

解禁時間（テレビ、ラジオ、インターネット）	：平成18年12月27日（水）午後2時
（新聞）	：平成18年12月27日（水）付け夕刊

平成18年12月21日
国立大学法人 筑波大学
国立大学法人名古屋大学

トランジスター材料の新しい研究手法を開発

○ ポイント

トランジスター材料の新しい研究手法を開発

国立大学法人筑波大学【学長 岩崎洋一】（以下「筑波大学」という。）数理物質科学研究科の丸本一弘助教授と、国立大学法人名古屋大学【総長 平野眞一】（以下「名古屋大学」という。）工学研究科の黒田新一教授および国立大学法人東北大学【学長 井上明久】（以下「東北大学」という。）金属材料研究所の竹延大志助手、岩佐義宏教授の研究グループは共同で、有機分子ペンタセンを用いたトランジスターを研究するために、電子スピン共鳴を用いた新しい手法を開発し、トランジスター材料中の電荷キャリアの本質的で微視的な性質を解明することに成功しました。

有機材料を用いた、電界発光素子や電界効果トランジスター（FET）などの、低コストでフレキシブルな分子エレクトロニクスへの応用が、最近盛んに研究されています。ペンタセン分子は最も有望な有機材料であり、有機物の中で最も移動度が高く、集積回路に現在用いられているアモルファスシリコンの移動度さえも凌駕しています。

本研究では、ペンタセンFET中の電荷キャリアが磁氣的、つまりスピンを持つこと、そして、そのキャリアが空間的に10分子以上に広がっている事を、初めて微視的に証明しました。得られたキャリアの空間広がり注目する結果であり、これまで、キャリアホッピングの伝導機構に基づいて、キャリアの空間広がり約1分子と考えられ、この値より1桁以上大きくなっています。

私達の新しい手法は、有機材料だけでなく、無機材料も含めた、多種多様な材料を用いたFET研究に適用が可能です。これにより、デバイス中の電子材料の理解や、デバイス特性の向上に非常に有用な情報が得られます。また、この手法は、電子のスピン自由度を用いた、新しいテクノロジーであるスピントロニクスの研究にも適用出来る可能性があります。

この成果は、文部科学省の科学研究費補助金により得られた成果で、本研究成果の一部は、米国科学誌「Physical Review Letters」に、2006年12月26日付（米国時間）オンライン版（URL <http://prl.aps.org/>）に公開され、12月31日付の誌面に掲載されます。

○ 概要

筑波大学数理物質科学研究科の丸本一弘助教授と、名古屋大学工学研究科の黒田新一教授および東北大学金属材料研究所の竹延大志助手、岩佐義宏教授の研究グループは共同で、有機分子ペンタセンのトランジスターを研究するための、電子スピン共鳴を用いた新しい手法を開発し、トランジスター中の電荷キャリアの本質的で微視的な性質を研究することに成功した。

本研究では、ペンタセンFET中の電荷キャリアが磁氣的、つまりスピンを持つこと、そして、そのキャリアが空間的に10分子以上に広がっている事を、初めて微視的に証明した。得られたキャリアの空間広がり注目する結果であり、これまで、キャリアホッピングの伝導機構に基づいて、キャリアの空間広がり約1分子と考えられ、この値より1桁以上大きい。また、X線などでは不可能な、キャリアが注入されるデバイス界面での分子配向評価にも成功している。

○ 研究の背景

有機分子のエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年盛んになり、電界発光(EL)素子、電界効果トランジスター(FET)^{注1}、太陽電池などの有機デバイスの開発・応用が進められています。有機低分子を用いた有機EL素子は液晶にかわるディスプレイとして既に一部実用化され、有機低分子FETもアモルファスシリコンFETと匹敵あるいは凌駕する特性を示し、実用化が近づいています。有機FET特性のさらなる向上のためには、FET構造中の有機層と絶縁層との界面における本質的な伝導機構の解明が必要不可欠です。しかしながら、そのような本質的な性質は、FET構造における有機分子の結晶粒界^{注2}などに起因した非本質的な効果により隠され、いまだ本質的な伝導機構は解明されていません。

