

論文の内容の要旨

論文題目 2次元単結晶有機半導体の構造・物性・デバイス
(Structure, physics, and devices of 2D organic semiconductor single crystals)

氏名 山村 祥史

第1章 序論

有機半導体は機械的柔軟性に優れ、有機溶媒に溶かすことで簡便な溶液プロセスによる製膜が可能であることから、Internet of Things (IoT) 社会を担う低コストの次世代半導体材料として注目を集めている。2000年ごろまで有機半導体の移動度は $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 程度に限られていたが、近年の材料開発とプロセス技術の進歩によって有機半導体の移動度は飛躍的に向上した。特に分子が周期的に配列した単結晶有機半導体は結晶粒界の影響を排除した材料本来のキャリア輸送特性を引き出すことができるため、 $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ を超える移動度を示す^[1,2]。高移動度の単結晶有機半導体を活性層に用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) は、RFID タグなどの高速動作が求められる電子デバイスへの応用が期待されている。

一方で、単結晶有機半導体の実用化には依然として課題も残されている。従来プロセスでは高移動度の単結晶薄膜を大面積にわたって均一に作製することは困難であり、集積回路などの実用デバイスに有機半導体を応用する上での障壁となっている。また、有機半導体は無機半導体よりもはるかに大きな接触抵抗を持つため、短チャネルの単結晶 OFET では単結晶本来の高い移動度を活かすことができず、動作速度が制限されてしまう。したがって、単結晶有機半導体の実用化には、これらの課題を解決できるような新たな機能性を備えたマテリアルが求められる。

本論文では、単結晶有機半導体の産業応用を実現する上で有望な材料となりうる、僅か数分子層の厚みからなる2次元単結晶薄膜に着目した。このような2次元単結晶有機半導体の報告例はこれまでほとんどなく、基礎的な構造や物性についても未解明の部分が多い。本研究では、p型有機半導体材料 C_n -DNBDT-NW (図1) の2次元単結晶について構造と物性を明らかにしつつ、2次元単結晶有機半導体の実用デバイスへの応用を目指す。

第2章 2次元単結晶有機半導体の作製

弱い分子間力によって凝集した有機半導体は簡便な溶液プロセスによる製膜が可能であるという特長を持つ。特に、溶液と基板界面のメニスカスにおける結晶成長を利用した Meniscus Guided Coating (MGC) 法は、配向性の高い単結晶の製膜手法として近年注目を集めている^[3]。MGC 法は、有機半導体を溶かしたインクを一軸方向に乾燥させながら基板を移動させることで

単結晶を連続的に成長させることができるため、量産プロセスに適した手法である。一方で、基板の加熱温度や溶液濃度など多くの制御パラメータが存在する MGC 法において、大面積にわたって均一な単結晶薄膜を作製することは容易ではない。これまでも MGC 法によって作製した 2 次元有機単結晶薄膜の報告例はいくつかあるものの、面内の均一性や作製可能な結晶サイズの面で課題を抱えていた^[4,5]。本章では、MGC 法のひとつである連続エッジキャスト法^[6] (図 1) において結晶成長条件を精密に制御することによって、分子層数が制御された C_9 -DNBDT-NW の 2 次元単結晶薄膜を大面積にわたって均一に製膜することに取り組んだ。

図 2 に 90 mm×90 mm のエリアに塗布製膜した C_9 -DNBDT-NW 薄膜の共焦点顕微鏡写真を示す。塗布開始位置に相当する左側では一部膜厚が厚い領域が観測されるものの、右側では次第に平衡状態に近くなり、概ね分子層数がそろった大きな結晶ドメインが得られていることがわかる。結晶薄膜上にソース・ドレイン電極を形成し、1600 素子からなる OFET アレイを作製した。1600 素子の特性を評価したところ、すべての素子がトランジスタとして適切に動作し、平均移動度 $9.5 \pm 1.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という OFET として最高クラスのキャリア移動度を示すことを確認した。

第 3 章 2 次元単結晶有機半導体のキャリア伝導特性

高移動度の単結晶有機半導体は伝導面内においてキャリアが非局在化したバンド伝導性を示すが、分子層数を 1 分子層レベルまで薄膜化した単結晶においてもコヒーレントな電子状態が実現しているかどうかは未解明である。また、ボトムゲート・トップコンタクト (BGTC) 型 OFET において、電極から注入されたキャリアがチャンネル領域に至るまでの面外方向の伝導パスの存在は OFET が大きな接触抵抗を有する要因のひとつとなっている。半導体の膜厚をできる限り薄くした 2 次元単結晶を活性層に用いた場合には、面外方向の伝導パスを最小化できるため接触抵抗の大幅な低減が期待される。第 3 章では 1-3 分子層の C_8 -DNBDT-NW 単結晶に着目し、OFET の面内方向と面外方向のキャリア伝導特性が分子層数の違いによってどのように変化するかを調査した。

