

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21350099

研究課題名（和文） 有機半導体単一結晶ドメイン素子の作製と
テラヘルツ波イメージングへの応用

研究課題名（英文） Fabrication of Single-Crystal-Domain Organic Semiconductor Devices
and Their Application to Terahertz-Wave Imaging

研究代表者

中村 雅一（NAKAMURA MASAKAZU）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：80332568

研究成果の概要（和文）：

ペンタセン電界効果トランジスタにおいて、グラフォエピタキシー効果を利用して結晶粒の約半数を特定の方向に面内配向させることに成功した。粒界が大きなキャリア輸送障壁になる頻度が約 40% になった。平行して、結晶ドメイン内の微少なバンド端ゆらぎを利用する新型 THz 波センサを生み出すための要素研究を行い、分光学的および数値解析的な評価・解析手法を確立した。バンド端ゆらぎにゆるく束縛されたキャリアによる THz 波吸収スペクトルを得ることに初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：

In-plane orientation of the crystal grains in pentacene field-effect transistors has been successfully controlled by the graphoepitaxy effect. Approximately half of the grains oriented in a specific direction. The frequency where the grain boundary formed a large carrier-transport barrier became approximately 40%. Basic study for producing a novel-type THz wave sensor using small band-edge fluctuation in crystal grains has been simultaneously carried out. Spectroscopic and computational evaluation/analysis techniques were established. THz-wave absorption spectra by the weakly restricted careers in the band-edge fluctuation were obtained for the first time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2012 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：有機半導体デバイス、テラヘルツ／赤外材料・素子、結晶工学、先端機能デバイス、半導体物性

1. 研究開始当初の背景

西暦 2000 年頃より、有機電界効果トランジスタ（OFET）が盛んに研究されてきた。その代表格とも言えるペンタセンを用いた OFET において、多くの研究グループが精力

的に高性能化のための研究を進めてきたにも関わらず、実用的な多結晶薄膜のキャリア移動度報告値は 10 年近くの間ほとんど向上していなかった。その理由について、代表者らは、独自開発の評価法などによって多角的

かつ定量的に調べていた。その中で、(1)「みかけのキャリア移動度」は結晶粒サイズ（ペンタセンの場合数百 nm～数 μm ）に比例する「多結晶モデル」でうまく説明され、(2)このときの粒界の平均障壁高さは 150 meV、(3)粒内移動度はみかけの移動度の数倍程度であること、(4)粒内に約 15 meV_{rms}の空間的ランダムな HOMO バンド端ゆらぎが存在していること、などを明らかにしてきた（図 1）。このうち、特に大きなキャリア輸送障壁である (2)は、多結晶膜中の結晶粒の面内配向を一方向に揃えることで減らすことができると考えられた。これが実現すれば、実用的な多結晶 OFET におけるキャリア移動度を一段と向上させることができるだけでなく、大きな障壁を取り除いた後に残る十数 meV のバンド端ゆらぎを利用することで、THz 帯に応答を有する有機半導体センサが実現されると期待される。

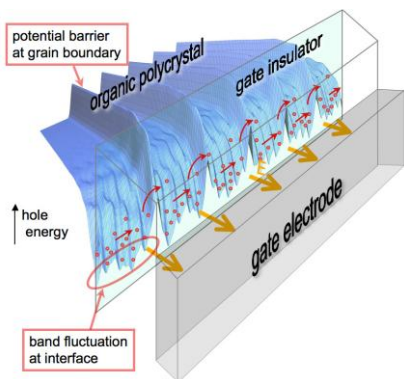


図 1 ペンタセン多結晶 FET の MOS 界面における 3D バンドダイアグラム

2. 研究の目的

本研究の具体的な目的は、(A) グラフォエピタキシー効果を利用し、大きなキャリア輸送障壁が無い OFET を作製する方法を確立すること、ならびに、(B) 大面積フレキシブル THz 波イメージングデバイスを創出するための第一段階として、OFET におけるゲート電界誘起キャリアによる THz 帯吸収などを調べ、THz 波センシングのための基礎的な知見を得ることである。期間全体にわたって、この 2 サブテーマを平行して行った。

3. 研究の方法

これまでの研究によって、基板表面のエッチングパターン端部に生じる直線的な折れ曲がり線によるグラフォエピタキシー効果のため、ペンタセンの結晶粒が特定の方向に成長する傾向が見いだされている。これを基板全面で行うために、図 2 のような断面構造を持つ基板を作製した。あらかじめ熱酸化 SiO₂ 膜を付与したシリコン基板にフォトリソグラフィ法によってラインアンドスペース状のレジストパターンを形成した後に、

