

## 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 3 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22245032

研究課題名（和文） 有機単結晶界面のデバイス機能と物性の開拓

研究課題名（英文） Functions and physics of organic single-crystal interfaces

研究代表者

竹谷 純一 (TAKEYA JUN-ICHI)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：20371289

研究成果の概要（和文）：本研究では、溶液を塗布する簡便かつ低コストの製造プロセスによって、アモルファスシリコンの 5-10 倍もの性能を実現する画期的な次世代エレクトロニクス材料である有機単結晶界面において、その機能の源である界面の微視的電子状態を、精密な電子伝導特性や精密分光測定などの高度な計測手法によって徹底解明することと、その結果によってデバイスの更なる高性能・高機能化を実現することを計画した。その結果、新しい有機半導体材料をした上で、溶液からの結晶化により  $16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの移動度を実現するとともに、移動度と密接にかかわる電荷のコヒーレンスが、分子揺らぎと相関する効果を見出し、分光法の結果ともコンシステントな統一的理解を得た。また、圧力効果の実験手法を確立し、分子構造の連続的な変化に対応した、二次元電子伝導の異常な圧力効果を検出した。

研究成果の概要（英文）：This project has aimed at elucidating fundamental electronic states at the novel interfaces of organic single crystal semiconductors. Some of printed organic crystalline semiconductors show remarkably high mobility as compared with that of amorphous silicon, so that these materials are expected to be implemented in next-generation printed and flexible electronics industry. After our comprehensive studies of such systems from chemical, physical and engineering approaches, we got results of even higher mobility in newly synthesized semiconductors. The charge transport mechanism is continuously studied in terms of fundamental electronic natures between hopping and band-like transport. Furthermore, we have introduced experiments of the two-dimensional organic single-crystalline interfaces under high pressure, so that the structure-property relationship exhibited anomalous and giant pressure effects in thiphenes-based organic single-crystal transistors. The above results gives significant contribution in understanding electronic properties of organic two-dimensional electronic systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	19,200,000	5,760,000	24,960,000
2011年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2012年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

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

## 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、塗布による容易な製造プロセスが可能のため、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る。しかし、電荷移動錯体系の有機金属導体では  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  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い。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困難なことがその主たる原因である。通常、研究開発対象はほとんど多結晶の有機半導体薄膜であって、トランジスタの増幅性能や応答スピードを支配する性能指標であるキャリア移動度は、やや高コストの真空蒸着法を用いても  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度で、低コスト・大面積化が可能な塗布・印刷法ではその半分以下であった。従って、たとえば薄型ディスプレイの制御用に通常求められる  $5\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の性能に至らないことが課題であった。

## 2. 研究の目的

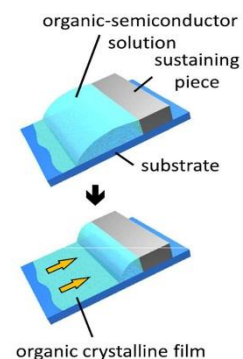
有機半導体単結晶は液相及び気相から容易に形成でき、数十 $\mu\text{m}$ にもわたって分子スケールの平坦性と完全な分子配向性を有する稀有の表面を有する。そのため、表面に電荷を蓄積した際に、通常が多結晶有機薄膜と比べて桁違いに高いトランジスタ性能を実現するなど、驚異的に高い機能を発現することが明らかになった。本研究では、溶液を塗布する簡便かつ低コストの製造プロセスによって、アモルファスシリコンの  $5\text{-}10$  倍もの性能を実現する画期的な次世代エレクトロニクス材料である有機単結晶界面において、そ

の機能の源である界面の微視的電子状態を、精密な電子伝導特性や精密分光測定などの高度な計測手法によって徹底解明することと、その結果によってデバイスの更なる高性能・高機能化を実現することを目的とした。さらには、界面の電荷蓄積による全く新しい二次元電子相をも実現することも目指した。

## 3. 研究の方法

(1) 有機単結晶界面作製：プロセスの確立と溶解性有機半導体材料への適用

代表者らは、図のように傾斜した基板の上に液滴を支持するための構造物を配置して、有機結晶が構造物から同一方向に成長するユニークな結晶膜成長の方法を開発した。このため、有機分子が析出する際に“線上の結晶核”を起点としてそれと垂直の一方向に結晶



