

平成21年 6月 3日現在

研究種目：	若手研究 (B)
研究期間：	2007~2008
課題番号：	19750156
研究課題名 (和文)	大気下動作可能なヘテロ積層 n 型有機 FET の開発
研究課題名 (英文)	Development of air stable n-type organic FET using hetero-layered structure
研究代表者	
	中山 健一 (NAKAYAMA KEN-ICHI)
	山形大学・大学院理工学研究科・准教授
	研究者番号： 20324808

## 研究成果の概要：

ホール輸送生材料と n 型有機半導体層を積層した「ヘテロ積層型構造」を用いることで、n 型 FET 変調が大気下で極めて安定に観測されることを見だし、そのメカニズム解明および高性能化のための検討を行った。その結果、本手法がフラレーンを始めとする n 型有機 FET 全般に対して有効であることを見だした。また、大気下安定性が、高い HOMO 準位を持つ界面層から n 型チャンネル層への電子供与に基づく、トラップ充填に由来することを明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

## 研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学、機能材料・デバイス

キーワード： 有機トランジスタ、有機 FET、大気化安定、n 型、フラレーン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、フレキシブルディスプレイや印刷で作製できる情報タグなどの実現を目標に、有機トランジスタの研究がさかんに行われている。有機トランジスタの性能は、第一には有機半導体の移動度によって決まるため、これまで有機薄膜の結晶性・配向性制御に関する膨大な研究が行われてきた。ところが最近、ソース・ドレイン電極界面の特性、あるいは絶縁層/半導体界面の特性が、FET 特性に重大な影響を与えることが明らかになりつつある。

九州大学のグループは、通常 p 型半導体であると考えられてきたペンタセンが、ソース/ドレイン電極に仕事関数の小さい金属を

用いて電子注入を容易にすることにより、n 型動作することを報告した (Appl. Phys. Lett. 85, 2098 (2004))。ケンブリッジ大学のグループは、従来 p 型半導体であると考えられている材料においても、絶縁体/半導体界面のトラップを不活性化することにより、広く n 型性が発現することを報告し、従来の p 型材料、n 型材料という分類に関する常識を打ち破った (Nature 434, 194 (2005))。

このように、界面特性と p 型性・n 型性の議論が活発に行われている背景には、有機 FET の変調メカニズム (特に変調の極性) について未だ不明確な点があることと、n 型有機 FET の高性能化が p 型に比べて困難であるという問題がある。有機 FET を用いた

集積論理回路を実現する上で必要不可欠な CMOS 回路を構成するためには、p 型と同等の性能を持つ n 型 FET が要求される。ところが n 型 FET は酸素や水の影響をきわめて強く受けて容易に性能低下してしまうため、高真空一貫測定や高度な封止技術が必要となり、これらが実用化への大きな妨げとなっている。

n 型有機 FET の高性能化および安定動作のためには、絶縁層界面の OH 基を減らすことが極めて重要であることが知られており、self-assembly monolayer (SAM) 膜などの表面疎水処理によって、絶縁層表面を可能な限り「不活性」にすることが重要であると考えられている。これに対して我々は、大気下では性能が著しく悪化すると考えられてきた材料でも、有機半導体層を 2 層にした「ヘテロ積層型構造」を用いることで、n 型 FET 変調が大気下で極めて安定に観測されることを見いだした。

## 2. 研究の目的

有機 FET における絶縁層／半導体層界面を制御する新たな手法として、2 種の有機半導体薄膜を積層した「ヘテロ積層型有機 FET」を提案し、新しいデバイス設計指針を確立することを目的とした。さらにその指針に基づき、大気下安定動作する n 型 FET を実現することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) ヘテロ積層型素子の動作メカニズム解明：本素子構造でなぜ大気下安定性が得られるかを解明するために、界面層の電子的効果と薄膜構造効果の 2 つの視点から検証を行い、どちらの効果が支配的であるか、その切り分けを行った。

(2) 大気下安定性の評価と向上：大気下における FET 変調の経時変化を評価し、寿命（安定性）と界面層との関係について検証した。

(3) 界面層材料の探索：大気下における n 型変調特性の向上を目的として、種々の有機半導体材料を検証し、界面層材料の探索を行った。

## 4. 研究成果

(1) 平成 19 年度は、大気下安定性の評価を系統的に行うために、簡易型のグローブボックスを用いて温度・湿度をモニターした状態で評価する測定系を構築した。種々の有機半導体層、そして界面層の組み合わせを検討した結果、当初見出した n 型有機半導体材料としてペリレン顔料を用いた系のみならず、最も報告例が多く、かつ高い性能が実現されているフラレンを用いた n 型有機 FET においても、ヘテロ積層構造が有効であるこ