バッファードフッ酸による等方的エッチングを行い、ストライプ状のレジスト端部に SiO₂ のアンダーカットを生じさせることによって、この図に示されるようなスロープエッジ構造を持つ周期溝パターンを形成した。この斜面の傾斜角は 30 度程度であり、側壁というよりスロープである。この基板の上に、真空蒸着法を用いてペンタセン薄膜を 20 nm 程度成長させた。

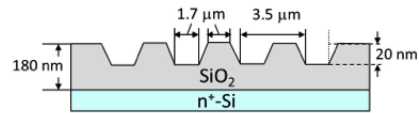


図 2 溝パターン基板の断面形状

ペンタセン結晶粒の面内配向は、主に原子間力顕微鏡 (AFM) による分子ステップ観察によって決定した。これまでの研究によって、晶癖として現れやすい菱形の分子テラスにおける鋭角の二等分線の方向がペンタセン薄膜層の *b* 軸方向であることが判っている。これと溝のなす角を配向角として定義した。

ペンタセン膜などの THz 帯吸収スペクトルは、THz 時間領域分光法 (THz-TDS) によって測定した。図 3 に、本科学研究費補助金によって整備した THz-TDS 測定系の構成概略図を示す。波長 800 nm 程度、パルス幅 100 fs 程度のフェムト秒レーザー (研究時期によってレーザーの特性値は異なる) を THz 発信器である光伝導型 THz アンテナ (TA1) に入射させ、DC バイアスを印加したアンテナギャップにパルス電流を流すことで THz パルス波を発生させた。これをミラーやレンズ等で集光してサンプルに照射し、透過した THz パルスを受信機である光伝導型 THz アンテナ (TA2) に導く。ここにも、ビームスプリッターで分割したフェムト秒レーザー光が遅延ラインを経由して照射されており、THz パルスと fs プロブ光パルスの到達時間差を掃引することで THz パルスの時間波形が計測される。これをフーリエ変換することで THz 波スペクトルが得られる。本研究に用いた装置で発生する THz 波は、およそ 0.4~2.0 THz の間に十分な強度を有し、強度が弱いながらも検出可能な範囲としてはおよそ 0.1~4.0 THz である。

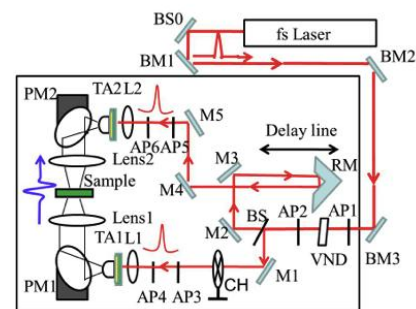


図 3 THz 時間ドメイン分光測定系

OFET における THz 帯変調吸収スペクトル等の測定には、図 4 に示すようなチャンネル面積の大きい OFET 試料を用いた。ゲート電極を兼ねた基板としては、THz 波の吸収を避けつつ有効にゲート電圧を印加するために比較的キャリア密度の小さい n 型 Si ウェア (抵抗率: 3.78~4.20 Ω cm) を用いた。楕形のソース/ドレイン電極は、フォトリソグラフィおよびリフトオフ法によって Au/Cr (合計膜厚 30 nm) 膜をパターン化したものを用いた。なお、この OFET にグラフォエピタキシーを組み合わせる実験では、溝パターンの方向とチャンネル電流が流れる方向が平行になるように楕形電極を配置した。

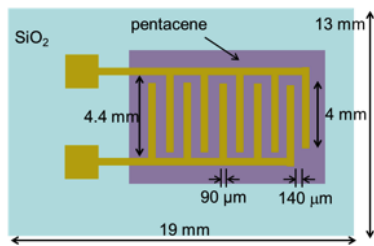


図 4 THz 波変調吸収測定等に用いた OFET の平面図

4. 研究成果

4.1. 結晶粒の面内配向制御 (雑誌論文⑤他)

サブテマ (A) について、溝パターン基板の溝周期や、その上にペンタセン薄膜を成長させる際の基板温度および成長速度を最適化し、グラフォエピタキシーによる面内配向効果が最も大きくなる条件を求めた。その結果、面内配向度は成長温度に敏感であり、成長時の基板温度 60°C のときに最も高い配向度が得られることが確認された。このときの、基板溝方向に対するペンタセン *b* 軸方向のヒストグラムを図 5 に示す。成長した結晶粒のうちの約半数が *b* 軸を 90°±10° の方向に向けて成長していることがわかる。この配向度は、有機低分子のグラフォエピタキシーによって得られた結果の中で最も高い値である。

