

## 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24年 6月 8日現在

機関番号： 11501

研究種目： 若手研究 (B)

研究期間： 2010~2011

課題番号： 22750166

研究課題名 (和文) 大気下安定 n 型有機 FET を実現する有機ヘテロ界面キャリア輸送

研究課題名 (英文) Carrier transport at the organic hetero interface for air-stable n-type organic field-effect transistors

## 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 (和文)：

有機 FET において、チャンネル層材料とは逆の極性を持つ有機半導体材料を絶縁層とチャンネル層の間に挿入した「ヘテロ積層型構造」を検討し、界面における FET 電荷輸送特性について考察を行った。アクセプター材料 / p 型有機半導体界面における FET 特性をエネルギー的観点、薄膜構造の観点から検証し、性能改善の因子を解明した。また、ドナー材料 / n 型有機半導体界面における電荷の授受を「電荷発生」の観点から捉え、界面の電子状態について考察を行った。

## 研究成果の概要 (英文)：

We have investigated the FET properties and the interfacial charge transport properties in "the hetero-layered OFET" having an interfacial layer of opposite polarity materials between the insulating layer and the channel layer. The improvement mechanism in the FET device composed of acceptor/p-type layer has been clarified by investigating the relationship among FET properties, energetic parameters, and thin film structure. We also discussed the electronic properties at the donor/n-type interface from the viewpoint of "charge generation" process.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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： n 型有機 FET

## 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ってきている。その背景には、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。具体的には、ホール輸送材料などのドナー性材料と、ペリレンビスイミドやフラーレンなどのn型有機半導体を積層構造にすることにより、移動度と大気下安定性が大幅に改善することを見いだした。これは、図1に示すように、界面においてドナー性材料からn型有機半導体への電子移動が起こり、deep trapが予め充填される効果であると説明される。

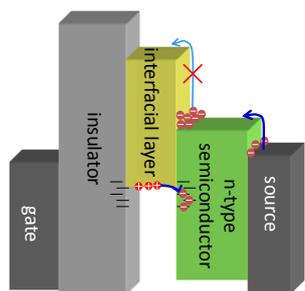


図1. ドナー性材料/n型有機半導体積層型FETのエネルギーダイアグラム

## 2. 研究の目的

本研究では、この「ヘテロ積層型有機FET」の概念を発展、その本質を解明することを目的とした。具体的には、性能向上に有効な界面材料の探索や、界面における電子授受状態の解明を通じて、逆の極性を持つ有機半導体との界面におけるキャリア輸送特性について考察を行った。

## 3. 研究の方法

### (1)アクセプター/p型半導体積層型FETにおける性能向上と安定性改善

これまでに検討してきた系とは逆の組み合わせとなる、アクセプター/p型半導体FETにおいて種々のアクセプター材料を検討することにより、これまで提唱してきた界

面での電荷授受によるトラップ充填・移動度向上効果、さらには安定性改善効果が見られるかを検討した。

### (2)ドナー/n型半導体界面における電荷発生効果の検証

大きな性能向上と大気下安定性改善が観測されるドナー/n型半導体界面の電荷授受状態をより詳細に検討するため、この界面を有機ELなどでよく用いられる「電荷発生層」という視点から解析した。

### (3)縦方向移動度の新たな評価方法の開発

FETにおける絶縁体/有機半導体界面の電気伝導とは別の視点からキャリア輸送特性を調べるために、膜厚方向の移動度を評価する手法「Dark Injection法」の開発を行った。

## 4. 研究成果

### (1)アクセプター/p型半導体積層型FETにおける性能向上と安定性改善

既往の研究では主にドナー/n型半導体界面におけるFET特性を検討してきたが、同様のメカニズムが逆の組み合わせ、すなわち、電子輸送性材料(=アクセプター性材料)とp型有機半導体材料の積層系でも発現するのかを検証した。素子構造および界面に用いたアクセプター材料の化学構造式を、図2に示す。

