

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760001

研究課題名（和文） 溶液中における有機半導体結晶の電場応答配向制御と FET 素子作製への応用

研究課題名（英文） Electric-field-induced orientation control of organic semiconductor in a liquid for FET fabrication

研究代表者

松川 健 (MATSUKAWA TAKESHI)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツ光源研究チーム・特別研究員

研究者番号：60580876

研究成果の概要（和文）：

非極性溶媒中で分散したルブレン結晶の電場応答配向を観測した。AC 電場印加時、ルブレン結晶は結晶サイズに依存した閾値電圧以上で応答した。SiO<sub>2</sub>/Si 基盤上で、最大の双極子モーメントを有する結晶の長軸 (*b* 軸) は、数十秒で電場印加方向に対して平行に回転した。液中で配向した結晶の FET は、*b* 軸方向で 0.03～0.07 cm<sup>2</sup>/Vs であり、ばらつきの少ないキャリア移動度を示した。この配向制御技術は、大面積基板上での単結晶 FET 素子作製への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：

The electric field-induced orientation of rubrene single crystals was observed in a nonpolar solvent. Rubrene single microcrystals responded to an AC electric field beyond a crystal-size dependent threshold. The maximum dipole moment induced in the longitudinal axis (*b*-axis) of rubrene single crystals on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate was aligned almost parallel to the direction of the applied electric field. Field-effect transistors with these orientated crystals exhibited low variability of the carrier mobility of 0.03～0.07 cm<sup>2</sup>/Vs. The orientation technique is expected to be applied to the fabrication of large-area single-crystal FETs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：電子電気材料・有機半導体結晶・外場応答・結晶配向制御・半導体物性・結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

半導体層に有機材料を用いた有機電界効果トランジスタ（以下 OFET）は、薄く・軽い・曲がると言った特徴を生かし、フレキシブルデバイス開発の鍵として期待されてい

る。有機材料は単結晶状態が最もキャリア移動度が高く、多種の有機半導体材料の結晶成長は重要な技術となっている。多環芳香族化合物であるルブレンは、気相からの結晶成長により単結晶を作製し、最大キャリア移動度 43 cm<sup>2</sup>/Vs を達成している [M. Yamagishi, et

al., Appl. Phys. Lett., 90, 182117, (2007)]. 爆発的な産業展開を実現するためには、OFET 作製の低工程化により、汎用デバイスとして普及させる必要がある。気相プロセスでは、基板上に表面エネルギーの高低を付けて特定の領域に結晶成長[A. L. Briseno, *et al.*, Nature, 444, 913, (2006)], また溶液プロセスでは対象材料を溶媒に溶解させることにより、親水性 (または疎水性) 表面上にインクジェット法などを用いて溶液を滴下することで結晶成長することが可能であり[T. Minari, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 92, 173301, (2008)], 結晶の位置制御を達成している。しかしながら、ルブレンは、結晶方位に依存して ( $b$  軸が最も高い移動度) キャリア移動度異方性があるため[V. C. Sundar, *et al.*, Nature, 303, (2004) 1644], 大面積に配置された多数の結晶を任意の方向にそろえる結晶の配向制御が課題として残っている。そのため、有機結晶の配向制御を組み込んだ OFET 作製技術の開発は必須項目であると考えられる。

## 2. 研究の目的

溶液系において電場を印加することで物質の双極子モーメントを利用して、結晶配向異方性を誘起する試みがこれまでに数多く報告されている。一般的に有機半導体として用いられているルブレンは無極性物質であるため永久双極子は持たないが、電場印加時ではそれに誘起される双極子 (誘起双極子) が生じると考えられる。申請者はこの有機微結晶の配向技術に着目し、本研究では、これまで行ってきた溶液中での結晶成長を基盤として、有機結晶配向制御と結晶成長を両立させた技術開発を試みることにした。本研究の目的は、世界に先駆けて、有機結晶の配向制御を可能とする OFET 作製技術開発の構築にある。

