

「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) 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上に有機薄膜トランジスタを低温作製する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、有機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、従来の無機デバイスの類似と見なして研究が進められているが、我々は電極から有機チャネルまでの電流注入過程に有機トランジスタに特有の動作律則要因を見出した。この要因は、界面トラップによるナノ界面高抵抗帯が素子の高抵抗要因であることがわかった。この界面トラップ帯が素子特性(移動度、動作安定性、信頼性など)を決めている。この界面トラップを如何に低減するかがポイントであり、現象の解明と新概念での素子作製法を提案し実現することが今後の狙いである。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

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。特に「有機トランジスタ」では、トランジスタ構造と動作が無機トランジスタに類似していることから、トランジスタ向きの有機膜探索に注力されている。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大きな接触抵抗領域が存在し、トランジスタ動作を律則し、高抵抗、バイアスストレス安定性、高周波応答抑制などの全ての要因となっていることが分かった[6, 10-12, 15]。

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。従来の考え方での有機薄膜の HOMO 順位と金属電極のフェルミエネルギー差を考慮すると、金電極において低抵抗端子が形成されるはずである。しかし、素子特性の電極材料依存性(金と銅の比較)によって、単純なエネルギー順位合わせでは端子抵抗が説明で

きないことが分かった。素子の電極部位での電流注入機構が単純なトンネル抵抗ではなく、端子周辺の深いトラップの温度活性と有機薄膜内の電荷密度の寄与が従来のトンネル抵抗との大小関係によって端子抵抗が決まる(図 1)。このトラップリッチ界面は、一般の MOS トランジスタのオーミック接合領域としての働きをせず、単純に高抵抗帯となっている。結果として、ナノ界面に抵抗が集中して素子抵抗が大きくなる。この結果、ソースドレイン電極での電圧降下が大きくなり、高い素子駆動電圧が必要となる悪循環が生じる[6]。つまり、見かけのオーミック特性だけを追求しても端子抵抗は低減しない。このトラップの低減あるいは消滅を考慮した素子作製技術の提案が必須である。

1-2. 端子界面トラップの要因

上記の理由によって、有機トランジスタの端子抵抗の要因を解明しなければならない。従来の端子抵抗の説明概念(金属のフェルミエネルギーと有機分子の HOMO レベルのマッチング)で、注入抵抗が決まると仮定すると、広く観察される端子抵抗のばらつきが説明できない。これに対して、我々はフィルムのグレインサイズと端子抵抗の相関を調べることで、従来概念では全く説明できないことを見出した[11]。実験では、基板表面の処理の有無ならびに有機フィルムの蒸着条件を変えることでサブミクロンから数ミクロンのグレインサイズを有する有機フィルムを作り分けた。AFM を用いた多結晶フィルムの表面積は、グレインが小さくなるほど大きくなる。単純なトンネル電流注入を仮定した場合、グレインサイズの小さなフィルムの

表面積が大きくなり、総電流注入量が増大するはずである。しかし、実験では、全く逆の傾向が得られた(図 2)。グレインが小さくなるほど、端子抵抗が大きくなる。このため、グレインが増えるに従って増加するグレイン表面の欠陥が、端子作製時の電荷トラップとなっていると考えられる。この結果として、グレインサイズと端子抵抗が逆相関する。この結果から、有機トランジスタの端子抵抗を低減するためには、トラップ密度を低減すべきである。トラップ密度の低減には、ドーブによるトラップ消滅あるいは薄膜形成時にトラップを形成させないシステムを目指すべきである。