が成長することが、これまでの多結晶性の薄膜より格段に高移動度のトランジスタが得られる。従って、印刷法などの適用による工業化が可能になったことは、産業応用上極めて重要である。また、小さくて形状の不定な気相成長結晶では、精密伝導度測定や光学測定を行うことが非常に困難であったが、大面積の塗布結晶を用いればはじめて界面 $\pi$ 電子系の物性を正確に同定することが可能となる。こうした基礎的電子状態を解明は、電界効果や電荷移動の結果高密度の電荷を蓄積したときに、新たな電子相転移や新機能を見出すためにも重要となる。本研究では、まず高移動度のトランジスタ特性が得られているアルキル BTBT 系を用いて、結晶成長の微視的な機構と最適な条件を明らかにする。具体的には、溶解度の最適レベルや、分子長などの依存性を系統的に調べるため、アルキル鎖の異なる化合物を用いた、系統的な依存性を調べ、プロセスに最適な条件を確立させることとした。

次に、BTBT 系を高移動度単結晶表面の基本材料として確保したうえで、 $\pi$ 共役系の分子間移動積分の大きい他の様々な有機半導体化合物に本手法を適用することを計画した。様々な p 型半導体や TCNQ などの n 型半導体の中で、当研究室で新たに合成した C10-DNBDT が高移動度材料として大変有用であることを見出したため、中心的に特性評価を行った。

## (2) 有機結晶界面における電荷のコヒーレンス：ホール効果測定

界面におけるキャリア量を精密測定する手法として、ホール効果が知られているが、本手法を用いて、キャリアのコヒーレンスそのものを計測することを考案した。有機半導体のホール効果は、長らく測定困難とされていたが、代表者らは気相成長した単結晶のデバイスを用いて、有機トランジスタのホール効果測定に初めて成功し、弱い分子間力のみによって凝集した中性の有機分子より成る半導体で、バンド伝導が実現することを最初に明らかにした。ホール係数は、その場合電荷密度の逆数に対応するので伝導に寄与しているキャリアの量を測定できる大変有効な手法であるとともに、微視的な分子秩序度などを反映する有用なプローブである。本研究では、界面の電荷移動系についてこのホール効果測定手法を適用し、伝導性キャリアの量を同定し、赤外分光測定も併用することにより、界面のキャリア移動度の微視的な決定要因を解明することとした。

## 4. 研究成果

### (1) 有機半導体中の分子の位置揺らぎと電荷のコヒーレンス

有機半導体は、通常1種類の電気的に中性な有機分子が分子間力によって凝集した分子性固体であり、分子のもつ電荷、スピン、柔軟さ、空間的な異方性などの自由度を反映した、ユニークな有機デバイスのベースとなる。従って、分子集合体の電荷量を変調して伝導度を制御する有機トランジスタなどは、分子の自由度を集合体の多彩な電子物性として具現化するシステムになり、また一方で、分子集合体の物性を精密に理解することは、フレキシブルで軽量かつ印刷可能なため大面積・低コスト電子機器への応用が期待される、次世代のエレクトロニクス産業における最先端の開発研究に直結する。

有機半導体は、シリコンなどの共有結合性固体とも、ドナー及びアクセプタの2種類の分子で構成される電荷移動錯体とも異なり、分子がほとんど分散力のみによって凝集して固体状態になっているシステムである。従って、一般に分子間の結合は弱く、加えて室温での分子の位置揺らぎの影響も電荷移動積分に対して無視できないくらいに大きいため、個々の分子の電子軌道がコヒーレントにつながった電子状態による伝導が実現するかどうかが自明ではない。分子間に広がった電子状態の形成は、高移動度の電荷輸送を可能にし、そうでない場合には、電荷輸送はインコヒーレントなホッピング伝導によるため、数  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上の移動度が期待しにくく、デバイス応用の産業応用の範囲を著しく限定してしまう。従って、半導体層の柔軟性

によってフレキシブルエレクトロニクスの魅力が得られることと、デバイスの高速応答性能と直結する高移動度の電子伝導を両立するべく、物質科学的戦略が求められる。

近年、電磁場との直接的な結合の結果有機される起電力、すなわちホール電圧を精密に測定する手法などが開発され、分子間に広がった電子状態の有無について実験的に議論することが可能になった[1]。その結果、ルブレンや、最近瀧宮らによって開発されたDNTTなど、複数の有機半導体において、バンド伝導的な分子間に広がった電子状態が実現していることが明らかになった。実際に、これらの中には印刷のプロセスが適用できる材料で、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える高移動度が得られるものもあり、高速応答が求められるRFIDタグなどへの応用にも見通しが得られることとなった。一方で、ペンタセンのトランジスタでは、室温においてホッピング伝導の場合とバンド伝導の場合の中間程度のホール電圧が計測されたため、中途半端なコヒーレンスともいべき状態で、分子ゆらぎの効果を調べる好適な系になっていることがわかった。

