

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360005

研究課題名（和文）金属—有機半導体界面の物理的・化学的制御による有機デバイス特性向上に関する研究

研究課題名（英文）Improvement of organic device performance via physical and chemical control of metal - organic semiconductor interfaces

研究代表者

齊木 幸一郎 (SAIKI KOICHIRO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：70143394

研究成果の概要（和文）：金属—有機半導体界面の制御による有機トランジスタの性能向上法を探索した。金電極からセキシチオフエンを成長させることで狭いチャンネル内に単結晶性の薄膜を成長させ、移動度の向上が実現した。化学的に剥離したグラフェンを溶液プロセスで有機トランジスタの電極としてゲート絶縁膜上に形成手法を確立し、溶液プロセスによるペンタセン薄膜を塗布した有機トランジスタで高い移動度が得られることを実証した。

研究成果の概要（英文）：We explored a novel method to improve the performance of organic field effect transistors (FETs) by controlling the interface between the metal electrode and the organic semiconductor. Thin film growth of sexithiophene from the Au electrode induced the single crystalline growth in the narrow channel, improving the FET mobility. We established the method to form the graphene-based electrodes on the gate dielectric in a solution process and proved that the solution processed pentacene film on it worked as a high mobility FET.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学，応用物性

キーワード：有機トランジスタ，ペンタセン，セキシチオフエン，グラフェン電極

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスの半導体と電極の界面では、結晶の連続性の問題や電子的準位の接続の問題が従来考えられていた以上に複雑であり、面内に構造がある場合の成長核形成過程などの基礎科学的な面からも興味深い問題が多く含まれていることが明らかになってきた。

2. 研究の目的

本研究では有機半導体と電極の界面に問題を絞り、有機半導体—金属界面での薄膜の連続性および配向性の制御（物理的な制御）と、電極と有機薄膜のヘテロ界面の表面状態調製による電子準位制御（化学的な制御）をおこなって、有機デバイス特性向上の道筋を

明らかにする。主たる項目は以下の通りである。

- (1) 電極表面と有機薄膜の相互作用を利用した薄膜成長制御とそのトランジスタ特性の解明
- (2) 有機薄膜と高い親和性が期待されるグラフェン電極の作製法の開発
- (3) グラフェン電極を利用した有機トランジスタの作製と分子配向、トランジスタ特性の解明
- (4) 以上の結果を基にした最適界面の設計と実証

3. 研究の方法

- (1) SiO₂ 基板上にチャンネル長の短い電極を予め形成し、有機半導体のセキシチオフェン (α -sexi-thiophene, 6T) の薄膜成長をおこなって、薄膜の構造解明とトランジスタ特性評価をおこなう。
- (2) グラフェン電極を塗布法で形成するため、可溶性グラフェン電極の作製技術の開発と、電極形成過程を探索する。
- (3) グラフェン電極を予め形成した基板上へ、有機半導体薄膜を溶液プロセスで形成し、薄膜の構造評価とトランジスタ特性測定をおこなう。

4. 研究成果

- (1) 電極表面と有機薄膜の相互作用を利用した薄膜成長制御

チャンネル長 2 μm の Au 電極を配置した SiO₂ 基板上に 6T 分子を成長させた AFM 像を図 1 に示す。6T 分子は主として b 軸の方向に伸長した成長形が観察されるが、その方向は Au 電極端に垂直なものが多い。19 のドメインについて分布を測定した結果を図 2 に示す。この結果は、6T 結晶の {010} 面が電極である Au と平行になる配置が優先的に現れることを意味している。チオフェン環内

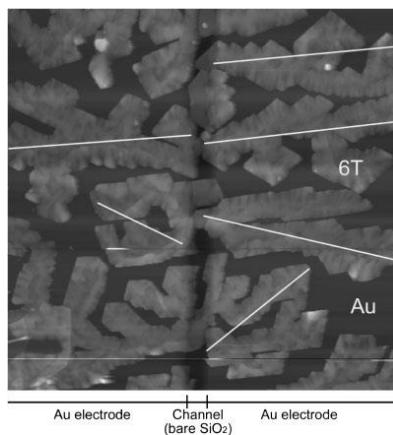


図1. 6T 薄膜の AFM 像。Channel の幅 = 2 μm 。

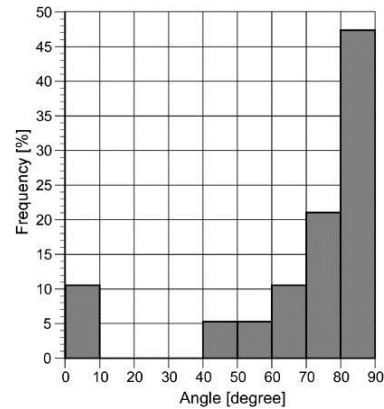


図2. 6Tドメインの b 軸の方向分布。

に存在する硫黄原子と Au の相互作用が強いことがこの配置をもたらしたと考えられる。この薄膜に関して FET 特性をおこなった結果、チャンネル内の薄膜充填度を考慮した移動度は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、通常のボトムコンタクト型の 6T FET と同程度あるいはそれ以上であった。被覆度を増すことにより実デバイスではより高い移動度が期待される。

- (2) グラフェン電極作製法の開発

溶液プロセスでグラフェン電極を作製するため化学剥離したグラフェン；酸化グラフェン (Graphene oxide; GO) の調製法を探索した。図 3 左は粒径が数 100 nm と大きめの

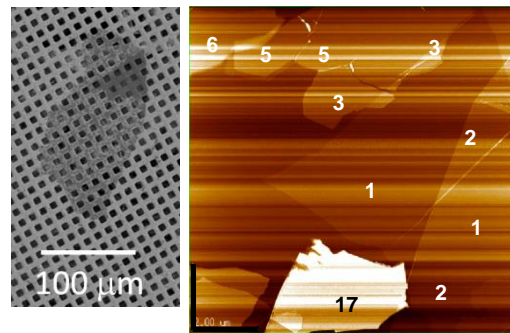


図3. (左) TEM グリッド上の GO の SEM 像、単層が右上で折れ曲がっている、(右) SiO₂ 基板上の GO の AFM 像 (10 μm x 10 μm)、数字は膜厚から求めた層数。

グラファイト粉末を改良 Hummers 法により処理して溶液中に分散させた GO を TEM グリッド上に付着させたもの、右は SiO₂ 基板上に付着させたものを示す。原料の適切な選択と基板による分散溶媒の選択により、大きさ 100 nm 程度の単層 GO シートを種々の基板上へ成膜する条件を明らかにした。

GO はグラフェンシートに図 4 に示すよう

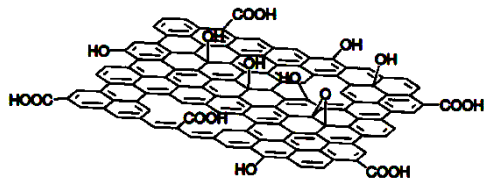


図4. GO の構造模式図. 水酸基, カルボキシ基, エポキシドなどの各種官能基がランダムに配位している.

に各種の官能基が多数付くことによって層間を広げて剥離しているのので, そのままではパイ共役系が崩れて面内, 面垂直方向ともに絶縁体であり, 電極材としては不適である. われわれは GO 試料の昇温下における伝導度変化を, 真空加熱あるいはヒドラジンガス中で測定した結果, 図5に示すようにある特定の温度で伝導度に急峻な変化が現れることを見出した. 同一条件下で測定した X 線光電子分光による元素分析の結果, 伝導度の急峻な上昇は官能基の中のエポキシドが開環することによると結論づけられた. ヒドラジン中で加熱では 100°C 付近でこの開環反応により伝導が上昇するが, 真空中では 200°C 付近でエポキシドが分解して CO あるいは CO₂ ガスとして抜けることによってパイ共役系が復活する. 後者の場合には炭素の脱離によってグラフェン格子に穴が開くために伝導度の上昇がヒドラジン還元の場合に比較して 1桁程度少ない. 以上の結果から, ヒドラジン加熱処理により, 電極に必要な伝導度が回復することが明らかになった.

有機トランジスタの溶液プロセスの一環として, 上記のグラフェン電極をゲート絶縁膜上に溶液プロセスで作製するため, SiO₂ 基板にマスクを載せ UV オゾン処理をすることによって一部を親水化し, その上に GO 溶液をスピコートすることで電極のパターン化を試みた. 図6にその SEM 像を示す. 1回の

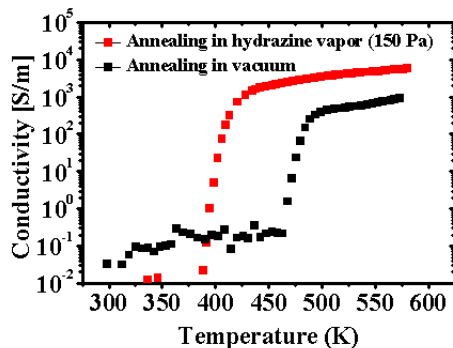


図5. 真空中(黒印)およびヒドラジン蒸気中(赤印)で昇温中の GO の伝導度変化.

スピコートでおよそ 3-5 nm 厚のグラフェン電極が形成されることが明らかになった.

(3) グラフェン電極を用いた有機トランジスタの作製と特性評価

上で作製したグラフェン電極上に, 溶液プロセスで有機薄膜を形成し, その構造およびトランジスタ特性を評価した. ペンタセンを加熱した有機溶媒に溶かし, 加熱した基板上へ滴下して薄膜成長をおこなった. 光学顕微鏡観察から電極チャネル間の境界をまたい

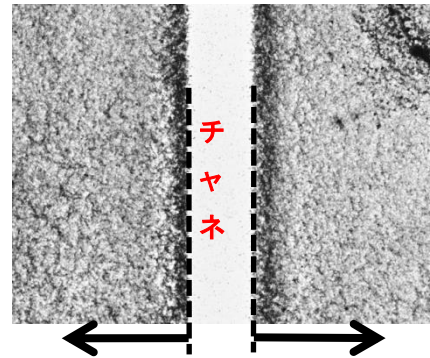


図6. SiO₂の親水化した領域に GO 溶液をスピコートして作製したグラフェン電極の SEM 像. チェネル幅は 200 μm.

で結晶が連続的に成長し, また電極上, チャネル上でペンタセン分子の配向が同一であることがラマン分光測定の結果, 明らかとなった. FET 特性の結果, 電界効果移動度は 0.7 cm²V⁻¹s⁻¹で, 蒸着法による移動度の最高値とほぼ同じ程度であることが明らかになった. 溶液法は極めて簡便な方法であるながら, グラフェン電極の有機半導体との親和性が高い移動度を与えたと考えられる.

以上, 本研究の結果から, 電極として可溶化グラフェンを用いることで電極-有機半導体界面の親和性を高め, デバイス性能の向上が達成された.

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 9 件)

1. S. Obata, H. Tanaka, and K. Saiki, "Electrical and Spectroscopic Investigations on the Reduction Mechanism of Graphene Oxide", Carbon, 55, 2013, 126 査読あり
2. Y. Kanamori, S. Obata, and K. Saiki, "Conductive atomic force microscopy of

