

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245038

研究課題名（和文） 有機半導体・完全単結晶の成長機構の解明と電子デバイスの応用

研究課題名（英文） Clarification of Growth Mechanism of Perfect Organic Semiconductor Single Crystal for Electronic Devices

研究代表者

板谷 謹悟 (ITAYA KINGO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：40125498

研究成果の概要（和文）：気相成長法から得られた有機半導体ルブレン単結晶が広範囲において分子的に平坦な表面を有していることを、単分子あるいは単原子ステップ情報の取得が可能であるレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いることにより世界で初めて明らかにした。また、ルブレン結晶表面上の分子ステップの推移から成長の様子を観察することができ、成長機構解明に貢献した。その完全結晶を用いることにより高い FET 特性を有していることも実証した。

研究成果の概要（英文）：We revealed that organic semiconductor rubrene single crystals grown from vapor phase have molecularly flat surface in wide region by using a laser confocal microscope with a differential interference contrast microscope for the first time. The observations of the crystal growth, which is shown the transition of molecular steps on the surface, were contributed to a clarification of growth mechanism. These single crystals have been shown high FET characteristics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
20年度	21,300,000	6,390,000	27,690,000
21年度	13,000,000	3,900,000	16,900,000
22年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	37,200,000	11,160,000	48,360,000

研究分野：有機半導体

科研費の分科・細目：ナノテク・材料

キーワード：分子性固体、半導体物性、電子・電気材料、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、これまで推進してきた原子・分子レベルでの「固液界面」研究の成果を最大限活用し、近年、有機電界効果トランジスタ（OFET）への応用として注目されている多環芳香族材料ペンタセンやルブレン等の結晶を気相法及び溶液法から成長させると、良質な結晶性を示すことを明らかにした。この結果は、蒸着法で得られた薄膜と

比較して結晶粒界などが無い良質の結晶を「固液界面」で成長させると完全に近い単結晶が容易に作製可能であることを示している。また、OFETなどの電子デバイスの特性は、結晶中の電子あるいは正孔の移動度によって決定されるため無欠陥に近い完全結晶を得たことは移動度と結晶の本質的物性との相関を知る上で極めて重要な意義を持つ。多くの半導体材料の気相及び液相からの

結晶化過程を解明するとともに、OFETへの応用研究を実施することにより、材料科学への発展が期待される。

2. 研究の目的

従来、結晶の表面平坦性はAFMを用いてテラス幅の広さなどに評価されてきた。しかしながら、OFET応用では結晶全面が電気特性に影響するため一度に結晶広範囲の視野での観察手法が求められる。さらに、結晶成長機構を明らかにするためには、リアルタイムで結晶成長の様子を観察する系が必須である。本研究では、単分子あるいは単原子ステップ情報の取得が可能であるレーザー共焦点微分干渉顕微鏡に着目して、気相成長及び液成長から得られた有機半導体結晶の表面観察・成長機構の解明、及びOFET特性評価を試みた。

3. 研究の方法

(1) 有機半導体結晶の気相及び溶液成長

①温度制御されたチューブ内に有機半導体材料を入れ、高温部で材料を昇華させ、不活性ガスで低温部に移動させて再結晶させた。②容器内に材料と溶媒を封入し、温度を上昇させ溶液を未飽和状態させた後、温度を低下させて溶液を飽和状態から過飽和状態に変化させ再結晶させた。

(2) LCM-DIMによるマクロレベルの評価

LCM-DIMを用いて低光反射率の分子性結晶上の単分子ステップ観察を行う。また、気相成長の様子を観察した。

(3) OFET評価

得られた結晶をSiO₂/Si上に設置し、銀もしくは金を電極として電気特性を評価した。この時、有機結晶と基板との密着性を向上させるため、間にポリスチレンをスピコートにより形成させた。

4. 研究成果

(1) ルブレイン完全単結晶の作製

気相成長からルブレインの結晶成長を行った結果、オレンジ色の数mm角の平板結晶や棒状結晶を得ることができた。AFMにより表面観察した結果、図1のように1.4nmの単分子ステップ及びステップ間3μm以上のテラスを確認することができた。溶液成長から得られたルブレイン及びペンタセンも平板結晶を得ることができた。AFMにより観察した結果、単分子ステップと広いテラスを確認することができた。以上より、完全結晶を成長する手法を確立させた。

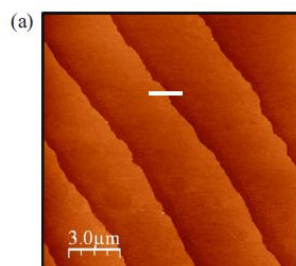


図1 ルブレイン結晶表面のAFM像

(2) LCM-DIMによる結晶表面観察及び結晶成長観察

気相法から得られた結晶表面をLCM-DIMを用いて観察した。その結果、結晶全面にわたりステップの観察することができた(図2-a)。このステップはルブレイン単分子に相当することをAFM像からしょうめできた(図2-b)。これにより、有機半導体ルブレイン単結晶が広範囲において分子的に平坦な表面を有していることを、単分子あるいは単原子ステップ情報の取得が可能であるレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いることにより世界で初めて明らかにした。

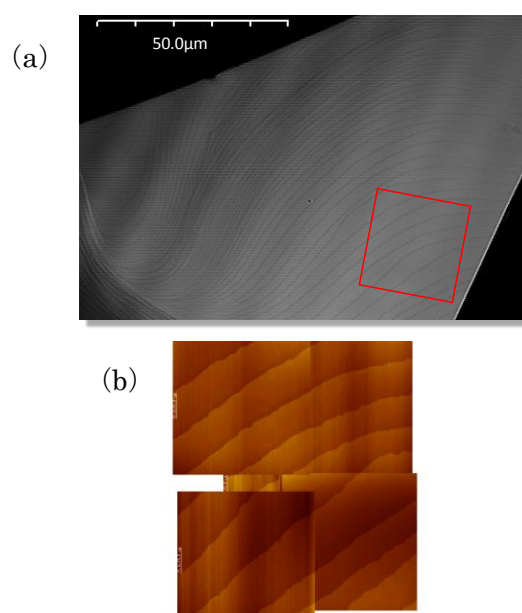


図2 ルブレイン結晶表面のLCM-DIM像及びAFM像:(a)気相法から得られたルブレイン単結晶表面のLCM-DIM像、(b)(a)の赤枠内のAFM像

ルブレイン結晶の気相成長の様子をLCM-DIMにより観察した。図3のように、ルブレイン結晶のc軸に沿って時間と共に成長するのが分かる。ルブレインは成長異方性があり、c軸が最も成長速度が速い。また、その成長

過程において、単分子ステップラインの移動が同時に見られたことから、結晶表面上に分子吸着が起こっていることが分かる。このように、気相による有機半導体結晶の成長過程観察に成功し、LCM-DIMは分子レベルで結晶成長機構を評価する手法であることを確立させた。今後は、液中での成長を評価することにより、気相と液相からの成長における成長機構の構築に発展でき、材料科学の分野に一石を投じることができると考えられる。

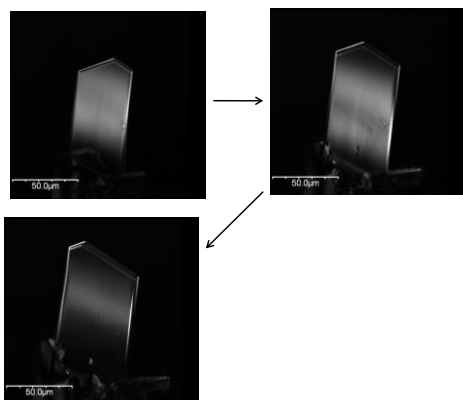


図3 ルブレイン結晶の気相成長の様子

(3) 有機半導体結晶のFET特性評価

気相法から得られたルブレイン結晶のFET特性を図4に示す。優れた直線性（線形領域）と飽和特性（飽和領域）を示したことから、良質な結晶表面が優れたFET特性発現に寄与したものと考察した。キャリア移動度を算出した結果、 $5.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と他機関の報告値と同等の値が得られた。

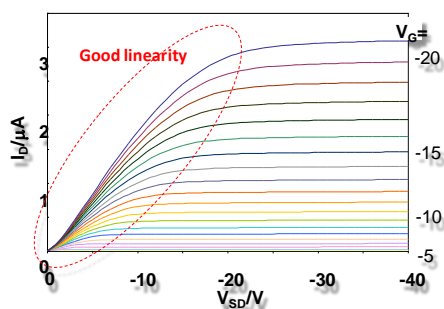


図4 ルブレイン結晶のFET特性

以上より、本研究課題により上記のように、有機結晶の表面観察の新しい手法の確立と成長機構の解明を世界に先駆けて実施でき、さらにFET応用まで研究展開できた。今後、LCM-DIMを用いてさらに様々な材料の結晶成長機構を解明する予定である。

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13件)

1. Taketoshi Minato, Hiroto Aoki, Hirokazu Fukidome, Thorsten Wagner, and Kingo Itaya, “High-resolution molecular images of rubrene single crystals obtained by frequency modulation atomic force microscopy”, *Applied Physics Letters*, 95, 2009, 093302-1-3. 査読あり
2. Yasuo Kimura, Michio Niwano, Naohiko Ikuma, Kenichi Goushi, and Kingo Itaya, “Organic field effect transistor using pentacene single crystals grown by liquid-phase crystallization process”, *Langmuir*, 2009, 25, 4861-4863. 査読あり
3. 板谷謹悟、有機半導体完全結晶の創製と電子物性、*応用物理学会誌*、4巻、2008、402-405 査読あり

[学会発表] (計37件)

1. Takeshi Matsukawa, “Solution Crystal Growth of [1]Benzothieno [3,2-*b*]benzothiophene and Tetrathiafulvalence Derivatives for Field-Effect Transistors”, *Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics*, 2011/3/18, 仙台
2. 板谷謹悟、溶液プロセスにより形成した配向制御 TIPS-ベンタセン薄膜とその電界効果トランジスタ特性、第56回応用物理学関係連合講演会、2010年3月19日、平塚
3. 合志憲一、有機半導体の結晶成長制御 (1) : ルブレインを含む芳香族炭化水素、第70回応用物理学学術講演会、2009年9月11日、富山
4. 小蓑剛、有機半導体の結晶成長制御 (2) : ステアリン酸および関連化合物、第70回応用物理学学術講演会、2009年9月11日、富山
5. 板谷謹悟、分子レベルでの有機半導体の結晶成長 : 共焦点顕微鏡による単分子ステップ観察法、第56回応用物理学関係連合講演会、2009年4月1日、つくば
6. 板谷謹悟、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡及び原子間力顕微鏡による有機単結晶の成長過程の分子レベル観察、*電気化学76回大会*、2009年3月29日、京都

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板谷 謹悟 (ITAYA KINGO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・教授
研究者番号：40125498

(2) 研究分担者

池田 進 (IKEDA SUSUMU)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・助教
研究者番号：20401234
湊 丈俊 (MINATO TAKETOSHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・助教
研究者番号：10415309
葛目 陽義 (KUZUME AKIYOSHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・助教
研究者番号：20445456
吹留 博一 (HUKIDOME HIROKAZU)
東北大学・電気通信研究所・助教
研究者番号：10342841
合志 憲一 (GOSHI KENICHI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50462875

小藁 剛 (KOMINO TAKESHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・助教
研究者番号：20547301
小林 慎一郎 (KOBAYASHI SHINICHIRO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20361173
松川 健 (MATSUKAWA TAKESHI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60580876

(3) 連携研究者

なし