

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651128

研究課題名(和文)有機FETレーザーへ向けた両極性キャリア注入

研究課題名(英文)Ambipolar Carrier Injection towards organic semiconductor lasers

研究代表者

谷垣 勝己(Tanigaki, Katsumi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60305612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：種々の仕事関数を有する金属とルブレン有機半導体の組み合わせにより、SiO<sub>2</sub>上をポリメチルメタクリレート高分子(PMMA)でコーティングした基板とテトラコンタン(TCN)で表面処理した基板に成膜したルブレン有機半導体を対象として、電界効果トランジスタ(FET)特性を調べた。その結果、TCN/SiO<sub>2</sub>基板上に作製したFETの場合には、金属(Au, Al, Ca)の仕事関数に依存せずに、電子とホールが同様の効率で注入できる事が分かった。また、光電子分光ならびにFET特性の温度変化から、有機半導体と金属電極の接合状態が、通常のショットキー接合状態からバーディーン接合状態へ変化できる事を確認した。

研究成果の概要(英文)：The metal-semiconductor (MS) contact between a metal electrode and an organic semiconductor is generally in the Schottky limit, and the barrier height against carrier injection from an electrode is greatly dependent on the work function of the electrodes. Consequently, metals with air-unstable low workfunctions such as Ca are necessary for electron injection. Here, we report that the Schottky limit can be converted to the Bardeen limit and the carrier injection barrier height can become independent of the electrode work function. This is exemplified using tetracontane as a surface modification layer on a SiO<sub>2</sub> dielectric gate insulator and the unambiguously evidences are given from the experiments of temperature dependence of FETs and photoemission spectroscopy. Based on this finding we demonstrate an air-stable light-emitting organic field-effect transistor using Au electrodes for both hole and electron injection.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：有機半導体 M-I接合 仕事関数 両極性伝導 電界発光素子

## 1. 研究開始当初の背景

近年、柔軟性、低コスト、低環境負荷、大面積デバイス応用などの観点から、有機半導体が注目されている。キャリア移動度という観点では、シリコンを中心とする無機半導体を凌駕することは難しいが、有機物の柔軟性を利用したフレキシブルデバイスの実現、インクジェットプリントによるデバイス製造の低コスト化、低温プロセス(省エネルギー)による環境問題への貢献など、有機物の特色を生かした社会貢献が期待されている。このような一般的に知られている特色以外にも有機半導体には魅力的な物性があり、その一つが「両極性伝導」である。無機半導体では不純物をドーピングしてキャリアを生成させることにより電気伝導性が発現し、不純物の種類によって、電子が生成する n 型とホールが生成する p 型の単極性伝導に分類される。そして、この n 型と p 型による pn 接合の界面で電子とホールの再結合を経てエキシトンが形成し発光する事が電界発光(EL)素子の原理となっている。また、キャビティを形成する事によりレーザー発光素子が作製されている。これに対して、有機半導体は特定のキャリアを持たない真性半導体である。また、無機半導体とは異なり  $\pi$  バンド系で界面にキャリア捕捉準位が発生する傾向が少ないので、トランジスタ構造において、ゲート電圧制御を施す事により電極から電子( $e^-$ )とホール( $h^+$ )を同時に注入することができる。この事実は、無機半導体のように pn 接合を形成しなくとも、単一結晶中でキャリアの再結合ならびに発光を生じさせる事が可能であり、高濃度のキャリアを操作できれば有機半導体レーザー素子を作製する事ができる事を意味する。有機発光トランジスタにおいて効率よく発光のための両極性伝導を実現する課題は、挑戦的なテーマの一つとなっている。

一般に半導体の電極との接合には、バーディンリミットとショットキーリミットがある。バーディンリミットは、多くの無機半導体で観測される現象で、半導体の特定の準位が電極金属のフェルミ準位と同じエネルギー位置に固定(ピン止め)される現象で、接合後の障壁の高さは金属の仕事関数に依らず一定になり、一般にピニングと称される。それに対して、ショットキーリミットは接合時の金属と半導体の相互作用が弱い状態の際に生じる現象であり、接合後の障壁の高さは金属の仕事関数に依存して変化する。有機半導体は、一般にショットキーリミットの材料が多く、両極性キャリア注入を実現するためには、電極の仕事関数を制御する事が重要となる。このために、電子を注入するためには、大気中で不安定な仕事関数の小さい Ca 電極などを使用する必要がある。しかしこの

