

レドックス活性な金属錯体を利用したシリコン酸化膜の 化学修飾法の開拓と有機電界効果トランジスタにおける ゲート絶縁膜への応用

香川大学 創造工学部先端材料科学領域 田原圭志朗

Exploration of Chemical Modification Methods of Silicon Oxide Films with Redox-Active Metal Complexes toward Application of Gate Insulator Films to Organic Field-Effect Transistors

無機材料の表面の性質を調整・改変する有効な手段として、自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) の作製が挙げられる。SAM は、厚みがわずか分子一層というユニークな特徴があり、分子レベルでの高い均一性など利点がある。これまでレドックス活性 SAM のほとんどは、導電性物質 (電極) の表面に固定化され、電気化学的手法で検討されてきました。本研究では、絶縁体表面を新たなターゲットとし、金属錯体の反応性を活かした SAM による化学修飾法を開発した。白金錯体の配位子とシリコン酸化膜表面の水酸基の間での配位子交換反応を利用して、白金錯体の SAM を作製した。さらに、その上方に有機半導体層、金を順に真空蒸着させ、トランジスタ動作を評価した。白金錯体の π 拡張した配位子と分子性の有機半導体層が、界面で π - π スタックによって噛み合う効果で移動度が向上し、接合させる SAM の種類によりバルク材料の電荷輸送特性が改変できることを見出した。

Redox-active self-assembled monolayers (SAMs) have received attention from the viewpoint of basic research and application. In this study, we explored coordination linkages between surface atomic groups of insulators and transition metal centers of complexes for creating new functional surfaces. A simple operation of immersing silicon oxide substrates in a dichloromethane solution of the Pt complex for 24h enabled ligand exchange between DMSO ligands and OH groups of substrate surfaces. The SAMs were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy measurements. Homogenous thin films of an organic semiconductor were successfully deposited on the SAM by vacuum thermal evaporation. The resultant OFET exhibited good p-channel transfer characteristics under ambient conditions. These improvements resulted from of the unique engagement of the SAMs and the organic semiconductor molecules containing the common π -conjugated framework.

1. はじめに

自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) は、分子を構成要素として基板表面に形成される薄膜であり、厚みがわずか分子一層というユニークな特徴を持っている¹⁾。SAM は、自己組織化を利用したマイルドかつ簡便な作製条件、分子レベルで高い均一性

などの利点があり、表面の性質を調整・改変するために重宝されてきた。一般に、SAMの構成分子は、機能性ユニット、アルキルスペーサー、基板表面と化学的に結合できるアンカー部位を含んでいる。電気化学分野では、機能性ユニットとして電子授受に注目し、有機化合物、金属錯体、酵素などのレドックス活性ユニットを組み込んだSAMが電極表面に数多く作製されてきた²⁾。SAMの基板の種類や機能に注目すると、金などの電極が大半であり、セルロースナノ結晶³⁾やウイルス⁴⁾などの表面に固定化した例はあるものの、絶縁体表面をターゲットとする研究例は未だ少ない。バルクでは電気を流さず、分子レベルでは電子を授受するという、絶縁体とレドックス活性分子のユニークな組み合わせに関連して、絶縁体表面の近傍での電荷輸送が重要になるのが、有機電界効果トランジスタ(以下、有機トランジスタ)である。有機トランジスタは、柔軟性、軽量性に優れたスイッチング素子であり、低コストの点からも有機エレクトロニクス分野で期待を集めている。ソース電極とドレイン電極の間に電圧を印加し、トランジスタの特徴である第三のゲート電極にも印加すると、ソースドレイン間にチャンネルが形成され、ホール(または電子)が輸送される。有機トランジスタの主演は、電荷を輸送する有機半導体である。絶縁膜表面に作製されるSAMは脇役であるが、有機半導体層の蒸着・塗布のために表面の疎水性を高めるなど、重要な役割を果たす。特に、SAMの置換基を電子供与性のアミノ基から、電子求引性のフルオロアルキル基にすると、性能指標の一つのホール移動度が二桁近くも向上することが報告されている⁵⁾。本研究では、白金錯体をレドックス活性ユニットに用いたSAMを開発し、有機半導体/ゲート絶縁膜界面に挿入した新規有機トランジスタを開発した。この新規白金錯体SAMのトランジスタ動作に及ぼすユニークな効果を報告する。