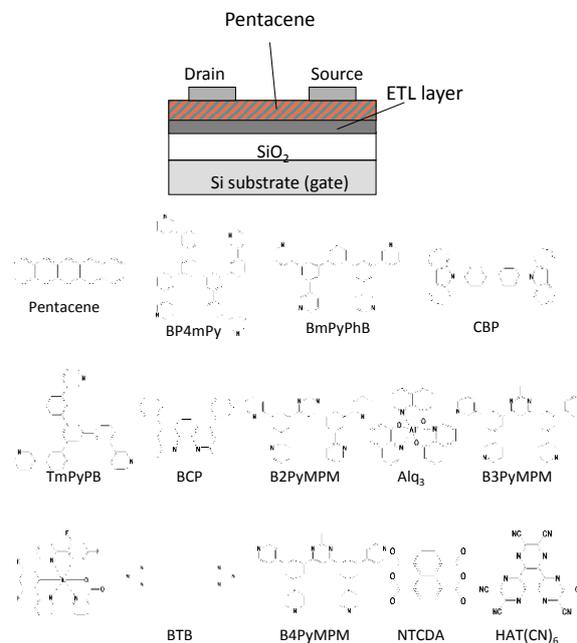


図2. アクセプター/p型半導体積層型有機FETの素子構造と、検討を行ったアクセプター材料

作製したFETデバイスは、基本的にはい  
ずれもペンタセンに由来するp型変調特性  
を示した。その伝達特性曲線(図3)と、飽  
和領域から求めた電界効果移動度、しきい電  
圧、on/off比を表1に示す。その結果、ピリ  
ジン環を有する材料などのいくつかのアク  
セプター材料との組み合わせにおいて初期  
特性向上の効果が見られた。これは、ドナー  
性材料/n型半導体材料の組み合わせとは  
逆のメカニズム、すなわち、アクセプター  
材料によってペンタセン中のトラップをあら  
かじめホールで充填することにより、ホール  
の移動度低下が低減された結果であると  
考えられる。

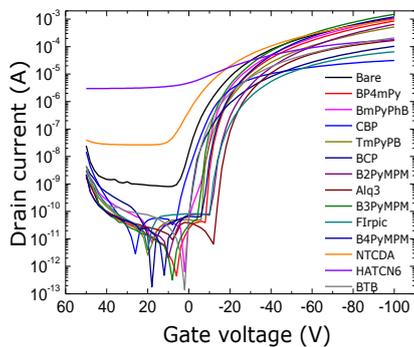


図3. アクセプター/p型半導体積層型  
FETの変調特性

界面層	LUMO[eV]	移動度 [cm <sup>2</sup> /Vs]	On/Off比	Vth[V]
Bare	-	0.282	1.35 × 10 <sup>6</sup>	-21.0
BP4mPy	2.57	0.276	1.89 × 10 <sup>5</sup>	-28.7
BmPyPHB	2.62	0.361	6.13 × 10 <sup>4</sup>	-31.8
CBP	2.66	0.019	1.09 × 10 <sup>7</sup>	-4.7
TmPyPB	2.78	0.167	2.03 × 10 <sup>5</sup>	-29.1
BCP	3.01	0.024	5.67 × 10 <sup>5</sup>	-18.2
B2PyMPM	3.07	0.320	3.20 × 10 <sup>5</sup>	-36.7
Alq <sub>3</sub>	3.22	0.068	2.57 × 10 <sup>7</sup>	-22.8
B3PyMPM	3.44	0.486	4.68 × 10 <sup>5</sup>	-28.4
Flrpic	3.47	0.019	1.61 × 10 <sup>7</sup>	-18.6
B4PyMPM	3.70	0.388	2.57 × 10 <sup>5</sup>	-29.1
NTCDA	3.71	0.193	3.61 × 10 <sup>4</sup>	-11.3
HATCN6	4.39	0.033	6.05 × 10 <sup>4</sup>	10.7
BTB	4.40	0.045	1.48 × 10 <sup>5</sup>	-14.8

