

千葉大学 大学院工学研究科 人工システム科学専攻 電気電子系コース

分子機能デバイス教育研究分野（工藤・中村研究室）

中村 雅一, 酒井 正俊, 工藤 一浩
〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
<http://mole.te.chiba-u.jp/>

1. 千葉大学について

千葉大学は、現体制での歴史こそ 60 年ですが、その前身である千葉医科大学、千葉師範学校、東京高等工芸学校、千葉農業専門学校などの旧制官立学校群から 90～140 年程の歴史を持ち、日本では比較的古い大学と言えるでしょう。現在、学部生約 11,000 人、大学院生約 3,000 人、教職員数約 3,000 人を要する、国立大学としては規模の大きい大学でもあります。4つのキャンパスに分かれた 9 学部から構成されていますが、当研究室はその中の工学部・工学研究科に属し、千葉市内にある西千葉キャンパスにて活動しています。

著者の周囲に限った $n=10$ 程度の調査結果なので極めて曖昧かつ独断的な結論ですが、日本に生まれ育った人でも千葉市がどこにあるかを間違わずに指せる人は少ないようです。そこで、まずは（おそらく）日本に生まれ育った人なら誰でも知っていると思われる「東京ディズニーリゾート（TDR）」を中心に据えた地図（図 1）を使って説明します。千葉市は東京湾の最奥部東よりに位置し、その中で西千葉キャンパスは中心部のやや西側にあります。ここは、ちょうど東京から成田空港に向かう際の間点にあたるため海外から日本を訪れた研究者の方々に立ち寄ってもらいやすく、国際交流を行うのに便利な場所です。皆様も、海外出張の行き帰りなどに、是非お立ち寄り下さい。



図 1 千葉大学西千葉キャンパスの位置（下線）

2. 研究室の組織など

研究室の正式な構成教員は、工藤一浩教授、中村雅一准教授、酒井正俊助教の 3 名（図 2）で、このほか連携している教員として、国吉繁一助教、飯塚正明准教授（教育学部）、渡辺康之講師（先進科学センター）、また、技術職員である山内博が研究上の運営に携わっています。2009 年 12 月現在、研究員 1 名、大学院生 14 名、大学院研究生 1 名、学部学生 6 名が研究室に所属しており、約 30 名が研究を推進していることになります。この人数は比較的大所帯かと思いますが、具体的な研究テーマの発案、日常的な研究の遂行、学生の個別指導などは、工藤・中村・酒井それぞれをリーダーとする 3 つのグループ単位で運営し、ゼミなどでの共通教育、定期的な研究ディスカッションミーティング、研究室諸行事、学生配属などは全体で行うという、大講座の良さと小講座の良さの両方をおいしく取り取り教育と研究を推し進めています。工藤の専門分野は、化合物半導体および先駆的に研究を進めてきた有機半導体に関する物性とデバイス、中村の専門分野は、シリコン半導体プロセス・デバイスに端を発して、現在は有機エレクトロニクス全般、走査型プローブ顕微鏡、薄膜成長、酒井の専門分野は、より物理に足場を置いた固体物性物理・有機固体物性です。



図 2 構成教員：（左）工藤、（中）中村、（右）酒井

なお、千葉大学では、有機エレクトロニクスを中心テーマとしたグローバル COE「有機エレクトロニクス高度化スクール」¹⁾が運営されており、我々もそのメンバーとして活動しています。物理、化学、電子工

学など様々な学術基盤の上に立って有機エレクトロニクスを研究する数多くの研究者が集まっており、このような質と量のそろった「場」で活動できることは、学内での意見交換や共同研究が活発化することに加えて、国内外の著名研究者と交流する機会も多く持てるというメリットがあります。前身である 21 世紀 COE からのこの制度により、教育研究の場としてのクオリティが向上したと感じています。このような制度は、千葉大学のようなクラスの大学にこそ有効に働くのではないのでしょうか。

3. 研究トピック

以下では、当研究室の代表的な研究テーマをいくつか紹介します。近年のテーマは、薄膜・表面物理分科会員の皆様の多くにはなじみが薄いかと思いますが、有機半導体材料を用いた電子デバイスとそれに向けたデバイス構造作製や電気・電子物性評価が主となっています。有機分子という構造異方性が高いがある程度の電子状態設計が出来上がった「ビルディングブロック」を基本単位とすることで、無機半導体では作製困難な構造や機能を簡単な設備で作ridasすることができるといふ点が有機電子デバイス研究の魅力かと思ひます。限られた長さの範囲で分野外の方が読まれることを前提として書いておりますので、より詳しくお知りになりたい場合は、末尾の引用文献をご覧ください。