とを見いだした。特に本年度は、界面層が初期特性に及ぼす影響について重点的に検討を行った。表 1 に、NPD とのヘテロ積層型 FET の性能と、基板処理を行わない単層 FET、OTS や HMDS 処理を行った場合の、初期特性の比較を示す。ヘテロ積層構造では、通常の前処理よりも高い性能を実現することができ、特に基板加熱も表面処理も行わずに  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の移動度を実現した。また、界面にホール輸送材料である NPD を積層しているものの、NPD 自体はほとんど FET 特性を示さず、また膜厚も薄いことから、n 型変調特性のみが見られた。AFM や XRD による薄膜構造評価を行ったが、ヘテロ積層構造になってもフラレン薄膜の結晶性は特に向上しておらず、移動度の向上が薄膜構造の変化ではなく、界面の電子的効果に基づく効果によることが示唆された。

表 1 各デバイスの変調特性

Surface	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	Threshold (V)	On/off ratio
SiO <sub>2</sub>	$7.5 \times 10^{-3}$	66	$6.6 \times 10^4$
OTS	$5.0 \times 10^{-1}$	23	$5.8 \times 10^6$
HMDS	$8.0 \times 10^{-1}$	30	$1.0 \times 10^7$
NPD	1.8	22	$2.6 \times 10^5$

(2) さらに、共同研究先より提供いただいた、オリゴチオフェン系の n 型半導体においても初期特性の向上および大気下安定性の改善が観測されたことから、ホール輸送層との積層効果は有機半導体層の材料特異性がそれほどなく、n 型 FET 用材料全般に通用することを見出した。

(3) 平成 20 年度は、界面層に用いるホール輸送性材料によって、フラレンを用いた n 型有機 FET の初期特性及び大気下安定性がどのように変化するかを検証した。主に、有機 EL の輸送材料として用いられる、アモルファス性の有機半導体材料を種々検討した。その結果、電子ドナー性の強い界面層材料を用いたときに、初期特性および大気下安定性が大幅に向上することが分かった。最も高い性能を示した、トリフェニルアミン系のホール輸送材料 (NPD) の場合、大気下で 1000 時間以上経過したあとであっても  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の高い移動度を維持することができた (図 1)。界面層を用いない、通常のフラレン n 型 FET では、大気暴露直後に性能が著しく低下するのが一般的であることから、ヘテロ積層構造による大気下安定性の改善効果は劇的であると言える。

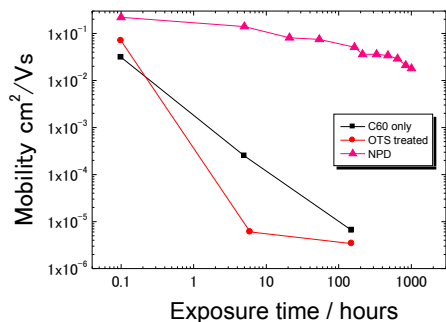


図 1. 大気下における移動度の経時変化

(4) 最も界面層に適した有機半導体材料を探索するために、分子のエネルギー的特性、薄膜構造、耐熱性などの観点から系統的に材料評価を行った。特に、それ自身がFET変調を示さず、またチャンネル層の薄膜構造に影響を与えにくいアモルファス膜を形成する、有機EL用ホール輸送材料を中心に探索を行った。その結果、界面層材料のHOMOレベルと初期特性および大気下安定性との間に相関性があることを見だし、図2に示すようにHOMOが浅くなるほど、性能が向上する傾向にあることが分かった。これは、単なる表面の不活性化ではなく、界面層の電子的効果がFET性能に影響を及ぼしていることを直接的に示す証拠である。

