

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686005

研究課題名(和文) 分子揺らぎの寄与する有機半導体キャリア伝導機構解明と高移動度トランジスタの開発

研究課題名(英文) Effect of Molecular Fluctuation on Charge Transport Mechanism and Development of High-Mobility Organic Transistors

研究代表者

植村 隆文 (Uemura, Takafumi)

東京大学・新領域創成科学研究科・特任講師

研究者番号：30448097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,600,000円、(間接経費) 6,480,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機トランジスタにおける電荷輸送機構における分子揺らぎの影響を調べるため、種々の材料、圧力印加下のHall効果測定を実施した。結果、n型材料を含む種々の材料においてHall効果測定に基づく伝導機構の議論が可能となった。圧力印可の実験では、分子間の重なり積分値を増大と、分子揺らぎの抑制によって、電荷伝導機構がバンド伝導に近づくという結果も得られた。更に、本研究で得られた結晶中での分子揺らぎが小さい分子骨格を選択するという設計指針の元、新しい材料が合成され、実際に $16\text{cm}^2/\text{Vs}$ もの高移動度を示す材料が得られ、本研究によって得られた知見が非常に有用である事が実際に証明された。

研究成果の概要(英文)：In this study, the influence of molecular fluctuation on the transport mechanism of organic transistors have been investigated. Hall effect measurements on n-type and various materials have been successfully measured. And Hall effect measurements under high pressure has been performed. Under high pressure, electronic overlap between adjacent molecules are increased and molecular fluctuation are suppressed, as a result, the mechanism of charge transport closed to clear band transport. As for the development of high-mobility organic transistors, high-mobility material as high as $16\text{cm}^2/\text{Vs}$ has been developed thorough good collaborating research. The materials are designed based on the concept which comes out from this study. This result demonstrate the usefulness of the concept developed by this study. And finally, world's fastest switching organic transistors have been successfully developed in this study.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：有機・分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

製造工程が容易・安価で低環境負荷であり、高い機械的柔軟性を有するなどユニークな特徴を持つ有機材料を、電界効果トランジスタ (FET) 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。有機材料における電子的な機能発現の根源は π 共役電子系での優れた電子伝導性であって、超高純度な有機単結晶のバルク中では、数十 K の低温において $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及ぶ高いキャリア移動度が得られる。このような高い移動度は、分子結晶中においてキャリアがコヒーレントな電子状態、すなわち無機材料と同様のバンド伝導が実現しうることを意味し、有機半導体の可能性の高さを示す事実である。しかし、その移動度は温度上昇に伴って急激に減少し、室温では数 cm^2/Vs に留まる。この急激な移動度低下に関する理解は近年になってようやく進み、有機材料を特徴付ける機械的柔軟性の高さの根源となる、結晶中における「分子揺らぎ (Molecular Fluctuation)」がキャリアのコヒーレンスを乱すため、という理論的説明がなされている。この有機結晶中の分子の時間的・空間的な分子揺らぎは、隣接分子間の π 電子の重なり大きさに直接寄与するため、電子格子相互作用の範疇では理解できない程の影響を持ち、有機半導体のキャリア伝導を考える上で不可欠な概念である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者らが構築してきた、分子揺らぎに起因するキャリアのコヒーレンスが失われつつある電子状態を精密に捉えることのできる Hall 効果測定手法を進展させ、種々の有機材料において Hall 効果測定を行い、分子揺らぎの影響と分子構造の相関を体系的に理解する事を目的としている。これにより、有機トランジスタの更なる高移動度化のための望ましい分子構造を体系的に理解し、その理解に基づいて素子を開発することで高性能トランジスタを実現し、有機エレクトロニクス産業の成長を加速する。それと同時に、分子性固体中のキャリア輸送に寄与する分子揺らぎの影響という有機半導体特有の新たな学問領域を開拓する事が目的である。

3. 研究の方法

(1) 圧力印可下における Hall 効果測定

分子の揺らぎの寄与の大きなペンタセントランジスタにおいて、圧力印可下において Hall 効果測定を行った。圧力の印加は結晶中の分子の揺らぎを抑制し、且つ隣接分子間の重なり積分を増加させるため、伝導機構の制御が可能になることが期待される。測定によって、予測される振る舞いが確認できれば、これまでの予測を裏付ける結果となる上、本手法は有機半導体における物性探索手法として、今後新たな展開が期待できる。

