

平成22年 3月31日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360009
 研究課題名（和文） 有機単結晶フィルムの積層ハイブリッド構造の創製と機能発現及びデバイス応用
 研究課題名（英文） Layered hybrids of organic single-crystal films and applications of their functions to devices
 研究代表者
 竹谷 純一（TAKEYA JUN-ICHI）
 大阪大学・理学研究科・准教授
 研究者番号：20371289

研究成果の概要（和文）：有機半導体の単結晶フィルムを基板に「貼り合わせる」独自の方法を見出し、これまでにない高性能の有機トランジスタを実現した。また、本デバイスのホール効果測定の手法を開発して、界面でのキャリアの伝導の機構がバンド伝導的であることを明らかにした。さらに、液相から単結晶を広い面積にわたって基板に展開する溶液プロセスを開発し、本研究の桁違いに高い性能の有機単結晶トランジスタを実用化する方策を示した。

研究成果の概要（英文）：We developed “organic crystal films” and a method of laminating them on substrates for electronic devices. The laminated single-crystal devices exhibit one-order higher performance than conventional polycrystalline devices. Moreover, we showed that the fundamental mechanism of the carrier transport is band-like, so that further performance is possible by material development. Finally, we found a method of crystallizing the organic semiconductors on the substrates, opening the way to their industrial application.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2008年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
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：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機分子、有機トランジスタ、有機半導体

1. 研究開始当初の背景
 高度情報化が加速する一方で世界的な環境問題への取組が活発化する社会的背景において、次世代エレクトロニクス技術には、

更なる利便性と環境制約を鑑みた多様性が求められている。こうした中、製造プロセスが容易・安価でしかも低環境負荷であり、また機械的柔軟性などのユニークな特徴をもつ有機物材料を、トランジスタ素子をはじめとする能動素子に応用する有機エレクトロニクスへの期待が高まっている。

有機物材料において電子的な機能発現の根源はパイ共役電子系での優れた電子伝導性であって、純良な有機単結晶を用いた基礎物性研究においては、十分な密度の電子があれば金属伝導はもとより低温では超伝導状態まで実現可能であることが示されていた。しかし、電荷移動錯体系の有機金属導体では100 cm²/Vs程度の高いキャリア移動度が得られているにも関わらず、キャリア量を外部電界によって制御する有機トランジスタなどの実デバイスにおいては、このパイ共役電子系の潜在能力が未だほとんど活かされていなかった。

エレクトロニクス素子においては、電界引加のための絶縁層などとのハイブリッド多層構造が必要であるが、真空蒸着などによって絶縁層上に薄膜フィルム状の有機物質を構成するプロセスを経た後に、素子の心臓部である有機物表面が物質本来の特性を維持することが極めて困難なことが第一の理由である。また、物質本来の特性が素子性能として現れにくいことは、様々な有機化合物の中で高電子移動度物質の探索を困難にし、有機半導体に希薄なキャリアを導入した際の電子伝導機構の理解を妨げている。

本研究の開始時点で、申請者はフィルム状有機単結晶を「貼りあわせて」多層構造を作製する手法を開発しており、高性能の有機トランジスタを実現する極めて高品質の有機物界面を得ることに成功した。本研究ではこの手法を発展させて究極の有機材料界面を得ることによって上記障害を取り除き、有機物を実用エレクトロニクス材料として広範に供するための基盤をなすことを目指した。

2. 研究の目的

以上に述べたこれまでの研究結果に基づいて、有機半導体単結晶の分子スケールで平坦な界面を利用するなどの方法によって、単結晶トランジスタにおいてバルクと同等の電子移動度を実現する手法を確立するという着想に至った。本研究の目的は、(1)様々な有機分子単結晶を用いて、有機トランジスタの究極性能を実現するとともに、(2)パイ共役有機分子結晶における電子移動度の評価手法とすること、(3)有機半導体表面においてこれまでに得られたことのない、非常に高い移動度を有する2次元伝導の機構を低温測定によって明らかにすること、及び(4)現状では人間の手で行っている“貼り合わせ”の代わり

となる大面積化が可能な単結晶界面の作製手法を開発することによって高性能有機トランジスタを実用化する道を拓くことである。

3. 研究の方法

(1)有機トランジスタの究極性能の実現

有機トランジスタの心臓部は、有機半導体とゲート電圧を加えるための絶縁膜の間の界面である。従って、トランジスタ性能の向上のためには、界面に流れる電流を阻害しないための工夫が必要である。本研究では、酸化膜に自己組織化単分子膜を注意深くコートするなどの方法によって、キャリアの伝導を阻害することなく、有機単結晶の表面を流れる状況の実現を狙った。そうして、キャリアの移動度が高く、ゲート電圧に対する電流応答が非常に高くなる、高性能の有機トランジスタの実現を目指した。

