

「単分子有機薄膜を用いた単結晶有機薄膜の成長機構の制御」

神戸大学大学院工学研究科 服部 吉晃

1 研究の背景と目的

使い捨て可能で、フレキシブルな電子デバイスを実用化するには、高性能なトランジスタを安価に作製する技術開発が重要である。有機半導体は低コストで環境負荷の低いプロセスによって集積も可能であるため有望な電子材料であると考えられ、研究が進められているが、実用化に向けての課題はキャリア移動度の向上である。

移動度の低下を招く要因として、有機薄膜を伝導するキャリアが結晶粒界で散乱する要因とゲート絶縁膜の表面でトラップされる要因が挙げられる。前者の問題は、有機薄膜の製膜において、多結晶ではなく単結晶の薄膜が作製できれば解決する課題であり、製膜プロセスの開発が必要である。有機半導体における、単結晶薄膜の作製法としては、有機半導体を溶解した有機溶媒を基板に塗り広げて製膜する、溶液法と呼ばれる手法がある。一方で、移動度の低下を招く、キャリアトラップを抑制するためには、界面トラップ密度が低い絶縁膜を用いることが効果的であるが、一般的にそのような表面は疎水性であるために、溶液法による製膜において、溶液を基板に塗り広げる工程が困難になる。即ち、溶液法により疎水基板上に有機薄膜を製膜する手法は、優れたトランジスタを作製するために重要な技術であるが、一般的に困難である。

本研究では、疎水基板上に塗布された溶液の挙動を制御する目的で、デバイス性能には影響を与えない場所を局所的に親水化した。その親水/疎水パターンニングを施した基板上的溶液の挙動を解明して制御することで、有用な有機薄膜を製膜することを研究目的とする。

2 研究方法・研究内容

本研究では単分子有機薄膜を利用して、ゲート絶縁膜の表面に親水/疎水パターンニングを施し、インクジェット法により基板表面に溶液を滴下する手法により研究を行った。

図1に本実験の模式図を示す。まず、熱酸化膜付きシリコン基板表面を hexamethyldisilazane

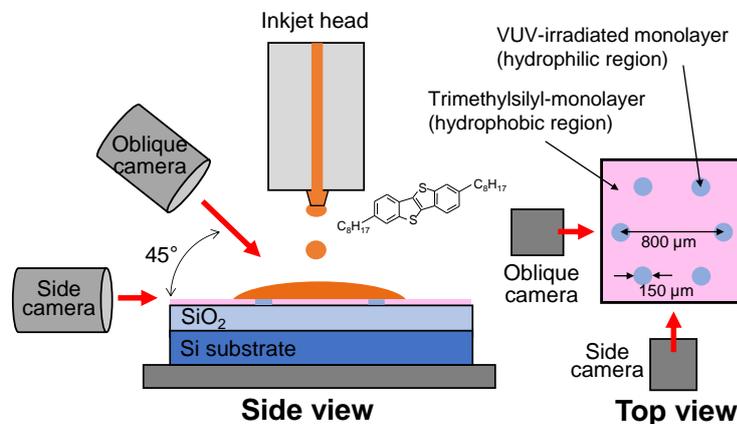


Fig.1 実験装置の模式図.

(HMDS)で改質する。気化させた HMDS を 120°C で 30 分間、基板表面に曝露することで表面にトリメチル単分子有機薄膜を製膜し、疎水性基板を作製する。その後、基板の上に、対角線(D)が 800 μm の正六角形の頂点に直径(d)150 μm の 6 つの穴が開いたマスクを磁石により基板表面に接触させ、UV/オゾン処理を 30 分間行うことで、図 1 の右図に示されたような親水/疎水パターンニングを基板表面に形成した。その後、トルエンに 2,7-dioctyl[1benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene(C8-BTBT)を 0.25 wt%の濃度で溶解させた溶液を用いて、ピエゾ式のインクジェットで約 190 nL の溶液を、六角形のパターン全体を包括するように、大気圧下(温度 13°C, 湿度 25%)で吐出した。吐出した液滴の挙動を基板に対して水平方向と斜め方向に設置した 2 台のデジタル顕微鏡で観察した。