(2) SPring8 における精密結晶構造解析

様々な分子における結晶中での分子揺らぎの大きさを定量的に決定するため、大型放射光施設 SPring8 にて、様々な有機単結晶の詳細な結晶構造解析を行った。回折パターンから得られる異方性温度因子を元に剛体振動解析 (TLS 法) を行い、分子の並進、回転など、結晶中の分子の運動 (揺らぎ) の大きさを定量的に得ることを試みた。

(3) 分子揺らぎ抑制を設計指針とした高移動度有機半導体材料の開発

本研究を遂行する中で、結晶中における分子揺らぎが小さくなり、且つ隣接分子間の重なり積分が大きくなるような分子設計が望ましいという結論を得た。得られた分子設計指針を元に、合成研究者 (現東京大学・岡本准教授) との共同研究を通して新規 π 電子系有機半導体材料の開発を行った。

(4) 高移動度材料を活用した高速動作有機トランジスタの開発

高移動度材料の実応用を目指して、高速動作が可能な有機トランジスタの開発を行った。特に、高速動作を目的とした、数ミクロン程度のチャンネル長を有するトランジスタにおける、接触抵抗の問題を解決する方法として新しいデバイス構造を適用してデバイスの作製を試みた。

4. 研究成果

(1) 圧力印可下における Hall 効果測定

図 1 に、圧力印可下における Hall 効果測定を行った結果を示した。縦軸には、Hall 効果測定結果から求めた、キャリアのコヒーレンス性を示す「 α 」の値をプロットした。

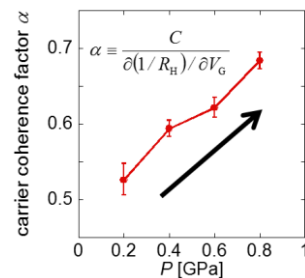


図 1 キャリアコヒーレンスの圧力依存性

図 1 に示したように、圧力の増加に伴い、キャリアのコヒーレンスが回復する傾向が確認された。図 2 には、圧力下印加状態 (1.1 GPa) での温度依存性の測定結果を示した。

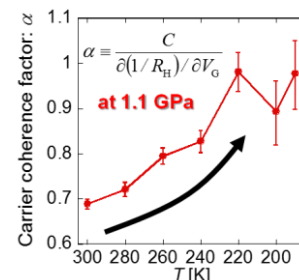


図 2 α の圧力下温度依存性

図2に示したように、圧力に加え、温度の低下と共に α が 1 に近づく現象が確認された。常圧、常温においては、ペンタセントランジスタの α は 0.5 である。DNTT や、Alkyl-DNTT など、高移動度材料ではこの値は 1 になるが、一方でペンタセンでは、結晶中における分子の揺らぎが重なり積分に与える影響が大きく、そのためにキャリアのコヒーレンスが乱され、 $\alpha=0.5$ となる。今回の結果、圧力印可によって α の値が高移動度材料に近づいたことは、圧力印可によって分子間距離が縮まった事 (X 線構造解析では 1 GPa の圧力印加によって a 軸方向の格子定数が 4%減少することが明らかになった)、それにより、重なり積分が増加し、且つ分子の揺らぎが抑制されたことによって、キャリアのコヒーレンスが回復したと考えられる。最終的に、圧力の印加に加えて、温度を 220 K 付近にまで冷却して分子の揺らぎを抑制することにより、高移動度材料と同様のバンド伝導 ($\alpha=1$) を示すようになった。圧力の印加によってキャリア伝導機構の制御に成功したことで、本手法は今後の有機半導体物性研究の新たな手法として展開が期待される。

(2) SPring8 における精密結晶構造解析

SPring8 における実験では、ルブレン単結晶、テトラセン単結晶、ペンタセン単結晶 (図3参照) の結晶構造解析を 280K, 248K, 215K, 183K, 150K, 100K の温度 6 点で測定した。

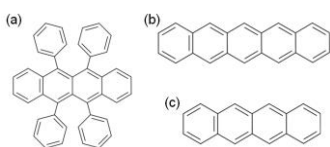


図3 結晶構造解析を行った分子構造

得られた結果に対し、TLS (translation/libration/screw) 解析を行うことによって、結晶内での分子の揺らぎの大きさを定量的に評価することに成功した。

