

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」

平成 18 年度採択研究代表者

塚越 一仁

((独)理化学研究所分子システムエレクトロニクス研究ユニット ユニットリーダー)

「ナノ界面・電子状態制御による高速動作有機トランジスタ」

1. 研究実施の概要

プラスチックエレクトロニクスの実現を目指して、プラスチック基板をはじめとする様々な基板に低温で作製可能な有機薄膜トランジスタのための基礎伝導機構解明と制御技術確立を目指した研究を進めている。本研究では有機薄膜トランジスタのナノスケール界面に注目してトランジスタの電気伝導における界面の役割を調べ、有機薄膜トランジスタの基礎特性および基礎物性をナノの観点から解明して応用展開への技術を確立することを目指す。特に、金属電極と有機薄膜との接触界面は、有機薄膜素子特性の良し悪しに大きく影響するだけに留まらず全く異なる性質にしてしまう。一方でこの電極界面を制御することが出来れば、これまで省みることのなかった薄膜材料においても高性能あるいは新機能トランジスタとしての特性を引き出せる可能性もある。このような観点から有機薄膜トランジスタの基礎物性を解明し、応用への技術展開を行う。さらに有機薄膜トランジスタ作製のための評価方法の開発も試みる。

2. 研究実施内容

現在、一般的に行われている有機薄膜トランジスタの研究は、有機材料の新規合成と特性評価を中心に行われている。この従来研究では、化学合成の手法に立脚した化学物質の合成に強く依存している。現在までに多数の新分子が合成されトランジスタ特性が向上してきたが、材料探索と合わせてトランジスタの基礎動作機構を深く理解した上での制御を行うことで、実用への展開が可能となると我々は考えている。このため我々は有機トランジスタの根本動作機構を解明し、有機トランジスタの特性安定化と信頼性向上および新規機能探索を行う。特にこれまでの多くの研究方法に対して我々の独自性の高い「端子界面制御」を工夫し、端子からチャネルまでの電流注入プロセスの物理プロセスを詳細に解明する。有機トランジスタの特性制御のための基本原理である界面制御をさらに発展させて、有機エレクトロニクスの未来像の構築できるような有機トランジスタの新しい機能を探査する。さらに、グラファイト等を材料とした分子面内パイ電子伝導超薄膜を創出するための基盤技術を探査し、従来の分子間伝導有機薄膜を凌駕する移動度を持つ究極の単結晶チャネルを実現するための研究を進めている。

まず、電極の解明のために、有機薄膜トランジスタの伝導を3つのプロセス「①電極から有機薄膜までの界面伝導、②端子部位での有機薄膜バルク伝導、③薄膜チャネル伝導」に分けて評価した。ペンタセントランジスタでの電極から有機薄膜までの界面伝導(図1①)においては、孤立ペンタセン分子のHOMO準位と金電極のフェルミエネルギーの相対差が小さいことから、本界面はオーミック電極となると広く信じられてきた(図2)。しかし、電気伝導の温度特性、界面局所分子ドーピング制御、周波数特性等の独自の方法で観測した結果、制御すべき注入障壁の存在が明確になってきた。高周波応答を用いた解析では、動作遅延の要因となる界面トンネル障壁としてのインピーダンス成分(抵抗とキャパシタンスの並列)が電極界面に存在し、これらを除去しなければ応用に耐えうる周波数特性を実現できない可能性が実験結果から導き出された。

有機薄膜トランジスタの伝導プロセス

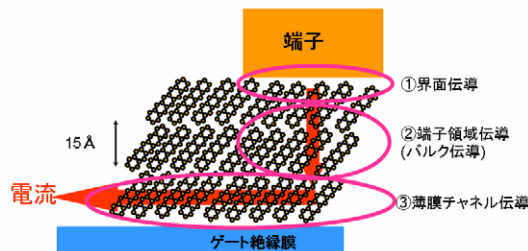


図1. ペンタセンなどの積層分子薄膜に対する電極からチャネルまでの電流伝達過程の模式図。従来の「トランジスタ特性」としての素子評価を、3つのプロセスに分けて解明し制御する。

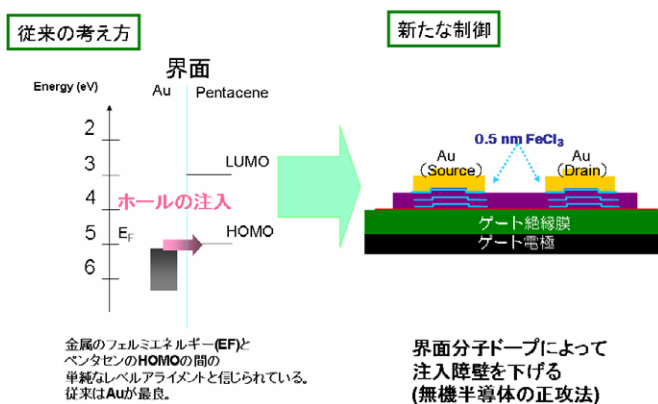


図2. 端子ドーピング制御による素子抵抗低減の試み。「従来の端子」では、単純に有機薄膜に金電極を作製していた。この場合接触抵抗が制御できないが、端子界面分子局所ドーピングによって電流注入を制御する。

この界面障壁がトランジスタの高速動作に有効な素子サイズ縮小の妨げになっていることも短チャネル素子の試作によって明らかになってきた。上記の幾つかの界面の研究結果はそれぞれに断片的であり、界面局所分子ドーピングのドーピング法を追求しトランジスタの基礎動作の解明を試みている。端子部位での有機薄膜バルク伝導(図1②)は、トランジスタ伝導特性を端子部分とチャネル部分に精密に分離して評価する方法を確立し、薄膜内に含まれる電荷トラップの電動への寄与の解明を現在評価している。(塚越グループ担当)

薄膜チャネル伝導(図1③)を制御して有機トランジスタの新機能追及のために、2eV 超バンドギャップ有機半導体に対してゲート電圧の符号変化に伴う電子および正孔の同時注入し有機トランジスタを発光させ制御した(図3)。発光性材料としてテトラセン単結晶を用いた。トランジスタの発光現象の測定に成功し、発光が高電流密度(>2,000 A/cm²)まで実現されている事が明らかとなった。この値は、有機ELの上限(~1 A/cm²)やポリマー両極性発光トランジスタの上限(~50 A/cm²)に比べて桁違いに大きい。非常に興味深いのは、光励起による反転分布時のキャリア密度は電流密度に換算すると数千 A/cm²と見積も

られており、原理的には有機単結晶トランジスタを用いた電流励起レーザーデバイスの実現が十分可能である事を示している。この実験によって徹底的な電子トラップの除去の重要性が明確になり、理想的な有機半導体の研究のための基礎となる「電子トラップを含まない絶縁層と大気によるトラップ形成を避けるため結晶成長からデバイス作製・測定まで完全な嫌気プロセス」を確立した。今後、更なる有機物性探求によって世界初の電流励起有機レーザーデバイス実現を試みる。(岩佐グループ担当)

さらに高速応答伝導を目とした薄膜トランジスタ材料の探求としてパイ電子系分子内伝導材料を探求した。原子1~数層からなるグラファイト超薄膜は、移動度の高さ、素子作製の自由度の高さにより新たな2次元電子材料としての可能性

を持つことに注目し、電極作成技術・電極材料・低温コヒーレント性を検討した。劈開したグラファイトを酸化膜付低抵抗シリコン基板上に貼り付け、金属電極(ソースドレイン電極)を取り付けて電気伝導特性を調べた。仕事関数の違う種々の金属材料でソースドレイン電極を作製しところ、いずれの材料を用いてもゲート電圧に対して抵抗が極大を持つ両極性型の特性を示し、抵抗を最大にするゲート電圧には材料による傾向を得た。これは電極とグラファイト薄膜間の電荷注入障壁の大きさを反映していると考えられる。さらに電流注入障壁の改善のため、アルゴンイオン照射に対する伝導を評価し、超薄膜グラファイトの加工ダメージを詳細に検討した。これらの基礎検討を基にして、100nm以下のチャネル形成技術を確認することが出来た。伝導のコヒーレント性を調べるために、厚さが5-10nmのグラファイト超薄膜に500nm間隔で2つのAl超伝導電極を取り付け低温での電気伝導特性を詳細に調べた。この結果、

