

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23684026

研究課題名(和文)有機トランジスタの界面構造

研究課題名(英文)Interface structure of organic transistors

研究代表者

若林 裕助(Wakabayashi, Yusuke)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：40334205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円、(間接経費) 3,630,000円

研究成果の概要(和文)：今日の電子デバイスのほとんどはシリコンを基礎とした技術に依存している。しかし、これを炭素ベースに置き換える事で、ある種の用途には大きなメリットが生まれ得ることが認識されるようになってきた。そこで本研究では、有機半導体によるデバイスの高度化を目指し、デバイスの機能発現に直接関連する界面部分の構造を観測した。測定には非破壊で高分解能な測定が可能な放射光表面X線回折法を用いた。その結果、有機半導体テトラセンの表面近傍での構造を高い分解で観測することに成功した他、イオン液体が形成する電気二重層の構造を、印加電圧による変化も含めて観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Current technology to fabricate electronic devices is based on Si. However, recent study revealed that organic semiconductors can be utilized for making devices with totally different characteristics, such as lightweight, flexible devices. In this study, we performed structural study of interfaces to improve organic devices. High resolution, non-destructive measurements of interfaces were realized by using surface synchrotron X-ray diffraction technique. We clarified two interface structures; one is the surface structure of organic semiconductor tetracene, and the other is the electric double layer structure made of ionic liquid. The latter includes applied electric voltage dependence of the structure. Layered arrangement of the anions/cations was observed, and the ionic arrangement was controlled by the applied voltage.

研究分野：固体物理

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：表面・界面物性 物性実験 固液界面 放射光 有機デバイス イオン液体

1. 研究開始当初の背景

今日の電子デバイスのほとんどはシリコンを基礎とした技術に依存している。しかし、これを炭素ベースに置き換える事で、ある種の用途には大きなメリットが生まれ得ることが認識されるようになってきた。有機半導体を基礎に電子デバイスを作製する事で安価、軽量、柔軟性を持った透明なデバイスを作製できる、あるいは印刷によってデバイスが作製できる特性を生かして、電子デバイスの多品種少量生産が可能となると期待されている。そのために近年、有機半導体デバイスの研究が盛んになっており、現在では半導体素材の性能としてはアモルファスシリコンを上回る易動度の有機半導体素材まで開発されている。

有機伝導体の分野では、結晶構造を 0.1 Å以下の精度で調べる事によって分子軌道の重なりや分子の価数を知る事ができ、これによって物性を微視的に理解する事が可能となっている。有機トランジスタでこれに対応する情報を得るためには、キャリア蓄積が起こり実際に電気が流れる領域の構造や、電極と有機半導体の界面の構造を調べる事が必要となる。キャリア蓄積が起こるのは半導体とゲート絶縁体の界面であるため、最終的には有機半導体/絶縁体界面や、有機半導体/金属界面の構造を知る事が必要となる。有機物は一般的に使われている無機半導体素材と比べて圧倒的に柔らかいため、様々な要因で大きな変形が生じると期待でき、どのような構造になっているかを実験的に調べる事が不可欠である。

一方、実験手法として界面の構造を観測することが出来る手法は極めて限定される。表面付近の構造はしばしば走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)で観測されるが、観測できるのは最表面の情報に限定され、深さ方向の情報が完全に欠落している。そのような状況で、本研究代表者らは 2010年に有機半導体の表面近傍における電子密度の深さ依存性を実験的に観測する事に初めて成功した[1]。この手法は表面 X線回折法の測定結果にホログラフィの考えを取り入れた解析法を適用するものであり[2]、世界でもまだ 3 グループ程度しか実績がなく、有機物に対して実績を持つのは我々のみという新しい手法である。この手法によって 0.1 Å精度で表面近傍の構造情報を得る事がはじめて可能となった。

