

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17518

研究課題名(和文) 絶縁体上の有機単分子電界効果トランジスタ計測を可能とする液体金属探針の開発

研究課題名(英文) Development of liquid metal probes for conductivity measurements in organic field-effect transistors on insulator substrates

研究代表者

吉本 真也 (Yoshimoto, Shinya)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：90507831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では液体金属ガリウムインジウム(GaIn)をタングステン(W)探針に付着させた GaIn探針を開発し、これまでの手法では測定が困難であった有機半導体単分子膜の4探針電気伝導測定を初めて行った。その結果、ペンタセン単分子膜の電界効果移動度がガス暴露に対して非常に敏感に変化することを見出した。また、有機半導体薄膜に対して電界効果移動度の異方性測定を行い、非常に高い異方性を精密に測定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a liquid metal gallium indium (GaIn) probe by attaching a droplet of GaIn at the apex of a tungsten (W) scanning tunneling microscope tip. The GaIn probes enabled us to measure four-probe electronic transport property on a monolayer organic field-effect transistor, which is difficult to obtain by using conventional experimental methods. We found that field-effect mobility in monolayer pentacene film is highly sensitive to small amount of gas exposure of oxygen. Anisotropy in field-effect mobility on multilayer organic field-effect transistors was also studied by the GaIn probes. Highly anisotropic mobility as high as 40 was precisely measured by square four-probe method.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：液体金属 有機トランジスタ 有機半導体 4端子電気伝導測定 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

表面・界面の電気伝導特性を精密に測定する手法として走査プローブ顕微鏡(SPM)は非常に強力な手法であり、多探針 SPM を用いた電気伝導測定や 1 探針 SPM を用いた表面の電位分布測定など、様々な手法が確立されてきた。ここで、実デバイスにおいては絶縁体上に導電性試料が作製されるため、絶縁体上での電気伝導測定が必要である。これを可能とする手法は原子間力顕微鏡(AFM)が存在していたものの、その装置の複雑性から多探針 AFM はごく一部の限られた研究に留まっていた。さらに、単分子層～数分子層ペンタセンのような膜厚が非常に薄い試料では、通常の金属探針では安定した電氣的接触を取ることが非常に困難であり、多探針電気伝導測定は実現されていなかった。

他方、絶縁体表面と安定な電氣接触可能な電極として液体金属である水銀が古くから知られており、表面の有機薄膜の測定においては、自己組織化単分子膜のトンネル特性測定に広く用いられていた。さらに、2008 年ごろから、人体に有害であり蒸気圧が高く真空中で利用できない水銀の代替として、ガリウムインジウム(GaIn)が自己組織化単分子膜の測定に用いられるようになった。しかし、これらの研究では液体金属は注射器内部に注入された状態で利用されており、超高真空装置でそのまま利用することは困難であった。

2. 研究の目的

液体金属 GaIn を真空下での多探針測定に用いるために、液体金属 GaIn 探針を開発し、絶縁体表面上の有機半導体薄膜及び単分子層の電界印加下の電気伝導測定を明らかにすることが本研究の目的である。特に、他の手法では測定が困難な電気伝導特性のガス暴露依存性、面内異方性などを通じて輸送特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)液体金属 GaIn 探針の開発

液体金属 GaIn を金属探針の先端に付着させた探針を開発した。多探針測定を行うために先端径の目標値は $10\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ とした。

(2)液体金属と絶縁体表面上の導電性試料との電氣的接触検知機構の開発

絶縁体表面上の試料への電氣的接触を検知する新たな手法として、交流を用いた手法を開発した。

(3)有機半導体単分子層の電気伝導度のガス暴露依存性測定

液体金属 GaIn 探針を 4 本用いた 4 探針電気伝導測定によって、熱酸化シリコンゲート絶縁体上に作製された単分子層ペンタセン電界効果トランジスタ(FET)の電気伝導特性を高真空中で大気に暴露することなく測定した。さらに、酸素・窒素・アルゴン暴露による移動度変化を測定した。

