

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20860090
 研究課題名（和文） 機能性有機分子を用いた積層型光 - 電界多値制御デバイスの開発とその物性評価
 研究課題名（英文） Development of photo-switching transistors using functional organic molecules
 研究代表者
 早川 竜馬（HAYAKAWA RYOMA）
 独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・NIMS ポスドク研究員
 研究者番号：90469768

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、近年、フレキシブルな機能を有する電子デバイスとして注目されている有機トランジスタの特性を有機ヘテロ界面での電荷移動を光により制御することによって変調することである。下地となるクォテリレン有機トランジスタの高性能化に成功し、2分子層程度でも良好に動作する薄膜トランジスタの作製に成功した。有機ヘテロ界面での効果的な電荷移動を誘起させるために電子受容性が極めて高い電荷移動錯体を用いて積層型トランジスタを作製した。電荷移動錯体分子を蒸着することによりクォテリレントランジスタの閾値電圧を変化させることに成功した。この結果から、有機ヘテロ界面を利用したデバイス制御が可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）：The objective of our study is to control the charge-transfer at organic hetero-interface by photo-irradiation, leading to development of photo-switching organic transistor. Firstly, we successfully improved electrical properties of quaterylene (QT) thin film transistors by interface-engineering. As a result, even 2ML-thick QT thin films worked as p-typed transistors. Then, we formed organic hetero-layer transistors, where charge-transfer complex molecules with high electron acceptability were deposited on the top of QT transistors. Threshold voltage in the hetero-layer transistors was drastically changed by charge-transfer complex molecules, demonstrating that transistor properties can be controlled through organic hetero-interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,470,000	741,000	3,211,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：有機トランジスタ、有機ヘテロ界面、光

1. 研究開始当初の背景
 有機エレクトロルミネッセンス素子に代
- 表される有機半導体を用いた電子デバイスの開発が精力的に行われている。その中でも、

有機トランジスタは、従来までのシリコンデバイスに比べ、大面積基板上にインクジェットプリンタのような簡易な方法で低コストに形成できるため注目を集めている。ペンタセンを中心とした芳香族化合物がチャンネル層として用いられ、 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度が報告されるまでに向上している。そして、近年さらなる機能性デバイスへと発展させるために、P型N型半導体を積層した発光トランジスタやアンバイポーラトランジスタ、有機材料や生体材料を用いたガスセンサー（水素、アンモニアなど）やバイオセンサー（DNAなどの分子認識素子）など、有機分子の有する多岐にわたる性質を“活かした”デバイス開発が積極的に行われている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、フレキシブルな機能を有する電子デバイスとして注目されている有機トランジスタを基本骨格とした積層型光応答デバイスの開発である。五感センサや脳型デバイスのように人体の優れた機能を付加した電子デバイスの開発が試みられている。外場（磁場、電場）や外部刺激（温度、ガスなど）に応答する情報認識・変換・伝達デバイスの開発が、さまざまな材料を用いて提案されている。

本研究においては、光を照射することにより電荷を発生する性質を有する光応答有機分子を、チャンネル層として機能する有機半導体薄膜上に積層した光-電界制御型トランジスタの開発を試みる。光により有機ヘテロ界面における電荷移動を誘起し、有機トランジスタのドレイン電流を変調することを目指している。本提案を実現するために、下地となるクオテリレン薄膜の高品質化およびトランジスタ特性の向上に取り組んだ。続いて電荷移動錯体とクオテリレン薄膜トランジスタを組み合わせた積層型トランジスタを作製し、有機ヘテロ界面を利用したトランジスタ特性の変調を試みた。

3. 研究の方法

(1) クオテリレン薄膜の成長機構の評価

有機トランジスタのチャンネル層となるクオテリレン薄膜を真空蒸着法によって SiO_2 上およびオクタデシルトリクロロシラン (OTS) により表面修飾した SiO_2 上に形成した。 SiO_2 基板上においては、基板温度 140°C 、OTS 上では、 120°C において製膜した。

それぞれの基板上に形成した薄膜について放射光 X 線回折測定 (ANKA, Karlsruhe Germany) を用いて面外方向での結晶構造について詳細に評価した。

(2) クオテリレントランジスタの特性評価

200nm- $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 基板上にメタルマスク

を用い、(1)で記載した方法でクオテリレン薄膜を形成した。 Si 基板には 10^{19} 程度の、キャリア濃度のものを使用し、ゲート電極として用いた。その後、in-situ において電子ビーム蒸着装置によって Au を蒸着し、ソース・ドレイン電極として用いた。作製したトランジスタの光学顕微鏡像を Fig.1 に示す。

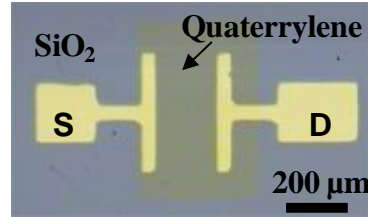


Fig. 1 クオテリレン薄膜トランジスタの光学顕微鏡像（ソース・ドレイン間距離:200 μm , 電極幅:400 μm ）

(3) クオテリレン/機能性有機薄膜積層型トランジスタの作製とその特性評価

機能性有機分子として、電子受容性が極めて高い電荷移動錯体である 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F_4TCNQ) 分子を(2)で記載した方法で作製したクオテリレントランジスタ上に蒸着し、積層型トランジスタを作製した。 F_4TCNQ 分子の昇華温度は一般的な有機分子（ペンタセン等）と比較して低いため、蒸着速度を制御することは非常に困難である。そこで、独自に開発したホットウォールセルを用いて蒸着速度を精密に制御した (Fig.2)。

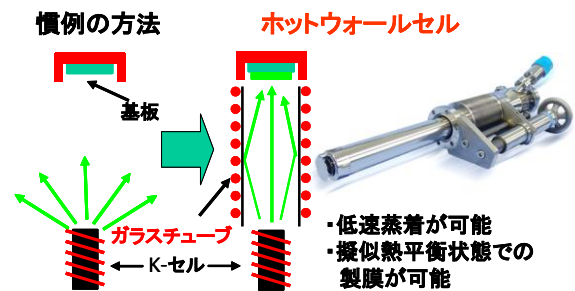


Fig.2 ホットウォールセルの概略図。擬似熱平衡状態で低速製膜が可能。

4. 研究成果

(1) クオテリレン薄膜の成長機構の評価

-格子歪みと成長機構との関連-

原子間力顕微鏡を用いた初期成長過程の評価から、 SiO_2 基板上では Stranski-Krastanov (S-K) モードに従うことが分かった。4 分子層以上の膜厚において、2 次元成長から 3 次元成長に移行した (Fig. 3 (a))。この結果は、他の有機薄膜における成長機構と類似している。一方、OTS 上においては、6 分子層以上の膜厚においても 2 次元成長を維持し、Frank-

van der Merwe モードで成長することが分かった。この異なる成長過程の起源を明らかにするために、放射光 X 線回折測定により、精密な格子定数の評価を行った(Fig. 3 (b))。その結果、SiO₂ 上では、2 次元成長領域において、格子歪みが生じていることが明らかになり、格子歪みの緩和が S-K モードの起源であることが分かった。さらに、この歪みは、分子配向を劣化させ膜中の欠陥を増加させる要因であることも明らかになった。それに対し、OTS 上では、格子定数は一定値を示し、初期層から格子緩和した状態で成長していることが分かった。格子歪みの緩和により初期層から高い配向性を有した薄膜の作製に成功した。

上記の結果は、これまで明らかになっていなかった有機薄膜の成長機構 (S-K モードの起源) を明らかにしただけでなく、薄膜トランジスタの特性改善に繋がる重要な成果である。

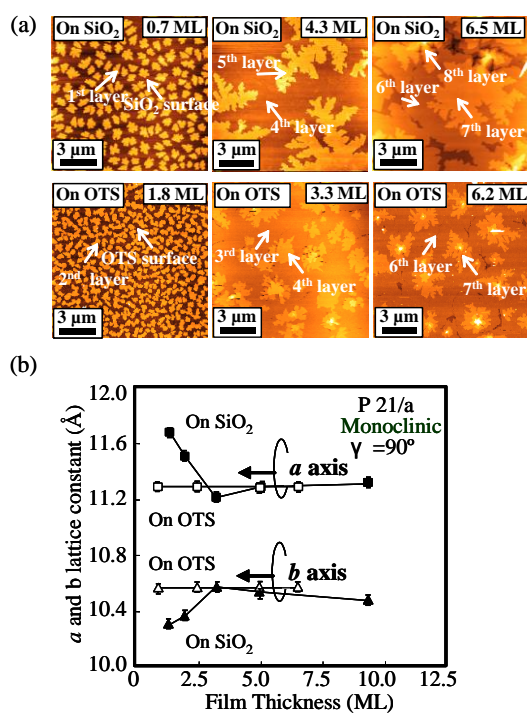


Fig. 3 SiO₂ 及び OTS 上形成したクオテリレン薄膜の(a)原子間力顕微鏡像と(b)格子定数の膜厚依存性。

(2) クオテリレントランジスタの特性評価

Fig.4(a)に SiO₂ および OTS 上に形成した 2 分子層のクオテリレントランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性を示す。SiO₂ 上に形成したトランジスタにおいては、ドレイン電流の立ち上がり電圧が 60V と大きくシフトしているのに対して、OTS 上に形成したものでは、-5V と殆どシフトしていない。この結果は、SiO₂ 上に形成したクオテリレン薄膜中に多くの欠陥が存在していることを示唆し

ている。さらに、電界効果移動度は、SiO₂ 上では膜厚の増加と共に増加し、4 分子層以降の膜厚領域において一定値を示す (Fig.4(b))。対照的に、OTS 上においては、その値は、初期層から殆ど変化しなかった。

上記の結果は、Fig. 3 に示したクオテリレン薄膜の成長過程から得られた知見と良い一致を示している。SiO₂ 上においては、歪んだ初期層が形成しているため、多くの欠陥が存在している。そのため、キャリア移動度の劣化や閾値電圧のシフトが生じたと考えられる。一方、OTS 薄膜中においては、初期層から歪みの無い高い配向性を有する薄膜が形成しているため、移動度の劣化が見られなかったと考えられる。

上記の検討により、初期層における格子歪みを制御することによって、2 分子層においても良好に動作する薄膜トランジスタ (閾値電圧: -2V、電界効果移動度: 0.05 cm²/Vs) の形成に成功した。

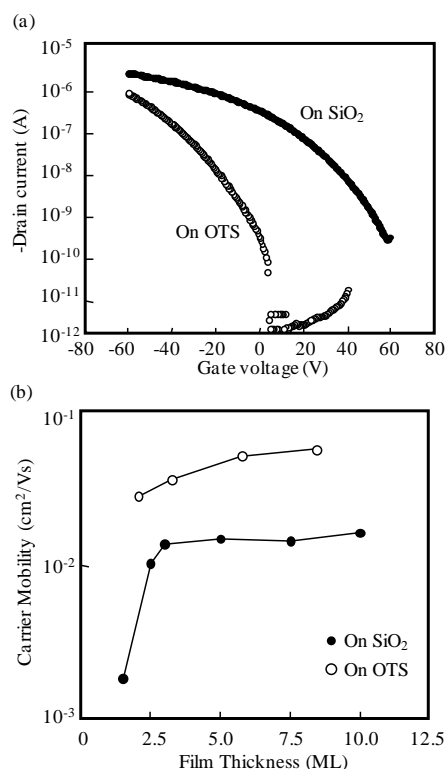


Fig. 4 SiO₂ 及び OTS 上形成したクオテリレン薄膜における(a)トランジスタ特性と(b)電界効果移動度の膜厚依存性

(3) クオテリレン/機能性有機薄膜積層型トランジスタの作製とその特性評価

本研究課題を実現するためには、有機ヘテロ界面において電荷移動を誘起できることを実証する必要がある。この目的に対して、電子受容性が極めて高い電荷移動錯体 (F₄TCNQ) を用いてクオテリレントランジスタの特性を変調させることを試みた。クオテリレントランジスタが P 型動作するため

F₄TCNQ との間で電荷移動が生じるとホールがドープされる。そのため、トランジスタの閾値電圧が正の電圧方向にシフトすると考えられる。Fig.4 に OTS 上に形成した 2 分子層のクオテリレントランジスタ上に F₄TCNQ を蒸着した際のドレイン電流-ゲート電圧特性を示す。F₄TCNQ を蒸着することにより、閾値電圧が正電圧側にシフトしていることが確認された。この結果から、有機ヘテロ界面を利用したデバイス制御が可能であることが示された。

また、光機能性有機分子としてペリレン誘導体を 2 分子層積層したトランジスタを作製し、アンバイポーラ動作に成功している。しかしながら、光によるトランジスタ特性の変調までには至っていない。

今後は、効率的なキャリア移動を誘起するため、ペリレン誘導体、テリレン誘導体、クオテリレン誘導体を用い、バンドオフセットを系統的に変化させたヘテロ構造を作製し検討していく。合わせて、光を照射した際のキャリアダイナミクスについて吸収測定およびフォトルミネッセンス測定から評価し、光による有機ヘテロ界面での電荷移動を実現させる。

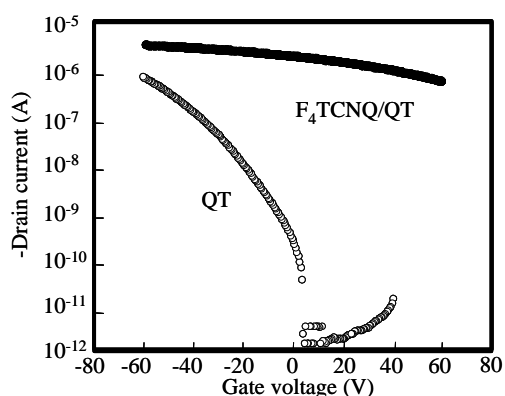


Fig. 4 電荷移動錯体を積層したクオテリレン薄膜トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性。

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 3 件)

- ① R. Hayakawa, N. Hiroshiba, T. Chikyow, and Y. Wakayama, "Impact of Surface Modification by Self-assembled Monolayer for Carrier Transport of Quaterylene Thin Films", *Thin Solid Films* vol.518, pp437-440 (2009)., 査読有り
- ② R. Hayakawa, Z. N. Zhang, M. Petit, H. Dosch, T. Chikyow, and Y. Wakayama, "Stress Release Drives Growth Transition of Quaterylene Thin Films on SiO₂ surfaces", *J.*

Phys. Chem. C vol.113, pp2197-2199 (2009)., 査読有り

- ③ R. Hayakawa, M. Petit, T. Chikyow and Y. Wakayama, "Interface Engineering for Molecular Alignment and Device Performance of Quaterylene Thin Films", *Appl. Phys. Lett.* vol.93, pp153301 (2008), 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

- ① 早川 竜馬, Ayse Turak, XueNa Zhang, Helmut Dosch, 廣芝 伸哉、知京 豊裕、若山 裕、Quaterylene 有機薄膜における格子歪みの制御と成長過程に及ぼす影響、日本物理学会 第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学
- ② R. Hayakawa, A. Turak, X. N. Zhang, H. Dosch, N. Hiroshiba, T. Chikyow and Y. Wakayama, Strain-engineering for controlled growth mode of quaterylene Thin Films, ACSIN-10, 2009 年 9 月 21 日, Granada conference center, Granada, Spain
- ③ 早川 竜馬, Ayse Turak, XueNa Zhang, Helmut Dosch, 廣芝 伸哉、知京 豊裕、若山 裕、Quaterylene 有機薄膜における格子歪みの評価と成長過程に及ぼす影響、2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、筑波大学
- ④ R. Hayakawa, N. Hiroshiba, T. Chikyow, and Y. Wakayama, Impact of interface modification by self-assembled monolayer on growth and electrical property of quaterylene thin films, ICNME2008, 2008 年 12 月 16 日, 神戸ポートピアホテル, 神戸市
- ⑤ 早川 竜馬, XueNa Zang, Ayse Turak, Helmut Dosch, 廣芝 伸哉、知京 豊裕、若山 裕、Quaterylene 有機薄膜の成長とトランジスタ特性 -自己組織化膜によるシリコン酸化膜表面修飾効果-, 2008 年秋季 第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 8 日、中部大学、愛知県
- ⑥ R. Hayakawa, M. Petit, Y. Wakayama and T. Chikyow, Quaterylene Single Monolayer Transistors Formed Using Ultra-slow Vacuum Deposition Technique, E-MRS 2008 Spring meeting, 2008 年 5 月 26 日, Congress Center, Strasbourg, France

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川 竜馬 (HAYAKAWA RYOMA)

独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：20860090

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：