

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 8 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13661

研究課題名(和文)量子効果デバイスに向けた大面積数ナノメートル厚の有機単結晶性絶縁膜製造技術の開発

研究課題名(英文)Development of production technologies for large-area and a few nanometer-thick organic single-crystalline insulating layer toward realizing quantum effect device

研究代表者

長谷川 達生(Tatsuo, Hasegawa)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：00242016

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文):本研究は、パイ電子骨格とアルキル鎖が連結した非対称な棒状有機分子が、細胞膜に似た2分子膜構造にもとづくきわめて高均質な極薄単結晶層を与えることを手がかりに、アルキル鎖により層内に形成された極薄絶縁層に着目し、これをデバイス機能として活用することを目的とした。2分子膜の積層数を制御した高均質なPh-BTBT-C10単結晶薄膜による電界効果型トランジスタを作製し、これを用いて単結晶層内の層間伝導挙動を詳細に調べた。その結果、二分子膜構造内に形成されたアルキル鎖層が、トンネル機構に由来した巨大な層間抵抗に起因した特異な伝導挙動を与えることが明らかになった。

研究成果の概要(英文):The purpose of this project is to utilize a unique feature that asymmetric rod-like organic molecule composed of pi-electron skeleton linked with alkyl chain affords extremely uniform and ultrathin single crystal layer based on the formation of molecular bilayer structure as is similar to the cell membrane. We focus on the ultrathin insulating layer formed by the alkyl chains within the layer, and investigate the possibility to apply it for device functions. We fabricated highly uniform Ph-BTBT-C10 single-crystal thin films with controlled layer-number thickness of molecular bilayers, and studied the interlayer conductivity of the single crystal layers. As a result, we found that the alkyl-chain layer formed within the molecular bilayer structure becomes the origin of anomalous carrier transport characteristics associated with the tunneling-based large interlayer access resistance.

研究分野：応用物理学

キーワード：有機トランジスタ 自己組織化 超薄膜 二分子膜 トンネル効果

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 印刷技術を用いたデバイス製造技術(プリンテッドエレクトロニクス技術)の実現への期待のもと、溶液プロセスを用いた有機半導体薄膜のデバイス化製造技術が、近年大きく進化している。

(2) そこでは、層状に自己組織化し易い(すなわち層状結晶性の高い)分子材料を得ることが、高性能な薄膜トランジスタ(TFT)構築のための要件である。

(3) 特に最近、半導体の電子骨格の片側をアルキル鎖で置換した棒状の分子が、細胞膜に類似した2分子膜構造の形成によって、層状結晶性を著しく増強させることが明らかになった。そこでは、電子骨格間の相互作用による層形成と、アルキル鎖間の相互作用による層形成が重畳することが鍵になっている。

(4) 上記で得られる薄膜は、従来の分子材料にない極薄性と高均質性を兼ね備えている。このため、半導体だけでなく、絶縁膜としても有用なものになり得る。すなわち半導体や金属を隔てる極薄絶縁層として機能させれば、低電圧駆動トランジスタや、各種量子効果デバイスのトンネル絶縁層として機能すると期待される。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究は、電子骨格とアルキル鎖が連結した非対称な棒状有機分子が、2分子膜構造にもとづくきわめて高均質かつ極薄の単結晶層を与えるという、最近、研究代表者等が見出した現象を手がかりに、その視点を変え、半導体ではなく極薄絶縁層としての機能を開発することを目的とする。

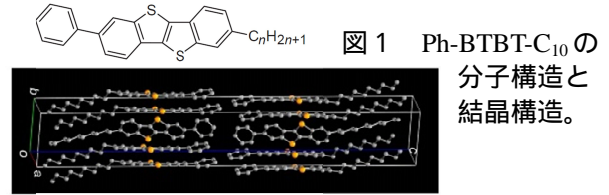
(2) 材料開発と溶液法による薄膜形成技術の高度化により、分子レベルの膜厚と平滑性を大面積にわたって保つ、アルキル絶縁層の構築技術を開発する。極薄性・高均質性を備え、かつアルキル鎖長により厚みを0.7 nm ~ 3.0 nm の範囲で化学的に制御できる極薄絶縁層の簡易な製造法を確立する。

(3) 電子波動関数の重なりが生じるぎりぎりの距離(1~数 nm)で半導体や金属を隔てる極薄絶縁層として機能させることにより、量子効果デバイスのトンネル絶縁層への適用を検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究で主に用いた2-フェニル-7-アルキル-ベンゾチエノベンゾチオフェン(Ph-BTBT-C<sub>n</sub>)の分子構造と結晶構造を図1に示す。結晶中では、各分子は向きを揃えて横つなかりに層をなし、かつ向きが異なる一対の分子層が重なり合って2分子膜構造を形成している。