(4)有機半導体薄膜、有機半導体単結晶、自己組織化単分子膜の電気伝導測定

液体金属 GaIn 探針を 4 本用いた 4 探針電気伝導測定によって、これらの試料の電気伝導特性を測定した。特に、移動度や閾値電圧の面内異方性に着目した。

4. 研究成果

本研究では液体金属 GaIn 探針の開発を行い、有機半導体単分子層・有機半導体薄膜・有機半導体単結晶・自己組織化単分子膜の電気伝導測定に成功した。以下では、開発した探針の詳細と、代表的な研究成果として、単分子層ペンタセンのガス暴露依存性(雑誌論文)及び配向性有機半導体 TIPS-PEN(6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene)薄膜の移動度の面内異方性測定(雑誌論文)の成果をまとめた。

(1)液体金属 GaIn 探針の開発

液体金属と合金を生成しにくい材料としてタングステン(W)探針(図 1(a))を支持材料として液体金属 GaIn を大気中で付着させ、液体金属探針を作製した。図 1(b)の探針は、TIPS-PEN 薄膜測定に用いたものであり、先端径 $100\sim 300\ \mu\text{m}$ では有機半導体試料に対して非常に良好な電氣接触を実現した。一方、当初の目標であった先端径 $100\ \mu\text{m}$ 未満の探針(図 1(c))を作製したところ、探針-試料間の電氣的接触が悪く、電気伝導測定を行うことが困難であった。これは、GaIn 表面を導電性の低い酸化膜(主に Ga_2O_3)が覆っていること、先端径が小さくなることで接触面積が大幅に減少したことが原因として挙げられる。塩酸処理などを行い酸化膜の除去を試みたが、残念ながら完全な解決には至らなかったため、本研究では先端径 $100\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ の GaIn 探針を用いて電気伝導測定を行った。

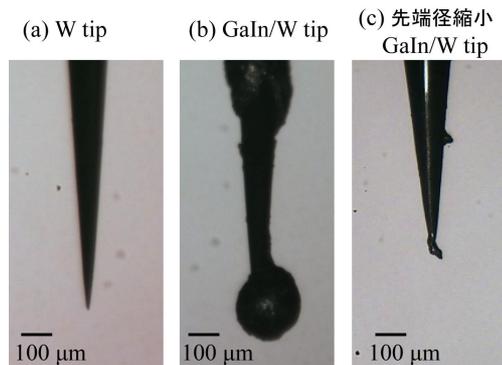


図 1 GaIn 探針の光学顕微鏡像

(2)交流を用いた電氣的接触検知機構の開発

絶縁体上に作製された有機半導体薄膜との電氣的接触を検知するため、図 2(a)に示したように基板にゲート電圧に加えて交流の電圧を印加し、探針の交流電流を測定することで接触を検知する手法を開発した。図 2(b)は実際に 180nm 熱酸化膜上の単分子層ペンタ

センに接触検知を行ったときの電流をプロットしたものであり、絶縁体上においても精密な接触検知が可能となった。

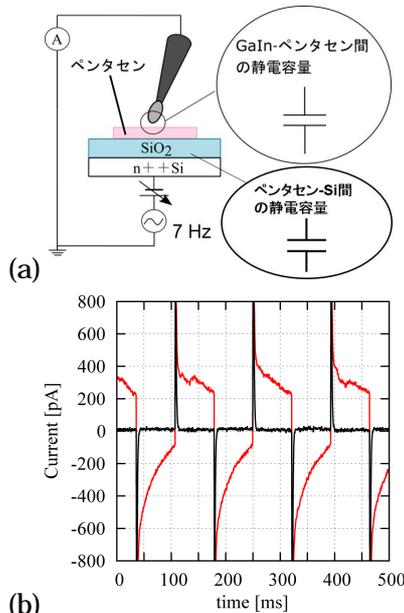


図2 交流を用いた(a)接触検知回路と(b)探針電流。黒：接触前、赤：接触後

(3) 単分子層ペンタセンの高真空中のその場4端子電気伝導測定、及び電界効果移動度のガス暴露依存性測定

高真空中で180nm熱酸化膜付きハイドロシリコン基板にペンタセンを単分子層(1.5nm)もしくは3分子層(4.5nm)蒸着し、基板をバックゲートとして液体金属GaIn探針を用いた4端子電気伝導測定を行うことで、ペンタセン薄膜の電界効果移動度をその場測定した(図3(a))。また、気体暴露の影響を測定するため、電界効果移動度の酸素暴露量依存性を、単分子層(図3(b))および3層(図3(c))ペンタセンに対して測定した。その結果、単分子層ペンタセンにおいては1L(1 Langmuir = 1×10^{-6} Torr · s)という非常に少ない暴露量で移動度が90%以上減少し、20L以上の暴露量では移動度が測定不可能なほど減少してしまうことが判明した。一方、3層ペンタセンでは10L以上で減少がほぼ飽和し、その後大気圧まで酸素を暴露しても30%の減少で留まることが判明した。この結果は単分子層ペンタセンへの気体暴露の効果が多層膜とは大きく異なることを示したはじめの結果であった。

酸素以外にも窒素やアルゴンなどのより化学的に不活性なガスを用いて同様な実験を行ったところ、単分子層ペンタセンに対して酸素と同様に非常に大きな移動度減少作用をもたらすことが判明した。このことから、単分子層ペンタセンにおいては気体ガスの物理吸着が非常に大きな影響をもたらしていると推察される。

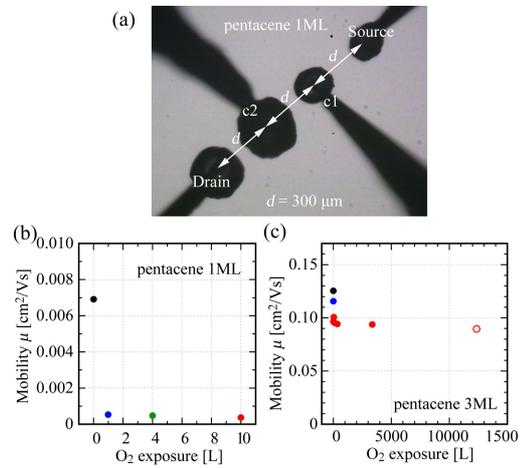


図3 (a)GaIn探針を用いた単分子層ペンタセン測定の光学顕微鏡像、(b)単分子層(c)3分子層ペンタセンの電界効果移動度の酸素暴露量依存性

(4) 溶液プロセスにより作製した配向性有機半導体TIPS-PEN薄膜の電界効果移動度の面内異方性測定

多探針プローブを用いて電気伝導特性を評価する利点の一つに電気伝導の空間分布を測定できる点が挙げられ、その一例としてTIPS-PEN薄膜の移動度の面内異方性測定を行った。結晶性の低い絶縁体表面に蒸着を行うと配向の揃った薄膜を作製することが困

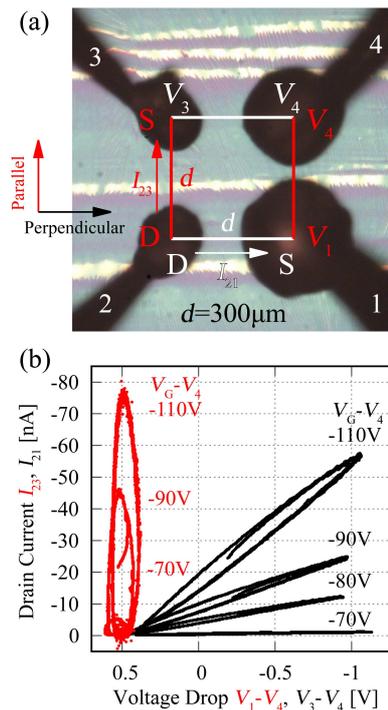


図4 GaIn探針によるTIPS-PEN薄膜の異方性測定。(a)光学顕微鏡像、(b)平行(赤)・垂直(黒)方向の4端子I-V特性。

難なため、奈良先端大学山田容子教授の研究グループが作製した溶液プロセス TIPS-PEN 薄膜を対象として測定を行った。

異方性測定には正方形型の探針配置を用いると感度が高いことが分かっているため、図4(a)に示した正方形配置の4探針測定を行った。その結果、図4(b)に示すように、電気伝導特性に非常に大きな異方性が存在することが判明した。詳細な解析を行ったところ、電界効果移動度の異方性は約40程度であり、これまで報告されている値と比較して非常に大きな値となった。これは、4端子法を用いて精密な測定を行ったことで、より正確な異方性が求められたためだと考えられる。