(2)キャリア移動度の評価手法としての有機単結晶トランジスタ

今後も様々な有機半導体材料が開発されていく状況において、結晶の粒界などの影響を受けることのない、分子材料本来の特性を示していくことは、重要である。様々な有機単結晶トランジスタを作製し、その特性を評価することによって、有機単結晶トランジスタの手法を、本質的な有機半導体中のキャリア移動度を評価する基本評価法として確立する。

(3)有機単結晶トランジスタのキャリア伝導機構の解明

有機単結晶トランジスタでは、これまでにない高い移動度を有する2次元伝導が可能になっているが、その機構は必ずしも明らかではない。通常考えられているホッピング伝導による機構では、高い移動度が説明できないためである。ホール効果測定と低温測定によって、キャリア伝導機構の詳細を明らかにすることを計画した。

(4)大面積化可能な有機単結晶トランジスタの開発

現状では人間の手で行っている「貼り合わせ」の代わりとなる大面積化が可能な単結晶界面の作製手法を開発することによって高性能有機トランジスタを実用化する道を拓く。具体的には、溶液から結晶成長する手法を開発することを計画した。

4. 研究成果

(1)有機トランジスタの究極性能の実現

酸化膜に自己組織化単分子膜を注意深くコートするなどの方法によって、キャリアの伝導を阻害することなく、有機単結晶の表面を流れる状況を実現し、世界で最高のキャリ

移動度が得られた。

不純物濃度が極めて低いルブレン単結晶と高品質の自己組織化単分子膜(decyltriethoxysilane)を組み合わせて、単結晶トランジスタを構成し、 $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にもなる有機トランジスタにおいて最高の移動度を達成した。また、ソース及びドレイン電極の影響を排除した4端子測定の結果、材料本来の移動度としては、これまでの最高値の2倍である $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。本デバイスの高品質界面においては、トラップ準位の密度が極小になっているため、比較的弱いゲート電界を加えた場合には、キャリアが界面より10分子層程度深い結晶内を伝導できることがその原因であると考えられる。即ち、結晶中の伝導チャンネルでは、ゲート絶縁膜表面の非周期的なポテンシャルの影響が有機結晶の最表面分子層におけるよりずっと少ないため、高い移動度が実現したと理解される。

高品質のルブレン単結晶は、Physical Vapor Transport 法を数回繰り返すことによって作製した。この方法では、管状炉に温度勾配を設定し、高温部で昇華させた原料をアルゴンガスフローによって低温部へ輸送して、分子を結晶化する。こうして、表面方向で分子が2次的に配列している平板状の結晶が得られる。単結晶表面の光学顕微鏡写真と、表面原子間力顕微鏡 (Atomic-force microscope: AFM) を用いて得られた結晶表面の平坦性を観察した結果を図1に示す。AFMの結果から、左側の単分子ステップを除いて分子スケールで平坦な領域が $20 \mu\text{m}$ 以上にわたって広がっていることがわかる。無機絶縁膜との界面を構成したときに、結晶表面はデバイスの心臓部となるので、極めて平坦な表面を有するルブレン結晶表面は電界効果トランジスタ作製に好適といえる。

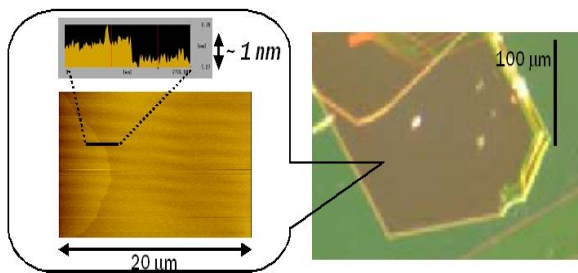


図1 ルブレン単結晶表面のAFM観察図(左)と光学顕微鏡写真(右)

