

「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

独立行政法人理化学研究所 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  
(独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門・主任研究員)

ナノ界面・電気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上に低温で作製可能な有機薄膜トランジスタ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認することを目指す。一般に有機トランジスタの構造および動作機構を無機デバイスと類似と見なして有機トランジスタ用分子の開発研究に特化している研究が多いが、我々の最近の実験結果によって電極から有機チャンネルまでの電流注入過程において有機トランジスタに特有の現象が起こっていることがわかってきた。この電流注入機構が素子の特性(移動度、動作安定性、信頼性など)に大きく関与していることが明確になりつつあり、この点を踏まえての有機トランジスタの特性制御の方向性が見出せつつある。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

有機材料を基軸としたエレクトロニクス開発には、有機材料に特有のポイントを解明しなければならない。有機エレクトロニクスの 1 つとしての「有機トランジスタ」では、構造と動作

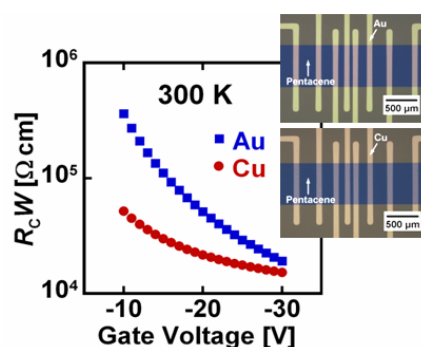


図 1. 金電極と銅電極有機トランジスタの比較による端子抵抗機構解明。それぞれの端子抵抗はゲート電圧の印加によって指数関数的に減少するが、予想した金電極よりも銅電極が、室温では端子抵抗が小さい。低温では逆転が起こる。

が無機トランジスタに類似していることからトランジスタ用分子開発研究に研究が偏っている。しかし、電流注入のための電極と有機半導体界面には有機トランジスタ特有の高密度トラップと従来のトンネル抵抗による大きな接触抵抗領域が存在し、トランジスタの動作安定性として重要なバイアスストレス特性の変化の要因となることが我々の研究でわかってきた。この高抵抗域は高周波応答抑制要因でもある。また、有機特有の自己組織化チャネル形成や、次世代有機エレクトロニクスへの基礎研究も進展している。

### 1-1. 電極から有機薄膜までの界面伝導

ペンタセントランジスタでは、ペンタセンの 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。従来の考えによると、銅電極と金電極の比較では、金電極にて低抵抗端子が形成されるはずである。しかし、実際の実験結果（図 1）では、計測したゲート電圧の範囲で銅電極端子の抵抗が金電極よりも低い。素子のゲート電圧と測定温度依存性を合わせて解析した結果、端子抵抗は単純なエネルギー差だけでは説明ができず、端子部位に存在する深いトラップの寄与が大きいたことが分かった。この深いトラップの温度活性と従来のトンネル抵抗との重ね合わせで端子抵抗がきまる。この重ね合わせによる大きな端子抵抗が界面に集中し、ソースドレイン電圧の大きな割合が消費され素子抵抗が大きくなる。また、このトラップがトランジスタ駆動に極めて重要な要素であるバイアスストレス安定性を低減させていることも最近の実験結果から見出しつつある。端子抵抗抑制のための要因が観測されたことで、大きな反響を頂いている。

### 1-2. 端子部位での高周波応答

上記の電極界面を介して電流を注入する場合、電気伝導における直流測定での電流電圧特性は（端子抵抗が極端に高くなければ）一見オーミックな振る舞いをする。しかし、交流駆動では、電極端子から有機薄膜への電流注入が界面抵抗に大きく律則し、高密度トラップ薄膜域が電流注入を律則していることを見出した。図 2 のようなトランジスタ型電極素子と MIS 型素子での電気容量を計測し、素

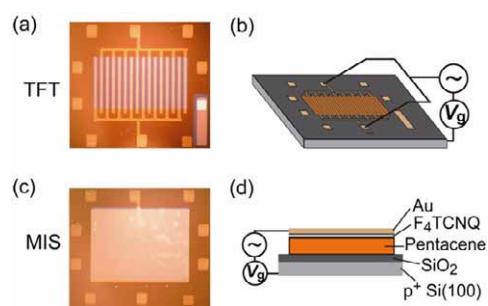


図 2. 有機トランジスタの交流駆動を想定して、金属電極から有機薄膜への電流注入の周波数依存性を計測した。図はトランジスタ型素子と MIS 型素子の顕微鏡写真とそれぞれの模式図。

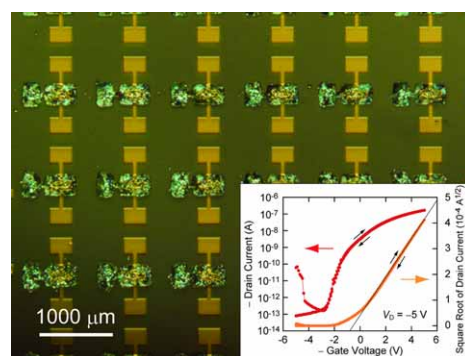


図 3. 基板上での多結晶有機薄膜直接形成によって作製した有機トランジスタ。基板上一面を自己組織化単分子膜で覆い、所定の一部だけの自己組織化単分子膜を剥離して他の分子構造をもつ膜に入れ替えることで表面エネルギーを制御し、溶液一括素子作製法を実現した。

子の交流動作時の遮断周波数を計測した。遮断周波数はトランジスタのチャンネル長  $L$  の 2 乗分の 1 ( $1/L^2$ ) に比例しなければならないが、有機トランジスタでは  $1/L^2$  傾向は限られた低周波域のみで成り立つ。高抵抗界面での電流注入遅延が原因であり、界面への有機分子局所ドーピングによって制御可能となることがわかってきた。

### 1-3. 有機に特有な自己組織化チャンネル

有機材料固有の「自己組織化」を引き出して、基板上で多結晶あるいは単結晶半導体チャンネルの革新的形成に挑戦している。有機半導体であっても結晶性を制御すれば移動度  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える。有機単結晶の多くはアルゴン中での気相成長で作製し、基板の上に静電接着によって貼り付ける。良質な電気伝導体を得られる反面として、今後の応用展開には不向きである。この解決のために、基板上で単結晶薄膜を直接形成することを試みた。基板上一面を自己組織化単分子膜 (SAM) で覆い、所定の部位の自己組織化単分子膜を剥離して他の SAM 膜に入れ替え、基板上の表面エネルギーを局所的に変調する。溶液に溶けた半導体チャンネル用分子は所定の部位にのみ付着し多結晶薄膜が形成された。基板条件を最適化することで多結晶薄膜は単結晶となることが可能となった。しかも、あらかじめ準備した電極列の其々のチャンネルとして架橋し、基板上の多数のトランジスタを一瞬で一括形成できるようにもなった(大日本印刷との共同特許出願済み)。今後、有機材料の本質に立脚した本技術の精度を向上させることで、単結晶あるいは制御多結晶有機薄膜高移動度トランジスタの作製技術へと発展を試みる。なおこの結果は APL2008April の表紙に採用予定。(塚越・青柳グループ)

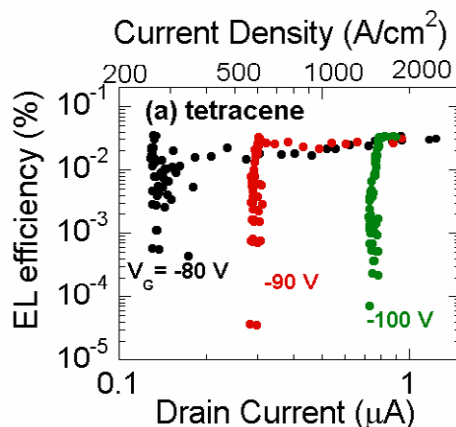


図 4. テトラセン単結晶有機トランジスタへの電子およびホール同時注入による発光現象を捉えた発光部の観測写真(上)。および発光効率の電流密度依存性(下)

### 1-4. チャンネル伝導特性

$2\text{eV}$  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4)。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、高い発光効率が高電流密度 ( $>2,000 \text{ A}/\text{cm}^2$ ) 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 ( $\sim 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ ) やポリマー両極性発光トランジスタの上限 ( $\sim 50 \text{ A}/\text{cm}^2$ ) に比べて桁違いに大きい。非常に興味深いのは、光励起によるレーザー発振時のキャリア密度は電流密度に換算すると数千  $\text{A}/\text{cm}^2$  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研究の基礎となる「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下プロセス」を確立した。今後、更なる有機物性探求によって高性能化の一例とし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)

#### 1-5. 高速パイ電子系伝導システム

従来の有機トランジスタ材料を凌駕する移動度を持つ系としてパイ電子系分子面内伝導材料に着目し、その代表例としてグラファイト超薄膜の基礎的な伝導特性（電子、スピン、クーパ対）を明らかにすべく、研究を行っている。近年単層膜であるグラフェンの研究が盛んに行われているが、グラフェンはその単原子膜厚という極端な薄さのためにキャリア輸送に基板凹凸や不純物の影響が大きく現れ、材料が本来持つ高性能が発現しにくい可能性がある。実際そのようなことが最近の実験で指摘され始めている。一方、膜厚を厚くしすぎると電界効果が遮蔽されるためにデバイス制御がしにくくなるので、膜厚の最適化が必要となる。我々は、独自の方法によって、高効率のトップゲート電圧印加を実現し、伝導の膜厚、ゲート電圧依存性から、層間方向の電界遮蔽長が 1.2 nm であることを実験的にはじめて明らかにした。これは、今後のデバイス設計に大きな指針を与える。また、微細加工法と自然形成法の両方の方法によってグラファイトリボンを形成することに成功し、リボンでは膜の凹凸に起因した単一電子帯電効果によって伝導のゲート制御が可能であることを初めて示した。

さらに超伝導体、磁性体を電極に用いることで、クーパ対伝導、スピン伝導の特性を明らかにした。超伝導体接合では、近接効果による超伝導電流をゲート電圧によって変調させることに成功した。超伝導電流は  $\exp(-(T/T_0)^2)$  に比例して温度低下とともに急激に増加するが、これは従来の SNS 接合の振る舞いとは大きく異なり、電界遮蔽の影響を考慮しなければならないことを示唆している。また、超伝導電流のゲート電圧依存性を調べることによって、電子超伝導臨界電流がホール超伝導臨界電流よりも常に大きくなる「電子ホールの非対称性」を見出した。磁性体接合では、非局所磁気抵抗測定を用いて、磁性体の磁化の向きに応じたスピン注入を観測した。スピニングナル（磁性体電極の磁化が平行・反平行のときの非局所磁気抵抗の差）とグラファイトの面抵抗には線形の依存性があることを見出し、理論との比較から、スピン緩和長が 8 ミクロンよりも十分に大きいという結論を得た。この長さは、他の材料（グラフェン含む）に比べてもきわめて長く、グラファイト超薄膜のスピンデバイス材料としての優位性を示している。(神田・塚越グループ担当)

これらの有機トランジスタの伝導基礎を踏まえて、3つのグループの連携によって、有機デバイスの新たな物性を解明し、有機デバイスに特有の機能を引き出して次世代デバイスのフロンティア開拓を進めていく。

### 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 (独立行政法人産業技術総合研究所、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)

1. Current transport in short channel top-contact pentacene field-effect transistors investigated with the selective molecular doping technique,  
F. Fujimori, K. Shigeto, T. Hamano, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi  
Applied Physics Letters 90 (19) 193507/1-3 (May 7 2007).
2. In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors,  
J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa  
PHYSICAL REVIEW LETTERS 98 (19), No. 196804 (May 11 2007).
3. Defect-free two-dimensional-photonic crystal structures on a nonlinear optical polymer patterned by nanoimprint lithography,  
M. Okinaka, S. Inoue, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi,  
Journal of Vacuum Science and Technology B 25, (3), 899-901 (May-Jun 2007).
4. Electric double layer transistor of organic semiconductor crystals in a four-probe

configuration,

H. Shimotani, H. Asanuma, and Y. Iwasa

JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS  
BRIEF COMMUNICATIONS & REVIEW PAPERS 46, (6A), 3613-3617. (Jun 2007).

5. Suppression of current hysteresis in carbon nanotube thin film transistors,  
K.Tsukagoshi, M. Sekiguchi, Y. Aoyagi, T. Kanbara, T. Takenobu, Y. Iwasa,  
Japanese Journal of Applied Physics 46, (23), L571-L573 (Jun 2007).
6. Ambipolar Field-Effect Transistor of High Photoluminescent Material  
Tetraphenylpyrene (TPPy) Single Crystal  
S. Z. Bisri, T. Takahashi, T. Takenobu, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa  
JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS & EXPRESS  
LETTERS 46, (20-24), L596-L598, (Jun 2007).
7. Frequency response analysis of pentacene thin-film transistors with low impedance  
contact by interface molecular doping,  
T. Miyadera, T.Minari , K.Tsukagoshi , H.Ito , Y.Aoyagi  
Applied Physics Letters 91 (1) 013512/1-3 (Jul 2 2007).
8. Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal,  
T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya and Y. Iwasa,  
ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS 17, (10), 1623-1628, (Jul 9 2007).
9. Charge injection process in organic field-effect transistors,  
T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and Y.Aoyagi,  
Applied Physics Letters 91 (5) 053508/1-3 (Jul 30 2007).
10. Scaling effect on the operation stability of short-channel organic single-crystal  
transistors,  
T.Minari, T.Miyadera, K.Tsukagoshi , Y. Aoyagi, T.Hamano , R.Yasuda, K.Nomoto,  
T.Nemoto, S.Isoda,  
Applied Physics Letters 91 (6) 063506/1-3 (Aug 6 2007).
11. Suppression of short channel effect in organic thin film transistors,  
K.Tsukagoshi, F. Fujimori , Takeo Minari , T. Miyadera , T. Hamano , and Y.Aoyagi,  
Applied Physics Letters, 91 (10) 113508/1-3 (Sep 10 2007).
12. Molecular-packing-enhanced charge transport in organic field-effect transistors  
based on semiconducting porphyrin crystals,  
T.Minari, M.Seto , T.Nemoto , S.Isoda , K.Tsukagoshi , and Y.Aoyagi,  
Applied Physics Letters, 91 (12) 123501/1-3 (Sep 17 2007).
13. Contact-metal dependent current injection in pentacene thin film transistors,  
S.-D. Wang , T.Minari , T.Miyadera , K.Tsukagoshi, and Y.Aoyagi