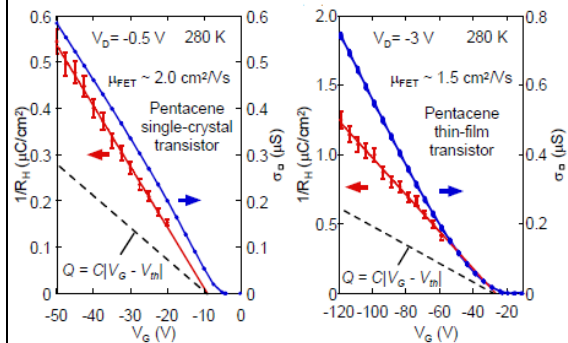


図1 ペンタセン単結晶トランジスタの電荷のコヒーレンスの不完全性による異常なホール効果

図1では、ペンタセンの単結晶及び多結晶薄膜のホール係数  $R_H$  の逆数（赤丸）をゲート電圧  $V_G$  に対してプロットし、 $V_G$  に比例して変化するキャリア量（点線）と比較した結果である。バンド伝導的なルブレンなどでは両者が一致するのと異なり、単結晶でも多結晶でも半分の大きさのホール係数が計測されることが、中途半端なコヒーレンス状態を示唆する。低温で分子の位置揺らぎが小さくなると、 $1/R_H$  とキャリア量の乖離も小さくなり、コヒーレンスが增大する結果も得られている[2]。さらに、ごく最近、圧力を加えることによって、電荷移動積分の増大と位置揺らぎの減少によって、コヒーレンスが增大する現象も観測されている。このように、有機半導体中の基本的な電子状態が、温度や圧力といった外場の作用によって著しく変調される効果は、分子の電荷及び位置の自由度が、

分子集合体の階層において、外場に対する柔軟かさとして現れた現象と捉えられる。

一方、ルブレンでは完全にコヒーレントな電子状態を示すホール効果が得られており、これは、共同研究で得られた赤外分光の精密測定結果でダブルピークが得られたこととコンシステントである。

### (2) 有機半導体デバイスの異常圧力効果

分子自由度が有機半導体の物性に反映されるもう一つの例として、講演では、様々な有機トランジスタの移動度の圧力依存性を紹介する[3]。特に、DAT-VやDNTTでは硫黄 3pz 軌道の影響により、炭化水素系に比べて巨大な圧力効果を示す。さらに、分子の回転自由度を反映した負の圧力係数が見出されたので、結晶構造の変化と関連付けてこれらの異常な圧力効果の起源についても詳しく調べるツールを確立したといえる。

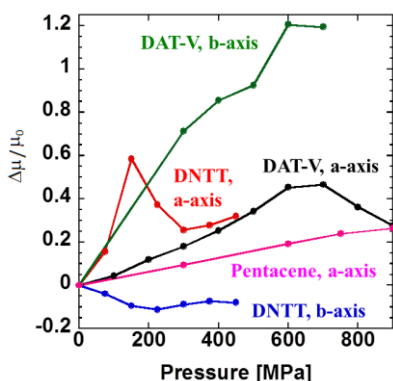


図 2 有機半導体単結晶トランジスタにおけるキャリア移動度が負の圧力依存性や巨大な応答を示すことを明らかにした。

[1] J. Takeya et al., Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1393 (2005); Phys. Rev. Lett. 98, 196804 (2007). V. Podzorov et al., Phys. Rev. Lett. 95, 226601 (2005). [2] T. Uemura et al. Phys. Rev. B 85, 035313 (2012). [3] Y. Okada et al. Phys. Rev. B 84, 245308 (2011).

