

博士論文

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

目 次

第 1 章 序論	p.1
第 2 章 TCT ₄ Q の物理的性質と結晶構造	p.12
第 3 章 電界効果トランジスタ(FET)素子の作製	p.25
第 4 章 TCT ₄ Q 結晶の導電機構	p.43
第 5 章 トラップトキャリアの生成・消滅速度とキャリア輸送機構	p.52
第 6 章 両極性 FET から整流素子への変換	p.71
第 7 章 結語	p.81

謝辞

第 1 章 序論

1-1. はじめに

この半世紀の間に有機導電体の科学は飛躍的進歩を遂げた。圧倒的多数の有機電子供与体（ドナー）と有機電子受容体（アクセプター）が開発研究の中から誕生した。その中でも、1970年にWudl(米) により合成された代表的な電子供与体であるテトラシアフルバレン (TTF) が [1.1]、良好なアクセプターであるテトラシアノキノジメタン(TCNQ)との電荷移動錯体を形成することで、混合原子価状態が達成され（電荷移動度 $\rho=0.6$ ）、1973年にFerraris(米)らによる最初の有機合成金属の発見につながったことは、周知の事実である[1.2]。ドナーであるTTFは、ヘプタフルバレンの2重結合部位を4個のイオウ原子で置換した化合物であり、ジチオール環を酸化状態にすることで 6π 電子系となる[1.3, 1.4]。一方、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)は、4個のシアノ基をキノイド構造にもつアクセプターであり、還元状態でキノイド構造がベンゼノイド構造に変換され、ベンゼン様の 6π 電子構造を獲得することで安定化する(図1-1)。このとき、負電荷は端部のジシアノメチリデン基のメチレン炭素上に局在化することになる[1.5, 1.6, 1.7]。このように、酸化還元されやすい π 共役系分子の集合体の構造は、電子の授受により変化する事が知られている。Perlsteinは彼の執筆した総説において、分子性電荷移動錯体の金属的導電性を、電子移動と連動した芳香族性の分子間移動として解説している[図1-1] [1.8]。有機分子の一電子酸化(還元)種に生じた易動性の正孔(電子)が、分子の構造の変化を伴い安定化する現象は、分子性の導電体の特徴といえる。

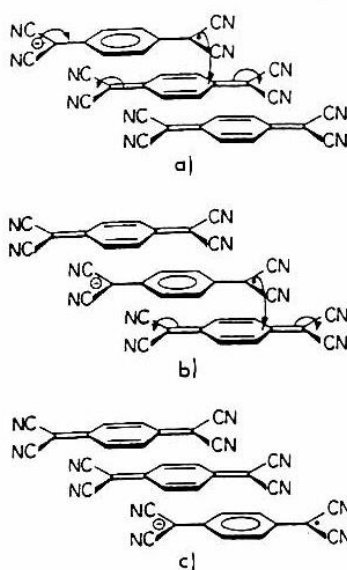


図 1-1 一部還元種された TCNQ 結晶中における分子間の電子伝達[1.8]

さらにTTF骨格の4個のイオウ原子を、van de Waals半径の大きなセレン原子で置換し、ジセレンール環のオレフィン部に電子供与性のあるメチル基を導入したテトラメチルテトラセレンフルバレン(TMTSF)の2:1イオンラジカル塩 $[\text{TMTSF}_2\text{PF}_6]$ において、1980年に超伝導転移が見出された[1.9]。わが国では、TTFのオレフィン部にエチレンジチオ基を導入したBEDT-TTF(ET)の κ 型というドナー配列をもつイオンラジカル塩が詳しく検討され、高い超伝導転移温度 T_c ($T_c = 11.2 \text{ K}$) を持つ $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(CN)[N(CN)}_2]$ が見出された。ここでは、対イオンの2次元配列と、ドナーの伝導バンドからのドーピング量の調節で、10 K以上の超伝導転移温度が実現されている[1.10]。

このような目覚ましい成果が得られた分子性結晶の導電性研究ではあるが、混合原子価状態にある単結晶が作成できるか否かで、ほぼ研究の成否が決まるという宿命がある。たとえどんなに素晴らしいドナー（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、詳細な物性研究は難しい。

ところで近年、電界効果トランジスタ（Field Effect Transistor, FET）と呼ばれる電荷輸送現象に注目が集まるようになった。有機物質の中性結晶（あるいは薄膜）であっ

ても、薄い絶縁膜を介して設置された電極（ゲート電極）に電圧を印加すれば、取り付けられた電極から電子または正孔(ホール)が、コンデンサの原理で、絶縁膜の上部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（ボトムゲート型 FET）。この電界効果トランジスタによる電荷輸送は操作性に優れており、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、静電的に電荷を注入することで導電性の制御が行なえる素子である電界効果トランジスタ(FET)に注目し、特に両極性有機物を半導体材料として用いた有機 FET を構築し、その特徴あるキャリア輸送挙動に関する基礎から、後天的整流素子開発に至る先駆的研究を行った。

1-2. 有機電界効果トランジスタ(OFET)とその研究動向

FET とはソース、ドレイン、ゲートの三端子をもつ素子で、ソース・ドレイン間を流れる電流(I_{SD})を、ゲート電圧で制御するトランジスタの一種である（図 1-2）。FET が動作しているときは通常、電子か正孔どちらかのキャリアのみが電気伝導に関与しているため、一般にいう接合型のトランジスタ(バイポーラトランジスタ)と区別して、ユニポーラトランジスタとも呼ばれる。

ボトムゲート型の FET は、n ドープされたシリコンの基板上に絶縁層(SiO_2)が形成され、さらにその上にソース、ドレインと呼ばれる二電極を左右に配置した構造の素子である(図 1-2)。この素子ではソース・ドレイン間に半導体層が形成されており、絶縁層をはさんでここにゲート電圧を印加することで、静電的に電気伝導のキャリアとなる電荷を注入し、電極間の電気伝導性を変化させることができる。有機半導体を半導体層に用いるものを特に**有機電界効果トランジスタ(OFET)**と呼ぶ[1.11]。OFET は半導体材料や電極材料により、動作時に負電荷がキャリアとなって電気伝導が行われるもの、正電荷がキャリアとなるもの、またはその両方が働くものと、動作特性の異なる三種類があ

り、それぞれ n 型の OFET、p 型の OFET、両極性 (ambipolar) の OFET と呼ばれる。一般に、半導体の中で電子が多数で電気伝導を担っている (キャリアとなっている) ものを n 型半導体、電子が欠乏し正孔がキャリアであるものを p 型と呼ぶことによる。

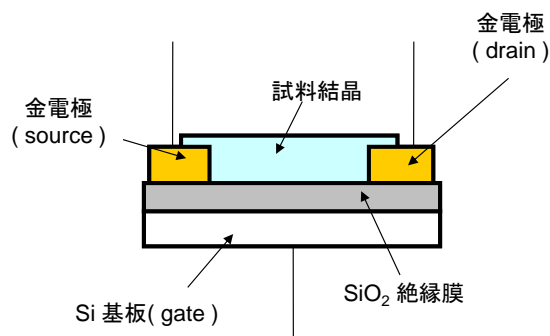


図 1-2 ボトムゲート型の電界効果トランジスタの構造

FET による有機物の電気伝導性の測定には、以下のような四つの特長がある。

1) 大きな単結晶を作らずとも電気的な性質の評価を行うことができる。2) イオンラジカル塩や電荷移動錯体を作成する必要がある。3) 中性結晶の構造をもった材料に直接ホール(正孔)や電子を注入することができる。4) ゲート電圧を調整することで、有機半導体内のドーパ量を連続的に変えることができる、ことである。

本研究では有機 FET の中でも特に、両極性 FET に注目して新しい物性、機能性の開拓を目指すこととした。これまで、両極性を示す有機 FET の報告例には、二種の物質の同時蒸着膜によるものや、コポリマーを用いたもの、弱いドナーとアクセプターそれぞれの層を重ねたものなど、ほぼ限られており [1.12-1.14]、単純な系で単一分子による両極性 OFET を実現しているものはごく少数である[1.15-1.18]。なお、FET 動作の極性は半導体試料の性質だけでなく、電極のフェルミエネルギーとの関係が支配的であることが知られており、正負極に異なる金属を用いて両極性を見出した例もある[1.19]。同様に電極と半導体とのフェルミエネルギーの関係を利用した例として、Takahashi らはいくつかの任意の組み合わせによる電荷移動錯体を電極として用いることにより、単一

の半導体で n 型、p 型、両極性（単一成分両極性 OFET）と、全ての特性をもつ素子を作り分けることに成功している[1.20]。

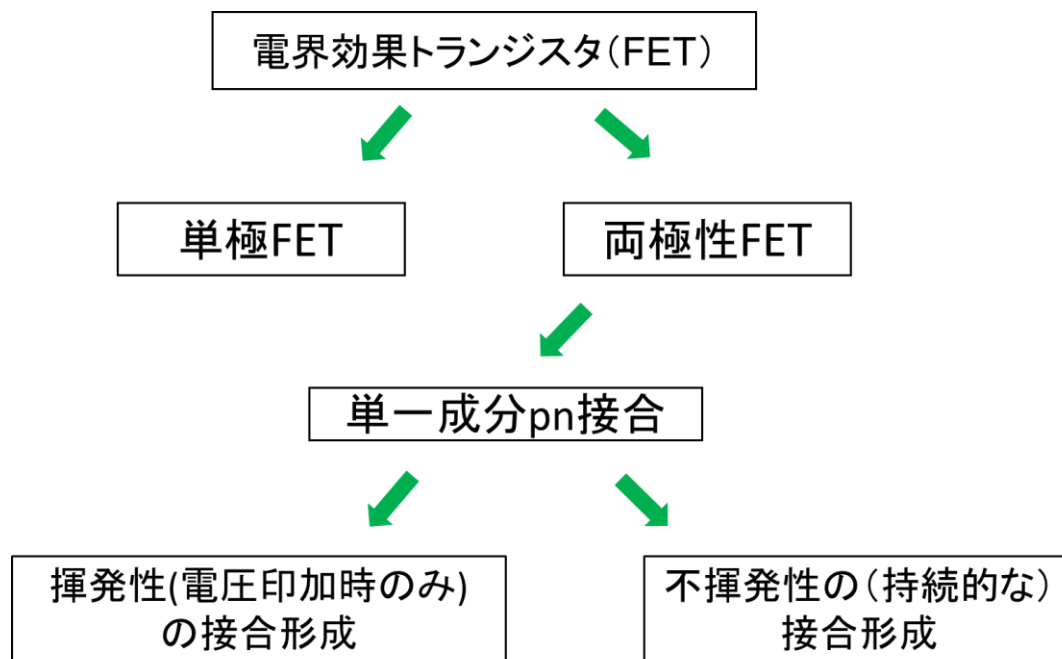


図 1-3 FET 構造を用いた研究の展開

発光ダイオード（LED）や有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）は、半導体内の正負のキャリアが再結合する際に起こる発光現象を利用した素子である。多くは正のキャリアと負のキャリアを別々の層で生成させ、結合層と呼ばれる中間層で再結合させる仕組みになっている[1.21]。一方、Iwasa らは、Light Emitting Transistor として両極性材料を用いることによって、p 層・n 層・発光層の三層構造を持つ有機 EL を、単層の OFET 素子で実現したものを報告している[1.22]。この素子は、動作中には正孔と電子がソース・ドレイン電極それぞれの近傍に p 領域、n 領域として分かれて蓄積された二つの領域が接する部分で、発光を伴う電荷の再結合が起こることが報告されている。これは単一成分で pn 接合が形成されていることを示しているが、ゲート電圧の印加をやめると、ただちにキャリアが消滅し、pn 接合は消失する。一般にコンデンサの構造を利用して静電的に電荷を注入する FET 素子では、電圧の印加をやめるとキャリアが

消失し、p 領域も n 領域も残らない。このような pn 接合は一時的なものであり、揮発性 pn 接合と呼ぶ。発光素子としては揮発性の方が望ましいが、pn 接合のもう一つの機能である整流効果を実検する上では、非揮発性の FET が必要となる。

1-3. TCT₄Q-FET の特徴

(1) “両極性”分子と両極性 FET 動作

筆者は、単一成分での両極性 OFET を対象とするにあたり、酸化還元されやすい π 共役系の分子の中でも、低い電位で酸化も還元も受けうるような「両極性分子」と呼ばれる分子群に注目した。両極性とは、 π 共役系を持つ多環芳香族化合物など、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギーギャップが小さいものに見られる性質である。OFET の半導体材料として両極性有機分子を用いた場合、FET を構成する分子が単一種類のものであっても、正負どちらの電荷も注入することができ、ゲート電圧が正負いずれであっても、コンダクタンスが増大する FET 両極性が発現する。筆者は、単一分子で両極性を引き出せるものとして、Higuchi らが開発した良好な両極性分子であるテトラシアノチエノキノイドと呼ばれる分子群[1.23]を取り上げた。これらの分子はドナー性のあるオリゴチオフェンを基本構造として、その両端にアクセプター性のあるテトラシアノキノイド部をもつ (図 1-4)。

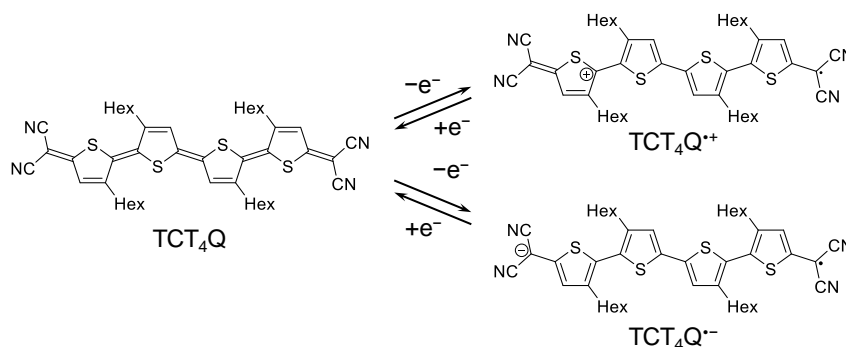


図 1-4 テトラシアノテトラチエノキノイド(TCT₄Q)および1電子還元、1電子酸化で生ずるアニオンラジカル、カチオンラジカルの分子構造。

以後、特によく扱うこととなるチオフェン環四つの分子テトラシアノテトラチエノキノイドのことを **TCT₄Q** と略す。**TCT₄Q** は電気化学的に二電子還元され、ジアニオンとなることが紫外吸光測定によって明らかになっている[1.23]。また、電気酸化されたカチオンラジカルも観測できる[1.23]。本章の前半に述べたように、この酸化種、還元種の安定性は、ともに電子授受による芳香族化と連動している（図 1-4）。

（2）“不揮発性”の機能を発現する FET 素子

移動度が低い半導体に導電キャリアを注入すると、キャリアのトラップが起きることがある。**TCT₄Q**は電子の出し入れに対して、電子構造が大きく変化（ベンゼノイド化）する特徴を持っており、トラップ状態は、かなり安定と考えられる（図1-4）。さらに結晶中においては一分子が π - π スタックした四分子と近接し、この分子に電荷が入った場合には、周囲分子により大きい安定化を受けることになる。そのため、特に低温においてはゲートをはずしてもトラップトキャリアが生き残り、極めて長い寿命をもつことが分かった[1.24]。この性質を利用して**フローティングゲート**を形成させることができる。これは周囲から電極と切り離された状態にあるゲートのことで、ここに電荷が蓄えられると一種のゲートとして働くため、電極から逆電荷のキャリアを呼び込み電子輸送を示すようになる。

（3）荷電キャリアのサイクルが作り出す“回帰性”

今回製作した**TCT₄Q**ベースの両極性FETにおけるキャリアの状態は、四つのステージ（stage 1 初期、stage 2 キャリア輸送、stage 3 フローティングゲート形成、stage 4 キャリア消滅）からなっていることに注目したい（図1-5）。この素子はステージ間を外部または内部の刺激によって連続的に遷移していく。このサイクルを通して、素子内には繰り返し交互に逆極性のキャリアを媒介としたソース-ドレイン電流（ I_{SD} ）が流れ、昇温によりキャリアとフローティングゲートが再結合することで初期状態に戻ることができる。このサイクルの中で、単一成分の両極性FETの有機層を構成している**TCT₄Q**

は、p型・n型のキャリア（図1-5 stage 2）、トラップトキャリア（図1-5 stage 3）、トラップトキャリアの安定材と複数の役割を演じている点は特筆に値する[1.24]。

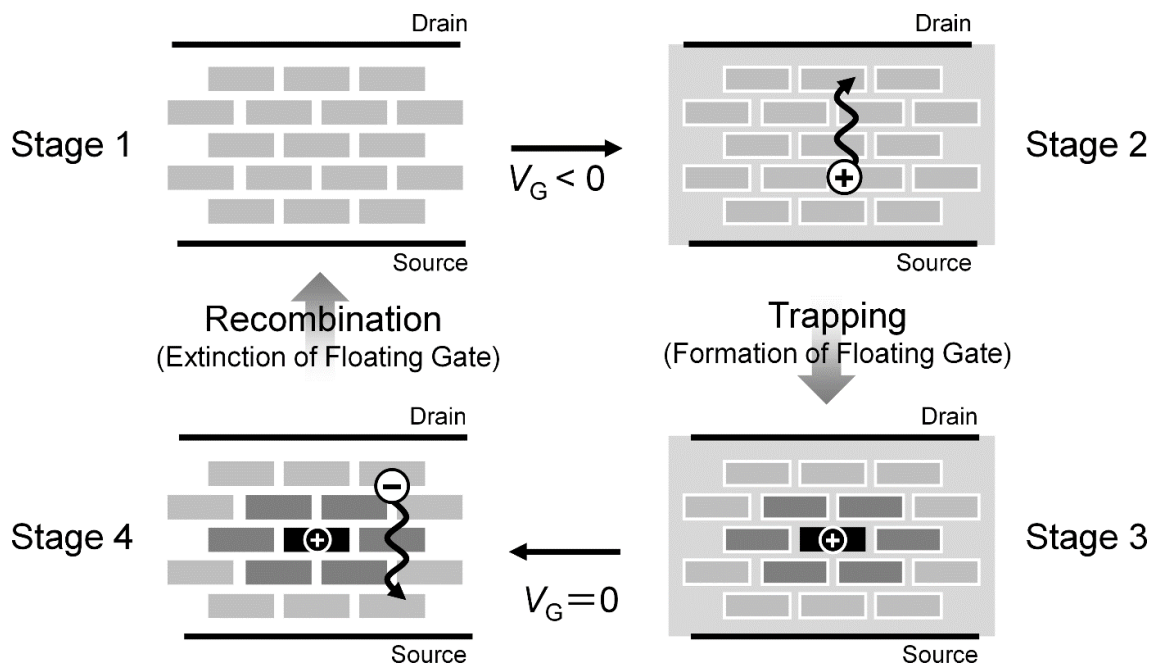


図 1-5 両極性 TCT₄Q-基盤 FET 素子におけるフローティングゲートと連動した電荷キャリアの捕捉と再結合サイクルの模式図

(4)“整流性”の発現

TCT₄Q ベースの FET 素子は、電荷をフローティングゲートとして保持する性質をもっているため、ゲート電極に傾斜をかけると、有機半導体内に p 型半導体部と n 型半導体部が、隣り合う位置に形成され pn 接合が形成される。さらに、ゲート電圧の印加をやめても（動作を停止しても）pn 接合が形成されている状態を持続し、整流性を示すことが見出された。第七章では、この性質をもとに構築された分子ダイオードについて述べる[1.25]。

1-4. 本論文の構成

最後に、本論文の構成について述べる。

第 2 章では、対象となる TCT₄Q 分子そのものの性質に注目し、結晶構造や電子構造

について理解を深める。

第3章では実際に FET 素子を作成し、本系の特徴である“両極性”を観察するとともに、“不揮発性”につながる特異な閾値電圧のシフト特性を見出したことについて触れる。

第4章では閾値電圧のシフトについて考えるにあたって、原因である導電キャリアのトラップに関して、電子構造や結晶構造からのアプローチにより理解を行う。

第5章ではキャリアのトラップによるフローティングゲート生成や、トラップトキャリアの再結合の過程をソース・ドレイン電流 (I_{SD}) 測定により追跡し、定量的な解析を試みる。

第6章では両極性、不揮発性、回帰性の組み合わせさせた系として、分子性ダイオードを作成し、これの性質についての測定結果について述べる。

第7章ではまとめと総合的な考察を行い、本研究の意義について述べる。

文献

- [1.1] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, J., Chem. Commun., 1435 (1970).
- [1.2] J.P. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, Jr., J.H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc., 95, 948(1973).
- [1.3] J. Q. Chambers, D. C. Green , F. B. Kaufman, E. M. Engler, B. A. Scott, R. R. Schumaker, Anal. Chem., 49, 802 (1977).
- [1.4] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D.R. Williams, P. E. Garrett and N. D. Canfield, J. Am. Chem. Soc., 93, 2258 (1971).
- [1.5] M. L. Kaplan , R. C. Haddon , F. B. Bramwell , F. Wudl , J. H. Marshall , D. O. Cowan ,

- S. Gronowitz *J. Phys. Chem.*, 84, 427 (1980).
- [1.6] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Cryst.*, B30, 763 (1974).
- [1.7] D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6408 (1960).
- [1.8] J. H. Perlstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 519-534 (1977).
- [1.9] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Physique Lett.*, 41, 4 (1980).
- [1.10] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 1340 (1996). [1.11] K. Kudo, M. Yamashina, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 130 (1984).
- [1.12] C. Rost, S. Karg, W. Riess, M. A. Loi, M. Murgia, M. Muccini, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1613 (2004).
- [1.13] L. Bürgi, M. Turbiez, R. Pfeiffer, F. Bienewald, H. J. Kirner, C. Winnewisser, *Adv. Mater.*, 20, 2217 (2008).
- [1.14] A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi, R. C. Haddon, *Science*, 269, 1560 (1995).
- [1.15] R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, 15, 1278 (2003).
- [1.16] T. D. Anthopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, S. Setayesh, E. J. Meijer, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4205 (2004).
- [1.17] M. L. Tang, A. D. Reichardt, N. Miyaki, R. M. Stolenberg, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6064 (2008).
- [1.18] M. H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 1348 (2005).
- [1.19] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2098 (2004).
- [1.20] Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, G. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 073504 (2006).

- [1.21] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. v. Seggern, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 157406 (2003).
- [1.22] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 1623 (2007).
- [1.23] H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2363 (1995).
- [1.24] T. Itoh, T. Toyota, H. Higuchi, M. M. Matsushita, K. Suzuki, T. Sugawara, *Chem. Phys. Lett.*, 671, 71 (2017).
- [1.25] T. Sugawara, T. Itoh, K. Suzuki, H. Higuchi, M. M. Matsushita, *Pure Appl. Chem.*, 84, 979 (2012).

