The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高移動度有機半導体トランジスタのホール効果
Author(s)	竹谷，純一
Citation	大阪大学低温センターだより. 2012, 159, p. 4-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23333
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

高移動度有機半導体トランジスタのホール効果

産業科学研究所　竹谷　純一　（内線8400）
E-mail: takeya@sanken.osaka-u.ac.jp

１．はじめに

低分子からなる有機半導体は、通常**1**種類のπ共役分子が弱い分子間力によって集合して固体となっているため、室温近くでの簡単な方法で作製できて、機械的にも柔らかいという特徴が現われる。これは、シリコンに代表される無機物の半導体では、強い共有結合が原子を結びつけて、固い固体を形成していることと対照的である。現在、有機物から成るこうしたユニークな半導体への注目が産業界からも高まっているが、“柔らかい固体”の中でのキャリア伝導については、あまりよく理解されていないのが現状である。本稿では、最近になって開発された**10 cm²/Vs**級の高移動度有機半導体トランジスタを中心に、電流に対する磁場の作用の結果現れるホール効果測定を利用して、高移動度のキャリア伝導を実現する機構についての理解を進める。

一般に、無機半導体の結合エネルギーが典型的に数**eV**であるのに対して、低分子有機半導体では分子の凝集するエネルギーは一桁以上小さく、化学的に変化しなければ常圧でも数百度で昇華する。有機半導体の持つこれらの性質は、プラスティックなどのフレキシブルな基板上にも半導体を容易に形成できるという利点につながる。特に、室温近くで有機溶媒中に溶解したπ共役分子を塗布することによって作製するプロセスは、生産性に優れるため、低価格の半導体デバイスの開発に直結することから、「プリンテッドエレクトロニクス」とも名づけられて、エレクトロニクス業界だけでなく印刷業界など広範な業種においても大いに注目されている。

一方、有機半導体デバイス中での電子伝導機構に目を向けると、無機半導体にはない複雑さがあるため、微視的な理解がより困難になる。強い共有結合を有するシリコンの場合には、図**1 a**のように共有結合の軌道を介して、電子が非局在化しており、バンド伝導する。非局在化することによるエネルギーの利得は、結

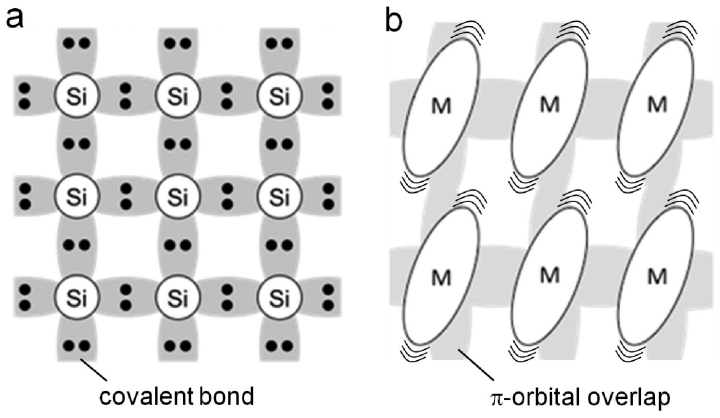

図**1**　シリコンと有機半導体におけるキャリアの伝導する経路。有機半導体では、室温でも有機分子(**M**)の位置揺らぎが大きい。

合エネルギーと同じく、数eVの大きさがあり、そのバンド幅によって、電子の有効質量は自由電子の数十分の一になっている。ところが、弱い分子間力で集合している有機半導体では、分子間の軌道の重なりがずっと小さい上に、室温での分子の揺らぎの影響が同程度に大きくなるため、電子の伝導に分子揺らぎが大きく影響し、電子伝導には不利になると考えられる（図 1 b）。つまり、柔らかくて低温で簡便に作製できる利点が得られるのは、弱い凝集力のおかげである一方で、それは同時に移動度の高い高性能のデバイスを得にくいデメリットにもなるので、両者の最適化をするためにも、微視的なキャリア伝導を理解することが求められる。

2．高移動度有機半導体トランジスタのホール効果測定

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関わらず、長らく有機トランジスタについての測定例がなかった。シリコンなどの無機トランジスタでは、キャリア量や移動度の正確な同定、またアモルファス材料では伝導機構そのものに関する重要な情報が得られていたため、有機FETでも、測定手法を開発することが求められていた。以前の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桁小さく、MΩ以上の高インピーダンスであったため、十分な検出感度が得られなかったことが測定を困難にしていた。