2. 研究の目的

有機半導体の表面近傍の構造を観測することに成功した表面 X線回折法を用いることで、(1)別の種類の有機半導体の表面構造を観測し、表面近傍の構造になんらかの傾向を見出すこと、及び(2)有機半導体を利用したデバイスを作製する際に形成する界面の原子

スケール構造解析を行う、の 2 つの目標を立て、研究を行った。

3. 研究の方法

主に注目したのは、(a)有機半導体ルブレンと電極材によく用いられる金、及び典型的な金属酸化物である SrTiO₃の界面構造、(b)有機半導体テトラセンの表面構造、(c)ゲート絶縁層として急速に注目を集めたイオン液体の形成する電気二重層構造の 3 つである。有機半導体試料は東大新領域の竹谷純一教授より提供を受けた。

表面 X線回折実験には放射光施設 SPring-8BL13XU, BL15XU 及び KEK PF BL-3A, 4C を利用した。

4. 研究成果

(a) ルブレン/金、及びルブレン/SrTiO₃の界面構造

ルブレン結晶は physical vapor transport 法で作成し、得られた結晶を金(111)面、あるいは SrTiO₃(001)面に物理吸着させることで試料を用意した。基板とルブレン結晶が原子レベルできちんと界面を形成していれば、その界面からの散乱 X線は干渉を起こし、ルブレン表面からの X線回折強度と、金あるいは SrTiO₃表面からの回折強度の和とは異なる強度分布になるべきである。しかしながら、実験の結果、明瞭な干渉効果は観察されず、普通に作成したルブレン/金、ルブレン/SrTiO₃界面は原子レベルで見ると大きな乱れを含むことが判明した。物理吸着の利用は有機トランジスタ作成で広く行われている作成手順であり、通常有機トラン

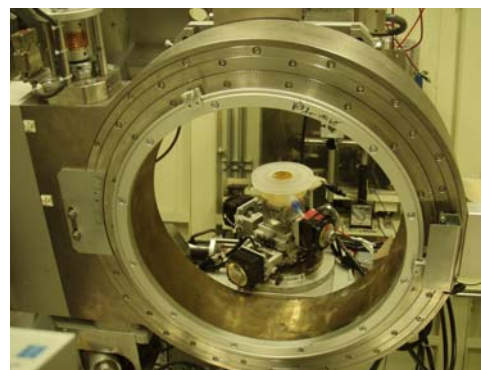
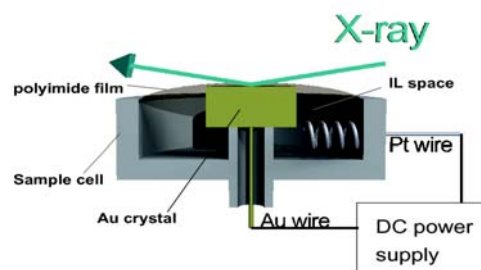


図 1 : 液体試料セル

ジスタ作成手順に則った界面作成法で得た界面がこのような構造であるという事がわかった。

(b) テトラセンの表面構造

有機半導体の表面構造緩和は、過去にルブレンについてのみ解明されている[1]。ルブレンでは表面に至るまで結晶内部とほとんど構造が変わらず、やや熱振動が大きくなる程度の違いであった。分子のみを比較するとルブレンとはほぼ同じ電子的性質を持つテトラセンは、ルブレンとは大きく異なる結晶構造を持つ。そのテトラセンの表面構造を調べた結果、表面第一層の分子のみ、結晶構造とは大きく異なる配置をしている事を見出した。さらにこの大きな表面構造緩和を基にバンド計算を行い、表面で生じる構造変化が導電性に大きな影響を与えうることを解明した。この結果に関しては 2013 年度末の段階で学会や国際会議などでの報告をしており(学会発表の④など)、論文は近く投稿予定である。

