

「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)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点・主任研究者

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

有機材料に特有の機能を活かして、プラスチックエレクトロニクスを実現することを目指し、プラスチックエレクトロニクスの主要要素である有機トランジスタの動作機構の基礎解明と制御の確立を試みている。この有機トランジスタの魅力は、形状形成に際しての自己組織化と薄膜の柔軟性である。分子間力による自己組織化によって、室温程度の従来の半導体素子形成プロセスとの比較では想定できない温度帯で成膜が出来る。この低温形成は、高温では溶解もしくは焼失するプラスチック基板の様な基板上に素子を直接形成できる。この性質によって、有機材料で作製した素子の形状柔軟性と基板の形状柔軟性が得られ、従来のガラスなどの硬質基板と比較して、柔軟なエレクトロニクスの提案が可能となる。一方で、有機薄膜を使った電界効果移動度はルブレ単結晶トランジスタに於いて $20\sim 30\text{cm}^2/\text{Vs}$ にも達することが実験的に見出され、Mott 転位を使った電界効果有機素子では約 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ にも達する。この内在するポテンシャルを引き出し、上記の自己組織化を引き出した薄膜トランジスタの形成技術を確認することが出来れば、新たなエレクトロニクスを生み出すことができるはずである。しかしながらこれらの魅力的な性質を同時に塩梅良く引き出せるシステムを、自己組織化を有効に使って配列することは容易ではない。蒸着法などで形成する多結晶薄膜では電界効果移動度は通常 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、作り方によって揺らぎも大きく、有機薄膜の本来の特性を最大限に引き出しているとは言えない。この要因の解明と制御法を見つけ出すことが学術的に大変興味深いことであり、応用を考慮した実学においても要請が高い。実際に、有機トランジスタ実用を目指すメーカーから有機トランジスタ伝導機構の確定的な解明が強く望まれている。

我々は有機薄膜トランジスタの課題を、金属電極と有機薄膜との電流注入に見出している。有機トランジスタの動作原理は、基本的にシリコン薄膜トランジスタに類似しているが、最も大きな違いは極めて高い端子抵抗にある。有機トランジスタの電流注入抵抗は、通常数 $k\sim 10k\Omega\text{cm}$ であり、この高注入抵抗が高い動作電圧(一般に数 $10\text{V}\sim 100\text{V}$ 程度)の要因である。結果として、高注入

抵抗は AC 動作における高速動作律則要因となっており、実際の画素駆動トランジスタとしての適応を検討する場合の懸案要因である。また、注入抵抗が高い素子ほど、ゲート電圧やドレイン電圧走印でのヒステリシスが際だって大きくなり、駆動の制御性も低下することも実験で明らかにした。この高い注入抵抗の要因を解明し、1/100

もしくはそれ以上の改善がなされることが望まれている。しかしながら、従来までの取り組みでは、十分な展開が見出せず、注入抵抗形成の根本的な物性現象解明が必要であり、この基本に基づいたプロセスの革新的な提案が必須である。本研究では、この学術的な基礎に立ち返る必要のある有機トランジスタの物性解明と、プロセス探索に挑戦している。

これまでの3年間において電流注入に関して我々が見出した主な“既成モデルで説明できない事項”は以下の通りである。

1. 注入抵抗は測定温度に依存： 従来提唱されているトンネル注入なら、温度依存は無いはず。温度活性な注入抵抗を観測し、その要因として高密度トラップ帯の存在を指摘。
- 2: チャネル粒界サイズに依存： 端子金属と有機分子の組み合わせが同じなら、抵抗は有効接触面積に反比例するはず。実際は逆であり、金属電極に接する有機フィルムのグレインが小さくなって有効接触面積が増加する条件にて抵抗が増大することを見出した。
- 3: 金属の仕事関数と端子抵抗の相関: 有機分子の HOMO に近い仕事関数を有する金属で端子抵抗が低くならない。金と銅の端子の振る舞いにおいて明瞭に見出した。

これらは有機半導体への電流注入モデルである「有機分子の HOMO レベル(もしくは LUMO レベル)と金属のフェルミエネルギーの差によって、電流注入トンネル抵抗が決まる」と広く信じられてきた事項を否定する実験結果であり、この実験結果を論理的に説明するための機構を解明しなければならぬ。さらに、この解明に基づいて有機薄膜デバイスの発展するべき方向を探索した。

§ 2. 研究実施体制

本研究では3つの取り組みによって、有機薄膜の電流注入を理解し制御することを目指している。新規機能開拓や次世代高速伝導材料の基礎解明を同時に進め、知見や技術の相互協力による相互展開を目指している。さらに、同領域内の片浦グループと連携させて頂くことで、有機トランジスタの基本技術をナノチューブトランジスタに応用することで、素子特性の比較評価などの可能性も検討している。

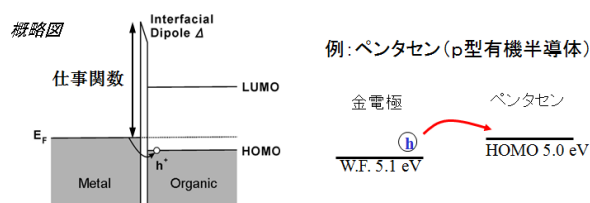


図 1. 有機薄膜に対する金属薄膜からの電流注入を説明するための従来のイメージ。2つのエネルギー差に起因したトンネル接合が端子抵抗の主要因としての説明が広く用いられている。

(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)物質・材料研究機構 主任研究員)

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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

上記の背景において、電流注入の解明と制御、および発展を探求している。3つのグループの研究分担と連携において、現在の問題解明/発展応用探索/未来探索の研究を進めている。H21年度の重要な研究内容を以下に報告する。

3.1 有機/金属界面における電流注入

3.1.1 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、オーミック電極となると広く信じられてきた。従来の考え方を踏襲すると、金電極、銅電極、アルミニウム電極の比較では、ペンタセン分子の HOMO 順位に最もフェルミエネルギーの近い金電極が、電流注入抵抗を最も低くするはずである(図 1)。この電流注入抵抗の厳密な比較を、端子電極の引き出し部分の抵抗まで考慮した計測を行った。通常、電極部分は数 10nm の金属薄膜であり、金属膜厚を同一にしても金属自体の抵抗率の差によって抵抗差が生じる。この金属薄膜内部抵抗は、金属と有機薄膜の接触抵抗に対して小さいと見なしてきた。今回の実験では、この部位までも一致させ、金属と有機薄膜の接触界面だけを換えて実験を行った。(この様な発想の厳密実験は、これまでに行われていない)。

Au,Cu,Al の各々を 2nm 蒸着し、外気にさらすことなく、連続して其々に金 38nm をカバーした。厚さは合計 40nm となり、電極幅は 100 ミクロンである。これによって引き出し電極部分の抵抗も同等である。

有機薄膜および電極を空気に接することなく形成し、連続して空気に接することなくトランジスタ特性を評価すると、従来モデルに沿った予想どおりの抵抗の大小が得られる。しかし、この素子を大気に暴露すると、短時間であっても図 1 に示すように、電流の大小が逆転し、抵抗が当初と逆転する。一度でも試料が大気に触れると、再度、試料を真空中に封入しても当初の状態へは戻らない。つまり、注入抵抗は金属材料によって一意的に決まるのではなく、金属材料の状態によって抵抗は大きくも小さくも変化することを示唆している。

この現象を、金電極を比較対象試料として、11 種の金属材料に対して確認した。この結果から、

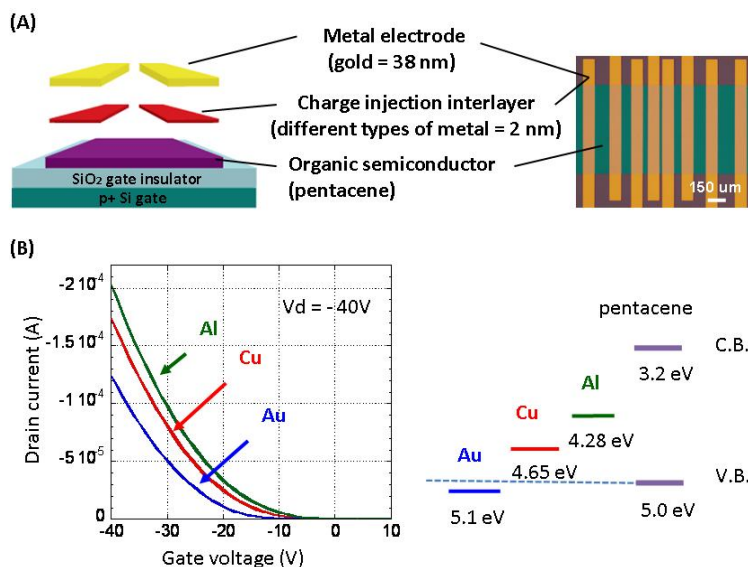


図 2. 有機トランジスタの電流注入模式図。金属端子と有機チャネル界面の高密度電荷トラップ帯が素子特性決定要因であることが分かった。

大気に触れた金属が酸化することで注入抵抗を下げ、Au 電極以下の電極となることも見出した。現在、この現象の更なる詳細なメカニズムを検証している。[論文準備中]

3.1.2 有機/金属界面電流注入の AC 応答

金属/有機半導体界面の電流注入機構解明のため、MIS 構造におけるフラットバンド計測を試みている。フラットバンド計測はトランジスタの閾値に関連するパラメタであるが、閾値は元来トランジスタに電流が流れ始める値であり、電極からの電流注入だけに依存するのではなく、電流が流れる経路における全ての電氣的な相関に依存する。(このため、閾値は基板界面の表面改変などに依存して変化する。) 閾値を決める界面の機構解明と制御も、トランジスタ制御には必須であるが、我々の実験によって有機トランジスタでは閾値でさえ金属電極の注入障壁に依存していることが分かっている[5]。電流注入解明を単純化するためには、フラットバンド解析による注入界面を調べるべきである。(一般的に有機トランジスタの研究では、このような取り組みは始められていない。これはフラットバンドの考え方はトランジスタ工学に基づく基本解析であるが、有機トランジスタの研究に応用されていなかったからである。) 理想的には、金属と半導体界面の仕事関数の差はなく、絶縁膜中や絶縁膜/半導体界面にも電荷はないとして系を扱いたい

実際には、これらの要因によってゲート電圧が0でもエネルギーバンドに変化が生じる。ゲート電圧が印加されない時の半導体表面のエネルギーバンドをフラットに補正するために必要な電圧(フラットバンド電圧(V_{FB}))を計測することから、有機半導体 MIS 構造では電流注入の要因を直接調べることが可能となると考えられる。(実際に、ペンタセンの積層膜において、エネルギーバンドが構成されているかは自明ではない。この点も、この研究で解明できる可能性がある。)ペンタセン薄膜 40nm を SiO_2 /高ドープ Si 基板上に形成し、表面に Au60nm 電極を作製した。この素子でのフラットバンドは図 3 のように周波数に依存する。1kHz 以下では大きな変化はないが、周波数の増加に伴ってフラットバンドは負に変化していく。これは界面での電流注入に対して、フラットバンド条件を満たすために必要な電荷を界面付近に集めるために遅延が起きていることを示している。この結果は、RF-ID タグなどへの応用を試みられている有機トランジスタの

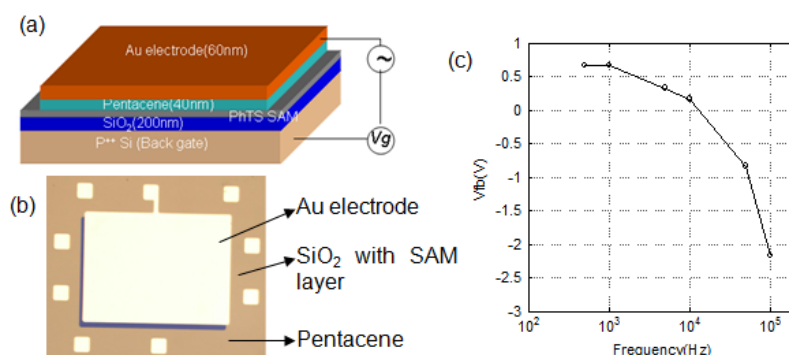


図 3. 有機 MIS 構造におけるフラットバンド計測システム。(a)(b) SiO_2 /高ドープ Si 基板、ペンタセン薄膜 40nm、60nmAu 電極の構造。(c)フラットバンドの周波数特性。

動作周波数の律則要因が端子部位の電荷注入に大きくかかわっていることを示唆する。解析における問題は、単純な電荷追従だけに帰着できないことにある。ペンタセン積層膜の縦方向の伝導は、ペンタセンのパイ電子の波動関数オーバーラップが小さく、バンド伝導が期待できない。このため基本的には電界に乗じたホッピング伝導と考えられ、有機薄膜の未開の伝導機構の部分である。(有機半導体では、積層した分子に対してパイ電子波動関数が重なることでバンドが形成される方向の伝導と、バンドが形成できない方向が混在している)。単純な計測ではあるが、複雑な有機トランジスタの伝導を解明するためのカギとなる情報を含んでいることが分かり、今後計測温度制御による注入解析を進める。

3.1.3 トラップフリーチャンネル形成のための自己組織化プロセスの提案

これまでの研究によって解明された「有機トランジスタの金属/有機半導体界面の注入抵抗は、有機半導体表面に形成されたトラップによる高抵抗領域の存在が主因」を基として、界面状態制御が可能なプロセスの開発を試みている。有機トランジスタのチャンネルを結晶チャンネルとして直接形成することを試みる。これまで試されてきた数々の方法では、結晶アレイを作ることは不可能であり、一旦単結晶を作り必要個所に配置する方法が唯一の方法であった。この方法では、余計な時間と手間がかかる。

新規方法として、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

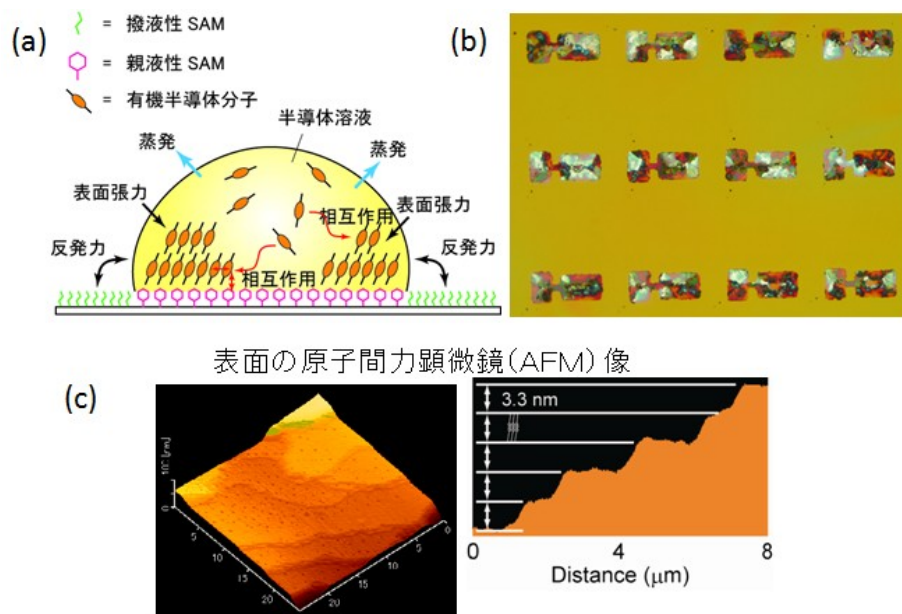


図 4. (a)表面制御による溶液結晶形成法の概念図。(b)C8-BTBT を用いて基板表面上に直接形成した有機単結晶アレイ。(c)結晶表面を AFM によって観測した像。分子の長さに相当する結晶ステップが観測される。

化単分子膜 (SAM) で覆い、所定の部位の自己組織化単分子薄膜を剥離して他の SAM 膜に入れ替え、基板上の表面エネルギーを局部的に変調する。溶液に溶けた半導体チャネル用分子は所定の部位にのみ付着し有機チャネルが得られる。基板の条件を最適化することで単結晶チャネルが形成できるようになった。しかも、あらかじめ準備した電極列の其々のチャネルとして架橋し、基板上の多数のトランジスタを一瞬で一括形成できる。このチャネル表面を AFM にて観察したところ、用いた分子 (C8-BTBT: 分子長さ約 3.3nm) の長さで規格化されたステップが観測され、ステップ間には広いフラット面が見られた。この観測結果は分子薄膜が結晶膜であることを示し、偏光光学顕微鏡で観測した像での結果を強くサポートしている。詳細に観測すると、フラット面にナノスケール穴が無数に見えるが、これは結晶形成中に内部に取り残された溶液分子が蒸発するときに残した痕跡と推測される。このナノ穴と伝導の相関が今後の検討点である。

このトランジスタ特性の分布を同時に形成した 56 トランジスタにおいて調べた。電界効果移動度は平均 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、約 $0.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の分布が見られた。自己形成自己組織化を用いた本方法での形成として予想された特性バラつきとしては十分に小さいが、実用化には更なるバラつき低減が求められる (現状から 1/10 以下)。実際には、最大 $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にも達するトランジスタも存在し、本方法のポテンシャルの高さがうかがえる。また、電界効果移動度のバラつきは、トランジスタ特性の On 電流のバラつきの解析から、端子抵抗のバラつきであることが分かった [1, 論文投稿中]。今後、さらなる電流注入制御を試み、本要因を解決しなければならない。

現在、本プロセスは応用を検討するメーカーとの技術討論を継続的に行っており、制御性向上の更なる検討が必要とされている。(塚越・青柳グループ)

3.2 チャンネル伝導特性

昨年度は、高い発光効率を有する有機材料を用いての単結晶両極性トランジスタの作製および発光観測に成功し、レーザーデバイス実現の足がかりを築いた。今後、レーザー発振が可能な高電流密度を実現するには、有機半導体/金属界面の正確な理解と本当の意味でのチャンネル伝導特性の解明が不可欠である。そこで、今年度は有機半導体/金属界面における根源的な問題である空乏層の有無を明確にする事に着手した。具体的には、有機材料においては一般的な金属/絶縁体/

半導体構造を有する MIS-FET ではなく、空乏層によってトランジスタ駆動する金属/半導体構造を有する MES-FET (ショットキートランジスタ) 作製を試み、世界で初めての有機単結晶 MESFET 作製に成功した(図5)。今回の成功によって、有機単結晶においても MESFET の作製および動作が可能である事が明らかとなった。特に重要なのは、本トランジスタは空乏層の大きさを変化させる事によってトランジスタ駆動するため、本成果は有機 EL の誕生以来これまで 10 年以上のあいだ明確でなかった、金属/有機半導体界面における空乏層の存在を初めて明確に示した事になる。言い方を変えると、本研究に用いたルブレ単結晶は明確なエネルギーバンドを形成しており、塚越グループが推進する積層膜の実験と極めて明瞭な対比となると期待される。加えて、空乏層が形成される『綺麗な』金属/有機半導体界面は、Si に代表される無機材料で確立された半導体物理の適応を可能にし、トラップ密度やバンドベンディングなどの定量的な解析を伝導特性のみから行える。そのため、新しい界面電子構造解析方法の一つとしての可能性も示す事に成功した。今年度は、このような空乏層に関する研究だけではなく、単結晶両極性トランジスタの持つ電子/正孔両キャリアの同時注入という利点を活かして、トラップ準位の可視化(図6)にも成功しており、金属/有機単結晶半導体界面に関して多角的に明らかにする事に成功した。[2] 来年度は、このような金属/有機半導体界面における知見をフィードバックする事によって発光トランジスタの高性能化に取り組む。また、絶縁体/有機半導体界面にも注目し、特に両極性トランジスタの電子しきい値電圧が極めて高いことが発光トランジスタの到達可能電流密度を激減させていることに着目し、電子トラップの原因解明および除去方法の確立を行い、有機材料本来の両極性伝導実現を試みる。(岩佐グループ担当)