3.1 高性能縦型有機トランジスタ (工藤グループ)²⁻⁸⁾

有機トランジスタの研究は 2000 年前後から極めて盛んになってきています。しかし、そのほとんどは、従来からある薄膜トランジスタ (TFT) の活性層をそのまま有機材料に置き換えただけのものです。その場合、動作速度やオン抵抗の点で無機半導体素子を超えることは困難で、有機材料の特長を十分生かしているとは言えません。当研究室では、静電誘導トランジスタ (SIT, 図 3) や段差型電界効果トランジスタ (Step-edge Vertical Channel Field-Effect Transistor: SVC-FET, 図 4) などの独自の縦型構造有機トランジスタの研究を続けています。有機半導体材料は、基本ユニットである分子が閉殻構造であるために、無造作に作った界面にもダングリングボンドが現れないという大きな利点があります。そのために、無機半導体材料よりも複雑な 3 次元構造を半導体デバイスに応用しやすいというアドバンテージがあります。このような縦型トランジスタにより、低駆動電圧で大きな出力電流が得られ、有機トランジスタとしては速

い応答速度が得られることを実証しました。

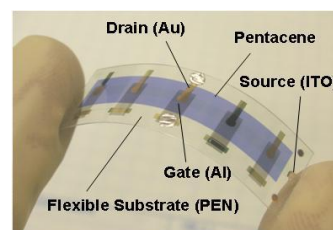


図 3 曲げても動作する有機 SIT

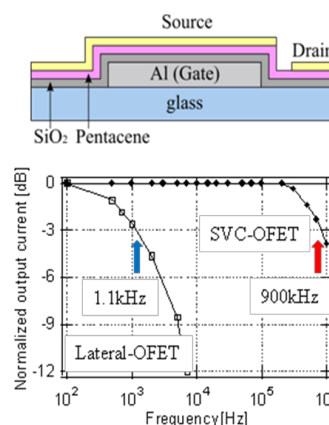


図 4 SVC-FET の (上) 構造と (下) 小信号周波数特性の例

3.2 複合型有機発光トランジスタ (工藤グループ)⁹⁻¹²⁾

図 3 の有機 SIT の上に有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子構造を積層することにより、複合型有機発光トランジスタ (OLET) が作製でき、アクティブマトリックス EL ディスプレイのための駆動トランジスタを改めて平面配置する必要がなくなります。図 5 はフレキシブル基板上に作製した OLET が発光している様子で、縦型トランジスタの有効素子領域がそのまま発光しています。基板を含め、電極以外の素子構造をすべて有機材料で作製することによって、軽量・薄型で柔軟性を有するペーパー状ディスプレイパネルを実現することが可能です。各種携帯機器、超薄型パソコン、次世代テレビなどに応用が期待されます。

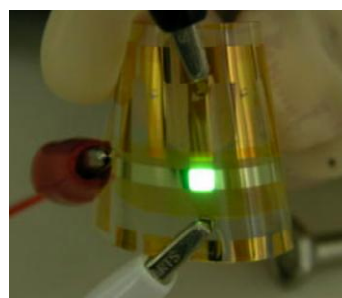


図 5 プラスチック基板上に作成した OLET の発光写真

3.3 有機トランジスタ内部微細構造の自己組織的作製 (中村グループ) ¹³⁻¹⁶⁾

来るべきフレキシブルエレクトロニクスの実用範囲を広げるためには、オン抵抗が小さく負荷駆動能力の高い有機トランジスタが素子の選択肢として必要となります。当研究室では、微粒子をシャドーマスクとして用いるコロイダルリソグラフィー法によって、有機縦型トランジスタ内に図6の透過電子顕微鏡写真のようなLSIに比類するサイズの微細構造を自己組織的に作り込む方法を確認し、このようなナノスケールデバイスを多数並列動作させることで、低動作電圧で極めて出力オン抵抗の小さいトランジスタを試作することに成功しました。これにより、LEDなどの発光デバイスやオーディオスピーカーなども直接駆動させることができます。また、この研究によって開発された構造作製プロセスは、有機トランジスタ以外にも様々な用途への応用が期待されています。

