

## 論文の内容の要旨

### 循環性を持つ両極性有機 FET の構築と分子整流素子への展開

伊藤 卓郎

#### 1. 序

分子性結晶の導電性研究は、この半世紀の間に大きな発展を遂げたが、この研究には、例えどんなに優れたドナー(アクセプター)が合成されても、混合原子価状態にある電荷移動錯体、イオンラジカル塩が調製できないと詳細な物性研究の成果を挙げることは難しいという宿命がある。近年、電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)が示す電荷輸送に注目が集まるようになったのは、上記の問題と無縁ではなかろう。有機物質の中性結晶や薄膜であっても、薄い絶縁膜を介して設置されたゲート電極に電圧を印加すれば、コンデンサの原理で取り付けられた電極から電子または正孔(ホール)が、絶縁膜の上におかれた有機結晶あるいは薄膜に注入され、それがキャリアとなって電荷が輸送される。この操作性に優れた電界効果トランジスタは、有機物質の導電性の研究に活用され、これまでの導電性錯体を用いた研究とは相補的な多くの成果が得られつつある。本研究では、電子、ホール、どちらの電荷担体(キャリア)をも注入しうる両極性有機物を半導体材料として用いた

有機 FET(OFET)に注目し、酸化電位と還元電位の差が 1 V 以下であるテトラシアノテトラチエノキノイド誘導体(TCT<sub>4</sub>Q)を対象として取り上げた(図1)。OFET では一般に、電極から注入されたキャリアがゲート電位( $V_G$ )印加により捕捉(トラップ)され、ソース・ドレイン電流が減少する「バイアスストレス効果」が知られており、安定した OFET 作製にとっての欠点とされてきた。この TCT<sub>4</sub>Q は、一電子酸化種(カチオンラジカル)、一電子還元種(アニオンラジカル)が共に電子構造の芳香族化を伴う安定化を受けるため、OFET でバイアスストレス効果を受けやすい。しかし本研究では、むしろ逆にこの特徴を利用することで、循環性

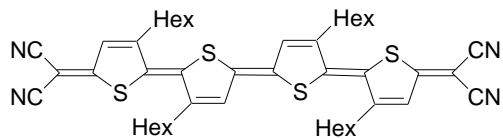


図1 テトラシアノテトラチエノキノイド(TCT<sub>4</sub>Q) 誘導体の分子構造

をもつキャリア輸送が可能ではないかとの発想のもと、キャリアのトラッピング、脱トラッピング速度の測定を慎重に行い、それに基づく「不揮発性のあるメモリー効果」を積極的に利用する先駆的研究を行った。

## 2. 実験と考察

### 2.1 TCT<sub>4</sub>Q の結晶構造

本研究では FET 素子の作製に先だって、TCT<sub>4</sub>Q の粉末試料をジクロロメタン:ヘキサン(3:1)で再結晶して得られた単結晶試料を用いて X 線構造解析を行った。図2に示すように、分子面に対して垂直な方向から見ると、TCT<sub>4</sub>Q はジシアノメチレン基(=C(CN)<sub>2</sub>)どうしの静電相互作用によって一次元的に配列している。c 軸方向に沿って見ると、正の電荷を持ったオリゴチエノ部位と負の電荷を持ったジシアノキノイド部位との相互作用によって、ほぼ1/2分子ずれた形で積層しており、1 つの TCT<sub>4</sub>Q 分子が 4 つの分子に囲まれた形になっている。また FET 基板との配置を見ると、薄い短冊状の結晶の広い面{001}が基板に接し、狭く薄い面{010}が OFET のソース・ドレイン電極の面に接触するように配列している(図3 参照)。その結果、平面性のあるテトラチエノ部位の重なりが伝導方向に当たっており、FET 素子として動作しうる配置となっている。分子面同士に密な重なり合いがあることは、キャリアがトラップされ、電子構造が変化した際に、トラップの周囲の分子も大きな影響を受け、構造緩和が起こる可能性を示唆する。