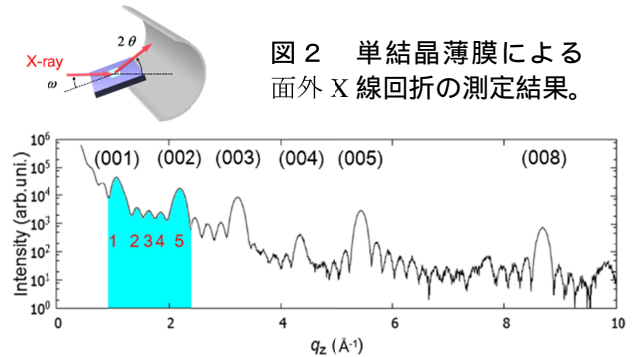
(2) 単結晶薄膜は、クロロベンゼン中にPh-BTBT-C<sub>n</sub>を溶かした溶液を、ブレードコート法により基板上で徐々に析出させることにより形成した。得られた



単結晶薄膜の均一性は、光学顕微鏡・クロスニコル顕微鏡・原子間力顕微鏡・薄膜X線回折により調べた。さらに薄膜内で厚み(層数)の均一な領域を選定し、その領域に電極を形成することで、層数一定の単結晶TFTを作製した。各層数でのデバイス特性を通常の2端子法に加えて、低温や4端子法を用いて調べた。さらに層間トンネル伝導を仮定した数値シミュレーション結果との比較から実験結果を検討した。

## 4. 研究成果

(1) ブレードコート法により酸化膜(100 nm)付シリコン基板上に形成したPh-BTBT-C<sub>10</sub>単結晶薄膜には、原子間力顕微鏡により明瞭なステップ・テラス構造が観測された。ステップ高さはいずれも、2分子膜単層の厚みに相当した。数ミリメートル四方にわたり厚み(積層数)が均一の領域が得られた。シリコン基板上に形成した層数均一の単結晶領域について、放射光X線による薄膜X線回折を測定し、層数に対応したラウエフリンジが見られることが分かった(図2)。



(2) 厚み(層数)一定の単結晶TFTの特性を測定した結果、薄いTFTは高移動度、厚いTFTは低移動度となる傾向が見られた。図3に、典型的な電流-電圧特性(出力特性)の測定結果を示す。層数が多い場合は、低電圧領域に顕著な非線形性が見られる。

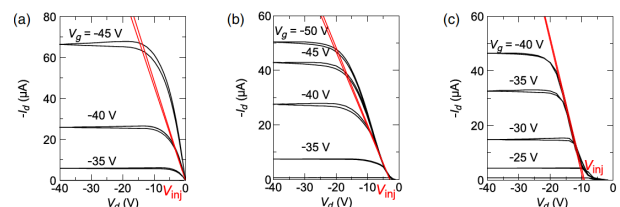


図3 積層数 (a) 2層、(b) 6層、(c) 15層からなる各Ph-BTBT-C<sub>10</sub>単結晶薄膜TFTの電流-電圧特性。

(3) 図4左に各層の電流-電圧特性を規格化してまとめて示す。非線形性に伴って電流が立ち上がり始める電圧（注入電圧： $V_{inj}$ ）が層数に比例して増加していく傾向が見られた（図4右）。

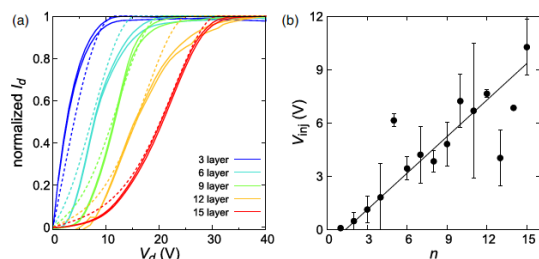


図4 規格化した電流-電圧特性（左）と注入電圧（ $V_{inj}$ ）の積層数依存性（右）。左図破線が実験結果、実線はシミュレーション結果。

(4) 線形領域の電流-電圧特性から各デバイスの移動度を見積もり、積層数に対してプロットした結果を図5左に示す。移動度は、積層数に対してほぼ反比例し低下する様子が見られた。図5右に、2分子膜の多重積層により形成された単結晶トランジスタのデバイス構造を模式的に示す。層数が多い場合のデバイス移動度の低下や非線形な電流-電圧特性は、層間方向のアクセス抵抗に由来すると考えられる。