第 2 章 TCT₄Q の物理的性質と結晶構造

本章では、両極性分子であるテトラシアノテトラチエノキノイド (TCT₄Q) の両極性分子としての物理的性質と結晶構造について述べる。

2-1 テトラシアノテトラチエノキノイド (TCT₄Q) の示す両極性

テトラシアノオリゴチエノキノイド類 (TCT_nQ) のサイクリックボルタンメトリー (CV) のデータを、チオフェン鎖数 $n=3, 4$ の二種の分子について比較する。テトラシアノターチエノキノイド (TCT₃Q, $n=3$) では、還元側に加えて酸化側にもピークが現れており、さらに鎖長の大きいテトラシアノテトラチエノキノイド (TCT₄Q, $n=4$) (図 2-1) では、酸化電位と還元電位の電位差が 1 V 以下まで狭まっていることから、良好な両極性材料であることがわかる[2.1]。

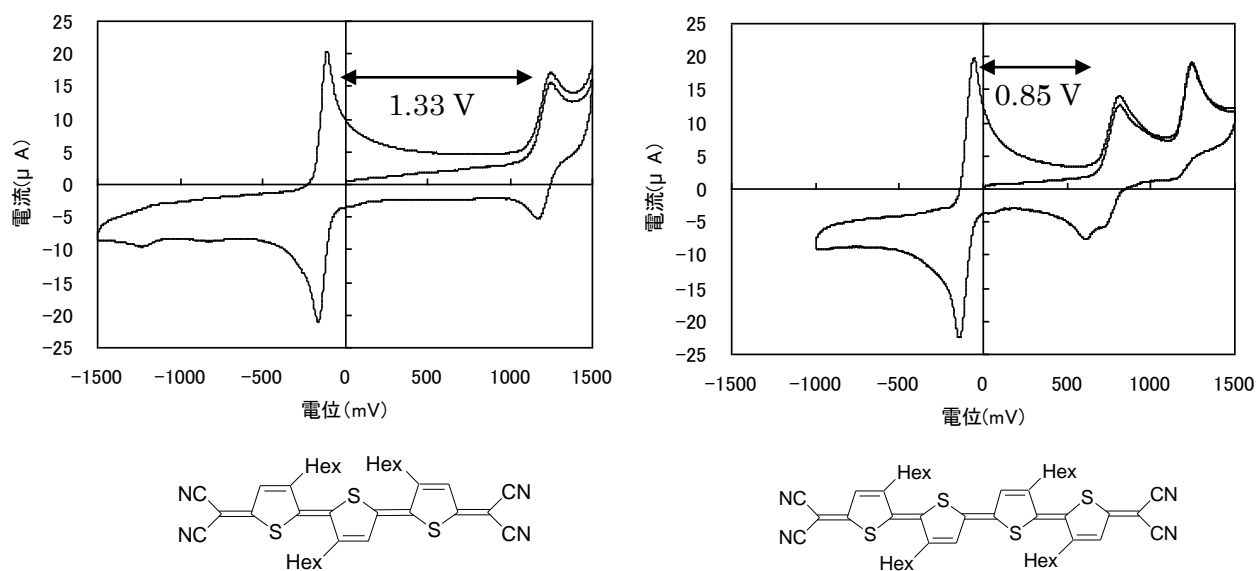


図 2-1 TCT₃Q 及び TCT₄Q のサイクリックボルタモグラム

TCT₄Q の両極性分子としての性質は、テトラシアノオリゴチエノキノイド類の分子軌道計算の結果 (B3LYP/6-31G*, 図 2-2) に強く表れている[2.2]。HOMO の形はオレ

フィン性の二重結合を持ったキノイド型、LUMO はチオフェン環に二重結合をもつ形で、ベンゼノイド型の電子構造を持つことが分かる。一連の分子で LUMO のエネルギーレベルはほとんど変わらないが、HOMO のエネルギーレベルは π 共役系が長いほど大きくなっている。その結果、HOMO と LUMO の間のエネルギーギャップは明確に減少することが明らかになっている。

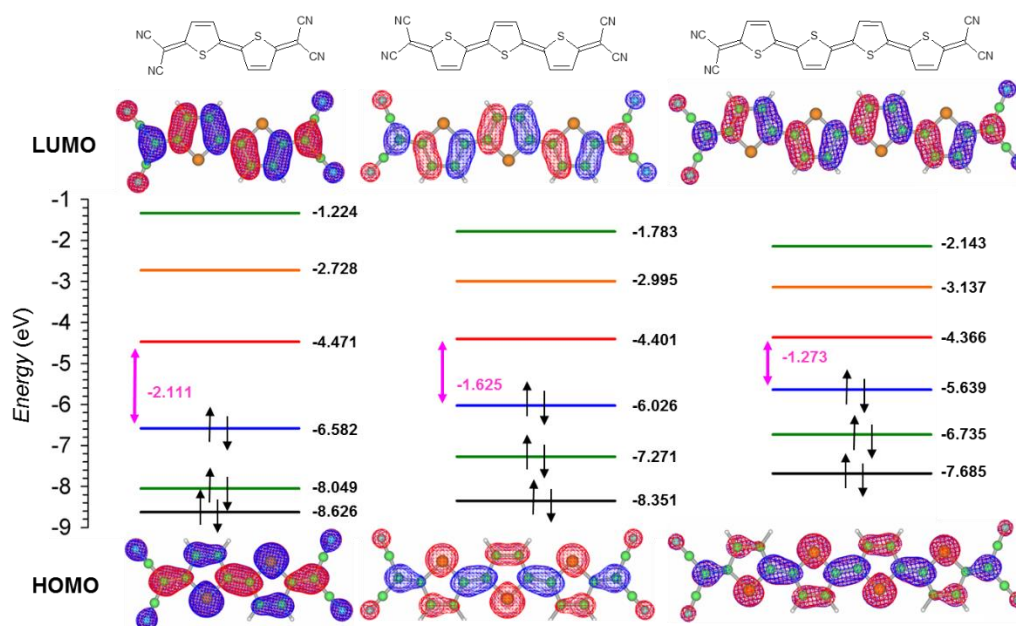


図 2-2 テトラシアノオリゴチエノキノイドの分子軌道計算

TCT₄Q の酸化・還元に伴う結合長と、電荷分布の変化を化学計算している先行研究を参考に[2.3]、筆者も独自に量子化学計算を行い、その傾向を確認した。Mulliken Net Charge に関する計算結果によると、中性状態の TCT₄Q は基底状態であっても大きく分極していることが分かる。TCT₄Q の性質を反映して、チオフェン環のイオウ原子上の平均電荷は (ρ_S) は +0.30、ジシアノメチリデンの窒素原子上では (ρ_N) -0.48 と求まる (図 2-3)。TCT₄Q のカチオンラジカル、アニオンラジカルの計算を行うと、すべての C=C 結合が中性状態より伸びていることが分かる。これは HOMO から電子が抜ける、あるいは LUMO に電子が入ったことにより、共に結合性が弱まったためと考えられる (図 2-3)。

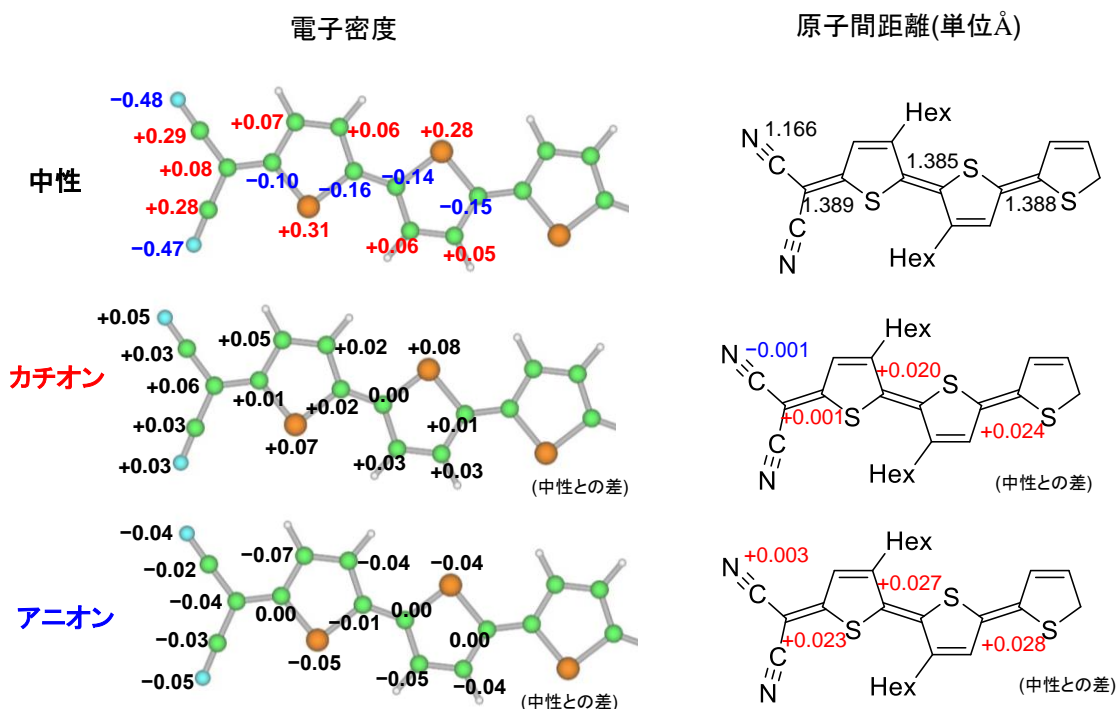


図 2-3 TCT₄Q 類縁化合物の電子密度と代表的な原子間距離

カチオン種とアニオン種についての数値は、中性分子との差を示す。

このことは、テトラシアノチエノキノイド類が酸化・還元によって電子状態が変化すると、それに伴って分子の構造も変化して安定化されていることを意味する。この結晶中では π 電子系の分子間の重なりが大きいと、生成したカチオンラジカルおよびアニオンラジカルは、電荷授受で構造変化した分子だけでなく、その周辺の分子が構造変化を伴いながら再配向することで、さらに安定化を受けると推測される。電荷移動がこのようなダイナミクスを伴って起きることは、テトラシアノチエノキノイド類の特性を理解する上で、無視することができない特徴と言える（4-4 章参照）。

実験的に中性状態における電荷移動度を見積もるために、分子末端の CN 結合の伸縮振動吸収を比較する方法が報告されている[2.4]。このピークは 2100 cm^{-1} 付近に観測

されるが、キノイド部分に負電荷が流れ込むことで C-N の結合次数が下がり、低エネルギー側つまり低波数側に吸収ピークがシフトすることが知られている。

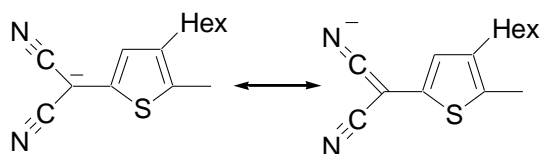


図 2-4 TCT₄Q 分子末端に負電荷が入った時に想定される共鳴構造

TCT₄Q の母骨格である TCNQ とそのラジカルイオン塩である K(TCNQ) における電荷移動度をそれぞれ 0 % および 100 % として、赤外吸収スペクトルの CN 伸縮波数から電荷移動度を見積もったところ、70 %程度であった。固体においても溶液においても同様の結果だったことから、TCT₄Q 分子は特に電荷注入を行わない中性状態でも、分子内電荷移動が起きていることになり、化学計算による予想が裏付けられた。

表 2-1 中性状態における TCT₄Q の電荷移動度の見積もり

	CN 伸縮 (cm ⁻¹)	電荷移動度 (%)
TCNQ	2221	0
TCT₄Q	2204	70
K(TCNQ)	2197	100

2-2 テトラシアノチエノキノイド類の結晶構造

有機 FET において、半導体試料のエネルギーレベルと電極に用いられる金属のフェルミエネルギーの適合性は、FET 特性の有無や注入されるキャリアの種類 (p 型であるか n 型であるか、両極性になるか、あるいは全く特性を示さないか) を決める要素として重要である[2.5]。例えば、トリシアノチエノキノイド (TCT₃Q) の類縁体で、アル

キル鎖の位置が違うものについては、どちらも軌道エネルギーの面からは問題なく動作すると予想されるのにもかかわらず、その内の片方では、ゲート電圧による電流の変化は見られないことがわかった。結晶内分子の基板に対する配列の違いによると考えられる。

薄膜形成の手段によって、FET の易動度に何桁もの差が生じるなどの実験例からわかるように、結晶配列が FET の性能を大きく左右する場合は明らかである。テトラシアノキノイド類については、いくつかの X 線構造解析の結果が報告されており、それらについて概観したい (図 2-5)。まず、当研究室で測定を行ったところ FET 特性を示した二量体であるが、これは、X 線結晶構造解析により、分子面方向に重なったカラム ($\pi-\pi$ スタッキング) が、ジグザグに詰まった交差型であることがわかった ($a = 6.394 \text{ \AA}$, $b = 23.853 \text{ \AA}$, $c = 8.683 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111.144^\circ$, $R = 0.0415$) (図 2-5a)。次いで、FET 両極性が報告されている、中央のチオフェン環に二本のアルキル鎖が置換されたタイプの三量体 (図 2-5b) も交差型である [2.6]。また、アルキル鎖の置換位置が一箇所違う TCT₄Q の類縁体 (図 2-5c) は、まだ FET に関する報告はないが、これも交差型である [2.7]。これらに対して、三量体で一か所だけアルキル置換位置の異なる類縁体 (図 2-5d) では、すべての分子が分子面を平行に並べた構造 (平行型) となっている [2.7]。このような事実から、これまでは交差型に比べ平行型では易動度が小さく、ほとんど FET 特性が見られないといわれていた。

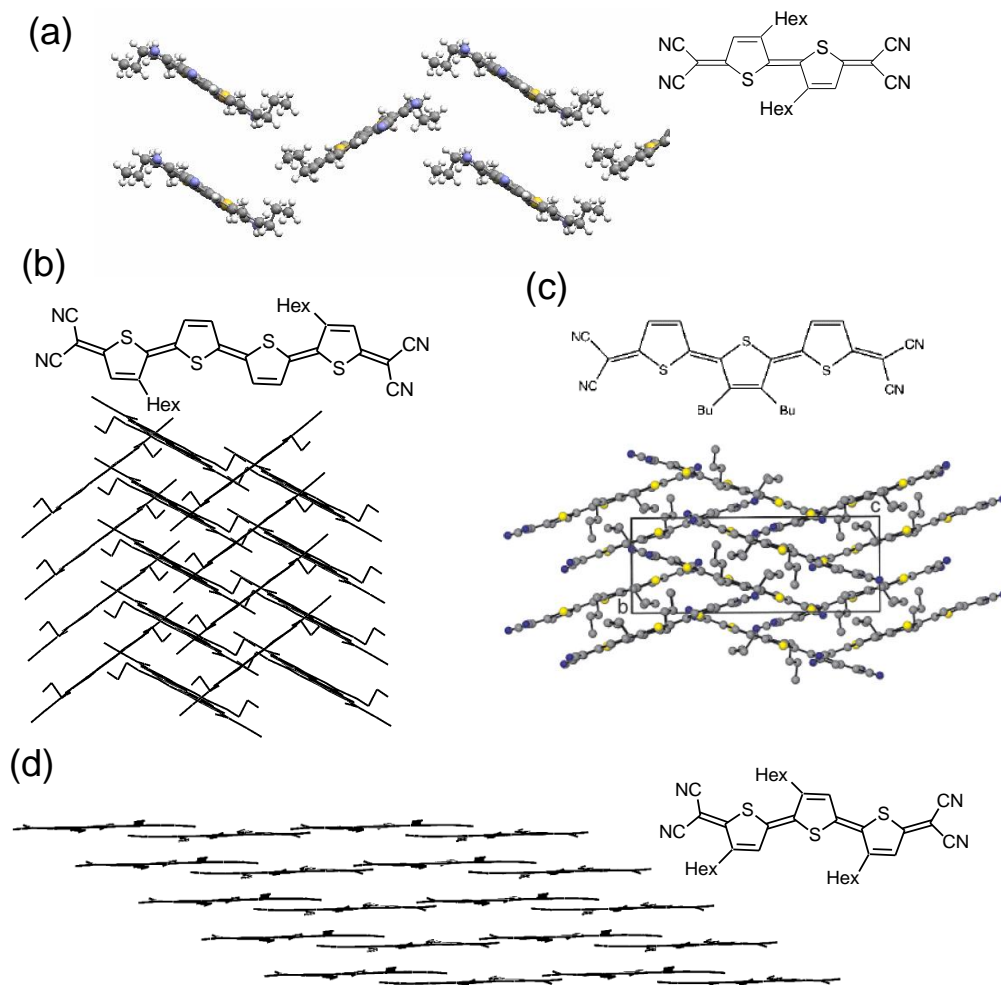


図 2-5 テトラシアノオリゴチエノキノイド類の報告された結晶構造[2.6, 2.7, 2.8]

すなわち、結晶内で電荷が動きやすい方向は、ある程度分子間の π 電子軌道の重なりで決まっており、分子が平行にスタックして結晶になった場合には、その向きがスタック面の法線方向に揃う。そのため異方性が生じ、多結晶になっている試料の場合には、粒界でのキャリアの流れが大きく制限される。また、キャリア注入に際しても異方性は大きな阻害要因になるといわれている。一方、分子同士が交差した配列になっていたり、カラムを形成してはいても法線方向が垂直でない形の結晶では、電荷の動きやすい方向の制限は緩くなる。そのため多結晶においても電荷が流れる経路ができ易く、平行型の

ような制限を受けないと考えられ、導電性や FET 性能に優れるのだとされてきた。

本研究で用いている TCT₄Q に関しては、結晶構造はまだ解かれていなかったのもので、単結晶試料を試み、条件を種々検討した結果、TCT₄Q 粉末試料をジクロロメタン：ヘキサン（3：1）溶液から再結晶することで単結晶試料を得（図 2-6）、この試料を用いて X 線構造解析を行った。

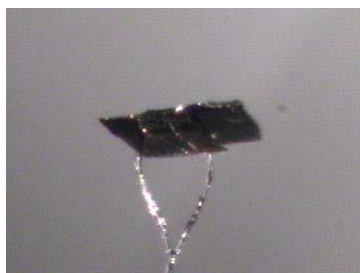


図 2-6 X 線構造解析を行った単結晶 ($0.30 \times 0.12 \times 0.05$ mm)

マウントした結晶は双晶（ツイン）であったため、幅の広い回折スポットしか得られなかった。可能な限り薄い結晶を用いて、そのような点を取り除き解析を行ったが、まだ、R-merge が 30% を超し、解析に適さないピークが多数みられた。そこで、変形したピーク形状に合わせて積算ボックスを変形できる tangential プログラムを用い、データを再計算したところ、解析結果の R-merge が 13% 程度まで向上した。これを用いた結晶構造の *R* 値は 12.8% であり、十分に小さな値とはいえないが、分子内配向などの議論に用いるには十分なデータであると判断した。解析された結晶構造の ORTEP 図を図 2-7 に示す。（IUCr の提供する結晶データチェック用ソフト CheckCIF では、それ以外の重篤なエラーは検出されなかった。）

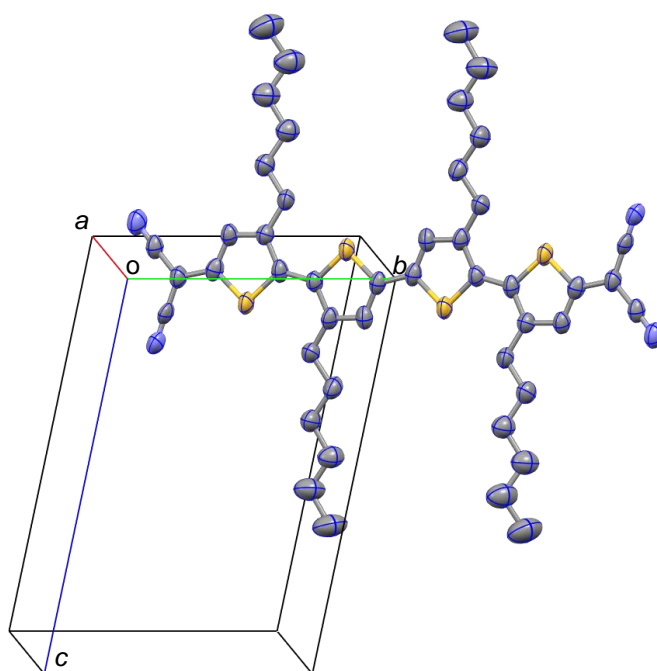


図 2-7 TCT₄Q の ORTEP 図: 分子式, C₄₆H₅₅N₄S₄; 分子量 793.22; 三斜晶

系 *P*-1 (#2); $a = 7.9342(6) \text{ \AA}$, $b = 9.8038(6) \text{ \AA}$, $c = 14.781(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.88(2)^\circ$, $\beta =$

$99.19(2)^\circ$, $\gamma = 99.36(2)^\circ$; $V = 1087.7(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 1$; $D_{\text{calcd}} = 1.211 \text{ g/cm}^3$, $R = 12.8 \%$.

TCT₄Qの結晶内のパッキングを図2-8に示す。ヘキシル基は全てトランス型をとり、オリゴチエノ部位の一次元鎖の間に広がっている (図 2-8a)。分子面に対して垂直な方向 (c 軸方向) から見ると、TCT₄Q はジシアノメチレン基どうしの静電的相互作用によって一次的に配列しており、この CN—NC スタック方向の炭素・窒素間距離は、 3.36 \AA となっている。一方、面間間隔は 3.32 \AA である。結晶の長軸方向 (π 平面が重なる方向) については、各分子に対して上面、下面それぞれに平行な二分子ずつが部分的に重なっており、負に帯電した窒素原子と正に帯電したイオウ原子間の距離が比較的短く (3.575 \AA) となっている。したがって、この相互作用により、分子間距離が縮まり、チオフェン環のイオウ原子に隣接した炭素原子とジシアノメチリデン基の炭素原子との距離は 3.325 \AA まで短くなっている。

つまり、本研究の対象化合物である TCT₄Q は、これまで FET 特性が出難いとされ

ている平行型といえる。平行型になったのは、チエノ基が四量体になり分極率が高まり、 π 系の積層による電子間反発が弱くなり、誘起双極子・誘起双極子相互作用が優勢になったためと考えられる。すなわち本研究の結果から、これまでの交差した積層面をもつ結晶系が FET 特性の発現に有利であるとする解釈は必ずしも普遍性があるとはいえないことが分かった。なお、結晶構造のデータから隣り合う二分子を切り出し、(密度汎関数法に基づく Amsterdam Density Functional (ADF) [2.9, 2.10, 2.11]を用いた計算(計算法は GGA、交換汎関数は PW91)を行ったところ、二種類の π - π スタッキングについてトランスファー積分はそれぞれ -130 meV 及び -79 meV (HOMO 同士)、 -73 meV 及び -76 meV (LUMO 同士)であった。 π スタック方向の強い相互作用と共に、高い異方性が認められた。

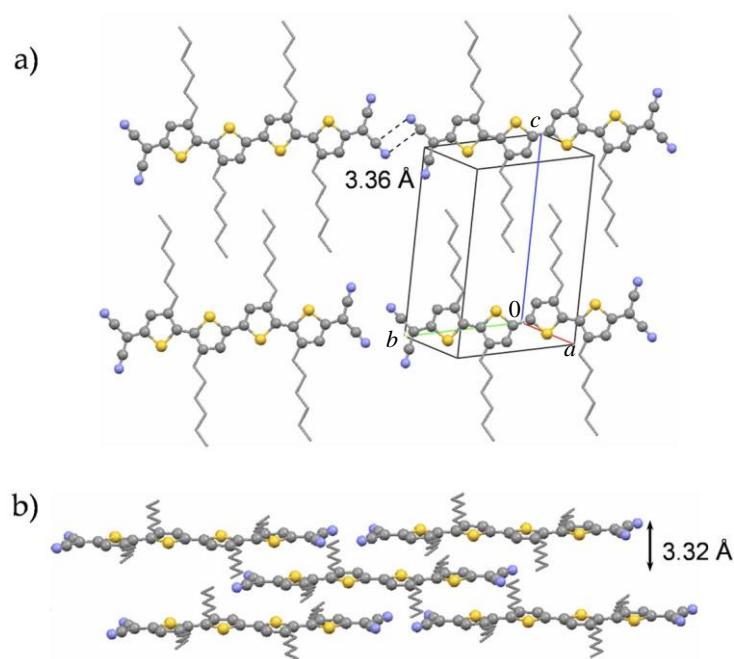


図 2-8 TCT4Q の結晶内パッキング (a) 分子面に対して垂直の投影図 (b) c 軸方向からの投影図。分子間スタック距離は、 3.32 Å と見積もられた。

実験項

2-1 材料の準備

TCT₄Q は報告例[2.13]の通り合成された粉末状のものをを用いた。使用に際してシリカゲルショートカラム(0.063-0.200 mm, Merck)を用いて粗精製を行った。溶媒はクロロホルムを用いた。得られた粉末状の試料をさらにジクロロメタンと n-ヘキサンの混合溶媒 (3:1 v/v)にて再結晶し、微小な結晶 (概ね長さ 0.1-0.5 mm 程度、大きいものは 2-3 mm 程度) を得た。なお、再結晶は FET 素子作成の直前に行った。溶媒はいずれも関東化学より購入したものをを用いた。

2-2 電気化学測定

電解質溶液として 0.1M n-Bu₄NClO₄ / CH₂Cl₂ をを用いた。作用電極には BAS 社製 Pt ディスクを、対電極には白金線を、参照電極としては銀-塩化銀電極を用い、ガラス製の専用セル内で実施した。測定には BAS 社製 CV-50W を用い、掃引速度 200 mV/sec で測定を行った。

2-3 分子軌道計算

電子軌道のエネルギー、結合距離および電荷分布は、Gaussian09[2.10]を用いた DFT 計算により求めた。計算法及び基底関数にはいずれも B3LYP/6-31G*を用いた。

2-4 X 線結晶構造解析

試料である TCT₄Q は通常粉末状であるが、ジクロロメタンと n-ヘキサンの混合溶媒 (3:1 v/v)で再結晶することにより、薄片結晶が重なった多結晶状の試料を得た。ここからピンセットで薄片状結晶 (0.300×0.120×0.005 mm) をはがし、ディフラクトメーターのループ状の試料台にマウントした。測定は R-AXIS RAPID (リガク) にて行った。X 線源として Cu-K α を用いている。結晶-検出器間は 127.40 mm、空間群は primitive triclinic (P1)であるとして測定を行った。結晶学的パラメータは以下のとおりである。

$a = 7.9342(6)$, $b = 9.8038(6)$, $c = 14.781(3)$ Å, $\alpha = 101.88(2)$, $\beta = 99.19(2)$, $\gamma = 99.36(2)^\circ$,

$V = 1087.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, F.W. = 793.22, 密度は 1.211 g/cm^3

密度分布の統計的分析に基づいて構造最適化を行い、空間群は P-1(#2)と決定された。測定は $153 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ で行い、 2θ の最大値は 136.5° とした。すべてのデータは ω スキャンを用いて計算した。12269 の反射のうち unique reflection は 3881 点 ($R_{\text{int}} = 0.1302$) であった。線源の Cu-K α に対する線形吸収定数 μ は 22.739 cm^{-1} である。経験的吸収補正から、透過率は 0.530 から 0.989 の間と見積もられた。構造は直接法により求め、フーリエ法により拡張した。水素以外の原子は異方性を考慮して補正し、水素原子は riding model によって補正した。最終的に 3877 の反射と 245 の変数パラメータを用いて、F2 の最小二乗法計算を行い、以下で示される加重平均のない因子と加重平均を含めた因子を求めた。

$$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.1284$$

$$wR_2 = [\Sigma (w(F_o)^2 - (F_c)^2)^2 / (\Sigma w(F_o)^2)^2]^{1/2}$$

単位重量の観測の標準偏差は 1.08、単位重量が用いられた。差フーリエ図の最終的な最大値と最小値は 0.85 および -0.39 e/\AA^3 であった。中性原子の散乱因子は Cromer and Waber から引用した[2.14]。異常分散は F_{calc} から[2.15]、 $\Delta f'$ および $\Delta f''$ の値は Creagh and McAuley [2.16]から、質量減衰係数は Creagh and Hubbell [2.17]から、それぞれ引用した。すべての計算は CrystalStructure(リガク)を用い、補正のみ SHELXL-97 を用いた。

文献

- [2.1] M. H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 127, 1348 (2005).
- [2.2] T. Sugawara, T. Itoh, K. Suzuki, H. Higuchi, M. M. Matsushita, Pure Appl. Chem., 84, 979 (2012).