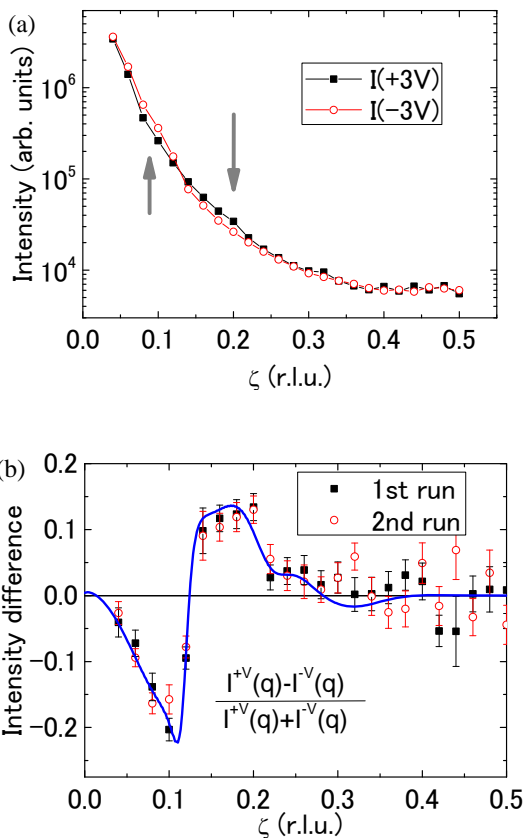


図2：(a)金電極の電圧±3Vに対するX線反射率。灰色の矢印のあたりに電圧依存性が見られる。(b)反射強度の変化率。2回の測定を行い、再現性や試料の放射線損傷の度合いを確認した。実線はフィッティングの結果。

(c) イオン液体の形成する電気二重層構造

常温で熔融した塩であるイオン液体は、ここ10年ほどの間に安定な物質が多く開発されたことで応用が広がっている。殊にここ数年、電気二重層を形成することで固体に強い電場を印加するという応用が注目されている。イオン液体の形成する電気二重層では非常に強い電場を固体表面に印加でき、それによって固体の物性を大きく変えることができる。劇的な例がKTaO₃であり、この広く知られた光学結晶に強い電場を印加することで、超伝導が生じることが報告されている[3]。この手法を用いて、有機半導体デバイスの動作電圧を一桁引き下げることができることも報告されている[4]。このように大きな物性変化を引き起こすイオン液体の電気二重層であるが、その構造は実験的にあまりきちんと解明されていなかった。そこで本研究では表面X線回折の手法を用いてイオン液体の電気二重層の構造を観測した。

実験のセットアップは図1に示したとおりである。金111表面を電極とし、白金線と共にイオン液体に浸した。液体試料を傾けて保持できるように、また電気二重層を形成するための電圧を印加できるように試料セルを設計した。このようにして作製した液体試料セルを用いて表面X線散乱実験を行った。

白金電極に対して金を±3Vに電圧を変え、それに伴う散乱X線強度変化を観測した。その結果が図2(a)である。この強度変化(図2(b))を再現する液体の構造モデルを作製した。得られた界面付近の液体構造モデルを図3に示した。界面付近でイオン液体を構成する陽イオンと陰イオンは層状構造を形成しており、その層が電圧反転に伴い入れ替わっている事がわかる。この結果は理論的に予想されていた層状構造と類似しており、従来のイオン液体に対する理解を補強する結果である。

この電気二重層構造が形成するのにはある程度の時間を要する。それを直接観測するため、時間分解測定を進めている。その結果の一部については日本物理学会や国際会議(学会発表⑧)などで既に発表している。

