

2D-GIXD 法による Ph-BTBT-10 薄膜の細密構造解析 Fine Structure Analysis on Ph-BTBT-10 Thin-film by 2D-GIXD Method

山口 裕二^a, 鈴木 充朗^b, 葛原 大軌^c, 小金澤 智之^d
Yuji Yamaguchi^a, Mitsuharu Suzuki^b, Daiki Kuzuhara^c, Tomoyuki Koganezawa^d

^a東京化成工業株式会社, ^b奈良先端科学技術大学院大学, ^c岩手大学,
^d(公財)高輝度光科学研究センター

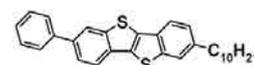
^aTokyo Chemical Industry, ^bNara Institute of Science and Technology, ^cIwate Univ., ^dJASRI,

液晶性半導体材料 Ph-BTBT-10 を用いた Organic Field-Effect Transistor (OFET) 素子により, 蒸着法で世界トップクラスの半導体特性が観測され, 最大で移動度 $14.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた. 加熱下における in-situ 2D-GIXD 観察を行ったところ, 単分子層から 2 分子単膜層への転移に帰属される回折ピークが観測された. 本研究課題により Ph-BTBT-10 は塗布法及び蒸着法のどちらでも使用可能な実用的有機半導体材料であることを見出した.

キーワード: 有機半導体材料, 有機薄膜トランジスタ, 二次元表面回折, 微小角回折法

背景と研究目的:

次世代デバイスとして, 軽量・柔軟性に富む有機半導体材料を用いた有機トランジスタ (Organic Field-effect Transistor: OFET) の研究開発が盛んに行われている. 有機材料の利点を活かした折り曲げ可能な電子回路や皮膚に貼り付け可能な生体・メディカルセンサーなど, シリコン半導体では実現困難な有機化合物ならではの応用が期待されている. Ph-BTBT-10 は近年報告された有機半導体材料の中でも, 特に優れた輸送特性を示す p 型材料である (図 1). 半那教授らはスピコート法で作製した FET 素子において, 酸化物半導体 (IGZO) と同等の極めて高い移動度 ($\mu_{\text{max}} = 14.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と大気安定性を有することを報告している [1]. 弊社ではこの優れた液晶性半導体材料である Ph-BTBT-10 を製品化し [Product Code :D5491], 蒸着法による OFET 素子の作製および評価検討を行った. 本課題では蒸着法にて作製した Ph-BTBT-10 の薄膜構造解析とアニール処理後の結晶構造の変化について調査・解析することを目的とした.



Ph-BTBT-10 [D5491]

図1. Ph-BTBT-10の構造式

実験:

n+-Si/SiO₂ (SiO₂:200 nm)の bare 基板, または ODTS 処理基板 Trichlorooctadecylsilane (ODTS) [O0079]を用いて FET 素子の作製を行った. それぞれの基板を蒸着機にセットし, 真空蒸着法により基板加熱下 (60°C)にて Ph-BTBT-10 の薄膜 (40 nm)を形成した後, その薄膜上に金 (40 nm)を蒸着しソース・ドレイン電極を形成することで, トップコンタクト型 OFET 素子を作製した (図 2). その後, 大気下にてアニーリング処理 (120°C, 5 min)を行い, アニーリング前後の FET 特性の比較を行った. 2D-GIXD 測定用にアニール処理前の Ph-BTBT-10 薄膜サンプル [n+-Si/SiO₂/ODTS/Ph-BTBT-10 (40 nm)]を同様の手順にて別途用意した.

