

層状有機半導体 $p\text{Tol-BTBT-C}_n$ の分子膜積層様式制御と半導体特性

Control of Stacking Patterns of Molecular Layers and Semiconductor Properties of Layered Organic Semiconductor, $p\text{Tol-BTBT-C}_n$

東大工¹, 東北大理² °荒井 俊人¹, (B)吉田 海琉¹, 井上 悟¹, 関根 大輝², (B)小柳 恭徳²,
松原 正和², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, Tohoku Univ.², °Shunto Arai¹, Kairu Yoshida¹, Satoru Inoue¹, Daiki Sekine²,
Takayoshi Koyanagi², Masakazu Matsubara², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: arai@ap.t.u-tokyo.ac.jp

π 電子骨格を直鎖アルキル基等で非対称に置換した棒状の有機半導体は、付与したアルキル鎖の長さや置換基の種類に応じて多彩な層状分子配列構造を示す。有機薄膜トランジスタ (TFT) の性能はこうした分子配列により決定づけられることから、各配列構造の発現機構を理解し制御することが重要となる。これまでに我々は、多くの非対称棒状有機半導体が2分子膜型層状ヘリンボーン ($b\text{-LHB}$) 構造を形成し、TFT 性能の向上に有利な層状結晶性が著しく増強されることを報告した [1]。また、多彩な置換基による分子修飾の検討を進めるなかで、BTBT 骨格を長鎖アルキル基とトリル基で非対称に置換した $p\text{Tol-BTBT-C}_n$ が、 $b\text{-LHB}$ 構造だけでなく、アルキル鎖の炭素数の偶奇に応じて各分子層の分子長軸の向きが揃った LHB 構造 ($pol\text{-LHB}$) を形成することを最近見出した (図(a), [2])。本研究では、 $p\text{Tol-BTBT-C}_n$ のアルキル鎖長が異なる分子を混合製膜した有機 TFT において、急峻なスイッチング特性と良好なキャリア移動度が得られることを見出し、その分子膜積層様式とデバイス性能の関連について検討したので報告する。

素子作製では、Cytop を塗布した酸化膜付きシリコン基板上に、ソース・ドレイン電極を真空蒸着により作製した。この電極表面を PFBT で分子修飾したのち、ブレードコート法により半導体層を作製した (図(b))。単一成分の $p\text{Tol-BTBT-C}_n$ を塗布製膜すると分厚い結晶が形成され易く、薄膜が途切れるために Cytop 上への製膜が困難だった。そこで、分子膜の積層結晶化を抑制するために、アルキル鎖長が異なる分子 ($n = 10, 12$) を混合し、層間フラストレーション効果[3]を調整することで、Cytop 上に半導体層を形成した。得られたボトムゲート・ボトムコンタクト型 TFT は 2 V 以下で動作し、線形・飽和領域共に最高で $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度を示した (図 (b)) またスイッチング鋭さの指標である SS 値は 70 mV dec^{-1} という値を示し、室温での理論限界となる 60 mV dec^{-1} に迫る値が再現よく得られた。

一方で、得られた薄膜の構造を評価するなかで $pol\text{-LHB}$ 構造が安定な分子を混合した場合でも、長鎖分子の混合割合が大きいと $b\text{-LHB}$ 構造のみが得られることが明らかとなった。これら混合系薄膜における $b\text{-LHB}$ 相と $pol\text{-LHB}$ 相の競合は、層状結晶性薄膜の形成過程に対するきわめて有用な知見を与えると期待される。そこで、これら異なる分子膜の積層様式を局所的に調べるために、結晶構造の極性に着目し、光第二高調波発生を利用した構造評価を行った。講演では、この層状結晶構造と TFT 特性との相関を議論する。

[1] H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 1245 (2017). [2] 井上等, 第 82 回 応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N205-3. [3] S. Arai *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, 1707256 (2018).

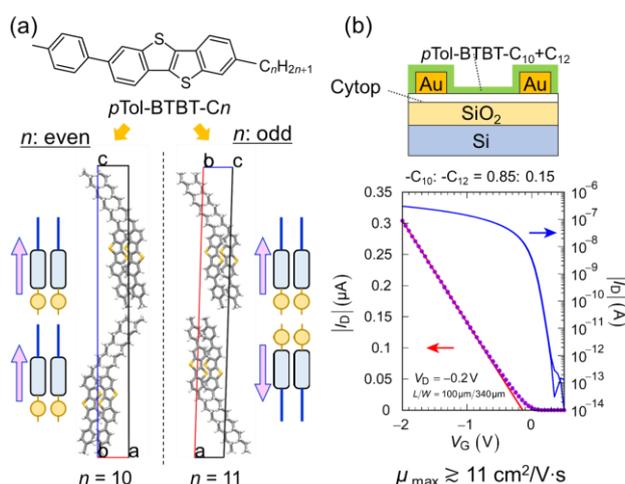


Fig. (a) Molecular structure and crystal structures of $p\text{Tol-BTBT-C}_n$. (b) Device structure and typical transfer characteristics of the fabricated TFT.