事実は裏を返せば、もし有機半導体と金属の接合を、バーディンリミット接合にする事ができれば状況を大きく変える事ができるという事を意味する。

一般的に、有機半導体の多くはホール伝導が生じ易い事が常識となっている。この理由は次の二つである。

- (1) 注入された電子は、ゲート絶縁体界面準位にトラップされてしまい、伝導キャリアとしての役目を果たさない。
- (2) 有機半導体の価電子帯は多くの場合、電極として良く使用される金のフェルミ準位と比較的に近いが、伝導帯の準位はかなり上にある。

ゲート絶縁体界面の電子トラップ準位の確認実験は、イギリス Cavendish の Friend 等のグループにより報告されている。その報告では、ゲート絶縁体である  $\text{SiO}_2$  の表面にある種の高分子(BCB)で保護する事で、電子伝導が一般的に観測される事が初めて示されている。この実験は、有機半導体材料の両極性伝導は普遍的である事を示す重要な報告であり、ゲート絶縁体界面を保護して表面トラップ準位をなくせば、電子キャリアさえ注入できれば2次元電子ガスとして蓄積伝導できるという事を意味している。一方、キャリアを生成するための最初の過程である、電極からのキャリア注入に関しては、有機半導体 FET の場合には、これまでショットキーリミット接合が大前提で議論されていて、有機半導体に電子を注入するためには、電極の仕事関数が低い Ca などを使用する必要があると理解されてきた。従って従来状況では、確かに有機半導体には、電子とホールを同時に注入でき、n 型のキャリア伝導と p 型のキャリア伝導が単一結晶中で同時に起こる「両極性」の性質がある。これは無機半導体の一般的性質とは異なり、pn 接合によるダイオードを作製せずに、単一結晶中で両キャリアの再結合が起こり発光する学術的にも応用的にも極めて興味深い現象であるが、高輝度で発光させるためには、一般には電極材料の制限から嫌気下条件が必要とされる状況にあった。

## 2. 研究の目的

本研究はこの問題を合わせて解決をはかり、大気中で安定な金電極の両極性キャリア伝導を可能とする研究である。本研究では有機半導体単結晶を使用せずに、 $\text{SiO}_2$  ゲート絶縁体界面に特別な処理をして、有機半導体薄膜を製膜する事で、金電極の場合でも大気中で発光に十分な電子とホールの注入と伝導を実現する方法を提案するものである。本研究では、絶縁体上の特殊な保護と有機薄膜の結晶成長を組み合わせ、金電極のみで効率の良い両極性キャリアの注入ならびに伝達を可能とする方法論を提案し、大気下で高濃度キ

キャリアの注入再結合が可能にする事により、将来レーザー等への研究への大きな発展が期待できる。

### 3. 研究の方法

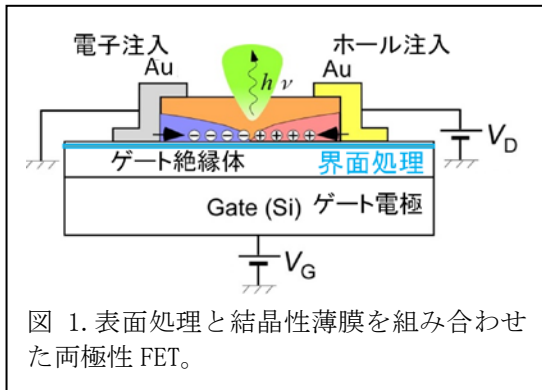


図 1. 表面処理と結晶性薄膜を組み合わせた両極性 FET。

大気中で安定に動作する両極性キャリア伝導が可能な FET を有機半導体と金電極で達成できる事を示す。図 1 に示すように SiO<sub>2</sub> 基板表面を鎖状有機薄膜で改質して、その上に高品質の有機半導体薄膜を気相成長させた。この薄膜構造を制御する事により、金 (Au) 電極-半導体薄膜の接合が通常のショットキーリミットから、バーディーンリミットに変化できる事を実験で示す(図2参照)。このような方法で確認された方法を、有機半導体に対して適用して、金電極から有効に両極性で電子とホールが注入でき、電子のホールの再結合により発光が生じる事を実証する。発光有機 FET デバイスにおける励起子生成メカニズムと発光までのプロセスを実験で追究し、レーザー実現のために最も有利な FET 構造を提案する。