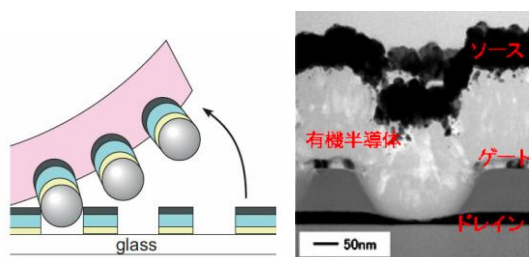


図6 コロイダルリソグラフィー法における微粒子除去プロセスとそれにより作製された高次構造有機SITのセル断面

3.4 有機TFTにおける特性制限要因の解明 (中村グループ) ¹⁷⁻²²⁾

この10年程度の期間に有機TFTの性能は格段に進歩しましたが、有機薄膜材料の半導体としての性能、特にトランジスタ応用において最も重要な物性値（あるいは性能指標）であるキャリア移動度については、まだまだ改善の余地が大きいのが実状です。これを改善してゆくためには、実際のデバイスにおいて、どのような原因でどの程度キャリア輸送が妨げられているかを定量的に知ることが重要です。そこで、当研究室では、電位分布の高空間分解能観察法であるAFMポテンシオメトリ {図7 (左) 参照}、電極からのキャリア注入障壁や電極形成による有機薄膜の変質の影響を除外してキャリア移動度が評価できる4探針移動度評価法、界面トラップの精密計測のための電界効果熱刺激電流測定法など、様々な独自の物性評価法を開発し、実際のデバイスにおける特性制限要因を定量的に評価してきました。それらを駆使して、見かけの結晶粒界

以外にもエネルギー障壁があることやそれらの高さ、単結晶と思われてきた結晶ドメインが実はモザイク結晶であり、ドメイン内にも十数 meV_{rms} 程度のバンドゆらぎ {図7 (右)} が存在していることなどを明らかにしてきました。

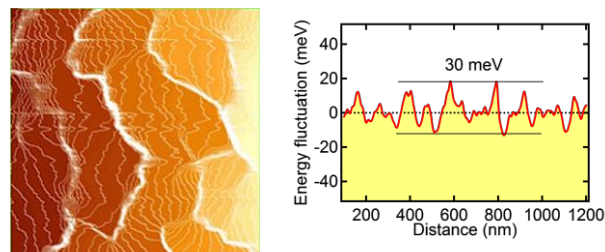


図7 AFMポテンシオメトリによって観測された
(左) 有機多結晶TFTチャンネル部の動作時電位分布と
(右) 結晶ドメイン内のバンド端ゆらぎプロファイル

3.5 自己整合型有機導体配線とナノ有機デバイス (酒井グループ) ²³⁻³¹⁾

結晶成長において、成長中に電界を印加することで電気力線に沿った針状結晶の成長が見られる場合があります。当研究室では、TTF-TCNQなどの電荷移動錯体薄膜を多元真空蒸着法によって成長させる際に、基板に横方向の電界を印加することで結晶性のワイヤが成長し電極間が有機導体によって接続されることを見いだしました。これは専らイオン化した原料分子が電界によって基板表面をドリフトすることによって考えられています。しかも、この電極間のワイヤ接続に多少の工夫を凝らすことによって、接続部にナノメートルスケールの半導体領域が自己整合的に挟み込まれ、極めて小さい電圧で動作する電界効果トランジスタ(FET)が形成されることが確認されました(図8)。しかも、エキジチックな半導体材料を活性層とする短チャンネルFETにありがちなキャリア注入障壁で律速された動作ではなく、同種の分子軌道を持つ分子カラムの金属領域から半導体領域へ向けて、極めてスムーズにキャリアが注入されることが特徴です。

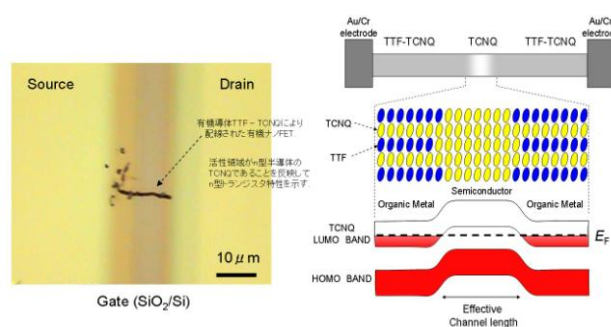


図8 (左)有機導体TTF-TCNQにより配線された有機ナノFET
と(右)そのチャンネル周辺のバンド構造

文献

3.6 有機モット絶縁体における電界誘起相転移現象 (酒井グループ) 32-33)

数ある有機材料のうち、電子相関の効果によって絶縁化(モット絶縁体)した電荷移動錯体では種々の電子相が発現することが知られており、その相境界近傍では、わずかなキャリア濃度変化を引き金として、大きな物性の変化が期待されます。図9(左)は有機モット絶縁体の一種である(BEDT-TTF)(TCNQ)を活性層とする FET の伝達特性からとめた電子移動度の温度依存性を示したもので、280K において移動度が急激に変化しています。この温度での転移現象は(BEDT-TTF)(TCNQ)バルクの導電率には見られず、ゲート電界で過剰キャリアを誘起することで初めて現れるものです。物性研究はもとより、室温近傍での相転移に起因する大きな応答を利用したデバイスへの応用研究の観点からも興味が持たれます。