○ 研究の経緯

以上の問題に取り組むため、筑波大学、名古屋大学、東北大学の共同研究グループは、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴(ESR)^{注3}を、有機低分子を用いた電界効果トランジスター(FET)に適用し、結晶粒内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のミクロ評価を行いました。それにより、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリア^{注4}の電子状態を明らかにしました。そして、FET特性評価を併用し、それらESRおよびFET特性の温度依存性などから、デバイス界面におけるキャリアの本質的な伝導機構を解明しました。

用いた有機低分子はペンタセン分子で、これは最も有望な有機材料であり、有機物の中で最も移動度^{注5}が高く、集積回路に現在用いられているアモルファスシリコンの移動度よりも高い値が報告されています。

使用した主な研究施設は、名古屋大学の高感度ESR測定装置、および東北大学の有機薄膜作製装置とFET評価装置です。また、助成を受けた研究費は、文部科学省の科学研究費補助金です。

○ 成果の内容

本研究で用いた有機分子ペンタセンの化学構造を図1に示します。また、ペンタセンを真空蒸着法で、基板に薄膜化した時の分子配向の模式図を図2に示します。

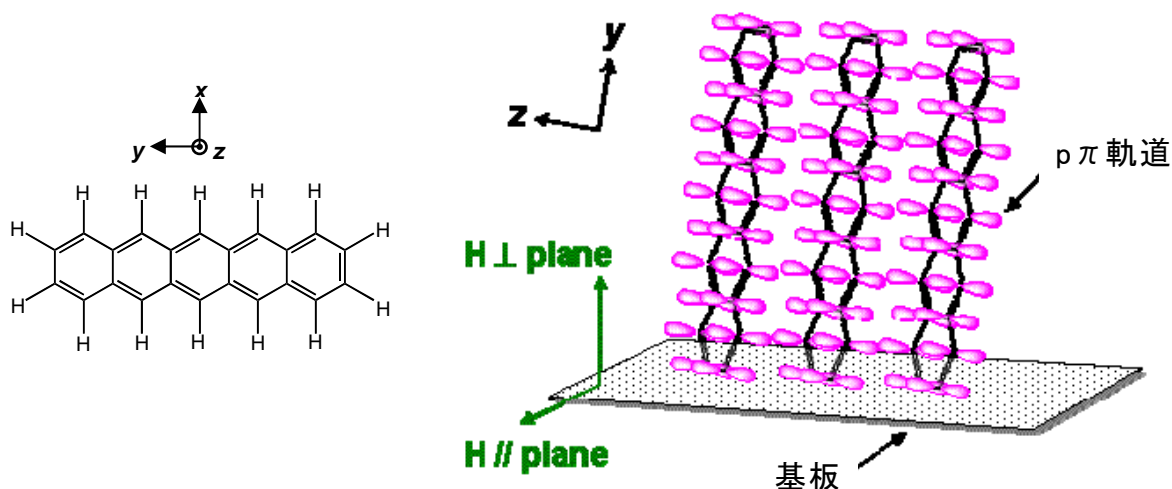


図1 ペンタセンの化学構造 図2 基板に蒸着されたペンタセン薄膜の分子配向

ここで、 $p\pi$ 軌道にある π 電子が、有機分子の伝導性に寄与します。この軌道が隣の分子と重なることにより、薄膜全体で導電性が生じます。これまで、ペンタセン薄膜の電気伝導の実験では、電荷キャリアの移動度が、温度低下と共に減少する報告が主なものでした。この現象は、電荷キャリアが分子間をホッピングして移動する、キャリアホッピングの伝導機構に基づいて理解されてきました。この場合、キャリアの空間広がり（ π 電子の波動関数^{注6}の空間広がり）は約1分子と考えられています。最近、高配向された薄膜や単結晶で、キャリア移動度が温度低下と共に減少せず、ほぼ一定あるいは増加する研究が報告されています。この現象は、キャリアがバンド的な伝導機構を持っていると理解されます。そして、この場合のキャリアの空間広がり数は数分子以上に広がっていると考えられます。そのような本質的な性質は、FET構造における有機分子の結晶粒界などに起因した非本質的な効果により隠され、これまで本質的な伝導機構は解明されていませんでした。