2005年になって初めて、高移動度のルブレン単結晶FETを用いたホール効果測定が可能になり[1,2]、その後、測定の精度をさらに向上する工夫がされたことによって、現在では様々な高移動度有機半導体に適用されるようになった[3−7]。

ホール効果は、連続的なキャリアの流れ（電流）が磁場によって受けるローレンツ力に由来するため、非局在化したキャリアの存在が前提となっている。即ち、ホッピング伝導が主体的な場合には、ホール効果による起電力はほとんど得られない。より微視的には、系のハミルトニアンのうち荷電粒子の運動を表す項 $\frac{1}{2m^*}\left(\hbar\hat{\mathbf{k}} - e\mathbf{A}\right)^2$ において、有効質量m^*の電子の波数演算子 $\hat{\mathbf{k}}$とベクトルポテンシャル$\mathbf{A}$のカップルした一次の項から、電流I_Dと磁場Bの両方に垂直な方向に起電力が現われる[8]。横電圧（ホール電圧）V_Hから $R_H = \frac{V_H}{I_D B}$ によって求められるホール係数R_Hは、キャリアが自由電子的で、波数$\mathbf{k}$で定義される状態が実現している場合には、非弾性散乱が少ない条件で、キャリア量neと $R_H = \frac{1}{ne}$ の関係で結ばれる。一方、非連続的なトンネル過程で電子が伝搬するホッピング伝導の場合には、ホッピングの経路が干渉する場合にしか磁場による影響を受けないため、V_Hは、得られたとしても非常に小さい。実際、低移動度のアモルファスシリコンの場合には、自由電子的な場合の1/10程度しかホール電圧は得られていない[9]。以上のことから、ホール効果の測定によって、キャリアの伝導機構に関しての議論ができるため、様々な高移動度の有機半導体についての測定が行われた。

図 2 に、高感度でのホール効果測定が可能な測定法を示した[1,4−7]。酸化シリコンなどのゲート絶縁層上に、単結晶または多結晶薄膜の有機半導体を形成し、まず有機FETの構造を作製する。電極は、電流を流すためのソースおよびドレイン電極に加えて、ホール電圧と 4 端子伝導度を同時に計測できるように、チャネルの中央部にアクセスする 4 つの電極を準備する。さらに、レーザー

を局所的に照射して有機半導体層をエッチングする装置を用いて、ホールバー状にデバイスを成型した。この方法を用いて、エッチングするべき部分にレーザーを照射すると、その部分だけを昇華させることができるので、レーザーをスキャンすることによって、**2** ミクロン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。伝導チャンネルに垂直に磁場を印加した状態で、ソース-ドレイン間に電流を流し、ホール電圧と **4** 端子伝導度のためのチャネル内電位降下を測定する。測定には、半導体パラメーターアナライザーの**SMU**（**source-measure unit**）を用いて、図のようにデバイスと接続する。**SMU1**にドレイン電圧V_Dをかけながらドレイン電流I_Dを測定し、同時に**SMU3**、**SMU4**、**SMU5**によって中間電極のグランドに対する電圧V_1, V_2及び$V3$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として、**4** 端子伝導度は、

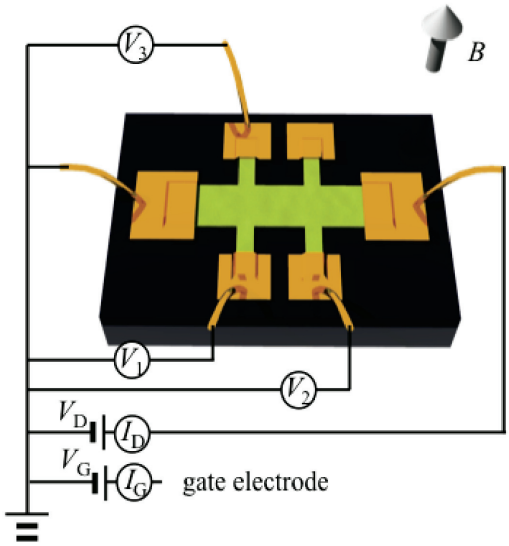

図 **2**　ホール効果測定のダイアグラム。

$$\sigma = \frac{I_D}{V_2 - V_1}\frac{W}{L} \qquad (1)$$

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。磁場のスイープは、V_Gを何度もスキャンしながらそれよりもずっと遅いスピードで行う。その結果、磁場に対して変動する成分ΔV^{trans}から、ホール係数

