

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655171

研究課題名(和文)理想MIS界面の形成による有機FETの極限性能追求

研究課題名(英文)Pursuit of the performance limit of organic FETs by fabricating ideal MIS interfaces

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・特任教授

研究者番号：80332568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：原子スケールで平坦なゲート絶縁層と有機半導体層による理想MIS界面を作製することを目指し、厚さ1 μm 以下のマイカ絶縁層を導電性基板の上に形成する方法を確立した。また、従来分子配向の再現性が乏しかったマイカ劈開面上でのペンタセン薄膜成長において、ペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液で基板表面処理を行うことで、キャリア輸送に適した垂直配向の薄膜相多結晶膜がエピタキシャル成長することを明らかにした。また、このような多結晶薄膜において汎用的に用いることができるキャリア移動度解析モデルを提案し、それをを用いた解析によって平坦マイカ上でのエピタキシャル成長がキャリア輸送に及ぼす影響を考察した。

研究成果の概要(英文)：Aiming at producing an ideal MIS interfaces by an organic semiconductor layer and a flat gate insulator with an atom scale, a technique of forming a 1 micrometer or less-thick mica insulating layer on a conductive substrate has been established. Unlike the poor reproducibility of molecular orientation in conventional experiments, it has been shown that the thin-film-phase polycrystalline film with vertical molecular orientation, which is suitable for carrier transport, epitaxially grows by treating the cleaved mica surface with sodium persulfate aqueous solution. New analytical models for carrier mobility that can be used generally in such polycrystalline films have been proposed. By these models, influence of the epitaxial growth on the carrier transport was discussed.

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 理想界面 半導体物性 有機トランジスタ 結晶工学

1. 研究開始当初の背景

有機半導体においても多結晶薄膜と比較して単結晶のほうが優れたキャリア輸送特性を示すことは常識である。例えば、ルブレンの単結晶では室温において $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後の高い電界効果移動度が得られることが報告され、ペンタセンの単結晶では $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にもおよぶ電界効果移動度が報告されている。その後、有機単結晶におけるキャリア輸送に関する物性物理学的研究が盛んに行われてきているものの、その特性向上に関して共通して認識されている機構としては、ゲート絶縁膜の誘電率が低いほど高い電界効果移動度が得られることや、それと完全に独立事象ではないが、ゲート絶縁膜の表面エネルギーが小さいほど高い電界効果移動度が得られることなどにとどまっている。完全性の高い分子結晶が、原子スケールの平坦性をもつ完全性の高い対絶縁層界面を形成した場合にいかなるキャリア輸送特性が得られるかは、試料作製が極めて困難であったがために明らかではなかった。

2. 研究の目的

上記の疑問を解明するために、原子スケールで平坦な薄い絶縁層をゲート電極の上に形成する方法を確立する。さらに、それを用いて低分子有機半導体の「理想 MIS 界面」を作製し、電界効果移動度の極限値を追求する。

3. 研究の方法

(1)原子スケールで平坦な薄い絶縁層をゲート電極上に形成する方法の確立

支持基板としてシリコンを用い、マイカ/金/シリコン貼り合わせ構造を作製した後に、絶縁性層状化合物であるマイカをゲート絶縁層として適切な $1 \mu\text{m}$ 以下の厚みにまで再現性良く劈開する方法を確立する。

(2)理想 MIS 界面を有する有機電界効果トランジスタの作製

上記(1)で作製された基板上に、真空蒸着法によるエピタキシャル成長を利用して、極めて結晶性の高い薄膜を作製する方法を確立する。それがうまくいかない場合には、自由空間で成長させた単結晶を欠陥を生じることなく(1)で作製された基板上に貼り付ける方法を確立する。

(3)有機電界効果トランジスタにおけるキャリア輸送障壁の簡便な評価法の確立

上記(2)で作製された有機電界効果トランジスタを評価するに当たり、これまでの研究によって存在が判明している結晶ドメイン境界の大きなキャリア輸送障壁とドメイン内の小さなバンド端ゆらぎの高さを簡便に評価する方法を確立する。

4. 研究成果

(1)原子スケールで平坦な薄い絶縁層をゲ

ト電極上に形成する方法の確立

本研究開始時の初期検討課題として、まず、シリコン基板の平坦面およびマイカ基板の劈開面に金をコートし、不活性ガス雰囲気中で両者をホットプレスすることにより金同士を融着させることを検討した。しかし、シリコンやマイカが破損しない範囲内の圧力では、その後のマイカ劈開に耐えるだけの十分な接着強度が得られなかった。そこで、両者の間にごく少量の導電性エポキシ樹脂を塗布してホットプレスすることで、微小角入射 X 線回折(GIXD)測定に耐えるレベルの表面平坦性と十分な付着強度を有するマイカ絶縁層付きゲート基板を作製する方法を検討した。

