

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):
研究代表者
塚越 一仁 ((独)物質・材料研究機構 主任研究者)
主たる共同研究者
岩佐 義宏 (東京大学大学院工学系研究科 教授)
神田晶申 (筑波大学大学院数理物質科学研究科 準教授)

3. 研究実施概要

軽量で柔軟なプラスチックエレクトロニクスの実現のため、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有機に適したプロセスの開発を研究した。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、従来の半導体素子形成プロセス(一般的に 350 度以上)と比較すると、格段に低い室温帯で成膜が出来る。この温度であれば、高温にて溶解もしくは変形するプラスチック基板上に素子を直接形成できる。

有機薄膜を使ったトランジスタでは、電界効果移動度が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(双方ともに塚越らが貢献した共同研究の成果)。この高い特性を引き出しうる自己組織化プロセスが出来れば、印刷によって素子形成も可能となり、製造コストも従来のフォトリソ法で作製するより格段に低減する。しかしながら、有機トランジスタの電流注入抵抗は数 $10\text{k}\sim$ 数 $\text{M}\Omega\text{cm}$ と高く、素子の動作電圧(一般に数 $10\text{V}\sim 100\text{V}$ 程度)が高い。この要因が全く解明されていないことから、有機トランジスタに用いるべき分子材料、構造、電極材料などの全ての要素開発が手さぐりであり、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解明が望まれていた。

本研究において、金属電極から有機薄膜への電流注入の機構を調べた。高い端子抵抗は予想通りに高周波領域の動作律則要因であることが判明した。さらに、ゲート電圧やドレイン電圧走印でのヒステリシスも端子抵抗に依存することが分かった。これらの問題は全て、端子界面の高密度トラップ帯に起因することがわかり、有機薄膜を構成するグレインの界面のトラップであることが分かった。

要因が分かったことで、改善方法を探求した。乱れた金属酸化膜 1nm を挿入すると、端子抵抗が低下することが分かった。 SiO_x や AlO_x のような絶縁膜であっても端子抵抗は低減することから、この挿入酸化膜を用いれば、高価な金以外では電極を作れなかった有機トランジスタ電極に対して、新たな指針の提供となった。特に、酸化膜が自然に形成する銅を適切に使うと、界面酸化が起こって従来の金電極よりも良好な特性となることも見出した。(基本技術は関連メーカーに移転し、プロセス全体との適合性を検討中)。

また、根本的な界面トラップフリーとするためには、結晶を使うべきであることを示した。結晶チャネルは伝導性が高い事は自明であるが、結晶が端子抵抗の低減に利する事は新しい概念である。我々は溶液法を使って基板上に直接結晶を作製し、トランジスタに利用する技術を開発した。電界効果移動度も最大 $14\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達した。この結晶はバンド伝導を示すこともわかり、応用展開ならびに学術探究に対してインパクトとなった。

この結晶トランジスタの基礎知見は、有機発光トランジスタに転用され、レーザー発振に重要な高密度電流注入に関して、研究開始当初から 2 桁の向上を達成し、最終目標であるレーザー発振のための重要な進展を成し遂げた。

さらに、導電性炭素系膜であるグラフェンの高い結晶性に期待し、導電特性を活かした電子素子適応のための特性解明を行った。グラフェンは本質的にバンドギャップが存在しないが、電界効果によって大きなバンドギャップが制御よく変調できることを見出した。しかし、グラフェンの乱れによって、電気伝導は容易に影響を受けてバンドギャップ伝導を打ち消してしまうことも分かった。

これらの研究進展によって、現在開発中の有機トランジスタの学術的および工学的問題への提言となっている。実際に従来の概念では説明出来ない様々な現象も統一的に理解出来るようになっただけでなく、再現性良く $1\text{k}\Omega\text{cm}$ 以下の端子を有する素子を作れる様にもなった。さらに、トラップフリー注入を実現することが可能な有機結晶トランジスタの意義が明確になり、極めて挑戦的な結晶列作製プロセスに関する技術は広く評価頂いている。このため、開発した技術は関連メカに関心を頂き、すでに技術移転を行って、各社の技術開発や全プロセスとのマッチングなどの詳細を検討頂いている。さらに未来素子として期待される有機発光素子やグラフェン素子の基礎知見は、今後関連デバイス発展の起点となると確信している。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