- chemically synthesized graphene oxide and interlayer conduction”, Chem. Lett. 40, 2011, 255 査読あり
3. 齊木幸一朗, 霍間勇輝, ”高移動度有機半導体ペンタセンの薄膜成長と実時間イメージング”, 固体物理, 46, 2011, 357, 査読なし
 4. 齊木幸一朗, ”面内ヘテロ構造基板上の有機薄膜成長”, 表面科学, 32, 2011, 15, 査読あり
 5. 池田進, 齊木幸一朗, 和田恭雄, ”グラフォエピタキシーを利用した有機半導体薄膜の配向制御”, Nanptech Japan Bulletin. 3, 2010, No.3, 査読なし
 6. D. Guo, S. Ikeda, and K. Saiki, ”Modified bimodal growth mechanism of pentacene thin films at elevated substrate temperatures”, J. Phys.: Condens Matter, 22, 2010, 262001, 査読あり
 7. S. Ikeda, Y. Wada and K. Saiki, ”Oriented growth of sexithiophene induced by edge of metal electrodes”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 2010, 04DK19, 査読あり
 8. Y. Tsuruma, A. Al-Mahboob, S. Ikeda, J. T. Sadowski, G. Yoshikawa, K. Saiki, et al., ”Real-time observation and control of pentacene film growth on the artificially structured substrate”, Adv. Mater., 21, 2009, 4996, 査読あり
 9. D. Guo, S. Ikeda, and K. Saiki, ”Thermally induced structural characteristics of pentacene thin films”, J. Appl. Phys., 105, 2009, 113520, 査読あり
- [学会発表] (計 16 件)
1. 小槻賢志, グラフェン塗布型電極を有する高移動度 TFT の作製と評価, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012/9/13, 松山
 2. 小槻賢志, 溶液プロセスによるグラフェン電極ペンタセン TFT の作製と評価, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011/9/1, 山形
 3. 齊木幸一朗, 低速電子顕微鏡によるペンタセン成長過程のリアルタイム観察, 学振第 167 委員会第 62 回研究会, 2011/4/21, 東京
 4. 金森由男, 化学合成グラフェン上におけるペンタセン薄膜のエピタキシャル成長とその分子配向, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/27, 厚木
 5. 米澤康弘, 酸化グラフェン上のペンタセン薄膜の成長形態, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/25, 厚木
 6. Al-Mahboob, The nucleation and anisotropic growth of Pn on SiO₂ & FET structures, 7th International workshop on LEEM/PEEM, 2010/8/11, New York (U.S.A.)
 7. Y. Kanamori, Graphoepitaxy of α -Sexithiophene: The Fabrication of Highly Oriented Elongated Domains, Materials Research Society Spring meeting 2010, 2010/4/7, San Francisco (U.S.A.)
 8. 池田進, 電極エッジに起因する有機半導体薄膜の面内配向成長と FET への応用, 日本物理学会 第 65 回年次大会, 2010/3/22, 岡山
 9. 田中弘成, 種々の還元剤による酸化グラフェンの還元, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010/3/18, 平塚
 10. 坪井宏政, ペンタセン薄膜成長の核形成における水素ガスの影響, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010/3/18, 平塚
 11. 大澤一明, 窒素ドーブしたカーボンナノウォールの FET 特性, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010/3/18, 平塚
 12. 金森由男, 周期溝基板上での α -sexithiophene の核生成および成長機構の探索, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010/3/17, 平塚
 13. K. Saiki, Real-time observation of pentacene film growth on SiO₂ by photoelectron electron microscopy (PEEM) and low-energy electron microscopy (LEEM), The 5th edition of the international workshop on "Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces", 2010/1/28, Chiba
 14. 金森由男, α -sexithiophene のグラフォエピタキシー - 細長グレインの成長 -, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009/9/9, 富山
 15. 霍間勇輝, 低速電子顕微鏡を用いたペンタセン薄膜層目成長過程の解析, 第 70 回応用物理学会学術講演会 2009/9/9, 富山
 16. 小幡誠司, 酸化グラフェン超薄膜の還元と電気伝導特性 II, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009/9/1, 熊本
- [その他]
ホームページ等
<http://yukimuki.k.u-tokyo.ac.jp/jpf/saiki-cj.html>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
齊木 幸一朗 (SAIKI KOICHIRO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
教授
研究者番号：70143394

(2) 研究分担者

藤川 安仁 (FUJIKAWA YASUNORI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：70312642

(3) 連携研究者

和田 恭雄 (WADA YASUO)
東洋大学・学際・融合科学研究科・教授
研究者番号：50386736