1-3. トラップフリーチャネル形成のための自己組織化プロセスの提案

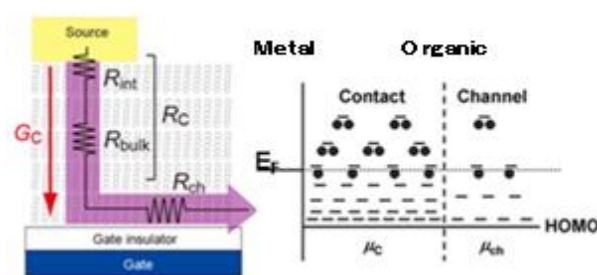


図 1. 有機トランジスタの電流注入模式図。金属端子と有機チャネル界面の高密度電荷トラップ帯が素子特性決定要因であることが分かった。

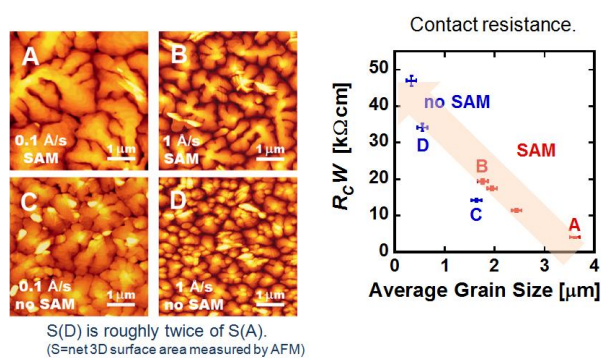


図 2. ペンタセンフィルムのグレインサイズと端子抵抗の相関(実験結果)。

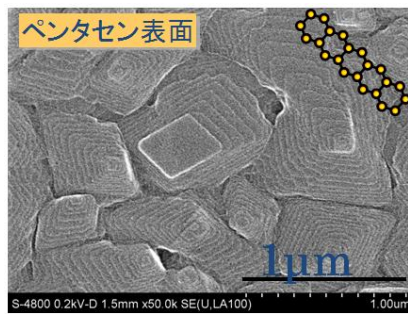


図3. 蒸着有機薄膜の高精細電子顕微鏡観察像。グレインの傾斜に沿って、自己組織化で形成される分子ステップが明瞭に観測される。このステップは各所で揺らいでいるのは、分子の欠損や定位置からのシフトと考えられる。

有機材料固有の「自己組織化」を誘起して、基板上で多結晶あるいは単結晶半導体チャ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、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薄膜を剥離して他の SAM 膜に入れ替え、

基板上的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の形成もできた(図4)。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、基板上的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[8]。現在、本方法で作製した素子の特性ばらつきを詳細に検討しており、応用を検討するメーカーへの提言を試みたい。

(塚越・青柳グループ)

1-4 チャネル伝導特性

昨年度までに「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、 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および有機トランジスタの発光に成功してきた[3, 4, 17, 20]。今年度は、高い発光効率を有する有機材料に対して本技術の適用を試み、発光素子としての両極性トランジスタ

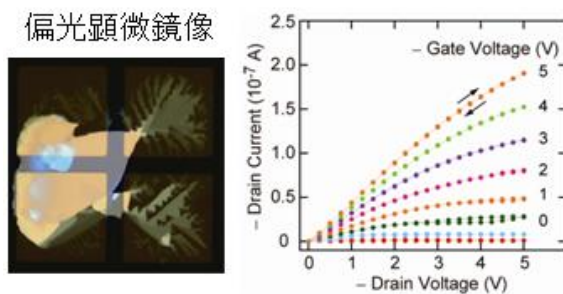


図4. 基板上での多結晶有機薄膜直接形成によって作製した結晶有機トランジスタ。基板上一面を自己組織化単分子膜で覆い、所定の一部だけの自己組織化単分子薄膜を剥離して他の分子構造をもつ膜に入れ替えることで表面エネルギーを制御し、溶液一括素子作製法を実現した。極めて良好な電流注入が可能となった。

タの持つ基礎特性について明らかにした。作製を試みたほとんどの材料において両極性化および発光観察に成功した。その一方で、両極性化が困難であった材料は、広いバンドギャップを持つ材料であり、キャリア注入障壁の存在が最も大きな要因と思われる。このような知見からも有機・金属界面におけるフェルミ面のピン止め効果は比較的弱い事を強く示唆する。今後、空乏層の存在の有無を含めて、より詳細な検討を予定している。発光トランジスタに関しては、特に $\alpha\omega$ -bis(biphenyl)terthiophene (BP3T)において顕著な成果をあげることが出来た。この材料は、結晶の状態で 80%の発光効率を持つが、デバイスを作製した結果、ホールの移動度 $\sim 1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電子の移動度 $\sim 0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ と極めて優れたトランジスタ特性を持つことが明らかとなった。一般的に、高い発光効率と高い易動度は排他的な関係にあると言われているが、今回は単結晶を用いる事で、この両方を実現する事が出来たと思われる。また、その発光は結晶の端面からのみ観測され(図5)この振る舞いに関しては結晶内における遷移双極子モーメントの配列による光閉じ込め効果で理解される。現在は、その発光特性を詳細に調べており、予備的な実験結果としては高電流密度下でのスペクトルの先鋭化が観測されている。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)