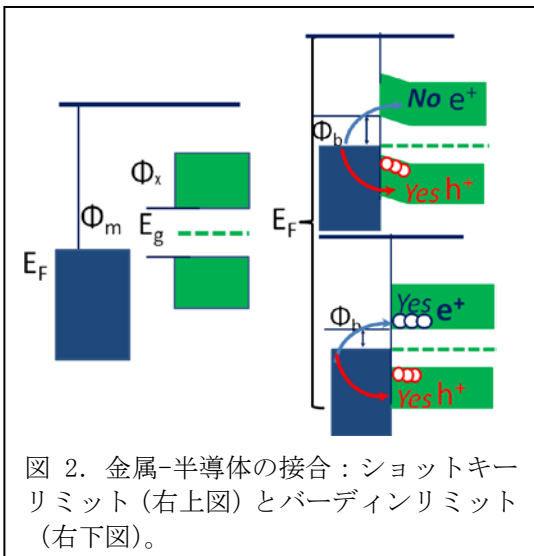


図 2. 金属-半導体の接合：ショットキーリミット (右上図) とバーディーンリミット (右下図)。

### 4. 研究成果

研究提案の説明で述べたように、図 3 に示したトップ電極/ボトムゲート型の有機 FET 構造において、有機半導体としてルブレ

ンを作製して、金電極の場合の実験をした結果を図 4 に示す。基本原理で記載したように、Ca-Au 電極の場合は Ca 電極から電子 (e<sup>-</sup>) が注入され Au 電極からホール (h<sup>+</sup>) が半導体薄膜へ注入されるが、両電極が金電極の場合においても、TTC/SiO<sub>2</sub> 基板の場合には、同等の電子とホール電流を導入できている事がわかる。興味深い事は、Au-Au 電極の場合、単結晶薄膜を用いた場合よりも SiO<sub>2</sub> 表面を TTC 分子膜で保護して結晶成長させた多結晶薄膜の方が、格段に特性が良い事である。さらに驚く事は、単結晶を使用した場合の Ca-Au 電極と同等に近い特性が得られるという事実である。

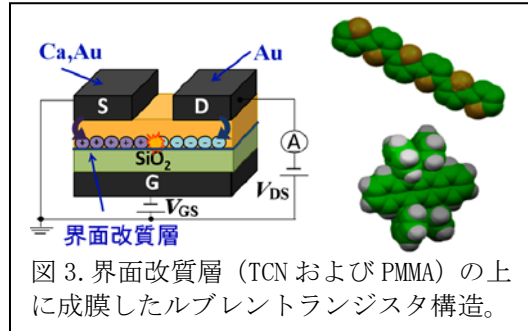


図 3. 界面改質層 (TCN および PMMA) の上に成膜したルブレントランジスタ構造。

この現象の解釈の一つの可能性は、単結晶薄膜でショットキーリミットであった金電極と有機半導体界面のバーディーンリミットへ変化しているとするものである。このような事が実際に普遍的に生じているのかという事を、さらに詳細に検討した。電極と有機半導体界面の接合がショットキーリミットからバーディーンリミットへ変化している事を確認するためには、金属の仕事関数を変化させてその仕事関数と観測されるショットキー障壁がどのように変化するかという実験検証をすれば良い。この検証方法は、トランジスタが発見された当初に無機半導体と電極の接合状態を調べる研究に使用された歴史的に有名な方法である。もし、接合