### (3) 新規分子とさらに高移動度のデバイス開発

本研究のさらに特筆すべき成果は、以上の物理的現象解明の結果が、新しい高性能有機半導体分子の開発と合成に結びつき、実際にこれまでよりさらに高性能のデバイス開発をも実現した点にある。

キャリアのコヒーレンスを確保するために、分子振動を抑制することが効果的であるとの知見がホール効果や圧力効果の実験より示唆されるようになり、当グループではいち早く新規化合物の合成にとりかかった。その結果得られた化合物は、屈曲型の分子骨格

を有し、従って隣の分子との立体障害により、回転の自由度を損なわれ、結果的にコヒーレントな状態を確保することが期待される、実際に、ネマティック液晶相への転移も見られず、高温での安定性に優れることもわかった。

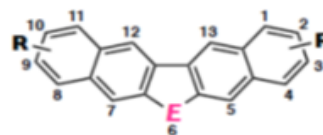


図 3 屈曲型骨格をもつ新規有機半導体

この分子群は溶解性にも優れ、代表者らが開発した塗布結晶法によって、単結晶トランジスタとすることも可能となった、その結果従来の 2 倍程度の移動度  $16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を達成した。物性物理的な知見が分子デザインとデバイス開発に結びついた貴重な成果といえる。

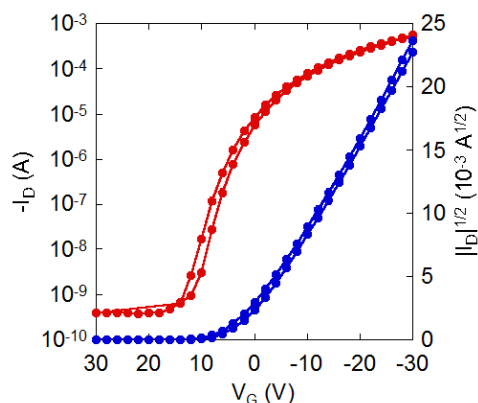


図 4 屈曲型骨格をもつ新規有機半導体を塗布結晶化したトランジスタの高移動度特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- ① K. Sakai, Y. Okada, S. Kitaoka, J. Tsurumi, Y. Ohishi, A. Fujiwara, K. Takimiya, and J. Takeya, Anomalous pressure effect in heteroacene organic field-effect transistors, Phys. Rev. Lett. 110, 096603 (2013)、査読有  
<http://prl.aps.org/abstract/PRL/v110/i9/e096603>
- ② Rie Nakahara, Mayumi Uno, Takafumi Uemura, Kazuo Takimiya, Jun Takeya, Flexible Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors Fabricated by an Imprinting Technique, Adv. Mater. 24, 5212-5216 (2012) 査読有

- <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201201234/abstract;jsessionid=AAC43869FA3FBD0EA2B8F42F94B3D8F7.d02t02>
- ③ T. Uemura, M. Yamagishi, J. Soeda, Y. Takatsuki, Y. Okada, Y. Nakazawa, and J. Takeya, Temperature dependence of the Hall effect in pentacene field-effect transistors: Possibility of charge decoherence induced by molecular fluctuations, *Phys. Rev. B* 85, 035313 (2012) 査読有 <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v85/i3/e035313>
- ④ Y. Okada, K. Sakai, T. Uemura, Y. Nakazawa, and J. Takeya, 【Editors' Suggestion】 Charge transport and Hall effect in rubrene single-crystal transistors under high pressure, *Phys. Rev. B* 84, 245308 (2011) 査読有
- ⑤ J. Soeda, T. Uemura, Y. Mizuno, A. Nakao, Y. Nakazawa, A. Facchetti, and J. Takeya, High electron mobility in air for N,N'-1H,1H-perfluorobutyldicyanoperylene carboxydi-imide solution-crystallized thin-film transistors on hydrophobic surfaces, *Adv. Mater.* 23, 3681–3685 (2011) 査読有 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201101467/abstract>
- ⑥ J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, and J. Takeya, Solution-crystallized organic field-effect transistors with charge-acceptor layers: high-mobility and low-threshold-voltage operation in air, *Adv. Mater.* 23, 3309-3314 (2011) 査読有 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201101027/abstract>
- ⑦ M. Uno, K. Nakayama, J. Soeda, Y. Hirose, K. Miwa, T. Uemura, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, High-speed flexible organic field-effect transistors with a 3D Structure, *Adv. Mater.* 23, 3047–3051 (2011) 査読有 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201101179/abstract>
- ⑧ K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility, *Adv. Mater.* 23, 1626–1629 (2011) 査読有 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201004387/abstract>
- ⑨ M. Yamagishi, J. Soeda, T. Uemura, Y. Okada, Y. Takatsuki, T. Nishikawa, Y. Nakazawa, I. Doi, K. Takimiya, and J. Takeya, Free-electron-like hall effect in high-mobility organic thin-film transistors, *Phys. Rev. B (Rapid Communications)* 81, 161306 (2010) 査読有 <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v81/i16/e161306>
- ⑩ T. Uemura, M. Yamagishi, Y. Okada, K. Nakayama, M. Yoshizumi, M. Uno, and J. Takeya, Monolithic complementary inverters based on organic single crystals, *Adv. Mater.* 22, 3938-3941 (2010) 査読有 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201000480/abstract>
- [学会発表] (計 5 件)  
(招待講演)
- ① J. Takeya, Intermolecular electronic coherence in organic single-crystal transistors and high-speed organic electronics, German-Japanese International Workshop, Jan 10, 2013, Magnus-Haus Berlin, Germany.
- ② J. Takeya, Solution-crystallized organic transistors and high-speed organic electronics, The 10th International Nanotech Symposium & Nano Convergence Expo in Korea, Aug 16, 2012, Coex, Seoul, Korea.
- ③ J. Takeya, High-mobility charge transport in printed organic semiconductor crystals, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Jul 9, 2012, The Hyatt Regency hotel in Downtown Atlanta, GA, USA.