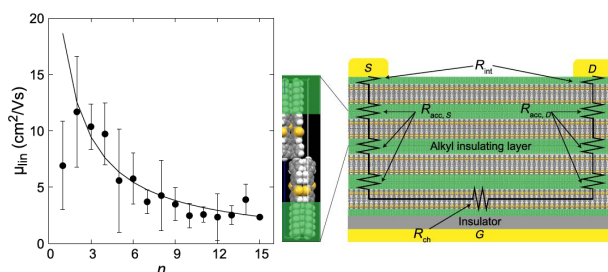


図5 デバイス移動度の積層数依存性（左）とチャンネル構造の模式図（右）。

(5) チャンネル中に電圧端子を置く4端子測定から、アクセス抵抗の影響を除いた場合の移動度は  $30\text{--}40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達することが分かった。さらに低温での測定から、デバイス移動度は  $100\text{K}$  付近まで上昇すること、及びアクセス抵抗はほぼ温度に依存しないことが分かった。以上から、アクセス抵抗の原因は層間トンネル伝導に由来することが強く示唆される。

(6) そこでトンネル伝導を仮定したデバイス特性の数値シミュレーションを用いて、実験で得られた電流-電圧特性やその層数依存性が得られるかを調べた。トンネル障壁の厚みを  $2 \text{ nm}$  とし、アルキル鎖層による障壁高さを  $1 \text{ eV}$  とした。またチャンネルの固有移動度を  $24.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とした。2分子膜2層と15層からなるデバイスの電流-電圧特性を計算した結果を図6に示す。層数の多い場合は、立ち上がり領域

に顕著な非線形性が見られている。2端子法により得られる実効的なデバイス移動度を求めた結果、層数が多い場合と少ない場合の移動度の相違も再現された。図4左に示した実線は同様にシミュレーション結果を示しており、破線で示した実験結果ときわめて良い一致を示していることが分かる。

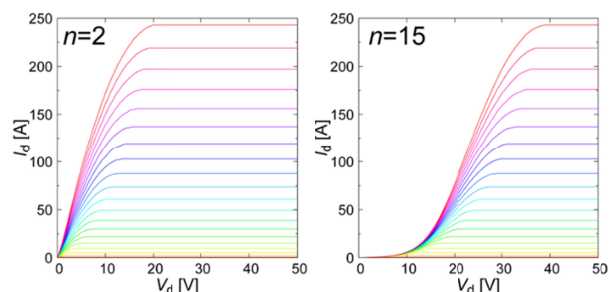


図6 多層トンネル効果を仮定した電流-電圧特性の数値シミュレーション。左：2分子膜2層、(b) 15層の場合。

(7) 以上から、 $\text{Ph-BTBT-C}_n$  層状単結晶内に形成された各アルキル鎖層は、層間伝導において、チャンネル半導体層と電極層を隔てる極薄のトンネル障壁層として機能していることが実証された。今後、これをトンネル障壁層として用いたさらなるデバイス構造の検討を進め、極薄ゲート絶縁層として用いた超電圧駆動トランジスタや、各種量子効果デバイスの実現を目指していきたい。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

荒井俊人、井上悟、浜井貴将、熊井玲児、長谷川達生、"Semiconductive single molecular bilayers realized using geometrical frustration", *Advanced Materials*, 査読有、30巻、23号、170256; 1-7, 2018年。  
DOI: 10.1002/adma.201707256

浜井貴将、荒井俊人、峯廻洋美、井上悟、浜井貴将、熊井玲児、長谷川達生、"Tunneling and origin of large access resistance in layered-crystal organic transistors", *Physical Review Applied*, 査読有、8巻、5号、054011; 1-12, 2017年。  
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.054011

米谷慎、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、"Interface-mediated self-assembly in inkjet printing of single-crystal organic semiconductor films", *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有、121巻、16号、8796-8803, 2017年。  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02143

峯廻洋美、田中睦生、都築誠二、井上悟、山田寿一、熊井玲児、下位幸弘、長谷川達生、"Enhanced layered-herringbone packing due to long alkyl chain substitution in solution-processable organic

semiconductors”, *Chemistry of Materials*, 査読有、29 巻、3号、1245–1254、2017年。

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04628

[学会発表](計26件)

荒井俊人他、「有機半導体単層2分子膜におけるヘリンボーン型分子配列とアルキル鎖層の役割」、2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018年3月。

浜井貴将他、「層数制御した Ph-BTBT-C10 単結晶薄膜の低温トランジスタ特性」、2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018年3月。

荒井俊人他、“Single molecular bilayers of organic semiconductor molecules realized using geometrical frustration”, APS March Meeting 2018、Los Angeles、2018年3月。