コンタクト電極を真空蒸着によって作製した場合には、熱ダメージや金属粒子の潜り込みによって分子配向に乱れが生じてしまい、キャリア注入が著しく阻害されるため、膜厚が極めて薄

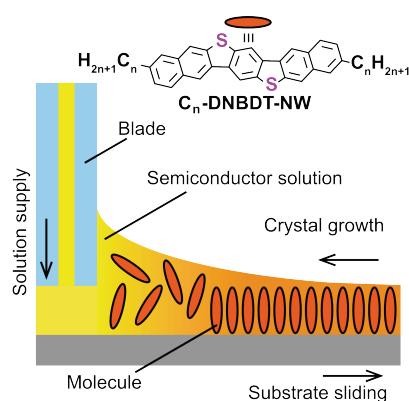


図 1 C_n -DNBDT-NW の構造と連続エッジキャスト法の模式図。

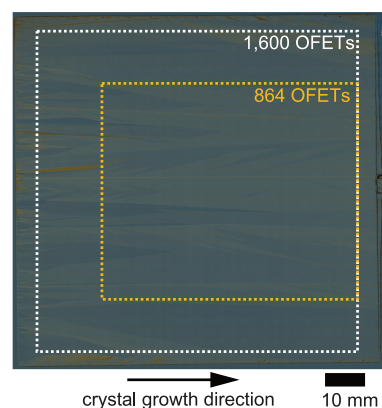


図 2 90 mm 角に製膜した C_9 -DNBDT-NW 結晶薄膜。

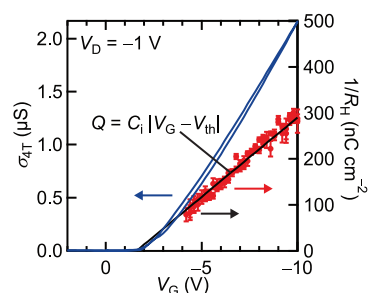


図 3 1 分子層単結晶 OFET の Hall 効果測定。

い有機半導体の場合には本来の電荷輸送性能を評価できない可能性がある。そこで polydimethylsiloxane (PDMS) 上に形成した電極を有機半導体上に貼り付ける手法^[7]によってソース・ドレイン電極を形成したところ、最も薄い1分子層単結晶を用いた OFET においても $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の移動度を示すことが分かった。また、Hall 効果測定 (図3) から、Hall キャリア密度 ($1/R_H$) とキャパシタンスから求められるキャリア密度 (Q) が一致していることから、僅か1分子層の結晶であっても面内方向ではバンド伝導性を示すことを確認した。

続いて、2分子層と3分子層の単結晶 OFET の接触抵抗を Transmission Line Method (TLM) によって評価した結果を図4に示す。わずか1分子層の違いであっても接触抵抗に大きな影響を与えており、2分子層 OFET の接触抵抗は3分子層の1/5以下になっていることがわかる。ゲート電圧 (V_G) が -30 V のときの2分子層単結晶 OFET の接触抵抗は $46.9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、これは OFET としては最も低い値であった。この結果から、2次元単結晶有機半導体を用いて面外方向の伝導パスを最小化することが、BGTC 型の OFET の接触抵抗を低減する上で有効であることが分かった。

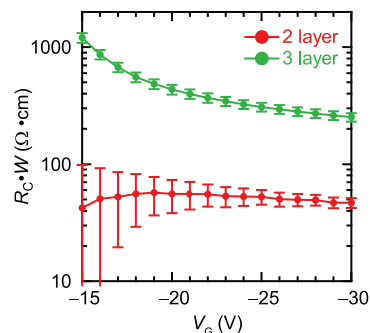


図4 2分子層と3分子層 OFET の接触抵抗比較。

第4章 2次元単結晶有機半導体の構造

1分子層単結晶では積層方向の周期性を持たないために、バルク結晶と異なる集合体構造を形成している可能性が考えられる。本章では、1分子層と2分子層単結晶の構造をX線反射率(XRR)測定によって調査した。