- Applied Physics Letters, 91 (20) 203508/1-3 (Nov 12 2007).
14. Electron transport in thin graphite films: Influence of microfabrication processes  
T.Moriki, T.Sato, A.Kanda, Y.Ootuka, H.Miyazaki, S.Odaka, K.Tsukagoshi, and Y.Aoyagi,  
Physica E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES, 40, (2) 241-244 (Dec 2007).
  15. One-dimensional bromo-bridged Ni-III complexes [Ni(S,S-bn)(2)Br]Br<sub>2</sub> (S,S-bn=2S,3S-diaminobutane): Synthesis, physical properties, and electrostatic carrier doping,  
S. Takaishi, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S.I. Kuroda, A. Goto, T. Shimizu, T. Takenobu, Y. Iwasa,  
CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL 14, (2), 472-477, (2008).
  16. Bias stress instability in pentacene thin film transistors: contact resistance change and channel threshold voltage shift  
S.D.Wang, T.Minari, T.Miyadera, Y.Aoyagi, K.Tsukagoshi  
Applied Physics Letters, 92 (6) 063305/1-3 (Feb 11 2008).
  17. High Current Density in Light-Emitting Transistors of Organic Single Crystals  
T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa  
PHYSICAL REVIEW LETTERS 100, (6), 066601, (Feb 15 2008).
  18. Coulomb blockade oscillations in patterned ultra-thin graphite films  
S.Odaka, H.Miyazaki, T.Moriki, T.Sato, A.Kanda, K.Tsukagoshi, Y.Ootuka, and Y.Aoyagi  
Japanese Journal of Applied Physics , 47 (1) 697-699 (2008).
  19. Coulomb blockade oscillations in narrow corrugated graphite ribbons,  
H.Miyazaki, K.Tsukagoshi, S.Odaka , Y.Aoyagi , T.Moriki , T.Sato, A.Kanda , and Y.Ootuka,  
Applied Physics Express, 1 (2) 024001/1-3 (2008)
  20. Direct measurement of inter-layer screening length to electric field in thin graphite film  
H.Miyazaki, K.Tsukagoshi, S.Odaka, Y.Aoyagi, T.Sato, S.Tanaka, H.Goto, A.Kanda, and Y.Ootuka,  
Applied Physics Express, 1 (3)034007/1-3 (2008)
  21. Mobility and Dynamics of Charge Carrier in Rubrene Single Crystal Studied by Flash-Photolysis Microwave Conductivity and Optical Spectroscopy  
A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, S. Tagawa,  
Advanced Materials 20, (5), 920-923, (March 2008)

22. Gate-controlled superconducting proximity effect in ultrathin graphite films  
T. Sato, T. Moriki, S. Tanaka, A. Kanda, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi,  
Physica E -LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES, 40,  
1495-1497 (2008).
23. A different type of reentrant behavior in superconductor/thin graphite film/superconductor Josephson junctions,  
T. Sato, A. Kanda, T. Moriki, H. Goto, S. Tanaka, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi,  
In printing (2008).
24. 有機トランジスタ  
担当: 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,  
シーエムシー出版 2008年印刷中.
25. グラファイト超薄膜の超伝導近接効果  
神田晶申、塚越一仁  
表面科学、印刷中(2008年5月)
26. Selective organization of solution-processed organic field-effect transistors  
T. Minari, M. Kano, T. Miyadera, S.-D Wang, Y. Aoyagi, M. Seto, T. Nemoto, S. Isoda,  
and K. Tsukagoshi  
APPLIED PHYSICS LETTERS, accepted.

(2) 特許出願

平成19年度国内特許出願件数: 2件(CREST研究期間累積件数: 3件)