本研究は、 π 電子系伝導薄膜デバイス研究として、物質・材料研究機構・塚越グループの「有機トランジスタにおける電流注入機構解明と注入改善プロセスの開発」、東京大学・岩佐グループの「注入障壁とトラップ制御による発光トランジスタの高輝度発光技術確立」、及び筑波大学・神田グループの「グラフェン伝導膜のトランジスタ適応性検討とバンドギャップ導入」の研究テーマが研究された。事後評価結果では、塚越グループの研究に焦点を当て、他のグループの評価は研究成果の提示に留める。

塚越グループの研究は、ナノ界面電子状態制御を通して高速作動有機トランジスタを開拓することを目標とした。有機 FET の実用化を阻む課題として、第一に①高端子抵抗が挙げられる。原因解明の最初の試みは温度依存性であった。金属と有機半導体間にトンネル障壁が存在するなら、温度依存は低いはずであるが、実際は温度に大きく依存する。この現象は a-Si などの「乱れた伝導系」に見られ、この事実は高度トラップ帯の存在を指摘したことは明察である。そこで、ペンタセンに注目し、その表面のナノオーダの SEM 観察からグレインの存在が明らかになり、グレインサイズが大きい程コンタクト抵抗は低くなること、即ち、小グレインは表面積が大きいことを意味し、金属と有機半導体の界面に高密度のトラップ電気伝導を支配していることが示唆された。他の①の原因は、金属と有機半導体間の仕事関数差が大きいとも考えられる。しかし、電極として Au を用いると仕事関数差が小さいのにも関わらず、仕事関数差が大きい Cu の方が抵抗は低かった。これは Cu を空气中に曝露され、「乱れた酸化膜」の存在によると推察され、これも優れた洞察であった。そこで、「酸化され易さ」に注目し、種々の金属に関して抵抗値を調べると、酸化還元電位が低いほど低抵抗を示すことが判明した。これは、金属/ペンタセン間の電荷移動による障壁の低下と考えられる。

それでは、②有機半導体として結晶を用いるとコンタクト低減が図れるとして、有機半導体材料を溶かした溶液中から乾燥時に結晶が自己形成する「表面選択塗布法」という方法が研究され、これはユニークな発想であった。基板表面を二種の SAM でパターン修飾し、親水、疎水を巧みに使い分け、領域選択が可能になるので、 7×8 のトランジスタアレーが達成された。移動度は低かったがバラツキは少なかった。引き続き、真空が不要のオール溶液プロセス研究を経て、溶媒蒸気アニールによる単結晶の直接形成では、C8-BTBT で最大 $9\text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を得た。現在はその一様配向を目指している。

以上、コンタクト抵抗の起源とその低減、その結果として結晶化有機半導体の集積化と、当初立てた目標は概ね達成されたものと思われる。安価な Cu 電極の使用は Au に換わるものとして期待される。しかし「乱れた酸化膜」である自然酸化膜は、組成や構造の制御が難しく、実用的にどのようにそれを解決するかという方策を示す必要がある。

岩佐グループの電流注入有機半導体研究の基礎は、電極を選ぶことにより、電子と正孔の注入を可能にする両極性に基づき、BP3T 半導体を発見して、高移動度と高発光効率が共存することを見出し、 $10\text{kA}/\text{cm}^2$ の大電流化によりレーザ発振を見出ししている。また、神田グループは、グラフェンにバンドギャップ形成を格子に歪を導入する研究を行っている。塚越グループは二層グラフェンを用い、強電界を印加し、両極性を活かして CMOS を作製し、インバータ動作の確認は特筆に値する。

論文・口頭発表等の外部発表は非常に活発に行ってきた。また、民間との共同研究も積極的であり、国際 3 件、国内 11 件の特許等が実用化につながりそうである。

①原著論文(国内 0 件、海外 117 件)、その他の著作物・総説、書籍 36 件

- ②学会招待講演（国内会議 99 件、国際会議 93 件）
- ③学会口頭発表（国内会議 141 件、国際会議 82 件）、ポスター発表（国内会議 33 件、国際会議 101 件）
- ④国内特許出願（11 件）、海外特許出願（3 件）
- ⑤受賞 13 件、新聞報道等 8 件