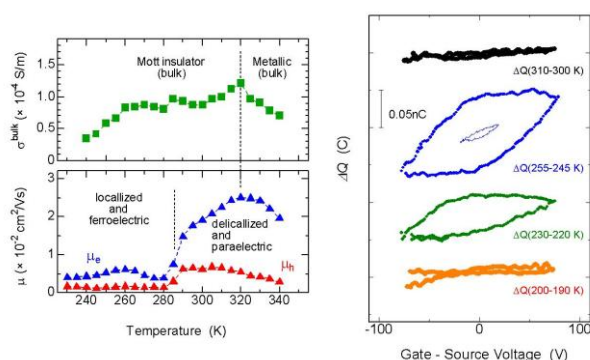


図9 (BEDT-TTF)(TCNQ) FET における

(左)バルク導電率および蓄積電子移動度の温度依存性と、
(右)280K での電子強誘電相転移の存在を示すヒステリシス

4. おわりに

以上の代表的なテーマの紹介をもって、研究室紹介とさせていただきます。この他、有機材料に関わる、RFID タグ、太陽電池、熱電効果、THz 波センサ、結晶配向制御、溶融結晶成長など、数多くの研究テーマが進行しています。当研究室を見学されるとわかるのですが、数多くのデバイス作製に至る研究を行っているにも関わらず、実験装置はほとんどが小振りなものばかりです。大がかりな装置を使わずとも半導体デバイスが動作するという事実が、有機材料が持つ低コストでフレキシブル基板上に電子デバイスを形成する能力を証明するものであると考えています。

- 1) <http://www.gcoe.tf.chiba-u.jp/>
- 2) K. Kudo, D.X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, Thin Solid Films 331 (1998) 51.
- 3) D.X. Wang, Y. Tanaka, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 256.
- 4) Y. Watanabe, K. Kudo, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 223505.
- 5) Y. Watanabe, H. Iechi, K. Kudo, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 3698.
- 6) Y. Watanabe, H. Iechi, K. Kudo, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 233509.
- 7) Y. Watanabe, H. Iechi, K. Kudo, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 2717.
- 8) T. Takano, H. Yamauchi, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 071501.
- 9) K. Kudo, D.X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, Synth. Met. 111-112 (2000) 11.
- 10) K. Kudo, S. Tanaka, M. Iizuka, M. Nakamura, Thin Solid Films 438-439 (2003) 330.
- 11) K. Kudo, Current Applied Physics 5 (2005) 337.
- 12) K. Nakamura, T. Hata, A. Yoshizawa, K. Obata, H. Endo, K. Kudo, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 103525.
- 13) K. Fujimoto, T. Hiroi, M. Nakamura, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 327.
- 14) N. Ohashi, M. Nakamura, N. Muraishi, M. Sakai, K. Kudo, IEICE Trans. Electron. E89-C (2006) 1765.
- 15) K. Fujimoto, T. Hiroi, K. Kudo, M. Nakamura, Adv. Mater. 19 (2007) 525.
- 16) T. Sawabe, K. Okamura, T. Sueyoshi, T. Miyamoto, K. Kudo, N. Ueno, M. Nakamura, Appl. Phys. A 95 (2009) 225.
- 17) M. Nakamura, M. Fukuyo, E. Wakata, M. Iizuka, K. Kudo, K. Tanaka, Synthetic Metals, 137 (2003) 887.
- 18) M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 122112.
- 19) M. Nakamura, H. Ohguri, H. Yanagisawa, N. Goto, N. Ohashi, K. Kudo, Proc. Int. Symp. on Super-Functionality Organic Devices, IPAP Conference Series 6 (2005) 130.
- 20) N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 162105.
- 21) R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 242108.
- 22) M. Nakamura, H. Ohguri, N. Goto, H. Tomii, M.-S. Xu, T. Miyamoto, R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, Appl. Phys. A 95, 73 (2009).
- 23) N.A. Kato, M. Fujimura, S. Kuniyoshi, K. Kudo, M. Hara, K. Tanaka, Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 658.
- 24) M. Nakamura, M. Iizuka, K. Kudo, K. Tanaka, IEICE Trans. Electron. E85-C (2002) 1323.
- 25) 中村雅一, 佐久間広貴, 酒井正俊, 飯塚正明, 工藤一浩, 表面科学 24 (2003) 77.
- 26) M. Sakai, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 2488.
- 27) M. Sakai, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, J. Appl. Phys. 97 (2005) 053509.
- 28) M. Sakai, E. Yajima, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, Synth. Met. 153 (2005) 293.
- 29) 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩, 応用物理 75 (2006) 314.
- 30) M. Sakai, M. Nakamura, K. Kudo, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 062101.
- 31) M. Sakai, H. Miyata, K. Itami, M. Nakamura, K. Kudo, Appl. Phys. Express 1 (2008) 081802.
- 32) H. Sakuma, M. Sakai, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, IEICE Trans. Electron. E87-C (2004) 2049.
- 33) M. Sakai, H. Sakuma, Y. Ito, A. Saito, M. Nakamura, K. Kudo, Phys. Rev. B 76 (2007) 045111.