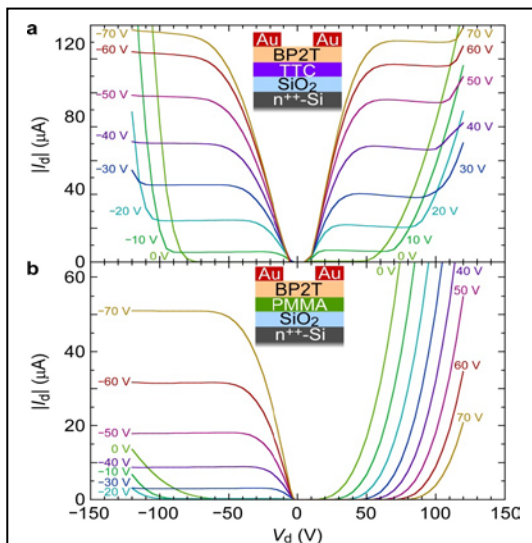


図 4. PMMA/SiO<sub>2</sub> と TTC/SiO<sub>2</sub> 基板上に作製した有機半導体 FET の特性。

がバーディーンリミットに変化していれば、

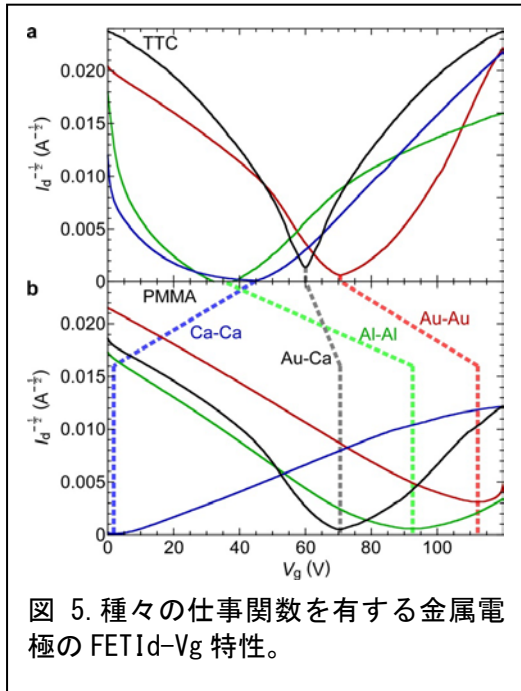


図 5. 種々の仕事関数を有する金属電極の FET  $I_d$ - $V_g$  特性。

金属電極の仕事関数に関係なくショットキー障壁は一定の値を示すはずである。これは、金属のフェルミレベルと半導体のフェルミレベルがピンニングされる事による。実際には、 $S$  値:  $\delta \Delta / \delta \phi_m$  (ここで、 $\Delta$  は観測されるショットキー障壁高さ、 $\phi_m$  は金属の仕事関数) により、 $S=1$  の場合は、金属の仕事関数が変化した分だけ障壁高さが変わる特別な場合で、ショットキーリミットでありフェルミ準位のピンニングは全く起こらないことに相当し、金属を換えれば障壁高さが仕事関数とともに変化する場合である。 $S=0$  は逆に

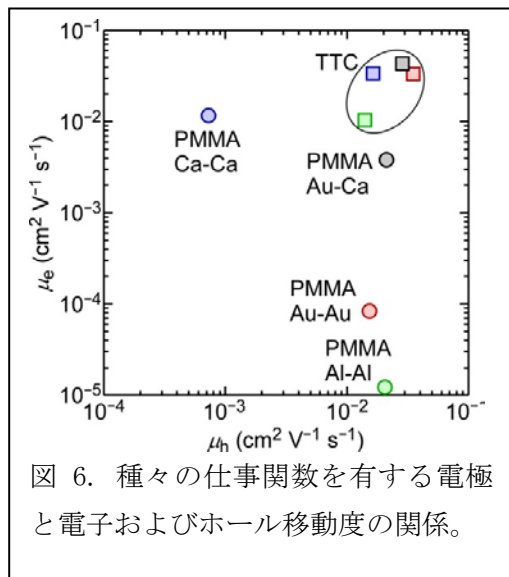


図 6. 種々の仕事関数を有する電極と電子およびホール移動度の関係。

バーディーンリミットとなり、金属電極の仕事関数と無関係に注入障壁の高さが変化する事になる。

図 5. に示すように、PMMA/SiO<sub>2</sub> 基板の場合には、 $I_d$ - $V_g$  特性は比較的電極の仕事関数に敏感であるのに対して、TTC/SiO<sub>2</sub> 基板上に作

製した場合には、殆ど電極の仕事関数に依存しない結果が得られている事が分かる。このような、実験結果を電子ならびにホール移動度の関係として示したものが図 6 である。TTC で界面修飾を施した TTC/SiO<sub>2</sub> 基板において非常によい電子移動度とホール移動度の両極性伝導が達成されることが分かる。

本研究は、空气中で安定な両極性伝導の達成方法を研究したものであり、図 7 に示す大気中で安定な発光トランジスタの達成ならびに有機半導体レーザーへの実現に向けた重要な研究の一步と成り得る。