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

本「ナノ製造」CREST 研究領域が発足した当時、有機 FET は喫緊の克服すべき研究テーマであった。それに対し、塚越グループの研究の特徴は、有機半導体トランジスタの微細化・実用化における諸問題を基礎的な観点から着実に解明し、個別課題に対する研究成果は高いレベルで達成されたと言える。その課題のなかでとりわけ本質が半導体-金属電極の高抵抗にあると認識し、この問題を基礎的に徹底的・集中的に検討したことは優れた研究スタンスであった。その究極的解決は、結晶有機半導体を用いるべきとの判断から、ユニークな結晶化法へと展開した。未だ完成の域に到達していないのは残念であるが、世界最初の技術として注目され始めているため、突き詰めた研究まで追求して欲しい。結局、問題解決にはこのような地道な研究の蓄積が必要であったと言える。その成果として評価される結果は、コンタクト抵抗の低減は、多くの金属の酸化還元電位と抵抗との関係から、金属-有機半導体界面に電荷移動を容易にする一分子層程度の「乱れた金属酸化膜」を導入することであった。この方法は、有機 FET のディスプレイ開発の研究者のみならず企業に朗報をもたらしたと考えられる。即ち、混沌とした従来の有機トランジスタの課題の多くが注入障壁に起因し閾値や動作安定性までもが注入障壁に拘わっていることが示された。しかし実用化の観点から高い技術的インパクトを発する成果とするためには更なる展開が必要である。例えば、Cu 電極とその酸化効果、及び酸化の度合いの制御、その低抵抗化の雰囲気、パッシベーション、電流変化などの実用化を念頭に置いた長期安定性を確保するために、界面膜の安定化にまで踏み込んだ研究への展開が今後必要である。これには 4 年半という研究期間は短かったと考えられるが、実用化に確実につながる企業との応用研究はまだ途中の段階であり、引き続き実用化研究として企業との協力を継続して欲しい。また、本チームでは、有機 FET のみならず、有機発光トランジスタやグラフェンの移動度向上などの研究にも鋭意取り組んでいる。相互に様々な技術連携を行って、技術力を向上させて高い信頼性の成果を各々上げ広く評価されているが、さらに踏み込んだ相互融合展開までには至らなかった。我が国における π 電子伝導の研究として優れたコミュニティであり、今後も一層の緊密な連携を期待したい。

4-3. 総合的評価

本チームは π 電子伝導デバイスの実現に向け、基礎の確立に努力して来たユニークなチームと云える。特に、塚越グループは近未来の有望な市場の発展が期待される喫緊の有機トランジスタの実現を目標として研究に取り組み、電流注入機構の解明、端子抵抗、注入改善プロセスの開拓、端子注入障壁の要因解明と低減法の開発、高速応答 FET 素子と集積化作製プロセス開発など山積する課題を基礎的な観点から丁寧に解明してきた。特に大きな課題となっているコンタクト抵抗に関し、ペンタセンの微小なグレインに起因するトラップ金属と有機半導体の界面に高密度のトラップ電気伝導を支配していることが示され、その界面に単分子層程度の「乱れた金属酸化膜」を導入し、電荷移動を容易にすると云う有効な指針を与える成果を達成したことは高く評価でき、達成されたこれらの技術は、これからの有機トランジスタ発展にとって重要な貢献である。しかし、「乱れた金属酸化膜」の原子比は明確になって無く、経時変化も含めた長期信頼性が危惧され、このまだ実用化に向けた決定的な突破口を見いだしたと必ずしも云えず、今後も企業との継続的な共同研究において多数の改良をつみ重ねて行き、これら成果を工業技術として確立することは重要なことである。最後に、本 CREST 研究に結集した π 電子伝導デバイスの基礎研究チームの研究メンバーはお互いに密な連携を取り、この稀有なコミュニティを大切にしたい。