

有機トランジスタにおける高効率電子注入の試み

北陸先端大、CREST-JST 藤原明比古、仕幸英治、井波暢人、佐藤亮太
東北大・金研、CREST-JST 岩佐義宏、竹延大志

1. はじめに

有機トランジスタは、ユビキタス情報社会において必要不可欠な電子デバイスである。しかし、そのデバイス性能は、外的要因である電極と動作（チャンネル）部分の接触抵抗に大きく支配されているのが現状である。本研究では、p型に比べ開発が遅れているn型有機FETに着目し、n型有機FETの中で最もデバイス特性が良いものの一つであるC₆₀FETを用いて、以下の2項目を目的として研究を推進した。

- 1) デバイス特性における接触抵抗の効果を明らかにする。
- 2) デバイス応用として期待される高効率電子注入電極材料を開発する。

2. 研究経過

C₆₀FETは、ボトムコンタクト、バックゲート型のFETを作製した。チャンネル幅は100-400 μm 、チャンネル長は5-20 μm とした。電極材料は、Au、Pt、ITO (In₂O₃+SnO₂(10wt%))を用いた。測定は、真空プローブと半導体特性評価装置を用いて、室温、真空下で行った。

3. 研究成果

図1に、異なるデバイスサイズから得たC₆₀FETのチャンネル抵抗 R_{ch} と接触抵抗 R_c のゲート電圧 V_{GS} 依存性を示す。 R_{ch} と R_c が同程度であり、かつ V_{GS} の印加により双方が減少している事がわかる。このことから、n型有機FETであるC₆₀FETにおいても、接触抵抗がデバイス特性に大きな寄与をしていることが明らかになった。このことは、有機FETは、単なるキャリア蓄積だけでなく、界面のバリア制御もデバイス制御に重要な役割をしていることを示している。

図2に、電極材料の異なるC₆₀FETの出力特性を示す。通常用いられているAu電極に比べ、ITO、Pt電極を用いたFETの特性が向上している事がわかる。ITOは有機ELなどにおいてホール注入電極として用いられているが、作製方法に寄ってはAuよりも仕事関数が小さくなり、電子注入電極としても利用できる。本実験結果は、この考察と矛盾せず、ITOがC₆₀に対してよい電子注入電極材料である事を示している。また、PtはAuよりも仕事関数が大きい、これまでの報告と同様、仕事関数から予測される結果よりも良いデバイス特性を示した。この原因としては界面での電荷移動など局所的な電子構造が寄与していることが示唆される。

4. まとめ

代表的なn型有機FETであるC₆₀FETのデバイス特性の、デバイスサイズ、および、電極材料依存性を調べた。その結果、電極とチャンネル界面の接触抵抗もゲート電圧で変調され、デバイス特性に大きな寄与があることを明らかにした[1]。また、一般にホール注入電極と知られているITOは、C₆₀FETに対しては通常用いられているAu電極より良い電子注入電極材料である事を明らかにした。この結果から、ITO電極は有機電子デバイスにおいて電子、ホール双方の注入電極材料として有用である事を示した[2]。

5. 発表（投稿）論文

- [1] “Intrinsic transport and contact resistance effect in C₆₀ field-effect transistors”, Y. Matsuoka K. Uno, N. Takahashi, A. Maeda, N. Inami, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, and A. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 173510-1 - 173510-3. [Field Number : 15]
- [2] “Output properties of C₆₀ field-effect transistors with different source/drain electrodes”, N. Takahashi, A. Maeda, K. Uno, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 083503-1 - 083503-3. [Field Number : 15]

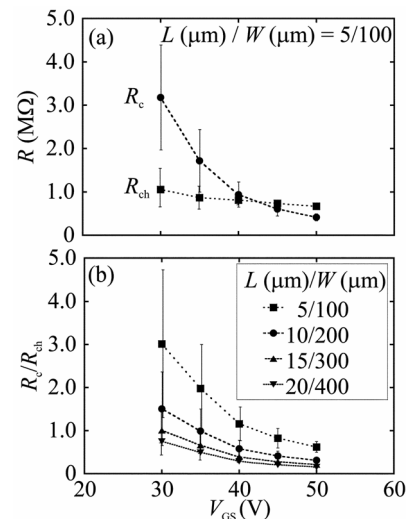


図1. C₆₀FETの R_{ch} と R_c の V_{GS} 依存性.

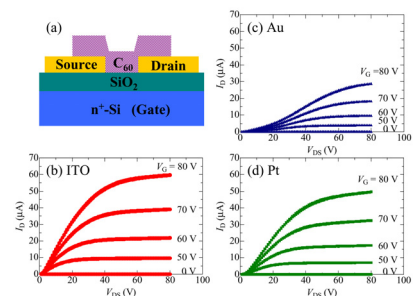


図2. 異なる電極材料でのC₆₀FETの出力特性.

