

博士論文(要約)

層状結晶性有機半導体トランジスタ のキャリア輸送に関する研究

濱井 貴将

有機半導体とは π 電子骨格に由来した半導体特性を示す有機分子性材料である。分子間の比較的弱い相互作用によって凝集するため、低温常圧条件でのプロセスが可能である、機械的柔軟性が高いといった無機半導体とは異なる特徴を持ち、次世代のエレクトロニクス材料として注目されている。

2000年代半ばまでは有機トランジスタの特性は既に大面積デバイスで広く利用されているアモルファスシリコンと同程度に留まっていた上、製膜には真空蒸着を用いることが多く、有機半導体の性質をうまく利用できていなかった。しかし近年では π 電子骨格をアルキル鎖で修飾した溶解度・結晶性ともに高い材料が開発され、印刷による低温常圧製膜で高い特性を示すトランジスタの作製が容易となっている。特に高結晶性の材料と適切な印刷プロセスを組み合わせることで、移動度が $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越えるような単結晶薄膜も作製可能となっている。

これまでの印刷可能な有機半導体材料の多くは π 電子骨格に対して2本のアルキル鎖で対称に修飾した対称性の高い分子であり、室温での溶解度と製膜後の耐熱性の両立に課題が残されていた。一方、分子の片側のみアルキル鎖を持つ非対称な構造を作ることによって、印刷製膜できる溶解度を維持したまま耐熱性・層状結晶性が向上すると報告され、非対称置換が新たな分子設計として着目されている。特にアルキル鎖の反対側にフェニル基を導入したPh-BTBT-C10は、有機半導体の多結晶膜として最も高いキャリア移動度を示すことが報告され、非対称な構造に由来する2分子膜構造の形成と移動度の相関が議論されている。しかし、これまでの研究は多結晶膜に限られていたため、キャリア輸送機構の理解は進んでいなかった。本博士論文では、非対称置換分子という新しいタイプの有機半導体材料における高い半導体特性の起源を理解することを目的として、高品質な単結晶薄膜を対象とした研究を行った。

まずPh-BTBT-C10の薄膜作製技術の高度化に取り組み、均質性の高く大面積な単結晶薄膜を再現良く作製する技術を開発した。Ph-BTBT-C10は室温でも高い溶解度を持つため、室温での印刷製膜が可能である。本研究では連続的な結晶成長が可能なMeniscus Guided Coating (MGC)の一種であるブレードコート法を用いて製膜を行った。製膜条件の最適化によって、数 mm^2 にわたって一切ステップやグレインすら見られず、分子層数単位で均質な単結晶薄膜を再現良く作製することに成功した。AFMやXRDによる観察から、作製した薄膜が(1)常に2分子膜を単位とした積層構造を持つこと、(2)Laueフリンジが明瞭に観察できるような非常に高い結晶性を持つことが明らかとなった。

更に薄膜の厚さは製膜パラメータの調節によってコントロール可能で、2分子膜1層(5.3 nm)–15層(80 nm)の範囲で、トランジスタ作製に十分な 1 mm^2 程度の面積を持つ層数の揃った単結晶ドメインを作製することができた。これらの結果から、Ph-BTBT-C10は特に高い層状結晶性を持つ有機半導体材料であることがわかり、非対称置換とそれによる2分子膜構造が層状結晶性向上に寄与していることが予想される。

次に、幅広い層数を持つ単結晶薄膜を用いたトップコンタクト-ボトムゲート構造を持つstaggered型のトランジスタを作製し、そのデバイス特性を調べた。2分子膜2層の薄い薄膜を用いたトランジスタではオーミックなキャリア注入と $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高いデバイス移動度が得られた。しかし、層数の増加に伴ってキャリア注入の非線形化やデバイス移動度の低下が生じ、半導体薄膜内部に層数に応じた非線形抵抗(アクセス抵抗)が存在することがわかった。単一のデバイス内でアクセス抵抗とチャネル抵抗を切り分けられる4端子測定を行ったところ、層間伝導の非線形性や、層内伝導が層数に依存しないことが示された。また、デバイス移動度の層数依存性や4端子測定の解析から、アクセス抵抗とチャネル抵抗それぞれの抵抗率の間に約 10^7 倍という非常に大きな異方性が見られた。

層数依存性のフィッティングから、(層数-1)がデバイス特性を特徴づけるパラメータであることがわかり、これは半導体薄膜内部に存在するアルキル鎖が2本向かい合っているアルキル鎖層の数と一致する。そのため、絶縁的なアルキル鎖層におけるトンネル伝導が層数依存した非線形抵抗の原因だと考えられる。そこで、アクセス抵抗の温度依存性を測定することでアクセス抵抗のメカニズムを確かめた。その結果、4端子測定で見積もったアクセス抵抗は温度にほとんど依存しなかった。この結果はアルキル鎖を電極で挟んだ素子の実験結果やトンネル伝導の理論研究とも合致しており、アルキル鎖層におけるトンネル伝導がアクセス抵抗を支配していることが示された。

ここまでの考察を基に、非線形抵抗をアルキル鎖層によるトンネル抵抗とみなした数値計算を行った。先行研究や結晶構造から得られる既知のパラメータのみで、デバイス特性の層数依存性を定量的に再現できたことから、トンネル伝導がアクセス抵抗を支配していると解釈の妥当性を再確認した。これらの結果から、高特性な有機半導体の製膜に不可欠な長いアルキル鎖が、半導体薄膜中では顕著な層間抵抗を生じることでデバイス特性を下げるというトレードオフが存在すること、及びデバイス特性の再現性を高めるためには分子単位の層数制御が必須であることを指摘した。

更に、Ph-BTBT-C10や、同様の結晶構造を持つ有機半導体Ph-BTNT-C10における低温トランジスタ特性の議論を行った。ここでは膜厚を2分子膜2層に揃えることで、トンネル抵抗の効果を最小限に抑えた単結晶薄膜トランジスタを用い、 I_d - V_g 特性やそこから得られるキャリア移動度の温度依存性を測定した。室温から80 Kまでの広い範囲で温度低下に伴う移動度の上昇が見られ、80 K以下の温度域では急激に移動度が減少した。特に140 K以上では $\mu \propto T^{-\alpha}$ の関係(図3実線)が成り立っており、Ph-BTBT-C10におけるバンド的伝導を観測した。移動度が極大を持つ温度はこれまで報告されたどの有機半導体よりも低く、この系におけるバンド的伝導のロバスト性が示された。

低温側での移動度低下は閾値電圧の増加と相関があり、熱エネルギー程度の深さを持つ

つ局在状態の影響が示唆される。そこでArrheniusプロットから活性化エネルギーのキャリア量依存性を求めると、キャリア量の増加によって活性化エネルギーが減少することがわかった。この振る舞いは今回の実験の範囲ではフェルミエネルギーが価電子帯の端から延びた局在状態のテイル中にあり、80 K以下では数meV程度の非常に浅い準位によってキャリアが局在化していくこと、を示している。更に活性化エネルギーをフェルミエネルギーと価電子帯端のエネルギー差とみなし、局在状態の状態密度を計算したところ、10 meV程度の幅を持った非常にシャープな分布が得られた。状態密度は指数関数2つでうまくフィッティングでき、局在状態には2種類の原因があることが示唆された。フィッティングパラメータから合計で 3×10^{13} /cm²程度の局在状態が存在することがわかった。これらの解析から、Ph-BTBT-C10単結晶トランジスタは局在状態のエネルギーが非常に浅いため活性化エネルギーが小さく、低温まで移動度の向上が見られたと結論付けた。

次に局在状態の原因について調べるために(1)トラップの少ない有機絶縁膜、(2)Ph-BTBT-C10と同様2分子膜構造を持つ有機半導体Ph-BTNT-C10、を用いたトランジスタで低温測定を行い、局在状態密度を比較した。その結果、2種類あると示唆された局在状態はどちらも半導体層内の欠陥に由来し、特に比較的深い方の準位は絶縁膜や分子構造の影響を受けやすいことが明らかとなった。また、今回測定したトランジスタの局在状態密度はこれまでに報告されている有機FETと比べて小さく、2分子膜構造に由来する結晶性の高さが局在状態を生じる格子の乱れを抑制していることが示唆される。

以上のように、本研究では非対称置換による高い層状結晶性を持つ有機半導体におけるキャリア輸送機構について調べた。得られた成果を以下にまとめる。

- ① 非対称な分子構造を持つPh-BTBT-C10を用いて、ブレードコート法によって大面積かつ分子層数単位で均一な単結晶膜の作製技術を開発した。この高い製膜性と薄膜面外XRDで見られる明瞭なLaueフリッジから高い層状結晶性を持つことを明らかにした。
- ② Ph-BTBT-C10の分子層数の揃った単結晶ドメインを用いた薄膜トランジスタの特性を測定、解析し、層数増加がデバイス特性を大きく低下させることを明らかにした。特性の層数依存性を生じる非線形なアクセス抵抗が、アルキル鎖層におけるトンネル伝導に由来することを実験と数値計算から確かめた。
- ③ 移動度の温度依存性を調べることで、Ph-BTBT-C10が有機半導体として非常に広い温度範囲でバンド的伝導を示すことを明らかにした。状態密度の解析を組み合わせることで、2分子膜構造による高い層状結晶性が局在状態の量を抑える可能性を示した。