浜井貴将他、“Vertical tunneling transport and nonlinear access resistance in layered single-crystalline organic transistors”, APS March Meeting 2018、Los Angeles、2018年3月。

長谷川達生、「プリンテッドエレクトロニクスに向けた界面機能の創成と物質科学(招待講演)」、多重極限物質科学研究センター・シンポジウム『フォトサイエンスを基盤とした新奇物質科学の創生』、姫路市、2018年1月。

長谷川達生、「塗布型電子材料の物質科学と高性能 TFT への応用(招待講演)」、東北大学金属材料研究所ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」、東北大学、2017年12月。

長谷川達生、「先進印刷エレクトロニクス技術(招待講演)」、電子材料研究会・フレキシブルセラミックコーティング研究会、東京、2017年11月。

長谷川達生、「塗布型電子材料の物質科学と高性能 TFT への応用(招待講演)」、78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、2017年9月。

米谷慎他、「ダブルショットインクジェット印刷適合有機半導体材料の検討」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、2017年9月。

浜井貴将他、「有機薄膜トランジスタ特性におけるトンネル効果型アクセス抵抗の影響」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、2017年9月。

荒井俊人他、「有機半導体単層2分子膜におけるヘリンボーン型層内分子配列とアルキル鎖層の役割」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、2017年9月。

荒井俊人他、「層間フラストレーションを用いた単層2分子膜の構築と膜内結晶構造」、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学、2017年9月。

浜井貴将他、「層状結晶性有機半導体 Ph-BTBT-C10 の低温輸送特性」、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学、2017年9月。

浜井貴将他、「層状有機半導体 Ph-BTBT-C10 単結晶薄膜トランジスタにおけるトンネル輸送と巨大アクセス抵抗の起源」、第64回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017年3月。

峯廻洋美他、「塗布型有機半導体材料におけるアルキル鎖長依存性：層状ヘリンボーンパッキングの安定化および変調」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学、2017年3月。

浜井貴将、「層状結晶有機半導体 Ph-BTBT-C10 における巨大なアクセス抵抗と低温輸送特性」、日本物理学会第72回年次大会、大阪大学、2017年3月。

長谷川達生、「先進ナノ材料科学を基盤とする印刷エレクトロニクス技術(招待講演)」、CPMT-Japan Evening Meeting、東京大学、2017年3月。

長谷川達生、「ソフトマターとしてのプリンテッドエレクトロニクス(招待講演)」、分子系の複合電子機能 第181委員会 第25回研究会『ソフトマター物理の最前線と応用展開』、東京大学、2016年12月。

峯廻洋美他、“Molecular Requirements for High-Performance Printable Organic Semiconductors”、産総研-理研 第2回量子技術イノベーションコアWS、秋葉原、2016年11月。

長谷川達生、“Supramolecular Aspects(招待講演)”、産総研-理研 第2回量子技術イノベーションコアWS、秋葉原、2016年11月。

①長谷川達生、“Charge Transport in Layered-Crystalline Organic Semiconductors (招待講演)”, The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena、早稲田大学、2016年10月。

②浜井貴将他、「有機半導体 Ph-BTBT-C10 単結晶薄膜トランジスタにおける積層数依存特性」、第77回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016年9月。

③長谷川達生、“Charge transport in layered-crystalline organic semiconductors (招待講演)”, EMN on Organic Electronics and Photonics、サンセバスチャン、2016年9月。

④峯廻洋美他、“Alkyl Chain Length Dependence of Printable Organic Semiconductors of Substituted Benzothienobenzothiophenes(BTBTs)”, ICFPE2016、山形大学、2016年9月。

⑤浜井貴将他、“Interlayer Access Resistance in Single-Crystalline Ultrathin Film of Ph-BTBT-C10”、ICFPE2016、山形大学、2016年9月。

⑥浜井貴将他、「有機半導体薄膜デバイスの積層数依存特性」、日本物理学会2016年秋季大会、金沢大学、2016年9月。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 達生 (HASEGAWA, Tatsuo)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：00242016

(2) 研究分担者

荒井 俊人 (ARAI, Shunto)  
東京大学・大学院工学系研究科・講師  
研究者番号：40750980

(3) 連携研究者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：60271631

(4) 連携研究者

米谷 慎 (YONEYA, Makoto)  
産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロ  
ニクス研究センター・研究チーム長  
研究者番号：30443237

(5) 連携研究者

堀内 佐智雄 (HORIUCHI, Sachio)  
産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロ  
ニクス研究センター・上級主任研究員  
研究者番号：30371074

(6) 連携研究者

熊井 玲児 (KUMAI, Reiji)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学  
研究所・教授  
研究者番号：00356924