レドックス活性金属錯体を用いた薄膜電界効果トランジスタの開発

東北大 金 研 竹延 大志 京都大学 張 浩徹

1. はじめに

本研究では、(1) レドックス (酸化及び還元) に対し活性なオルトキノン型金属錯体を用いて、配位子上で混合原子価状態をつくりだし、ドナー性配位子部位とアクセプター性配位子部位の直接的な分子間相互作用により、有効な重なり積分とバンドの広がりをもたらし、バンド伝導に基づき、電子・正孔の高速移動を達成する。また、(2) バイポーラ TFT 活性能を評価することで作成した薄膜相の構造均一性を評価し、「薄膜相構造-電子物性相関」を総合的に明らかにする。具体的課題としては、より均一性の高い (単結晶性の高い) 薄膜相を得るために、薄膜成長条件 (錯体分子構造、蒸着速度、基盤温度、蒸着速度、キャリアガス種、基盤種等) の最適化を行う。またより高い移動度を達成することを目的に、薄膜の単結晶性の向上や酸化還元電位 (HOMO-LUMO 準位、ギャップ) の最適化を遂行すると共に、バンド伝導に必要な錯体分子間相互作用の増強に基づくデバイス能の向上を試み、新規錯体分子 FET 材料を開発することを目的とした。

2. 研究経過

昨年度の共同利用により、 $M^{II}(SQ)_2$ 錯体 ($M = Ni, Pd, Pt$) を真空蒸着機をもちいて薄膜化することに成功した。X線回折実験により、一軸配向膜であることが明らかとなった。更にこれらの薄膜が良好な p 型電界効果トランジスタとして駆動することを見出し、世界に先駆けて金属錯体のトランジスタ能を報告した。そこで18年度の共同利用研究においては、類似骨格を有する金属錯体、 $M^{II}(Cat)(bpy-R)$ ($M = Pt, Pd; Cat =$ カテコラート, $bpy-R =$ 含長鎖 2,2'-ビピリジル誘導体) が示す固液転移を利用した結晶融解法による薄膜作成法の開発とトランジスタ能の発現に焦点をあて研究を遂行した。

3. 研究成果

$M^{II}(Cat)(bpy-R)$ は 200°C 以下の温度で結晶から等方性液体へと融解する。本研究ではその後の徐冷により錯体がシリコン基盤上に自発的一軸配向することを XRD 測定等により見出した。これにより真空蒸着法によらない分子配向の可能性が示唆された。更にこの配向性が $bpy-R$ 部位に含まれる長鎖の長さに依存することを見出し配向制御の精度を向上させた。このように作成した薄膜の中でも $Pt^{II}(Cat)(C17bpy)$ においてはボトム及びトップコンタクトデバイスにおいて再現性ある p 型トランジスタ能が発現することを見出した。そのキャリア移動度は $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。以上の結果は、 $M^{II}(Cat)(bpy-R)$ 骨格が FET 能を有する事を示す初め点の実験結果であり、これまでに我々が合成した多くの類似体に対しても電界効果トランジスタとして作動することが大いに期待できる。特にポリイミド配向膜を利用した融解法によっては、短時間、省エネルギーで単結晶性の高い薄膜を創成することを見出しており、今後の完全配向制御に向け多くの知見を得られた。最後に $M^{II}(Cat)(bpy-R)$ 骨格が bpy 部位が電子アクセプターとして働くことからアンバイポーラの発現も大いに期待される。

4. まとめ

このように本研究では、昨年度の研究成果を更に発展させるべく、レドックス活性金属錯体を基本骨格に真空蒸着によらない結晶融解法によるトランジスタの作成実験を行い、長鎖を有する $Pt^{II}(Cat)(C17bpy)$ において p 型トランジスタ能を初めて見出すにいたり、今後の新展開が期待される新しい物質、物性、デバイス作成法を見出すことができた。

5. 発表 (投稿) 論文

“Melting-assisted Self-organizing Property of Redox-active Catecholato Complex and Its Field Effect Transistor Ability” Ho-Chol Chang, Taishi Takenobu, Tomoki Shiozaki, Keisuke Kishida, Shin-ichiro Noro, Susumu Kitagawa, Yoshihiro Iwasa, in preparation.