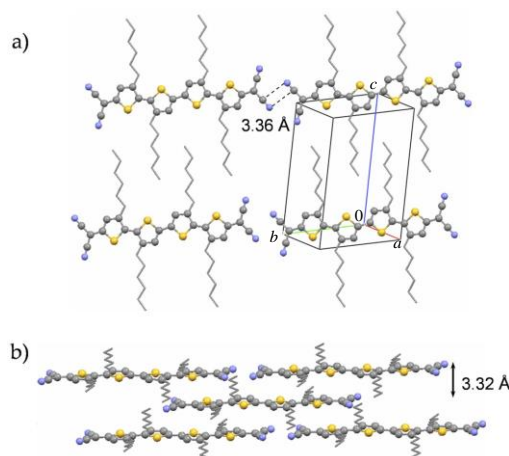


図2: TCT<sub>4</sub>Q の結晶内パッキング 分子面に対して垂直の投影図 (a)、c 軸方向からの投影図 (b) 分子間スタック距離は、3.32 Å と見積もられる。

### 2.2 TCT<sub>4</sub>Q ベースの FET が示す循環的 FET 特性

グローブボックス内で、表面酸化シリコン板(絶縁膜 300 nm)上に形成された楕型の金電極(電極幅 2 μm、電極間隔 2 μm)上に、窒素雰囲気下でキャスト法により TCT<sub>4</sub>Q の薄膜を形成させ、ボトムコンタクト型 FET を作製した。この TCT<sub>4</sub>Q は、4 つのステージ(ゲート電圧印加による電子伝導、キャリアトラッピングによるフローティングゲート形成、フローティングゲートによる正孔伝導、正負キャリアの再結合)を経て、完全に元に戻る「単一分子からなる循環的 FET 特性」を示す両極性有機 FET を構成することを見出した(図3)。本系における電荷輸送過程の変化を以下のように記述する。

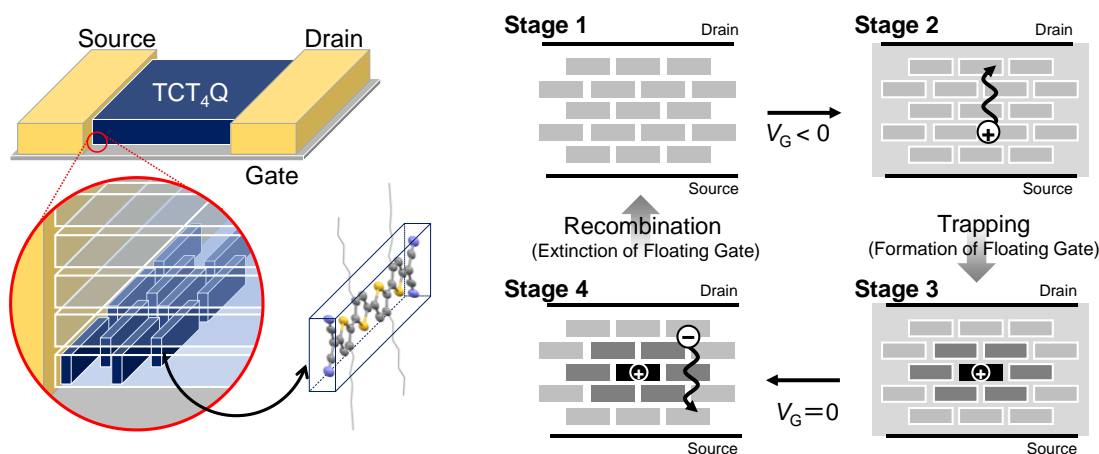


図3 TCT<sub>4</sub>Q 結晶の FET 基板に対する配列とキャリアの循環的伝導挙動

[1] FET のゲート電極に負の電圧をかけると [stage 1]、TCT<sub>4</sub>Q の薄膜に正孔が注入され、正のキャリアがドレイン電極(負極)に輸送される [stage 2]。

