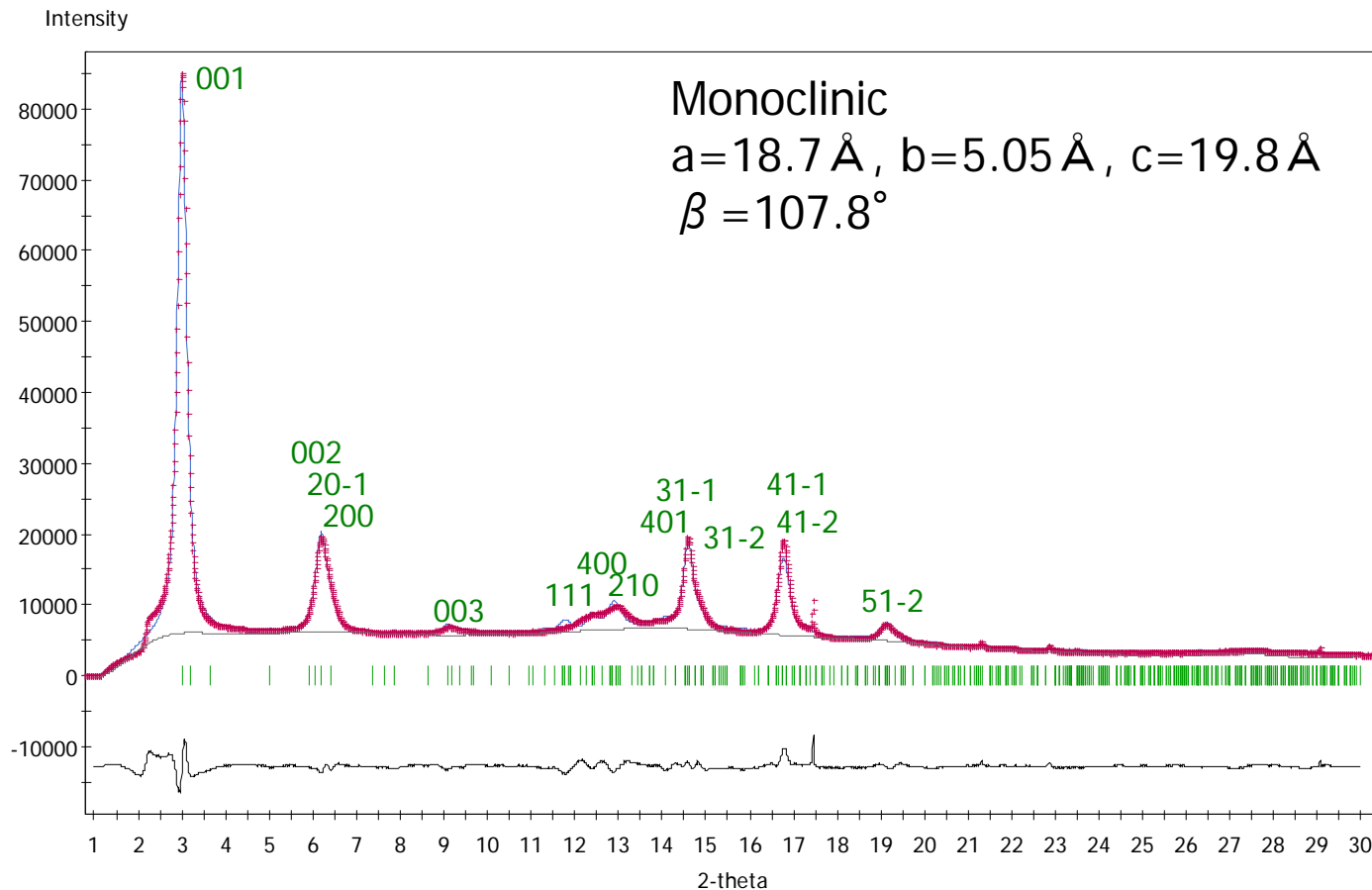
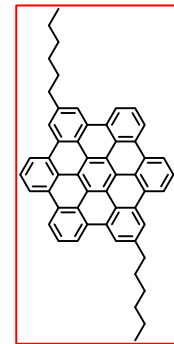
ただし、入射角 $0^\circ$  とTakeOff $2\theta$   
 ではなく、入射角とTakeOffともに  
 $\theta$ としている。