ラジカル配位子を含む平面型金属錯体を用いた高移動度 FET デバイスの創製

北大・電子研 野呂 真一郎、東北大・金研 竹延 大志、岩佐 義宏

1. はじめに

有機薄膜トランジスタ (organic thin-film transistor (OTFT)) は、シリコンを中心とする無機半導体をベースとした既存のトランジスタでは容易に実現できない優れた特徴 (分子の多様性・機械的フレキシビリティ・シンプルな作成プロセス・大面積化・低温プロセス・ローコスト) を有するため次世代エレクトロニクス素子として注目されている。特に、論理回路や発光トランジスタへの応用を目指したアンバイポーラーOTFT の開発が近年精力的に行われてきた。しかしながら、p 型・n 型共に高移動度を示す単一成分アンバイポーラーOTFT 材料は限られている。そこで優れたアンバイポーラー電界応答を示す半導体材料の設計指針を得るためには、新規半導体材料の系統的な開発研究が必要不可欠である。

このような背景から、本研究ではこれまで報告例がほとんど無いラジカルジイミノベンゼンセミキノネート配位子が配位した金属錯体 (図 1) を用い、配位子の酸化還元両性機能に由来する狭いバンドギャップ (~0.8 eV) を利用したアンバイポーラーMetal-Organic TFT(MOTFT)の構築を行った。

2. 研究成果

我々は既に **1** を用いて高ホール移動度 ($\sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示す p 型 MOTFT の構築に成功している (野呂、張、竹延、岩佐、その他、*J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10012-10013)。しかしながら、当初期待していたアンバイポーラーTFT 特性を観測することができなかった。その原因としては、(1) ソース・ドレイン電極に用いた Au の仕事関数 (5.1 eV) と錯体の LUMO バンドのミスマッチングによる電子キャリア注入障壁の増大、(2) 絶縁体-半導体界面 ($\text{SiO}_2/\text{金属錯体}$) におけるシラノール基 (Si-OH) による電子キャリアのトラッピング、が考えられる。そこで、本共同研究では、(1) デバイス構造の最適化による錯体 **1** のアンバイポーラーTFT 特性発現、(2) 誘導体錯体 **2** の薄膜化及び TFT 特性の評価、を目的に研究を行った。

我々は、電子キャリア注入障壁を減少させるために Ca 金属 (仕事関数: 2.87 eV) をソース・ドレイン電極に用いた。また、シラノール基フリーなポリマー絶縁膜がアンバイポーラー特性の発現に有効であるということに着目し (*Nature*, **2005**, *434*, 194-199)、ポリメチルメタクリレートポリマー(PMMA)を絶縁膜に用いた。 $\text{SiO}_2(400\text{nm})/\text{n-Si}$ 基板上に PMMA のトルエン溶液をスピコートし、厚さ約 10nm の絶縁膜を作成した。次に、錯体 **1** 及び **2** の蒸着膜を PMMA 絶縁膜上に作成し (基板温度 293K)、その構造を AFM 及び XRD 測定から評価した。AFM から、グレインサイズは約 100nm と見積もられた。XRD 測定から、錯体 **1, 2** は基板の法線方向に対して 1 軸配向した集積構造を形成していることが確認された。最後に Ca 電極を錯体薄膜上に作成し、トップコンタクト型デバイスを作成した。なお Ca 電極の作成及び半導体特性の評価は、すべて東北大金研・岩佐研究室所有のグローブボックス内で行った。その結果、錯体 **1** 及び **2** のデバイスは電子もホールも流れるアンバイポーラーTFT 特性を示した(図 2)。移動度及び閾値電圧の値は、 $\mu_{\text{h}} = 4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{\text{th}} = -1 \text{ V}$, $\mu_{\text{e}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{\text{th}} = 41 \text{ V}$ (**1**)及び $\mu_{\text{h}} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{\text{th}} = -20 \text{ V}$, $\mu_{\text{e}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{\text{th}} = 58 \text{ V}$ (**2**)であった。単一成分半導体を用いたデバイスとして両キャリア移動度共に非常に高い値を示し、本錯体がアンバイポーラーTFT デバイスの半導体材料として有用であることが明らかとなった。

3. まとめ

本研究では、デバイス構造の最適化を行うことで、狭いバンドギャップ (~0.8 eV) を有するラジカルジイミノベンゼンセミキノネート配位子が配位した金属錯体 **1** 及び **2** の半導体薄膜が、アンバイポーラーTFT 特性を示すことを見出した。今後は、電子吸引性基を配位子に導入し、フロンティア軌道レベルを深くすることによる (1) 大気安定性向上及び (2) 金電極を用いたアンバイポーラーTFT の構築、を試みる予定である。