(2) キャリア移動度の評価手法としての有機単結晶トランジスタ

本項目では、様々な有機単結晶トランジスタを作製し、その特性を評価することによって、有機単結晶トランジスタの手法を、本質

的な有機半導体中のキャリア移動度を評価する基本評価法として確立していった。

例えば、図2にはTCNQ分子を用いた大気中で安定なn型有機トランジスタを示す。

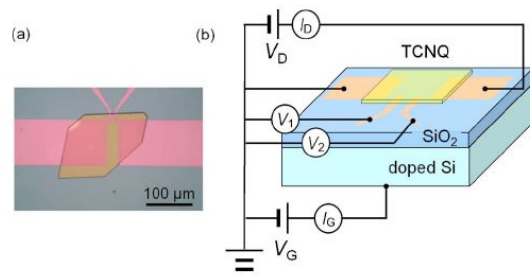


図2 TCNQ単結晶を用いた高性能n型有機トランジスタ

CMOS回路は消費電力の点で圧倒的に有利であるため、有機トランジスタを論理演算素子として利用するのに、高性能n型トランジスタの開発が望まれていた。そこで本研究では、TCNQなどのn型有機半導体単結晶を利用することによって、空気中で安定な高性能デバイスを製作することを試みた。ルブレンなどのp型同様に、多結晶有機薄膜トランジスタと比べると、はるかに高い移動度が得られ、単結晶の優位性が示された。TCNQにおいては、図3のようにn型として報告されているなかでトップレベルの $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現した。

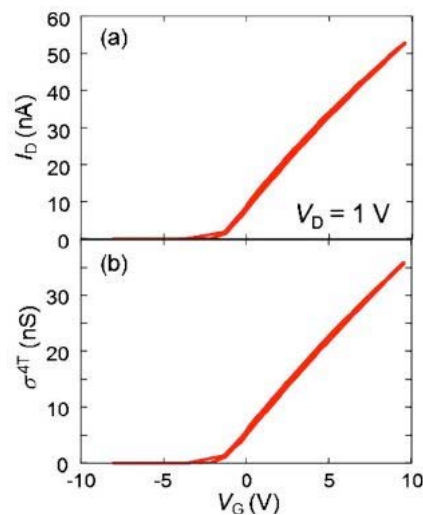
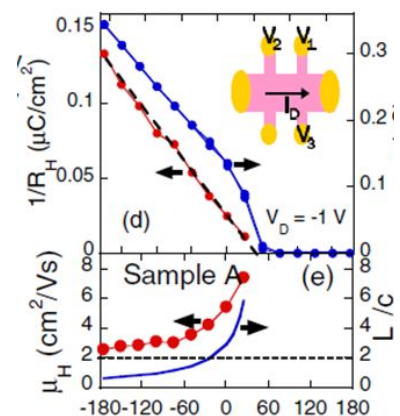


図3 TCNQ単結晶による高性能n型有機トランジスタの特性

(3) 有機単結晶トランジスタのキャリア伝導機構の解明

有機単結晶トランジスタでは、これまでにない高



い移動度を有する2次元伝導が可能になっているが、その機構は必ずしも明らかではない。通常考えられているホッピング伝導による機構では、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度が説明できないためである。本研究では、有機トランジスタの精密なホール効果測定手法を開発し、高性能の有機トランジスタのキャリア伝導機構がバンド伝導的であることを明らかにした。

図4には、精密なホール効果測定を可能にした測定ダイアグラムを示す。電流方向と垂直な電場を測定するための電極を対称な位置に配置するように結晶に切れ込みを入れることが重要である。これによって、電流に平行な抵抗成分の混入を小さくして、精度の高いホール電場の測定が可能になった。

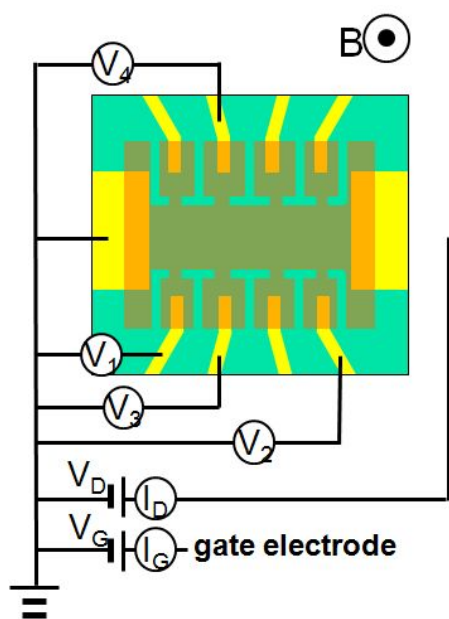


図4 有機単結晶トランジスタのホール効果測定ダイアグラム

図5には、ルブレ単結晶トランジスタにおいて行ったホール効果測定の結果を示す。この結果によると、ホール電圧から求められるホール係数の逆数は、キャリア量に正確に一致することを表している。この結果から、高移動度有機トランジスタ中のキャリアの伝導機構が、従来考えられていたようなホッピング伝導ではなく、バンド伝導的であることが明らかになった。また、もっと高移動度の有機半導体トランジスタの実現可能性が示されたことを意味し、実用上も有益な結果であった。