図5にXRR測定から再現した1分子層および2分子層の $\text{C}_8\text{-DNBDT-NW}$ 単結晶の電子密度分布を示す。2分子層と比べて1分子層では非対称な電子密度分布が得られており、これは1分子層において基板側においてアルキル側鎖の伸長とパイ電子骨格の変形を伴う分子構造の歪みが生じていることを示している。一方で、2分子層単結晶では上側と下側のどちらの分子層においても比較的対称な電子密度分布が得られていることから、分子構造の歪みは1分子層に特有であり、2分子層では積層方向の周期性によって分子構造の変化が抑制されていることがわかった。

分子間のパイ軌道の重なりを介してキャリアが伝導する有機半導体では構造とキャリア伝導特性が密接に関わっているため、1分子層と2分子層の分子構造の違いは伝導特性の違いとして現れるはずである。実際に1分子層と2分子層 OFET の4端子移動度を比較すると、2分子層単結晶 OFET は1分子層よりも30–40%程度高い移動度を示すことが分かった。分子が歪んだ構造とバルク結晶の構造についてバンド計算を行ったところ、分子が歪んだ場合にはバルク結晶よりも有効質量とトランスファー積分の異方性がともに増大しており、移動度が低下する可能性が示唆された。この結果は OFET のキャリア

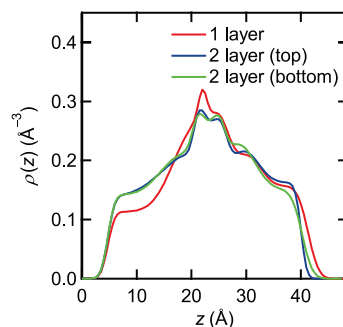


図5 1分子層と2分子層単結晶の電子密度分布。

移動度の評価結果と矛盾しないものである。

第5章 2次元単結晶有機半導体のデバイス応用

これまでの実験で得られた知見として、2分子層単結晶は高移動度と極めて低い接触抵抗を示すことから、OFETの高速動作に有望であることがわかった。本章では2分子層単結晶OFETの短チャネル素子を作製し、高周波応答特性を評価した。

図6(a)に作製したOFETの遮断周波数の測定結果を示す。電流利得がゼロとなる周波数から遮断周波数を見積もると、38 MHzというこれまでに報告されているOFETの中で最高の値が得られた。また、OFETのゲート電極とドレイン電極を短絡させたダイオードを用いて整流回路を作製し、その周波数特性を評価した。図6(b)より、100 MHzの交流電圧が適切に直流電圧に変換されていることがわかる。出力が-3 dBとなる周波数は78 MHzであり、Felica帯のRFIDタグの通信周波数である13.56 MHzを大きく上回っていることから、今回開発したデバイスがRFIDタグの給電に応用可能なレベルに達していることを示している。

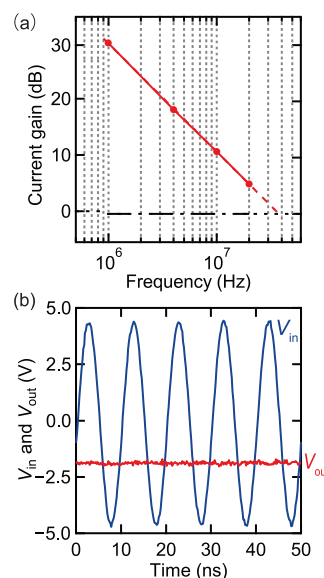


図6 短チャネルOFETの高周波特性。(a)遮断周波数測定。(b)100 MHzの整流特性。

6. 総括

本研究では、大面積にわたって均一な2次元単結晶有機半導体の作製に取り組み、その物性や構造を明らかにしつつ、実用デバイスへの応用を目指した。伝導特性の評価結果から、1分子層であってもバンド伝導性を示すことを確認し、分子層数を薄くすることによって接触抵抗が大幅に低減できることを実証した。また、1分子層単結晶において2分子層とは異なる分子形状をとっていることがわかり、その構造変化によって両者のキャリア輸送性能に違いが生じていることを見出した。これらの知見を踏まえ、高移動度と低接触抵抗を両立できる2分子層単結晶を用いた短チャネルのOFETを作製したところ、これまでに報告されているOFETの中で最も高い遮断周波数を達成し、RFIDタグの給電に応用可能な整流特性が得られた。

参考文献

- [1] V. Podzorov *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2004).
- [2] J. Takeya *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- [3] R. Janneck *et al.* *Adv. Mater.* **28**, 8007 (2016).
- [4] W. Wu *et al.* *Langmuir* **32**, 6246 (2016).
- [5] Q. Wang *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3191 (2016).
- [6] J. Soeda *et al.* *Appl. Phys. Express* **6**, 076503 (2013).
- [7] Y.-L. Loo *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 10252 (2002).