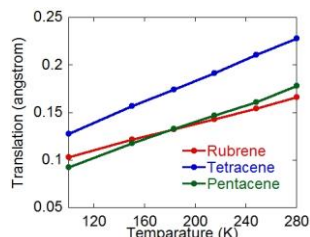


図4 長軸方向並進運動の温度依存性

図4には、それぞれの分子における長軸方向並進運動の温度依存性を示した。ルブレン、テトラセン、ペンタセンの全ての結晶において、分子運動の大きさが温度低下に伴って単調に減少しているという結果が得られた。ルブレンとテトラセンの結果を比較した場合、ルブレンの並進運動の大きさが小さいことが明らかとなった。これは、ルブレンは中心のテトラセン骨格の両側に立体的に飛び出すフェニル基を有しており、それ自身が結晶中の分子の揺らぎを抑える構造をしていることがこの結果から推測さ

れる。また、ルブレンとペンタセンの結果を比較した場合、室温における分子運動の大きさはペンタセン分子の方が大きく、また、ペンタセン分子における温度低下に伴う分子運動の低下が顕著であるという結果が得られた。Hall 効果測定においては、ルブレン単結晶では室温においてもコヒーレントな電子状態が観測されるため、この程度の分子運動があっても十分にキャリアが数分子に広がっており、一方でペンタセンでは分子運動が大きく、キャリアのコヒーレンスが乱されているという我々の予測と一致する結果が得られている。ペンタセン分子では、温度低下に伴う分子運動の低下が顕著であるため、Hall 効果測定における温度低下に伴うコヒーレンスの回復が見られるという結果とも一致している。しかしながら、長軸方向の並進運動のみがペンタセンの方が大きく、その他の並進、回転に関してはルブレンの方が大きいという結果となった。この結果から、分子の揺らぎの大きさのみではキャリアのコヒーレンスの乱れを説明する事は不十分ではないかとの懸念が生じてきている。より現実的には、分子上の HOMO 軌道は、分子ごとに特有のトポロジーを有しており、同じ揺らぎの大きさでも、HOMO 軌道の重なり (重なり積分; t) に及ぼす影響 (Δt) の値は分子ごとに異なる。すなわち、平衡位置における t に対し、 Δt が及ぼす影響、「 $\Delta t/t$ 」がキャリアコヒーレンスを決定するパラメータであると考えの方が、より現実的に即した議論が可能になると考えられる。

(3) 分子揺らぎ抑制を設計指針とした高移動度有機半導体材料の開発

結晶中における分子揺らぎを小さく、そして隣接分子間の重なり積分が大きくなるという分子設計指針を元に、中心の π 電子系骨格の最適化を行った。結晶中における分子の動きを抑制するため、例えばペンタセンのような直線的な骨格ではなく、屈曲した π 電子系材料を中心に材料探索を行った。屈曲した π 電子系材料では、結晶中において分子の揺らぎ運動を抑制する効果が期待できる。岡本准教授との共同研究を通して種々の材料の合成し、それと並行して実際のトランジスタ作製、評価を進めた。その結果、移動度 $16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示す新規材料の開発に成功した。作製した分子系は分子揺らぎを抑制した効果により、耐熱性においても非常に優れた性能を示した。

(4) 高移動度材料を活用した高速動作有機トランジスタの開発

得られた種々の高移動度材料の実応用を目指し、高性能有機トランジスタの開発を行った。特に、移動度が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越える材料が得られてきたことによって、高速動作が可能なトランジスタ回路への応用が期待さ

れるようになってきた。具体的には、13.56 MHz の通信周波数を用いる RFID タグへの応用を念頭に、トランジスタデバイスの開発を行った。

要求される高周波動作を実現するためには、チャンネル長(L)の短いデバイスにおいて高い移動度を実現する必要があるが、実際には L が短いほど接触抵抗の影響が大きくなり、実効的な移動度が低下することが課題となっている。そこで接触抵抗を低減するためのスプリットゲート構造(図5)を有した素子を作製し、低電圧で高速駆動する有機トランジスタの作製を行った。