図5 ルブレ単結晶トランジスタのホール係数とホール移動度のゲート電圧依存性

(4) 大面積化可能な有機単結晶トランジスタ

溶液から結晶成長する手法を開発することにより、「貼り合わせ」の手法では不可能であった、大面積化が可能な単結晶界面の作製手法を実現し、高性能有機トランジスタを実用化する道を拓いた。

電子移動度が良好な有機半導体材料の一つである BTBT が塗布法に適していることを見出し、さらに有機分子が規則的に配列した単結晶性の有機薄膜を塗布法によって作製することで、簡便で低コスト生産を可能にする高性能有機物半導体薄膜トランジスタの開発に成功した。図6に示したように、液体を溶液保持構造の下部に保持して、下から乾燥させることによって、方向を制御した結晶成長を可能にした。その結果、従来の塗布法で作製した多結晶薄膜トランジスタと比較して、桁違いの優れた特性（移動度 $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、On/Off比 10^6 ）を実現した。現行のアモルファスシリコン薄膜トランジスタと比べて約5倍の高速駆動が可能になったため、

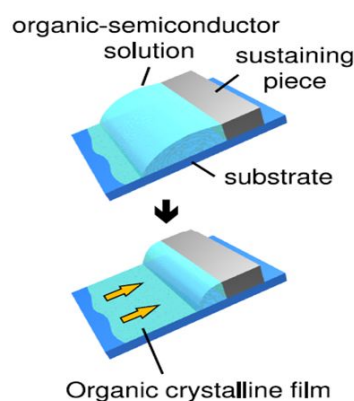


図6 結晶成長方向を制御した有機単結晶膜塗布法

4-8 倍速の高速駆動薄型ディスプレイとして実用化できる技術です。さらに、将来的には電子ペーパーなどのフレキシブルディスプレイ

レイ用アクティブマトリクス材料としての応用にも期待がもたれる。

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 44 件)

- ① M. Yamagishi, Y. Tominari, T. Uemura, and J. Takeya, Air-stable n-channel single-crystal transistors with negligible threshold gate voltage, Appl. Phys. Lett. **94**, 053305 (2009) 査読有
- ② T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya, and J. Takeya, Very high mobility in solution-processed organic thin-film transistors of highly ordered [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene derivatives, Appl. Phys. Exp. **2**, 111501 (2009) 査読有
- ③ M. Uno, Y. Tominari, and J. Takeya, Three-dimensional organic field-effect transistors: Charge accumulation in the vertical semiconductor channels, Appl. Phys. Lett. **93**, 173301 (2008) 査読有
- ④ J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors, Phys. Rev. Lett. **98**, 196804 (2007) 査読有
- ⑤ J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels, Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007) 査読有

[学会発表] (計 164 件)

- ① J. Takeya, Charge transport in field-effect transistors of organic semiconductor single crystals, International Conference on Materials for Advanced Technologies Singapore, 2009/6/28-7/3 (招待講演)
- ② J. Takeya, Organic single crystal transistors for high-performance organic electronics, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Montana Resort Iwanuma, Sendai, Japan, 2008/8/19-23 (招待講演)
- ③ J. Takeya, In-crystal and surface carrier transport in organic single crystal

transistors, Alpine Workshop on Organic FET, Braunwald, Switzerland, 2007/12/17 (招待講演).

[図書] (計 4 件)

- ① 竹谷純一 低分子有機半導体の高性能化 (共著, 5 章を担当) (サイエンス&テクノロジー社, 東京, 2009)
- ② 竹谷純一 有機デバイスの界面評価と制御技術 (共著, II 編 5 章及び III 編 2 章を担当) (シーエムシー出版, 東京, 2009)
- ③ 竹谷純一 遷移金属錯体の固体物性化学 (共著, 4-6 節を担当) (三共出版, 東京, 2008) 312-330.
- ④ 竹谷純一 有機トランジスタ材料の評価と応用 II (共著, 4 章を担当) (シーエムシー出版, 東京, 2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計 9 件)

名称: 縦型電界効果トランジスタ

発明者: 竹谷純一 宇野真由美

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特願

番号: 2008-118643

出願年月日: 平成 20 年 04 月 30 日

国内外の別: 国内

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹谷 純一 (TAKEYA JUN-ICHI)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 20371289

(2) 研究分担者

宇野 真由美 (UNO MAYUMI)

大阪府立産業技術研究所・情報電子部・

主任研究員

研究者番号: 90393298

(3) 研究分担者 (平成 21 年度は連携研究者)

山口 茂弘 (YAMAGUCHI SHIGEHIRO)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号: 60260618