## ② SPring-8での分子配列解析

# 結果と考察: 2置換HBCの粉末XRDとシミュレーション結果

Rwp = 5.86% Rwp(w/o bck) = 14.44% Rp = 4.08%



FromTakeOff Solution\_Rietveld2 (Sim)  
Background

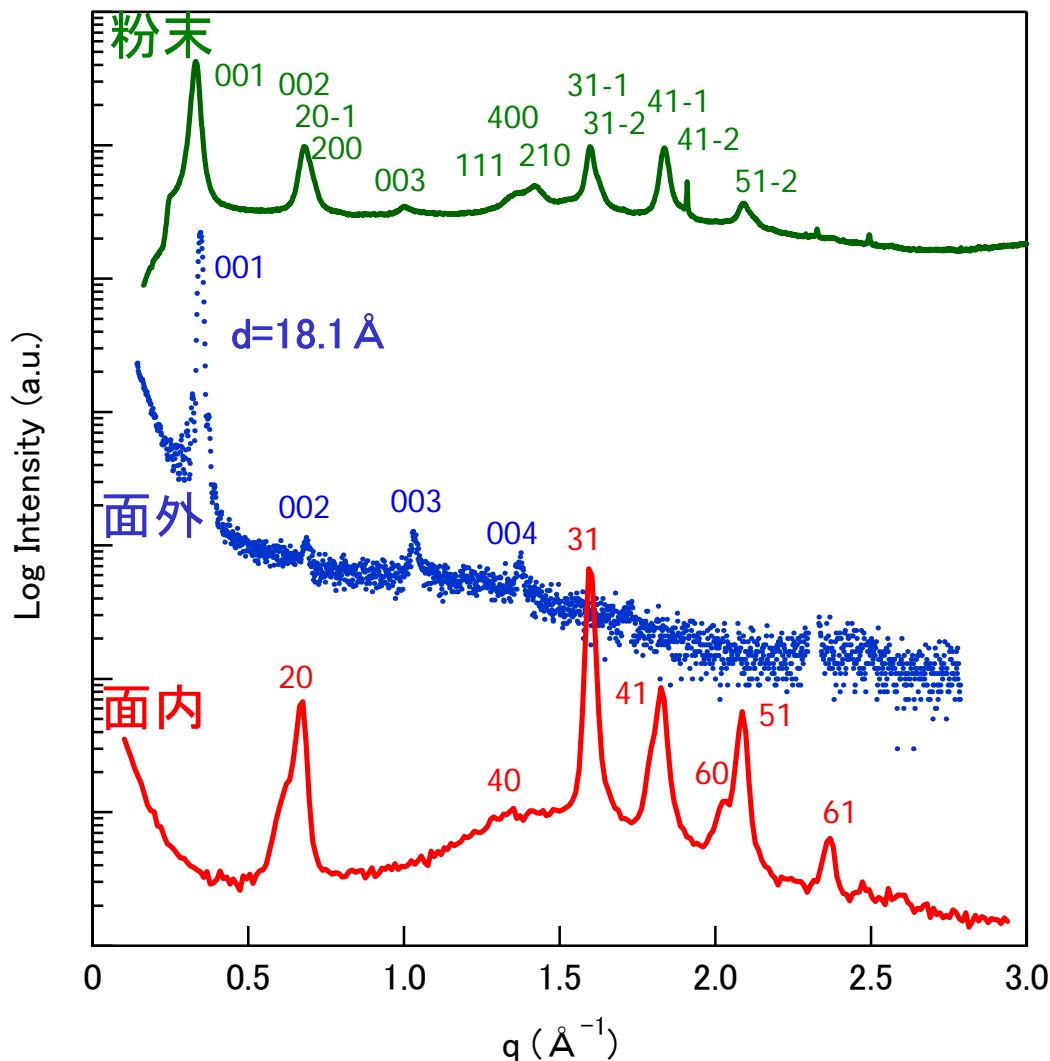
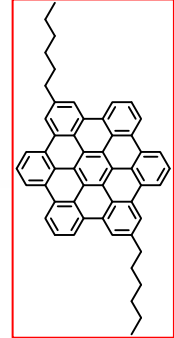
2H-HBC\_again (Exp)  
Observed Reflections

Difference



## ② SPring-8での分子配列解析

結果: 2置換HBC 粉末、面外、面内XRD  $T_s=150^\circ\text{C}$



Monoclinic

$a=18.7 \text{ \AA}$ ,  $b=5.05 \text{ \AA}$ ,  $c=19.8 \text{ \AA}$

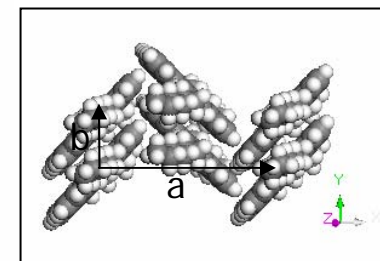
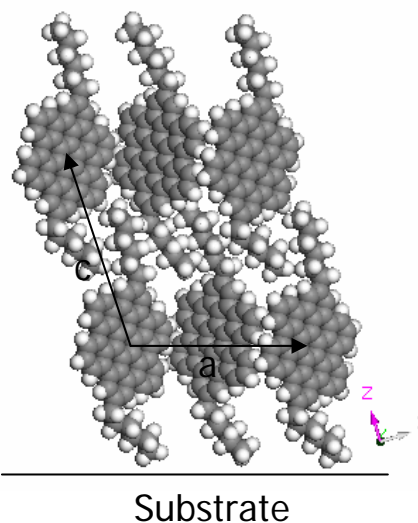
$\beta=107.8^\circ$

面外  $18.1 \text{ \AA}$  c軸配向  $c \cdot \sin \beta = 18.8 \text{ \AA}$

面内  $a=18.75 \text{ \AA}$ ,

$b=5.05 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=90^\circ$

ab面  $a=18.7 \text{ \AA}$ ,

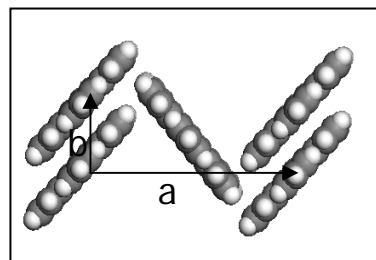
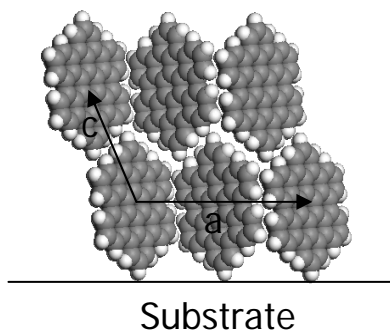
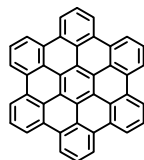


### ③まとめ

■ 薄膜のGIXD測定より、2置換体と4置換体は、製膜時の基板温度によらず規則的に配列していることが分かった。キャリア移動度と相関が得られた。

■ 粉末XRD, 薄膜のGIXD+TakeOff測定により、ヘキサベンゾコロネンとその2置換誘導体の結晶構造、膜配向が決定できた。その配向は、有機トランジスタに有利な面内に電気が流れやすい配向であった。

Monoclinic  $P2_1/a$   
 $a=18.49 \text{ \AA}$ ,  $b=5.12 \text{ \AA}$ ,  $c=13.01 \text{ \AA}$   
 $\beta = 112.3^\circ$



Monoclinic  
 $a=18.7 \text{ \AA}$ ,  $b=5.05 \text{ \AA}$ ,  $c=19.8 \text{ \AA}$   
 $\beta = 107.8^\circ$