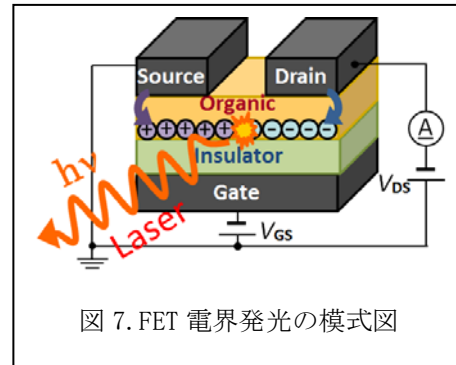


図 7. FET 電界発光の模式図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

1. Denis Arcron, Andrej Zorko, Peter Jeglic, Jingtao Xu, Jun Tang, Yoichi Tanabe, Satoshi Heguri and Katsumi Taniagaki, Rattler Site Selectivity and Covalency Effects in Type-I Clathrates, Journal of the Physical Society of Japan, 82, 014703\_1-5, (2013). 10.7566/JPSJ.82.014703 査読有
2. Kazuaki Oniwa, Thangavel Kanagasekaran, Tienan Jin, Md. Akhtaruzzaman, Yoshinori Yamamoto, Hiroyuki Tamura, Ikutaro Hamada, Hidekazu Shimotani, Naoki Asao, Susumu Ikeda and Katsumi Tanigaki, Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence, Journal of Materials Chemistry C, 26, 4163-4170 (2013). 10.1039/c3tc30220b 査読有
3. Nobuhiko Mitoma, Ryo Nouchi and Katsumi Tanigaki, Photo-oxidation of Graphene in the Presence of Water, Journal of Physical Chemistry C, 26, 4163-4170 (2013) 10.1021/jp305823u 査読有

4. Hiroyuki Tamura, Ikutaro Hamada, Hui Shang, Kazuaki Oniwa, Md. Akhtaruzzaman, Tienan Jin, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, hangavel Kanagasekaran, Hidekazu Shimotani, Susumu Ikeda and Katsumi Tanigaki, Theoretical Analysis on the Optoelectronic Properties of Single Crystals of Thiophene-furan-phenylene Co-Oligomers: Efficient Photoluminescence due to Molecular Bending, Journal of Physical Chemistry C, 117, 8072-8078 (2013). 査読有
5. Gang Mu, Jun Tang, Yoichi Tanabe, Jingtao Xu, Bin Zeng, Bing Shen, Fei Han, Hai-Hu Wen, Satoshi Heguri and Katsumi Tanigaki, A Field-Directional Specific Heat Study on the Gap Structure of Overdoped Ba(Fe<sub>1-x</sub>Cox)(<sub>2</sub>)As-<sub>2</sub>, Physical Review B, 82, 054714\_1-5, (2013) 10.7566/JPSJ.82.054714 査読有
6. Jingtao Xu, Jiazhen Wu, Yoichi Tanabe, Satoshi Heguri, Gang Mu, Hidekazu Shimotani and Katsumi Tanigaki, Low-Temperature Physical and Thermoelectric Properties of Ba<sub>8</sub>Ni<sub>5</sub>Ge<sub>41</sub>, Journal of Electronic Materials, 42, 2025-2029 (2013). 10.1007/s11664-013-2509-z 査読有
7. R. Nouchi, T. Saito and K. Tanigaki, Observation of negative contact resistances in graphene field-effect transistors, J. Appl. Phys. 111, 084314-1\_7 ( 2 0 1 2). 10.1063/1.4705367 査読有

〔学会発表〕 (計 7 件)

1. Katsumi Tanigaki, Thangavel Kanagasekaran, Hidekazu Shimotani, Yoichi Tanabe and Satoshi Heguri, Two extreme limits of carrier injection in organic semiconductor FETs, American Physical Society March Meeting, March 03-March 07, 2014, Denver, USA.
2. Katsumi Tanigaki (Invited), Superconductivity and exotic properties arising from light elements and d-elements, phonons and electron correlations, ICTP LEMSUPER Conference, November 21-November 27, 2013, Trieste, Italy
3. Katsumi Tanigaki (Invited), Interface between

Organic and Inorganic Compounds: Fundamentals and Applications to Functional Materials, November 07-November 08, 2013, Tokyo, Japan

4. Katsumi Tanigaki ( Invited), Harmonic and Anharmonic Phonons in Clathrates and Electronic, France – Japan Workshop, November 04-November 06, 2013, Lausanne, Switzerland.
5. Katsumi Tanigaki, KeyNote Lecture, Fundamental aspects and applications of devices based on carbon materials, Institute on Basic Science 2013 Symposium on Nano Mateials, June 30-July 04, 2013, Seoul, Korea
6. Katsumi Tanigaki, Intercalation Compounds, 17th International Conference on Intercalation Compounds, May 12-May 17, 2013, Sendai, Japan.
7. Katsumi Tanigaki (Invited ), Electron correlation and transport in organic semiconductors, International School & Symposium on Molecular Materials and Devices, September 25-September 29, 2012, Duhram, UK

〔図書〕 (計 2 件)

1. 谷垣勝己, 内包空間を有する物質の構造多様性と機能性探索, 日本セラミックス協会, 7, pp.326-332, 2 0 1 2.
2. 谷垣勝己, 配列ナノ空間物質の物性、高圧の科学と技術, 日本高圧力学会, pp3-8, 2012.

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ  
<http://sspns.phys.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
谷垣 勝己 (TANIGAKI, Katsumi)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授  
研究者番号 : 60305612
- (2) 研究分担者  
なし
- (3) 連携研究者  
なし