2. 実験方法

2.1. SAMの作製とキャラクタリゼーション

ベンゾチエノベンゾチオフェン、BTBTは、高いホール移動度と長期の大気安定性を示すため、分子性のp型有機半導体層として注目されている(図1)。塩基共存下で、BTBTの2,3-ジヒドロキシ体と白金のメタルソースを反応させることで、白金(II)カテコラト錯体を新規に合成した。300nmのシリコン酸化膜付きのシリコン基板は、事前にピラニア処理を行い、表面の不純物を除去した。白金錯体と過塩素酸テトラブチルアンモニウム($n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$)のジクロロメタン溶液に、シリコン基板を室温で24時間浸漬した。その後、

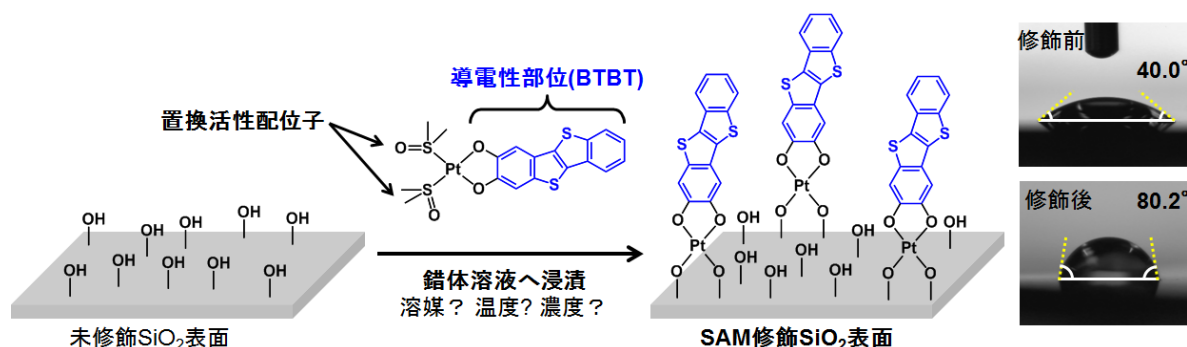


Fig. 1 (left) Preparation of SAMs with a Pt Complex on silicon oxide film. (right) Microscope images of water contact angle measurements for silicon oxide surfaces before and after the modification with SAMs.

ジクロロメタン、次いでアセトンで超音波洗浄し、白金錯体の SAM で修飾したシリコン基板を得た。水の接触角変化、光電子分光法、原子間力顕微鏡、電気化学的手法等で、SAM 修飾したシリコン基板表面を評価した。

2.2. 有機トランジスタの作製とトランジスタ動作の評価

長鎖アルキル基を有するベンゾチエノベンゾチオフェン C8-BTBT を真空蒸着することで、フェロセン SAM の上方に有機半導体層の薄膜を形成した。得られた C8-BTBT 薄膜を粉末 X 線回折によって評価した。さらに、金を真空蒸着することで、C8-BTBT 薄膜の上方に、ソース・ドレイン電極を形成し、有機トランジスタを作製した。2つのソースメータを連結した自作のシステムで、トランジスタの伝達特性を評価した。

3. 結果と考察

3.1. SAMの作製とキャラクタリゼーション

接合界面で、SAM と有機半導体分子で分子間相互作用を発現させるため、BTBT の 2,3-ジヒドロキシ体を p 拡張カテコール配位子として用い、白金(II)カテコラト錯体を新規に合成した(Fig.1, left)。白金錯体の補助配位子とシリコン酸化膜表面の水酸基の間での配位子交換反応を利用して、白金錯体の SAM を作製した。得られた SAM 修飾シリコン基板について、水の接触角を測定したところ、濡れ閾値の 65° を上回り、 80.2° まで増大し、修飾による疎水性の増大を確認した(Fig.1, right)。様々な反応条件で SAM を作製したところ、溶媒はジクロロメタン、白金錯体の濃度は 1.0mM で水の接触角の増加が最大になることを確認した。また、浸漬時間を 24 時間より長くしても、水の接触角の増加は飽和したままであった。