表1. アクセプター/p型半導体積層型  
FETの性能表

さらに、アクセプター性材料/p型有機半  
導体の積層型有機FETにおける大気下安  
定性を検討し、その結果を電子的効果(界面  
における電荷のやりとりによる効果)と薄膜  
構造への影響による効果に切り分けて考察  
した。図4に、大気下でゲート電圧を10000  
回掃引した時のしきい電圧のシフト量と、界  
面アクセプター材料のLUMOレベルとの関係

をプロットした結果を示す。その結果、p型  
FETにおいては、界面層(アクセプター層)  
のLUMOが深い場合にはプラス側(ノーマリ  
ーON側)にシフトし、LUMOが浅い場合には  
マイナス側(ノーマリ―OFF側)にシフトす  
ることが分かった。この特性を利用して、界  
面層に適度なLUMOレベル(3.5 eV程度)の  
材料を用いることにより、しきい値シフトを  
抑えて大気下安定性を向上させることが可  
能であることが分かった。

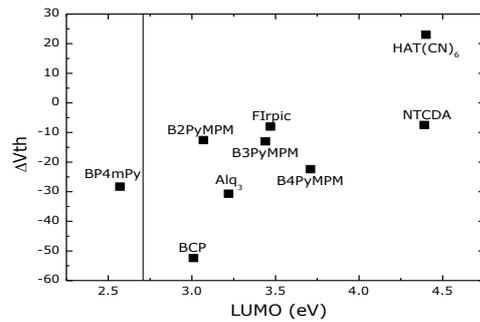


図4. 大気下で10000回ゲート電圧を掃引  
した時のしきい電圧シフト量と、界面層に  
用いるアクセプター材料のLUMOの関係

## (2)ドナー/n型半導体界面における電荷発生 効果の検証

我々が提案している「ヘテロ積層型FET」の意義は、単純に界面 deep trap を充填してFET移動度および大気下安定性を向上させる効果だけでなく、「電荷移動界面における面内方向のキャリア輸送」という興味深い舞台を提供する点にある。この「界面電荷移動過程」を、有機ELにおいてマルチフォトンエミッション素子として知られる「電荷発生過程」になぞられて捉えることができれば、「ドナー・アクセプター界面における電界誘起電荷発生に基づくFET」という新しい概念への展開が期待される。

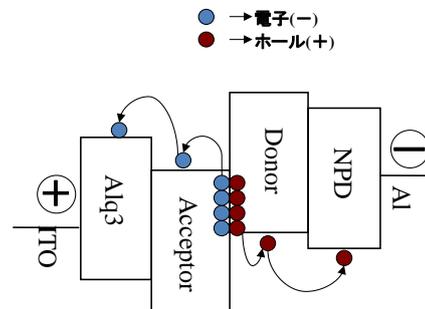


図5. ドナー/アクセプター界面における、  
電荷発生量を測定するデバイス構造

そこで本研究では、この電荷発生過程を評価するために、ドナー・アクセプター界面を持つサンドイッチデバイスにおける電荷発生挙動について検討した(図5)。具体的には、既に良好な電荷発生層であることが分かっている Alq3/HAT(CN)6/NPD の積層有機薄膜を注入がブロッキングとなる電極で挟み、純粋に電荷発生に由来するキャリアの量を温度・電界依存性と共に測定した。

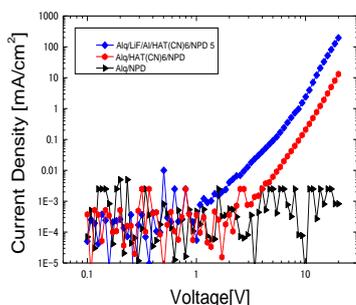


図6. 電荷発生層として、HAT(CN)6 および LiF/Al/HAT(CN)6 を挿入した場合の、JV 曲線

その結果、電荷発生層がない場合に比べて、強いアクセプターである HAT(CN)6 を挿入した系では、高電圧側で急激に電流が伸びることが分かった(図6)。さらに、LiF/極薄 Al/HAT(CN)6 層を挿入した系では、さらに電流量が向上することを見いだした。LiF および極薄 Al 層の効果は、電荷発生した電子を Alq3 の LUMO へとスムーズに持ち上げる役割を果たしていると考えられる。