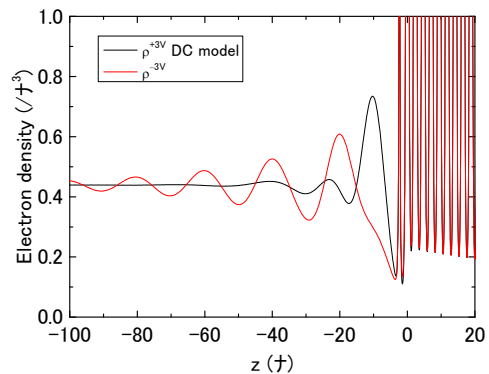


図3：図2のフィッティングで得られた界面付近の電子密度分布

- [1] Y.Wakabayashi, J.Takeya and T.Kimura, Phys. Rev. Lett. **104**, 066103 (2010).
 [2] Y.Yacoby et al., Nature Materials **1** 99-101, (2002).
 [3] K Ueno et al., Nature Nanotechnology **6**, 408 (2011).
 [4] T.Uemura, et al., Appl. Phys. Lett., **95**, 103301 (2009).

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 5 件)

- ① Y. Ishiguro, K. Kimura, S. Nakatsuji, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron T. Kimura, and Y. Wakabayashi, Dynamical spin-orbital correlation in the frustrated magnet $Ba_3CuSb_2O_9$, *Nature Commun.* **4** 2022-1-6 doi: 10.1038/ncomms3022 (2013).
 ② R. Yamamoto, H. Morisaki, O. Sakata, H. Shimotani, H.-T. Yuan, Y. Iwasa, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, External electric field dependence of the structure of the electric double layer at an ionic liquid/Au interface, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 053122 (2012).

[学会発表] (計 32 件)

- ① (招待講演)若林裕助, 界面における特異な物性の放射光 CTR 散乱ホログラフィによる微視的研究, 日本表面科学会 第 72 回表面科学研究会 特定原子周りの構造の三次元可視化~原子分解能ホログラフィーの可能性を探る~ (東京理科大学) (2012).
 ② (招待講演)Y.Wakabayashi, Interfacial structure of functional metal oxides, 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6, Mielparque Yokohama)(2012).
 ③ (招待講演)若林裕助, $Ba_3CuSb_2O_9$ の軌道短距離秩序, 基研研究会「量子スピン系の物理」(京都大学)(2012).
 ④ H.Morisaki, K.Miwa, J.Takeya, T.Kimura, and Y.Wakabayashi, Surface structure analysis of the organic semiconductor tetracene single crystals, International workshop on 3D atomic imaging at nano-scale active sites in materials, Kashiwa, Japan (2012).
 ⑤ (招待講演)若林裕助, 分子性界面の電子状態, 日本物理学会第 68 回年次大会 領

域 7 シンポジウム (広島大学)(2013).

- ⑥ (招待講演)Y.Wakabayashi, Interfacial Structure Analyses of Metal Oxide Heterostructures, 第 74 回応用物理学会 秋季学術講演会 企画シンポジウム International Symposium on the Ultra-functionalities of Oxide Heterostructures and Nanocomposites (同志社)(2013).
 ⑦ (依頼講演)若林裕助, 有機トランジスタの伝導層における分子構造の観測, 2013 年真空・表面科学合同講演会 (つくば国際会議場)(2013).
 ⑧ W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita, Y.F. Yano, O. Sakata and Y. Wakabayashi, Formation of an ionic liquid - gold interface studied by time-resolved X-ray reflectivity, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, Tsukuba, Japan (2013).
 ⑨ (依頼講演)若林裕助, 有機デバイスの高度化を目指した深さ分解構造解析, SPRUC 拡大研究会・SPring-8 利用ワークショップ (SPring-8) (2014).
 ⑩ (依頼講演)若林裕助, 表面近傍の電気伝導の微視的理解を目指した表面構造解析, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム「利用研究セミナー」講演 (イーグレ姫路) (2014).

[図書] (計 1 件)

- ① Y. Wakabayashi, Chapter "Pico-Scale Electron Density Analysis of Organic Crystals" in "Fundamentals of picoscience", Edited by K. Sattler (2013) CRC press, pp.391-410.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若林 裕助 (WAKABAYASHI Yusuke)

大阪大学大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 40334205