そのため、本研究では、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴（E S R）を、有機低分子を用いた電界効果トランジスター（F E T）を作製して適用し、結晶粒内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を行いました。

図3に作製されたペンタセンF E T構造を示します。アルミゲート電極にゲート電圧を印加して、アルミナ絶縁膜を介してペンタセン薄膜に電界を印加し、ソースおよびドレイン金電極から電荷キャリアを電界注入します。デバイス特性としては、アルミゲート電極とペンタセン薄膜間の電気容量を測定し、そして、ドレイン電圧を変化させてドレイン電流を測定して、F E T特性を測定します。E S R測定では、ゲート電圧誘起されたキャリアのE S R信号を測定します。非磁性のアルミナ絶縁膜および石英ガラス基板を用いることで、有機物以外の余分なE S R信号を排除することに成功しています。

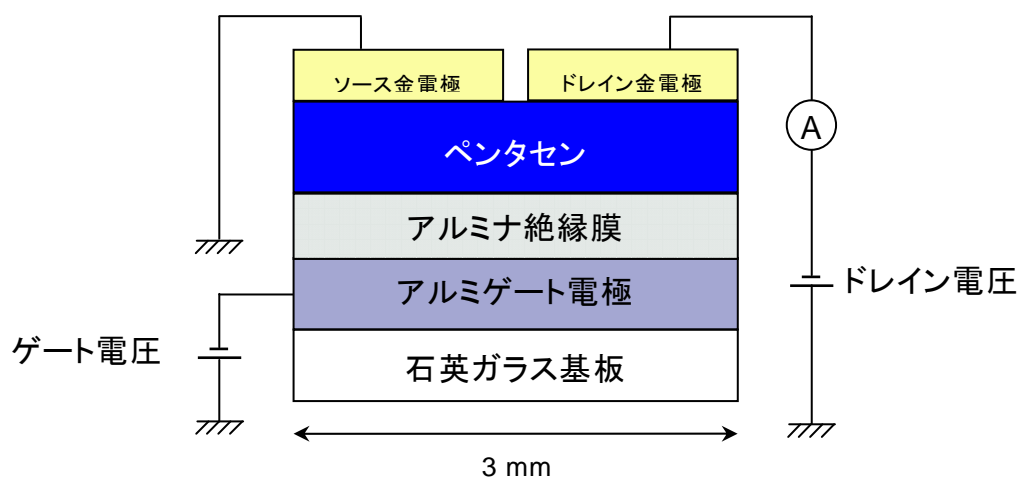


図3 ペンタセン分子を用いた電界効果トランジスター（F E T）構造

図4にデバイス特性を示します。電気容量は、ゲート電圧が負の時、増加し、正の時、減少します。これにより、電荷がゲート電圧負の時に電界注入され、その電荷の符号が正であることが分かります。また、図4の挿入図は、F E T特性を示し、ドレイン電圧の絶対値が大きいときにドレイン電流が飽和する、標準的なF E T動作が確認されています。これは、注入された電荷が、電気伝導に寄与ができる電荷キャリアであることを立証しています。

