

有機半導体単結晶トランジスタ

竹谷 純^{†a)}

Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors

Jun TAKEYA^{†a)}

あらまし 有機半導体材料をベースに構成する有機トランジスタは、簡便なプロセスによって安価に製作が可能で、現在次世代の低価格デバイス素子としての実用化に向けた開発研究が急速に進展している。本論文で対象とする「有機単結晶トランジスタ」では、有機分子がほぼ完全な周期性をもって配列している有機半導体単結晶を半導体活性層として用いる。そのため、高分子薄膜における構造の不規則性や低分子多結晶薄膜における結晶粒界の影響が排除された、より理想的なトランジスタ特性が得られると考えられている。実際、有機単結晶トランジスタでは、薄膜トランジスタよりも1けた高い $40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するキャリア移動度が得られるに至っている。有機単結晶トランジスタの作製手法について述べた後に、実際に非常に高い移動度単結晶トランジスタの動作特性と、高性能トランジスタを実現するためのキャリア伝導機構について明らかにしたホール効果の実験について紹介する。

キーワード 有機トランジスタ, 有機半導体, 有機単結晶, 電界効果

1. ま え が き

有機 EL ディスプレイの薄型 TV 商用化への動きが加速し、有機エレクトロニクスへの関心がますます高まっている。有機薄膜トランジスタ (TFT) は、アクティブマトリクスディスプレイや電子ペーパーの制御用デバイスを、プリンティングや蒸着などの簡単なプロセスによって低価格供給できる非常に有望な技術であるため、現在特に活発な研究開発が行われている。直近の応用に向けた対象が、有機低分子の多結晶薄膜トランジスタ及び、有機高分子の薄膜トランジスタであるのに対して、本論文では最近開発された、有機単結晶を半導体活性層とする「有機単結晶トランジスタ」について述べる。有機半導体単結晶材料の特徴は、有機分子がほぼ完全な周期性をもって配列していることである。そのため、高分子薄膜における構造の不規則性や低分子多結晶薄膜における結晶粒界の影響が排除された、より理想的なトランジスタ特性が得られると考えられている。実際、有機単結晶トランジスタでは、

薄膜トランジスタよりも1けた高い $40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するキャリア移動度が得られるに至っている [1]。

本論文の第1の論点として、まず有機単結晶トランジスタの作成手法とその動作特性を2., 3. に述べる。こうした有機単結晶トランジスタの実践的な研究の意義は、単結晶材料を用いたより理想的なトランジスタ素子によって、有機半導体材料のもつ本来の伝導性能を引き出し、有機トランジスタの最高性能を追及することである。それによって、より大面積にわたって量産する手法である多結晶あるいは高分子薄膜トランジスタの開発においても、プロセスの改善やデバイス構造の工夫を行う動機付けが得られ、研究を加速することが期待される。また、最近では有機単結晶をトランジスタ基板上に直接成長することによって大面積化を目指す試みも進められているので、将来こうした技術をもとに現状より1けた違いに高移動度の単結晶ライクな有機トランジスタが実用に供せられる可能性もある [2]。次に、本論文の第2の論点として、物性科学的側面から有機単結晶半導体でのキャリアの輸送メカニズムについて言及する。有機トランジスタにおいて、キャリア伝導を担っているのは分子の外側に広がったパイ軌道を占有する“パイ電子”であって、高移動度の有機トランジスタを得るためには、隣り合った分子の

[†] 大阪大学大学院理学研究科, 豊中市
Graduate School of Science, Osaka University, 1-1
Machikaneyama, Toyonaka-shi, 560-0043 Japan
a) E-mail: takeya@chem.sci.osaka-u.ac.jp

パイ軌道同士の重なりが大きく、パイ電子が隣の分子に移動しやすいことが、第一義的な条件となる。こうしたアプローチによって、更なるトランジスタ性能の向上のための指針を得ることが期待できる。4. で、有機トランジスタのホール効果について紹介し、この実験によって上記の高移動度の単結晶トランジスタにおいてはキャリアが分子間にも広がって自由電子のように振舞うことが許される“バンド伝導”が実現していることを示す [3], [4]。電界効果によってキャリアを導入しても、分子内に閉じ込められて隣の分子に“ホッピング”によってしか移動できないとすると、有機トランジスタの移動度の限界は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度になると従来は認識されていたので、“バンド伝導”が実現していることはこの上限を超えた高移動度有機トランジスタが実現できる科学的根拠を得られたことになる。最後に第 3 の論点として、新たな有機半導体におけるキャリア輸送特性について触れる。様々な新しい有機半導体分子材料が開発されていく中で、結晶粒界などの外部要因を排除した有機分子材料本来のキャリア伝導特性を評価するために、単結晶トランジスタを利用する研究が増加傾向にある [1], [5]。3. の終わりに、有機単結晶トランジスタとしては新しい大気中で動作する N 型トランジスタについて述べる。