## 3. 研究の方法

### (1) 有機半導体結晶の気相及び溶液成長

ルブレ結晶の気相成長は、温度制御されたチューブ内に有機半導体材料を入れ、高温部で材料を昇華させ、不活性ガスで低温部に移動させて再結晶させた。成長期間は約 2 日である。

ルブレ結晶の溶液成長は、非極性溶媒である  $p$ -キシレンを溶媒とした再結晶法により得た。溶解度測定から求めた濃度の溶液を調整後容器に封入し、温度制御機能付き恒温水槽内に設置した。溶液温度を高温から飽和点以下にすることにより、容器内に結晶を析出させた。育成期間は約 1 カ月である。

### (2) 電場応答配向制御

図 1 に本研究で構築した結晶配向制御系を示す。室温下におけるルブレの非極性溶媒 ( $p$ -キシレン) 飽和溶液を作製し 1 cm の石英セルに注入する。その中にルブレ結晶を分散させる。石英セルの両端に ITO 基盤 (厚み: 1.1 mm) を設置し、その電場印加距離を 7.8 mm 間に DC または AC 電圧を印加した。ルブレ結晶の挙動はレーザー顕微鏡により追跡した。

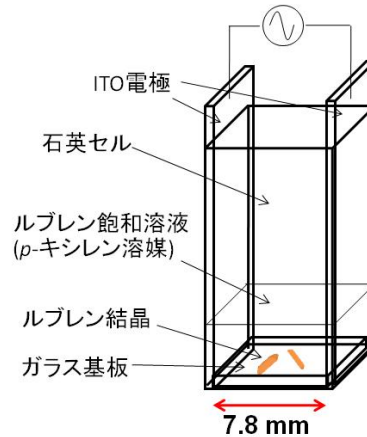


図 1 結晶配向制御系

### (3) FET 特性評価

図 1 において、ガラス基板を  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板に置き換えてルブレ結晶の電場配向を行った。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基盤上のルブレ結晶に金を蒸着して、これを電極とした。このトップコンタクト型 FET 素子 (図 2) の電気特性を評価してキャリア移動度を算出した。

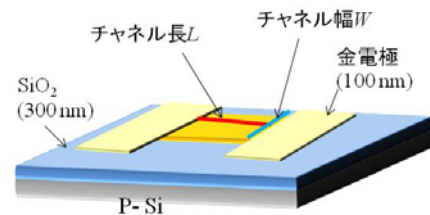


図 2 トップコンタクト型 FET

## 4. 研究成果

### (1) 気相成長法によるルブレ結晶作製

はじめにルブレ結晶の電場応答評価を早急に行うため、育成期間が短い気相法によってマイクロメートルサイズのルブレ結晶を作製した。図 3 に  $[100]$  方向から見たルブレ単結晶写真を示す。全体的に棒状の結晶を選別して、結晶表面を原子間力顕微鏡 (以下 AFM) により観察したところ、図 4 のように図 1 のように 1.4 nm の単分子ステップ及びステップ間 3  $\mu\text{m}$  以上のテラスを確認す

ることができた。

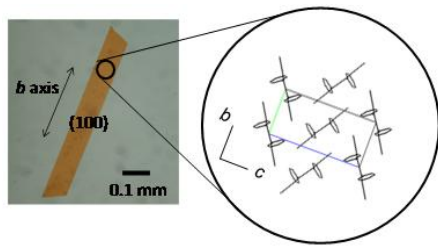


図 3 ルブレン単結晶

サイズ:  $800 \times 100 \times 10 \mu\text{m}^3$

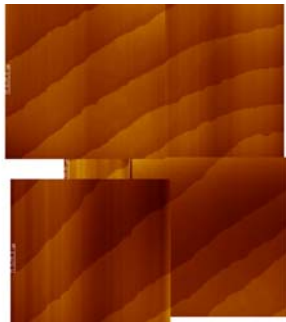


図 4 ルブレン単結晶の AFM 像

## (2) 電場応答配向制御

気相法から成長させたルブレン微結晶を貧溶媒中(ルブレンの *p*-キシレン飽和溶液)に分散させ、電場印加により生じる誘起双極子からの結晶配向を試みた。DC 印加時(電場:  $1.15 \text{ kV cm}^{-1}$ )では、ルブレン結晶は ITO 電極方向へ引き寄せられ(電気泳動効果)配向しなかった。一方、AC 電場( $0.64 \text{ kV}_{\text{rms}} \text{ cm}^{-1}$ , 100 Hz)では、図 5 に示すように電場印加にともない電場印加方向にルブレン結晶の長軸(*b* 軸)が向くように  $40^\circ$  回転した。

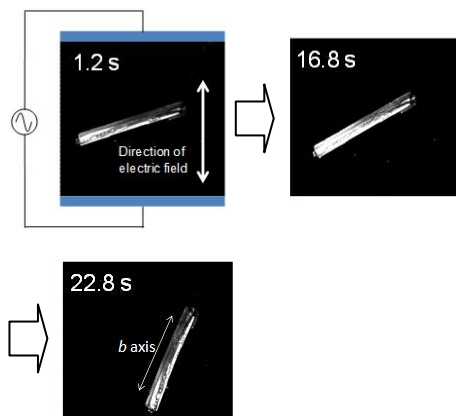


図 5 ルブレン単結晶配向挙動のその場観察: 印加電場( $0.64 \text{ kV}_{\text{rms}} \text{ cm}^{-1}$ , 100 Hz)、結晶サイズ ( $470 \times 65 \times 10 \mu\text{m}^3$ )

配向時間は約 1.2 秒で回転が始まり、22 秒で完全に配向した。配向したルブレン結晶は、電圧を止めてもその場所に配向状態を留めていた。有機材料である DAST のナノ結晶分散液を電場中において、自身が持つ永久双極子を利用してナノ結晶を特定の方向へ配向させた報告がある[Y. Kaneko, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 6893, (2007)]。この DAST ナノ結晶は、配向に数秒程度の時間しか有していない。今回使用したマイクロサイズのルブレン結晶が基盤上での摩擦の影響により、22 秒程度時間が必要であったと考察した。また同様に配向が  $40^\circ$  で止まったことも基盤との摩擦が影響していると考えられる。

溶液内で自然核発生させた結晶をそのまま成長させて電場配向を試みた。溶液相からルブレン結晶作製したが、セル内の温度管理並びに密封管理が非常に困難であった。そのため、良好かつ十分なサイズの結晶を成長されるに至っていない。現在継続して環境管理改善中である。

## (3) ルブレンの電場応答挙動

ルブレンの誘起双極子は、テトラセン骨格の長軸方向である。斜方晶系ルブレンの誘電率分散は  $\epsilon_b > \epsilon_c > \epsilon_a$  であり図 3 で *b* 軸が最大である[Z. Q. Li, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 99, 016403, (2007)]。このルブレンの誘電異方性から *b* 軸が電場に強く応答して回転したと考えられる。回転角( $\theta$ )として誘起する双極子モーメントの大きさ( $m$ )の関係は次のように表すことができる。

$$m = \epsilon_0 \times s \times E \times \cos \theta \times V \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\epsilon$  はルブレンの比誘電率、 $E$  は印加した電場、 $V$  はルブレン結晶の体積である。 $E = 6.4 \times 10^4 \text{ V}_{\text{rms}} \text{ m}^{-1}$ 、 $v = 3.05 \times 10^{-13} \text{ m}^3$ 、 $\epsilon = 3.1$  からルブレンの双極子モーメントは  $m = 1.12 \times 10^{-33} \text{ Cm} = 3.37 \times 10^{-4} \text{ D}$  と算出された。永久双極子を持つ DAST 分子の双極子モーメントが 30 Dであることを考慮すると、ルブレンの配向で用いられた  $3.37 \times 10^{-4} \text{ D}$  の双極子モーメントは誘起双極子が寄与した値だと考えられる。

図 6 に結晶回転閾値の結晶サイズ依存性を示す。サイズの大きい結晶は低い電場で応答する傾向があった。これは、結晶内で誘起する双極子モーメントが結晶サイズに比例して大きくなるためであると考えられる。基板上での結晶回転では、基板と結晶の摩擦があるため、応答に遅れが生じる。そのため、低摩擦基板などを用いることにより、全体としてより低電場印加で回転させることが期待できる。

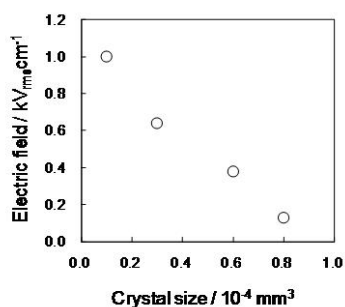


図6 結晶回転閾値の結晶サイズ依存性(AC 100 Hz 印加)

#### (4) FET 特性評価

図7にSiO<sub>2</sub>/Si基板上でAC印加(1.28 kV<sub>rms</sub> cm<sup>-1</sup>)によって配向させたルブレン結晶の光学顕微鏡写真を示す。ルブレン結晶は、全て**b**軸が電場印加方向45°回転して配向した。

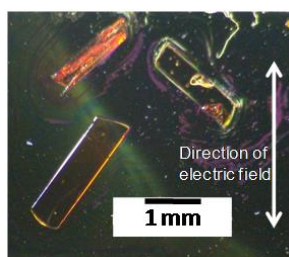


図7 SiO<sub>2</sub>/Si基板上で配向したルブレン結晶

図8に真空中で測定した**b**軸方向でのFET特性を示す。チャンネル長 $L$ は50 μm、チャンネル幅 $W$ は735 μm、ルブレン結晶の厚みは50 μmである。ゲート電圧( $V_G$ )が0 Vから-30 Vまでドレイン電流値の増大が観測され、P型FET特性が見られた。

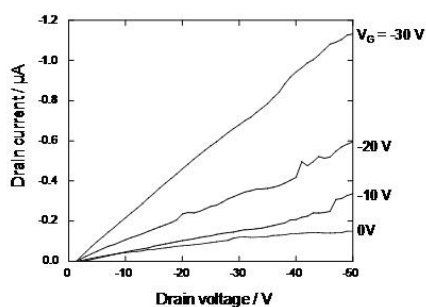


図8 ゲート電圧( $V_G$ )でのソース-ドレイン電流( $I_D$ )とドレイン電圧( $V_D$ )の特性

$V_G$ でのソース-ドレイン電流( $I_D$ )とドレイ

ン電圧( $V_D$ )の特性からキャリア移動度を算出した。

$$\mu = \frac{L}{WC} \times \frac{I_D}{(V_G - V_{th})V_D}, \quad (2)$$

ここで $C$ と $V_{th}$ はそれぞれゲート絶縁体(SiO<sub>2</sub>/Si)の電気容量、電圧閾値である。キャリア移動度を算出したところ、0.07 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>であった。他の配向した結晶でも測定したところ、0.03-0.07 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>であり、ばらつきの少ないFET特性が得られ、各結晶が**b**軸方向に配向したことによる効果であると思われる。しかし、ルブレンの**b**軸方向のキャリア移動度は報告値に比べ2-3桁低い値であった。一つの要因として溶液に依存して基盤と結晶の接触具合が影響していると考えられる。そのため、本溶液作製プロセスを最適化することにより高移動度は発現可能と考えられ、現在調査中である。

まとめとして、非極性溶媒中で分散したルブレン結晶の電場応答配向を世界で初めて観測することに成功した。この配向制御技術は、大面積基板上での単結晶FET素子作製への応用が期待できる。

#### 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1件)

① Takeshi Matsukawa, Shin-ichiro Kobayashi, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, and Kingo Itaya, "Electric-field-induced orientation for anisotropic control of organic semiconductor rubrene crystals", *Matr. Chem. Phys.*, 2013, **137**, 947-950. (査読あり)

[学会発表] (計1件)

① 松川健, 小林慎一郎, 小野寺恒信, 及 川英俊, 板谷謹悟, "有機半導体結晶ルブレンの電場応答配向制御とFET特性評価", 第20回有機結晶シンポジウム, 富山大学, 2011年10月20日, 口頭発表(O15)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松川 健 (MATSUKAWA TAKESHI)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツ光源

研究チーム・特別研究員

研究者番号：60580876

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者

小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10533466