- [2.3] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12380 (2002).
- [2.4] T. J. Thomas, F. M. Wiygul, J. S. Chappell, A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, T. J. Kistenmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 87, 137 (1982).
- [2.5] 長谷川達生, 固体物理, 39, 153 (2004).
- [2.6] T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4184 (2002).
- [2.7] D. E. Janzen, M. W. Burand, P. C. Ewbank, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, D. A. da S. Filho, V. G. Young, J. Brédas, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15295 (2004).
- [2.8] 伊藤卓郎, 平成 22 年度東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻関連基礎科学系 修士学位論文 (2010).
- [2.9] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22, 931 (2001).
- [2.10] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99, 391 (1998).
- [2.11] ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [2.12] H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2363 (1995).
- [2.13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G.

Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

- [2.14] D. T. Cromer, J. T. Waber. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Table 2.2A, The Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [2.15] J. A. Ibers, W. C. Hamilton. Acta Crystallogr. 17, 781 (1964).
- [2.16] D. C. Creagh, W. J. McAuley. In International Tables for X-ray Crystallography, Vol. C, A. J. C. Wilson (Ed.), pp. 219–222, Kluwer Academic, Boston (1992).
- [2.17] D. C. Creagh, J. H. Hubbell. In International Tables for X-ray Crystallography, Vol. C, A. J. C. Wilson (Ed.), pp. 200–206, Kluwer Academic, Boston (1992).

第 3 章 電界効果トランジスタ(FET)素子の作製

3-1 FET の測定について

電界効果トランジスタ (FET) の概略については第 1 章で示した。ここで FET を対象とした測定について簡単に述べておきたい。

FET 素子の性質は、主に出力特性、伝達特性の二つの測定によって示すことができる。出力特性測定とは、ゲート電圧 (V_G) を固定した上で、ソース・ドレイン電極間の電圧 (ソース・ドレイン電圧、 V_{SD}) を掃引したときのソース・ドレイン電極間の電流 (ソース・ドレイン電流、 I_{SD}) を測定するものである。もう一方の伝達特性測定とは、ソース・ドレイン電圧を固定してゲート電圧を掃引したときのソース・ドレイン電流を測定するものである。

アクセプター性のある TCNQ を用いた FET 素子は右上がりの伝達特性曲線を示している (図 3-1 a)。正のゲート電圧を印加した場合には TCNQ 層に負電荷 (電子) が流入し、これが伝導担体 (キャリア) としてソース・ドレイン電極間を移動することによって電流が流れることを示している。これはアクセプター性分子 TCNQ の負電荷を受け入れやすい性質を反映しており、正電荷が注入される方向である負のゲート電圧に対しては顕著な電流変化は見られない。ドナー性の分子であるポリ (ヘキシルチオフェン) では左上がりの伝達特性曲線 (図 3-1 b) となっており、こちらは負のゲート電圧を高めるにつれて、正電荷 (ホール) がキャリアとして注入されることで電流が増大している。

さらに、二つの特性曲線について特徴的な点として、ゲート電圧 0 V のところからは立ち上がっていないことが挙げられる。TCNQ については、少し多めにゲート電圧を印加しないと電流が流れ始めないような特性を示している。原因としては、電極と

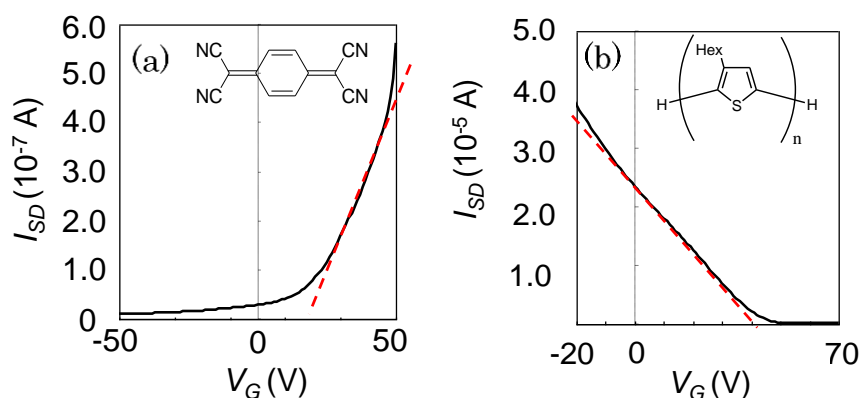


図 3-1 アクセプター性およびドナー性のある有機分子を用いた OFET における出力特性。

(a) TCNQ、(b)ポリ(ヘキシルチオフェン)

半導体の伝導帯との間にエネルギー差があるため、ある程度大きく電場を加えないと電荷が入り始めないこと、あるいは絶縁層と半導体の接触の仕方によって、ゲート電圧が少し減殺されていることなどが考えられる。ポリ(ヘキシルチオフェン)は、ゲート電圧が 0 V の時点ですでに電流が流れ得る状態にあり、このような性質があらわれる場合の主な原因としては、半導体材料表面がすでに酸化あるいは還元されていること、導電帯のエネルギー準位と電極のエネルギー準位が近く、接触しただけで電荷の移動が行われていることなどが考えられる。この二例に限らず、多くの FET 素子では、伝達特性曲線が強く立ち上がるゲート電圧は、 0 V にならない。 I_{SD} が検出可能な値を示すようになるゲート電圧を、閾値電圧 (V_{th}) と呼ぶ。閾値電圧は一般的に縦軸を平方根とした伝達特性曲線の傾きから外挿して求められる。[3.1, 3.2]

3-2 作成および測定

FET 素子はギャップ幅 $2\text{ }\mu\text{m}$ の楕形電極上に TCT₄Q の溶液をキャストすることによって作成した。図 3-2 に電極上の TCT₄Q 結晶のデジタル顕微鏡写真を示す。素子に用いた TCT₄Q のキャスト膜はクロロホルムから析出させたもので結晶構造解析を行ったものと溶媒が異なるが、図 2-5(d)に示した類縁体の結晶構造 (クロロホルムから析出) と図 2-8 の

結晶構造とでスタック様式が極めて近いこと、TCT₄Q のクロロホルム溶液からの析出結晶が構造解析に用いた結晶と同じ形態の短冊形結晶であることから、溶媒による差がなかったとすると、結晶の形から、結晶の{ 0 0 1 }面が電極の上に接触するように配置していると見られる。長辺方向が π 系の積層方向なので、基板上での分子の配置はおおよそ図3-3 のようになり、前章で論じたように、電極-電極方向とオリゴチエノ部位のスタック方向、つまり伝導パスの方向とがほぼ平行であると考えられる。

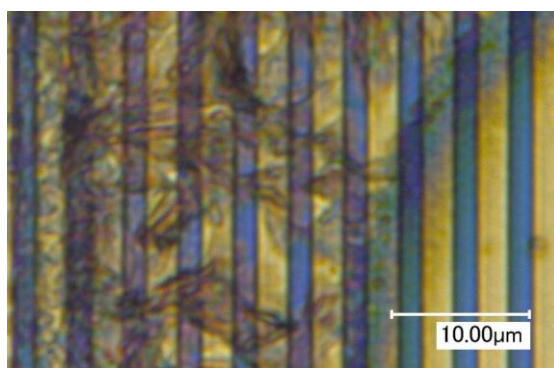


図 3-2 櫛形電極(金製、電極間隔 2 μm) 上に堆積させた TCT₄Q 結晶の顕微鏡像

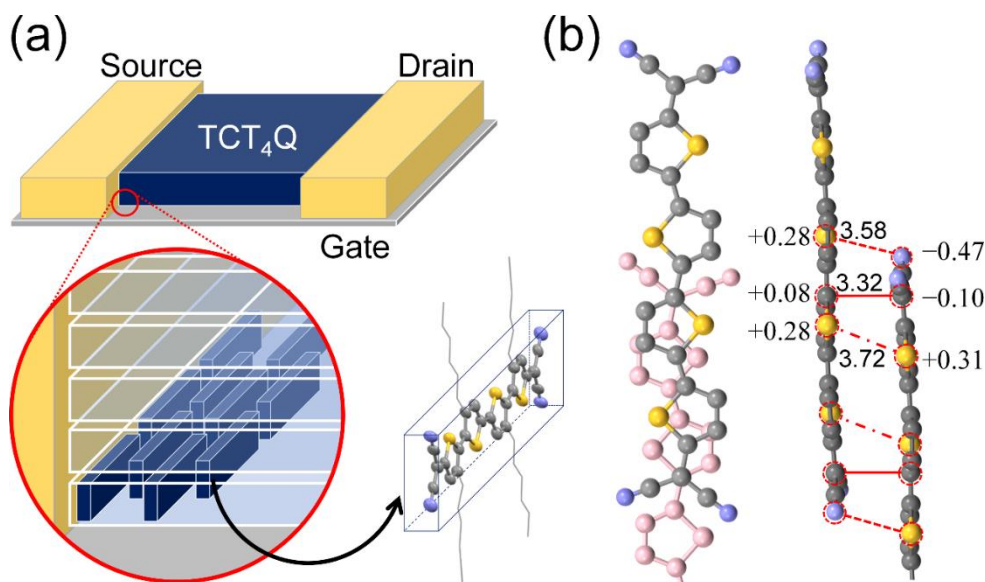


図3-3 基板上での分子の配置(模式図)及び隣接分子での原子間距離:

(a) 基板上の分子配列、(b) 2つのTCT₄Q分子の重なり

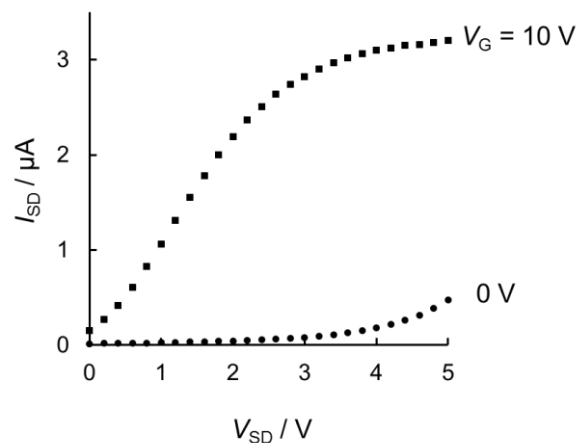


図 3-4 TCT₄Q ベース OFET の出力特性のゲート電圧による違い

図3-4に作成した FET 素子の出力特性を示す。ゲートを印加しない時は、金属と半導体の接触界面に生じる電氣的なエネルギー障壁（ショットキーバリア[3.3]）の影響で、電圧(V_{SD})がある程度高まったところで電流のゲインの立ち上がりが見られるが、ゲート印加時には、電圧(V_{SD})にほぼ比例した立ち上がりがみられる。

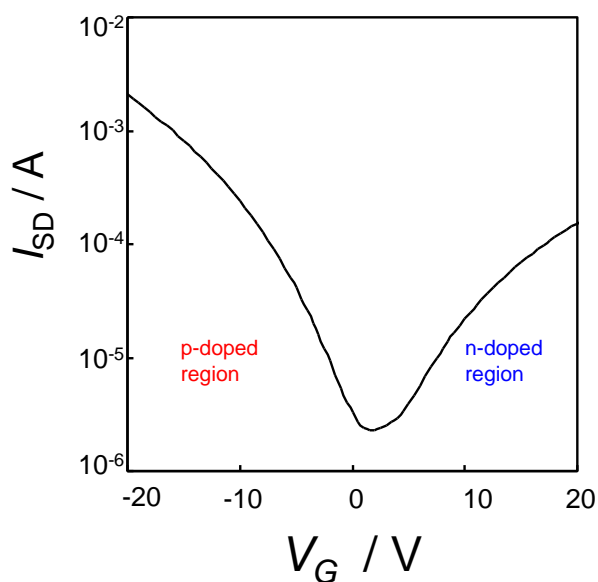


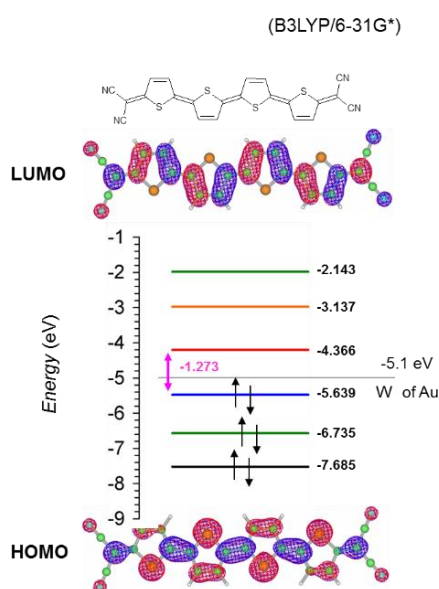
図 3-5 TCT₄Q からなる OFET の伝達特性

ゲート電位は、200 msec/V の速度で+20 V から-20 V まで掃引し、測定には 8 秒間要した。測定温度 300 K、ソース・ドレイン間電位 5 V.

ゲート電圧を掃引し、電流を測定する伝達特性の測定から、伝達特性は正負どちらのゲ

ート電圧の印加に対しても電流が増大する、V 字型の特性を示した（図 3－5）。分子の両極性を反映した結果であるといえる。また電子および正孔の易動度は、プロットにおける最小値近傍の接線より、 1.1×10^{-4} および $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。

このような両極性の発現については、チオフェン環が三つのテトラシアノターチエノキノイドで、アルキル鎖の配置が異なるものについて報告されているが[3.4]、今回の結果はこれと比べて、両極性がより顕著になっている。TCT₄Q を用いた FET 素子の両極性については、前章の図 2－2 で示した、TCT₄Q の HOMO 及び LUMO のエネルギーと金電極の仕事関数とが近いとした量子化学的計算結果と、矛盾しない測定結果となった。電子の注入時と正孔の注入時では、移動度が同じ桁に収まっているが、やや正孔の方が大きいことが分かる。一般に FET の極性については、電極と材料とのエネルギー準位の適合性が最も重要とされており[3.5]、正負キャリアの易動度の違いも一見予想できる結果のように見える。しかしながら、実際の素子における易動度については、基板と分子との距離や角度などの物理的要素にも強く影響を受けるため、エネルギー準位のみから大小を論じることは出来ない。



再掲図 2-2

3-2 TCT₄QベースFETが示す大きなバイアスストレス効果

FET素子にゲート電圧を印加した際、電極からのキャリアの注入により試料にかかる影響(バイアスストレス)は、FETの安定作動のパラメーターの一つとなっている[3.6, 3.7]。両極性分子であるTCT₄Qでは、酸化種・還元種の熱力学的安定性が高いことを反映し、バイアスストレスの緩和が非常に速く起こるが、ゲート電位の掃引速度を遅くすると、その影響が導電特性に顕著に現れる(図 3-6)。

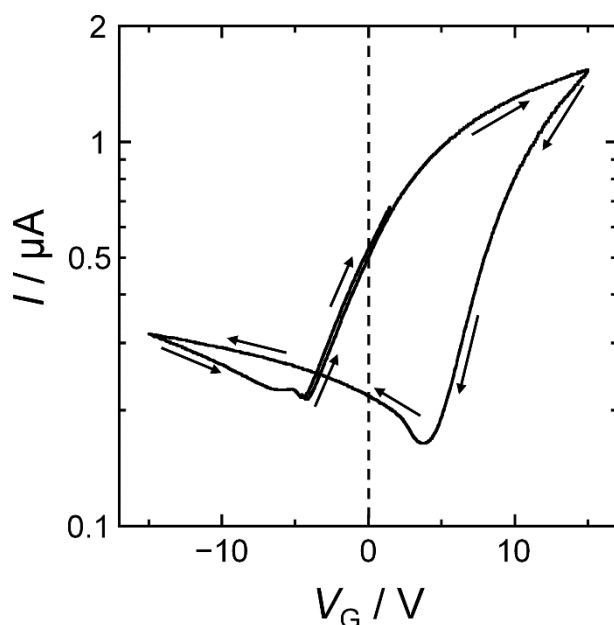


図 3-6 バイアスストレスが導電性に与える影響

ゲート電位として中心電圧0 V、振幅30 Vの三角波(周波数は0.01 Hz)を一周期掃引して伝達特性を観測した(測定温度 室温)。

この素子の伝達曲線をみると、ゲート電圧を正から負の方向に掃引しているときは正電圧側に、負から正への掃引時には負電圧側に、それぞれ異なる電流極小点が現れることが分かる。以後、掃引方向による極小点のゲート電圧の差を ΔV と呼ぶことにする。この挙動はバイアスストレスによって注入されたキャリアが捕捉され、電流が減少する作

用を反映していると考えられる。Kawakamiらはキャリアのトラップに伴う電流値の減少を、ペンタセンを用いたFET素子について測定した結果から、260 Kから340 Kの温度領域において、閾値電圧のシフト ΔV_{th} が、キャリアがトラップされる過程の寿命 τ の指数関数形（式1）で表せることを明らかにした[3.6]。式中のthを下付に

$$\Delta V_{th} = \Delta V_{0th} [1 - \exp(-t/\tau)]^\beta \quad \tau = \tau_0 \exp(E_\tau/kT) \quad \text{式 1}$$

この式は印加した電圧によって決まる最終的な閾値電圧の変化 ΔV_{th} に対して、ある寿命 τ をもって時間とともに閾値電圧がシフトしていくことを意味している。

OFETでバイアスストレス現象について実験を行っている例として、Yoonらの単分子膜で表面を修飾した基板を用い、複数の材料を対象として掃引方向による伝達特性挙動の違いを検証している報告があげられるだろう[3.8]。この報告では基板表面で修飾分子とキャリアとが相互作用することを想定しているため、本系と同じ現象とは考えられないが、何らかの形でキャリアの動きが阻害されていれば、このようなヒステリシス様の挙動が見られると言える。一般にキャリアは、電極表面や半導体・絶縁膜界面の凹凸の多い部分などでトラップされると解釈されている。本系の場合でもキャリアとして注入された電荷がトラップされると、まだ動いているキャリアの動きを阻害すると考えられる。本系の特徴は、この後に示す強い温度依存性の存在や後に述べる基板修飾実験の結果から、トラップの生成が結晶内部で行われている可能性が高いことにある。

掃引方向によるシフトの大きさに温度依存性には、顕著な温度依存性が存在することが明らかになった。室温付近では閾値シフトは $\Delta V =$ 約10 V にも及ぶが、260 K 以下では ΔV は非常に小さくなる（図3－7）。一般的に、分子結晶中の分子や、その中の原子はある程度運動しており、温度が高くなると運動の自由度が大きくなる傾向がある。言い換えるならば、低温では固く安定していた配向状態が温度を上げてくると「緩む」ということである。本節で取り扱っている、掃引方向による伝達特性の差による解析では

微小な変化を判別することが難しいため、正確に温度依存性について議論することは困難だが、強い温度依存性が見られたことは、温度による「緩み」により分子の電荷状態の変化に伴う構造変化が容易になり、その変化が電荷のトラップに強く関わっていることを示唆している。詳しくは5－3にて議論する。

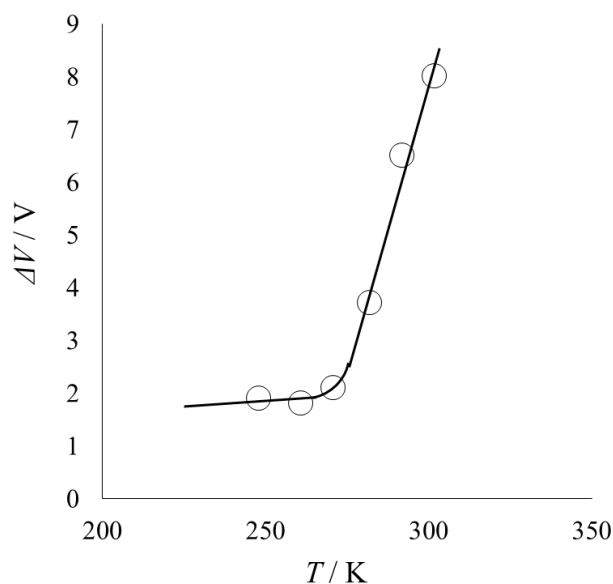


図 3-7 ゲート電位反転時における導電特性の極小値のずれ ΔV の温度依存性

なお、このような挙動は、0.01-0.6 Hzの周波数範囲では、ほとんど認められない。このことは、分子変形がそれより速い速度で起こっていることを意味する（伝達効果の温度依存性）。