### 3 研究成果

#### 3-1 有機半導体を含まないトルエン液滴の観察

溶液法では溶媒の蒸発に伴い、有機薄膜が製膜されるので、溶媒の蒸発過程の理解が重要である。そこで、はじめに、有機半導体を含まないトルエンの溶媒をインクジェットで吐出して、親水疎水パターンニングの効果を調査した。2 台のデジタル顕微鏡により液滴の挙動を撮影して取得された画像を図 2 に示す。図中の(a-c)はそれぞれ、親水基板、疎水基板、パターンニング基板に対応している。画像内に示されている時間は、吐出した時間からの経過時間である。各時間の上部の写真は斜め方向から撮影した写真であり、上部から観察したように、台形補正処理を行った。下部の写真は横方向から撮影した写真である。パターンニング基板における 6 つの緑の丸印は親水化処理を行った部分を示す。吐出された液滴はいずれの基板においても、蒸発により次第に液滴は小さくなり、やがて消滅するが、基板の表面処理によって蒸発過程が大きく異なる。

液滴の挙動を定量的に調査する目的で、取得した連続写真を画像処理により分析し、液滴直径と高さの継時変化を調べた。図 3 に解析結果を示す。なお、パターンニング基板に吐出された液滴の形状は球冠とならないが、横方向から撮影した画像において、基板と液滴の 2 点の接触点の距離を直径とし、高さは液滴の最も高い部分として計測した。なお、いずれの基板においても、直径、高さともに液滴が薄く小さくなると、正確な測定ができないため、0  $\mu\text{m}$  近傍のデータは図中には示していない。

親水基板では吐出後、急激に基板に薄く塗れ広がり、2.6 s で液滴の直径が最大となり、その後、直径が小さくなる。高さの時間変化の速度は直径に比べて小さく、高さが 40  $\mu\text{m}$  程度の薄い液滴の直径が減少する。疎水基板では直径、高さともに時間に伴い徐々に小さくなるがその変化の速度は親水基板と比較して小さい。最終的に約 47 s で液滴が消滅する。

パターンニング基板の液滴の挙動は疎水基板と似ているが、パターンニングの効果により液滴の形状が変わる。吐出後 10 s の疎水基板とパターンニング基板の写真を比べると、どちらも、固液気三相の接触線は円形であり、大きさも同程度である。その時の、パターンニング基板の円形の接触線の位置に着目すると、接触線が 6 か所の親水部における 7 時の位置の親水化部分と接触している。親水化された部分は液滴の蒸発過程において、液体を基板に吸着させるピンのような働きがあり、7 時の位置の接触を保ちながら、円形の接触線が小さくなる。高さの継時変化において、15 s から疎水基板と振る舞いに違いが見られるが、接触線が親水部に吸着する効果に由来すると考えられる。蒸発に伴い、吐出後 25.0 s では接触線が 9 時のピンの位置にも到達し、液滴が 2 か所でピンされる。その後、同様に液滴が小さくなるにつれ、ピンされる数が増え、37.2 s では 6 か所すべてでピン止めされ、一時的に液滴が六角形になる。図 3 (a)