低温で超伝導近接効果を観測し、近接効果によるコヒーレント伝導がゲート電圧で変調可能であることがわかった。超伝導電流の温度依存性から、グラファイト超薄膜はクリーンリミット(平均自由行程>電極間隔)の特性を持つことが初めて明らかとなった。さらに、本材料の潜

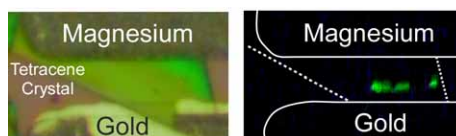
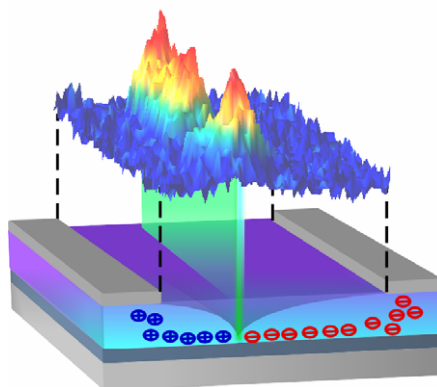


図3. テトラセン単結晶有機トランジスタへの電子およびホール同時注入による発光現象を捉えたスペクトル図と発行部の観測写真。発行部位をソースドレイン電圧とゲート電圧によって制御することも可能となった。

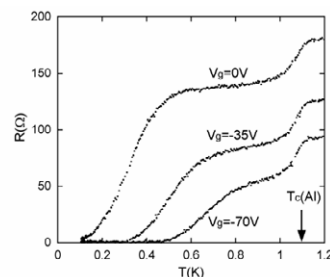
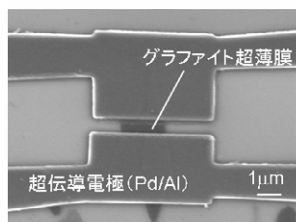


図4. ナノグラファイト薄膜の界面制御によって作製したAl端子素子の電子顕微鏡写真と低温での電気伝導特性。理論的に指摘されている高いコヒーレンス性を、超伝導近接効果の観察によって実験的に検証することに成功した。

在的なポテンシャルを持ち引き出すための基礎となる3つの新しい現象が観測された：①ゼロバイアス近傍にて微分抵抗がピークを持つ、②高ゲート電圧（電子伝導）と低ゲート電圧（ホール伝導）における臨界電流の常伝導抵抗依存性が異なる、③臨界電流と常伝導抵抗の積（ $I_c R_n$ 積）がゲート電圧に依存する。今後、素子構造を工夫することによって、これらの現象の起源の解明し、本材料の持つコヒーレント性を引き出した電子素子の提案と実現を目指す。特にバリスティック性を引き出し、高速で動作可能な薄膜トランジスタの提案へと発展させる。（神田・塚越グループ担当）

3. 研究実施体制

(1)「有機トランジスタの界面制御と短チャネル素子(塚越)」グループ

①研究分担グループ長:塚越 一仁(独立行政法人理化学研究所 ユニットリーダー)

②研究項目

- ・界面制御と短チャネル素子

(2)「有機半導体基礎伝導(岩佐)」グループ

①研究分担グループ長:岩佐 義宏(東北大学 教授)

②研究項目

- ・有機半導体基礎伝導

(3)「面内伝導システム基礎伝導(神田)」グループ

①研究分担グループ長:神田 晶申(筑波大学 講師)

②研究項目

- ・面内伝導システム基礎伝導

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

○F. Fujimori, K. Shigeto, T. Hamano, T. Minari, T. Miyadera, K. Tukagoshi, and Y. Aoyagi, Control of contact doping profile in a submicron channel pentacene field-effect transistor,

Applied Physics Letters, in printing (2007).

○T. Moriki, T. Sato, A. Kanda, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi,

Electron transport in thin graphite films: effect of microfabrication processes, Physica E, in printing (2007).

○T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa,

Ambipolar Light-Emitting Transistors of Tetracene Single-Crystal,

Advanced Functional Materials, in printing (2007).

○トップコンタクト短チャンネル有機薄膜トランジスタ

塚越一仁, 藤森文浩, 重藤訓志, 濱野哲子, 三成剛生, 宮寺哲彦, 青柳克信,

電子情報通信学会技術研究報告 OME2006-112、23-27 (2006).

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:1件(CREST 研究期間累積件数:1件)