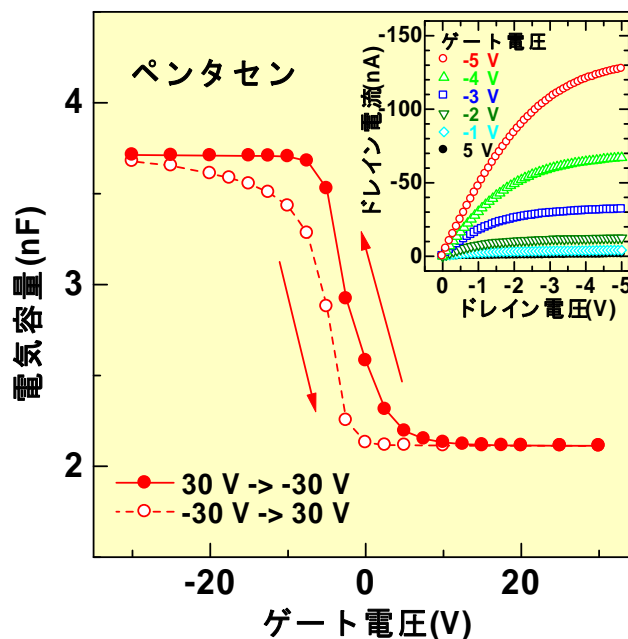


図4 ペンタセン薄膜デバイスの電気容量特性とF E T特性。標準的なデバイス動作が確認される。

有機デバイスでは、しばしばデバイス特性の再現性の問題が生じますので、本研究では、F E T動作を示した同一デバイスを用いて、E S R測定を行いました。図5に、ペンタセンF E T構造を用いて測定されたゲート電圧誘起E S R信号を示します。これまで、有機F E Tを用いてE S R信号を観測した報告はなく、この観測結果は、初めての報告例となります。E S R信号の線幅の解析から、電界注入キャリアの空間広がりが10分子以上である事が初めて微視的に証明されました。得られたキャリアの空間広がりは注目に値する結果であり、これまでは、キャリアホッピングの伝導機構に基づいて、キャリアの空間広がりは約1分子と考えられ、この値より1桁以上大きくなっています。この結果は、キャリアの伝導機構がバンド的であることを微視的な観点から支持しています。

また、信号を測定する時に、外部磁場を印加しますが、その方向を変えると、信号のg値および線幅に異方性が観測されました。この結果は、基板上でのペンタセン分子の配向と π 電子の $p\pi$ 軌道の異方性により非常に良く説明されます(図2参照)。よって、X線などでは不可能な、デバイス界面における分子配向の微視的な評価にも成功しました。

挿入図は、E S R信号より得られたスピン数および電気容量から得られた電荷数を示します。電界注入されたスピン数と電荷数が一致することから、ペンタセンF E T中の全ての電荷キャリアが磁氣的、つまりスピン^{注7}を持つことが立証されました。

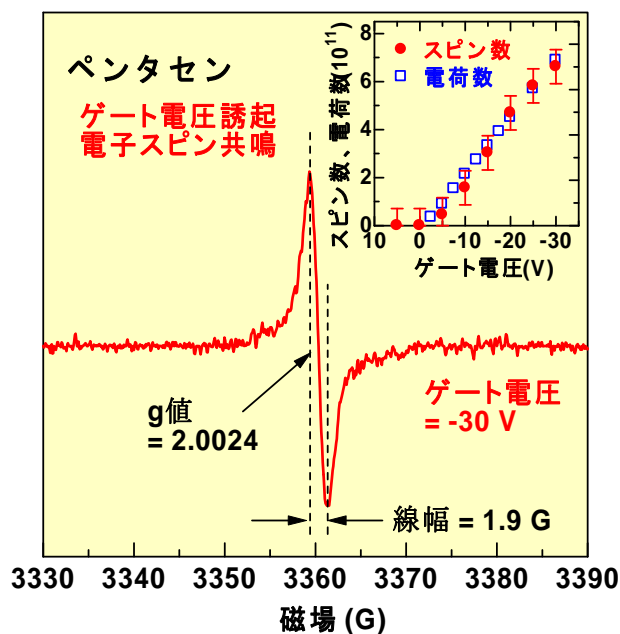


図5 ペンタセンFET構造を用いて観測されたゲート電圧誘起ESR信号で、有機FETでは初めての観測例となる。線幅の解析から、電界注入キャリアの空間広がりが10分子以上であることが初めて微視的に証明された。挿入図は、電界注入されたスピン数と電荷数のゲート電圧依存性を示す。

本手法により、従来のX線などの手法では不可能であった、デバイス構造中の有機分子集合体の局所構造、特に界面構造や、その中での電荷キャリア状態を研究することが出来ます。それにより、FET構造における結晶粒界などの非本質的な効果の影響を受けない、本質的な伝導機構を解明できます。これは、有機デバイスの評価に新しいミクロな観点を導入することになります。そしてESR特性とFET特性との相関を調べることにより、分子レベルでのFET特性の制御・向上の指針を得ることが出来るので、有機デバイスの基礎研究およびデバイスへの応用研究へ大きな意義を持ち、分子エレクトロニクス発展に寄与できます。