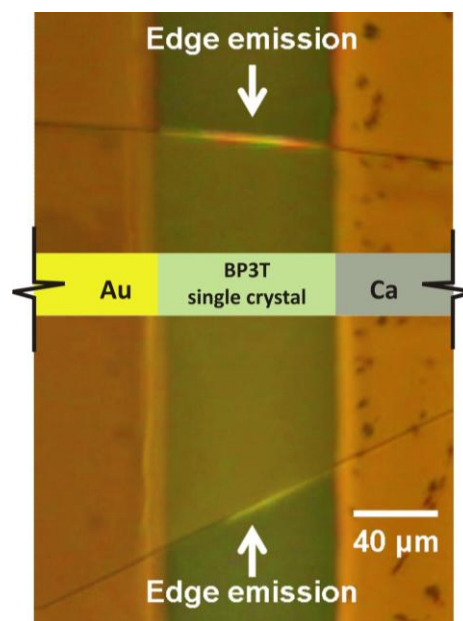


図 5. BP3T 結晶端面からの電流励起発光

1-5 高速パイ電子系伝導システム

さらなる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た。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。特に、グラフェンに高効率トップゲート、バックゲートのデュアルゲートを取り付ける方法を確立し、2 層グラフェンにおいて理論的に予測されてきた、電界誘起バンドギャップの観測に初めて成功した。観測されたギャップ値は最大 0.5eV に達し、他グループの報告値 (0.01eV) よりもはるかに大きい。また移動度が小さな試料ではバンドギャップも小さくなることを見出した。これは、膜内の乱れによってギャップ内伝導が生じていることに起因すると考えられる。さらに、グラフェンデバイスにおいて移動度を低減させる要因を検討した。多数の単層・多層グラフェンの低温移動度を比較した結果、垂直電界侵入長 λ と同程度の厚さをもつ膜の移動度がほとんど温度依存しないのに対し、 λ より十分厚い膜の移動度が低温

で上昇した。このことは、膜上面にある吸着分子・レジストなどの汚れとリップルが移動度を低減させる主要因であることを示す。すなわち、グラフェン上に付着した汚れや吸着分子を除去することが、基板を改良・除去することよりも、移動度の向上には効果的である。また、多層グラフェンにおけるスピン伝導を検討した[9]。λと同程度の厚さをもつグラフェンの強磁性体接合の非局所スピン信号の解析から、多層グラフェンのスピン緩和長が単層グラフェンよりも極めて長いことを明らかにした。これは上記の移動度の膜厚依存とも関連し、多層膜では電子散乱の要因が減少していることに起因すると考えられる。さらに、λよりも厚い膜では、スピバルブ効果がゲート電圧によって変調できることを示し、その原因が、コンタクト抵抗のゲート変調に起因する可能性があることを指摘した。(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)産業技術総合研究所 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

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Effects of gate dielectrics and metal electrodes on air-stable n-channel perylene tetracarboxylic dianhydride single-crystal field-effect transistors
K. Yamada, J. Takeya, T. Takenobu, Y. Iwasa
Applied Physics Letters, 92 (25) 253311/1-3 (Jun 23 2008).

2. Effect of postannealing on the performance of pentacene single-crystal ambipolar transistors
T. Takenobu, K. Watanabe, Y. Yomogida, H. Shimotani, Y. Iwasa
Applied Physics Letters, 93 (7) 073301/1-3 (Aug 18 2008).
3. Ambipolar Tetraphenylpyrene (TPPy) Single-Crystal Field-Effect Transistor with Symmetric and Asymmetric Electrodes
S. Z. Bisri, T. Takahashi, T. Takenobu, M. Yahiro, C. Adachi, Y. Iwasa
Frontiers in Materials Research (editors: Y. Fujikawa, K. Nakajima, T. Sakurai). Springer Series "Advances in Materials Research". Springer. 2008. ISBN: 978-3-540-77967-4
4. Fabrication of ambipolar light-emitting transistor using high-photoluminescent organic single crystal
S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, T. Yamao, M. Yahiro, S. Hotta, C. Adachi, Y. Iwasa
Proc. SPIE, Vol. **6999**, 69990Z (2008); DOI:10.1117/12.781126
5. 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,
Physica C 468, 797-800 (2008).
6. 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 (2008).
7. Observation of gate-controlled superconducting proximity effect in microfabricated thin graphite films
T.Sato, A.Kanda, S.Tanaka, H.Goto, Y.Ootuka, H.Miyazaki, S.Odaka, K.Tsukagoshi, and Y.Aoyagi,
Journal of Physics 109, 012031/1-4 (2008).
8. 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, K.Tsukagoshi,
Applied Physics Letters, 92(17) 173301/1-3 (2008).
9. Gate control of spin transport in multilayer graphene,
H.Goto, A.Kanda, T.Sato, S.Tanaka, Y.Ootuka, S.Odaka, H.Miyazaki, K.Tsukagoshi, and Y.Aoyagi,
Applied Physics Letters, 92(21)212110/1-3 (2008).
10. Charge trapping induced current instability in pentacene thin film transistors: Trapping barrier and effect of surface treatment,
T.Miyadera, S.D.Wang, T.Minari, K.Tsukagoshi, Y.Aoyagi,

