

研 究 報 告 書

「有機単結晶シートのヘテロ接合による高機能ナノ界面の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：竹谷 純一

1. 研究のねらい

有機半導体材料と絶縁膜材料や電解質層などとの接合による新しいハイブリッド材料系の開発は、トランジスタなどのエレクトロニクス素子機能に直結するため、有機材料が主体の新たな産業基盤となるインパクトを有する。有機分子が極めて規則正しく整列し、分子スケールで平坦な表面をもつ「有機単結晶シート」を母体として、現状の多結晶デバイスより桁違いに電子伝導性が優れた高品質の接合界面を形成し、高速演算などの機能に結びつけるとともに、そこでの本質的なキャリア伝導の機構を明らかにすることが本研究のねらいであった。

2. 研究成果

(1) 有機単結晶のトランジスタ

本研究の初期において、有機半導体としてルブレンをを用いた単結晶シートを気相成長法によって得、固体の絶縁層を有する基板に静電引力によって静かに貼り合わせる独自の方法で、高性能の有機トランジスタを構成したところ、 $20\text{--}40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及ぶこれまでで最高のキャリア移動度が実現した。有機半導体の移動度として、通常の高品質薄膜では $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が限界とされていたのに対して、分子配列の規則性を極限まで高めた結果、有機半導体材料本来の実力が極めて高いことを示したことは、その後の物質開発において実質的な目標設定となった。

さらに、高移動度有機半導体とイオン液体を組み合わせた固体/液体界面におけるトランジスタ素子を開発し、液体との界面が優れた電子デバイスとして機能することを初めて明らかにした。即ち、有機単結晶トランジスタの高いキャリア移動度をほとんど保持しながら、 1 nm 程度の厚さの電気二重層のみに電界が集中するため、入力電圧を 100 nm 以上の固体絶縁膜の場合より 100 倍程度小さくする低電圧デバイスを実現した。

(2) 有機単結晶のトランジスタのホール効果とキャリア伝導機構

ホール効果測定は、電荷の連続的な流れにおける位相と磁場の結合を直接測定するプローブであるため、有機半導体中のキャリア伝導機構を調べる非常に有力なツールであると認識されていたが、高インピーダンス測定が困難であったために、これまでに成功例はなかった。本研究では、高移動度有機トランジスタを利用してその手法を開発し、最初にルブレ単結晶トランジスタ、続いてチオフェン系有機半導体DNTTにおいてホール効果測定を実施した。その結果、金属などと同様の自

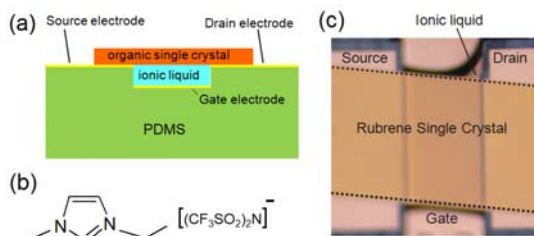


図1 イオン液体/有機単結晶シート界面の低電圧駆動トランジスタ

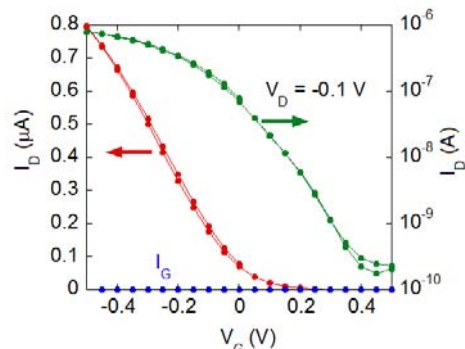


図2 イオン液体に加わる電圧 V_G に対して、有機単結晶シートの電流が大きく増大するトランジスタ特性

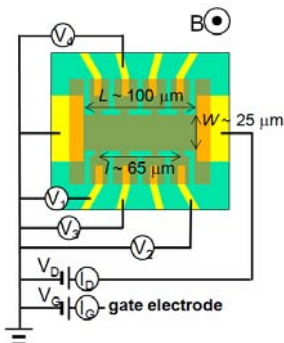


図3 本研究で開発したホール効果測定法のダイアグラム



由電子的なホール係数が得られたため、これらの系では分子間に広がった電子状態に基づくバンド伝導が実現していることを明らかにした。ホッピング伝導では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が限界とされているので、この結果は、数十 cm^2/Vs ものキャリア移動度が有機半導体で得られる根拠を示すとともに、新たな有機半導体開発によって更なる高移動度化が可能であることを示唆する。

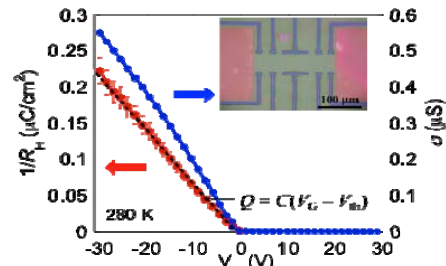


図 4 ホール係数の逆数と電界効果で注入されるキャリア量に一致する、自由電子的な有機単結晶シートのホール効果。

(3) 印刷法による高移動度有機単結晶トランジスタ

これまでに、有機単結晶シートを用いて桁違いに高性能のトランジスタが得られることが分かったので、最後に工業化が可能な塗布法によって有機単結晶トランジスタを作製するプロセスの開発に取り組んだ。有機溶媒への溶解性が高く、多結晶でも $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高い移動度が報告されている $\text{C}_8\text{-BTBT}$ をベースにし、図のように傾けた基板と液滴保持構造を組み合わせることにより、溶液から結晶を成長する方向を規定することに成功し、実際に単結晶薄膜を基板上に生成した。その移動度は、 $5\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及び、印刷法が適用できるデバイスとしては桁違いに高い性能を示した。液滴保持構造を任意の位置に配置することによってデバイスのパターニングも容易であるため、今後、プリントドエレクトロニクスと呼ばれる新産業の基盤になることが期待される。

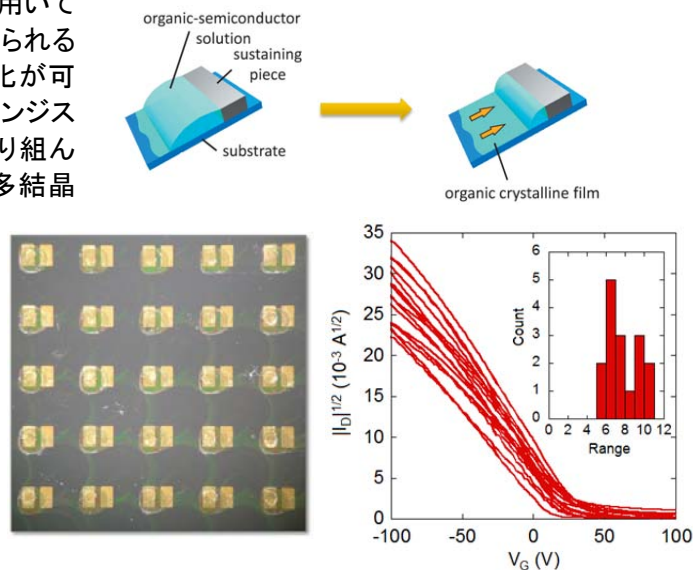


図 5 高移動度の塗布型単結晶有機トランジスタの作製方法と一度に作製したトランジスタアレイ及びその電界効果特性。

3. 今後の展開

これまでの研究成果から、有機単結晶シートの界面は、高性能の有機デバイスを開発する産業応用研究と新たな界面電子相を構築する学術研究の両方にとって有用であることが示されてきた。今後は、グループ内に物質開発の研究チームを発足させ、化学・物理・工学の研究を一体化した体制を組み、新規材料の機能を物性発現とデバイス化に直結させることを目指す。

4. 自己評価

本研究によって得られた成果は、これまでより格段に高性能の塗布型有機トランジスタ開発に代表される産業応用に結び付く開発研究と、有機単結晶シート界面のキャリアコヒーレンスを明確に評価するホール効果測定手法を確立した新規な学術研究の両面において当初の目標を上回る進捗が得られた。これらを初めとする、すべてのさきがけ研究の成果は、今後当研究室で進められる物質開発・物性開拓・デバイス開発研究のベースとなることから、研究者のキャリアにおける根幹としても位置づけられる。

5. 研究総括の見解

有機単結晶シートを母体とする有機デバイスの基礎学理の形成を狙いとして始められた研究であった。当初目的とした界面の制御などは、液晶を利用するなどの卓越した工夫により開始初期の時点で既に目標を達成していたように思われる。本研究は基礎学理としての面白さだけに留まらず、工業的な応用研究に普及する要素として重要なポイントである、プロセスの簡便さとして印刷技術の利用に着目し、液滴保持の技術を開発するなど、物理・化学・工学の境界を越える成果を上げた。これは当初目標を遥かに凌ぐ素晴らしい成果である。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility, Adv. Mater. in press (2010).
2. M. Yamagishi, J. Soeda, T. Uemura, Y. Okada, Y. Takatsuki, T. Nishikawa, Y. Nakazawa, I. Doi, K. Takimiya, and J. Takeya, Free-electron-like Hall effect in high-mobility organic thin-film transistors, Phys. Rev. B (Rapid Communications) 81 , 161306 (2010).
3. T. Uemura, M. Yamagishi, Y. Okada, K. Nakayama, M. Yoshizumi, M. Uno, and *J. Takeya, Monolithic complementary inverters based on organic single crystals, Adv. Mater. 22 , 3938-3941 (2010).
4. Y. Wakabayashi, J. Takeya, and T. Kimura, Sub-Å resolution electron density analysis of the surface of organic rubrene crystals, Phys. Rev. Lett. 104 , 066103 (2010).
5. 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, In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors, Phys. Rev. Lett. 98 , 196804 (2007).
その他 45 報

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 9 件

発明者: 竹谷純一(50%)、植村隆文(50%)

発明の名称: 有機 FET アレイ

出願人: 国立大学法人大阪大学

出願日: 2009/9/7

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

学会発表: Electric field-effect in solution-crystallized organic semiconductors, MRS Spring Meeting, April 5-9, San Francisco, 2010 (invited)他 200 件。内招待講演 50 件。

受賞(共同受賞): MRS ポスター賞、電気化学会論文賞、応用物理学会論文奨励賞

著作物: 有機デバイスの界面評価と制御技術, 竹谷純一(共著), シーエムシー出版(2009)他 5 件。