○ 今後の予定

我々の新しい手法は、有機材料だけでなく、無機材料も含めた、多種多様な材料を用いたFET研究に適用が可能です。これにより、デバイス中の電子材料の理解や、デバイス特性の向上に非常に有用な情報が得られます。今後、様々な有機材料そして無機材料にこの手法を適用し、研究を展開していく予定です。

また、この手法は、電子のスピン自由度を用いた、新しいテクノロジーであるスピントロニクスの研究にも適用できる可能性があります。つまり、スピントロニクスは、電子の、電荷以外の内部自由度であるスピンを用いていますので、本手法により、高感度にスピン状態が検出できれば、スピントロニクスを目指したデバイスの新しい評価法となる可能性があります。

○ 用語の解説

注1) 電界効果トランジスタ (FET) トランジスタの一種で、多数キャリアを狭い通路に流し、入力信号による電場を加えることにより、その電流を制御します。半導体にソース、ゲート、ドレインの3電極がつけられています。FETはField-Effect Transistorの略語です。

注2) 結晶粒界 多結晶体において、結晶粒どうしの境界をいいます。ペントセン薄膜では、この結晶粒界でキャリアが動きにくく、移動度の低下につながります。

注3) 電子スピン共鳴 (ESR) 磁気モーメント (小さな磁石) をもつ電子が静磁場中にある場合、電磁波を印加したとき生じる共鳴現象です。主として共鳴吸収をさします。電子の磁気モーメントは電子の自転 (スピン^{注7)}) に由来しています。

注4) 電荷キャリア 物質中で電流をはこぶはたらきをする荷電粒子をさします。

注5) 移動度 物質中で荷電粒子が電場のために力を受けるとき、その平均的な移動速度 v と電場 E との関係 $v = \mu E$ で定義される係数 μ をさします。荷電粒子の動きやすさの目安です。

注6) 波動関数 物質粒子の状態を記述する量子力学的な関数で、その絶対値の2乗が粒子の存在確率密度となります。つまり、波動関数が値をもつ範囲が粒子の存在している範囲となります。

注7) スピン 粒子の自転による内部自由度をあらわし、電子の場合、右回りと左回りの2成分があります。この自転により、電子は磁気モーメント、つまり小さな磁石を持ちます。

○ 関連情報

掲載論文名

Spatial Extent of Wave Functions of Gate-Induced Hole Carriers in Pentacene Field-Effect Devices as Investigated by Electron Spin Resonance

(電子スピン共鳴により研究されたペンタセン電界効果デバイス中のゲート誘起正孔キャリアの波動関数の空間広がり)

Physical Review Letters (2006) to appear on December 31.

米 フィジカルレビューレターズ 12月31日出版予定

(関連論文)

Electron Spin Resonance of Field-Induced Polarons in Regioregular Poly(3-alkylthiophene) using Metal-Insulator-Semiconductor Diode Structures

(金属・絶縁体・半導体ダイオード構造を用いた立体規則性ポリアルキルチオフェン中の電場誘起ポラロンの電子スピン共鳴)

Journal of the Physical Society of Japan 74, 3066 (2005).

日本物理学会ジャーナル 74号、3066ページ 2005年

○ 問合わせ先

筑波大学 大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 助教授

丸本 一弘 (マルモト カズヒロ)

TEL: 029-853-5117

FAX: 029-853-4490 (専攻事務室)

E-mail: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

名古屋大学 大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻 教授

黒田 新一 (クロダ シンイチ)

TEL: 052-789-5173

FAX: 052-789-3712

E-mail: kuroda@nuap.nagoya-u.ac.jp

○ 取材等に関する窓口

筑波大学 総務・企画部 広報課 広報・報道担当

和田 雅裕 (ワダ マサヒロ)

TEL: 029-853-2040

FAX: 029-853-2014

E-mail: sk.pr@sec.tsukuba.ac.jp

名古屋大学 広報室

武内 松二 (タケウチ ショウジ)

TEL: 052-789-2016

FAX: 052-788-6272

E-mail: kouho@post.jimu.nagoya-u.ac.jp