2. 有機単結晶トランジスタの作製

2.1 有機単結晶トランジスタの構造

電界効果トランジスタ (FET) は図 1 に示す基本的な構造を有し、ゲート絶縁膜に電界を加えることによって、キャリアを注入することが可能となる。有機半導体トランジスタの場合、ゲート電極と有機半導体活性層の間にゲート電圧 V_G を加えると、ゲート絶縁層に電界が現れるのでコンデンサと同じ原理によってゲート電極と有機半導体の表面に (互いに逆の符号の) 電荷が現れることになる。こうして有機半導体に注入された電荷が可動な場合には、電気伝導性キャリアとなって、ソース・ドレイン電極間にドレイン電圧 V_D を加えておけば、ゲート電圧によって有機半導体を流れるドレイン電流 I_D を変調することができる。このような単純な機構によれば、本来なら V_G を正にした場合には負のキャリアすなわち電子が注入され、また V_G を負にした場合には正のキャリアすなわち正孔が注入されるので、いずれにしても伝導性が得られるべきであるが、次の理由のために現実にはそうならない場合が多い。ソース電極の金属材料として通常用いるの

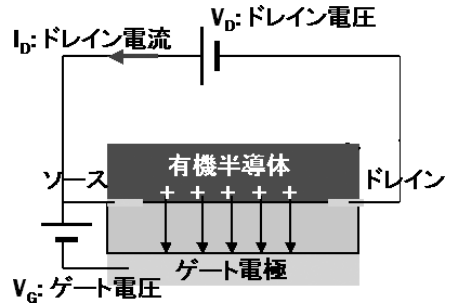


図 1 有機トランジスタの構造

Fig. 1 A structure of organic field-effect transistors.

は、空気中で安定な金などの貴金属であるが、貴金属では仕事関数が多いので、有機半導体の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) から電子を取り出して貴金属電極に移す (すなわち有機半導体に正孔を注入する) のはやさしいが、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) に電子を注入するのは、エネルギー障壁が大きいために困難である。したがって、貴金属電極を用いた有機半導体トランジスタでは、一般に正孔注入はできても電子注入のできないものが多い。ちなみに、ソース電極として仕事関数が小さいアルカリ金属を用いて、嫌気雰囲気下でトランジスタ特性を測定する実験が最近行われているが、その場合には電子注入が問題なく行われることが確認されている [6], [7]。また、酸素や水など還元されやすい成分を含む空気中では、有機半導体の LUMO に電子を注入するよりもこれらの大気成分を還元するエネルギーの方が低いことも、電子注入型 (N 型) トランジスタが得られにくい理由となっている。この場合にも、ゲート電極の間に正の V_G を加えても、有機半導体への電子注入は行われぬからである。以上二つの理由によって、多くの有機半導体トランジスタでは、正の電界を加えたときにのみキャリアが注入される「 P 型トランジスタ」の特性が得られている。一方、前章で紹介されたように空気中で安定な「 N 型トランジスタ」を得るためには、LUMO 準位の低い特殊な有機半導体を用いる必要がある。単結晶材料に関して、これまでに空気中で動作する N 型トランジスタが得られているのは、後述するようにやはり LUMO 準位の低い TCNQ (tetracyano quinodimethane) 及び PTCDA (perylene tetracarboxylic dianhydride) を用いた場合であった [8]。

電界効果トランジスタに導入される単位面積当りの電荷 Q は、ゲート絶縁膜のコンデンサ容量 C_i を用いて $Q = C_i(V_G - V_{th})$ と与えられるので、移動度 μ と掛け合わせて、伝導度 σ は $\sigma = ne\mu$ と表される (e は電荷素量, V_{th} はしきい電圧, n は電子または正孔密度). ソース電極やドレーン電極と有機半導体との間の接触面での抵抗 (接触抵抗) が十分小さくて、そこでの電圧降下が無視できる場合には、伝導チャネルの幅を W , 長さを L とすると、

$$I_D = C_i(V_G - V_{th})V_D\mu \frac{L}{W} \quad (1)$$

が得られる. V_D が V_G より十分小さい場合には、実際のトランジスタの出力特性として I_D が V_D に比例する線形領域が見られる. 一方, $V_D > V_G$ の場合には、もはやドレーン電極付近には負のゲート電圧がかからなくなるので、ドレーン電極付近にはピンチオフ領域と呼ばれるゲート電圧がかからない部分が現れ、電圧によってドライブされないキャリアの拡散による電流 (拡散電流) しか流れない. この領域では電圧が増加しても電流が増えない、「電流の飽和」が観測される. トランジスタの標準的なモデルによると、この領域の電流電圧特性からも、

$$I_D^{sat} = \frac{1}{2} C_i V_G^2 \mu \frac{W}{L} \quad (2)$$

の式によって移動度が求められる. I_D^{sat} は飽和領域でのドレーン電流である.

2.2 有機単結晶の成長と結晶表面の観察

2003 年になって、有機単結晶とゲート絶縁膜の良質な界面を構成する二つの手法が開発され、有機単結晶トランジスタが得られるようになった. その一つは、(厚さ 1 ミクロン以下の) 薄片状の有機単結晶を成長して、静電引力によって酸化シリコンゲート絶縁膜に貼り合わせる方法である [9], [10]. 一方、気相中でポリマ絶縁膜 (パリレン) を重合・コートする手法によっても良好なトランジスタ特性が得られるということが同じ年に報告されている [11]. 図 1 において、キャリアが蓄積されるのは有機単結晶の表面近傍であるため、いずれにしても有機結晶表面にダメージを与えることなく絶縁膜との界面を構築することが必須の要件であった.

Physical Vapor Transport (PVT) は有機半導体単結晶を成長させる、単純で一般的な方法である. 図 2 のように管状炉に温度こう配を設定し、高温部で昇華させた原料をアルゴンガスフローによって低温部へ輸

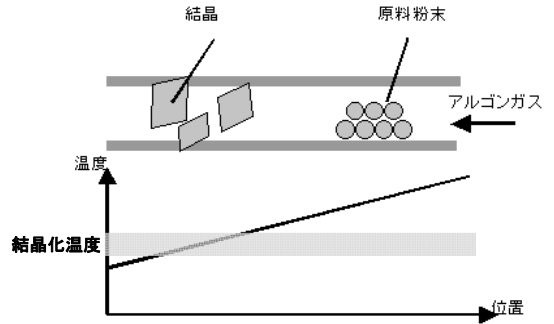


図 2 Physical Vapor Transport による有機単結晶作製法

Fig. 2 An illustration of the method of crystal growth by physical vapor transport.

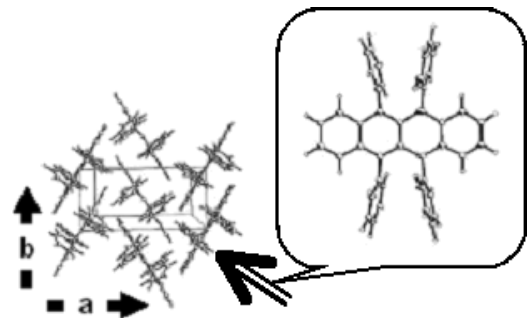


図 3 ルブレン単結晶表面の分子配列と (白矢印の方向から見た) 分子構造

Fig. 3 Molecular arrangement at the surface of a rubrene single crystals.

送して、分子を結晶化する. これまでで最も優れた電界効果特性を示している図 3 のルブレン分子の結晶では、PVT の方法によって表面方向で分子が二次元的に配列している平板状の結晶が得られる. ルブレン分子では中央の四つのベンゼン環が縮合したアセン骨格が共役電子系を構成し、分子間に電子が飛び移るためにはアセン骨格の面と垂直方向に広がっているパイ軌道を利用するのが有利である. なお、パイ軌道が広がる平板方向に電子伝導が得やすいので、ゲート絶縁膜との界面がこの方向に形成できることは大変好都合である.

図 4 には、単結晶表面の光学顕微鏡写真と、原子間力顕微鏡 (Atomic-force microscope : AFM) を用いて得られた結晶表面を観察した結果を示す. AFM の結果から、左側の単分子ステップを除いて分子スケールで平たんな領域が $15 \mu\text{m}$ 以上にわたって広がることが分かる. 無機絶縁膜との界面を構成したとき

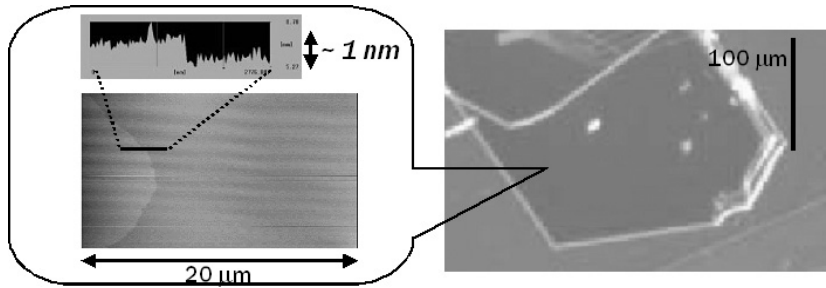


図4 ルブレン単結晶表面の AFM 観察図 (左) と光学顕微鏡写真 (右)
Fig. 4 Atomic force microscope view and optical microscope view of the surface of a rubrene single crystals.

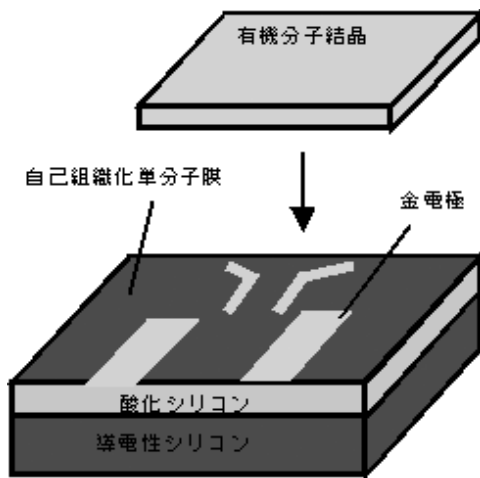


図5 結晶「貼合せ」による単結晶電界効果トランジスタの作製法
Fig. 5 The method of crystal lamination to fabricate high-performance organic single crystal transistors.

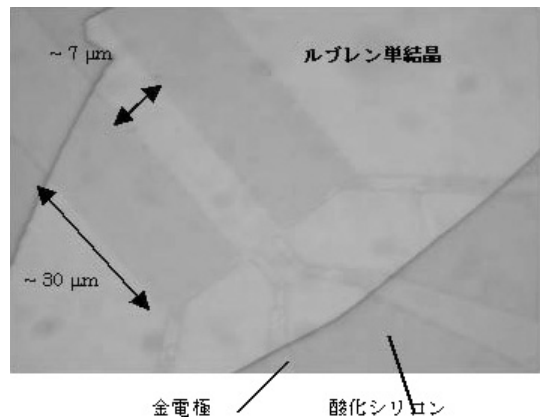


図6 結晶「貼合せ」による単結晶 FET の写真
Fig. 6 Top view of the laminated crystal transistor.