薄く切り出したマイカ上、および表面の酸化膜を除去した高ドーブシリコンウェハ上に、スパッタ法によりクロム(密着層、 3 nm)と金(30 nm)を成膜し、両者を熱硬化型の導電性エポキシ樹脂で接着した。この際にエポキシ樹脂の膜厚ムラをなくすため、熱硬化はホットプレス法によって圧力をかけた状態で行った。

次に、粘着テープ(イクロステープ®、三井化学)を用いてマイカを繰り返し劈開することにより段階的に膜厚を減じてゆき、目視による干渉色等の変化によって目的膜厚を判断する方法を確立した。マイカ絶縁層の損失なく $1 \mu\text{m}$ 以下の膜厚を得る確率はそれほど高くないが、研究用途には十分な歩留まりであった。この手法は、原子スケールで平坦な界面を持つ薄膜トランジスタ用のゲート基板作成法として、今後汎用的に用いることができると考えられる。

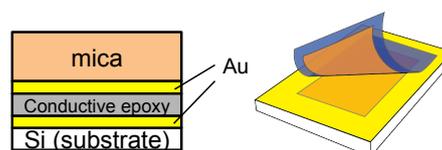


図1. 原子スケールで平坦な薄い絶縁層をゲート電極上に形成する方法。

(2)理想 MIS 界面を有する有機電界効果トランジスタの作製

マイカは、アルミナとシリカから成る薄い結晶層がカリウム原子を介した比較的弱いイオン結合によって積層した層状結晶である。したがって、劈開面にはカリウムイオンが存在し、その不均一性のために局所的な表面電荷を有している可能性がある。また、天然化合物であるため、層間に炭素化合物などの不純物が存在し、これらが有機結晶の成長に影響する可能性がある。マイカ上のペンタセン結晶成長についてはいくつかの論文[M. Akai-Kasaya et al., *Nanotechnology* **21**, 365601 (2010); A. Matsumoto et al., *Chem. Lett.* **35**, 354 (2006)他]が発表されているが、それらの結果が一致していないのは、そのような汚染等のためであると懸念される。そこで、本研究では表面の洗浄および表面電荷の中和を目的

として、劈開後のマイカを 80°C に加熱したペルオキシ二硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 水溶液に 30 分間浸漬し、超純水でリンスした後に乾燥させてからペンタセンを蒸着した (以下このプロセスを行ったものを「表面処理マイカ」、行っていないものを「未処理マイカ」と呼ぶ)。

図 2 に、未処理マイカ、表面処理マイカ、および SiO_2 上に成長したペンタセン多結晶膜の AFM 高さ像を示す。表面処理によって、全く異なる成長様式と結晶粒形態が得られている。AFM 高さ像から求めた分子ステップ高さのヒストグラムおよび GIXD 等による結晶構造解析から、未処理マイカ上の針状結晶ではペンタセン分子の長軸が基板と平行に配向しており、表面処理マイカ上の樹状結晶では分子長軸が基板に対して立って配向していることが明らかになった。また、後者において、薄膜層が c^* 軸配向 (およそ分子 \perp 基板表面) していることが明らかになった。これは有機電界効果トランジスタ (OFET) として一般的に用いられている構造および配向であり、基板面内方向のキャリア輸送に適している。以上の実験により、理想界面によるキャリア輸送特性を調べるには、マイカに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等による表面処理を施すことが重要であることが明らかになった。

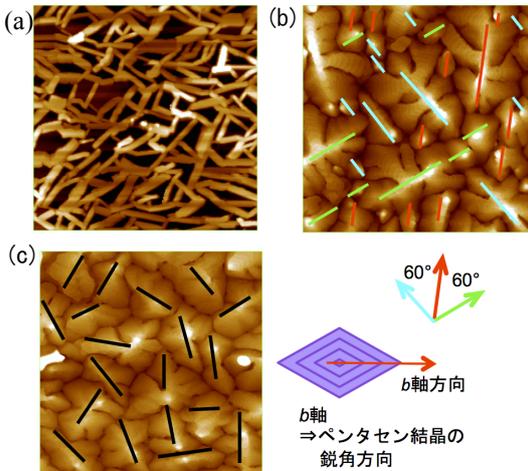


図 2. 各種基板上に成長したペンタセン多結晶膜の AFM 像 ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$): (a) 未処理マイカ上、(b) 表面処理マイカ上、および、(c) SiO_2 上。(b) および (c) 中の直線は、ペンタセン結晶の b 軸方向を表す。

