

## L309

## ポルフィリン有機半導体薄膜結晶構造制御

(東大院工) ○(正)辻 佳子\*・成田 英輔・(正)山口 由岐夫・(三菱化学科技セ) 大野 玲

## 1. 緒言

ポルフィリン(BP)は、前駆体(CP)がクロロホルムをはじめとした溶剤に可溶である上、その前駆体膜がアニールプロセスで BP へ変換および結晶化し半導体特性を示すため、有機薄膜トランジスタ材料として注目されている<sup>[1]</sup>。薄膜トランジスタへの応用を考える際、図 1 に示すように半導体膜中のキャリア移動度(①)やトラップ準位(②)、絶縁膜/半導体界面のキャリアの散乱やトラップ準位(③)、電極/半導体の電荷の注入(④)は、バルク材料構造と界面構造に左右される。特にキャリアは BP のベンゼン環の $\pi$ 電子雲を移動するため、BP 膜の配向および結晶サイズといった BP 薄膜の微細結晶構造制御が重要になる。

今回は前駆体、溶剤、下地の違いによる結晶成長過程および膜のナノ構造を、X線回折、TEM 観察を用いて検討した。

## 2. 実験

熱酸化膜付き Si(100)基板およびその上に Au を成膜した基板を洗浄し、N<sub>2</sub> 雰囲気グローブボックス内で前駆体溶液をスピコートすることにより CP 膜を作製し、アニールした。前駆体として脱エチレンを伴う CP および脱ブテンを伴う DMCP を用い、溶剤としてクロロホルムおよびトルエンを用いた。

サンプルの構造は X 線回折装置(Rigaku, ATX-G)、高分解能透過型電子顕微鏡(JEOL, JEM-4000FX)で評価した。

## 3. 結果

熱アニールにより形成された膜の XRD スペクトルを図 2 に示す。下地に寄らず、out of plane 方向にのみ分子配列に規則性をもつ層状構造(面間隔 1.34 nm)が形成された後、結晶化がはじまることが分かった。結晶ピーク強度から Avrami 式による解析<sup>[2]</sup>を行うと、その結晶化速度は下地により大きく異なり、Au 上では SiO<sub>2</sub> 上と比較して一桁以上早いことが分かった。BP 膜の配向は、SiO<sub>2</sub> 上ではランダム配向となり、BP 膜結晶化過程は、非晶質無機薄膜におけるアニールによる結晶化と同様<sup>[3-5]</sup>、下地との界面ではなく、膜中からの核発生とその核成長により結晶化が進行したと考えられる。一方、Au 上では BP 膜は(002)配向となる。これは、不活性な Au 表面は表面酸化や吸着水の影響が少ないため、分子の配向は金属表面と有機分子の相互作用に影響され、その後の配向成長は分子間のファンデルワールス相互作用によって進行したためと考えられる。

前駆体溶液の溶剤の違いによる BP 膜結晶化速度も

同様に解析すると、トルエンのほうがクロロホルムよりも早いことが分かった。前駆体 CP 粉末をそれぞれの溶剤により再結晶化させると、結晶構造には溶剤依存性がないが、その面間隔がトルエンを用いたときの方がクロロホルムを用いたときと比較して大きいことがわかった。また、得られた単結晶の X 線結晶構造解析を行うと、ゲスト分子としての溶剤の包摂形態が異なり、トルエンを包摂したとき b 軸長が長くなることが分かった。これらのことより、トルエンを溶剤として用いた場合は、残留溶剤が抜けやすく、脱ガスおよび結晶化が促進された可能性がある。

## 4. まとめ

前駆体膜の熱アニールによる結晶化で作製した有機半導体薄膜の結晶成長速度および結晶構造は、溶剤、溶質、下地の影響を大きく受け、トルエンを溶剤として用いると、結晶成長速度が速くなることが分かった。

謝辞: X 線単結晶構造解析をして頂いた東京大学の上原和洋博士、TEM 観察をして頂いた青山学院大学の中村新一様に感謝致します。

参考文献: [1] S. Aramaki, S. Sakai, N. Ono, Appl. Phys. Lett. 84, 2085 (2004). [2] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939). [3] T. Q. Li, S. Noda, Y. Tsuji, T. Osawa, and H. Komiyama, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (3), 583 (2002). [4] 辻他、化学工学会第 40 会秋季大会(2008). [5] 辻他、第 70 回応用物理学会学術講演会(2009).

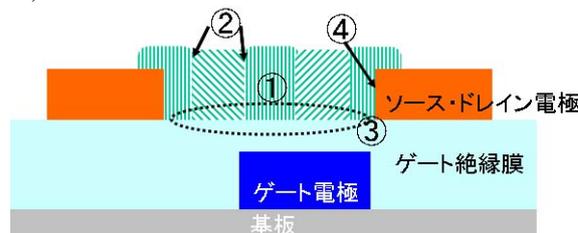


図 1. 有機薄膜トランジスタの概念図

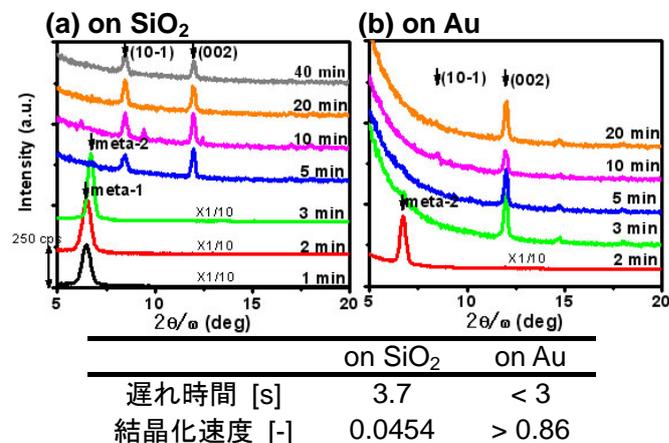


図 2. 熱アニールによる半導体結晶化過程 (out of plane XRD スペクトルおよび Avrami 式による解析)

\*03-5841-7330/7332(TEL/FAX), tsuji@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp