

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360004
 研究課題名（和文） 電子状態・表面形態と電気特性のその場同時計測による有機トランジスタ動作機構の解明
 研究課題名（英文） Research on operation mechanism of organic transistors investigated by *in situ* and real time measurement of electronic states and morphology
 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：有機薄膜デバイスの特性向上のためには、実デバイス構造におけるトランジスタ特性と表面形態、表面電子状態の相関を解明することが重要である。われわれが開発した紫外光電子分光とトランジスタ特性を同時に測定することのできる装置を用いて有機トランジスタの電荷極性、電界効果移動度と、価電子状態を詳細に測定した結果、有機半導体のギャップ内における電極金属のフェルミ準位の位置により電荷極性および移動度が決まることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2008 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：有機トランジスタ，移動度，薄膜成長，表面エネルギー，ペンタセン，フラレン，セキシチオフェン，電子分光

1. 研究開始当初の背景

プラスチックエレクトロニクスの根幹要素である有機薄膜トランジスタ（OTFT）の課題として、移動度の向上、デバイスとしての安定性の確認などが考えられるが、より大きな問題点として、隘路の原因が何であるか研究者間で統一した認識がとれていないことが挙げられる。これは OTFT が本来的に多くの粒界の存在する多結晶体であり、試料作製技術が完全には制御できていないた

めに、特性の試料依存性が大きいことによると考えられる。単結晶での物性を完全に把握したとしても実際のデバイスの多結晶薄膜の物性制御ができなければ実用上意味をなさない。現在、数多く行われている研究から明らかになっている特性向上の阻害要因は、絶縁膜-有機半導体界面に由来するトラップ、金属電極-有機半導体界面での接触抵抗、粒界抵抗、気体分子吸着、など多岐にわたって

いる。しかしながら、個々の素過程に還元した研究は少ないのが現状といえる。

2. 研究の目的

(1) 薄膜形態と有機トランジスタ特性の相関の解明

様々な修飾表面に対して 1 分子層成長ごとに表面形態と有機電界効果トランジスタ (OFET) の電気特性の関係を詳細に追究し、薄膜成長過程の基板温度依存性の結果も踏まえてトランジスタ特性を決定する要因を明らかにする。

(2) 電子状態と有機トランジスタ特性の相関の解明

実デバイスにおけるトランジスタ特性と電子状態 (電極金属のフェルミ準位, 最高被占軌道 (HOMO), 最低空軌道 (LUMO)) について詳細な測定をおこない、それらの結果から OFET の移動度と電荷注入障壁に関する一般的な関係式を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

最近開発した走査プローブ顕微鏡による表面形態評価と FET 特性評価が同時にできる装置、および、FET 特性評価と電子分光による電子状態評価が *in situ* でできる装置、を駆使して上記研究目的を遂行する。

4. 研究成果

研究期間中に得られた成果のうち、重要なものは以下の通りである。

(1) 有機電界効果トランジスタの電荷極性と電子準位の相関

アルミニウムクロロフタロシアニン

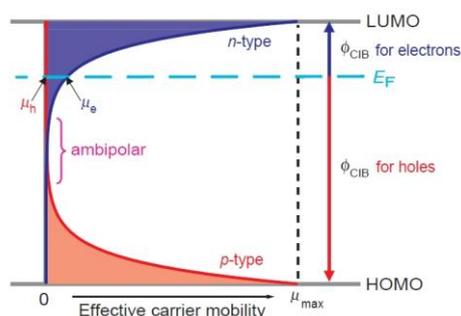


図 1. 実効移動度とフェルミ準位のバンドギャップ内位置の関係。

(AlPcCl) の FET について HOMO, LUMO のエネルギー準位と電極のフェルミ準位 (E_F) との関係を、p 型, 両極性, n 型動作の各状態について求めた結果、図 1 に示すような関係が得られた。すなわち、フェルミ準位が LUMO に近いときは電子がチャンネル内に注入され、一方、フェルミ準位が HOMO に近いときは正孔が注入される。ギャップ内の中央に近いときには両極性を示す。また実効移動度 μ_{eff} と実験的に求めた電荷注入障壁 ϕ が

$\mu_{\text{eff}} \propto \exp(-\phi/\phi_c)$ の関係にあることを見出した。この結果は真性有機半導体の電荷極性は HOMO-LUMO ギャップ内での電極フェルミ準位の位置により決まり、有機半導体-金属界面ではフェルミ準位のピン止めが起きていないことを意味している。界面での準位接続は界面双極子の形成が影響を与えるが、この状況は *a priori* には決められず電極金属の表面状態が支配すると考えられる (発表論文番号 7)。なお、この成果は Nature Asia Pacific の研究ハイライトにおいて重要な成果として紹介された。

(<http://www.natureasia.com/asia-materials/highlight.php?id=225>)

(2) 基板修飾によるグラフォエピタキシーの方位制御

有機 FET のチャンネル層形成時に、その配向性を確保することは重要である。一般に非晶質の基板上では個々の核形成時においてその方位はランダムであるので、それが成長したグレインの連結性や方位の整列は難しい。われわれは従来の研究において、あらかじめ

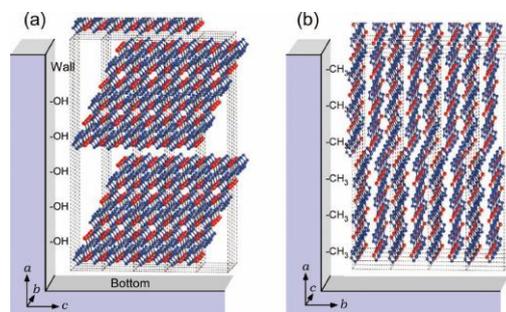


図 2. セキシチオフェン薄膜の分子配列モデル。(a) 親水性 SiO_2 基板上, (b) 疎水性 SiO_2 基板上。

周期溝を形成した基板上に有機分子の成長をおこなうと、その分子配向性が向上することを見出し、グラフォエピタキシーが有機薄膜系でも成り立つことを世界で初めて実証した。今回、周期溝表面の自己組織化膜修飾がグラフォエピタキシーに及ぼす効果を調べた。図2は周期溝形成後にオゾン処理して表面の親水性を高めたSiO₂基板と、HMDS処理をおこなって表面の疎水性を高めたSiO₂基板上のセキシチオフェン薄膜の配向性について、X線回折と原子間力顕微鏡を用いて測定した結果から構築した分子配向モデルである。従来のb軸が溝に沿う配向(a)が、90°回転してb軸が溝に垂直になっている。この結果は、表面処理により分子配向が制御できることを示したもので、有機デバイスのチャネル層制御に指針を与えるものである。

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 16 件)

1. Thermally induced structural characteristics of pentacene thin films, D. Guo, S. Ikeda, and K. Saiki, J. Appl. Phys. 105, 113520 (2009). 査読あり
2. Fluorine-substitution of hexa-peri-hexabenzocoronene: Change in growth mode and electronic structure, S. Entani, T. Kaji, S. Ikeda, T. Mori, Y. Kikuzawa, H. Takeuchi, and K. Saiki, J. Phys. Chem. C 113, 6202 - 6207 (2009). 査読あり
3. Origin of the ambipolar operation of a pentacene field-effect transistor fabricated on poly(vinyl alcohol)-coated Ta₂O₅ gate dielectric with Au source/drain electrodes, S. Takebayashi, S. Abe, K. Saiki and K. Ueno, Appl. Phys. Lett. 94, 083305 (2009). 査読あり
4. Alignment induced epitaxial transition in organic-organic heteroepitaxy, D. Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda and K. Saiki, Phys. Rev. Lett. 101, 236103 (2008). (4 pages) 査読あり
5. Step-bunched Bi-terminated Si(111) surfaces as a nanoscale orientation template for quasi single crystalline epitaxial growth of thin film phase pentacene, T. Shimada, M. Ohtomo, T. Suzuki, T. Hasegawa, K. Ueno, S. Ikeda, K. Saiki, M. Sasaki, K. Inaba, Appl. Phys. Lett. 93, 223303 (2008). 査読あり
6. Nano-transfer of the polythiophene molecular alignment onto the step-bunched vicinal Si(111) substrate, R. Onoki, G. Yoshikawa, Y. Tsuruma, S. Ikeda, K. Saiki, and K. Ueno, Langmuir 24, 11605 - 11610 (2008). 査読あり
7. Origin of carrier types in intrinsic organic semiconductors, T. Kaji, S. Entani, S. Ikeda, and K. Saiki, Adv. Mater. 20, 2084 - 2089 (2008). 査読あり
8. Orientation controllable organic graphoepitaxy, S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima and T. Shimada, J. Appl. Phys. 103, 084313 (2008). (9 pages) 査読あり
9. 有機半導体のグラフォエピタキシー, 池田進, 和田恭雄, 稲葉克彦, 寺嶋和夫, 島田敏宏, 齋木幸一郎, 日本結晶成長学会誌, 35, 243-248 (2008). 査読あり
10. Femtosecond depolarization dynamics of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum films, N. Ogawa, A. Miyata, H. Tamaru, T. Suzuki, T. Shimada, T. Hasegawa, K. Saiki, and K. Miyano, Chem. Phys. Lett. 450, 335 - 339 (2008). 査読あり
11. Oriented film growth of organic semiconductor sexithiophene on artificial periodic grooves and electrical conduction properties of the films, S. Ikeda, Y. Wada, K. Inaba, K. Terashima, T. Shimada, and K. Saiki, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1059, KK11-11 (2008). 査読あり
12. Metal-induced Urbach tail at the gold/pentacene interface of top contact FET, M. Ohtomo, T. Shimada, K. Saiki, and T. Hasegawa, J. Appl. Phys. 102 (2007) 64510. (4 pages) 査読あり
13. Effect of the organic buffer Layer on

the performance of a pentacene field effect transistor fabricated on a natural mica gate dielectric, A. Matsumoto, R. Onoki, K. Saiki, S. Ikeda and K. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L913 - L916. 査読あり

14. Electronic structure of octane on Cu (111) and Ni (111) studied by near edge X-ray absorption fine structure, M. Kiguchi, S. Entani, S. Ikeda, G. Yoshikawa, I. Nakai, H. Kondoh, T. Ohta, and K. Saiki, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4074 - 4077. 査読あり
15. Low-leakage MIS structures with 1.5-6 nm CaF₂ insulating layer on Si (111), N. S. Sokolov, I. V. Grekhov, S. Ikeda, A. K. Kaveev, A.V. Krupin, K. Saiki, K. Tsutsui, S. E. Tyaginov and M. I. Vexler, *Microele. Eng.* 84 (2007) 2247 - 2250. 査読あり
16. Analysis of charge transport in a polycrystalline pentacene TFT by temperature and gate bias dependent mobility and conductance, D. Guo, T. Miyadera, S. Ikeda, T. Shimada and K. Saiki, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 23706. (8 pages) 査読あり

[学会発表] (計 26 件)

代表的なもの

1. α -sexithiophene のグラフォエピタキシー - 細長グレインの成長 - : 金森由男, 池田 進, 筒井 謙, 和田恭雄, 斉木幸一朗, 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (2009. 9. 9, 富山)
2. Control of organic film growth by physical and chemical modification of substrates, K. Saiki, ISSP 国際ワークショップ「界面パイ電子系における新現象と物理」(2009. 8. 12, 柏)
3. Fabrication of Highly Orientated α -sexithiophene Grains on Artificially Patterned Substrates, Y. Kanamori, S. Ikeda, Y. Wada, and K. Saiki, ISSP 国際ワークショップ「界面パイ電子系における新現象と物理」(2009. 8. 10, 柏)
4. ペンタセン薄膜初期成長時における核形成過程の解析, 山田 拓, 霍間勇輝, 金森由男, 斉木幸一朗, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009. 3. 31, つくば)

5. ペンタセン FET の周波数応答測定 - 電極 SAMs 処理の効果 -, 金森由男, 坪井宏政, 斉木幸一朗, 日本物理学秋季大会 (2008. 9. 19, 盛岡)
6. ボトムコンタクト FET における電極 - ペンタセン界面の接合形態と輸送特性, 霍間勇輝, 池田進, A. Al-Mahboob, 吉川元起, J.T. Sadowski, 藤川安仁, 櫻井利夫, 斉木幸一朗, 日本物理学秋季大会 (2008. 9. 19, 盛岡)
7. Na 添加 PVA 塗布による Ta₂O₅ ゲート基板上ペンタセン FET の低電圧両極動作, 武林聡子, 斉木幸一朗, 上野啓司, 第 69 回応用物理学学会学術講演会 (2008. 9. 4, 春日井)
8. Oriented film growth of organic semiconductor sexithiophene on thermally oxidized silicon substrates with nanoscale artificial periodic grooves, S. Ikeda, K. Saiki, S. Ikeda, Y. Wada, K. Inaba, K. Terashima, T. Shimada, K. Saiki, MRS fall meeting (2007. 11. 29, ボストン, 米国)

[図書] (計 1 件)

有機トランジスタ材料の評価と応用 II (分担執筆), 第 3 編, 第 3 章, 光電子分光 (p165-175), 斉木幸一朗 (シーエムシー出版)

[その他]

ホームページ

<http://yukimuki.k.u-tokyo.ac.jp/jpf/saiki-cJ.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉木 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

池田 進 (IKEDA SUSUMU)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号 : 20401234

(3) 連携研究者

なし