修飾シリコン基板を光電子分光法で評価したところ、白金錯体に起因する Pt 4f ピークの他に、対カチオン $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ 由来の N 1s ピークも観測された(Fig.2a)。この結果は、 SiO_2 表面上で、BTBT 骨格を含むカテコラト配位子が空気酸化によって、1 電子酸化されていることを示唆する。原子間力顕微鏡で、修飾シリコン基板の表面観察を行ったところ、高さ 2.6nm ほどの突起物やファイバー状の構造が見られた。このように観察物の形態に不均一性がみられたものの、観察物は 2.6nm ほどでおおよそ一定の高さであった(Fig.2b)。シリコン基板表面上の白金錯体を DFT 計算でモデリングしたところ、白金錯体と対カチオンを合わせた高さが、原子間力顕微鏡の高さプロファイルに一致した(Fig.2c)。また、HOMO は BTBT 骨格を含むカテコラト配位子上に分布していた。

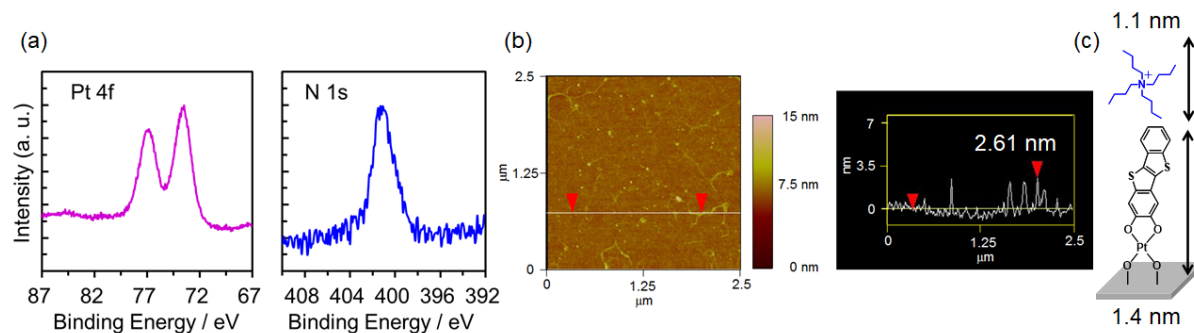


Fig. 2 (a) XPS spectra of SAM on substrate surface. (b) AFM image of SAM on substrate surface and height profile along the yellow line. (c) Schematic representation of SAM.

3.2. SAM上に作製した有機半導体薄膜のキャラクタリゼーション

SAM 修飾シリコン基板上方に、長鎖アルキル基を有するベンゾチエノベンゾチオフェン C8-BTBT を真空蒸着させた。形成された有機半導体薄膜の粉末 X 線回折測定を行ったところ、(001) に帰属される一連のピークが観測された。これらのピークから d -value は 37.8\AA と算出された。一般的なシランカップリング剤の HMDS (ヘキサメチルジシラザン) で処理した参照 SAM も作製し、同様に C8-BTBT を真空蒸着させたところ、 d -value は 38.2\AA であった。HMDS の先行研究でも、同様の一連のピークが観測され、薄膜中で C8-BTBT 分子が基板に対して垂直に立ち上がったコンフォメーションで配向していることが報告されている。⁶⁾これは、基板の水平方向にチャンネルが形成される、ホール輸送に有利な配向である。本実験の結果と先行研究の知見から、本研究で作製した SAM は、薄膜成長の際、有機半導体分子の配向を阻害せず、HMDS と同等に良好な足場を提供することが確認できた。さらに、フェロセン SAM 上の有機半導体薄膜のモルフォロジーを原子間力顕微鏡で観察した (Fig.3a)。薄膜表面は平滑で、グレインサイズは大きかった。また、1 分子の C8-BTBT に対応する段差が見られ、上述した粉末 X 線回折の結果と合致し、C8-BTBT 分子が基板に対して垂直に立ち上がった配向で薄膜形成されたことが確認できた。