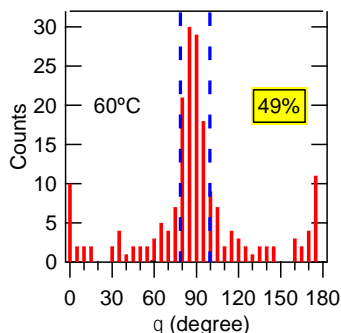


図 5 溝パターン基板上に成長したペンタセン結晶粒の面内配向角分布

次に、成長温度を 60°C で固定し、成長速度を変えて溝パターン基板上と通常の平坦基

板上に同時にペンタセン薄膜を成長させ、溝パターンの有無以外はまったく同条件で OFET を作製した。3 組の試料について電界効果キャリア移動度を求めて比較した結果を、表 1 に示す。いずれの成長速度においても常に溝パターン基板上の膜の移動度が大きい、その増加率は配向度から期待されるほどではなかった。

表 1 溝パターン有無による電界効果移動度の変化

成長速度 (nm/min)	キャリア移動度 (cm ² /Vs)		増加率
	溝パターン	平坦	
3.0	0.38	0.32	+19%
6.6	0.36	0.31	+16%
10.8	0.31	0.28	+11%

これまでの研究から、ペンタセン OFET における電界効果移動度は結晶粒界の二重ショットキ障壁部での拡散電流を考慮した多結晶モデルでうまく説明されることが判っている。このとき、粒界の抵抗が十分大きい場合には、見かけの移動度は結晶粒サイズに比例し、その比例係数は温度、活性アクセプタ密度、障壁高さなどで決まる。表 1 に示した見かけの移動度を、AFM 観察から求めたそれぞれの試料の結晶粒サイズに対してプロットしたものを図 6 に示す。溝パターン基板上の試料群と平坦基板上的試料群とで、プロットされる位置が大きく異なることがわかる。そこで、それぞれの群に原点から直線を引き、その傾きからそれぞれの群における平均障壁高さを求めたところ、それぞれ 132 および 157 meV と見積もられた。配向がそろっていない結晶粒間の障壁高さは不変であると仮定すると、この差は、グラフォエピタキシーによる面内配向によって粒界の 58% において障壁が消失したと考えられる結果である。

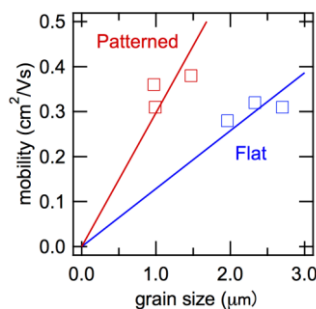


図 6 溝パターン基板上および平坦基板上に成長したペンタセン薄膜の移動度と結晶ドメインサイズの関係

一方、溝パターン基板上的試料群のほうが明らかに結晶粒サイズが小さいことから、これが見かけの移動度に期待されるほど大きな差が生じない理由であることもわかる。これは、溝端部での核形成頻度が高いことが原因である。従来から、グラフォエピタキシー

を利用した OFET における移動度向上の試みは何度か行われているが、明確な向上効果の報告例はなかった。本研究によって、これらの相反する効果が拮抗することが原因であると理解されるに至った。従って、溝周期やペンタセン薄膜成長条件などをより最適化して結晶粒を大きくすることで、ソース-ドレイン間に存在する大きな障壁の数を大幅に減らすことができると考えられる。なお、現状でも、THz 波センシングの感度を向上させる効果は十分あると見積もられた。

4.2. 有機薄膜中に電界誘起されたキャリアと THz 波との相互作用 (雑誌論文①他)

サブテーマ (B) について、まず、THz 波と OFET 中のキャリアとの相互作用を調べるための研究ツールとして汎用性の高い THz-TDS 測定系を構築し、その高性能化と計測プログラムの整備を行った。

次に、空間的にゆらぎを有するバンド中の半自由なキャリア (ここでは、これを「弱束縛キャリア」と呼ぶ) と THz 波との相互作用を調べ、独自開発した他の評価手法と組み合わせられるというアドバンテージを活かして、キャリアが輸送される場であるバンドの状態をより正確に理解するための基礎的な研究を行った。