バイアスストレス効果とその温度依存性について、再度図1－5を用いて説明する。

TCT₄Qを用いたOFETにゲート電位を印加すると、ゲート電位とは逆向きの符号のキャリア（電子あるいは正孔）が、与えたゲート電位に応じて試料内に生成し、導電性の原因となる（図1－5 Stage 2）。しかしながら、室温においてはこのようなキャリアはすぐさまトラップへと変化し、導電性が失われる（図1－5 Stage 3）。TCT₄Qの結晶中での柔軟性が、温度によって凍結されるため、低温条件でのトラップの寿命は著しく延び、

この状態でゲートを奪うとトラップはそのまま残り、電荷のバランスを保つため、新たにトラップとは逆向きのキャリアを呼び込むこととなる（図 1-5 Stage 4）。ここで V_{SD} を印加し導電性を計測すると、ゲート電位はゼロであるにもかかわらず、導電性が期待される。これは、凍結されたトラップが「フローティングゲート」のような振る舞いを示すためである。その後FET素子を室温に戻すと、トラップトキャリアと易い易動キャリアの再結合が起こり、FET素子は最初の状態に戻ると考えられる。すなわち、荷電キャリアの回帰性を示す回路であるといえる。

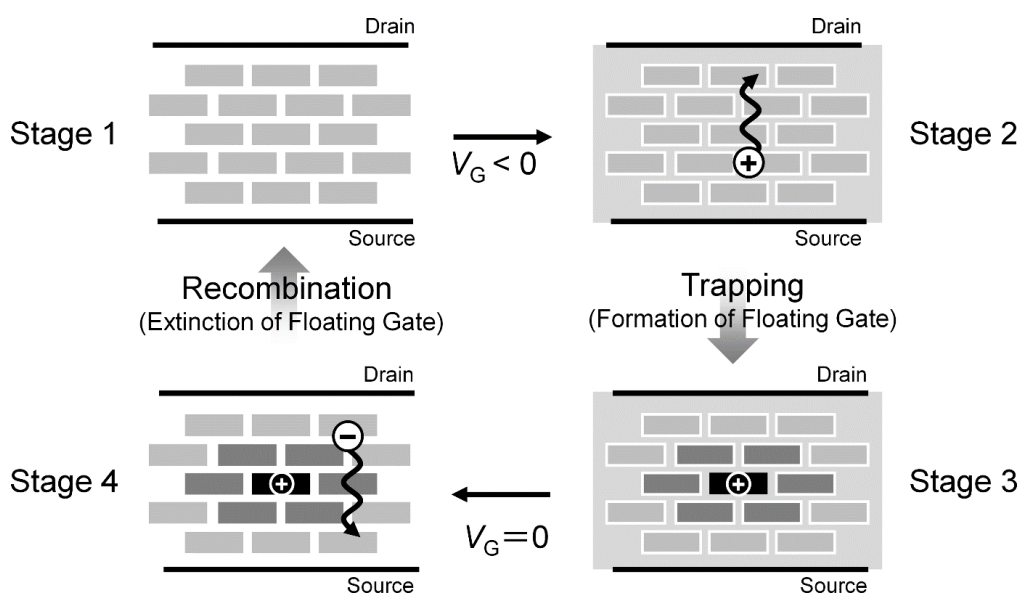


図 1-5 再掲

速い電流値減衰は荷電種の安定性に由来すると考えられる。正のゲート電圧（例えば $V_G = 10 \text{ V}$ ）を印加したとき、入ってきた電子が中性分子にそのまま取り込まれ、 $[\text{TCT}_4\text{Q}^{\cdot\cdot}]^*$ （中性の分子構造で正孔を担った種）が生成する。負電荷はリレー式に分子から分子へ受け渡され、大きなソース・ドレイン電流を得ることになる。しかし、負電荷の受け渡しがうまくいかなかった場合、電荷は分子に完全に捕獲（トラップ）され、分子構造の変化を引き起こし、さらには周囲の分子の配向により安定化して、トラップ

トキャリアである $[TCT_4Q^+]$ (正孔を補足しカチオンラジカルとして構造安定化した種)になる。もし全てのキャリアがトラップされると、ソース・ドレイン電流はほとんど流れなくなるだろう。このような機構については、次節において詳しく述べる。

3-3 伝達特性の記憶効果

続いて、300 K でゲート電圧 (例えば、 $V_G = 10$ V) を印加し、トラップを作った状態のまま 100 K 付近まで冷却し、低温で「伝達特性」(I_{SD} の V_G 依存性) の測定を行った。この際、特性曲線は横軸 (V_G) 正方向にシフトし、V 字の底がほぼ常温で掛けていたゲート電圧と同じ電位にシフトすることが分かった。即ち、常温で 10 V のゲート電圧を印加し、そのまま 100 K まで冷却し、印加していたゲート電圧を除去し、改めて伝達特性を測定する ($V_{SD}=5$ V) と、 $V_G = 10$ V で極小値をとるような V 字の特性曲線に変化した (図3-8 e)。+30 V から-30 V まで 10 V 刻みに常温での印加電圧を設定して、100 K まで冷却して伝達特性を測定し、それぞれの設定電圧を底とするような曲線を得た。低温では特性曲線がシフトした状態で凍結された、つまり記憶能をもっていることを意味している。また、ゲート電圧によるバイアスストレスがほぼ打ち消され I_{SD} が最低になるということは、注入されたキャリアがほぼ全てトラップされてしまったと考えることができる。このことは、キャリアのトラップが結晶内部で行われているという予測を強く支持する。それぞれの特性曲線を比較すると、その挙動はそのまま横軸移動した形にはならないことが分かる。例えば、d と f について、そのまま X 軸に沿ってスライドさせ重ねてみると、n ドープ部位 (右半分) では f の傾きが大きく、p ドープ部位 (左半分) では d の傾きが大きくなっている。しかしながら、この傾きの大小関係は準備段階でかかっていたゲート電圧の大小関係と必ずしも一致していない。キャリアと逆電荷が絶縁層を隔てて存在する、通常の FET 動作状態と比べて、シフト状態ではキャリアと逆電荷 (トラップトキャリア) の距離が近く、電氣的引力が強いためキャリアが入りやすくなる一方で、近く

から引きつけられることでキャリアの動きが散乱されるため、このような複雑な違いが生じていると思われる。

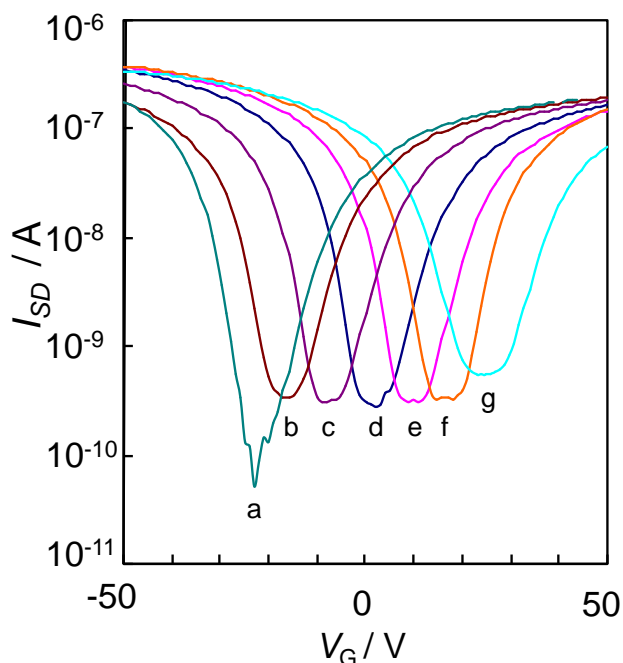


図 3-8 TCT₄Q からなる OFET の伝達特性の凍結効果

300 K でゲート電位 ($V_G = -30$ V(a), -20 V(b), -10 V(c), 0 V(d), $+10$ V(e), $+20$ V(f), $+30$ V(g)) を印加し、そのまま 100 K まで冷却した後に、一度 V_G を 0 V にした試料における伝達特性を、 $V_G = -50$ V から 50 V ($V_{SD}=5$ V) まで、100 K で計測した。

それぞれの特性曲線を比較すると、そのまま横軸に平行移動した形ではないことが分かる。例えば、d と f について、そのまま X 軸に沿ってスライドさせ重ねてみると、n ドープ部位（右半分）では f の傾きが大きく、p ドープ部位（左半分）では d の傾きが大きくなっている。しかしながら、この傾きの大小関係は準備段階でかかっていたゲート電圧の大小関係と必ずしも一致していない。キャリアと逆電荷が絶縁層を隔てて存在する、通常の FET 動作状態と比べて、シフト状態ではキャリアと逆電荷（トラップトキャリア）の距離が近く、電気的引力が強いためキャリアが入りやすくなる一方で、近くから引きつけられることでキャリアの動きが散乱されるため、このような複雑な違いが生じていると思われる。

ところで、OFET の特性は、基盤表面上の SiO_2 絶縁膜の表面状態や、そこに接触している試料の結晶構造の乱れなどによって、容易に変質することが知られている。顕著な V 字曲線の横方向シフトおよび、低温における V_G の凍結効果のような特徴的な特性を与えるトラップが、このような乱れに起因する可能性も捨てきれない。そこで、電極表面の状態が、このような特性の出現に影響を与えたのではないことを確認するために、試料を堆積させる前の楕円電極のシリコン基板面を、トリクロロオクタデシルシラン処理し、長鎖アルキル（オクタデカン）で覆った電極を作製し[3.11, 3.12]、これを用いて同様の測定を行った（図 3－8）。

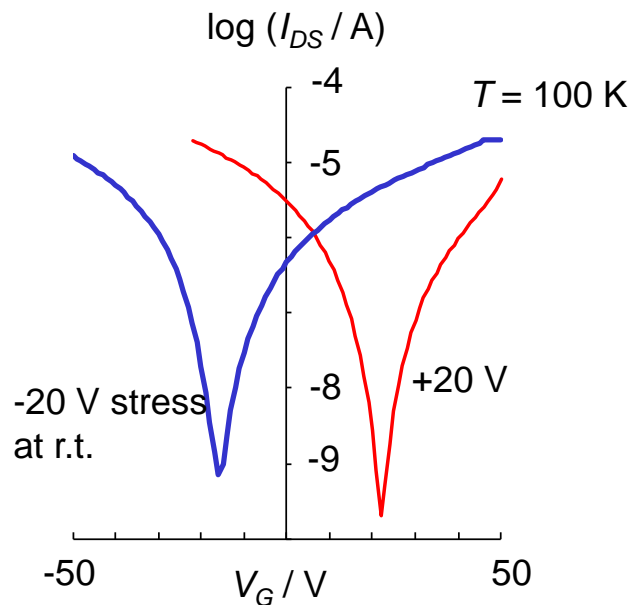


図 3-9 長鎖アルキルでコートした楕円電極を用いた場合の、伝達特性のシフトと凍結効果：

（赤線） 室温で+20 V のゲート電位を印加した試料を 100 K に冷却し、-50 V から 50 V までゲート電位を掃引して測定。（青線） 室温で-20 V のゲート電位を印加し、赤線の場合と同様の測定を行った。

図 3－9 で示すように、長鎖アルキルでコートした楕円電極を用いた場合でも、図 3－6 および図 3－8 で見られたのと同様に、印加した V_G の位置まで極小点が移動する現象を示すことがわかった。このことから、ここで見られた現象は、電極の表面状態に寄

らず観測される現象であり、TCT₄Q に特徴的なダイナミクスであると言える。また、長鎖アルキルでコートした場合の特徴として、 $|V_G|$ が小さな領域での挙動が鋭尖化していることが見て取れる。これは、長鎖アルキルでコートしたことにより、試料と電極基板上との密着性が良くなり、弱いゲート電位でも追従性が良くなったためと考えられる。なおポリイミドでコーティングした絶縁層を有する基板でも同様に実験を試みたが、有意な FET 特性を示す試料が得られなかった。その原因の一つとして、ポリイミド上では TCT₄Q の短冊状の結晶が生成し難かったことが挙げられる。

3-4 コンダクタンスの温度特性にあらわれるキャリアトラッピング

本試料の導電性を詳細に評価するうえでゲート電圧印加の有無を含めた電流の温度可変測定を行ない、コンダクタンスの温度依存性を検討した。その結果、TCT₄Q-FET はきわめて特異な電子輸送挙動を示すことが明らかになった。

試料にゲート電圧(V_G)を掛けずに 50 K まで冷却[Zero field(V_G) cool]した試料に、 $V_{SD} = 5$ V を印加し、50 K で 30 V のゲート電圧のもとで、毎分 2 K の速さで 300 K まで温度を上昇させた場合、白菱点で示される I_{SD} 電流の温度依存性が得られる。活性化エネルギーはその傾きから 48 meV と求められた(図 3-10a ◇, 3-10b)。ところが、冷却およびゲート電圧印加の手順を変えたところ、これはゲートを掛けていない状態(図 3-10a ●)に重なる挙動となった(図 3-10a ○)。すなわち、常温において 30 V のゲート電圧を掛け、そのまま 50 K まで冷却し[Field(V_G)-cool]、ゲート電圧 30 V を掛けたままで、毎分 2 K の速さで 300 K まで昇温しつつ、電流の温度依存性を測定した[Field(V_G)-measure]ところ、冷却した後にゲート電圧を掛けた場合と異なり、ゲート電圧を掛けているのも関わらず、キャリア注入に伴う活

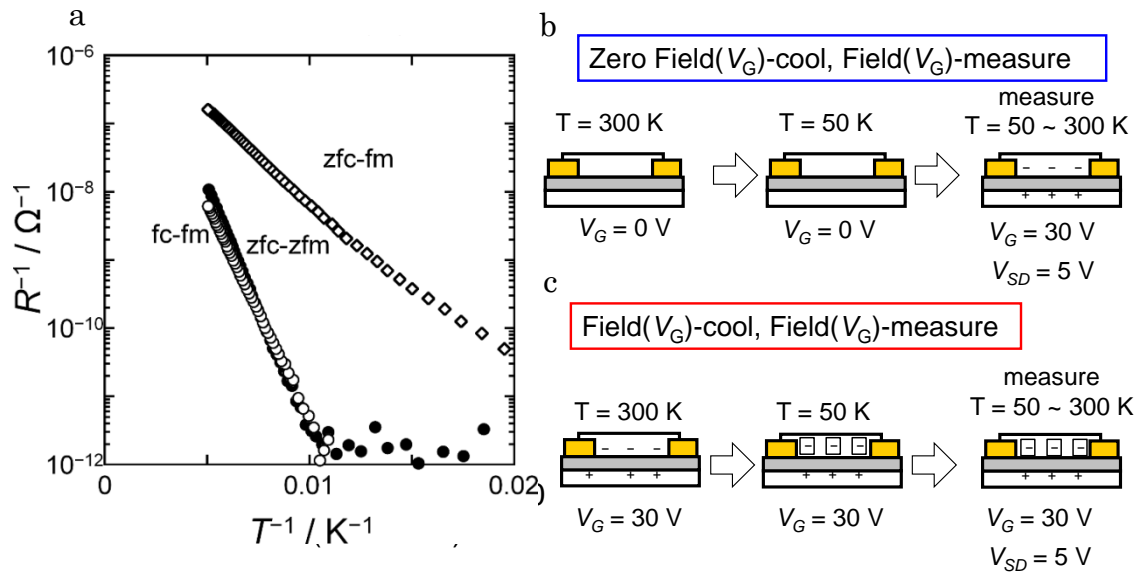


図 3-10 温度昇降とゲート電圧印加の違いによる活性化エネルギーの変化:

a 三種の測定手順におけるコンダクタンスの温度特性、b 測定時のみゲート電圧を印加した場合 (zfc-fm) における基板上での電荷状態の概念図、c 測定前から測定終了までゲート電圧を印加し続けた場合 (fc-fm) における基板上での電荷状態の概念図

活性化エネルギー $E_a = 150\text{ meV}$ と大きな値が得られ、あたかもキャリアが入っていないかのような結果を与えた。なお、ゲートを掛けていない時の活性化エネルギーは、 $E_a = 148\text{ meV}$ と求まっている。測定条件は同じであっても、冷却時にゲート電圧をかけたかどうかは結果に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

この結果は、前項でのバイアスストレスによる特性の変化に対応しているのではないかと。すなわち、本測定において、キャリアが注入されているはずのゲート電圧下で、活性化エネルギーが高いということは、室温付近の高温域ではバイアスストレスが FET に与える効果が顕著に現れ、注入したキャリアがすべてトラップされたためと解釈できる (図 3-10 c)。冷却した 50 K で V_G を印加したまま昇温し、電流を測定しても、キャリアはほぼすべてトラップされているので、そのままのゲート電圧ではキャリアが注入されず、FET 内での電子輸送に高い活性化エネルギーを必要とすることになる。な

お、ゲート電圧 (V_G) を掛けずに 50 K まで冷却[Zero field(V_G)-cool]した試料に、ゲート電圧($V_G = -30$ V)を掛けて 300 K まで昇温しつつ電流の温度依存性を測定した[Zero Field(V_G)-measure]とき、活性化エネルギーは 110 meV だった。これに対し、300 K からゲート電圧($V_G = -30$ V)をかけたままで測定した場合には 150 meV となった。

活性化エネルギーの測定方法依存性は、キャリアトラップがデバイスの界面でなく有機層の内部で起きていることを強く示唆している。基板表面をシリル化剤により修飾しても同様の結果が得られたことも、この解釈に対する独立した証拠となるだろう。なお、TCT₄Q デバイスにおけるキャリアの移動度の低さと、キャリア注入時でも大きな活性化エネルギー ($E_a = 53$ meV) を示すことは、有機層中のキャリアの移動がバンド伝導ではなく、ホッピング伝導によって行われることを示唆している。これについては次章にて述べたい。

実験項

3-1 電界効果トランジスタ(FET)素子の作成

窒素ガス雰囲気グローブボックス内にて、キャスト法により TCT₄Q の薄膜を作成した。2 mM のクロロホルム溶液を基板上に滴下し、静かに乾燥させた。滴下には内径約 0.3 mm のキャピラリー状に加工したパスツールピペットを用いた。基盤はトーニック社に作成を依頼したもので、n ドープしたシリコン基板上(厚さ約 1 mm)に SiO₂ の絶縁層(厚さ 300 nm)を接着させ、さらにその上に金の楕形電極が形成されたものである。楕形電極は 2×2 mm² の正方形の領域に形成されており、全長 1 mm、電極間距離は 2 μm となっている。作製したサンプルは、デジタル顕微鏡(Keyence VHX-1000)で観察してから測定に用いる。基盤のシリル化にはオクタデシルトリクロロシランをシリル化剤として用いた[3.9]。楕形電極を Cica Clean LX-3(関東化学)に一晩浸漬し、脱イオン水

にて洗浄したのち窒素フローのもと 110℃で 20 分間乾燥し、窒素雰囲気化でオクタデシルトリクロロシランのトルエン溶液(5 mM)に 25℃で 18 時間浸漬した。取り出したシリル修飾基盤は脱水トルエンで洗浄し用いた。

3-2 常温での出力特性、伝達特性の測定

窒素雰囲気のグローブボックス内にてソース・ドレイン、ゲートの各電極を 2ch ソースメータ (Advantest 社 R6245) に接続した。「出力特性」の測定は室温で、ゲート電圧 (V_G) を 0 V あるいは、+10 V に固定し、ソース・ドレイン電圧 (V_{SD}) を 0 V から 5 V まで、200 ms ごとに 200 mV ずつ変化するステップ電圧を印加して測定した。「伝達特性」の測定については、ソース・ドレイン電圧は 5 V、ゲート電圧は-20 V から 20 V まで、200 ms ごとに 1 V ずつ変化するステップ電圧を印加して測定した。

3-3 低温での測定準備

測定時の温度は物性測定装置 MPMS(Quantum Design 社)のクライオスタットを用いて操作した。FET 素子に設置された金のパッドに、金ペースト(徳力化学)を用いて太さ 25 μm の金線を取り付け、金線を MPMS 用ロッド先端のプロープに半田付けした。ロッドの総長は 1400 mm、プロープ部は 130 mm、ロッドの外径は 3 mm、プロープ部の外径は 6.5 mm である。取り付けののち、ロッドを MPMS のサンプルホルダーに挿入して用いた。温度制御は液体ヘリウム及びヒーターによって行われており、最大 10 K/min の速さで完全に制御された温度変化が可能である。設定温度まで到達した後は、2、3 分程度の調整ののち安定になる。以下、特に記述のない場合、試料に対する温度変化は、すべて MPMS のクライオスタットにて行うものとする。

3-4 ゲート電圧の掃引方向差による伝達特性曲線のずれに関する測定

ソース・ドレイン間およびゲートドレイン間を短絡した状態で素子を 292 K まで冷却し、ソース・ドレイン電圧を 1 V とし、ゲート電圧として三角波 ($V_{p-p} = 30$ V, $V_G = 0$ V, $f = 10$ mHz) を入力し、このときのソース・ドレイン電流を測定した。ゲート電圧源として NF 1920A 型ファンクションジェネレータの出力を Takasago BPS-120-5 型バイポーラ電源で 10 倍に増幅したものを、ソース・ドレイン電圧源及び電流測定器として Keithley 6487 型ピコアンメータを用い、ゲートへの入力電圧は Keithley 2000 型マルチメータで測定した。

3-5 ゲート電圧印加後の冷却時における伝達特性測定

ゲート電圧の操作には Keithley 2400 型直流電源を用い、300 K で 5 分間印加を行った ($V_G = -30, -20, -10, 0, 10, 20, 30$ V)。この際、ソース・ドレイン電極間は短絡させ、等電位にしておく。ゲート電圧を印加し、ソース・ドレイン間を短絡したままで 100 K まで 10 K / min の速さで冷却した。100 K に達した後、ゲート電圧の印加をやめ、あらためて伝達特性の測定を行った。このとき $V_{SD} = 10$ V、 V_G は -50 V から +50 V まで 200 ms ごとに 1 V のステップ電圧で掃引を行った。ソース・ドレイン電圧源及び電流測定器としては Keithley 6487 型ピコアンメータを用いた。それぞれの 100 K での測定終了後すぐに次に測定するゲート電圧をかけ、ソース・ドレイン電極を短絡した状態で 300 K まで 10 K / min の速さで昇温し、5 分間静置した後、そのまま 100 K まで冷却するという手順によりゲート電圧の切り替えを行った。表面をシリル化した基板を用いて作成した FET 素子も、同様の手順と測定方法により、 $V_G = -20, 20$ V について測定を行った。

3-6 コンダクタンスの温度特性の測定

ゲート電圧の電圧源として Keithley 2400 型直流電源を用い、まず 300 K で V_G を 0 V に、 V_{SD} を 0 V に設定し、50 K まで 5 K / min で冷却した。その後 V_{SD} を 5 V にし、2 K /

min の速度で 300 K まで昇温しつつ I_{SD} の測定を行った (zfc-zfm)。測定が終了したら再び V_G を 0 V に、 V_{SD} を 0 V に設定して 50 K まで 5 K/min で冷却、今度は V_G を 30 V、 V_{SD} を 5 V にし、2 K/min の速度で 300 K まで昇温しつつ I_{SD} の測定を行った (zfc-fm)。最後に V_G (= 30 V) をそのままに、 V_{SD} だけを 0 V に設定して 50 K まで 5 K/min で冷却、 V_{SD} を 5 V に切り替えて 2 K/min の速度で 300 K まで昇温しつつ I_{SD} の測定を行った (fc-fm)。ソース・ドレイン電圧電源および電流測定器としては Keithley 6487 型ピコアンメータを用いた。

文献

- [3.1] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Minami, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, Nat. Mater., 3, 317 (2004).
- [3.2] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, and B. Batlogg, A. N. Rashid, G. Schitter, J. Appl. Phys., 96, 6431 (2004).
- [3.3] G. Horowitz, Adv. Mater., 10, 366 (1998).
- [3.4] T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 124, 4184 (2002).
- [3.5] Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, G. Saito, Appl. Phys. Lett., 88, 073504 (2006).
- [3.6] D. Kawakami, Y. Yasutake, H. Nishizawa, Y. Majima, Jpn. J. Appl. Phys., 45, L1127 (2006).
- [3.7] S. J. Zilker, C. Detcheverry, E. Cantatore, D. M. de Leeuw, Appl. Phys. Lett., 79, 1124 (2001).
- [3.8] M-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 128, 12851 (2006).
- [3.9] J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc., 102, 92 (1980).

