

平成22年5月24日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2009
 課題番号：17069003
 研究課題名（和文）分子性物質における界面制御と伝導機構の解明
 研究課題名（英文）Interface control and carrier transport in molecular materials
 研究代表者 岩佐 義宏（IWASA YOSHIHIRO）
 東北大学・金属材料研究所・教授
 研究者番号：20184864

研究成果の概要（和文）：有機半導体－絶縁体界面、有機半導体－電極金属界面のナノスケール制御によって、(1) 有機半導体最高のキャリア易動度の実現、(2) 有機トランジスタ初の、ホール効果の測定、(3) 有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタの実現、(4) 電気二重層トランジスタによる世界最高の横伝導度の達成、など有機トランジスタの高性能化、新機能発現に貢献する4つの顕著な成果を上げた。

研究成果の概要（英文）：By means of nanoscaled interface control in organic field effect transistors (OFETs), we have achieved following four major achievements, all of which make important benchmarks. (1) The highest mobility of 40 cm²/Vs among organic FETs. (2) First measurement of Hall effect on OFETs. (3) First realization of ambipolar light emitting transistor of organic single crystals. (4) Highest transconductance among OFETs using the electric double layer configuration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	12,400,000	0	12,400,000
2006年度	12,400,000	0	12,400,000
2007年度	24,900,000	0	24,900,000
2008年度	20,700,000	0	20,700,000
2009年度	8,300,000	0	8,300,000
総計	78,700,000	0	78,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：有機ゲート絶縁膜、両極性トランジスタ、自己組織化単分子膜 発光トランジスタ
 有機トランジスタ、有機半導体単結晶、ナノ界面、キャリア易動度

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を用いたトランジスタ（有機トランジスタ）が、応用の観点から大きな注目を集めている。電界発光(EL)を含めたこれら

のデバイスは、本質的に有機半導体、金属、絶縁体などいくつかの電子的に全く異なる物質の界面を持っており、この界面の制御がデバイス特性を大きく支配する。したがって、界面をナノスケールで制御することが、有機

トランジスタデバイスの特性向上に直結することが明らかになりつつあった。本特定領域『ナノリンク分子の電気伝導』の主要テーマは、単分子における電気伝導であったが、有機トランジスタデバイスは、『ナノリンク分子』からみると集合化とスケールの拡張に相当し、有機トランジスタから見た『ナノリンク分子』は、電気伝導の素過程に対応することが認識されはじめていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機デバイスとナノリンク分子をつなぐ立場から、ナノスケールの界面制御と各種界面評価法を駆使して、有機デバイスにおける本質的な伝導機構を解明するとともに、これに基づき、これまでの限界を破る機能、従来にない界面機能を見出すことである。

3. 研究の方法

有機分子を周期的に配列したシステムである「有機単結晶」を用いて、平坦かつ均一な界面を構築した。特に、界面におけるキャリア伝導を変調する有機半導体トランジスタにおいて、デバイス機能の心臓部とも言える界面の制御による、高性能デバイスの開発とそこでのキャリア伝導機構を解明することを計画した。

(1) 有機単結晶/酸化物絶縁層の界面制御による高移動度キャリア伝導

有機半導体単結晶とゲート電圧を加えるべき酸化物絶縁層の間に、自己組織化単分子膜と呼ばれる、分子一層のバッファ層を挿入することにより、これまで問題となっていた酸化物表面の乱れたポテンシャルの影響を少なくすることを試みた。これにより、キャリアが伝導する際に、乱れの影響がなく、よりスムーズな、すなわち移動度の高い伝導が可能になると考えた。移動度の高いキャリア伝導が実現すると、有機トランジスタの応答性能向上に直結するため、実用上の意義も非常に大きい。

(2) ホール効果測定によるキャリア伝導機構の解明

有機半導体表面に流れるキャリアの伝導は、その移動度が向上することによって、重要度が増し、アモルファスシリコンと同程度の $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が実現するに至って、大きな注目を集めることになった。しかしながら、これまで考えられていたように、本来分子内にとどまっているキャリアが「ホッピング」によ

って伝導するという描像が高移動度の有機トランジスタにおいて正しいかどうかは、大いに議論の余地があり、実験的に解明する必要があった。もし、キャリアが分子内にとどまることなく、分子間に広がっていて、「バンド伝導的」であるなら、磁場をかけたときにローレンツ力を受けることによるホール効果測定において、金属と同様の横電圧が観測されるはずであるため、有機単結晶トランジスタを用いた測定を試みた。これまで、有機トランジスタでは、インピーダンスが高いために、SNの高い精密測定を行うことが困難であったため、新たに測定手法を開発する必要があった。

(3) 有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタの開発

有機半導体トランジスタはp型かn型の単極性で動作させるのが通常である。意図的なドーピングを行っていないにもかかわらず、このような特性が決まる機構を明らかにする。その知見に基づき界面制御を導入し、p型、n型の特性をゲート電圧だけで切り替えることの両極性を、単結晶トランジスタにおいて実現する。さらに電子・正孔の再結合による発光を観測する。