「研究方法」において述べた構造の OFET を測定試料とし、同構造においてペンタセン薄膜の代わりに THz 波を透過できるほど薄い (平均 6 nm) Au 薄膜を形成したものを対照試料とした。Au の状態密度関数はフェルミ準位付近でほぼ一定値であることから、ゲート電界によってキャリア密度が若干増減しても THz 吸収に影響を与えないと考えられる。測定された THz 吸収スペクトルのゲート電圧による変化分を、図 7 に示す。ここで、太線はペンタセン OFET オン状態 (ゲート電圧 -30 V) の透過スペクトルをオフ状態 (同 30 V) で規格化したものであり、細線は対照試料による同様の測定結果である。点線は、対照試料のスペクトルを Drude モデルにもとづく理論式でフィッティングしたものであるが、この測定で信頼ができる 0.4~2.0 THz の範囲で実験スペクトルと良い一致を示している。シリコン中の自由キャリア吸収については、この帯域では Drude モデルとの一致が報告されていることから、これが基板側の電界変調スペクトルとしてペンタセン OFET のほうにも加算されているものと考えられる。一方、太線と細線の差分がペンタセン中に誘起されたホールによる吸収である。この差が 0.5 THz 付近 ($h\nu$: 約 2 meV) では小さく、1.5~2.0 THz 付近 ($h\nu$: 約 6~8 meV) では大きいことから、ゆらいだ HOMO バンドの谷底に多く存在する弱束縛キャリアの運動を反映したものであると考えられる。この結果は、ペ

ンタセン OFET 中のゲート電界誘起キャリアが THz フォトンからエネルギーを受け取ってポテンシャルゆらぎの谷を脱出していることを示す初めての明確な証拠であり、THz 波センサへの応用の第一歩である。

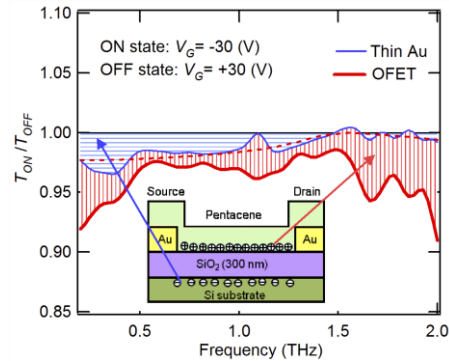


図 7 ペンタセン薄膜を有する OFET 試料およびペンタセンの代わりに極薄 Au 薄膜を有する対照試料の THz 波変調吸収スペクトル (室温での測定)

電界効果キャリア移動度が異なる 4 種の OFET について、図 7 と同様にペンタセン中キャリアによる吸収スペクトルを測定し、その吸光度を 0.2~2.0 THz の範囲で積分した吸収強度 (以後、単に「THz 波吸収強度」と呼ぶ) がペンタセン中のキャリア濃度に比例するか否かについても確認した。その結果、いずれの OFET においても、伝達特性におけるドレイン電流と THz 波吸収強度の間に良い比例関係が見られた。さらに、伝達特性から求めた電界効果移動度と、ドレイン電流 / THz 波吸収強度の値との間にも完全な比例関係が見られた (図 8)。これらの結果は、THz 波変調吸収によって OFET の出力電流に寄与する自由キャリアのみが観測されていることを強く支持する結果であると言える。

なお、HOMO バンド端ゆらぎの大きさや周期は、これら 4 種の OFET において同じである。そのため、THz 波変調吸収スペクトルの形状も、ほぼ同じであった。

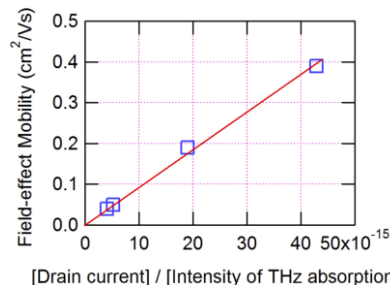


図 8 4 種の OFET における電界効果移動度とドレイン電流 / THz 波吸収強度の値の比較

有機結晶や薄膜中のキャリアについて THz 分光を用いた研究はすでに散見されるが、大部分の研究では THz 波吸収をキャリア密度

を求める手段としてのみ用いており、本研究で提案するような弱束縛キャリアが置かれた場の空間ゆらぎについて議論している研究はこれまでに見られない。本研究で用いた手法によって、応用上重要な薄膜状態におけるキャリアが輸送される場のより正確な理解が進むことが期待される。