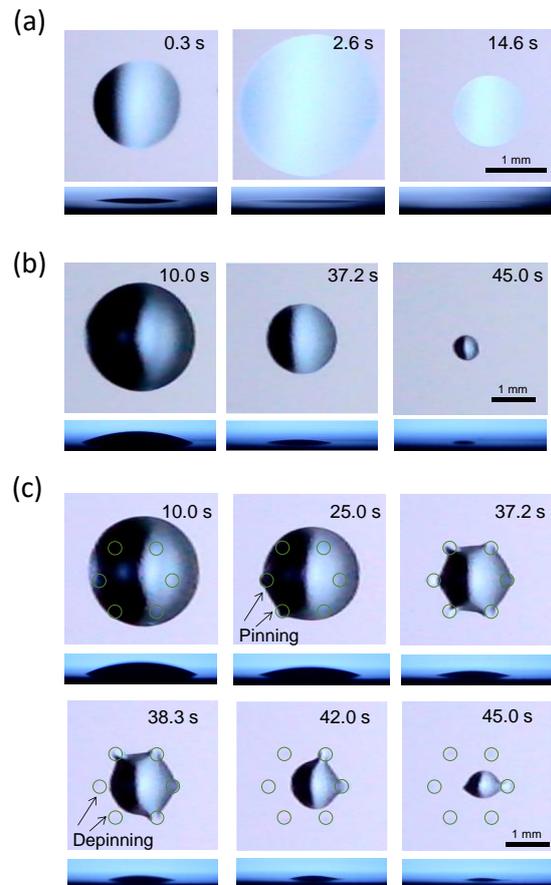


図2 液滴の連続写真, (a), (b), (c)はそれぞれ親水基板, 疎水基板, パターンニング基板に対応する。

における2本の水平線は六角形の対角に位置した2つの親水部の円形部分において、最も長い距離 ( $D+d$ ) と短い距離 ( $D-d$ ) を示している。37.2sの直径はおよそ  $D+d$  となっている。その後、液滴の収縮により37.2s ~ 38.3sの間に9時と7時の位置のピンが外れる。その際、液滴の直径の減少速度がわずかに大きくなっていることが図3(a)より確認できる。その後、液滴の蒸発によって、次々とピンが外れていく。結果として、パターンニング基板の液滴が完全に蒸発する時間は疎水基板に比べて、数秒遅くなっている。しかし、親水基板の方が疎水基板より液滴が速く消滅したことを考慮すると、局所的な親水部分をもつパターンニング基板が疎水基板より液滴の消滅に時間がかかったことを単純に説明するのは困難である。

そこで、基板との液滴の接触角度に注目して考察する。過去の研究において、液体の蒸発は主に気液固体接触点において起こり、接触角が小さいほど蒸発量が大きくなることが知られている。親水基板と疎水基板における液滴を理想的な球冠とみなし、 $\theta/2$ 法により計算した体積と接触角度を図4(a)に示す。液滴の体積は親水基板と疎水基板どちらもおよそ一定速度で体積が減少しているが、接触角度は時間に伴って変化している。親水基板では直径が極大となった2.6s以降は接触角がおよそ  $4^\circ$  で一定である。疎水基板の接触角は吐出直後  $30^\circ$  であったが、徐々に減少し、30sで  $10^\circ$  になるが、消滅まで親水基板より大きい。

パターンニング基板における液滴の形状は複雑であり、解析的に検討するのは困難なので、数値計算により検討した。6つのピンにより液滴が六角形になった37.2s後の液滴の形状をHEM法(Langmuir, 28, 15450, 2012)により計算した。図4(a)の挿絵に液滴の計算した形状を示し、図4(b)に液滴表面の傾きを色付けした図を示す。液滴の接触線において、ピン止めされている六角形先端の親水化の部分では接触角が  $5^\circ$  程度であるが、六角形の辺の部分では  $25^\circ$  程度である。図4(a)の薄いピンクの丸印で計算した値は、

辺の角度を示しているが、疎水基板の接触角と比較して大きいことがわかる。したがって図4(b)において模式図的に矢印で示したように、蒸発過程において、親水パターンニングでピンされた部分で接触角が小さくなり、蒸発が活発に行われるが、その近傍の液滴の接触