(4) 有機単結晶/イオン液体の固体液体界面における高移動度キャリア伝導

通常有機半導体トランジスタは、有機半導体と酸化物などの固体絶縁層との界面において形成されるのに対し、本研究では、有機単結晶/イオン液体の固体液体界面におけるトランジスタを作製する手法を開発する。それにより、これまでには調べられなかった液体との接触面における有機半導体のキャリア伝導層とそれを用いたトランジスタ機能が期待される。イオン液体に対して、わずか1V程度の電圧を加えると、電解質の性質によって、界面付近に電気二重層が形成されて、電界の集中によって多量のキャリアが蓄積されることによる高性能のトランジスタ特性が実現すると考えた。

4. 研究成果

大阪大学では、前項で述べた研究計画に基づいて、有機単結晶トランジスタの輸送特性研究を進め、これまでで最高性能の有機トランジスタの実現や有機トランジスタで初のホール効果測定など、重要な成果を得た。

(1) 有機単結晶/酸化物絶縁層の界面制御による高移動度キャリア伝導

ルブレン単結晶と自己組織化シラン単分子膜の間に高品質のナノ界面を作製することによりトランジスタを構成し、 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という世界最高の移動度を実現した(図1)。さらに、キャリア輸送特性を4端子伝導度によって精密に測定した結果から、界面においてキャリアをトラップする準位の密度を極小化した高品質有機半導体/絶縁膜界面では、有機単結晶内部の伝導チャンネルが有効に活用されることが素子のキャリア移動度を極大にするメカニズムであることを示した。

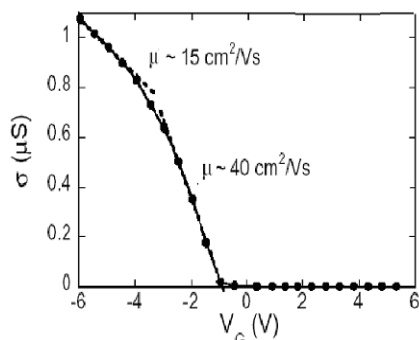


図1 最高のキャリア移動度を示したルブレン単結晶トランジスタの伝達特性。

また、本特定領域内の共同研究により、同様の手法を名古屋大学山口茂弘教授のグループによって新規に得られた縮環オリゴチオフェン分子に適用した。その結果、本化合物が大気中での安定性と高キャリア移動度を両立する優れた半導体材料であることを示した。

(2) ホール効果測定によるキャリア伝導機構の解明

ルブレン有機単結晶のホール効果測定を実現するため、図2のようなホールバー構造を作製し、対称な電極を構成することによって横方向の微小電圧を精密に測定できるようにした。その結果、それまでは検出できなかった、有機トランジスタのホール電圧を精密に測定することに成功した。

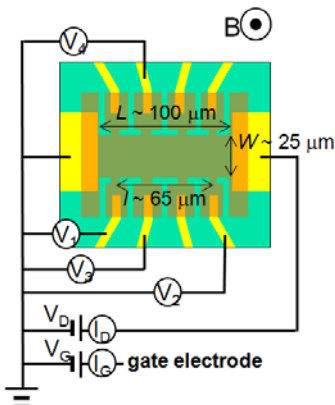


図2 ルブレン有機単結晶トランジスタのホール効果測定法。

その結果、互いにあからさまな化学結合のない有機分子が配列した有機半導体においても、無機半導体同様に電界効果注入されたキャリアが分子をまたいで空間的に広がることを明らかにした。この結果は、有機トランジスタの更なる性能向上とそれによる広範なデバイス応用への展開に根拠を与える。本研究は、特定領域内の連携により理化学研究所塚越一仁研究員と共同で行った。この結果を報告した論文 [J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Iwasa et.al., Jap. J. Appl. Phys. (Express Letter) 44, L1393 (2005)]は、平成19年度応用物理学学会論文賞に選ばれた。

(3) 有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタの開発

有機電界発光デバイス(有機EL)において、高発光効率と高移動度を合わせ持つ有機半導体の開発は、至難の業とされてきた。しかし、単結晶を用いれば、高移動度と高発光効率を共存させることが原理的には可能になる。この考えに基づき、BP3Tと呼ばれる光励起レーザー発振が可能ほど発光効率の高い有機物質の単結晶化に成功し、その両極性発光トランジスタを作製した。その結果、従来にない高電流密度が実現し、図3に示すような、電流による発光スペクトルの先鋭化も観測された。本成果は、世界初の電流注入による有機半導体レーザーの実現に向けた重要なマイルストーンとなるものである。

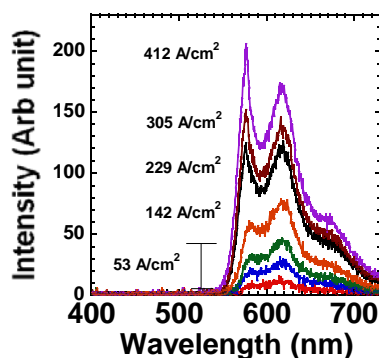


図3 BP3T単結晶を用いた両極性発光トランジスタにおける発光スペクトルの電流依存性。電流値に依存して、560 nm 近辺の発光ピークが電流密度の増加とともに先鋭化していることが見て取れる。

(4) 有機単結晶/イオン液体の固体液体界面

における高移動度キャリア伝導

有機単結晶/イオン液体の固体液体界面を実現するデバイスとして、図4のように液だめ構造を有する構成を考案し、安定な固体液体界面トランジスタを実現した。イオン液体に加える電圧が1 V以下でも十分な電流駆動を実現することを図5に示した。その際に、有機半導体の移動度は、数 cm^2/Vs 程度であるため、通常の高移動度有機トランジスタと比べてそん色がない。従って、電界集中により低電圧で高密度のキャリア量と高い電流値が、実際に有機半導体とイオン液体を組み合わせによって実現することが分かった。

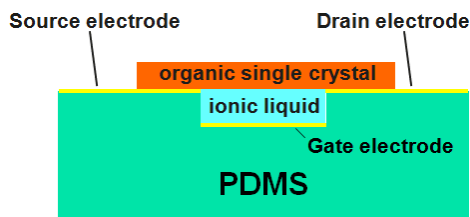


図4 有機単結晶/イオン液体の固体液体界面を用いた有機トランジスタ。

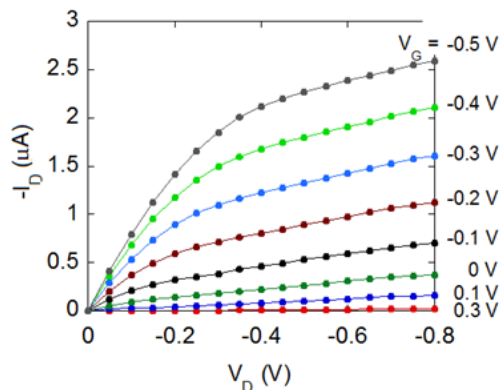


図5 有機単結晶/イオン液体の界面における高性能トランジスタ特性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 94 件)

- ① T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya, and J. Takeya, Very high mobility in solution-processed organic thin-film transistors of highly ordered [1]Benzo[thieno[3,2-b]benzothiophene derivatives, *Appl. Phys. Exp.* **2**, 111501 (2009) 査読有

- ② T. Kaji, T. Takenobu, A. F. Morpurgo, and Y. Iwasa, Organic single-crystal Schottky gate transistors, *Adv. Mater.* **21**, 3689 (2009) 査読有

- ③ S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, High Mobility and Luminescent Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1728 (2009) 査読有

- ④ T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi, and Y. Iwasa, High current density in light-emitting transistors of organic single crystals, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066601 (2008) 査読有

- ⑤ J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007) 査読有

- ⑥ J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007) 査読有

[学会発表] (計 410 件)

- ① Y. Iwasa, Light Emitting Transistors of Organic Single Crystals, American Physical Society 2009 March Meeting, Pittsburgh, PA, USA, 2009/3/16-20 (招待講演).

- ② J. Takeya, In-crystal and surface carrier transport in organic single crystal transistors, Alpine Workshop on Organic FET, Braunwald, Switzerland, 2007/12/17 (招待講演).

[図書] (計 10 件)

- ① 下谷秀和, 岩佐義宏, 電気二重層トランジスタ「有機トランジスタ材料の評価と応用Ⅱ」、pp. 211-221, 監修 森健彦、長谷川達生。[株式会社シーエムシー出版,(2008)] ISBN978-4-7813-0026-9
- ② 竹谷純一、単結晶材料、「有機トランジスタ材料の評価と応用Ⅱ」、pp. 211-221, 監修

森健彦、長谷川達生. [株式会社シーエムシー出版,(2008)] ISBN978-4-7813-0026-9

[産業財産権]

○出願状況 (計 17 件)

①名称：有機半導体膜の製造方法および有機半導体膜アレイ

発明者：竹谷純一

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特願

番号：2009-230451

出願年月日：平成 21 年 10 月 2 日

国内外の別：国内

②名称：ショットキーゲート型電界効果トランジスタ

発明者：竹延大志、岩佐義宏、アルベルト・モルブルゴ

権利者：国立大学法人東北大学

種類：特開

番号：2008-258558

取得年月日：平成 20 年 10 月 23 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://iwasa.t.u-tokyo.ac.jp/>

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/nakazawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩佐 義宏 (IWASA YOSHIHIRO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20184864

(2) 研究分担者

竹延 大志 (TAKENOBU TAISHI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70343035

下谷 秀和 (SHIMOTANI HIDEKAZU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60418613

笠原 裕一 (KASAHARA YUICHI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10511941

竹谷 純一 (TAKEYA JUNICHI)

大阪大学・理学系研究科・准教授

研究者番号：20371289