第 4 章 TCT₄Q 結晶の導電機構

シリコンベースの FET 素子では、伝達特性測定時の掃引方向を変えても、ほぼ同じトレースが得られる。しかし試料によっては、バイアスストレスによってキャリアがトラップされ、電流値が低下する現象が知られている。伝達特性のところで述べたように、TCT₄Q では掃引方向によって異なる挙動を示し、トラッピング速度が非常に速いことが示された(300 K においては半減期 1 秒未満)。この速い電流値減衰は、荷電種の安定性に由来すると考えられる。以下その機構について、TCT₄Q 結晶中の電子構造に基づき議論する。半導体内の電気伝導は、シリコン結晶のような材料では、ほぼバンド伝導であるが、分子材料はバンド幅が狭いため、ホッピング伝導の寄与が大きくなっている[4.1-4.3]。今回の試料の場合は移動度が $10^{-4} \text{ cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーと低いことから、ホッピング伝導に近い伝導様式であると考え、Marcus の理論での記述を試みる。

4-1 Marcus の理論による電子移動の記述

先に述べたように TCT₄Q を用いた FET の移動度は低く、電流 I_{SD} の温度依存性から求められる半導体としての活性化エネルギーは、正または負のキャリアに応じて、それぞれ 48, 110 meV であった。さらに FET の伝達特性にみられるバイアスストレスに対する応答からみて、結晶内の電子輸送は決して速くはないと考えられる。つまり、電子あるいは正孔を受けとった TCT₄Q が、カチオンラジカルあるいはアニオンラジカルとしての最安定構造に変換する速度(構造緩和速度)は、隣接分子への電子の移動速度と拮抗している。このような場合、電子移動は二重井戸型ポテンシャルに基づく Marcus の式により記述できるはずである。そこで、それぞれの状態のエネルギーを以下のように定義し、量子化学的計算で電子移動の活性化エネルギーを見積もることとした(図 4-1)。

まず、4つの状態におけるエネルギーを

中性分子の最安定構造のエネルギー = E_0 [TCN₄Q]

カチオンの最安定構造で計算した中性分子のエネルギー = E_+^0 〈TCN₄Q〉

中性の最安定構造で計算したカチオン分子のエネルギー = E_0^+ [TCN₄Q]

カチオンの最安定構造のエネルギー = E_+ 〈TCN₄Q⁺〉

なお、[]は中性分子の安定分子構造、〈 〉はカチオンの安定分子構造の安定構造を表す。

と表し、2分子をひとつのユニットとしてその間での電荷の受け渡しについて考える。電荷の受け渡しと、それに伴う構造変化が行われた時、再配向エネルギー λ は、 $\lambda = |E_0^+ - E_0| + |E_+^0 - E_+|$ と表される。

それぞれ対応するエネルギーの値を計算するに当たっては、X 線結晶構造解析の結果を TCT₄Q の分子構造の初期値とした。また、各電子状態にある TCT₄Q の生成エネルギー計算には、密度汎関数法の B3LYP を用い、6-31G(d)を基底関数として、閉殻な中性の構造、開殻種であるアニオン型構造、カチオン型構造について計算した。なお、開殻種については、非制限法を用いた計算を行っている。電荷状態の異なるケースについては、まず中性・カチオン・アニオンそれぞれについて構造最適化計算を行ない、それをもとに原子の座標を固定した状態で電荷だけ変更し、エネルギーを計算した。

表4-1 それぞれの状態におけるTCT₄Qの全電子エネルギーの計算値

	全電子エネルギー	
	Hartree	eV (換算値)
E_0	-3598.31885	-97915.236
E_+^0	-3598.31714	-97915.189
E_0^+	-3598.08862	-97908.971
E_+	-3598.09045	-97909.021

計算結果に基づき電子移動の配向パラメータ(λ)を計算すると、 λ は 96.4 meV となり、Marcus 理論に基づく電子のホッピング移動の活性化エネルギー($1/4\lambda$)は 24.1 meV と求まった。この結果は、TCT₄Q-FET で求めた V_G 印加状態での活性化エネルギーの値 48 meV とオーダーが一致しており、TCT₄Q 結晶内の電子伝導がホッピング伝導と解釈する根拠となりうる。

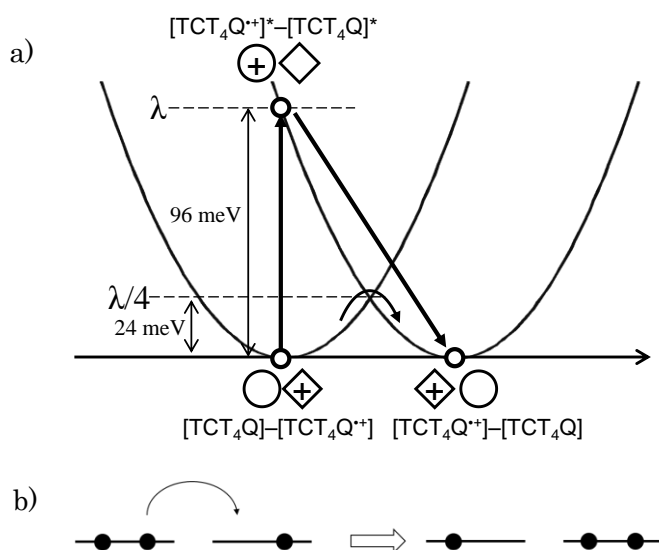


図4-1 $[TCT_4Q] \rightarrow [TCT_4Q^+]$ から $[TCT_4Q^+] \rightarrow [TCT_4Q]$ までの電子移動:

- a) E_0 (中性状態・再安定構造のTCT₄Qの全電子エネルギー)、 E_+^0 (カチオン種TCT₄Q⁺における再安定構造をもちながら中性状態の分子の電子エネルギー)、 E_0^+ (中性TCT₄Qの再安定構造分子がカチオンになったもの)、 E^+ (再安定構造のカチオン種TCT₄Q⁺のエネルギー) から、再配向エネルギー(λ)は 0.003544 hartree (96 meV)と計算される。開殻種の構造計算には非制限的DFT法を用いた。また、エネルギー計算はB3LYP法により行い、基底関数には6-31G(d)を用いた [4.4]. b) TCT₄QからTCT₄Q⁺への電子移動の分子軌道による表現

負電荷のキャリア (n-ドーパ) の場合についても、同様の計算を行ない、構造安定化した正負のキャリアの間で電子移動が起こり、2 分子の中性分子が生成することで、どれだけエネルギーが低下するかを見積もると 3.1274 eV とかなり大きい値が得られた。一方、正負のキャリアとしての安定構造から、2 分子の中性分子 (安定構造) に移行す

る電子移動過程の活性化エネルギーを、2つの放物線の交点として求めると $E_a = 47$ meV となり、トラッピングの機構実験値と比較できる妥当な値が得られた。この過程は後で述べる、トラップトキャリアの脱トラップによる I_{SD} の減少速度の温度依存性から求まる活性化エネルギーの議論と関連がある（第3章参照）。

4-2 電子のトンネル移動のUHF型分子軌道を用いた解釈

先に述べたとおり、TCT₄Q結晶内の電子移動はホッピング伝導を考えることで合理的に説明される。すでに2サイト間の電子移動は、Marcusの理論に沿って議論したが、ここでは、同一軌道内の電子間の静電反発を明示するために、UHF-HOMOを用いてこの導電挙動を解釈する。

UHF-MOの被占有分子軌道 HOMO(*l*:low), HOMO(*h*:high) にはそれぞれ1電子ずつが入っており、電子間反発 (U)で軌道エネルギーが分裂している。ドープされたドナー分子の一次元配列の電子構造の第一次近似として、HOMO (*l*, *h*) の一次元配列にそって、陽電荷をもつキャリアが輸送される場合を想定する(図4-2a)。すでに I_{SD} の温度依存性のところで記述したように、負のゲート電圧(例えば $V_G = -10$ V)を印加したとき、電極より試料に注入された正孔はリレー式に分子から分子へ受け渡され、ソース・ドレイン電流 I_{SD} を与える。次いで、250 K以上の温度では、この結晶内でキャリアが著しく速くトラップされることを考慮し、一電子酸化されたドナー($D^{+\cdot}$)の構造緩和が、電子移動と拮抗して起こるサイトがあったと仮定する。そのサイトでは、陽電荷をもつキャリアは捕獲（トラップ）され、生じたカチオンラジカル($D^{+\cdot}$)は分子骨格の変形により安定化している。さらにトラップされたキャリアは、周囲の分子の再配向によりさらに安定化して、より深くトラップされたキャリア[TCT₄Q $^{\cdot+}$]になる。この状況をMOで記述すると以下の様になる（図4-3a）。

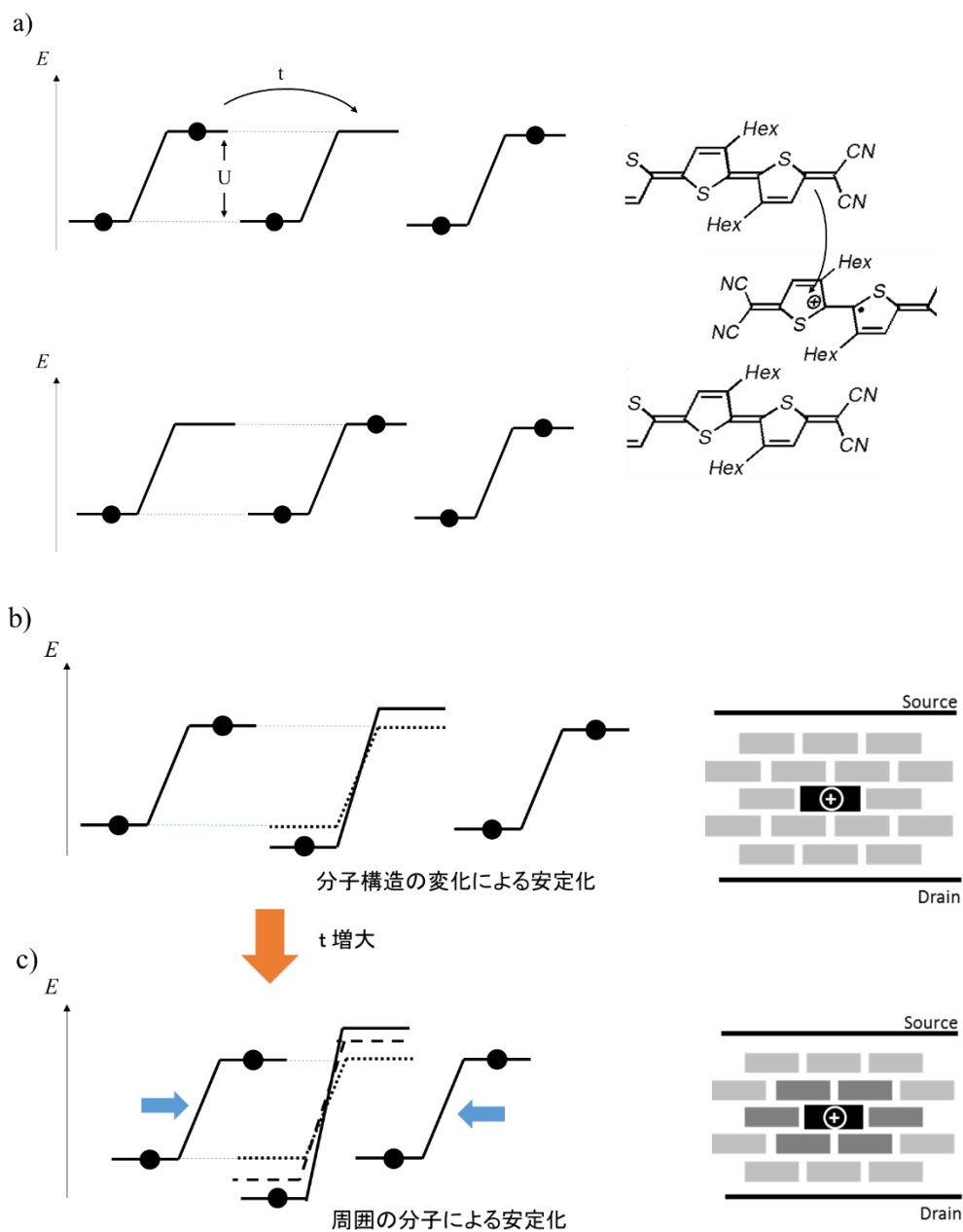


図4-2 pドープ種を含むTCT₄Q一次元配列とその配列内での電子移動

a) 混合原子価状態における導電カラム内の電荷移動 b) 分子構造変化による安定化 c) 周囲分子の再配向による安定化。周囲の分子が接近することで移動積分(t)が増大し、HOMO(l)の軌道エネルギーは低下する。

構造緩和の結果、HOMO(l)の軌道エネルギーはわずかに低下し、HOMO(h) の軌道エネルギーはわずかに上昇する(図4-2b)だろう (図4-2b)。さらに、この構造緩和したD⁺

のHOMO (l :占有), HOMO (h :空)が、隣接する中性分子(D)の電子で占有されているHOMO (l :占有), HOMO (h :占有)とそれぞれ相互作用すると、 $D^{+\cdot}$ のHOMO (l :占有) は安定化し、HOMO (h :空)は不安定化する。この相互作用によって、カチオンラジカルは熱力学的に安定化することになる。これは正孔が深くトラップされた状態に当たる (図 4-2c)。

このような分子間の相互作用は、カチオンラジカルと近隣分子の位置関係に強く依存する。TCT₄Qは結晶内で、特に分子面に対する法線方向にある近隣分子との相互作用が強く、周囲分子との相互作用が分子軌道に及ぼす影響が大きい。ために、周囲分子の動きが誘起され、カチオン種としての安定化が極めて顕著にあらわれるのだろう。よって、正孔は深いトラップに落ちたことになる。このような再配向の効果は、格子の柔らかさに依存するので、当然、強く温度に依存すると考えられる。

4-3 深いトラップについての分子モデル

荷電キャリアが分子内で迅速な構造変換を起こし、構造緩和したカチオンラジカル、あるいはアニオンラジカルになる過程と連動して、周囲の分子の再配向が起こった場合 (溶液なら溶媒和された状態) は、トラップはさらに安定化し長寿命化する (図 4-2c)。本節では、TCT₄Q 結晶において、深いトラップが形成されやすいことを、中性種、カチオン種、アニオン種における電荷分布、および結合距離の変化の計算結果から検討する [4.5]。

結晶の長軸方向については、各分子に対して上面下面それぞれ平行な二分子ずつが部分的に重なり合っており、負に帯電した窒素原子と正に帯電した硫黄原子との間の距離が短く (3.575 Å) になっている (図4-3)。

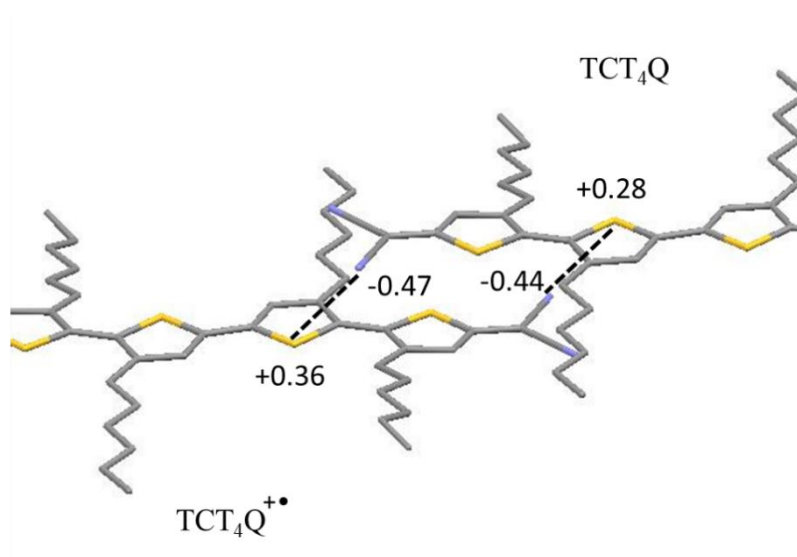


図 4-3 TCT₄Q の中性種とカチオン種が隣接している場合の模式図

この電子的相互作用は分子間の距離を縮め、チオフェン環の硫黄原子に隣接した炭素原子とジシアノメチレン基の炭素原子との間を、 3.325 \AA まで短くしている。相互作用の強さは、一分子の電子状態の変化が、隣接分子に強い影響を及ぼすことを示唆しており、電荷のトラップに伴って周囲の分子が再配向する可能性を支持するものである。関連論文でも報告されているが[4.6]、改めて分子軌道計算により、各原子の電荷密度を算出したところ、TCT₄Qの性質を反映して、チオフェン環の硫黄原子上の平均電荷量(ρ_S)は $+0.30$ 、ジシアノメチレンの窒素原子上では(ρ_N) -0.48 であることが分かった(図4-3)。先に述べた通り、TCT₄Qの中性結晶では負に帯電した窒素原子と正に帯電した硫黄原子との間の距離が短く (3.575 \AA) になっていることを、よく説明する計算結果である (図4-3)。

分子軌道計算によると、TCT₄Qカチオンラジカルの硫黄および窒素原子上の平均電子密度(ρ^+)は、それぞれ、 $\rho^+S = +0.37$ 、 $\rho^+N = -0.44$ であり、分子の極性は増大していることが分かる。すなわち、TCT₄Qとその第一酸化(還元)種との間の静電相互作用は十分に大きいことが確認できた。中央のTCT₄Q分子が正(または負)に帯電し、トラップされたキャリア(例えば、TCT₄Q^{•+})として存在しているときは、周囲の分子

の並進再配向が起きると、逆符号の電荷を持つ原子間の距離が小さくなり、トラップされたキャリアはより安定化すると予想される。

以上の考察から、 TCT_4Q の結晶を用いた FET 素子における電子輸送機構の特徴および、バイアスストレス効果の緩和過程としての、荷電キャリアが深くトラップされ易いことが明快になった。

文献

- [4.1] J. D. Wright, 江口太郎, 分子結晶 (1991), 化学同人, p. 168.
- [4.2] J. Yamashita, T. Kurosawa, J. Phys. Chem. Solids, 5, 34 (1958).
- [4.3] I. G. Austin, N. F. Mott, Adv Phys., 18, 41 (1969).
- [4.4] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4.5] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. Am. Chem. Soc., 124, 12380 (2002).
- [4.6] H-L. Cheng, W-Y. Chou, C-W. Kuo, Y-W. Wang, Y-S. Mai, F-C. Tang, S-W. Chu, Adv.

Funct. Mater, 18, 1 (2008).

第 5 章 トラップトキャリアの生成・消滅速度とキャリア輸送機構

5-1 背景

バイアスストレスによる I_{SD} の緩和は、通常、ペンタセン系 FET の報告[5.1]のように、OFET デバイスに V_G を連続的に印加して V_{th} のシフト (ΔV_{th}) を測定することで評価される。しかし、TCT4Q ベースのデバイスでは、有機層の柔軟性に由来する急速な緩和のために伝達特性が大きく変化する。両極性 FET における伝達特性の最小値は、自然に発生する p 型および n 型キャリアの存在により定義が難しい。実際、両極性分子である TCT4Q で作製した FET 素子は、ゲート電圧の印加（バイアスストレス）により、キャリアのトラッピングが容易に起こり、伝達特性は印加した電位（正・負ともに）で最小値を与えることは、すでに「バイアスストレスが FET 特性に与える効果」の項で述べた。この素子の V_{th} のシフトの測定のために、 V_G の速い掃引が可能な機器を用いると、p 型と n 型キャリアの移動度が小さいため、 I_{SD} の値が小さくなり、正確な計測は困難となる。したがって、バイアスストレスによる緩和のパラメータを得るためには、 ΔV_{th} を評価するよりもソース・ドレイン電流 I_{SD} の減衰速度を測定するほうが有効であると考えられる。

ここでは、このような機能変換に係わる以下の過程 (1) 半導体層でキャリアがトラップされ減少する過程、(2) トラップされたキャリアが V_G の除去により消失する過程について、電流値 (I_{SD}) の減少速度を測定し、キャリアのトラッピング、脱トラッピング速度として評価することで、ダイオード特性に関する分子論的機構の解明を目指す。

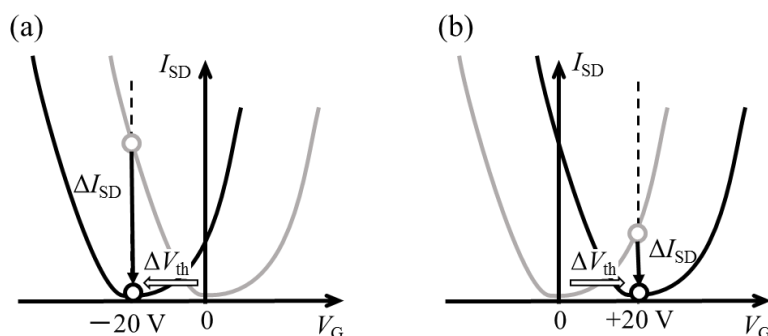


図 5-1 ゲート電圧印加による伝達特性曲線の変化:

(a) 負のゲート電圧を印加した場合、(b) 正のゲート電圧を印加した場合

FET素子内での、P型キャリアおよびN型キャリアの減衰を説明する両極性分子の伝達特性曲線の変化を模式的に示す（図5-1）。ゲート電位をマイナス側に振ると、有機薄膜がpドーピングされるため、ドーピング量に応じて I_{SD} 電流が立ち上がる。仮にゲート電圧を -20 V に固定すると、有機薄膜にバイアスストレスが掛かり、その緩和過程として電流 I_{SD} の値が減少する。これは放物線で表される伝達曲線が、 V_G 軸に沿ってシフトし、この電圧が伝達特性の曲線の極小となることに相当する。ゲート電位を $+20\text{ V}$ に固定したときも同様のことが起こる。

5-2 バイアスストレスが誘起するトラップトキャリアの生成過程

ホールのトラッピングにより電流値（ I_{SD} ）が減衰する過程を測定するため、常温でゲート電圧及びソース・ドレイン電圧を 0 V にし、そのままの状態ですべての測定温度まで冷却（ $273\text{--}120\text{ K}$ ）し、温度が安定したらゲート電圧 $V_G = -20\text{ V}$ 、ソース・ドレイン電圧（ $V_{SD} = 5\text{ V}$ ）を、掛けて I_{SD} の減衰を追跡した（図5-2）。