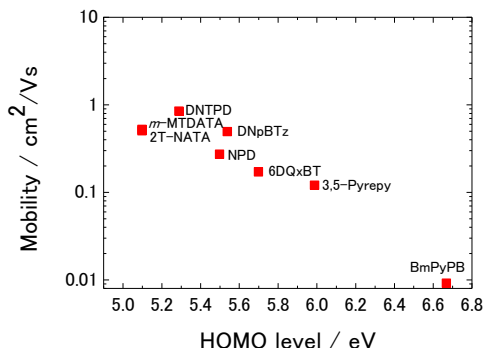


図 2. 界面層 HOMO レベルと移動度の関係

(5) これらの結果から、ヘテロ積層型FETにおける初期特性および大気下安定性能の向上を、図3に示す模式的なエネルギーダイアグラムを用いて考察した。ホール輸送材料は十分にLUMOが高いため、電子の伝導チャンネルは有機/有機界面に形成されると考えられる。そのため、一般的なSAM処理による効果と同様に、SiO<sub>2</sub>表面のOH基からチャンネル層が隔離されたことによる性能向上があると考えられる。ところが実際には、NPD層の積層はSAM処理よりも効果的であり、また、すべての有機半導体材料でこのような効果が観測されるわけでは

ないことから、ホール輸送材料という半導体性材料を用いたことによる付加的な効果も含まれていると考えている。一つの可能性としては、ホール輸送材料の高いHOMOレベル、すなわち電子ドナー性によって、n型半導体層界面に存在するトラップ準位があらかじめ充填され、素子動作時にはトラップフリーの状態になっている可能性が考えられる。このようなメカニズムが本当だとすれば、絶縁層の表面処理は完全な不活性化よりも、電子供与性の半導体材料を用いる方が良いことになり、新たな界面処理方法の指針を与える。

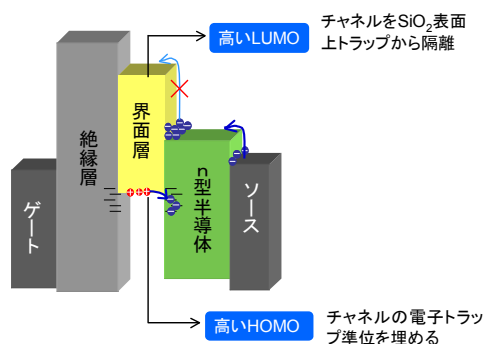


図 3. ヘテロ積層型素子のエネルギーダイアグラム

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

① T. Kusunoki, K. Nakayama, Y. J. Pu, J. Kido, Mobility Improvement in N-type Organic FET with Hetero-Layered Structure, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **504**, 124-132 (2009) 査読有り

② K. Nakayama, M. Ishikawa, and M. Yokoyama, Improvement in Mobility and stability of n-type organic field-effect transistors with a hole transporting interfacial layer, *Appl. Phys. Express*, **2**, 021501-1-3 (2009) 査読有り

③ Y. Ie, Y. Umemoto, M. Okabe, T. Kusunoki, K. Nakayama, Y. J. Pu, J. Kido, H. Tada, and Y. Aso, Electronegative oligothiophenes based on difluorodioxocyclopentene-annelated thiophenes: Synthesis, properties, and n-type FET performances, *Organic Letters*, **10**, 833-836 (2008) 査読有り

④ Y. Ie, M. Nitani, M. Ishikawa, K. Nakayama, H. Tada, T. Kaneda, Y. Aso, Electronegative Oligothiophenes for n-Type Semiconductors: Difluoromethylene-Bridged Bithiophene and Its Oligomers, *Organic Letters*, **9**, 2115-2118 (2007) 査読有り

〔学会発表〕（計 3 件）

① T. Kusunoki, K. Nakayama, Y. J. Pu, J. Kido,  
Mobility improvement in n-type organic FET  
with hetero layered structure, Korea-Japan Joint  
Forum 2008, 2008 年 10 月 23 日, Chitose  
Institute of Science and Technology, Hokkaido,  
Japan.

② 楠貴博、中山健一、夫 勇進、城戸淳二、  
ヘテロ積層構造によるフラージェン n 型 FET の  
大気安定化、第 69 回応用物理学会学術講演  
会（2008 年 9 月 2 日、中部大学（愛知県））

③ 楠貴博、中山健一、夫 勇進、城戸淳二、  
ホール輸送材料によるフラージェン n 型 FET の  
大気安定化、第 57 回高分子学会年次大会  
（2008 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜（横浜  
市））

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 健一 (NAKAYAMA KEN-ICHI)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号： 20324808