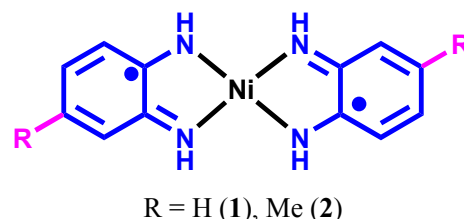


図 1. 本研究に用いた金属錯体半導体

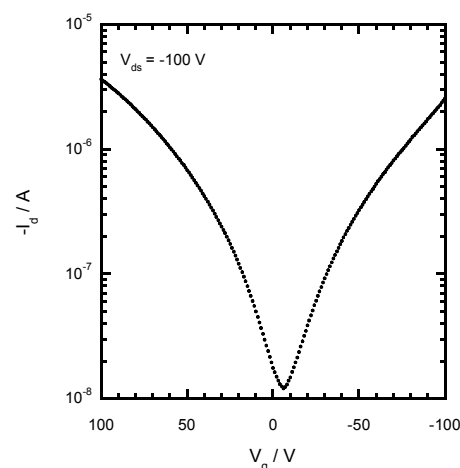


図 2. 錯体 **1** のデバイスの輸送特性

強相関酸化物ヘテロ界面電子状態の観測と制御

東北大・金研 川崎雅司
東大・工 組頭 広志

1. はじめに

レーザー分子線エピタキシー（レーザーMBE）製膜技術の発展により、異なる強相関遷移金属酸化物を原子レベルで制御しながら自由自在に積み重ねることで、自然界には存在しない超構造を作製し、新たな物性を発現させる試みが精力的に行われている。相関の強い電子同士が互いに刺激しあうヘテロ界面では、我々が想像すらしていないような新しい異常量子現象が発現している可能性が高い。本研究では、コンビナトリアルレーザーMBE法を駆使して強相関酸化物超格子・ヘテロ接合をパラレル合成し、強相関ヘテロ界面で生じる新規電子状態をその場 (*in-situ*) での放射光分光測定を行うことにより高速評価する。これにより、新規な物性を示すヘテロ界面構造を提案することを目的とし研究を行った。

2. 研究経過

川崎研で開発されたコンビナトリアルレーザーMBE装置と高分解能光電子分光装置を組み合わせた複合装置を、KEK-PFのアンジュレータービームラインに設置し、光電子分光を用いたコンビナトリアル試料の電子状態高速評価を行った。これにより、一枚の基板の上に組成・膜厚を連続的に変化させた試料を作製し、放射光光電子分光を用いて強相関界面電子状態について系統的な研究が可能になった。また、測定に用いた薄膜試料は、川崎研の一括XRDや走査型摩擦顕微鏡を用いての結晶性やナノ構造の実空間観察を行うことにより、構造と電子状態の相関を系統的かつ高速に評価可能となった。

3. 研究成果

磁気抵抗素子材料として期待されている完全スピン偏極強磁性体である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) と絶縁バリア材料である SrTiO_3 (STO) とのヘテロ界面電子状態を調べるために、その *in-situ* 高分解能電子分光を行った。その結果、Tiの価数は界面でも4価を保っていることを見出した。また、LSMOおよび遍歴強磁性体である SrRuO_3 (SRO) と半導体NbドープSTO (Nb:STO) との接合におけるバンドダイアグラムを実験的に決定し、その結果、SRO/Nb:STOでは理想的なショットキー障壁が形成されること、LSMO/Nb:STOでは界面ダイポールが形成されることを見出した。

4. まとめ

コンビナトリアルレーザーMBEと高分解能光電子分光装置を超高真空下で連結した複合装置を建設し、一枚の基板の上に組成・膜厚等を連続的に変化させた試料（コンビナトリアル試料）の界面電子状態 Mapping が可能となった。これにより、酸化物の極薄膜の電子状態、およびヘテロ界面のバンドダイアグラムの高速特性評価が可能になった。

5. 発表（投稿）論文

1. The band structure and Fermi surface of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films studied by *in-situ* angle-resolved photoemission spectroscopy; A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **73**, 195105[1-7] (2006).
2. Photoemission from buried interfaces in $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$ superlattices; M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto, and A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 057601[1-4] (2006).
3. Robust Ti^{4+} states in SrTiO_3 layers of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ junctions; H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192504[1-3] (2006).
4. Observation of step-induced magnetic domain formation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films by photoelectron emission microscopy; T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota, K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112505[1-3] (2006).
5. Band diagrams of spin tunneling junctions $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3 / \text{Nb:SrTiO}_3$ and $\text{SrRuO}_3 / \text{Nb:SrTiO}_3$ determined by *in-situ* photoemission spectroscopy; M. Minohara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132123 (2007).