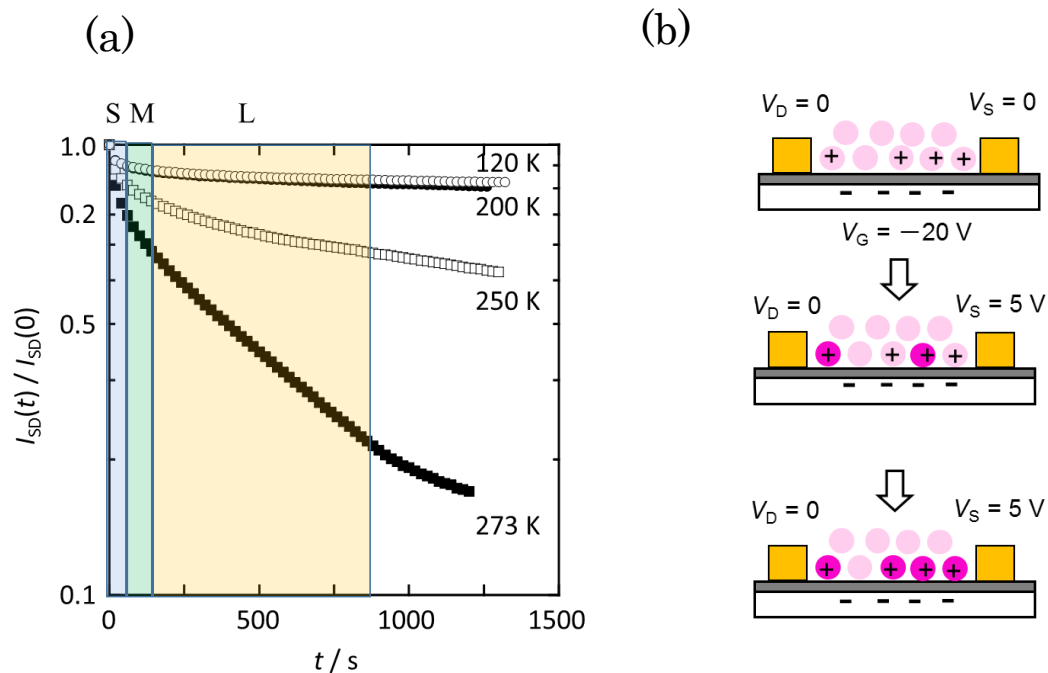


図5-2 p型キャリアの減衰傾向の異なる3領域(S、M、L)と減少に伴う電流減衰速度の温度依存性

a) 電流減少の測定結果とその温度依存性 縦軸は測定開始時点の電流値で規格化した

S: 温度依存性がほとんどなく、非常に速い減衰の見られる領域

M: 減衰が比較的速く、複雑な温度依存性を示す領域

L: 温度依存性が大きく、減衰がほぼ単一の指数関数で表される領域

b) 電流減少過程を表す概念図

$V_G = -20$ V印加でp型キャリアが導入、 I_{SD} が立ちあがる（上段）、p型キャリアの一部はトラップされる（濃灰色の丸で囲われた+印）（中段）、すべてのp型キャリアのトラップされた状態（下段）。

減衰速度は、100秒未満（Sドメイン）、100から300秒（Mドメイン）、および300から800秒（Lドメイン）（図5-2）の3つのドメインにデコンボリューションできる。我々は、以下の理由によりLドメインにおける減衰挙動に注目した。S領域の速やかな減少は、温度とは無関係であり、それらはおそらく、有機層と電極との界面にトラップされた電荷の再結合に由来する。したがって、この領域は、有機層中のキャリアトラップに関して本質的な過程でないと考えられる。また、Mドメインでの比較的速い減衰は、有機層にp型キャリアの注入に伴う非定常電流を反映していると考えられる。これに対し、L

ドメインの減衰曲線は最も温度依存性が大きく、キャリアトラップの機構に本質的に関与していると考えられる。n型のキャリアについても同様の測定を、ゲート電圧だけを $V_G = -20 \text{ V}$ から $V_G = +20 \text{ V}$ に変更して実施し、やはり同じような結果を得た。そこで、ここでは、単一緩和過程で解析できる測定開始から400 秒後以降を詳しい解析の対象とした。

5-3 キャリアトラッピングによる I_{SD} 減少速度とその温度依存性

前項においてトラップに本質的に係わると推定した領域 Lの減衰過程（p型で寿命 $\tau = 1.0 \times 10^4 \text{ s}$, 250 K）は、p型キャリアがTCT₄Qに捕捉され、TCT₄Qのカチオンラジカル（n型キャリアの場合はTCT₄Qのアニオンラジカル）として、構造緩和する過程と考えられる。Lドメインにおける寿命の温度依存性を表5-1に示す。

表 5-1 I_{SD} の減衰曲線より求められる p 型及び n 型キャリアの寿命 τ と減衰速度 k

T / K	p-carrier		n-carrier	
	τ / s	k / s^{-1}	τ / s	k / s^{-1}
100	3.3×10^6	3.0×10^{-7}	3.3×10^6	3.0×10^{-7}
120	7.1×10^5	1.4×10^{-6}		
150	1.3×10^6	7.7×10^{-7}	2.5×10^6	4.0×10^{-7}
170	1.5×10^6	6.7×10^{-7}	3.3×10^6	3.0×10^{-7}
180	9.1×10^5	1.1×10^{-6}	4.0×10^5	2.5×10^{-7}
190	5.9×10^5	1.7×10^{-6}	1.1×10^5	9.1×10^{-7}
195			5.5×10^5	1.8×10^{-6}
200	4.8×10^5	2.1×10^{-6}	9.1×10^4	1.1×10^{-5}
210	4.0×10^5	2.5×10^{-6}	1.2×10^4	8.3×10^{-5}
215			3.3×10^4	3.0×10^{-5}
220	1.7×10^4	5.9×10^{-5}	1.0×10^4	1.0×10^{-4}
230	1.2×10^4	8.3×10^{-5}	3.3×10^4	3.0×10^{-5}
240	1.6×10^4	6.3×10^{-5}		
250	1.0×10^4	1.0×10^{-4}		
273	1.8×10^3	5.6×10^{-4}	2.8×10^4	3.6×10^{-5}

以上の結果をもとに、電流減衰速度から得られたキャリア寿命のアレニウスプロットを（図5-3a）に示す。

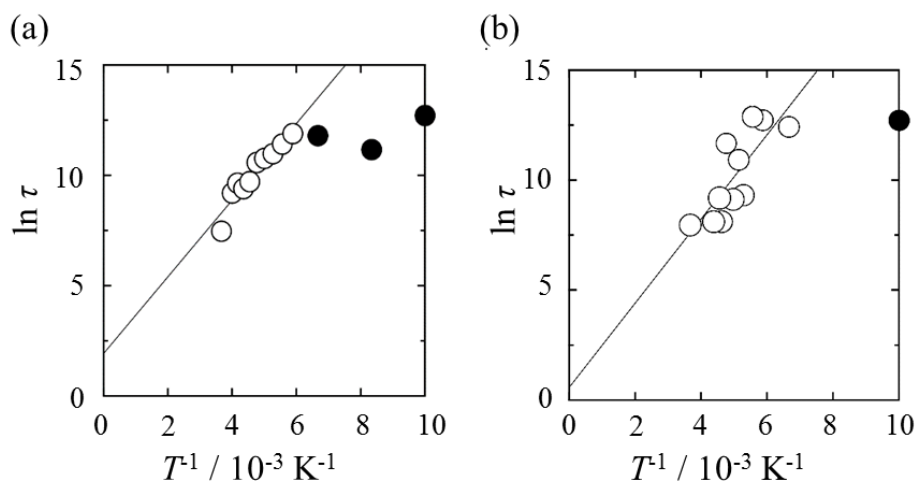


図5-3 電流減衰速度から得られたキャリア寿命のアレニウスプロット

(a) p型キャリアの寿命 (b) n型キャリアの寿命

170 K以下の温度では ($1/T < 6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)、温度の低下に伴い寿命は、直線的に増加しており、キャリアが緩い結晶格子によって閉じ込められ長寿命化していくことを示唆している。170から273 Kの温度範囲では、p型キャリアの活性化エネルギー $E_a(\text{trap})$ は114 meVと大きな値であった。170 Kよりも低い温度では、寿命のアレニウスプロットが直線から外れ、ほぼ一定の長い寿命を示した。硬い格子の中でアクセプター性のある分子が電子を捕捉してラジカルアニオンになる例で見られるように、温度依存性の殆どない領域はトンネリング機構によって説明される。キャリアトラップの古典的な機構からトンネリング機構への変換は、緩んだ結晶格子から硬い結晶格子への転換と連動していると考えられ、低い温度では、古典的な緩和プロセスは、結晶格子が固くなることにより見られなくなるが、トンネリングはその影響を受けないため、トンネリング機構が優勢になる。

一方、n型キャリアに関してはアレニウスプロットにより、トラップの活性化エネルギー $E_a(\text{trap})$ は141 meVと決定された (表5-1 右カラム、図5-3b)。そのプロットは、p型キャリアと同様に約180 Kで線形のプロットからのずれを示した。

以上に述べたp型キャリア、n型キャリアの寿命温度依存性の実験より、閾値シフトや I_{SD} の減少は、結晶内に注入されたキャリアが荷電分子種として構造緩和し、さらに周囲の分子がこの荷電種を安定化するように再配向することで、トラップトキャリアとして不動化する過程と考えられる。TCT₄Qで作製したFETでこの緩和が起こり易いことは、易動度が比較的低いこと、正・負電荷の捕捉でキノイド構造がベンゼノイド構造に変換し安定化するというTCT₄Qの電子構造の特徴を反映したものであろう。低温域のアレニウスプロットを見ると、150 K以下の温度領域ではプロットが、高温域の直線から大幅に外れる傾向が認められる。各温度における I_{SD} の減少曲線から半減期を求めたところ、高温域 ($T > 180$ K) では半減期 約60分 (215 K) であるのに対し、低温域 ($T < 150$ K) では半減期 約 5.6×10^3 分と、高温域と比較し著しく遅いことが分かった。この切り替わりは分子性結晶によく現れる、結晶構造の緩みが出る温度と関連していると考えられる。

たとえば、ナフタレン・テトラシアノベンゼン錯体の結晶では、ナフタレン分子の分子面中心を回転軸として起こる回転運動のモードの切り替わりは、固体内部でのナフタレンのプロトンの緩和時間の温度依存性の不連続点として260 K付近に現れる [5.2, 5.3, 5.4]。本測定の場合も、トラップトキャリアの周りの分子の動きは低温域で凍結されるので、トラップトキャリアの寿命は著しく長くなるのではないか。反応性の高いカチオンラジカルがそこまで長寿命化されるのは一見奇異に思えるが、固体内での分子の変形や併進運動に対する結晶の抑制効果は、著しく大きい場合がある。一例をあげると、高反応性中間体であるナイトレン（一価の窒素原子を持つ反応中間体）は、溶液中での寿命は、ナノ秒のオーダーだが、前駆体のアジドの結晶内では、室温で半減期は10日にも及ぶ[5.5, 5.6]。深いトラップに落ち込んだトラップの寿命が時間単位になる可能性は十分にあると考えられる。

5-4 トラップトキャリアの脱トラッピング

1) フローティングゲートにより誘起される導電キャリアの流入

一般的に、 V_G を除去すると、キャリアは半導体層への注入が停止し、電流は検出できなくなる。しかし、キャリアがトラップされた後に（図2 Stages 3、4）、大きな電流が見られることが分かった。この現象は、深くトラップされたキャリアが、 V_G を除去した後も持続するフローティングゲートを形成したことを意味している。ここで、トラップトキャリアの安定性について考察する。両極性TCT₄Qに由来するトラップトキャリアは、第一酸化（または還元）種（TCT₄Q⁺またはTCT₄Q⁻）として存在するが、この荷電種は、イオンが溶液中で溶媒和によって安定化されるのと同様に、周囲の中性分子によって安定化されていると考えられる。

このトラップトキャリアは、150 K以下の低温領域では V_G を開放しても直ちには消失せず、フローティングゲートとして働くことで、電極より逆電荷をキャリアとして引きこんでソース・ドレイン電流 I_{SD} を生じさせることを第3章で述べた。ここでは、低温域（200 - 100 K）でのトラップトキャリア消失に伴う電流 I_{SD} の減衰過程について実験を行い、考察を加える。

2) ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリア電流の減衰とその温度依存性

トラップトキャリアから生成したフローティングゲートは、電極から逆の電荷をもつキャリアを誘導し、ソース・ドレイン電流 I_{SD} を生じさせる。このソース・ドレイン電流 I_{SD} がゲート電圧除去に伴い減衰する過程について解析するため、次のような測定を行った。常温でゲート電圧（ $V_G = -20$ V）を印加し、ソース・ドレイン電圧は0 Vにして30分静置することで p型のキャリアを十分にトラップする。ゲート電圧はそのままにして、測定温度まで冷却（273-120 K）し、温度が安定したらソース・ドレイン電圧（ $V_{SD} = 5$ V）を掛けて I_{SD} の減衰を追跡した。結果の片対数プロットを行ったところ、フローティングゲートによって誘導される多指数関数的な緩和過程により、 V_G を印加したときに得られ

た緩和曲線よりもいくらか急なカーブを描いた（図5-4）。600秒後の I_{SD} の減衰は、3-3節で説明したようなトラッピング過程でみられる減衰と同じように、単一成分のプロセスを示唆する直線として近似することができる。なお、600 sec以降については、ほぼ単一の対数関数で表される。そのデータを指数関数でフィッティングして半減期(τ)を求めた。各温度での寿命については表5-2に示す。

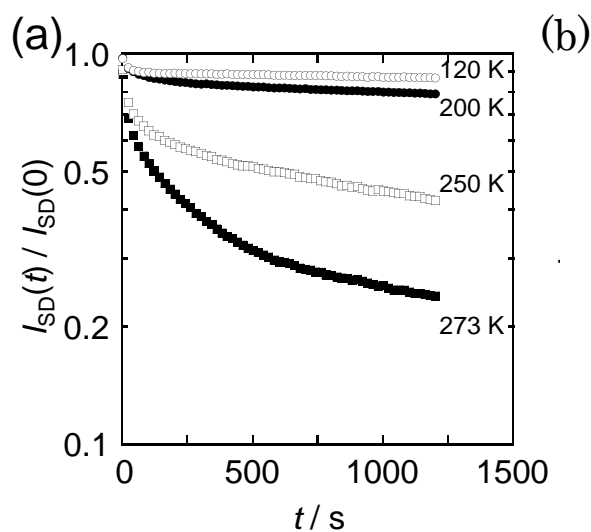


図5-4 正電荷のフローティングゲートに誘起されたn型キャリアの減少に伴う電流減衰速度の温度依存性

a) 電流減少の測定結果とその温度依存性 縦軸は測定開始時点の電流値で規格化した。

b) 電流減少過程を表す概念図

$V_G = -20$ V 印加で導入されたp型キャリアはトラップされフローティングゲートとなる（濃灰色の丸で囲われた+印）（最上段）。p型フローティングゲートで導入されたn型キャリアにより I_{SD} が立ちあがる（上段）、n型キャリアの一部はp型フローティングゲートと再結合し消失する（下段）、すべてのp型フローティングゲートはn型キャリアとの再結合で消失し、FETは初期状態に戻る（最下段）。

表 5-2 フローティングゲートに誘起された n 型及び p 型キャリアの寿命 と減衰速度 k

T / K	n-carrier		p-carrier	
	τ / s	k / s^{-1}	τ / s	k / s^{-1}
100	8.9×10^4	1.2×10^{-5}	1.0×10^5	1.0×10^{-5}
120	7.1×10^4	1.4×10^{-5}		
150	5.3×10^4	1.9×10^{-5}	2.5×10^5	4.0×10^{-5}

160			3.3×10^4	3.0×10^{-5}
170			1.7×10^4	5.9×10^{-5}
180	1.1×10^4	9.1×10^{-5}	1.3×10^4	7.7×10^{-5}
190	3.1×10^4	3.2×10^{-5}	5.0×10^3	2.0×10^{-4}
195			9.1×10^3	1.1×10^{-4}
200	3.0×10^4	3.3×10^{-5}	8.3×10^3	1.2×10^{-4}
205			3.3×10^3	3.0×10^{-4}
210	2.0×10^4	5.0×10^{-5}	1.7×10^3	5.9×10^{-4}
215			9.1×10^3	1.1×10^{-4}
220	1.4×10^4	7.1×10^{-5}	3.3×10^3	3.0×10^{-4}
225			2.3×10^3	4.4×10^{-4}
230	1.1×10^4	9.1×10^{-5}	2.0×10^3	5.0×10^{-4}
240	1.1×10^4	9.1×10^{-5}		
250	6.7×10^3	1.5×10^{-4}		
273	1.8×10^3	2.2×10^{-4}	3.0×10^3	3.6×10^{-4}

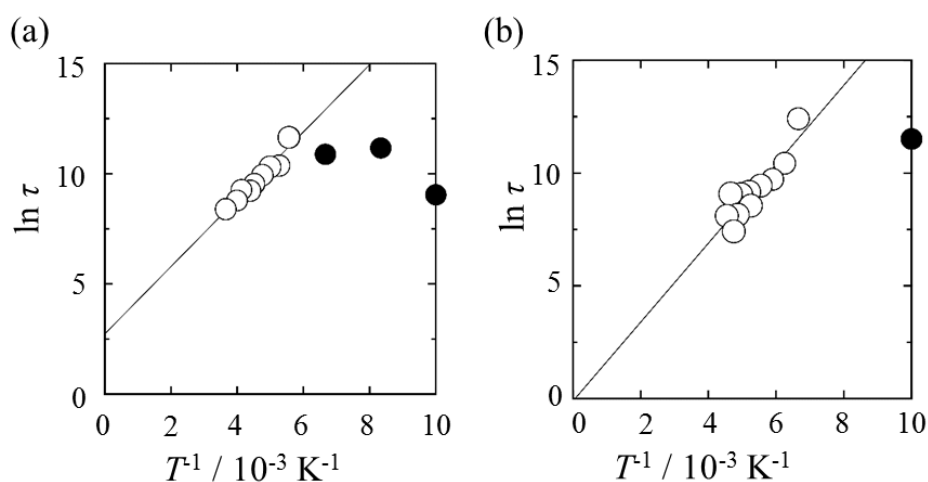


図 5-5 電流減衰速度から得られたフローティングゲート誘起キャリア寿命のアレニウスプロット

a) n 型キャリア（正電荷のフローティングゲート誘起）の寿命の温度依存性

b) p 型キャリア（負電荷のフローティングゲート誘起）の寿命の温度依存性

p型フローティングゲートによって誘起されるn型キャリアの寿命の温度依存性から、主要な減衰過程の E_a (recomb)は99 meVと見積もられた（図5-5a）。この値は、ゲート電圧の下でのn-キャリアのトラッピング過程の E_a (trap)（141 meV）よりも実質的に小さい。170 K付近においてn型キャリアの寿命のアレニウスプロットが直線から外れることは、低温においてはトンネリング過程が優勢になっていることを示唆する。これはp型に関

しても同様であった。なお、**n**型のフローティングゲート存在下での**p**型キャリアの主要な減衰過程の E_a (recomb)は74 meVであった（図5-5b）。なお、ここまでに求めた各過程における寿命及び活性化エネルギーは表5-3に改めて記す。

表5-3 キャリアおよびトラップとキャリアの寿命と消失の活性化エネルギー

	ホール	電子
キャリアの消滅	$\tau_{1/2} \sim 1.3 \text{ h (273 K)}$ $E_a = 114 \text{ meV}$	$\tau_{1/2} \sim 0.8 \text{ h (273 K)}$ $E_a = 141 \text{ meV}$
トラップトキャリアの消滅	$\tau_{1/2} \sim 0.5 \text{ h (273 K)}$ $E_a = 99 \text{ meV}$	$\tau_{1/2} \sim 0.8 \text{ h (273 K)}$ $E_a = 76 \text{ meV}$

5-5 緩和の機構

ゲート開放後に見られるソース・ドレイン電流 I_{SD} 減衰を引き起こすトラップトキャリアの脱トラッピング機構について考察したい。“トラップされた **p**型キャリア” (対イオンをもたないカチオンラジカル)からなる**p**型フローティングゲートは、最終的には、ソースまたはドレイン電極から逆電荷をもつ **n**型キャリアをちょうど電荷を補完する量だけ呼び込み、電気的中性を満足させる。伝達特性曲線の $V = 0$ では I_{SD} が有意な値をもつ。この電流がいくつかの機構により緩和し0となるに伴い、伝達曲線の極小は $V_G = -20$ から0へとシフトする。**n**型キャリア由来の I_{SD} の減衰には2つの機構がある。ひとつは、深く閉じ込められた**p**型キャリアに、電子（**n**型キャリア）が直接再結合し、その後で周囲分子の再配向が進行するものであり、この過程が進行した場合、 $E_a(\text{recomb})$ は小さくなると考えられる。したがって、今回の場合には当たらない。もうひとつのメカニズムは、深くトラップされた**p**型キャリアと**n**型キャリアとの再結合と、周囲の分子の再配向が同時に進行するものである。この場合は、周囲の分子の再配向が必要なため、 $E_a(\text{recomb})$ は大きくなると予想される。

この再結合を、さらに精査するには、**p**型キャリアが有機半導体層においてトラップさ

れている深さの分布を、考慮する必要がある。 I_{SD} の速い減衰は、絶縁層（ SiO_2 ）と有機層の界面のp型欠陥により、n型キャリアがトラップされることに起因すると考えられる。一方、遅い減衰については、有機層内部に存在するp型フローティングゲートと、n型キャリアとの再結合に起因すると推測される（図5-6）。

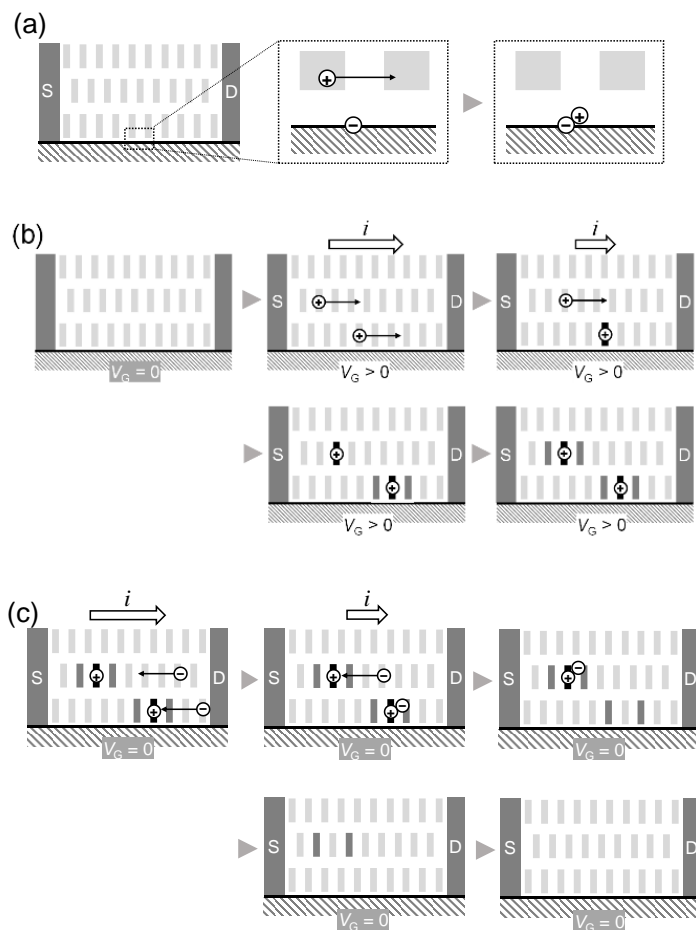


図 5-6 ゲート電圧印加時、またはフローティングゲート存在時における、基板付近の数層での荷電キャリアの振る舞いについての概念図：

(a) 基板表面において、負電荷を持つ欠陥に p 型キャリアが捕獲されることによる I_{SD} の速い減少。(b) 基板に近い数層において導電キャリアがトラップされることによる遅い減少。(c) n 型キャリアと、フローティングゲートを形成していた深くトラップされた p 型キャリアの再結合。

5-6 ソース・ドレイン電流の減衰過程に及ぼす電圧印加の効果

フローティングゲートにより注入された易動キャリアがもたらす I_{SD} 減少の原因、言い換えれば、トラップトキャリアの脱トラップ過程の機構を考えるうえで、 V_{SD} のトラップ・デトラップへの影響について調べることにした。デトラップ過程の測定中に V_{SD} を開放し一時測定を中断したことがあった。数分後に再開するにあたり、 V_{SD} を再印加し I_{SD} を測定したところ、意外なことに数分の経過にもかかわらず I_{SD} の減少が著しく小さかった。このことは、デトラップ過程の I_{SD} 減少には V_{SD} 印加の影響があることを示している。そこで脱トラッピングの測定中に、一旦測定を中断し、トラップトキャリアの濃度を増加する操作(室温でゲート電位を印加し、キャリアをトラップさせた後、低温でゲートを開放する実験)を行った。