[2] 正のキャリアは、カチオンラジカルとして結晶内に捕捉されやすく、室温ではすぐに導電性が失われる。しかし、この状態で温度を下げると、捕捉されたキャリア(トラップトキャリア)は安定化し、ゲート電位を取り除いても存在し続け、フローティングゲート(トランジスタ内において電氣的に切り離されたゲート)となる [stage 3]。

[3] フローティングゲートがつくる電場は、それとは逆符号の負のキャリアを呼び込むので、外部からのゲート電位を印加しなくても、負のキャリアの輸送が起こる [stage 4]。

[4] FET の温度を低温から室温付近に戻すと、トラップトキャリアが逆符号を持ったキャリアと再結合するため、電場をかける前の中性の状態に戻る [stage 1]。

### 2.3 キャリアのトラップ及び脱トラップ過程の電流測定による解析

前項で述べた TCT<sub>4</sub>Q の FET が示す循環型 FET 特性の本質的理解を目指すべく、構成過程であるバイアスストレス効果によるキャリアのトラッピングおよび、トラップトキャリアの消失について詳しく調べることにした。バイアスストレス効果を対象とした先行研究では、図 4 のように伝達特性曲線のシフトを直接観測する例が多いが、本系においては特に高温において減衰速度が速いため、以下に示すように、電流の時間減衰を測定することとした。

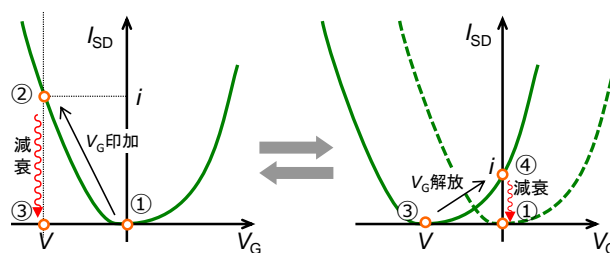


図 4: トラップトキャリア生成・消失過程の伝達特性による概略図

まず、ゲート電圧 ( $V_G$ ) 印加により発生するソース・ドレイン電流 ( $I_{SD}$ ) が、キャリア(ホールまたは電子)のトラップに伴い減少する過程(図 4 過程②→③)については、 $V_G = 0$  V で測定温度まで冷却して  $V_G = 20$  V (電子のトラップ) [ $-20$  V (ホールのトラップ)]を印加し、 $V_{SD} = 5$  V 印加下で、電流の時間依存測定を行った。次いで、生成したトラップトキャリアが消滅する(脱トラップ)ことに伴う  $I_{SD}$  の減少過程(④→①)については、常温で  $\pm 20$  V の電圧を 20 分間印加して電荷をトラップさせ、測定温度まで冷却してからゲート電圧を開放し、電流測定を行った。トラップ・脱トラップどちらの過程でも、測定開始から 100 sec 程度までの速い緩和と、その後の遅い緩和が観測された。速い緩和の詳細は明確でないが、遅い緩和に関しては、顕著な温度依存性があり、トラップ・脱トラップいずれの過程でも、150 K ~ 180 K を境に寿命が大きく異なり、180 K 以上の高温域では、一次の指数関数に従った緩和挙動を示すことがわかった。寿命の温度依存性から、トラップ過程・脱トラップ過程の活性化エネルギーを算出した(表1)。

比較的格子の緩い高温領域(180 K 以上)でのトラップ生成は、中性の分子がキャリアを捕捉し荷電種(トラップトキャリア)となる際、周辺分子の再配向が同時に起こり、深いトラップに落ちる過程に対応しており、高い活性化エネルギーを必要とすると考えられる。また、180 K 未満では、格子が非常に固いため、緩和過程はほとんど観測されなくなる。一方、トラップトキャリアの消滅過程に関しては、格子変形によってトラップ準位が浅くなるのに伴い、トラップトキャリアの分子構造緩和と周辺分子の配向緩和が連動して起こったものと考察される。

なお、偶然の切っ掛けで、 $I_{SD}$  を測定するための  $V_{SD}$  を印加すると、脱トラッピングが誘発されることを見出した。この現象は、かなり高温でも  $V_{SD}$  を印加しなければ、トラップトキャリアが長寿命化することを意味

表 1 各過程における活性化エネルギー  $E_a$

	キャリアの種類	
	ホール	電子
トラップ	114 meV	141 meV
脱トラップ	99 meV	76 meV

している。結晶内のトラップトキャリアの挙動については、定常濃度が低いために分光化学的研究が困難であるが、本手法はその挙動に関する知見を与える可能性がある。

## 2.4 TCT<sub>4</sub>Q-FET 素子を用いた分子ダイオードの構築

前項で構築した FET 素子をクライオスタット(He 雰囲気)に導入して、常温でゲート、ソース・ドレインの各電極に電圧を印加する際、ゲート電圧を 20 V、ソース・ドレイン電極の電位を、ゲート電圧をまたがるように 0 V, 10 V に設定することで、傾斜をもつドレイン電圧を印加することが出来る。その結果、ソース電極付近に負電荷を、ドレイン電極付近には正電荷をそれぞれ注入した状態を実現することができた。この状態の素子を 100 K まで冷却して、ゲート電圧を解除したのち、ソース・ドレイン電極間に振幅 20 V、周波数 50 mHz の三角電場を入力したところ、負電圧の印加時のみ電流が流れる整流特性が現れ、ダイオードとして動作することが確認された。キャリアとして注入された電荷の極性から考えると整流方向が逆であり、また、電極間を短絡しても性質を維持していることから、注入されたキャリアそのものが pn 接合を作るのではなく、バイアスストレス効果により捕捉(トラップ)されたキャリアが低温で安定化して、フローティングゲートとして働き、ゲート電圧の印加をやめた際に逆電荷を呼び込み、pn 接合を形成させたと考えることができる。次いで、交替電場の周波数を 10 mHz から 1 Hz まで変化させたところ、0.5 Hz までは整流性を維持した(図 3)が、1 Hz では順方向電流が低下し、顕著な整流性を示さ

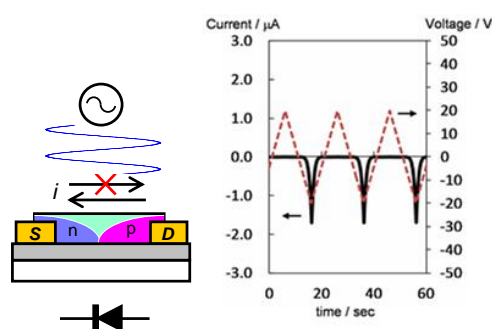


図 3 両極性 OFET への電圧印加により作成したダイオードの整流特性 (100 K, 0.5 Hz, 20 V<sub>p-p</sub>)

なくなりました。このように比較的遅い周波数でも整流応答が追従できなくなったことは、ダイオードに逆電場が印加された際に、逆電荷をもつキャリアとの相互作用の頻度が高まり、電流が散乱されやすくなり、キャリアの電極間方向の速度が低下したためと推察される。トラップされたキャリアの働きによって pn 接合が形成される、という機構を支持する結果といえる。

## 3. 結語

本研究で取り上げた TCT<sub>4</sub>Q は、バイアスストレスに対する応答性が極めて高く、直ぐに伝達特性が変化するという特徴がある。本来なら FET 素子にとっての欠点だが、分子の柔らかさに由来した性質を逆に利用し、容易に形成されるトラップトキャリアをフローティングゲートとして活かすことで、FET 素子をダイオードに変換できることを見出した。有機物の柔らかさに基づく新しい展開が拓けたことに本研究の意義がある。両極性分子 TCT<sub>4</sub>Q は、一分子で結晶構成要素、正と負の荷電キャリア、正と負のトラップトキャリア、トラップトキャリアを安定化する再配向分子といった1分子で複数の役割を担っている点は、特記されよう。特に、トラップトキャリアが周囲の分子で取り巻かれることで安定化し長寿命化する現象は、生体の長期記憶の仕組みにも通じるものがあるのではないかと推察される。今後、このような循環性をもつ両極性有機 FET の概念が役立つ局面があると信じている。