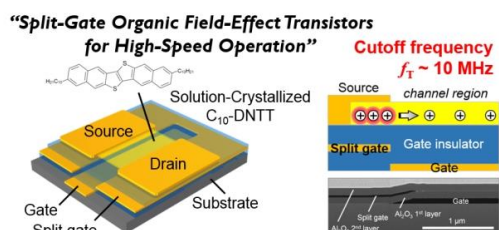


図5 スプリットゲートトランジスタ

スプリットゲートトランジスタでは、チャンネル領域を制御するための Gate 電極とは別に、Source, Drain 電極の直下に Split Gate と呼ばれる電極を用意する。この Split Gate 電極に、DC 電圧をあらかじめ印加しておくことによって、金属・有機半導体界面に起因する接触抵抗を低減させることができる。また、同時に、動作周波数を制限する Source, Drain 電極と Gate 電極の重なり領域を減少させることが出来るため、非常に高速の動作が可能である。実際に、真空蒸着を用いた有機半導体薄膜において 20 MHz、溶液から作成した塗布膜においても 10 MHz の動作周波数を確認した。これらの動作周波数は大気中で安定に動作する有機トランジスタとして、世界成功の動作周波数を示すものである。結果として、13.56 MHz の通信周波数を用いる RFID タグへの応用がより現実性のある対象になってきたと考えられる。

(5) その他

本研究では、計画当初の目標通り、様々な有機半導体材料における Hall 効果測定を行ってきた。

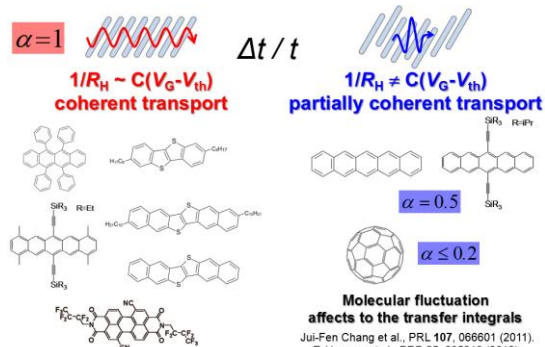


図6 種々の材料における Hall 効果測定
その結果、各材料における伝導機構の詳細を明らかにすると共に、その分子骨格との相

関を明らかにするための分類表(図6)を充実させることができた。例えば、n型有機半導体の Hall 効果測定にも成功し、そのキャリア輸送がバンド伝導的であることが明確になった。p型、n型の両方のキャリア伝導性が得られることは有機半導体の大きな特徴であるが、これまで観測されていた p型に加え、n型の有機トランジスタにて高移動度を実現するバンド伝導可能であることを示せたことは、非常に重要な知見であり、有機半導体デバイスの更なる発展を加速する契機となる事が期待される。

その他、本研究では理論・実験研究グループとの共同研究も積極的に推進してきた。有機材料における伝導現象においては、理論・実験、両方からのアプローチが非常に重要であることを再認識することができた。分光実験研究を得意とする京大・松本研究室、東大・岡本研究室、そして、計算科学からのアプローチとして筑波大・石井、小林研究室、NEC 広瀬博士、表面科学からの知見として阪大・福井研究室との共同研究は非常に有意義な物となった。この場を借りて御礼申し上げたい。

また、本課題の最終年度には、日本物理学会において「有機半導体におけるスピン自由度と電荷ダイナミクス」という主題にてシンポジウムを企画した。本研究の主眼であった電荷輸送において分子揺らぎを考慮することが重要であるということ有機半導体研究者コミュニティに広く理解して頂けただけでなく、有機半導体の更にその先の展開についての議論に関しても活発に行う事ができ、非常に有用な企画であったと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 33 件) 以下 10 件抜粋・全て査読有り

- High-Performance Solution-Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase, C. Mitsui, *T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and *J. Takeya, *Adv. Mater.* (2014). accepted
- High-Mobility Organic Transistors with Wet-Etch-Patterned Top Electrodes: A Novel Patterning Method for Fine-Pitch Integration of Organic Devices, K. Nakayama, *M. Uno, T. Uemura, N. Namba, Y. Kanaoka, T. Kato, M. Katayama, C. Mitsui, T. Okamoto, and *J. Takeya, *Advanced Material Interfaces* (2014). accepted
- Ultrafast Exciton Dynamics in Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene Thin Films, Y. Ishino, K. Miyata, T. Sugimoto, *K. Watanabe, Y. Matsumoto, T. Uemura, and J. Takeya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7501-7512 (2014).

4. Split-Gate Organic Field-Effect Transistors for High-Speed Operation, *T. Uemura, T. Matsumoto, K. Miyake, M. Uno, S. Ohnishi, T. Kato, M. Katayama, S. Shinamura, M. Hamada, M.-J. Kang, K. Takimiya, C. Mitsui, T. Okamoto, and *J. Takeya, *Adv. Mater.* **26**, 2983-2988 (2014).
5. V-Shaped Organic Semiconductors Having Solution-Processability, High-Mobility, and High Thermal Durability, *T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Matsushita, T. Uemura, and *J. Takeya, *Adv. Mater.* **25**, 6392-6397 (2013).
6. Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]chalcogenophenes: Comprehensive Investigation of the Effect of the Chalcogen Atoms in the Phenacene-Type π -Electronic Cores, C. Mitsui, *T. Okamoto, H. Matsui, M. Yamagishi, T. Matsushita, J. Soeda, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and *J. Takeya, *Chem. Mater.* **25**, 3952-3956 (2013).
7. Relaxation Dynamics of Photoexcited Excitons in Rubrene Single Crystals Using Femtosecond Absorption Spectroscopy, S. Tao, N. Ohtani, R. Uchida, T. Miyamoto, Y. Matsui, H. Yada, H. Uemura, H. Matsuzaki, T. Uemura, J. Takeya, and *H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 097403-1-5 (2012).
8. Temperature Dependence of the Hall Effect in Pentacene Field-Effect Transistors: Possibility of Charge Decoherence Induced by Molecular Fluctuations, *T. Uemura, M. Yamagishi, J. Soeda, Y. Takatsuki, Y. Okada, Y. Nakazawa, and *J. Takeya, *Phys. Rev. B* **85**, 035313-1-6 (2012).
9. Charge Transport and Hall Effect in Rubrene Single-Crystal Transistors under High Pressure, Y. Okada, K. Sakai, T. Uemura, Y. Nakazawa, and *J. Takeya, *Phys. Rev. B* **84**, 245308-1-5 (2011). [PRB Editor's Suggestion]
10. Hall-Effect Measurements Probing the Degree of Charge-Carrier Delocalization in Solution-Processed Crystalline Molecular Semiconductors, J-F. Chang, T. Sakanoue, Y. Olivier, T. Uemura, M-B. Dufourg-Madec, S. G. Yeates, J. Cornil, J. Takeya, A. Troisi, and *H. Sirringhaus, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 066601-1-4 (2011).

[学会発表] (計 18 件 (筆頭のみ))

筆頭発表: 招待・依頼講演 8 件、国際学会 4 件、国内学会 6 件、以下 4 件抜粋

- 1 「高性能有機トランジスタの新たな可能性と imec 最新研究動向」プリンテッド・エレクトロニクス研究会, 大阪大学 2014 年 5 月 14 日 (依頼講演)・植村隆文
- 2 日本物理学会・領域 7 シンポジウム (企画提案)「有機半導体におけるスピン自由度と電荷ダイナミクス」-はじめに-, 日本

物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学 2013 年 9 月 27 日・植村隆文

3. Hall Effect and Charge Carrier Coherence in High-Mobility OFETs
T. Uemura and J. Takeya

MRS Spring Meeting 2013, Apr. 1-5, 2013, San Francisco, USA. (Invited)

4. Progresses in Organic Single-Crystal Transistors: Development of Solution Processes and Studies on the Charge Transport Mechanisms
T. Uemura and J. Takeya

SPIE Optics+Photonics, Aug. 21-25, 2011, San Diego, USA. (Invited)

[図書] (計 1 件)

有機デバイスのための塗布技術 (CMC 出版) 監修 竹谷純一, 2012 年 4 月発行, 第 4 章 4. 高性能有機 FET におけるキャリアの伝導機構 p. 126-140 (分担執筆)

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)、以下 3 件抜粋

1. 名称: 有機薄膜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: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-185621 号

出願年月日: 平成 24 年 8 月 24 日

国内外の別: 国内

2. 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: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2012/068972

出願年月日: 平成 24 年 7 月 26 日

国内外の別: 国際

3. 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: 国立大学法人大阪大学, 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: 平成 24 年 7 月 18 日

国内外の別: 国際

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村隆文 (Uemura, Takafumi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任講師

研究者番号: 30448097