以上をまとめると、本研究では液体金属 GaIn 探針の開発を行い、単分子層ペンタセンの電界効果移動度のガス暴露依存性測定、配向性有機半導体 TIPS-PEN 薄膜の電気伝導度の面内異方性測定を行い、その電気伝導特性を明らかにした。特に、単分子層有機半導体は非常に壊れやすい試料であるため、固定電極及びプローブ型電極のいずれをもってしても測定困難な試料である。本研究で初めてその精密な電気伝導測定が可能になり、ガス暴露量依存性が明らかになった。また、多層膜の試料に対しても有効であり、(4)に示した TIPS-PEN 薄膜以外にも有機半導体単結晶試料や自己組織化単分子膜においても電気伝導測定を行った。

本手法はこれまでの多探針 SPM 測定と比較して非常に安定した電氣的接触が簡単に得られるため、広範な応用が期待できる電気伝導測定手法である。一方で先端径が 100 μm 未満になると電氣的接触が得られにくくなるという欠点が現状では残されている。ガリウム酸化膜の除去を真空中で行うことで、より微細な試料に対する電気伝導測定が可能になると期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Shinya Yoshimoto, Ryosuke Miyahara, Yuki Yoshikura, Jiayi Tang, Kozo Mukai, and Jun Yoshinobu, "Initial gas exposure effects on monolayer pentacene field-effect transistor studied using four gallium indium probes", *Organic Electronics*, 54, 34-39 (Mar. 2018), DOI: 10.1016/j.orgel.2017.12.012. (査読あり)

Shinya Yoshimoto, Kohtaro Takahashi, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, Ryosuke Miyahara, Kozo Mukai, and Jun Yoshinobu, "Highly anisotropic mobility in solution processed

TIPS-pentacene film studied by independently-driven four GaIn probes", *Applied Physics Letters*, 111, 073301(4 pages) (Aug. 2017), DOI: 10.1063/1.4998949. (査読あり)

[学会発表](計 7 件)

S. Yoshimoto, R. Miyahara, K. Mukai and J. Yoshinobu: "Gas exposure effects on monolayer pentacene field-effect transistor studied by liquid metal GaIn probes" The 5th Ito International Research Conference (IIRC5), RIKEN Centennial Anniversary, ISSP International workshop & Surface and Interface Spectroscopy 2017, the Ito international Research Center (IIRC), Tokyo, Japan (November 21, 2017).

S. Yoshimoto, R. Miyahara, K. Mukai and J. Yoshinobu: "Field-effect mobility in monolayer pentacene and post gas-exposure effects measured by liquid metal GaIn probes" The 8th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-8), the Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL TSUKUBA), Tsukuba, Japan (October 24, 2017).

吉本真也、高橋功太郎、鈴木充朗、山田容子、向井孝三、吉信淳「有機半導体 NODMS-BP の電界に依存した電気伝導度異方性」日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手大学、2017 年 9 月 23 日。

吉本真也、宮原亮介、向井孝三、吉信淳「液体金属 GaIn 探針を用いた単分子層ペンタセンの電界効果移動度測定」第 37 回表面科学学術講演会、横浜市立大学金沢八景キャンパス、2017 年 8 月 17 日。

吉本真也、高橋功太郎、山田容子、宮原亮介、向井孝三、吉信淳「独立駆動型 4 探針装置を用いた有機半導体 TIPS-BP 薄膜の電界効果移動度の異方性測定」日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学豊中キャンパス、2017 年 3 月 19 日。

吉本真也「液体金属 4 探針法による単分子層ペンタセンの電気伝導測定」第 12 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・SPRING-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム、東京理科大学 葛飾キャンパス、2017 年 3 月 3 日。

吉本真也、高橋功太郎、山田容子、宮原亮介、向井孝三、吉信淳「独立駆動型 4 探針装置を用いた有機半導体 TIPS-PEN の電界効果移動度の異方性測定」日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月 14 日。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉本 真也 (Yoshimoto, Shinya)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：90507831