④ J. Takeya, Intermolecular electronic coherence and high-speed operation in organic transistors, International Workshop on Organic Field-effect Transistors and Functional Interfaces, Oct 27-31, 2012, Princeton, NJ, USA.

⑤ J. Takeya, Intermolecular electronic coherence in organic single-crystal transistors and high-speed organic electronics, Material Research Society, Fall Meeting, Nov 28, 2012, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA.

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

名称: 薄膜トランジスタ  
発明者: 竹谷純一、岡地崇之、  
権利者: 大阪大学、住友化学株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-044708 号  
出願年月日: 25 年 3 月 6 日  
国内外の別: 国内

名称: カルコゲン含有有機化合物およびその用途  
発明者: 竹谷純一、岡本敏宏、三津井親彦、  
松下武司、  
権利者: 大阪大学、JNC 株式会社  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-042762 号  
出願年月日: 25 年 3 月 5 日  
国内外の別: 国内

名称: 有機半導体膜の製造方法、その製造装置および有機半導体基板  
発明者: 村田和弘、竹谷純一、岡本敏宏、  
権利者: 大阪大学、株式会社 SIJ テクノロジ  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-013701 号  
出願年月日: 25 年 1 月 28 日  
国内外の別: 国内

名称: 三次元構造を有する薄膜トランジスタ及びその製造方法  
発明者: 竹谷純一、宇野真由美、  
権利者: 大阪大学、  
大阪府立産業技術総合研究所  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2013-052574  
出願年月日: 25 年 2 月 5 日  
基礎出願 特願 2012-027505  
国内外の別: 国外

名称: 有機トランジスタ及びその製造方法  
発明者: 竹谷純一、植村隆文、  
権利者: 大阪大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-185621 号  
出願年月日: 24 年 8 月 24 日出願  
国内外の別: 国内

名称: 自己組織化単分子膜形成用の化合物及びそれを用いた有機半導体素子  
発明者: 竹谷純一、岡本敏宏、植村隆文  
権利者: 大阪大学  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2012/068972  
出願年月日: 24 年 7 月 26 日  
基礎出願 特願 2011-177539  
国内外の別: 国外

名称: 有機トランジスタ及びその製造方法  
発明者: 竹谷純一、植村隆文、宇野真由美  
権利者: 大阪大学、  
大阪府立産業技術総合研究所  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2012/068219  
出願年月日: 24 年 7 月 18 日  
基礎出願 特願 2011-171136  
国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/aed/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

竹谷 純一 (TAKEYA JUN-ICHI)  
大阪大学・産業科学研究所・教授  
研究者番号: 20371289

### (2)研究分担者

宇野 真由美 (UNO MAYUMI)  
大阪府立産業技術総合研究所・  
情報電子部・主任研究員  
研究者番号: 90393298

山本 貴 (YAMAMOTO TAKASHI)  
大阪大学・理学研究科・助教  
研究者番号: 20511017

中澤 康浩 (NAKAZAWA YASUHIRO)  
大阪大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 60222163