1) ソース・ドレイン電流の減衰過程に及ぼす間歇的電圧印加の効果

TCT4Q で作製した FET 素子に、常温 (約 300 K) でゲート電圧のみを 30 分間印加し ($V_D = 0$, $V_G = -20$ V, $V_S = 0$ V)、十分に P 型キャリアをトラップさせた後、250 K でゲート電圧を 0 V にし、その後にソース・ドレイン電圧 [$V_{SD} = 5$ V ($V_D = 0$ として)] を印加することで、ソース・ドレイン電流 I_{SD} の時間変化を測定した。通常は、ソース・ドレイン電圧を印加したまま、電流の測定を行なっているが、ソース・ドレイン電圧の I_{SD} の減衰に及ぼす効果を検討するために、「1 分間の測定の後に 4 分間の休止時間 ($V_{SD} = 0$ V, $V_G = 0$ V) を置く」を 1 サイクルとみなし、これを 4 サイクル繰り返した測定を行った。その結果、 I_{SD} を測定中 (V_{SD} を印加) には電流の減衰が見られるのに対して、休止時間中には電流減衰がほとんど起こらないことを見出した(図 5-7)。

この測定における電流値は、電荷の輸送を担うキャリア濃度に比例するため、キャリアの流入を誘起しているトラップトキャリア (フローティングゲート) の蓄積電荷量の減少を反映していると考えられる。 V_{SD} 印加時には、 V_{SD} 印加休止時と比較して、電流値のより速い減少がみられることは、トラップトキャリア (フローティングゲート) の蓄積電荷量の減少が、 V_{SD} 印加で促進されたことを意味している。逆にいえば、高温度域

であっても、電圧印加を停止している間は、デバイス内に生成しているトラップトキャリアの減少が著しく抑制されることを強く示唆している。

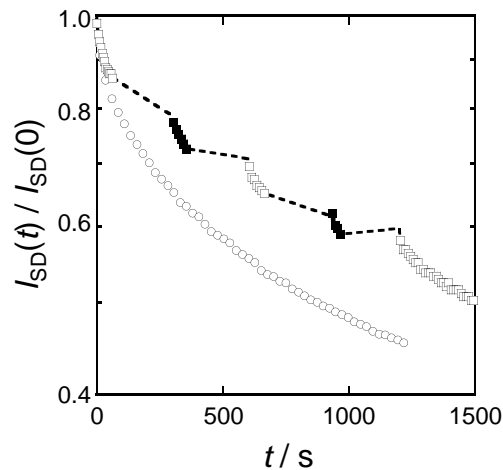


図 5-7 ソース・ドレイン間電圧を、印加し続けた場合(a)と間歇的に印加した場合(b)におけるソース・ドレイン間電流の減衰挙動の時間依存性

縦軸は測定開始の値 I_0 で規格化している。▽は間歇測定において電圧を落としたタイミングを、▼は電圧を再印加したタイミングをそれぞれ示す。但し、このとき多数キャリアは電子である。

この挙動を理解するために、得られた測定結果から、電圧印加時、非印加時における減衰挙動をそれぞれ別個に求めるような解析を行った。

2) ソース・ドレイン電圧の間歇的印加が、 I_{SD} の緩和過程に及ぼす効果の解析

以下に行う解析法の妥当性について、まず簡単に説明する。ソース・ドレイン電流 I_{SD} の減衰寿命 τ は、半減期 $t_{1/2}$ より $\tau = 0.693 t_{1/2}$ という式から求めることができる。もしホールの減衰が一次反応的に進行するならば、実験初期のホール数 N_0 、ある任意時間 t におけるホール量 N 、およびその半減期 $t_{1/2}$ との間には、以下の関係がある。

$$N = N_0 (1/2)^{t/t_{1/2}}$$

したがって、

$$\begin{aligned}\log N &= \log N_0 (1/2)^{t/t_{1/2}} \\ &= \log N_0 - \frac{\log 2}{t_{1/2}} t\end{aligned}$$

以上の考察より、間歇的電圧印加測定において、電圧印加時、および、非印加時の減衰挙動が互いに独立していれば、まず、別の時定数をもつ領域の計測値を除外し、次いでそれぞれの断続的な直線挙動を繋ぐ操作を行えば、二つの独立した一次関数が得られることになる（図 5-8）。

なおこの仮定は、特定の温度において、熱による効果だけで起こる「電圧を印加しない」ときの減衰に関しては、厳密に成り立つ。一方、電圧を印加した際の減衰には、電圧の効果による減衰の成分に加えて、（電圧に寄らない）熱による減衰の成分を足し合わせになっており、厳密には先の仮定が成立しない。しかし、電圧による減衰は、電荷が熱励起されることによる減衰と比較して十分に速いため、電圧印加時に起こる減衰は、電圧の影響のみによるものと近似できるとした。（註：後に示すように、解析の結果電圧の影響による減衰は、熱による影響よりも一桁程度速いため、この近似は妥当である。）このことを踏まえて、以下の解析を行った。

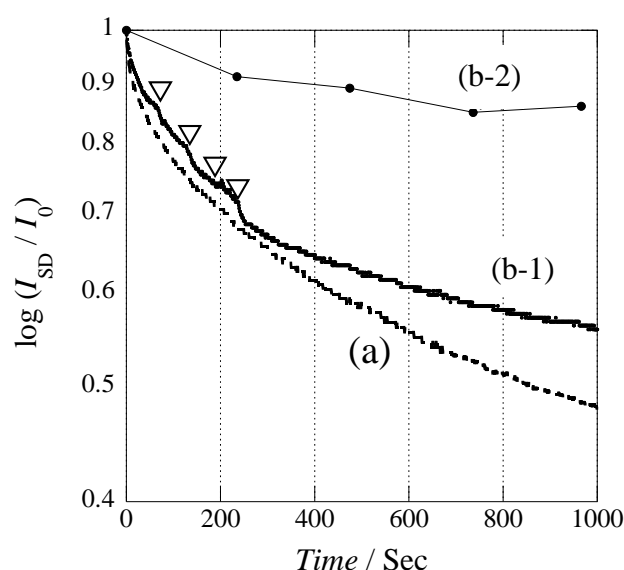


図 5-8 (a)ソース・ドレイン間電圧を連続印加した場合の減衰挙動。(b-1)間歇測定のうち、ソース・ドレイン間電圧をかけている間の成分を抜き出し連結したプロット。▽は連結点を表す。(b-2) 同ソース・ドレイン間電圧をかけていない間の成分を抜き出し連結したプロット。

測定結果を $t=0$ の点で観測される電流値で規格化し、そのセミログプロットを得た。ここから、電圧印加時、非印加時の直線を切り出し、それらを連結したものを図 5-10 に示した。電圧を印加しない場合の挙動の測定点数はそれほど多くないものの、ほぼ直線で表される。それに対し、電圧を印加した場合の変化は非直線的であり、いくつかの緩和過程が共存していることを示唆する。この内、初期の 30 秒に見られる減衰は、傾きが温度によらず、どのような観測においても計測されるものであり、有機薄膜内に生成したトラップトキャリアとは無関係の緩和過程と見られる。それ以降の減衰は、系内に存在するトラップトキャリアの挙動に基づく複数の成分からなると考えられ、それらは、数百秒付近を境に二段階の減衰挙動に大別できることがわかる。このうち、今回の間歇的電圧印加を行った時間範囲は、前半の部分に含まれる。したがって、この部位の寿命を求めるデータとしては 30 秒から 300 秒にかけての値を利用した。

データが、最小自乗法から得られる挙動の周辺に、正規分布的に分散していると仮定し、

ここから最小自乗法の傾きに関する 2σ の誤差を見積もった。この結果に基づき得られた、それぞれの寿命を表 5-4 に示した。

表 5-4 連続および間歇測定における減衰挙動の寿命

Measurement	Life Time, $\tau / 10^3 \text{ sec}$
中断無し	
前半(30-300 Sec)	1.01 ± 0.02
間歇計測	
電圧印加中	0.93 ± 0.02
電圧印加なし	7.7 ± 2.6

以上の結果から、ゲート電位の印加した場合、途中の中断の有無によらず、ほぼ同じような寿命を持つことが言える。また、電圧を印加しないときの寿命は、電圧を印加した場合と比較して一桁ほど長いことがわかった。

3) 間歇的ソース・ドレイン電流印加の持つ意味

間歇的電圧印加によるトラップトキャリアの脱トラッピングに伴う I_{SD} の緩和過程には、 V_{SD} を印加しつつ測定した場合と、 V_{SD} を印加せずに待機した場合（この時の電流変化は前後の測定点を仮想的に直線でつないで求めた）に相当する 2 つの時定数から成り立っていることがわかった。両者を分離して寿命を求めたところ、間歇的に電場印加した場合の I_{SD} は、連続印加の場合の約 8 倍になる。このことは、 V_{SD} の印加は I_{SD} の減衰を速める効果があることを意味している。その機構について考察する。

傾斜のある正の電圧 $V_{SD} = 5 \text{ V}$ の印加は、電圧の水平方向と垂直方向の成分に分解される。トラップされたキャリアを脱トラップさせるには、 V_{SD} の垂直成分が有効と思われるが、慎重に検討したところ、この電圧印加はむしろフローティングゲートに対し負の電圧として作用することがわかった。そこで、 V_{SD} の水平成分が陽極方向に作用しキャ

リアを押し流すことで、再結合させる頻度を高めているとの解釈を得た（図5-8）。すなわち、活性化エネルギーに作用するというよりも、フローティングゲートと易動キャリアの接触頻度が増加するために、反応速度が上がったためと考えられる。

結論として、間歇的に V_{SD} を印加することで、フローティングゲートの実質的使用時間を引き伸ばすことができたといえる。このような効果は、素子の使用に新しい可能性をもたらすものである。

実験項

(1) ゲート電圧を印加した状態における電流値の減少測定

ソース・ドレイン間およびゲートドレイン間を短絡した状態で素子を測定温度まで5 K/minの速度で冷却し、温度が安定した後、ゲート電圧 +20 V(キャリア電子の減少について測定したい場合)または -20 V(キャリアホールについて測定の場合)を印加するとともにソース・ドレイン電圧5 Vを印加して電流測定を開始した。ゲート電圧としてKeithley 2400型直流電源を用い、ソース・ドレイン電圧の印加及び電流測定にはKeithley 6487型ピコアンメータを用いた。他の温度での測定に切り替える際は、測定終了後にソース・ドレイン間およびゲートドレイン間を短絡し、5 K/minの速度で300 Kまで昇温し、20分間静置した後、次の測定温度まで冷却し、温度が安定したところで次の測定を行った。

(2) 常温でゲート電圧を印加したFET素子のゲート電圧除去時における電流値の減少測定

ソース・ドレイン電極間を短絡し、ゲート電圧 +20 V（電子をトラップさせることを企図した場合）または -20 V（ホールをトラップさせる場合）を印加して20分静置し、ゲートドレイン電極間を短絡するとともにソース・ドレイン電圧5 Vを印加して電流測

定を行った。測定については前項（実験項10）と同様の測定系で行った。異なる温度の測定に切り替える際は、測定終了後にソース・ドレイン電極間を短絡し、ゲート電圧 +20 Vまたは -20 Vを印加しなおして5 K / minの速度で300 Kまで昇温し、20分間静置した後、次の測定温度まで冷却し、温度が安定したところで次の測定を行った。

（3）間歇的な電流値減少測定（ゲート印加時の測定）

ゲート電圧印加時についての測定の方法は、測定開始までは実験項5-1に準じる。250 Kにおいて、 $V_G = 20$ V（電子）または-20 V（ホール）、 $V_{SD} = 5$ Vと設定して電流測定を開始し、1 分間経過した後、ソース・ドレイン電圧を0 Vにして短絡させ、ゲート電圧は印加したままで4分間静置した。静置中は電流測定を行わないものとした。4分経過後、再び5 Vの V_{SD} を印加して電流測定を再開し、1分間測定した後、また V_{SD} を0 Vにして測定を中断し4分間静置、というサイクルを4回繰り返し、4回の休止を挟んだ5回の測定を行った。

（4）間歇的な電流値減少測定（常温でゲート印加の後、ゲート除去時の測定）

測定方法は測定開始までは実験項5-2に準じる。250 Kにおいて、 $V_G = 0$ V、 $V_{SD} = 5$ Vと設定して電流測定を開始し、1分間経過した後、ソース・ドレイン電圧を0 Vにして短絡させ、4分間静置した。静置中は電流測定を行わないものとした。4分経過後、再び5 Vの V_{SD} を印加して電流測定を再開し、1分間測定した後、また V_{SD} を0 Vにして測定を中断し4分間静置、というサイクルを4回繰り返し、4回の休止を挟んだ5回の測定を行った。

文献

[5.1] D. Kawakami, Y. Yasutake, H. Nishizawa, Y. Majima, Jpn. J. Appl. Phys., 45, L1127 (2006).

- [5.2] C. A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, CFC Press, Chapter 2, 60-61 (1983).
- [5.3] C. A. Fyfe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 70, 1642 (1974).
- [5.4] J. Harada, M. Ohtani, Y. Takahashi, T. Inabe, *Molecular Motion, Dielectric response, and phase transition of charge-transfer crystals*, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 4477 (2015).
- [5.5] L. Mahé, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7904 (1992).
- [5.6] A. Sasaki, L. Mahé, A. Izuoka, T. Sugawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 1259 (1998).
- [5.7] D. D. Eley, D. I. Spivey, *Trans. Faraday, Soc.*, 56, 1432 (1960).
- [5.8] J. R. Miller, *Science*, 189, 221 (1975).

第 6 章 両極性 FET から整流素子への変換

6-1 背景

第 3 章で述べたように、TCT₄Q を用いた FET は、柔らかい素子である。電極から注入されたキャリアは、TCT₄Q の薄膜（扁平な微結晶）中でトラップされやすく、ソース・ドレイン電流 (I_{SD}) は室温では秒単位で消滅する。しかし低温 (e. g. 100 K) でゲート電圧を開放すると、有機薄膜と絶縁層との界面で凍結されたトラップトキャリアの寿命は十分長くなり、電荷は脱ドープすることなくその場に留まるので、フローティング・ゲート（電氣的な接続のないゲート）になりうる。本章では、TCT₄Q を用いた FET 素子のこのような特質を生かし、まず EFT 素子を作製し、それに傾斜をもたせたゲート電圧を印加すると、空間分布に特徴をもつ正負のキャリアを注入することが出来る。それらをトラップさせた後に、低温でゲートを開放することで、有機半導体層に p 型領域と n 型領域が接触した、不揮発性の pn 接合が形成されるので、FET 素子をダイオードに変換できる可能性がある（図 6-1）。

本系におけるダイオードの構築について説明する前に、導電性のある無機物でつくられるダイオードを例に、pn 接合について簡単に述べておく。シリコンから作られる接合型ダイオードでは、異原子の添加によって p ドープされたシリコンと n ドープされたシリコンが接触しており、この部分が pn 接合となり、整流子としての機能を担う。熱平衡状態において、接合部近傍では p 領域、n 領域のキャリアが再結合して、空乏領域と呼ばれる領域が出来ている。順方向に電圧が掛けられた場合、つまり n 領域から p 領域に向けて電子を押し出す場合には、電荷が空乏領域に入り、反対極から来た逆電荷と再結合する、という過程が繰り返されるので、pn 接合を通して電流は流れ続ける。逆方向の電圧をかけた場合には、ホール・電子ともに両端の電極の方へ引きつけられ、

空乏領域は増大することになり、ほとんどの電子はここを越えることができなくなる。

このため、逆バイアスでは電流は、殆ど流れない。

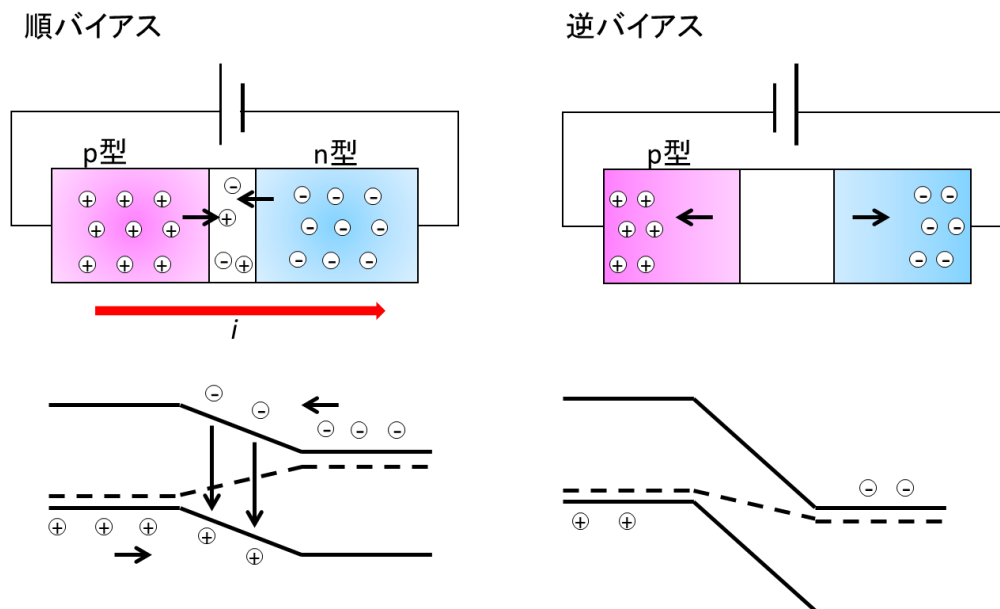


図 6-1 一般的な接合型ダイオードが示す整流性

上段：順バイアス及び逆バイアス印加時におけるキャリアの挙動の概念図

下段：エネルギーバンド上でのキャリアの挙動の概略図

有機 FET の構造を用いてこのような pn 接合を実現した例として、第 1 章でも例示した Iwasa らの例が挙げられる[6.1]。しかし、これは揮発性の pn 接合を形成させることで正負キャリアの再結合を継続的行わせ、有機発光ダイオードとしての機能発現を目指したものであり、電圧を除去したり、逆向きに印加することで、整流子として動作させるを試みると、pn 接合そのものが消滅してしまう。本章では、両極性分子 **TCT4Q** を用いることで、フローティングゲート形成を介した不揮発的な pn 接合を形成し、整流機能をもつ分子ダイオードを構築する道筋について論ずる。

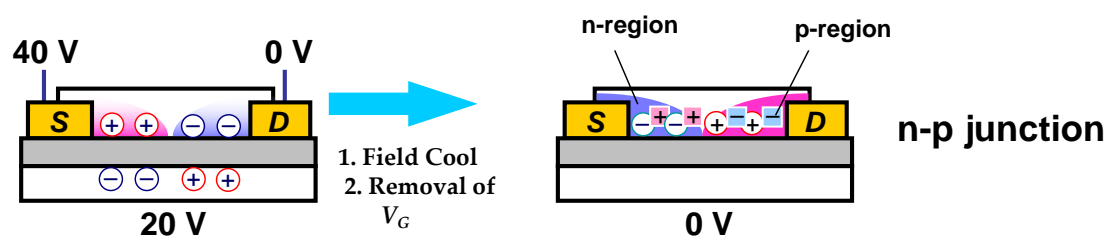


図 6-1 TCT₄Q を用いた OFET のダイオードへの変換

6-2 ソース、ドレイン、ゲート三極の電位操作による pn(np) 接合の作成

ここまでの実験の結果を踏まえると、半導体層のなかに同時に正負のキャリアを打ち込むことができれば、閾値がシフトすることを利用して、ダイオードを作成できることが期待される (図 6-2)。

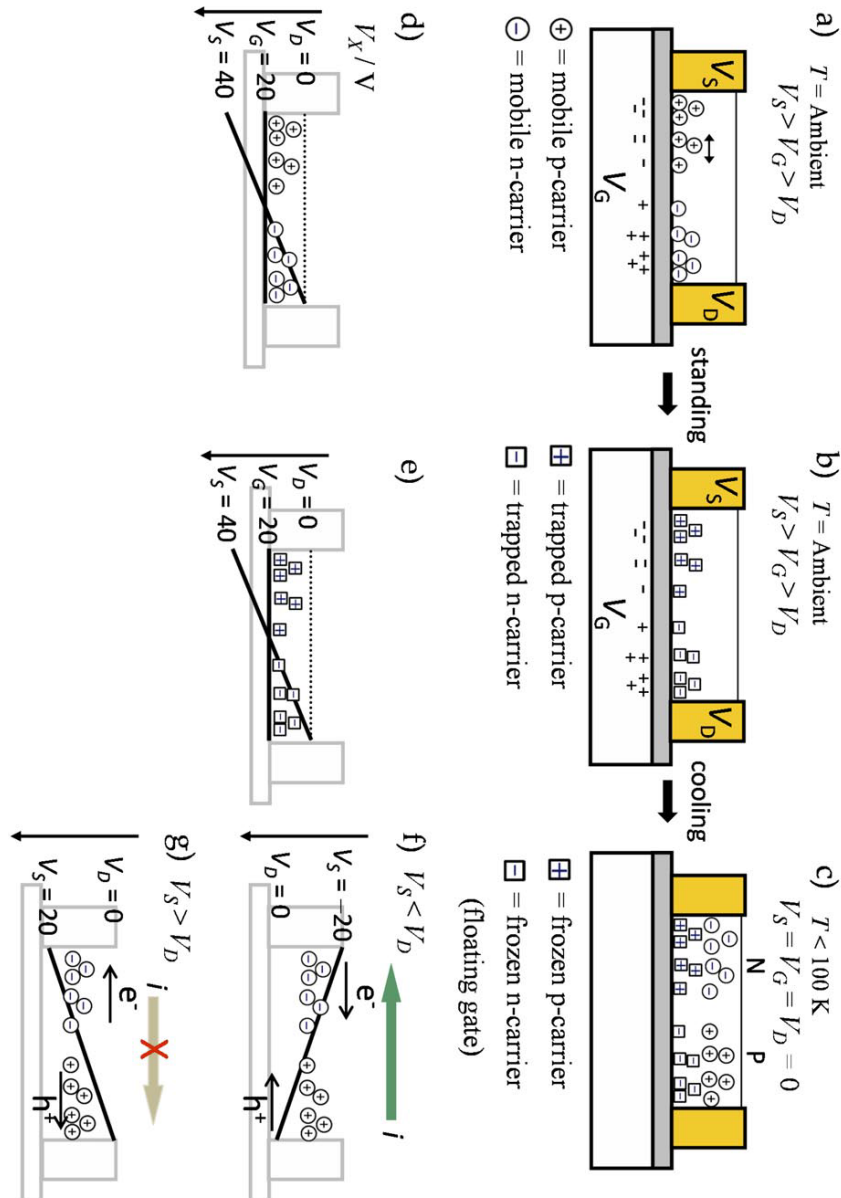


図 6-2 半導体層に正負のキャリアを同時に注入し、OFET をダイオードへと変換するためのダイアグラム:

(a) 室温において勾配のある電場 ($V_S > V_G > V_D$) を印加した際の、正負のキャリア (○ 枠で表記) の導入過程。(b) キャリアからトラップ (□ 枠で表記) への変化。(c) 冷却後ゲートを取り除いた際の様子。電気的中和を保つため、トラップと逆向きのキャリアが導入され、中央付近に np 接合が形成され、ダイオード特性が実現される。(d) (a) の場合の電場勾配と試料内のキャリアが形成する電場勾配。(e) (b) の場合の電場勾配と試料内のトラップが形成する電場勾配。(f) (c) の状態に $V_S < V_D$ となるように、 V_{SD} を印加した場合の挙動 (順方向)。(g) (c) の状態に $V_S > V_D$ となるように、 V_{SD} を印加した場合の挙動 (逆方向)。