- Applied Physics Letters, 93 (3) 033304/1-3 (2008).
11. Correlation between charge trap sites and device parameters in pentacene thin film transistors,
S.D.Wang, T.Miyadera, T.Minari, Y.Aoyagi, K.Tsukagoshi,
Applied Physics Letters, 93 (4) 043311/1-3 (2008).
 12. Dynamic bias stress current instability caused by charge trapping and detrapping in pentacene thin film transistors,
T.Miyadera, T.Minari, S.D.Wang, K.Tsukagoshi,
Applied Physics Letters, 93 (21) 213302/1-3 (2008)
 13. 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 40,1495-1497 (2008).
 14. Superconducting proximity effect through graphene and graphite films
M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda
Journal of Physics Conference Series, 109, 012014 (2008).
 15. Contact resistance instability in pentacene thin film transistors induced by ambient gases
S.D.Wang, T.Minari, T.Miyadera, and K.Tsukagoshi,
Applied Physics Letters, 94 (8) 083309/1-3 (2009).
 16. Surface selective deposition of molecular semiconductors for solution-based integration of organic field-effect transistors,
T.Minari, M.Kano, T.Miyadera, S.D.Wang, Y.Aoyagi, K.Tsukagoshi,
Applied Physics Letters, 94 (9) 093307/1-3 (2009).
 17. Ambipolar, single-component, metal-organic thin-film transistors with high and balanced hole and electron mobilities,
S.-I. Noro, T. Takenobu, Y. Iwasa, H.-C. Chang, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura,
ADVANCED MATERIALS 20, (18), 3399 (SEP 17 2008)
 18. Blue-light-emitting ambipolar field-effect transistors using an organic single crystal of 1,4-Bis(4-methylstyryl)benzene,
H. Nakanotani, R. Kabe, M. Yahiro, T. Takenobu, Y. Iwasa, C. Adachi,
APPLIED PHYSICS EXPRESS 1, (9), 091801 (SEP 2008)
 19. One-dimensional bromo-bridged Ni-III complexes $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}-\text{bn})_2\text{Br}]\text{Br}\cdot 2$
(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)
 20. High Mobility and Luminescent-Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting

- Transistors,
S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta and Y. Iwasa,
Advanced Functional Materials, in press
21. Organic single-crystal Schottky gate transistors,
T. Kaji, T. Takenobu, A. F. Morpurgo, and Y. Iwasa,
Advanced Materials, in press
 22. 有機トランジスタ
岩佐義宏、竹延大志
応用物理 第 77 卷 第 4 号, 432-437 (2008)
 23. 発光トランジスタ
竹延大志
『有機トランジスタ材料の評価と応用Ⅱ』 森健彦、長谷川達生 監修
株式会社シーエムシー出版, 199-210 (2008)
 24. ナノチューブ電極を用いたナノギャップ有機トランジスタ
塚越一仁
Journal of the Vacuum Society of Japan (真空)、Vol.51, No.7, 423-427 (2008).
 25. 神田晶申、塚越一仁
グラファイト超薄膜の超伝導近接効果
表面科学、第 29 卷、第 5 号、315-320, 2008.
 26. グラフェンをめぐる展開
神田晶申
パリティ 2009 年 1 月号(第 24 巻第 1 号)、pp. 33-36
 27. グラフェン
神田晶申
電気通信学会「知識ベース」、2009 年印刷中

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 2 件)