に、結晶表面はデバイスの心臓部となるので、極めて平坦な表面を有するルブレン結晶表面は電界効果トランジスタ作製に好適といえる。

2.3 単結晶トランジスタの作製方法

図5のように厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の薄片結晶を自然な静電引力によって基板に貼り合わせて、電界効果トランジスタを作製する。熱酸化膜付の導電性シリコンウェハ上に、ソース、ドレーン電極などの配線パターンを形成し、薄片状結晶を静かに接着させている。図6はこうして作製したデバイスを上から撮った写真である。また、薄片結晶をシリコン基板に貼り付ける代わりに、伸縮性に富む PDMS (polydimethyl-siloxane) エラストマー基板に結晶を貼り付ける方法も報告されている [12]。この方法では、より厚い結晶表面上にもデバ

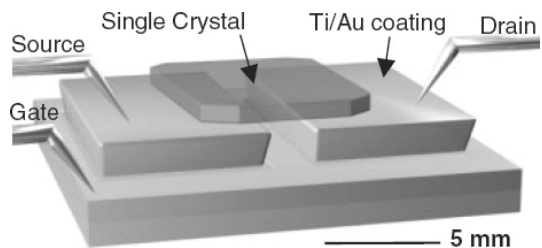


図7 エラストマーを用いて作製するエアギャップ有機単結晶トランジスタ [12]
Fig. 7 The air-gap single-crystal transistor with a PDMS elastomer [12].

イス構成が可能であるという利点がある。また、図7のようにエラストマーにギャップを作ることによって、ゲート絶縁膜を使わず、空気または真空中に電界を加えて結晶表面へのキャリア注入が可能となった [12]。また、結晶の上にポリマゲート絶縁膜をソフトに堆積する方法によっても単結晶 FET が得られており、ルブレンをはじめ銅フタロシアニンや電荷移動錯体など

様々な有機結晶に適用されている [1], [5], [13].

「貼合せ」法では、数百 nm 程度の固体絶縁膜に比較的高い電界を加えることができるので、高密度のキャリアを注入することができる利点がある反面、表面が平坦な薄片状結晶が必要という制約がある。エアギャップデバイスは、結晶表面に与えるダメージを最も少なくできるが、通常数 μm もの厚みが必要なエアギャップ部の静電容量が小さいために、高密度のキャリア注入が困難である。ポリマゲート絶縁膜を利用する方法は、表面が平坦であれば必ずしも薄片状ではなくてもデバイス作製が可能であるが、文献 [12] に示されているように、結晶上にペーストなどで電極を構成するためには mm 級の結晶が必要であるという制約がある。したがって、これまでの有機単結晶トランジスタ研究は、それぞれの結晶形態に合わせて、これらの最適な手法によって行われてきた。

2.4 4 端子法による電界効果特性の測定

ソース及びドレーン電極における接触抵抗は、有機半導体本来の特性を隠してしまう要因になり得るため、通常の評価法に加えて両電極の中間に電圧測定用の電極 2 本を加え、4 端子法によって電気伝導度測定を行うことがある。この方法を用いると、より有機材料本来の特性を測定する評価が可能になる。測定には、半導体パラメータアナライザ (例えば Agilent Technology 5270 や Keithley 4200) の source-measure unit (SMU) を用いて、図 8 のようにデバイスと接続する。SMU1 にドレーン電圧 V_D をかけながらドレーン電流 I_D を測定し、同時に SMU3 と SMU4 によって中間電極のグラウンドに対する電圧 V_1 及び V_2 を測定する。デバイスチャンネルの幅を W 、電圧測定端子間距離を L とし、表面電気伝導度は、

$$\sigma = \frac{I_D}{V_2 - V_1} \frac{W}{L} \quad (3)$$

によって求められる。SMU2 によってゲート電圧 V_G を加え、 V_G をスキャンすることによってトランジスタの伝達特性が得られる [9].

3. 有機単結晶トランジスタの電界効果特性

3.1 自己組織化単分子膜を用いたルブレ単結晶トランジスタ

有機半導体単結晶と接するゲート絶縁体は、通常 SiO_2 やポリマ絶縁膜を用いるが、キャリア伝導チャネルは有機単結晶表面に近い部分に形成されるので、トランジスタ特性は平坦性や吸着分子などにも影響を受ける。したがって、有機半導体材料の最大限の特性を得るためには、絶縁膜の表面状態は重要である。これまでのルブレ単結晶トランジスタでは、自己組織化単分子膜でコートした SiO_2 や疎水性及び疎油性に優れたフッ素系ポリマを用いた場合に特に優れた特性が得られている。前者の一例としては、decyltriethoxysilane のようなシランカップリング剤が挙げられる [14]。ドライな環境において注意深く作製することによって、シラン基が SiO_2 表面とボンドを形成し、凝集した単分子膜を形成して、有機薄膜トランジスタの特性を改善することが報告されていた [14].

高品質の自己組織化単分子膜によって SiO_2 表面が化学的に安定化される効果を利用し、高純度のルブレ単結晶と組み合わせ、高移動度の単結晶トランジスタが得られている。図 9 (a) に示した線形領域の伝達特性では、 $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という有機トランジスタにおいて最高の移動度が得られている。また、ソース及びドレーン電極の影響を排除した 4 端子測定の結果、図 9 (b) のようにルブレ結晶本来の移動度では、 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にも及ぶことが分かった [1]。この結果は、従来の有機薄膜トランジスタにおける移動度よりもけた違いに大きく、有機半導体材料本来の特性がこれまでの認識よりはるかに高いことを示している。On 状態にスイッチするゲート電圧 (-1 V) 付近では、移動度は $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もの高い値が得られるのに対して、より高いゲート電圧下では、移動度が小さくなっている。このことは、高移動度のキャリア伝導を得るメカニズムとも関係しているので、次節で詳細を議論する。なお、同様の高い移動度は、同時期にペンタセン単結晶を用いたトランジスタにおいても報告されている [15].

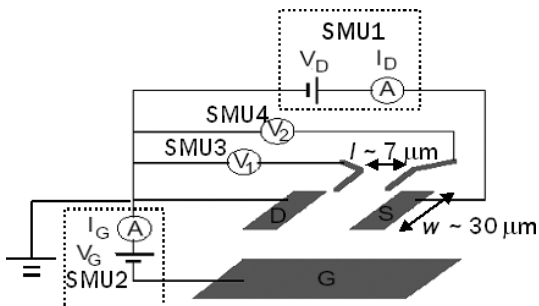


図 8 4 端子法による電界効果トランジスタのキャリア伝導度測定

Fig. 8 The measurement diagram of the four-terminal conductivity of organic transistors.

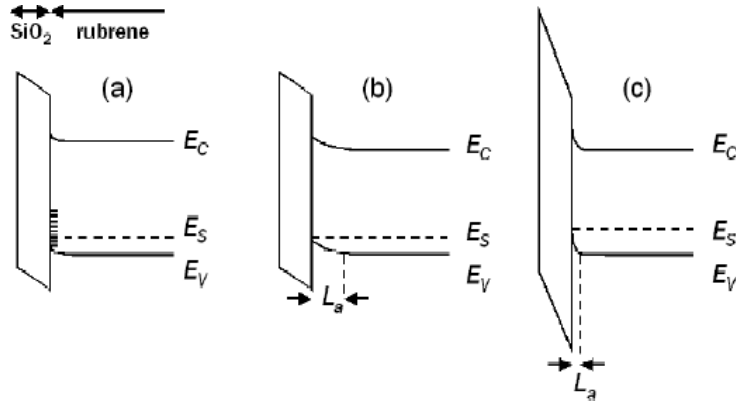


図 10 高移動度ルブレ単結晶 FET 中のキャリア分布。(a) 界面トラップあり, (b) 界面トラップ内の低ゲート電圧状態, (c) 界面トラップなしの高ゲート電圧状態

Fig.10 Carrier distribution in high-mobility organic transistors (a) with pronounced interface traps at low gate voltages, (b) without interface traps at low gate voltages, and (c) without interface traps at high gate voltages.

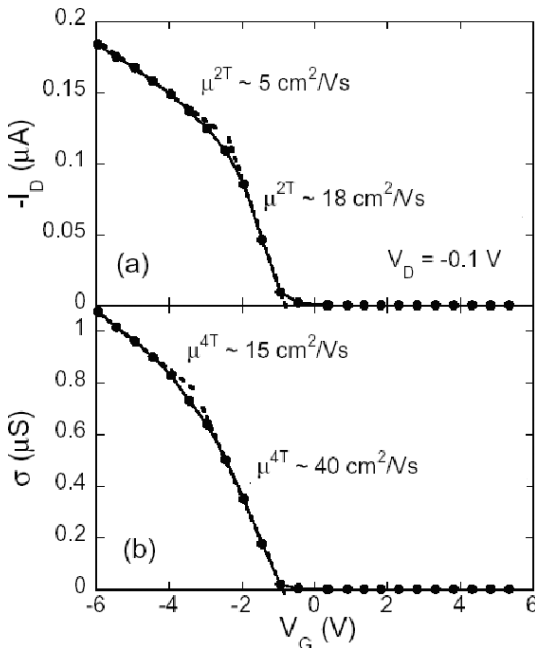


図 9 自己組織化単分子膜を組み込んだルブレ単結晶トランジスタの高移動度伝達特性 (a) 及び出力特性 (b)

Fig.9 (a) Transfer and (b) output characteristics of rubrene single crystal transistors incorporated with self-assembled monolayers.

3.2 有機単結晶トランジスタにおける高移動度実現のメカニズム

自己組織化単分子膜を用いたルブレ単結晶トラン

ジスタの実験結果において、低ゲート電圧領域において移動度が大きいことは、キャリア密度が低い場合に高移動度が実現していることを意味する。表面トラップ準位が無視できる場合には、温度によるキャリアの拡散と電界による界面方向への引力がつりあう条件を考察することによって、図 10 (b) に表したキャリアの結晶中への拡散距離は、

$$L_a = \frac{2\varepsilon^{rubrene} \varepsilon_0 kT}{eC_i(V_G - V_{th})} \quad (4)$$

と求められる。ただし、 $\varepsilon^{rubrene}$ はルブレの比誘電率、 ε_0 は真空の誘電率である。その結果、ゲート電圧 -1 V 程度の低キャリア濃度高移動度領域ではキャリアが結晶表面下の数分子層以上深くまで広がっていることが示される (V_{th} は、トランジスタが ON 状態になるしきい電圧)。一方、図 9 でゲート電圧 -3 V 以上の領域において移動度がより小さくなっているときには、式 (4) によると図 10 (c) のようにルブレ結晶表面の 1 分子層にキャリアが集中している計算になる [1], [4]。このことから、結晶の内部をキャリアが伝導する際には、界面での余分な散乱の影響が少なくなって、移動度が大きくなることが示唆される。したがって、より高移動度のトランジスタ作製のために、界面のトラップ準位の少ないより高品質な界面を作製し、結晶中の伝導経路をより有効に利用できるデバイスを開発することが有効になる。なお、多結晶薄膜のように界面トラップ準位が無視できないくらい多い場合には、こうした効果が図 10 (a) のように抑制されていると予想さ

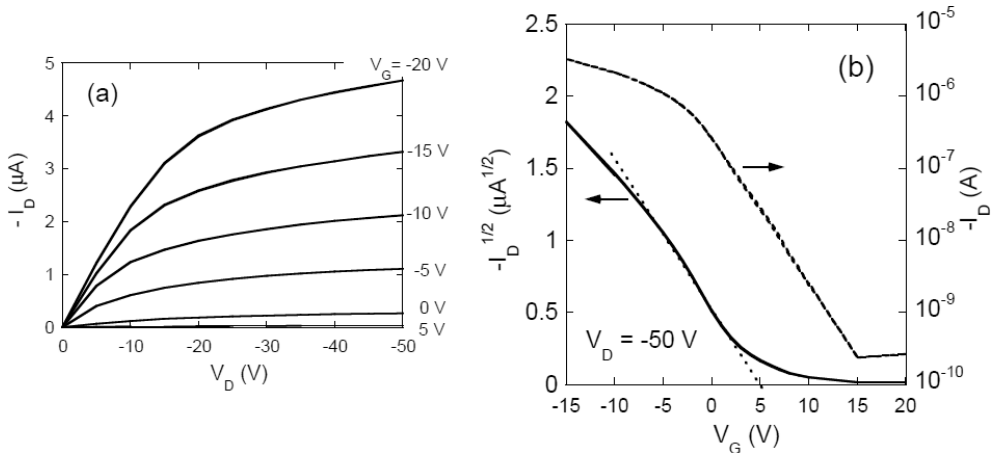


図 11 フッ素系ポリマをゲート絶縁膜として用いたルブレ単結晶トランジスタの (a) 出力特性と、(b) 飽和領域の伝達特性

Fig. 11 (a) Output and (b) Transfer characteristics of rubrene single crystal transistors with fluorinated polymer gate dielectrics.

れる．したがって、本結果の示す数十 cm^2/Vs もの高い移動度は、有機単結晶トランジスタに特有であるといえる．

3.3 フッ素系ポリマをゲート絶縁膜として用いたルブレ単結晶トランジスタ

図 9 では、線形領域において非常に高い移動度が得られたのに対し、同じルブレ単結晶トランジスタでも、飽和領域における移動度（飽和移動度）は、 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度にしかならなかった．飽和特性は、 V_G が比較的高い場合にのみ現れ、線形領域の移動度が最も高い低ゲート電圧下では飽和特性が現れなかったからである．この結果は、キャリア量が少数で結晶内部にキャリアが分布している場合に、ピンチオフ領域が必ずしもドレイン電極近傍にのみ形成されず、長チャンネルモデルが成り立たないことを示唆している．有機 EL ディスプレイのマトリクス制御などに有機トランジスタを応用する場合などは、低電流が得られる方が利用しやすいので、飽和特性が得られる方が望ましい．したがって、こうした応用に適合させるためには、キャリアが有機結晶/ゲート絶縁膜界面に集中するより高いゲート電圧下でも高い移動度を保持するデバイスが必要になる．

最近、 SiO_2 の代わりにフッ素系ポリマ（旭硝子製 CYTOP）をゲート絶縁膜として用いた単結晶トランジスタにおいて、高い飽和移動度を示したので、以下に示す．図 11 (a) のように飽和傾向が現れているデバイスについて、図 11 (b) に示した飽和領域での

伝達特性から、式 (3) に従って見積もると飽和移動度 $20 \sim 32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の飽和移動度が比較的再現性よく得られる [16]．「貼り付け」法による有機単結晶トランジスタは、大気中で有機結晶/ゲート絶縁膜界面を製作しているため、極めて高い疎水性を有するフッ素系ポリマの利用によって、基板上における水分子の吸着を最小限に抑制できたことがこの特性の改善に現れていると考えている．

3.4 大気中で動作する *N* 型有機単結晶トランジスタ

前述したように、*P* 型トランジスタに比べて、空气中で安定に動作する *N* 型トランジスタを得るのは一般に困難である．貴金属電極の仕事関数や大気成分・基板上の成分の還元準位よりも有機分子の LUMO 準位が低く、電子を有機分子に導入しやすいことが必要になってくるが、大気中で安定な有機トランジスタの例は少ないため、これらが問題のすべてであるかどうかは明らかになっていない．筆者のグループでいくつかの *N* 型単結晶トランジスタを空气中で動作させることを試みたところ、やはり LUMO 準位の低い TCNQ と PTCDA 結晶においてトランジスタ特性が得られた．*n* 型キャリアの移動度は TCNQ デバイスでは $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、PTCDA デバイスでは $0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が最高値であった [16]．図 12 に表面処理をしない SiO_2 上に TCNQ 単結晶を貼り合わせて作成したデバイスについて得られた伝達特性を示す．薄膜トランジスタで報告されている大きなしきい電圧に比べて、TCNQ

単結晶トランジスタでは、しきい電圧がほとんど現れていない良好な特性を示している．また、TCNQも PTCDA も薄膜トランジスタの場合には空気中で N 型動作は得られていないので、単結晶デバイスの場合には水分子などの吸着による N 型キャリアのトラップ密度を少なくできる効果がありそうである．たとえ単結晶の表面に水分子が吸着しても、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の厚さを介してトランジスタチャンネルにその影響が及びにくいことがその原因として示唆される．今後、 N 型トランジスタについても単結晶デバイスを用いた評価によって、大気中安定な N 型トランジスタのより詳細な設計指針が明らかになることが期待される．

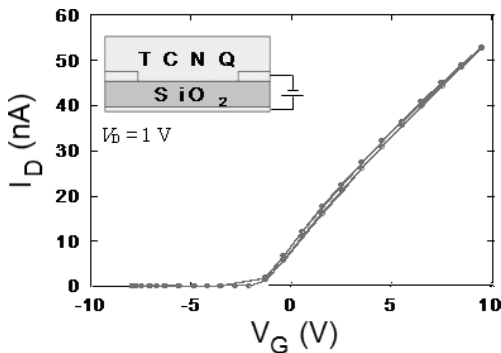


図 12 TCNQ 単結晶トランジスタの大気中での伝達特性
Fig. 12 Transfer characteristics of TCNQ single crystal transistors in air.

4. ルブレン単結晶トランジスタのホール効果

ホール係数は、キャリア輸送特性の最も基本的な量の一つであるにもかかわらず、長らく有機トランジスタについての測定例がなかった．一般に、有機薄膜トランジスタでは伝導度が無機半導体に比べて数けた小さいことが効果の検出を困難にしていたが、ルブレン単結晶をホール係数測定に適した形状に加工することによって可能になった．ルブレン単結晶を基板に「貼合せ」て作製したトランジスタのエッチングすべき部分にレーザを照射すると、その部分の結晶を昇華させるので、レーザをスキャンすることによって、 $2\ \mu\text{m}$ の分解能で任意の形状にデバイスを成型することができる．図 13 のように、ホールバー状にデバイスを成型し、伝導チャンネルに垂直に磁場を印加して、4 端子法測定と同様に半導体パラメータアナライザによってホール電圧を測定する． $\pm 10\ \text{T}$ の間で磁場をスイープしながら横電圧を測定し、磁場に同期して振動する成分を検出した．横電圧の磁場変化分 $\Delta V^{trans}/\Delta B$ からホール係数を

$$R_H = \frac{\Delta V^{trans}}{\Delta B I_D} \quad (5)$$

によって見積もり、その逆数をゲート電圧に対してプロットしたのが図 14 である．コンデンサのモデルに従って見積もったキャリア数を一緒にプロットすると、ゲート電圧に対する振舞いがよく一致している [3], [4], [17] ．

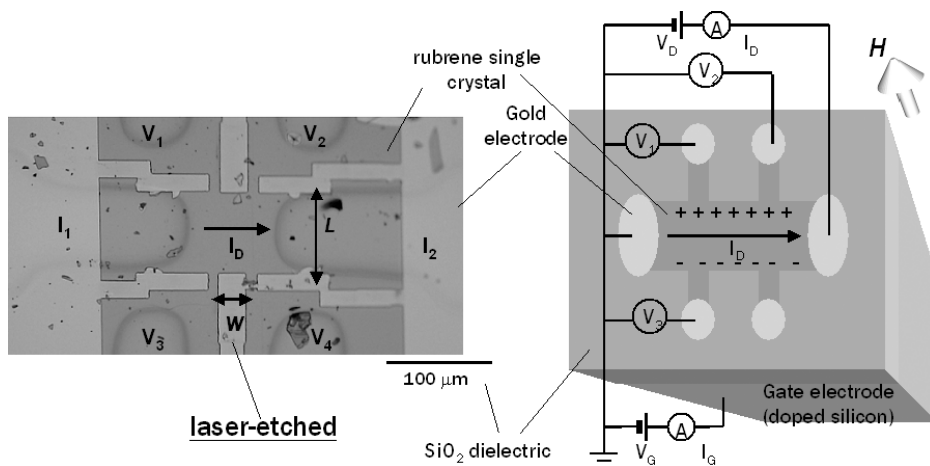


図 13 ホール効果測定のために成型した有機単結晶トランジスタ
Fig. 13 Organic single crystal transistors shaped for the Hall effect measurement.

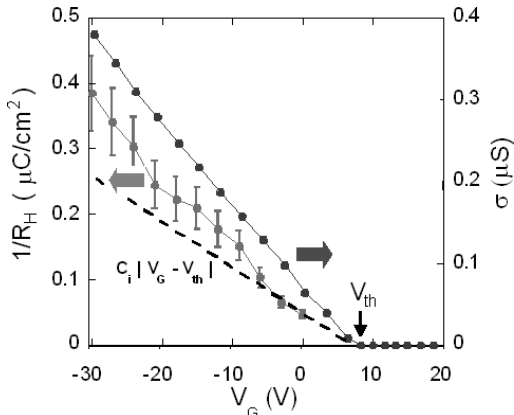


図 14 ゲート電圧に対するホール係数の逆数と伝導度及びキャリア密度の変化

Fig. 14 Inverse of the Hall coefficient, conductivity and carrier density as function of applied gate voltage.

このように、キャリアの伝導経路が磁場によって曲げられて、ほぼ通常どおりのホール効果が現れるためには、電界効果注入されたホールが分子間に広がって分布している必要がある。逆に、ホールが基本的に分子ごとに局在していて、互いに飛び移ることによるホッピング伝導している場合には、ホール係数の値が1けた小さくなってしまふからである [18]。この結果によって、高移動度の単結晶トランジスタにおいてはキャリアが分子間にも広がって金属中の電子と同様に、波として伝搬する“バンド伝導”が室温実現していることが明らかになった [3]。従来、有機分子間のキャリア伝導は“ホッピング”によるため、キャリアが散乱を受けずに移動できる長さ（平均自由行程）が分子間距離程度より長くなり得ず、有機トランジスタの移動度の限界は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度になってしまうのではないかと心配されることがあった。しかし、パイ軌道間の重なりが十分大きい分子構造を実現すれば、電界効果によって導入したキャリアは金属電子と同様にバンドを構成することが分かったので、電子の波が伝搬するメカニズムによってもっと高移動度のキャリア伝導も原理的に実現可能であるといえる。

5. む す び

電界効果トランジスタの手法が分子性化合物など様々な新規材料に適用されて、これらの材料に新たな魅力を生み出していく研究が現在急速に進展している中、本論文では、特に有機単結晶トランジスタの手法

を軸に、有機半導体材料の本質的な伝導特性に迫り材料本来の特性を引き出す手法を紹介した。有機単結晶トランジスタによって、薄膜多結晶よりけた違いに大きい移動度が得られ、ホール効果測定によって高移動度単結晶トランジスタではバンド伝導が実現していることが明らかになった。次世代のフレキシブルエレクトロニクスや低価格エレクトロニクスを目指した有機半導体トランジスタの開発研究は、新材料開発から伝導機構の研究、プロセス技術まで多面的かつ活発に進められている。新規有機半導体化合物の材料開発が急速に進展するとともに、薄膜デバイスでも分子配列の周期性に優れた結晶性材料を構成する方法を工夫することによって、有機単結晶トランジスタの示した半導体本来のキャリア移動度を具現する高性能有機トランジスタの実現が期待される。

文 献

- [1] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, “Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.90, 101120, 2007.
- [2] A.L. Briseno, S.C.B. Mannsfeld, M.M. Ling, S. Liu, R.J. Tseng, C. Reese, M.E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao, “Patterning organic single-crystal transistor arrays,” *Nature*, vol.444, pp.913–917, 2006.
- [3] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, “Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.44, L1393-1396, 2005.
- [4] J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, “In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.98, 196804, 2007.
- [5] R. Zeis, T. Siegrist, and Ch. Kloc, “Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.86, 022103, 2005.
- [6] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui, “Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.85, pp.2098–2100, 2004.
- [7] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, “Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystal,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.88, 033505, 2006.
- [8] K. Yamada, J. Takeya, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, and Y. Iwasa, “Charge transport of copper phthalocyanine single-crystal field-effect transistors stable above 100°C ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.88,

122110, 2006.

- [9] J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K.P. Pernstich, B. Ketterer, and B. Batlogg, "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. Appl. Phys.*, vol.94, pp.5800–5804, 2003.
- [10] R.W.I. de Boer, T.M. Klapwijk, and A.M. Morpurgo, "Field-effect transistors on tetracene single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol.83, pp.4345–4347, 2003.
- [11] V. Podzorov, V.M. Pudalov, and M.E. Gershenson, "Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator," *Appl. Phys. Lett.*, vol.82, pp.1739–1741, 2003.
- [12] V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willett, T. Someya, M.E. Gershenson, and J.A. Rogers, "Elastomeric transistor stamps: reversible probing of charge transport in organic crystals," *Science*, vol.303, pp.1644–1648, 2004.
- [13] K. Yamada, J. Takeya, T. Takenobu, and Y. Iwasa, "Effects of gate dielectrics and metal electrodes on air-stable *n*-channel perylene tetracarboxylic dianhydride single-crystal field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol.92, 253311, 2008.
- [14] D.J. Gundlach, L.-L. Jia, and T.N. Jackson, "Pentacene TFT with improved linear region characteristics using chemically modified source and drain electrodes," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol.22, pp.571–572, 2001.
- [15] O.D. Jurchescu, M. Popinciuc, B.J. van Wees, and T.T.M. Palstra, "Interface-controlled, high-mobility organic transistors," *Adv. Mater.*, vol.19, pp.688–692, 2007.
- [16] M. Uno, Y. Tominari, and J. Takeya, "Fabrication of high-mobility organic single-crystal field-effect transistors with amorphous fluoropolymer gate insulators," *Org. Electr.*, vol.9, pp.753–756, 2008.
- [17] V. Podzorov, E. Menard, J. Rogers, and M. Gershenson, "Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol.95, 226601, 2005.
- [18] L. Friedman, "Charge transport in amorphous silicon," *J. Non-cryst. Solids*, vol.6, pp.329–334, 1971.

(平成 20 年 7 月 4 日受付, 10 月 11 日再受付)



竹谷 純一

大阪大学大学院理学研究科化学専攻准教授 .