半導体層に正負のキャリアを同時に注入するためには、ゲート電圧及びソース・ドレイン電圧を調整し、ソース、ドレイン、ゲートの三極の電位が、例えば（40 V、0 V、20 V）となるように設定すればよい（図 6-2 a, d）。このとき、半導体層全体にわたって -20 V から +20 V のゲート電圧の勾配ができ、場所によって実効的なゲート電圧に差が生じる。即ち、ソース電極の近くにある両極性分子（TCT₄Q）はゲート極よりも電位が高くなるため、負のゲート電圧を加えられた状態になり、ホールが注入される。一方、ドレイン電極付近では正のゲート電圧を感じることで電子が注入される。このように注入されたキャリアが室温でトラップされ（図 6-2 b, e）、180 K 以下の低温にすることで固定化される（図 6-2 c）。かけていたソース・ドレイン電圧、ゲート電圧を 0 V にすると、「トラップトキャリア」がフローティングゲートとして働き、その電場によって、逆符号のキャリアが電極から呼び込まれる。このようにして、FET 素子の中に np 接合（図 6-2 c）が形成される。このような状態では、順方向には電流は流れるが、逆方向には電流が流れない（図 6-2 f, g）。したがって、これを確認することでダイオード状態が実現されたと言える。

6-3 作製したダイオードの整流特性とその周波数依存性

上記の方法に従い、 $V_S = -20$ V、 $V_D = 0$ V、 $V_G = -10$ V の電位を設定してダイオードに変換した素子のソース・ドレイン電極間に交代電場（三角波、中心電圧 0 V、 $V_{p-p} = 20$ V、 $f = 50$ mHz）を入力したところ、負電圧がかかった時のみ電流が観測されるような整流性を示した（図 6-3 a）。

また、この整流性を示した試料に対し、今度は逆に $V_S = 20$ V、 $V_D = 0$ V、 $V_G = 10$ V となるように電圧を印加して再び 300 K まで温度を上げ、先程と同様の手順で 100 K まで冷却し、交代電場を入力した。この時はソース・ドレイン電圧に対して正の方向の電場がかかった時のみ電流が観測されることが分かった（図 6-3 b）。これは、常温で印加

していた電圧を逆にすることにより、逆方向の pn 接合が形成されたということであり、分子ダイオードを作りこんだ後で整流性を消したり書き換えたりすることができたということになる（後天性の発現）。

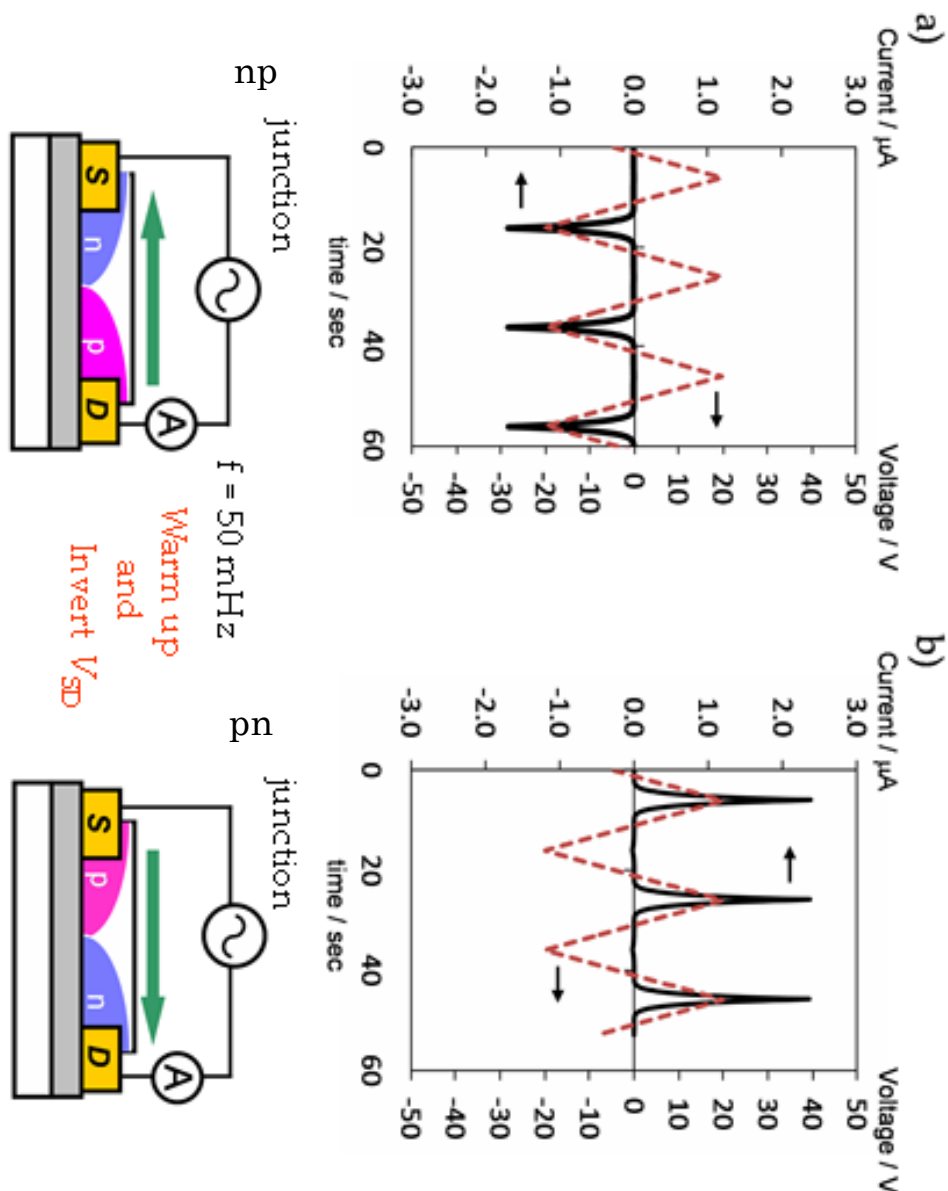


図 6-3 ダイオード化した OFET に三角波を導入した際の 100 K における整流特性：

a) pn 接合を形成した場合、b) pn 接合を形成した場合

また、電場の波形、中心電場、振幅はそのままに、周波数を 10 mHz から 1 Hz まで変化させ、整流性の追従性能を検討したところ、0.5 Hz までは整流性を維持することが確認できた（図 6-4）。1 Hz まで交代電場の周波数を上げた場合には、順バイアス方向でも大きな電流が流れなくなっており、整流特性は減少した。なお、測定温度を上げた場合、少なくとも 150 K までは整流性が維持されることを確認している。

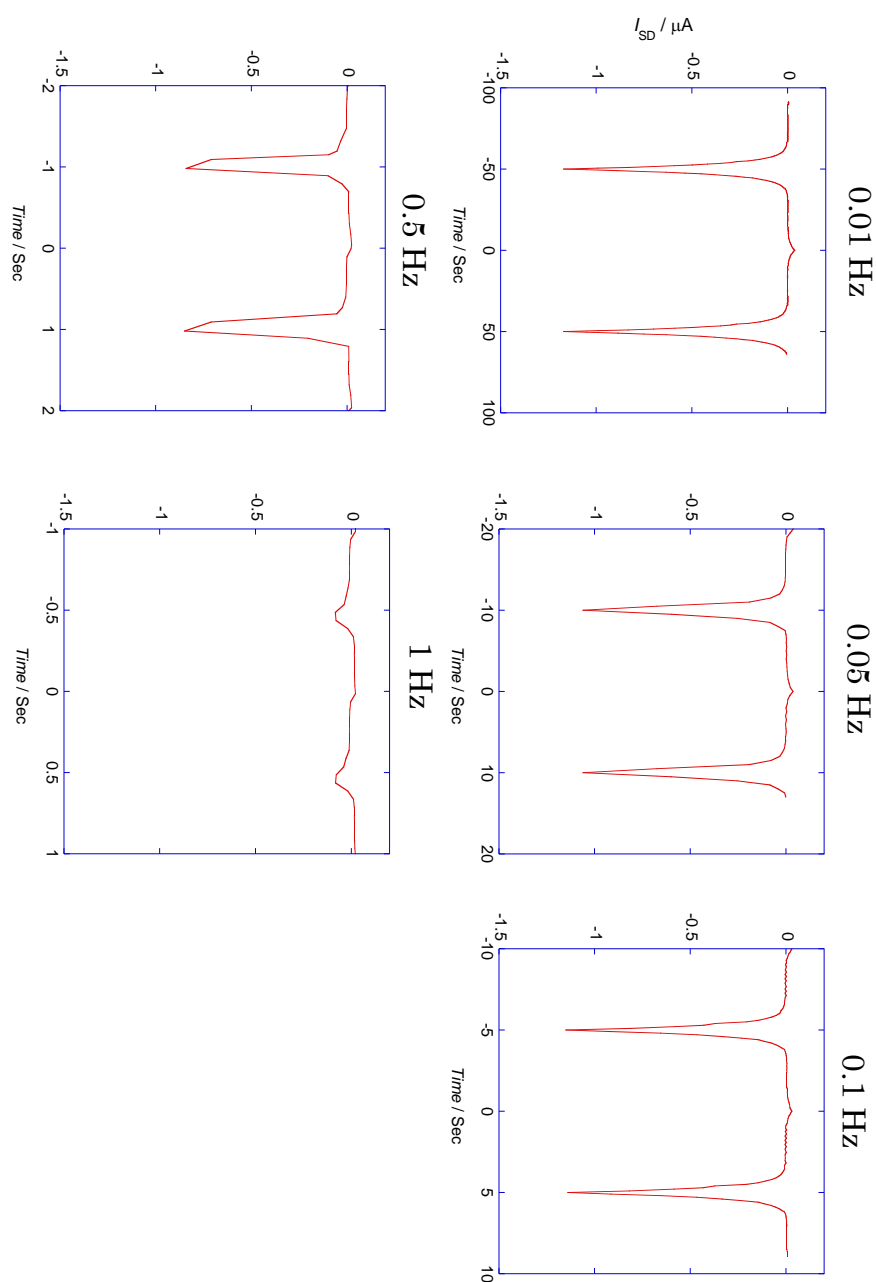


図 6-4 作製したダイオードの整流特性に対する周波数依存性

印加電圧には、図 6-3 と同様の三角波を用いた。

このように、それ程高くない周波数（例えば 1 Hz）に追従できなかったことは、pn 接合の形成に際してトラップトキャリアが最も大きな働きをしていることと、強く結びついている。ダイオードに逆バイアスをつけた際には、ダイオード内のキャリアが両端に向かって流れることに対応し、過渡電流が見られるということは一般によく知られているが、本系の場合には逆バイアス印加時に電極にかかる電場によって、電極と同符号のトラップトキャリアが不安定化され、これが伝導キャリアの動きを阻害するために、上記の過渡電流の時間が長くなることが原因となって、追従性が落ちていると考えることができる（図 6-5）。すなわち、電場によってトラップトキャリアが不安定化し、キャリアである逆電荷との相互作用が強くなるため、キャリアの速度が落ちるものと推定される。

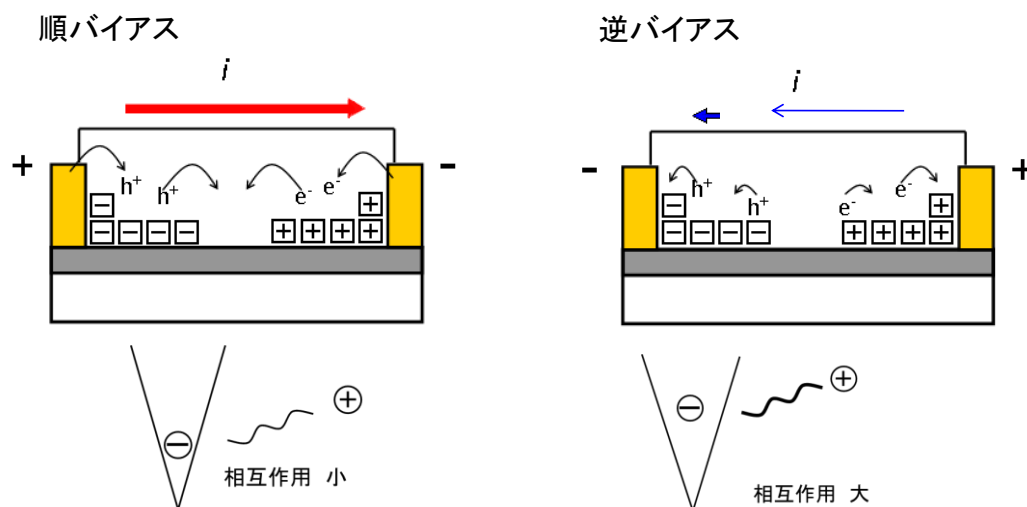


図 6-5 トラップトキャリアの不安定化のバイアス方向依存性

順バイアス時にはトラップトキャリアが深いトラップ準位の底にいるが、逆バイアス時には電場がトラップトキャリアを不安定化する向きにかかるため、近くにある逆電荷との相互作用が増大すると考えられる。

6-4 まとめ

TCT₄Q を用いて作られた両極性 FET 素子に対し、ソース・ドレイン電圧 (V_{SD}) 及びゲート電圧 (V_G) を操作することによって、ダイオードとして働くように作り変える

ことができた。両極性分子である TCT₄Q は、外的な要因によって、FET 素子の中で様々な役割を演じることができる。ゲート電圧をかけることにより、正負のキャリア源となつて電気の受け渡しを行い、電気伝導の担い手となる。また、生じたキャリアは容易にトラップされ、正負の「トラップトキャリア」となり、安定なアニオン・カチオンラジカル種として振る舞う。荷電ラジカルの生成に際しては、周囲の分子が配向を変えることでさらにトラップを安定化する。低温ではトラップトキャリアが長寿命化し、ゲート電圧をオフにしても、なお留まり、フローティング・ゲートとして振る舞うことで不揮発性のメモリーを形成する。この現象を利用することで、電位の勾配を調節することにより正負のキャリアを共存させて、pn または np 接合をもつダイオードを作ることができた。冷却によって固定化されたキャリアの勾配は、常温に戻すことによって失われ、次いで、電位の勾配を逆に設定すれば、整流方向を逆にしたダイオードに変換できる。このように、一度 FET 素子を作製した後に、新たな機能を作り込むことができ、さらに消去したり、書き換えが可能な整流素子が実現した。

実験項

6-1 pn 接合の形成と交流電場に対する応答の測定

ゲート電圧の操作には Keithley 2400 型直流電源を用い、ソースドレイン電圧源として Keithley 6487 型ピコアンメータの直流電源を用いた。ゲート電圧 -10 V 、ソースドレイン電圧 -20 V を、 300 K で 5 分間印加し、電圧を維持したまま 100 K まで 10 K/min の速さで冷却した。冷却後、ゲート電圧を 0 とし(これはゲート・ドレイン間を短絡することにあたる)、ソースドレイン間を交流電源に接続しなおして三角波 ($V_{p-p} = 4\text{ V}$, $V_G = 0\text{ V}$, $f = 50\text{ mHz}$) を入力し、整流特性の測定を行った。交流電源として NF 1920A 型ファンクションジェネレータの出力を Takasago BPS-120-5 型バイポーラ電源で 10 倍に増幅して用い、電流測定は Keithley 6487 型ピコアンメータで、入力電圧

は Keithley 2000 型マルチメータで測定した。

6-2 整流方向が逆転した pn 接合の形成とその整流特性の測定

実験項 6-1 に記した測定を 100 K で行った後、ゲート電圧 +10 V、ソース・ドレイン電圧 +20 V を印加した後に、300 K まで 10 K/min の速さで昇温し、5 分間静置した。その後、それぞれの印加電圧を維持したままで 100 K まで昇温時と同じ速度で冷却し、温度が安定したらゲート電圧を 0 とし、実験項 6-1 と同じ条件の交代電場を入力し、測定を行った。

6-3 さまざまな周波数の電場入力に対する整流特性の測定

pn 接合の形成は実験項 6-1 と同様の方法により行った。測定系もまったく同じものを用い、NF 1920A 型ファンクションジェネレータの出力周波数を 0.01 Hz に設定して、5 分程度入力が続けた状態から測定を開始し、約 160 秒間(2 周波程度)測定を続けた。その後 0.05 Hz、0.1 Hz、0.5 Hz、1 Hz について入力周波数を変更する毎に、5 分間の入力を行い、その後 3 分程度測定を行うことを繰り返した。

文献

[6.1] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, Adv. Funct. Mater., 17, 1623 (2007).

第 7 章 結語

本研究は、近年活発に研究が行われている有機の電界効果型トランジスタ (FET) の研究に新しい視点を提供したものである。当該分野が注目される理由のひとつは、有機化合物のラジカルイオン塩、電荷移動錯体などを作製しないでも、有機分子集合体のキャリア輸送を測定できるという点にある。このような研究手法により、有機化合物の可能性が広がったともいえる。しかし研究の興味は、多くの場合無機化合物の FET 素子との性能比較にあり、その応用の可能性を議論する機会が多く、有機分子ならではの新しい現象を引き出している例は、あまり見受けられない。

本研究の対象は、基板上に構築される有機半導体試料の持つ“柔らかさ”に焦点をあて、優れた両極性分子であるテトラシアノテトラチエノキノイド (TCT₄Q) で構築した OFET にある。この素子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ことという特徴がある。単極の OFET 素子が示すバイアスストレスへの応答は、閾値電圧のシフトとして表れるが、本研究において両極性の OFET 素子を用いたところ、電流が極小となるゲート電圧 (V_G) がシフトするという結果が得られた。ゲート電圧 V_G を印加している時に注入されたキャリアがトラップされると、一種のゲート電圧源として振る舞うようになり (フローティングゲート)、 V_G によって絶縁層の反対側にたまった電荷と打ち消しあうために、そのままの V_G を印加してもキャリアが注入されず、ソース・ドレイン電流 (I_{DS}) の極小点になることに相当する。このように素子がバイアスストレスに速く応答してしまうことは、電子素子としての欠点と思われるが、むしろそこに TCT₄Q ベース FET の柔らかい OFET としての本質があることを明らかにした。

I_{SD} 現象から求めるキャリア生成速度

TCT₄Q ベース OFET の導電挙動は、ホッピング伝導に基づくとの考察をもとに、荷電キャリアが飛び込んだ TCT₄Q が、迅速に構造緩和することでトラップトキャリアになり、さらに周囲の分子が再配向することで深くトラップされるとして合理的に理解できる。この深くトラップされたキャリアは 200 K 以下であれば V_G を除いても（短絡させても）長時間にわたり保持される。さらに、トラップトキャリアの生成・消滅速度とキャリア輸送機構が、 I_{SD} の減少曲線の解析から詳細に検討され、この現象の機構が解明された。この計測の中で、たまたま、ソース・ドレイン電流 I_{SD} を測定するために印加する電圧を休止した際に、 I_{SD} の減衰が明らかに遅くなることが見つかった。ここで開発された手法は、フローティングゲートの寿命そのものを長寿命化するものではないが、ソース・ドレイン電流を測定するための電圧印加を最短時間で行えば、氷点近くでの FET 素子の実効的作動時間をかなり延ばすことができることがわかった。

循環性をもつキャリア状態の変換

TCT₄Q ベースの両極性 FET におけるキャリアの状態のサイクルは、連続した外部および内部の刺激によって駆動される 4 段階（ステージ 1–4）からなることを見出した。このサイクルによって、本デバイスは、交互に繰り返して逆極性の I_{SD} 電流を流すことができ、その後、初期段階に戻る（図 2）。第 1 ステージでは、OFET は 300 K で急速な掃引を行った場合に、両極性の V 字状の伝達特性を示す状態にある。そこに -30 V の V_G を印加すると、正のキャリアが有機層に流入し、 I_{SD} が増加する（ステージ 2）。なお I_{SD} は 220 K では 1.68×10^5 秒の寿命で減衰した。 I_{SD} の減衰には温度依存性があり、 I_{SD} の減衰の E_a は（p 型キャリアのトラップ）114 meV と評価できた。電流が十分に減少したとき、トラップされたキャリアは、p 型フローティングゲートを形成し、これは 180 K 以下であれば V_G を除去した後も残存する（ステージ 3）フローティングゲートは電極から有機層内へ逆電荷をキャリアとして呼び込み、逆の電荷のキャリアにより導電性を示す（ステージ 4）。これに続

く再結合過程での室温付近での I_{SD} の減衰は、トラップトキャリアとの間の再結合に起因すると考えられる。そして、再結合の過程を経てステージ 1 に戻る。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考えている。今後、このような概念が役立つ局面があるかも知れないと期待している。

このようなキャリアのサイクルの重要性は、以下に述べるように、両極性 OFET を不揮発性分子ダイオードに変換した我々の成功例によって証明された。これは研究を開始したときは全く想定していなかった展開であり、有機分子の可能性に触れたと共に、研究の奥深さに触れることができたと思っている。有機半導体を用いたメモリーに関する研究例として、フローティングゲート用の隔離された電極を封入した誘電体層を用意する [7.1, 7.2] ものが多く報告されているが、本系には極性の異なる領域を作りこめる自由度があり、動作（電圧の印加）をやめても性質が維持され、それが温度で制御できるという点が特徴的である。

後天性・可塑性をもつ素子の開発

これまで FET はバイアスストレスに強い材料の開拓のみに目が向けられていたが、むしろバイアスストレスに敏感に応答する両極性分子を精査する中で、有機物の柔らかさに基づく「可塑性」（環境により対応することで機能が変化する性質 [7.3]）をもつ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 TCT₄Q は、一分子で結晶構成要素、正と負の荷電キャリア、正と負の捕捉キャリア、捕捉キャリアを安定化する再配向分子といった 1 分子で 6 つの役割を担っている点は、特記されよう。この系は、可動なキャリアと、逆電荷のトラップトキャリアからなるフローティングゲートとによって作成されたユニークな、変化し続ける電子構造であり、エキゾチックな光学的特性や誘電特性につながる可能性がある。トラップトキャリアは固定されており、それ

によって誘導されたキャリアは常にゆらいでいると考えられる。これらは逆の電荷を持ち、二者が作る局所的極性は常に反転している。配向分極の吸収エネルギーはテラヘルツ領域にあると考えられるため、テラヘルツ赤外領域におけるパッシブな顕微鏡の技術 [7.4, 7.5] を用いることで再結合による極性の変化を直接観測するなど、興味深い結果が得られる可能性がある。正確に作りこまれ、安定に動作することが要求される無機半導体ベースの素子とは違う新たな方向性、すなわち外的刺激を受けて、いわば「後天的に」変化しうる素子は、これまでの素子とは異なる可能性を秘めているのではないだろうか。

文献

- [7.1] S. J. Kim, Y. S. Park, S. H. Lyu, J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 033302 (2010).
- [7.2] M. Burkhardt, A. Jedaa, M. Novak, A. Ebel, K. Voi'tchovsky, F. Stellacci, A. Hirsch, M. Halik, *Adv. Mater.*, 22, 2525 (2010).
- [7.3] Concise Oxford Dictionary "Plasticity" (可塑性)
The adaptability of an organism to change in its environment or differences between
Its various habitats 生物が周りの環境に合わせて適合すること。
- [7.4] Y. Kajihara, S. Komiyama, P. Nickels, T. Ueda, *Rev. Sci. Instrum.*, 80, 063702 (2009).
- [7.5] Y. Kajihara, K. Kosaka, S. Komiyama, *Opt. Express* 19, 7695 (2011).

謝 辞

本学位論文を、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻関連基礎科学系へ提出するにあたり、終始ご指導ご助言をいただきました豊田太郎准教授に心から御礼申し上げます。

神奈川大学理学部 菅原正教授、鈴木健太郎博士研究全般にわたって数々の有益なご指摘ご指導をいただきました。深く御礼申し上げます。

名古屋大学大学院理学研究科 松下未知雄准教授には化学計算についてご助力いただき、また測定や解釈など多岐にわたってご助言いただきました。

TCT₄Q は富山大学理学部の樋口弘行教授よりご提供いただきました。謹んで感謝の意を表します。

シリル化基板については森威知郎氏に作成していただきました。

結晶構造解析についてはリガク佐藤氏にご協力いただきました。

導電機構の解釈については学習院大学の小谷先生と議論し助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

実験実施当時、豊田研究室の伴野太祐助教、栗原顕輔博士、同輩後輩諸氏には、大変お世話になりました。感謝致します。

平成 29 年 11 月 伊藤 卓郎