なお、表面処理マイカ上に成長した薄膜層結晶において、結晶が特定の方向を向いている傾向が確認される [図 2 (b)]。そこで、エピタキシャル成長しているか否かを GIXD によって評価した。検出器の位置を $2\theta_x = 19^\circ$ (薄膜層の (110) 回折ピーク位置に相当) に固定して測定したロックンギスキャンの結果を、図 3 に示す。試料が 60° 回転するごとに、3 つ 1 組のピーク群が周期的に現れている。このことから薄膜層のペンタセンは 6 回対称に配向していることが判る。詳細な解析の結果、 60° おきに現れる中心のピークは

マイカの (020) 回折ピーク、両サイドのピークは薄膜層ペンタセンの (110) 回折ピークであることが判った。このことから、薄膜層ペンタセンがマイカの表面原子列を感じてエピタキシャル成長していることが明らかになった。

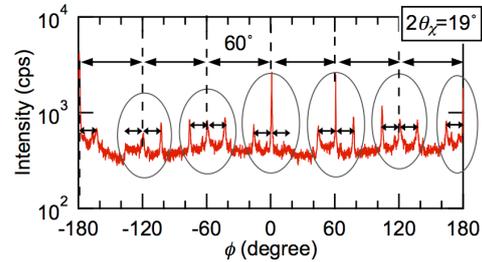


図 3. 表面処理マイカ上に成長した薄膜相ペンタセンの GIXD 面内ロックンギスキャン。

(3) 有機電界効果トランジスタにおけるキャリア輸送障壁の簡便な評価法の確立

(2) において表面処理マイカ上で得られた多結晶薄膜試料は、原子スケールで平坦な有機半導体/絶縁層界面を有していると考えられる。しかし、成長温度等を変化させた実験では、一般的な蒸着メタルマスクによる電極最小間隔である $20 \mu\text{m}$ 以上の大きな結晶ドメインを得ることができなかった。そこで、理想平坦界面でのキャリア輸送特性を評価するために、結晶ドメイン境界によるキャリア輸送障壁、結晶ドメイン内のバンド端ゆらぎ高さ、ドメイン内の理想的キャリア移動度を分離して評価する新規解析法を検討した。

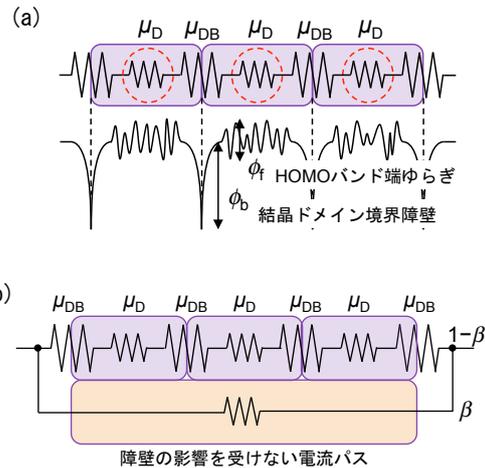


図 4. 本研究で提案する現実的多結晶モデル: (a) 直列モデル、(b) 直列 + 並列モデル。

図 4 に、本研究で新たに提案する二種の解析モデルを示す。一つ目のモデルは、(a) のようにドメイン境界とドメイン内の制限要因が直列に接続されたモデルである。以下、これを「直列モデル」と呼ぶ。直列モデルでは全体の移動度は、

$$\mu = \left(\frac{\alpha}{\mu_{\text{DB}}} + \frac{1-\alpha}{\mu_{\text{D}}} \right)^{-1} \quad (1)$$

で表される。 α は、チャネル長に対するドメ

イン境界部の割合である。 μ_{DB} および μ_D はそれぞれドメイン境界部およびドメイン内での移動度であり、次式で表される。

$$\mu_{DB} = \frac{q l_D}{2k_B T} \mu_D \sqrt{\frac{q N_A \phi_b}{2\epsilon_s}} \exp\left(-\frac{q\phi_b}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$$\mu_D = \mu_0 \exp\left(-\frac{q\phi_f}{k_B T}\right) \quad (3)$$

ここで、 q は素電荷、 l_D はドメインサイズ、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 μ_0 は制限を受けない場合の移動度（以下では真の移動度と呼ぶ）、 ϵ_s は材料の誘電率、 ϕ_b はドメイン境界障壁高さ、 ϕ_f はバンド端ゆらぎの高さを表す。