$$R_H = \frac{\Delta V^{trans}}{\Delta B I_D} \qquad (2)$$

を求めることが可能になる。

3．有機単結晶トランジスタのホール効果

単結晶**FET**の場合には、結晶粒界がないため、有機半導体層における本来のキャリア輸送係数を測定することができる利点を有する。ルブレン単結晶**FET**は、有機トランジスタで初めてホール効果が測定された系であるため、まず、その結果について述べる[1, 4]。

ルブレンの単結晶は、**Physical Vapor Transport**（**PVT**）法によって作製した。管状炉に温度勾配を設定し、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送して、分子を結晶化する単純で一般的な気相成長法である。この方法によって、図 **3** の結晶構造を有し、表面方向で分子が **2** 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 **4** つのベンゼン環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ベンゼン環の面と垂直方向に広がっているπ軌道を利用する。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。（厚さ **1** ミクロン以下の）薄片状のルブレン単結晶を選んで、静電引力によってゲート絶縁膜に貼り合わせる方法により、単結晶トラ

ンジスタを構成した。

図 **4** には、ホール効果測定の結果を示す。ホール係数の逆数**1/**R_Hをゲート電圧V_Gに対してプロットし、ゲート絶縁層のキャパシタンスとV_Gから見積もったキャリア数と比較した。その結果、ゲート電圧に対して増加する両者の値がよく一致していることが分かる。この結果は、電界効果によって注入されたホールが、分子内に局在しているのではなく、分子間に広がって分布していることを意味する。**4** 端子伝導度のゲート電圧依存性から、このデバイスの移動度は**8 cm²/Vs**程度であって、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、少なくとも室温ではバンド伝導的であることが示された。ルブレン単結晶トランジスタのホール効果測定は、**Podzorov**らによっても、同様に室温ではバンド伝導的であることが報告されている[2]。また、ホール効果によって求めた移動度が低温において上昇することも示されており、この移動度の温度依存性もバンド伝導とコンシステントである。なお、**200 K**程度の温度では、ルブレン結晶表面に存在する吸着物などに起因する浅いトラップ準位の効果によって、一部のキャリアが局在して、ホール効果に寄与しない現象が現われている。あるいは、**multiple-trap-and-release**モデルの描像に従い、ホール効果に寄与するのは、キャリアが浅いトラップに滞在する時間を除いて、バンド伝導している期間のみであるため、$\frac{1}{R_H} < C_i|V_G - V_{th}|$となっている[2]。

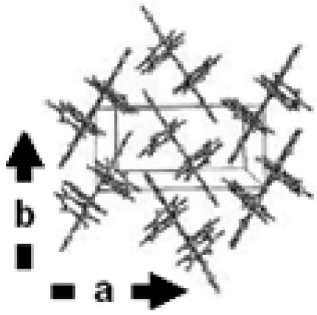

図 **3**　ルブレン単結晶の構造。

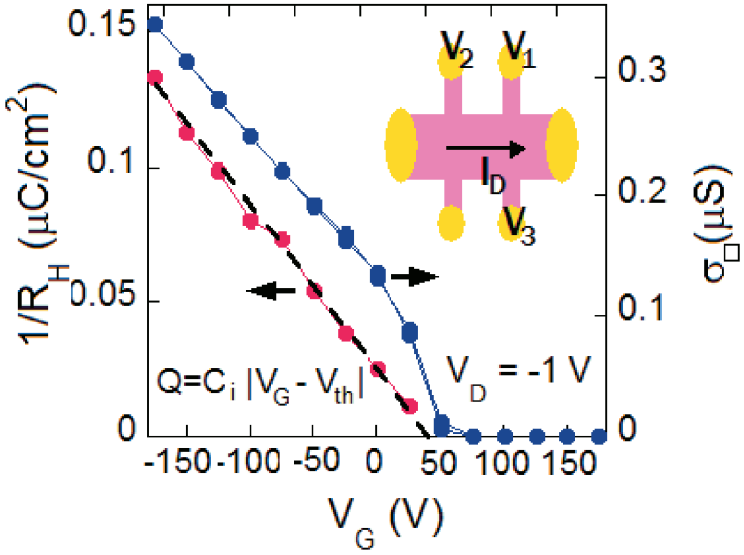

図 **4**　ルブレン単結晶トランジスタのホール効果。赤丸のデータで示したホール係数の逆数は、ゲート絶縁層のキャパシタとゲート電圧から求めたキャリア量とよく一致する。

ルブレンの単結晶**FET**においてキャリアが非局在化していることは、その後他の実験手法によっても示されている。**Basov**らは、光吸収測定の結果、低エネルギーの**Drude**的な伝導度を報告している[10]。また、**Ishii, Ueno**らは、最近ルブレン単結晶の角度分解光電子分光の測定に成功し、明瞭なバンド分散を得ている[11]。さらに、高輝度の**X**線回折測定によって、ルブレン分子間の電子密度の直接観察も行われ、図 **5** のように実際に分子間に“共有”されている電子の存在が確認されている。以上のことから、ルブレン結晶において、分子間に広がった電子状態が実現しており、高移動度のキャリア伝導に結びついていることがわかる。

４．まとめ

有機半導体**FET**においてもホール効果が高精度で測定できる手法が確立され、様々な高移動度有機トランジスタに適用できるようになった。その結果、ホール効果測定は、無機の半導体研究で用いられてきたのと同様、有機半導体においても単結晶及び多結晶薄膜におけるキャリア伝導の本質的な機構に迫るツールとなった。即ち、電界効果で蓄積されるキャリアの量は、キャパシタンスに比例する量として、正確に決められるため、ホール係数の逆数と比較することによって、キャリアのコヒーレンスに関する本質的な情報が得られる。

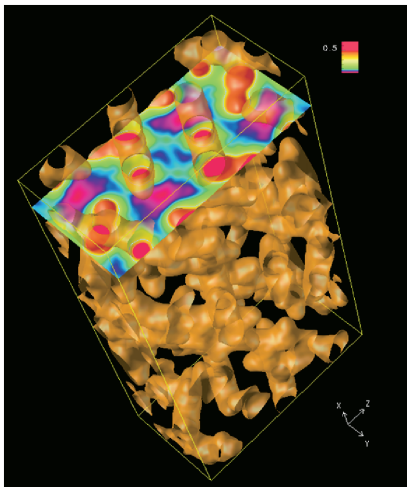

図 **5**　高輝度**X**線回折によって得られた、分子間電子密度分布。

参考文献

［1］J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1393（2005）.

［2］V. Podzorov, E. Menard, J. Rogers, and M. Gershenson, Phys. Rev. Lett. 95, 226601（2005）.

［3］T. Sekitani, Y. Takamatsu, S. Nakano, T. Sakurai, and T. Someya, Appl. Phys. Lett. 88, 253508（2006）; Y. Takamatsu, T. Sekitani, and T. Someya, Appl. Phys. Lett. 90, 133516（2007）.

［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, Phys. Rev. Lett. 98, 196804（2007）.

［5］M. Yamagishi, J. Soeda, T. Uemura, Y. Okada, Y. Takatsuki, T. Nishikawa, Y. Nakazawa, I. Doi, K. Takimiya, and J. Takeya, Phys. Rev. B 81, 161306（R）（2010）.

［6］T. Uemura, M. Yamagishi, J. Soeda, Y. Takatsuki, Y. Okada, Y. Nakazawa, and J. Takeya, submitted.

［7］K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, Adv. Mater.（2011）, in press.

［8］See, e.g., H. Fukuyama et al., Prog. Theor. Phys. 42, 494（1969）.

［9］L. Friedman, J. Non-Cryst. Solids 6, 329（1971）; E. Arnold and J. M. Shannon, Solid State Commun. 18, 1153（1976）; P. G. LeComber, D. I. Jones, and W. E. Spear, Philos. Mag. 35, 1173（1977）.

［10］Z. Q. Li, V. Podzorov, N. Sai, M. C. Martin, M. E. Gershenson, M. Di Ventra, and D. N. Basov, Phys. Rev. Lett. 99, 016403（2007）.

［11］S. I. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, and H. Ishii, Phys. Rev. Lett. 104, 156401（2010）.