電荷発生層によるキャリアが、ドナー・アクセプター間の基底状態におけるキャリア移動に基づく熱平衡キャリアであるならば電流-電圧曲線はオームの法則に従うはずであり、図6に示すような高電圧側での急激な電流上昇は考えにくい。このことから、有機ELにおける電荷発生層による電流が、電界によって誘起された電荷移動に基づくものである可能性が示唆される。これらのメカニズムをFETに組み込むことにより、電荷発生変調型有機FETの可能性が期待される。

### (3) 縦方向移動度の新たな評価方法の開発

「ドナー・アクセプター界面における2次元面内キャリア伝導」というヘテロ積層型有機FETにおける伝導機構の特異性をより際立たせるために、材料の本来の移動度(3次元バルク輸送の移動度)を評価する手法が別途必要と考えた。そこで、デバイスに用いられる膜厚に近い領域で移動度を評価できる「Dark Injection法(DI法)」による測定

を検討した。DI法は、オーミック接触となるサンドイッチ素子に対してステップ電圧を印加し、その時の電流がオーバーシュートするピーク位置からキャリアの走行時間、そしてキャリア移動度を算出する手法である。ステップ電圧立ち上がり時に、素子のキャパシタンスに基づく大きな変位電流スパイクが観測されて過渡電流波形が見えなくなることから、素子と並列に可変コンデンサーを設置して両者の間の差分電圧を高速オペアンプで増幅することにより、変位電流成分を差し引いた電流立ち上がり波形を観測する回路をハンドメイドで作製した(図7)。

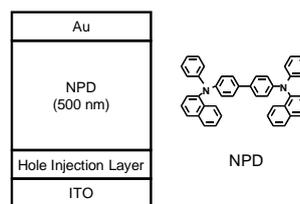
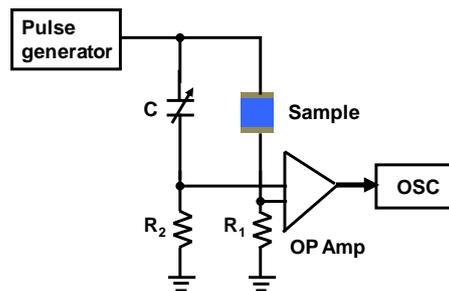


図7. 膜厚方向の移動度を評価する Dark Injection 法の測定回路図と、用いた素子構造

本手法を用いて、典型的なホール輸送材料である NPD における過渡応答波形を測定した結果を図8に示す。ステップ電圧の印加に対して、電流はオーバーシュートし、そのピーク時間から移動度は  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と見積もられた。これは、NPD に対する移動度としては妥当な値である。

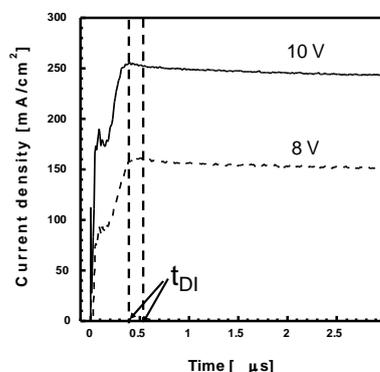


図8. Dark Injection 法による NPD の過渡電流波形

以上のことから、数百 nm 程度の膜厚で、膜厚方向の移動度を評価する方法を確立することが出来た。この移動度の値は材料本来のバルク輸送に由来する値であり、この値と FET 移動度とを対比していくことによって、界面 2 次元系における伝導機構や特異なメカニズムが働いているかなどの情報を明らかにしていくことができるものと考えられる。