また、結晶ドメインがチャンネル長と同程度に大きい場合などには、(b)のようにソースからドレインにわたってドメイン境界をまたがない電流のパスが部分的に形成されると考えられる。このときの移動度は次式で表される。

$$\mu = (1-\beta) \left(\frac{\alpha}{\mu_{DB}} + \frac{1-\alpha}{\mu_D} \right)^{-1} + \beta \mu_D \quad (4)$$

ここで、 β はチャンネル幅のうちキャリア輸送障壁を通過しない電流パスの割合である。

これらのモデルを用いて、 SiO_2 上および表面処理マイカ上に成長した典型的なペンタセン薄膜における OFET 電界効果移動度の温度依存性を解析した。最もよく実験を再現したフィッティング結果を図5に示す。 SiO_2 上の膜は直列モデルが、マイカ上では直列+並列モデルが、100~300K の広い温度範囲で実験カーブを正確に再現している。実用的な有機多結晶薄膜におけるキャリア移動度の温度依存性をここまで正確に再現するモデルはこれまでに報告されておらず、この解析モデルは今後汎用的に利用することができると思われる。

この解析結果から、マイカ上の膜は、ドメインサイズがチャンネル長より十分小さいにも関わらず、ドメイン境界障壁のない電流パスが形成されていることが示唆される。これは、エピタキシャル成長によって結晶配向が制限されているため、面内配向を同じくする結晶ドメインが隣接する確率が高いことによると考えられる。

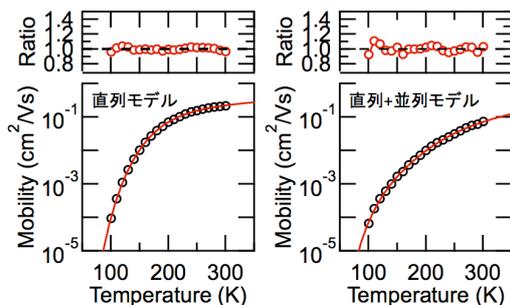


図5. (a) SiO_2 上および(b)表面処理マイカ上に成長したペンタセン多結晶膜における移動度の温度依存性と、新規モデルによるフィッティング結果。

表1. SiO_2 およびマイカ基板上的ペンタセン薄膜について抽出されたパラメータ

ゲート絶縁膜	ϕ_b (mV)	ϕ_f (mV)	μ_0 (cm^2/Vs)	α	β
SiO_2	111	23	0.60	0.14	-
マイカ	118	80	1.8	0.26	0.42

図5のフィッティングから求めた(1)~(4)式中のパラメータを表1にまとめる。ここから、以下のことが明らかになった。

- A) ドメイン境界のキャリア輸送障壁は基板によって変化しない。
- B) マイカ上のほうがドメイン内の HOMO バンド端ゆらぎが大きい。
- C) マイカ上のほうが真の移動度が大きい。このうち、C)については、当初期待されたように MIS 界面が原子スケールで平坦であることによる電界効果移動度の向上効果と考えられるが、B)のために総合的な電界効果移動度の向上には至っていない。B)が生じる理由としては、エピタキシャル成長を生じるだけの強い分子/基板間相互作用のために、ペンタセン結晶が歪んでいることによると考えることができる。そこで、GIXD から格子定数を求めたところ、 SiO_2 上で $a = 0.593 \text{ nm}$ のところ、マイカ上では 0.596 nm と ab 面内でわずかに一軸性の歪みが生じていることが明らかになった。ここから、図6のような分子パッキングの変化が生じていると考えられ、本来高い b 軸方向の移動度がさらに増している可能性が考えられる [H. Kojima et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1049 (2011)]. 従って、C)の移動度増加には、MIS 界面が平坦であることに加えて、一軸性の応力による特定方向へのキャリア移動度増加効果が加わっている可能性も考慮すべきである。

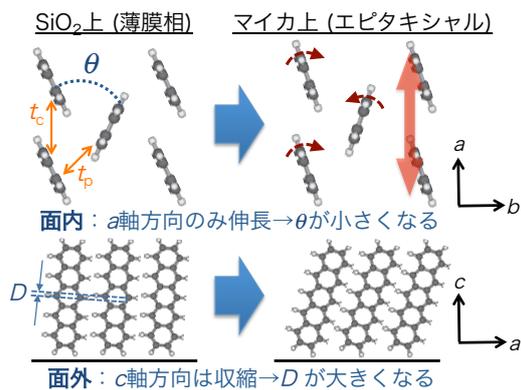


図6. SiO_2 上と表面処理マイカ上でのペンタセン薄膜相分子パッキングの違い(差を強調してある)。

以上の結果から、ゲート基板表面を原子スケールで平坦にすることによる移動度向上要因は見いだされたものの、真空蒸着によるエピタキシャル成長ではキャリア輸送にとってネガティブな効果も生じ、理想 MIS 界面とは言いがたいものになることが明らかに