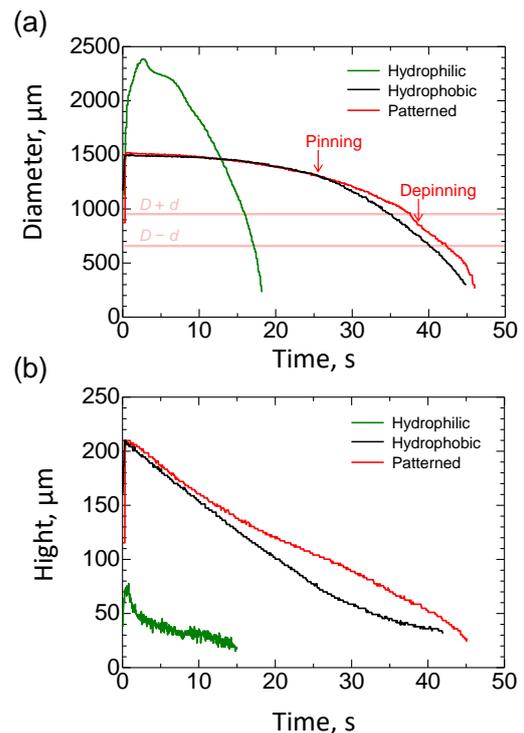


図3 液滴の直径と高さの変化.

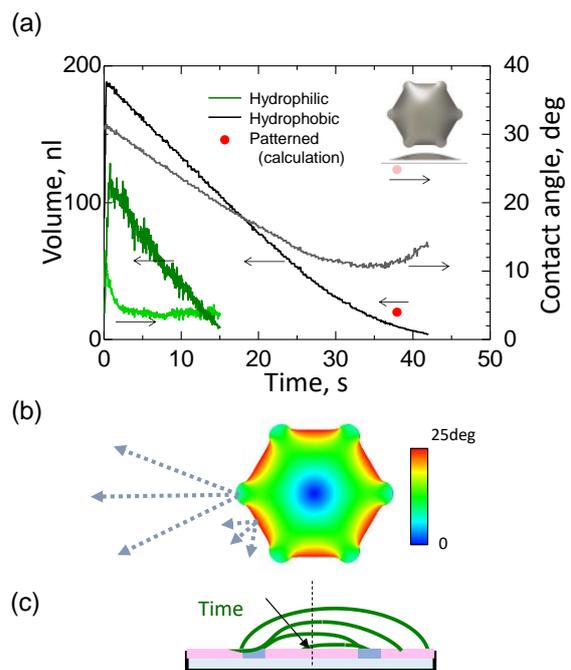


図4 (a) 体積と接触角の変化. (b)パターンニング基板の液滴の計算結果. (c)蒸発過程の模式図.

角は大きく、蒸発が抑制されていると考えられる。パターニング基板において、継時変化する接触線はいずれの時間においても疎水部分の方が、親水部分より多いので、蒸発までの時間ももっとも長くなったと考察される。以上の蒸発過程の考察を示した模式図を図4(c)に示す。

### 3-2 有機半導体薄膜の製膜

有機半導体を含まないトルエン液滴の観察から、局所的に親水化させることにより、活発に蒸発が行われる部分を意図的に制御することができるかと推測される。溶液法による有機薄膜の製膜では、有機結晶は気液固界面の接触線から成長するので、薄膜の形状を制御できる可能性がある。そこで、有機溶媒を含んだ溶液をパターニング基板に吐出し、同様の観察を行った。図5(a)に撮影して得られた連続写真を示す。吐出後28.0 sの写真では、有機溶媒を含まない観察でも見られたように、液滴の接触線は円形であり、1時の位置の親水部と接触している。液滴は縮小していくとともにピン止め箇所が増加し、およそ54.0 sでおよそ六角形の形になった。ピン止めされている場所の液滴の接触線ではその後、六角形の形状を保ちながら高さが減少していき、6か所ピンされたまま液体が蒸発して、六角形内部の疎水部分全体にわたり製膜された。有機半導体を含まない場合との挙動の違いは、液体が六角形になった際に、液滴の気液界面に有機薄膜が形成され、蒸発を阻害することである。その結果、液滴の収縮が抑制され、ピンが外れることなく製膜が行われたと考えられる。製膜後に撮影した光学顕微鏡像の明視野像を図5(b)に示し、図5(c)にクロスニコル像を示す。六角形内部の疎水部分に多結晶の有機薄膜が製膜されたことが確認できる。

