

## 有機無機複合材料界面での電荷移動現象

### 一有機単結晶と酸化シリコンの高品質界面の作製と急峻な電界効果スイッチー

#### 背景

「固体結晶は神が、界面は悪魔が作った」(W. Pauli)の言があるように、界面で起こる現象には現在でも解明されていない謎が多い。その一方で、電池や触媒を初め多くの界面での電荷移動現象を利用した技術はすでに実用に供されており、界面現象を原子スケールでミクロに解明することが、次世代のエネルギー利用技術開発の契機となる可能性がある。当研究所では、光や電場、熱など外部刺激に感度よく応答する有機物と構造安定性の高い無機物の組み合わせで得られる界面に注目し、界面近傍での電荷移動特性の精密測定とエネルギー変換機能材料の設計を行っている。

#### 目的

有機物/無機物界面を自然に任せて無理なく形成する手法を工夫し、有機物/無機物界面の実現可能な理想系を提案する。また、界面近傍での電子の移動を高感度に検出するツールとして電界効果トランジスターを作成し、その有機物/無機物界面における“トラップ”と呼ばれる界面での電荷移動の障害をどの程度まで低減できるかを検証する。

#### 主な成果

##### 1. 有機物/無機物界面の理想系を作製する手法

図-1に示す方法で分子が自然に整列した有機分子結晶を成長させ、シリコンウェハー上に形成した酸化シリコン絶縁膜にシラン系自己組織化単分子膜\*1をコートした後、自然な静電引力を利用して有機物/無機物界面を作製する方法を考案した(図-2a)。この方法によると、現在一般的に用いられている真空蒸着法などに比べ、有機物表面へのダメージが少なく、平坦で均一な界面を形成することが可能となる。

##### 2. 電界効果トランジスター構造を用いた界面電荷移動度の評価

図-2bのように酸化シリコン層に電圧(ゲート電圧)をかけることで、コンデンサーの原理で有機分子結晶との界面に電荷を誘起し、微細パターニングした電極によって電気伝導を測定する手法を開発した。この電界効果トランジスター構造を用いて、ゲート電圧に対する界面電気伝導のスイッチ特性(増幅特性)から界面トラップの多寡を評価できる。有機分子結晶の電界効果を世界に先駆けて測定した結果、平坦で均一な結晶表面では真空蒸着膜などに比べ界面トラップを大幅に減少でき、高い電荷移動度が得られることがわかった。

##### 3. 界面トラップの最少化と急峻なスイッチ特性の実現

有機半導体ルブレン\*2を用いて作成した素子では、特に際立った電界効果が得られた。ルブレンでは正電荷のみが電気伝導を担うため、ゲート電圧を変化させると図-4のように界面伝導はONからOFFにスイッチする。今回作製した界面でのON-OFFの切り替わりは、これまでの典型的な有機物電界効果トランジスターより3倍程度急峻であり、界面トラップの量は無機物どうしの高品質界面並み( $10^{11}/\text{cm}^2$  eV)に少ないことがわかった(特許出願済)。この結果は、有機物電界効果トランジスターの設計に分子の自己組織化が有効であるという指針を与える。また将来、エネルギー変換に利用しうる電荷移動に対する損失が十分少ない有機物/無機物界面の形成が可能であることを意味する。

#### 今後の展開

今回調べた無機絶縁体と有機分子結晶の界面近傍での面方向の電気伝導に加えて、金属と有機分子結晶の界面を通過する電気伝導の精密測定も行う。さらに、有機物/無機物界面での水素などのイオン伝導特性を調べた上で、エネルギー変換機能をもつ構造を設計する。

主担当者 材料科学研究所 材料物性・創製領域 主任研究員 竹谷 純一

関連報告書 "Field-induced charge transport at the surface of pentacene single crystals: a method to study charge dynamics of two-dimensional electron systems in organic crystals", J. Takeya *et al.*, Journal of Applied Physics 94, 5800 (2003) : RT03020 (2003年11月)

\*1: シラン系自己組織化単分子膜:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  など、シランにアルカン鎖のつながった直鎖上の分子が直立して  $\text{SiO}_2$  表面に化学結合し、自然に2次元的に配列した分子1個分の厚みをもった膜。ガラス表面の撥水コート剤として一般に知られている。

\*2: ルブレン: 化学式  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$  で表される有機分子。黄色の発光材料として知られる。