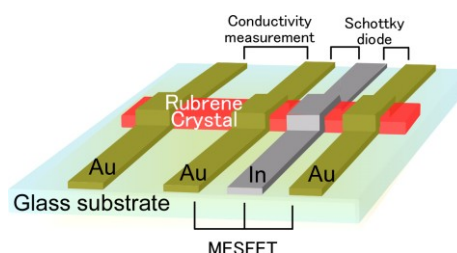


図 5. 本研究で作製した MESFET の模式図

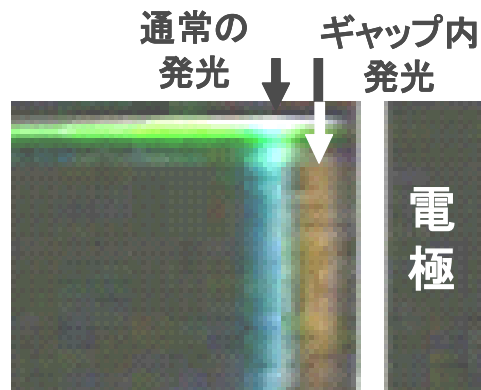


図 6. 本研究で観測したトラップからの発光

3.3 高速パイ電子系伝導システム

高速応答を目指した薄膜トランジスタ材料としてパイ電子系分子内伝導材料を探求している。原子 1～数層からなる単層・多層グラフェンは、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、グラフェンのデバイスプロセスと基礎伝導特性を検討した。薄膜グラファイトチャネルを SiO₂/高ドーパ Si 基板上に剥離法で形成し、Ti 電極ならびに Al 電極を電子ビーム露光と金属リフトオフ法で作製した。Al 電極はグラファイト上に直接形成するにも関わらず、自己形成にて界面に絶縁層を形成しグラファイトチャネルに対して電気的絶縁となる独自の方法である。(この Al 自己組織化ゲート絶縁膜は、世界の競合研究グループから頻繁な問い合わせを頂き、今後グラフェン素子形成のポイントとなる可能性がある。)

形成される絶縁膜のリーク特性等を調べた。特筆すべきは、一度静電破壊されたゲート絶縁膜も、再び空気に触れさせることで絶縁性が復元し再度ゲートとして働く。この復元性から、ゲート絶縁膜の形成はグラフェン薄膜上に付着した酸素ガスによる酸化膜形成ではなく、Al 薄膜とグラフェン膜の界面に沿って酸素が拡散することで形成されていることを突き止めた。

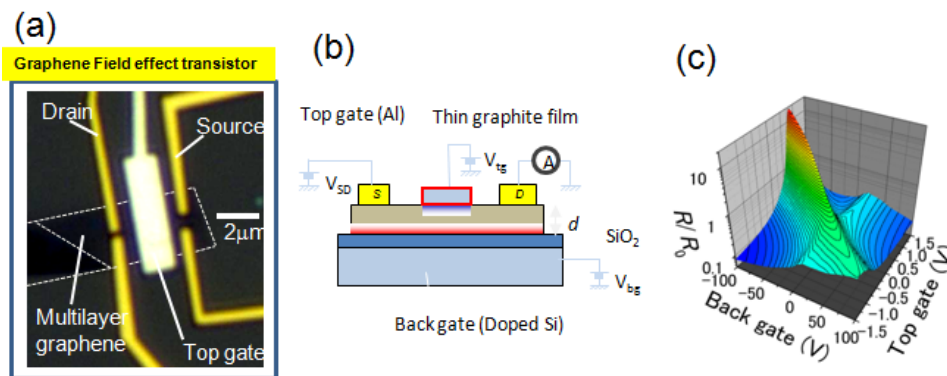


図7. 2層グラフェンを用いて作製したグラフェン電界効果素子(a)と素子の断面模式図(b)。(c)電界印加によって誘起された抵抗増大現象。

Al ゲートと基板ゲートへの電圧印加にて、グラフェン抵抗はホール伝導/電子伝導間の切り替えに伴うアンビポーラ特性を示し抵抗にピークが生じる。このとき、2 層グラフェンに対して 1.5V/nm 前後の電界を印加すると、素子抵抗が印加電界に従って増大する。この電界印加によって、グラフェントランジスタの課題である電流オン/オフ変調を増大することができ、現時点で最大 400 まで達することに成功した(従来報告では 10 程度)[3]。課題は更なる大きな変調実現であり、現在増大律則要因を調べている。現時点にて解明していることは、増大率の大きな素子は、素子の不純物によるトラップ状態密度を密接していることであり、さらに明確な解明を進める。(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トティア開拓を進めていく。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報
- 1. 表面選択塗布法による選択的有機結晶成長とデバイス応用
三成剛生、塚越一仁,
日本結晶成長学会誌, Vol.35, No.4, 33-39 (2009).
- 2. 有機トランジスタの基礎と発光デバイス
竹延大志、岩佐義宏
クリーンテクノロジー(日本工業出版) Vol.19, No.8, 4-7 (2009).
- 3. 簡単な?グラフェンの作り方
日浦英文, 宮崎久生, 神田晶申, 塚越一仁,
応用物理学会 薄膜・表面物理分科会 News Letter No. 136, 19-24 (2009).
- 4. 神田晶申、後藤秀徳、塚越一仁
劈開法で得た単層・多層グラフェンの電子・スピン・クーパー対伝導
応用物理学会応用電子物性分科会誌、第 15 巻第 3 号 114-119 (2009).
- 5. 有機トランジスタにおけるデバイス・材料物理
竹延大志、岩佐義宏
Journal of the Vacuum Society of Japan (真空) Vol. 53 No.1 2-7 (2010).
- 6. 有機 TFT
竹延大志、岩佐義宏
オプトニュース Vol.3, No.5, 光産業技術振興協会、2009 年印刷中
- 7. 三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁
有機/金属電荷移動現象とデバイス応用
有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌、第 21 巻第 1 号 21-26 (2010)
- 8. 竹延大志、岩佐義宏
有機デバイスの半導体物理と界面機能
固体物理、Vol.45 No.3 (2010)
- 9. Improvement of subthreshold current transport by contact interface modification in organic field-effect transistors
M.Kano, T.Minari, K.Tsukagoshi
Applied Physics Letters, 94 (14) 143304/1-3 (2009).
- 10. Performance enhancement of thin-film transistors by using high-purity semiconducting single-wall carbon nanotubes,
S.Fujii, T. Tanaka, Y.Miyata, H.Suga, Y.Naitoh, T.Minari, T.Miyadera, K.Tsukagoshi, and H.Kataura,
Applied Physics Express, 2 (7) 071601/1-3 (2009).

11. Thin-film transistors fabricated from semiconductor-enriched single-wall carbon nanotubes,
S.Fujii, T.Tanaka, Y.Miyata, H.Suga, Y.Naitoh, T.Minari, T.Miyadera, K.Tsukagoshi, and
H.Kataura,
Physica Status Solidi (B) 246 (11) 2849–2852 (2009).
12. Pulsed Bias Stress in Pentacene Thin Film Transistors and Effect of Contact,
T.Miyadera, T.Minari, S.D.Wang, K.Tsukagoshi,
Japanese Journal of Applied Physics, 49(1) 01AM03/1–3 (2010).
13. Resistance modulation of graphite/graphene film controlled by gate electric field
H.Miyazaki, S.Li, A.Kanda, and K.Tsukagoshi,
emiconductor Science and Technology 25 (3) 034008/1–8 (2010).
14. Intrinsic Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Probed by a Nanocontact
method
Y. Oshima, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, K. Hata, Y. Iwasa, and H. Nojiri
Physical Review Letters 104 (1) 016803 (2010).
15. Anisotropic transport in epitaxial graphene on SiC substrate with periodic nanofacets
S.Odaka, H.Miyazaki, S,-L Li, A.Kanda, K.Morita, S.Tanaka, Y.Miyata, H.Kataura,
K.Tsukagoshi, and Y. Aoyagi,
Applied Physics Letters 96 (6) 062111/1–3 (2010).
16. All-solution-processed selective assembly of flexible organic field-effect transistor arrays,
T.Minari, M.Kano, K.Tsukagoshi,
Applied Physics Express, in press (2010).
17. Transition Voltage Method for Estimating Contact Resistance in Organic Thin Film T
ransistors,
Sui-Dong Wang, Yan Yan, Kazuhito Tsukagoshi,
IEEE Electron Device Letters, in press (2010).
18. H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, A. Kanda,
Inverse spin valve effect in multilayer graphene device
Journal of Physics, Conference Series, in press.
19. H. Tomori, A. Kanda, H. Goto, S. Takana, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi
Fabrication of ultrashort graphene Josephson junctions
Physica C, in press.
20. A. Kanda, T. Sato, H. Goto, H. Tomori, S. Takana, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi,
Dependence of proximity-induced supercurrent on junction length in multilayer-graphene
Josephson junctions
Physica C, in press.

(4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 3 件)

- ② CREST 研究期間累積件数(国内 7 件)