#### 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 6 件)

- ① S. Katsuta, D. Miyagi, H. Yamada, T. Okujima, S. Mori, K. Nakayama, and H. Uno, "Synthesis, Properties, and Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Performances of Symmetrically Cyanated Pentacene and Naphthacene as Air-Stable Acene Derivatives", *Org. Lett.*, **6**, 1454-1457 (2011) 査読有り
- ② T. Chiba, K. Nakayama, Y. -J. Pu, M. Yokoyama, and J. Kido, "Hole mobility measurement of 4,4-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl by dark injection method", *Chem. Phys. Lett.*, **502**, 118-120 (2011) 査読有り
- ③ T. Chiba, Y. J. Pu, R. Miyazaki, K. Nakayama, H. Sasabe, and J. Kido, "Ultra-high efficiency by multiple emission from stacked organic light-emitting devices", *Org. Electron.*, **12**, 710-715 (2011) 査読有り
- ④ S. Katsuta, K. Tanaka, Y. Maruya, S. Mori, S. Masuo, T. Okujima, H. Uno, K. Nakayama and H. Yamada, "Synthesis of pentacene-, tetracene- and anthracene bisimides using double-cyclization reaction mediated by bismuth(III) triflate", *Chem. Comm.*, **47**, 10112-10114 (2011) 査読有り
- ⑤ T. Seki, Y. Maruya, K. Nakayama, T. Karatsu, A. Kitamura and S. Yagai, "Solution processable hydrogen-bonded perylene bisimide assemblies organizing into lamellar architectures", *Chem. Comm.*, **47**, 12447-12449 (2011) 査読有り
- ⑥ S. J. Su, H. Sasabe, Y. J. Pu, K. Nakayama, and J. Kido, "Tuning Energy Levels of

Electron-Transport Materials by Nitrogen Orientation for Electrophosphorescent Devices with an 'Ideal' Operating Voltage", *Adv. Mater.*, **22**, 3311-3316 (2010) 査読有り

[学会発表] (計 7 件)

- ① 勝田修平、田中和樹、丸屋侑大、森重樹、増尾貞弘、葛原大軌、奥島鉄雄、宇野英満、中山健一、山田容子、「アセンビスイミドの合成と半導体特性」、第 22 回基礎有機化学討論会、(2011 年 9 月 22 日、つくば国際会議場(茨城県、つくば市))
- ② 丸屋侑大、中山健一、関 朋宏、矢貝史樹、笹部久宏、夫 勇進、城戸淳二、「ホスト/ゲスト型可溶性ペリレンビスイミド材料を用いた有機 FET」、第 71 回応用物理学会学術講演会 (2011 年 9 月 14 日、長崎大学文教キャンパス (長崎県、長崎市))
- ③ 中山健一、「基礎から学ぶ有機 FET」、2011 印刷・情報記録・表示基礎講座 (招待講演) (2011 年 7 月 27 日、東京大学弥生講堂 (東京都、文京区))
- ④ K. Nakayama, Y. Hashimoto, K. Shingu, Y. -J. Pu, J. Kido, "Small molecular weight n-type organic semiconductor having phthalimide moieties", European Material Research Society, 2011 年 5 月 10 日, Congress Center NICE-ACROPOLIS, Nice, France
- ⑤ 勝田修平、宮城大地、山田容子、田中和樹、奥島鉄雄、森重樹、中山健一、宇野英満、「電子吸引基を有するアセンの合成と物性」、日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県、横浜市))
- ⑥ 関朋宏、矢貝史樹、唐津孝、北村彰英、丸屋侑大、中山健一、「溶液プロセスにより作成可能な有機薄膜トランジスタのための水素結合性ペリレンビスイミド集合体」、日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県、横浜市))
- ⑦ 中山健一、野稻啓二、夫 勇進、笹部久宏、城戸淳二、「ホール輸送材料における少数キャリアおよび励起子による劣化の解析」、応用物理学会 M&BE 分科会研究会 (2010 年 6 月 18 日、東北大学多元物質科学研究所(仙台市、青葉区))

〔図書〕（計 1 件）

- ① Ken-ichi Nakayama, Yong-Jin Pu, Junji Kido and Masaaki Yokoyama, "Organic Field-Effect Transistors Using Hetero-Layered Structure with OLED Materials", Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices (ISBN 978-953-307-273-9) Chapter 5, INTECH, 2011.

〔その他〕

ホームページ等

<http://nk.yz.yamagata-u.ac.jp/nk/>

## 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

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし