

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410092

研究課題名(和文)電気二重層有機FETのチャネル領域の直接高分解能観察

研究課題名(英文) Direct observations of channel regions of electric double layer transistor using atomic force microscopy

研究代表者

横田 泰之 (Yokota, Yasuyuki)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim表面界面科学研究室・研究員

研究者番号：00455370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体を用いた電気二重層ゲート型有機電界効果トランジスタ(EDL-FET)は、動作電圧の大幅な低下やキャリア密度の増加等で注目を集めているが、系が複雑なため界面構造に関する情報を得ることが難しい。本研究では、EDL-FET動作下におけるチャネル領域の直接観察と微細加工に挑戦するための5電極AFMの開発を行った。これによりEDL-FET性能が劣化する際に有機半導体表面のステップ密度が著しく増加することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To achieve high charge carrier densities with minimum applying voltages, electric double layer field effect transistors (EDL-FETs), where the conventional solid dielectrics are replaced with electrolytes such as ionic liquids (ILs) to form EDL at the electrolyte / semiconductor interface, have been intensively investigated. Microscopic understandings of the carrier transport and the long-term stability of EDL-FETs using ILs have been very limited due to the complexity of the IL / semiconductor interfaces. In this study, we directly visualized the interface using atomic force microscopy, revealing the relationship between the device performance and the step density of the semiconductor.

研究分野：表面電気化学

キーワード：電気二重層トランジスタ 原子間力顕微鏡 イオン液体 有機半導体 古典分子動力学計算

1. 研究開始当初の背景

動作電圧の大幅な低下やキャリア密度の増加が容易に実現できることから、固体-液体界面を利用した電気二重層電界効果トランジスタ(EDL-FET)が注目を集めている(図1)。中でも、ルブレ単結晶とイオン液体(IL)の界面を利用したEDL-FETでは移動度が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に迫る値が報告されるなどベンチマーク系として多くの研究報告がなされていた。ILは電位窓が広いといったユニークな特徴を有しているため急速に電気化学デバイスへの応用が展開されている。我々は、EDL-FETの場合、有機半導体チャネル領域の直接観察が可能であることに注目し(図1)、主に電気化学原子間力顕微鏡(EC-AFM)を用いてルブレ単結晶/IL界面の構造に関する研究を行ってきた。しかしながら、通常のEC-AFMではFET特性を計測できないため(ソースとドレインを単一の電極で置き換えて測定しているため)、実際のデバイス特性と得られたEC-AFM像の関係が不明であった(デバイス特性評価とEC-AFMによる構造評価は別個に行っていた)。

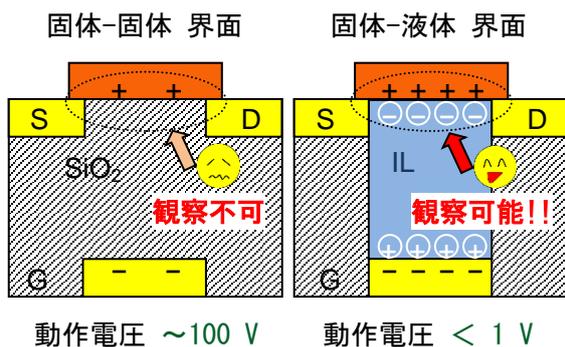


図1. 従来の有機FET(左)とEDL-FET(右)の模式図。S、D、Gはソース、ドレイン、ゲート電極、ILはイオン液体、点線はそれぞれのチャネル領域を表す。固体-液体界面ではチャネルのEC-AFM観察が原理的に可能。

2. 研究の目的

そこで本研究では、図2に示す試料系をEC-AFM観察用に作製し、EDL-FET動作下で界面構造の評価が可能な5電極AFM測定に着手するに至った。具体的な目標として、AFM測定とデバイス測定が両立可能なEDL-FETの作製AFM測定による電荷輸送メカニズムの解明を掲げ研究を開始した。

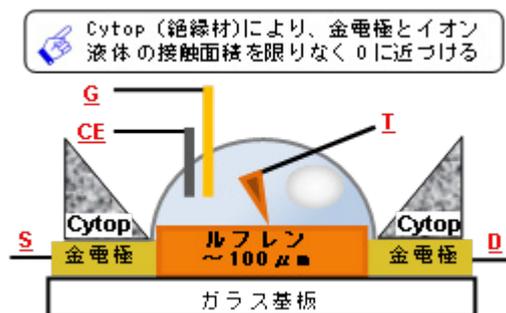


図2. “5電極AFM測定”の模式図。電気二重層FET動作下のチャネルの直接観察が可能となる。図1の3電極に加えて、CEは補助電極、Tは探針電極を表す。

3. 研究の方法

実際に図2の模式図に示したデバイスを多数作製したところ、歩留まりが悪く、多くの場合数 μA 程度のリーク電流が観測されて目的とするデバイス性能の計測が困難なことが判明した。そこで当初の予定を変更して、レーザーエッチング法を用いた電極加工によって目的とするデバイスを作製することにした。図3にレーザーエッチング法(Nd:YAG第四高調波レーザー)で作製したデバイスの写真を示す。ルブレ単結晶と電極上にイオン液体を滴下することで図2と同様のデバイス特性評価が可能となる。

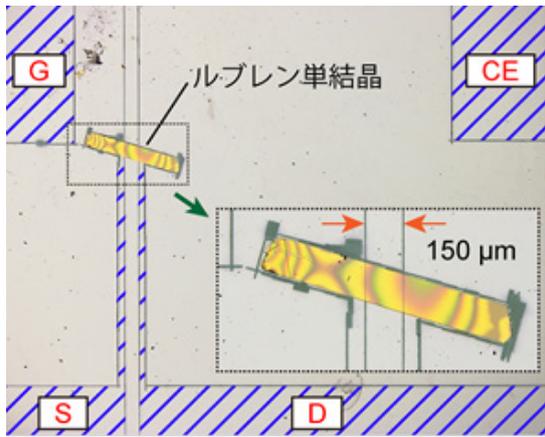


図 3. 当初の予定を変更してレーザーエッチング法によって作製した5電極 AFM 測定のための EDL-FET の写真。

図 4 にこのデバイスを用いて測定した伝達特性を示した。リーク電流値(点線)はゲート電圧によらず 10 nA 以下となっており、レーザーエッチング法を用いることで大幅な改善が見られた。その結果、ドレイン電流(実線)が明瞭に観測され、閾値電圧(図の場合 -120 mV)を正確に評価可能となった。これにより、5 電極 AFM 測定時にホール注入量の制御が可能となった。

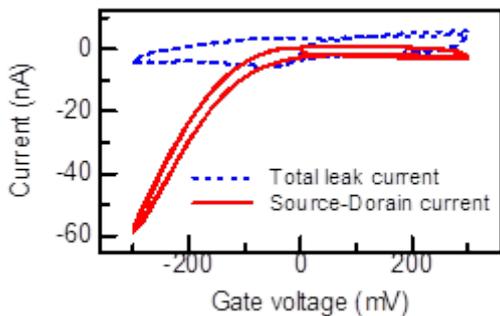


図 4. EC-AFM 測定用の EDL-FET で測定した伝達特性。点線はリーク電流、実線はソースドレイン間に流れる電流を表す。

4. 研究成果

“5 電極 AFM 測定”を行うために必要な

予備知識を得るための実験においても多くの成果が得られたが、本稿ではチャンネル領域の直接観察の成果を報告する。図 5 に、デバイス性能とチャンネル領域構造の相関を初めて明らかにした結果を示す。図 5(a)は、高電圧(+1 V 以上)を数十秒間印加し、デバイスを意図的に劣化させる前後のドレイン電流-ゲート電圧曲線である。高電圧印加後はドレイン電流が大幅に減少している。通常の研究では性能劣化の要因は不明であるが、図 5(b)に示した EC-AFM 像の同時取得により、これがステップ密度の大幅な増加に起因することが分かった。ステップ密度の増加は、高電圧印加による分子の溶出のためであり、ステップ密度の増加によって電荷移動が著しく阻害されることが実証された。一連の実験により、未だブラックボックスの多い EDL-FET の動作原理解明において“5 電極 AFM 測定”が極めて有効な手段であることが示された。

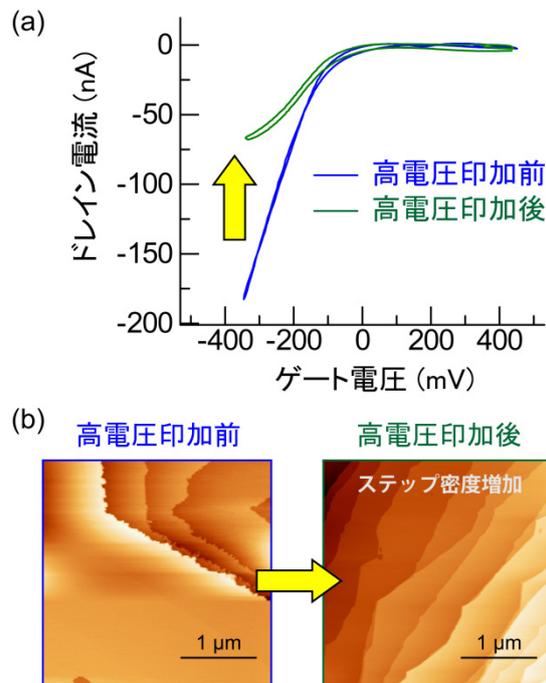


図 5. 意図的な高電圧印加によるデバイス劣化前後の 5 電極 AFM 測定。(a) デバイス製の測定と(b)ルブレン表面の構造変化。

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9件)

- (1) Yasuyuki Yokota、Hiroo Miyamoto、Akihito Imanishi、Jun Takeya、Kouji Inagaki、Yoshitada Morikawa、Ken-ichi Fukui、Microscopic Properties of Ionic Liquid / Organic Semiconductor Interfaces Revealed by Molecular Dynamics Simulations、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、20 巻、2018、13075–13083
DOI:10. 1039/C8CP01043A
- (2) Yasuyuki Yokota、Hiroo Miyamoto、Akihito Imanishi、Kouji Inagaki、Yoshitada Morikawa、Ken-ichi Fukui、Structural and Dynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide / Mica and Graphite Interfaces Revealed by Molecular Dynamics Simulation、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、20 巻、2018、6668–6676
DOI:10. 1039/C7CP07313E
- (3) 横田 泰之、今西 哲士、植村 隆文、竹谷 純一、福井 賢一、イオン液体/ルブレン単結晶界面の周波数変調 AFM による構造解析 ～界面構造と電気二重層 FET 特性との相関～、表面科学、査読有、38 巻、2017、419–424
DOI:10. 1380/jsssj. 38. 419
- (4) Ken-ichi Amano、Yasuyuki Yokota、Takashi Ichii、Norio Yoshida、Naoya Nishi、Seiji Katakura、Akihito Imanishi、Ken-ichi Fukui、Tetsuo Sakka、A Relationship Between the Force Curve Measured by Atomic Force Microscopy in an Ionic Liquid and its Density Distribution on A Substrate、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、19 巻、2017、30504–30512
DOI:10. 1039/C7CP06948K
- (5) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Sakurako Ono、Akihito Imanishi、Yugo Okada、Hiroyuki Matsui、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、Gradual Improvements of Charge Carrier Mobility at Ionic Liquid/Rubrene Single Crystal Interfaces、Appl. Phys. Lett.、査読有、108 巻、2016、083113
DOI:10. 1063/1. 4942676
- (6) 横田 泰之、電気二重層トランジスタの動作解明に向けたイオン液体/有機半導

体界面の構造評価、C&I Commun.、査読有、40 巻、2015、22–24

https://surface.csj.jp/news_letter/sub_guide-150820.html

- (7) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Akihito Imanishi、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、Molecularly Clean Ionic Liquid/Rubrene Single-Crystal Interfaces Revealed by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、17 巻、2015、6794–6800
DOI:10. 1039/C4CP06041E
- (8) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Akihito Imanishi、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、Molecularly Clean Ionic Liquid/Rubrene Single-Crystal Interfaces Revealed by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、17 巻、2015、6794–6800
DOI:10. 1039/C4CP06041E
- (9) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Akihito Imanishi、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、Clean Surface Processing of Rubrene Single Crystal Immersed in Ionic Liquid by Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy、Appl. Phys. Lett.、査読有、104 巻、2014、263102
DOI:10. 1063/1. 4886154

[学会発表] (計31件)

- (1) 横田 泰之、原 援又、森野 裕介、坂東 賢一、大野 桜子、宮本 洋雄、今西 哲士、稲垣 耕治、森川 良忠、岡田 悠悟、松井 弘之、植村 隆文、竹谷 純一、福井 賢一、電気二重層トランジスタの微視的理解に向けた周波数変調 AFM 及び古典 MD 計算によるイオン液体/有機半導体界面の構造評価、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2016 年 9 月
- (2) 横田 泰之、原 援又、森野 裕介、坂東 賢一、大野 桜子、宮本 洋雄、今西 哲士、稲垣 耕治、森川 良忠、岡田 悠悟、松井 弘之、植村 隆文、竹谷 純一、福井 賢一、電気二重層トランジスタの微視的理解に向けた周波数変調 AFM 及び古典 MD 計算によるイオン液体/有機半導体界面の構造評価、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2016

年 9 月

- (3) 横田 泰之、FM-AFM を用いた電気二重層有機 FET のチャネル領域の構造評価とデバイス特性との相関、独立行政法人日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会第 76 回研究会、京都、2014 年 10 月
- (4) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Tomohiro Harada、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Akihito Imanishi、Yugo Okada、Hiroyuki Matsui、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、Structural Investigations of Electric Double Layer Transistors: Relation between Microscopic Structures and Device Performances、The 1st International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program (iSIMSC)、Suita、2014 年 11 月
- (5) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Tomohiro Harada、Akihito Imanishi、Yugo Okada、Hiroyuki Matsui、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、Microscopic Studies of Ionic Liquid / Rubrene Single Crystal Interfaces for High-Performance Electric Double Layer Transistors、International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、Matsue、2014 年 11 月
- (6) Yasuyuki Yokota、Hiroo Miyamoto、Akihito Imanishi、Kouji Inagaki、Yoshitada Morikawa、Ken-ichi Fukui、Layered Structures of Ionic Liquid at Ionic Liquid / Solid Interfaces Revealed by Molecular Dynamics Simulation、International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、Matsue、2014 年 11 月
- (7) Yasuyuki Yokota、Hisaya Hara、Yusuke Morino、Ken-ichi Bando、Tomohiro Harada、Akihito Imanishi、Yugo Okada、Hiroyuki Matsui、Takafumi Uemura、Jun Takeya、Ken-ichi Fukui、FM-AFM Study of Electric Double Layer Transistors: Relationship between Microscopic Structures and Hole Transport Properties of Ionic Liquid / Rubrene Single Crystal Interfaces、17th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM 2014)、Tsukuba、2014 年 8 月

[図書] (計 3 件)

- (1) Yasuyuki Yokota、Ken-ichi Fukui、Springer、Noncontact Atomic Force Microscopy Vol. 3: Chapter 21 Electrochemical Applications of Frequency Modulation Atomic Force Microscopy、2015、461
- (2) 横田泰之、福井賢一、シーエムシー出版、産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術: 液中 SPM による固液界面における固体および液体の局所解析、2015、212
- (3) Toru Utsunomiya、Yasuyuki Yokota、Ken-ichi Fukui、Springer、Compendium of Surface and Interface Analysis: Chapter 13 Electrochemical Atomic Force Microscopy、2018、73

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機半導体膜の製造方法、製造装置および電気二重層トランジスタ
発明者: 竹谷 純一、植村 隆文、福井 賢一、今西 哲士、横田 泰之、原 援又、森野 裕介、坂東 賢一
権利者: 国立大学法人東京大学
種類: 特許
番号: 特開 2016-154189
出願年月日: 2015 年 2 月 20 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横田 泰之 (YOKOTA, Yasuyuki)
国立研究開発法人理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・研究員
研究者番号: 00455370

(2) 連携研究者

竹谷 純一 (TAKEYA, Jun-ichi)
東京大学・新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 20371289

(3) 連携研究者

植村 隆文 (UEMURA, Takafumi)
東京大学・新領域創成科学研究科・講師
研究者番号: 30448097

他 24 件