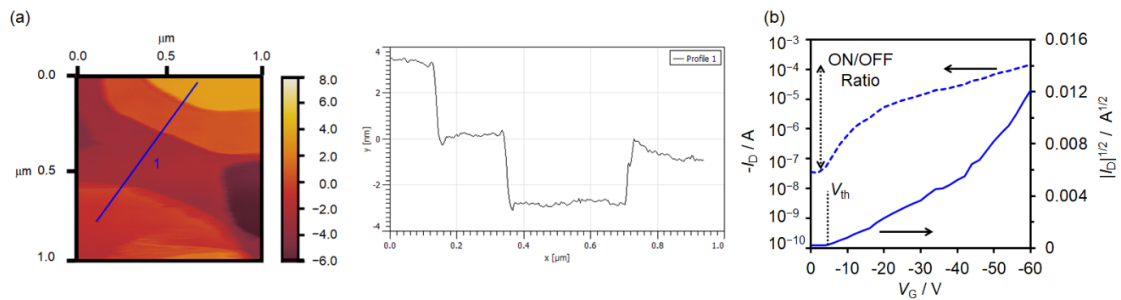


Fig.3 (a) AFM image of on organic semiconductor film surfaces in SAM and height profile along the blue line. (b) Transfer characteristics of SAM-containing devices.

3.3. 白金錯体のSAMを含む有機トランジスタの作製と評価

C8-BTBT の有機半導体層の上方に、金を真空蒸着させ、有機トランジスタを作製した。ソースドレイン電圧を -60V に固定し、ゲート電圧を負側に掃引し、伝達特性を評価した (Fig.3b)。HMDS で SAM 処理した参照トランジスタも作製し、伝達特性を比較した。参照トランジスタに比べ、白金錯体 SAM を含む目的デバイスは、閾値電圧 V_{th} が 12.5V 低下し、ホール移動度が 1.3 倍に向上した。一方で、ON/OFF 比は 14 倍低下した。すなわち、トランジスタ性能を示す 3 つのパラメータのうち、2 つは向上し、1 つは低下する結果となった。ホール移動には、有機半導体層の C8-BTBT だけでなく、白金錯体 SAM も関与したと考えられる。1 電子酸化された白金錯体 SAM は、化学ドーピングの効果を与え、また、有機半導体層との共通の BTBT 骨格が界面で噛み合うことで、ホール輸送に有利に働いたと推察される。我々は、先行研究で、金属錯体の SAM としてフェロセンを用いたトランジスタを報告している。⁷⁾フェロセン SAM はホールの捕獲層として働き、伝達特性では顕著なヒステリシス挙動を示した。一方、本研究の白金錯体 SAM を含むトランジスタでは、ヒステリシスは見られなかった。すなわち、 π 拡張した配位子全体に正電荷を非局在化できる白金錯体 SAM は、フェロセン SAM と異なり、ホールを捕獲せず、ホール輸送を促進することが分かった。

4. 結論

本研究では、レドックス活性 SAM のユニークな対象基板として絶縁膜に注目し、シリコン基板表面に白金錯体 SAM を作製した。得られた白金錯体 SAM は、有機半導体層を蒸着させるための良好な足場となり、ホール輸送に有利な配向を保ったまま薄膜を形成できることを確認した。さらに、SAM と有機半導体薄膜の新たな接合界面を作製し、マイクロメートルスケールでの電荷輸送特性を大きく改変できた。近年では、半導体や半導体のヘテロ接合体にも SAM が構築されており、基板の特性と SAM を構成する分子の設計自由度を相乗させたさらなる展開が期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和 2 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝します。

6. 参考文献

1. J. J. Gooding and S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2704 (2011).
2. R. Sakamoto, S. Katagiri, H. Maeda and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, 257, 1493 (2013).
3. S. Eyley, S. Shariki, S. E. C. Dale, S. Bending, F. Marken and W. Thielemans, *Langmuir*, 28, 6514 (2012).
4. A. A. A. Aljabali, J. E. Barclay, J. N. Butt, G. P. Lomonossoff and D. J. Evans, *Dalton Trans.*, 39, 7569 (2010).
5. S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nat. Mater.*, 3, 317 (2004).
6. T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Adv. Mater.*, 20, 3388 (2008).
7. T. Ikeda, K. Tahara, T. Kadoya, H. Tajima, N. Toyoda, S. Yasuno, Y. Ozawa and M. Abe, *Langmuir*, 36, 5809 (2020).