なった。当初は、もう一つのアプローチとして、マイカを用いたゲート絶縁層／電極構造を形成した後に、ペンタセンやルブレンなどの単結晶を貼り付けて理想 MIS 界面を形成する計画であったが、研究室移転に伴う実験のブランク等のために、終了時点でこの実験には未着手である。MIS 界面が平坦であることの効果と、基板による応力の効果を分離するために、今後さらに研究を進める。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① A. Risteska, K. Myny, S. Steudel, M. Nakamura, and D. Knipp: Scaling limits of organic digital circuits, *Org. Electron.* **15** (2), 461-469 (2014). (査読あり)
DOI: 10.1016/j.orgel.2013.11.028
- ② 松原亮介, 中村峻介, 落合慧紀, 中村雅一: 有機多結晶膜における移動度制限要因の新規解析方法, 電子情報通信学会信学技報, Vol. 113, No. 243, OME2013-58, pp. 39-43 (2013). (査読なし)
- ③ 松原亮介, 坂井祐貴, 野村俊夫, 真島豊, 酒井正俊, 工藤一浩, 中村雅一: “ペンタセン多結晶膜の結晶学的階層構造とキャリア輸送バンドに対する絶縁膜表面の影響”, 電子情報通信学会信学技報, Vol. 112, No. 5, ED2012-5, pp. 19-23 (2012). (査読なし)

[学会発表] (計 18 件)

- ① 松原亮介, 中村雅一: “AFMポテンショメトリによる有機薄膜トランジスタの評価”, 平成 25 年度顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会オープン研究会, 2014 年 3 月 20 日, 茨城県つくば市. (招待講演)
- ② R. Matsubara, S. Ochiai, N. Ohashi, S. Nakamura, and M. Nakamura: "Analysis of mobility limiting factors in epitaxially grown pentacene polycrystalline films on atomically flat mica surface", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月 18 日, Kyoto, Japan.
- ③ R. Matsubara and M. Nakamura: “A New Analytical Method of Mobility Limiting Factors in Polycrystalline Organic Films: Influence of Epitaxial Growth of Pentacene Crystals Using Atomically Flat Substrates”, The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 2013 年 9 月 3 日, Changchun, China. (招待講演)
- ④ R. Matsubara, S. Ochiai, S. Nakamura, and M. Nakamura: “Crystal structures and carrier transport properties of pentacene polycrystalline films grown on atomically flat mica surfaces”, 9th International

Conference on Organic Electronics (ICOE 2013), 2013 年 6 月 19 日, Grenoble, France.

- ⑤ S. Ochiai, S. Nakamura, R. Matsubara, and M. Nakamura: “Preparation of organic thin film transistor with ideally flat semiconductor/insulator interface using cleaved mica surface”, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 2013 年 3 月 19 日, Fukuoka, Japan.
- ⑥ M. Nakamura: “Interface Gap States in Pentacene Thin-Film Transistors Measured by Gate-Field-Modulated Thermally-Stimulated-Current Method”, Workshop on the Nature of Gap States in Organic Devices, 2013 年 1 月 18 日, Chiba, Japan. (招待講演)
- ⑦ 落合慧紀, 松原亮介, 大橋昇, 中村雅一: “マイカ劈開面におけるペンタセン多結晶膜のエピタキシャル成長”, 第 9 回薄膜材料デバイス研究会, 2012 年 11 月 3 日, 奈良県奈良市. (スチューデントアワード受賞)

[図書] (計 2 件)

- ① R. Matsubara, N. Ohashi, S.-G. Li, and M. Nakamura, Springer, “PART II, Chapter 10, Mobility limiting factors in practical polycrystalline organic thin films” in “Electronic processes in organic electronics: Bridging electronic states and device properties”, (in press).
- ② 中村雅一, テクノシステム, “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”, 2013 年, pp. 190-191.

[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・特任教授

研究者番号: 80332568

(2) 研究分担者

松原 亮介 (MATSUBARA, Ryosuke)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任助教

研究者番号: 60611530