4.3. FDTD 法による OFET 中 THz 波伝搬特性の解析 (2012 年度内未発表)

前節のような弱束縛キャリア吸収の正確な評価・解析のためにも、OFET 構造 THz 波センサの開発における素子構造最適化のためにも、OFET 中の THz 波伝搬特性の解析は重要である。OFET の構造各部のサイズは THz 波の波長と同程度であるため、干渉などによってペンタセン中の電界強度に周波数依存性や偏波方向依存性が生じるからである。そこで、図 4 の楕形電極部を単純化したモデルに対して Finite Difference Time Domain (FDTD)法による数値電磁界解析を行った。

まず、この計算で用いる OFET 構成材料の複素誘電率を THz-TDS 法によって測定した。FDTD シミュレーションでは、楕形電極に対して電界が垂直 (x-pol) と平行 (y-pol) の 2 種類の偏波を持つ平面波を試料に垂直に入射させ、その波先がペンタセン層を通過した後のペンタセン層中の THz 波電界強度を求め、その面内分布や周波数依存性を調べた。

図 9 に、ペンタセン中 THz 波電界強度の周波数依存性を示す。実線が x-pol、破線が y-pol の場合の計算結果である。ここでは、楕形電極間のペンタセン領域全体での平均値を示したが、x-pol においては周波数を変化させても極端な電界強度の変化は見られない。ペンタセン領域のごく一部のみに対して同様のプロットを行うと強度変化はより大きくなることから、歯数の多い楕形電極を用いることで干渉による感度の周波数依存性を平均化する効果が得られることが確認された。

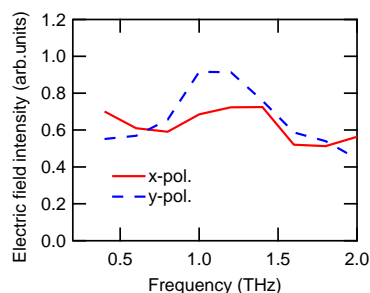


図 9 FDTD 法により求めたペンタセン中 THz 波電界強度の周波数依存性 (x-pol は楕形電極と電界が平行方向)

この他、検出感度の偏波方向依存性について実験とシミュレーションを比較し、両者の間に定性的な一致が得られることも確認した。FDTD 法による解析は、今後の THz 波セ

ンサ開発に有用であると認められる。

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 16 件)

- ① S.-G. Li, R. Matsubara, T. Matsusue, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura: THz-Wave Absorption by Field-Induced Carriers in Pentacene Thin-Film Transistors for THz Imaging Sensors, *Org. Electron.* 14 (4), 1157-1162 (2013). 査読有り
DOI: 10.1016/j.orgel.2013.02.003
- ② S. Yogev, R. Matsubara, M. Nakamura, U. Zschieschang, H. Klauk, and Y. Rosenwaks: Fermi Level Pinning by Gap States in Organic Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 110 (3), 036803 (5 pages) (2013). 査読有り
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.036803
- ③ 吉岡勇多、李世光、上田智也、松原亮介、中村雅一：グラフォエピタキシーにより面内配向制御されたペンタセン FET を利用した THz 波センサの検討”，*信学技報*, vol. 112, no. 304, OME2012-70, pp. 43-47 (2012). 査読無し
- ④ 李世光、松末俊夫、吉岡勇多、松原亮介、酒井正俊、工藤一浩、中村雅一：ペンタセン中に電界効果ドーピングされたキャリアによる THz 波吸収”，*信学技報*, vol. 112, no. 57, OME2012-27, pp. 41-44 (2012). 査読無し
- ⑤ S.-G. Li, N. Nakayama, M. Sakai, K. Kudo, R. Matsubara, and M. Nakamura: Oriented Growth of Pentacene Crystals for Improvement of The Characteristics of OTFTs”, *Org. Electron.* 13 (5), 864-869 (2012). 査読有り
DOI: 10.1016/j.orgel.2012.01.027
- ⑥ S. Yogev, E. Halpern, R. Matsubara, M. Nakamura, and Y. Rosenwaks: Direct Measurement of Density of States in Pentacene Thin Film Transistors, *Phys. Rev. B* 84 (16), 165124 (8 pages) (2011). 査読有り
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.165124
- ⑦ R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirotsawa, and M. Nakamura: Crystal Order in Pentacene Thin Films Grown on SiO₂ and Its Influence on Electronic Band Structure”, *Org. Electron.* 12 (1), 195-201 (2011). 査読有り
DOI: 10.1016/j.orgel.2010.10.024
- ⑧ T. Matsusue, H. Bando, S. Fujita and Y. Takayama: Polarization dependence of two-photon absorption coefficient and