疎水基板上に製膜された有機薄膜上にメタルマスクを通して真空蒸着法によりAu電極を作製し、1組の電極の周囲を機械的にニードルで削ることにより、トランジスタを作製した。図6(c)に作製した典型的なトランジスタの光学顕微鏡像を示す。1組の電極をソース電極とドレイン電極として、ドレイン電圧として-20 V、ゲート電圧を5 Vから-20 Vに掃引することにより複数の伝達特性を調べることで、移動度を計算した。複数のトランジスタを評価したところ、 $0.2\sim 4.0\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ の値が得られ、トランジスタのチャンネル層として利用可能であることを確認した。

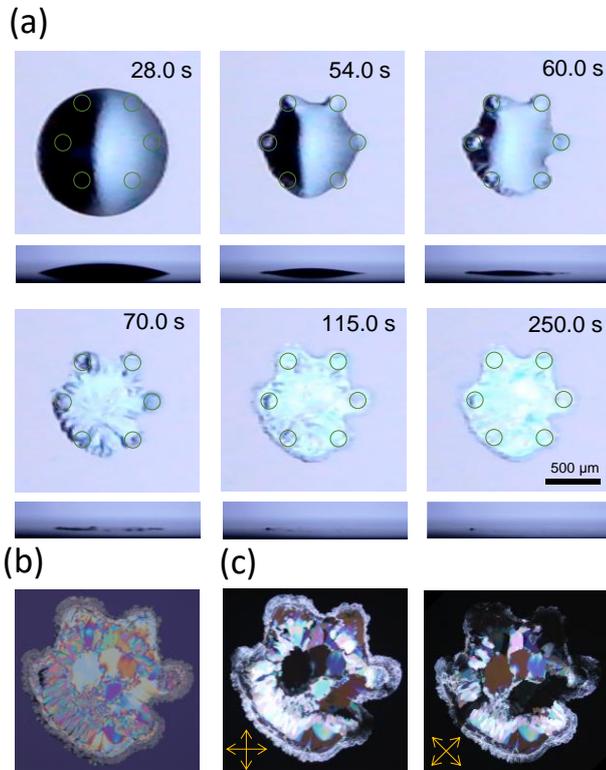


図5 (a)有機薄膜の製膜過程の連続写真. (b)製膜後の光学顕微鏡写真. (c)クロスニコル像.



図6 作製したトランジスタの光学顕微鏡像.

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

有機トランジスタの実用化における大きな目標は、さまざまな分野に応用可能な MHz 帯の無線信号が伝送可能できる高いキャリア移動度を有するトランジスタを開発することである。安価で使い捨て可能な、無線信号が伝達できる電子デバイスをシールのように作製し、流通や物流で取り扱う全在庫品に張り付ければ、一元的に遠隔で管理でき、小売店でもレジ打ちなどせずウォークスルーで決済ができるようになる。医療分野においても絆創膏のように生体に張り付け、生体情報をモニタリングする用途が考えられている。

上記の無線通信の用途においては、移動度が  $1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  以上のトランジスタが必要であり、本研究で作製された一部のトランジスタの移動度はその値を超えている。本研究における移動度のばらつきの要因は、図 5(b)で示されているように、膜内部での厚みが一定ではなく、電極のコンタクト抵抗にばらつきが生じているためであると考えられる。今後、有機溶媒や溶液の濃度を緻密に制御することにより、移動度のばらつきを改善する必要があるが、実应用到に転移可能なインクジェット法で、高性能なトランジスタを作製できることが示されたことに意義があり、一定の波及効果があったと考えられる。

#### 謝辞

本研究の研究助成を頂いた公益財団法人ひょうご科学技術協会に感謝を申し上げますとともに、上記に示した研究成果は、研究代表者が担当する研究室に属する学生の協力により得られたものであり、感謝を申し上げます。