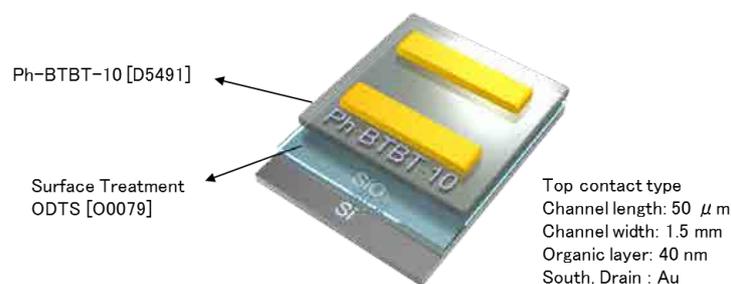


図2. Ph-BTBT-10 [D5491]を用いたOFET素子構造

2D-GIXD 測定は BL46XU に設置されている HUBER 社多軸回折計において実施した。2 結晶分光器は 12.398 KeV (1 Å) の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を H 0.1 mm × W 0.3 mm 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は、回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS300K で検出した。光量は、試料上流側に設置したリボルバー式のアッテネータで調整した。試料のアライメントは、試料ステージ zs, rxs, rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。また、測定の際の試料への入射角は回折計 th 軸で設定した。測定パラメータは以下の通りである：入射角 0.12°, 試料-検出器間距離 174.0 mm, 露光時間 1 s。また、加熱下での in situ 測定は、加熱装置 Anton-Paar DHS1100 を用い、温度以外は室温測定と同様の条件で行った。

結果および考察：

作製した FET 素子の特性を表 1 および図 3 に示す。全ての素子にて、安定した p 型半導体特性が観測された。また、Self-assemble-monolayer (SAM) の有無に関わらず、アニーリング処理 (120°C, 5 min) を行うことで FET 性能の大幅な向上が見られた。bare 基板における素子性能はホール移動度 $\mu_{\max} = 4.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{\text{th}} = -8 \text{ V}$ の良好な値が得られ、ODTS 処理基板では閾値電圧は大きいものの I_{DS} が大幅に増加し、ホール移動度 $\mu_{\max} = 14.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{\text{th}} = -22 \text{ V}$ の極めて良好な値が得られた。

表 1. Ph-BTBT-10を用いたOFET素子特性まとめ

Compound	SAM	Annealing Temp. (°C)	Mobility (cm ² /Vs)	V _{th} (V)
Ph-BTBT-10 (D5491)	bare	w/o	0.87 ~ 0.91	-24
		120	4.24 ~ 4.86	-8
	ODTS (O0079)	w/o	1.40 ~ 1.42	-23
		120	10.3 ~ 14.0	-22

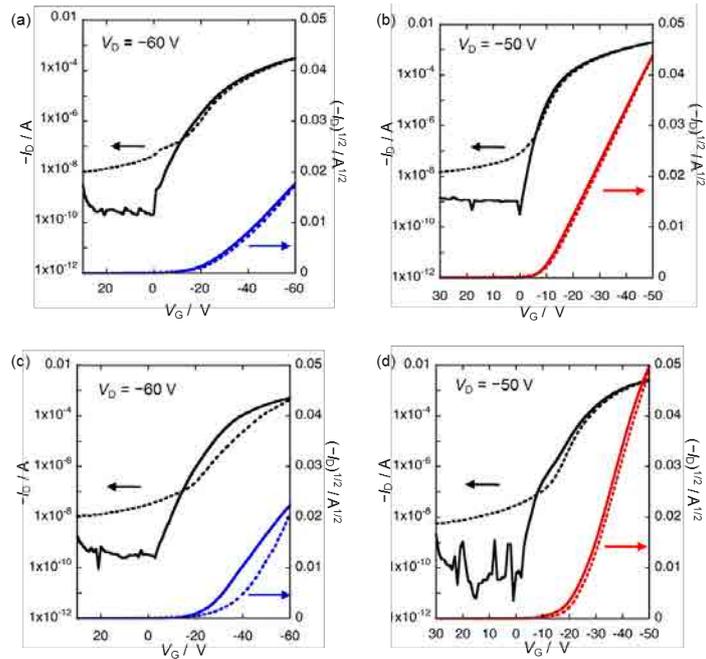


図3. OFET素子の伝達特性
 (a) w/o annealing (bare) (b) annealing 120°C, 5min (bare)
 (c) w/o annealing (ODTS) (d) annealing 120°C, 5min (ODTS)

Ph-BTBT-10 薄膜 (bare, ODTS 基板) の加熱条件下での *in situ* GIXD 測定データを図 4, 図 5 に示す[2]. bare 基板, ODTS 処理基板のどちらにおいても明瞭な回折パターンが得られ, Ph-BTBT-10 は基板に対して分子長軸に *edge-on* 配向した層状構造を形成し, 有機薄膜の面内にキャリアを流す横型 FET 素子に適したヘリンボーンパッキング構造を形成していることが示唆された. Ph-BTBT-10 蒸着膜は, *in situ* 測定条件下, 室温及び 60°C にて単分子層に起因するピークが得られ, その層間距離 (d) は 27 Å 程度であることがわかった. 一方, 120°C まで昇温した場合, 回折ピークに明確な変化が現れ, 単分子層 ($d = 27$ Å) から 2 分子単膜層 ($d = 54$ Å) への転移が起こったと考えられる (図 6). 液晶相 (SmE) への相転移温度は 144°C であり[1], 180°C の加熱条件下では SmE に由来する回折ピークが観測された. また, 180°C (SmE) から室温へ急冷却すると単分子と 2 分子単膜の混合層を発現することが示唆され, 本系において冷却速度は均一な結晶膜を得る為に極めて重要なファクターであると推測される.

以上の結果, 蒸着法により成膜した Ph-BTBT-10 膜においても, 単分子層から 2 分子単膜層へ転移することがわかり, 解析結果は実際の FET 特性の大幅な変動と一致する. Ph-BTBT-10 は既に報告されている塗布法に加えて, 蒸着法でも使用可能な実用的有機半導体材料であることを見出した.

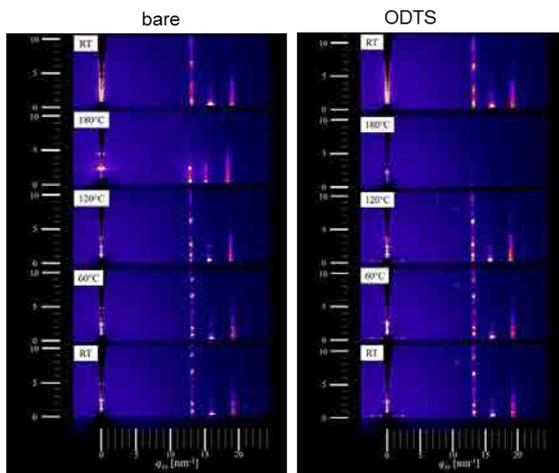


図4. 2D-GIXD解析 (加熱in-situ測定)

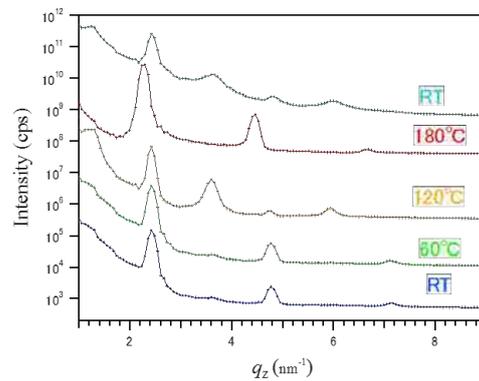


図5. 2D-GIXD解析 (out-of-plane, bare基板)

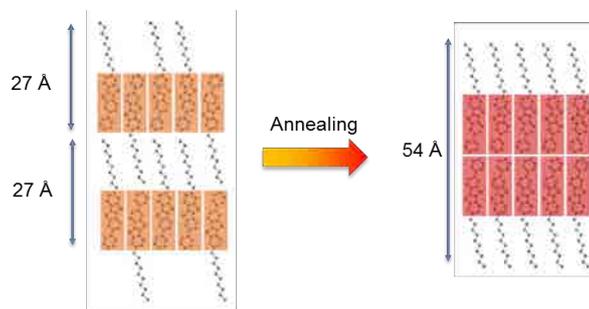


図6. Ph-BTBT-10の相転移イメージ

今後の課題：

本実験で得られたデータをより詳細に解析し，蒸着法にて作製した OFET 素子の更なる性能向上・安定化に向けて調査・検討を行います。

参考文献：

- [1] H. Iino et al. *Nat. Commun.*, **6**, 6828 (2015).
- [2] 三浦他，第 65 回応用物理学会春季学術講演会 20a-P7-1