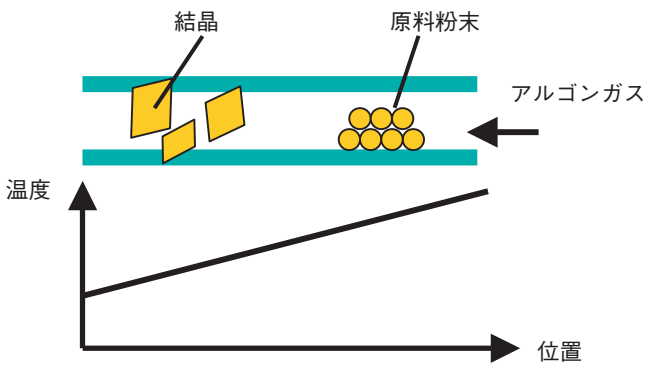


図-1 Physical Vapor Transport法による昇華性有機分子結晶の作製法。

200-300度程度に温度勾配をつけた炉の高温側(右)で昇華させた有機分子を、アルゴンガスによって輸送(Transport)し、低温側(左)で数ミクロン厚の結晶を成長させる。

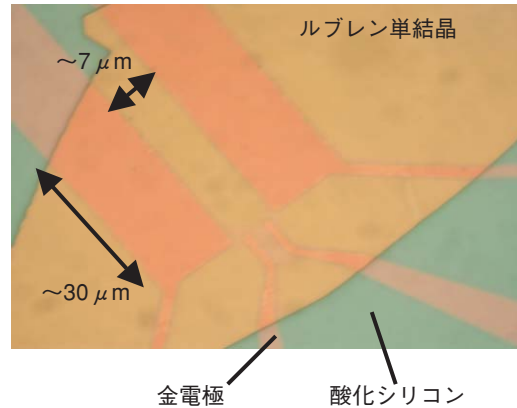


図-3 ルブレン単結晶デバイスを上から見た写真

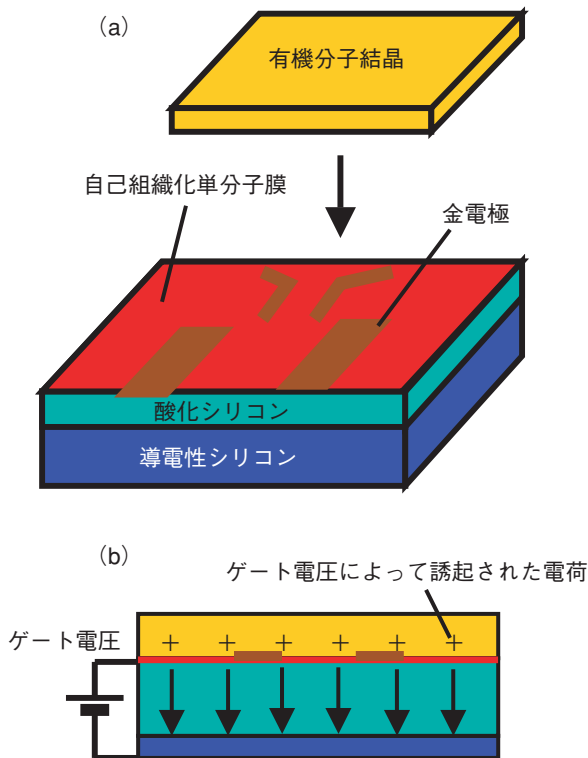


図-2 (a)有機分子単結晶から電界効果トランジスタ構造を作製する方法。(b)電界効果により有機分子結晶表面に電荷が誘起される原理。(a)を前面から見ている。

有機分子結晶の表面には、ゲート電圧 $V_G$ に比例して電荷が誘起されるので、金電極間を流れる電流が $V_G$ によって増幅される(電界効果トランジスタ)。電極間電流の増幅度は有機半導体層の分子スケールの平坦性に敏感であるため、今回作成した有機分子結晶表面を評価できる。

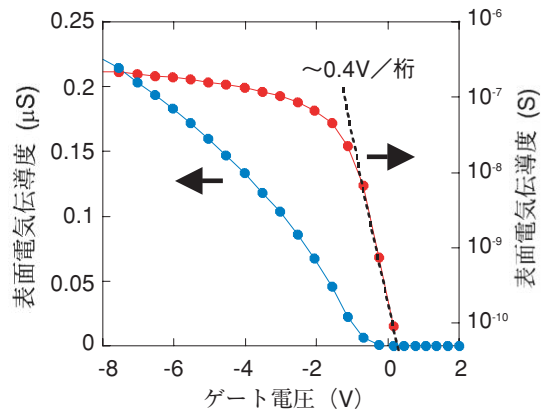


図-4 ルブレン単結晶／自己組織化単分子膜／酸化シリコン構造におけるルブレン表面電気伝導の急峻なスイッチング特性。青丸はリニアスケールで、赤丸はログスケールで表示されている。

表面電気伝導度のオフ状態からオン状態への遷移がゲート電圧に対し、0.4 V/桁と、有機電界効果トランジスタとしては最高レベルの急峻さを実現した。これは、有機半導体単結晶とシラン系自己組織化単分子膜の組み合わせによって、理想に近い界面が形成できたことの現れである。オンオフの急峻さは、特にロジック回路素子など低電力応用には不可欠である。