- nonlinear susceptibility tensor in InP”, Phys. Status Solidi, C8, 387-389 (2011). 査読有り
- ⑨ N. Ohashi, H. Tomii, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura: Anisotropy of Electrical Conductivity in a Pentacene Crystal Grain on SiO₂ Evaluated by Atomic-Force-Microscope Potentiometry and Electrostatic Simulation”, Appl. Phys. Lett. 96 (20), 203302 (3 pages) (2010). 査読有り
DOI: 10.1063/1.3430041
- ⑩ 中村雅一： [招待講演] 有機多結晶薄膜トランジスタにおけるキャリア輸送の制限要因”，信学技報, vol. 109, no. 16, ED2009-2, pp. 7-11 (2009). 査読無し

[学会発表] (計 45 件)

- ① S.-G. Li, Y. Yoshioka, T. Ueda, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: THz Absorption by Field-Induced Carriers in Pentacene OFETs, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (Fukuoka, Japan), p. 145 (2013.3.19) A-P28.
- ② S.-G. Li, T. Matsusue, Y. Yoshioka, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: THz-band Absorption by the Accumulated Carriers in Pentacene OFETs, 2012 MRS Fall Meeting (Boston, USA), WW6.16 (2012.11.28).
- ③ 中村雅一： 有機 FET における特性支配要因理解のための放射光利用結晶構造解析, SPring-8 利用促進協議会 産業利用研究会 (東京), (2012.10.4). 招待講演
- ④ S.-G. Li, T. Matsusue, M. Sakai, K. Kudo, R. Matsubara, and M. Nakamura: THz Absorption by Electric - Field - Induced Carriers in Pentacene FETs, 2011 MRS Fall Meeting (Boston, USA), U13.2 (2011.12.1).
- ⑤ S.-G. Li, N. Nakayama, M. Sakai, K. Kudo, R. Matsubara and M. Nakamura: Orientational Control of Pentacene Crystals on SiO₂ using Graphoepitaxy, 薄膜材料デバイス研究会 第 8 回 研究会 (京都), pp.238-241 (2011.11.5) 5P54.
- ⑥ M. Nakamura and R. Matsubara: Overview of Carrier Transport Band and Trap States in Organic Thin-Film Transistors, The Eighteenth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (Kyoto, Japan), pp. 47-50 (2011.7.12) S1-2. 招待講演
- ⑦ M. Nakamura, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, “Entire picture of carrier transport band in pentacene polycrystalline films, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (Sendai, Japan), p.95 (2011.3.17) A-O-9.

- ⑧ S.-G. Li, T. Matsusue, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: Modulation of THz absorption in pentacene FETs by gate electric field”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (Sendai, Japan), (2011.3.16) A-P-15.
- ⑨ 中村雅一：有機薄膜の構造とデバイス特性 -トランジスタ応用を中心として-, 第 47 回 応用物理学会スクール (長崎) (2010.9.15) No. 6. 招待講演
- ⑩ N. Nakayama, T. Nagao, M. Sakai, K. Kudo, and M. Nakamura: In-Plane Orientational Control of Pentacene Crystals Using Graphoepitaxy, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2010, (Kyoto, Japan), (2010.7.8) 8P-163.
- ⑪ 中村雅一： 有機多結晶薄膜トランジスタにおけるキャリア輸送の制限要因, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会 (仙台), pp. 7-11 (2009.4.23). 招待講演

[図書] (計 1 件)

- ① 中村雅一：薄膜の評価技術ハンドブック：第 4 章第 6 節第 1 項走査型プローブ顕微鏡による電荷/電位マッピング, 金原稔監修, テクノシステム (東京, 2013).

[その他]

ホームページアドレス

<http://mswebs.naist.jp/LABs/greendevic/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 雅一 (NAKAMURA MASAKAZU)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授
研究者番号：80332568

(2)研究分担者

松末 俊夫 (MATSUSUE TOSHIO)
千葉大学・大学院融合科学研究科・講師
研究者番号：20209547

(3)連携研究者

坂東 弘之 (BANDO HIROYUKI)
千葉大学・大学院融合科学研究科・助教
研究者番号：70298149

(4)連携研究者

岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号：40311633