有機電界効果トランジスタの特性に 及ぼすキャリア注入の影響

木村康男・大場朋央・島倉尚子・庭野道夫

東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(2010 年 9 月 24 日受理)

Influence of Carrier Injection on Characteristics of an Organic Field Effect Transistor

Yasuo KIMURA, Tomohisa OBA, Naoko SHIMAKURA and Michio NIWANO

Laboratory for Nanoelectronics and Spintronics, Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received September 24, 2010)

The characteristic of an organic field effect transistor (OFET) depends strongly on both properties of an organic film and a carrier injection phenomenon. We have investigated the influence of carrier injection at the interface between the source electrode and the organic film on the characteristics of an OFET using a rubrene single crystal. The mobility estimated from the transfer characteristic of the OFET depended strongly on the channel length and the thickness of the rubrene single crystal although the mobility is intrinsically independent of the dimensions of an OFET. On the other hand, the temperature dependence of the saturation drain current was in good agreement with the thermal-field emission theory. These suggest that OFETs are controlled by not only the carrier accumulation at the channel but also the carrier injection.

KEYWORDS : organic transistor, rubrene, single crystal, carrier injection, thermal-field emission

1. は じ め に

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、アモルファスシリコンと同程度の比較的大きな移動度を有するデバイスが作製可能なため、有機 EL ディスプレイ用の薄膜トランジスタ (TFT) への応用などが期待され、広く研究が行われている¹⁾。OFET は、無機半導体の MOSFET の場合と同様にゲート (G)、ソース (S)、ドレイン (D) の三つの電極を持っており、ゲート電極に印加する電界によってドレイン電流 I_d を制御する。しかし、その動作原理の詳細はより複雑である。通常は無機半導体の MOSFET では、ソース、ドレイン電極と半導体との接触は抵抗の小さい良好なオーミック接触を実現しており、ドレイン電流 I_d の制御は反転層の形成を制御す

ることのみにより実現されている。一方、OFET ではソース・ドレイン電極と有機膜との間はオーミック接触ではないため、ドレイン電流 I_d はチャネル形成だけでなく、ソース電極からのキャリア注入特性に大きく依存する²⁻⁵⁾。

このように、OFET の動作機構は複雑であり、その動作特性に対するソース・ドレイン電極の影響について詳細に検討する必要がある。OFET にしばしば用いられる蒸着等によって堆積された有機薄膜は多結晶であり、多くの結晶粒界が存在する。結晶粒界はキャリアの移動度を低下させる要因の一つである。したがって、多結晶からなる有機膜を用いた場合、結晶粒界および電極の影響の二つを考慮する必要があるため、解析が複雑となる。一方、単結晶薄膜は蒸着等により堆積された多結晶膜とは異なり、粒界の影響を考慮する必要がないため、OFET の動作機構の解明に適した材料である。そこで、

本研究では、数～数十 cm^2/Vs の移動度が報告されており⁶⁻⁸⁾、高移動度有機材料として知られているルブレン単結晶を用いて OFET (p チャンネル) を作製し、その特性に及ぼすキャリア注入特性の影響およびその温度依存性について調べた。

2. 実 験

高品質な有機単結晶は、物理気相成長法や液相再結晶法等によって形成され、それらを使った OFET が作製されている⁷⁻¹⁰⁾。本研究では、物理気相成長法で作製したルブレン単結晶薄膜を用いて Fig. 1 に示すようなトップコンタクト型 OFET を作製した。純度 99.9995% の窒素雰囲気中において温度勾配をつけたガラス管の高温部 (300°C) にルブレンを入れることにより、高温部に置かれたルブレン分子を昇華させ、低温部 (約 235°C) に再結晶化させた。一方、基板として、高ドープ p 型シリコン ($\text{p}^{++}\text{-Si}(100)$) を用いた。これを酸素雰囲気中、1100°C、1 時間の熱酸化により 100 nm のシリコン酸化膜 (SiO_2 膜) を形成させ、これを絶縁層とした。その後、ルブレン単結晶膜を酸化膜上にのせた。最後に、金 (Au) や銀 (Ag) を真空蒸着法により堆積し、ソース・ドレイン電極とした。

作製したルブレン単結晶 OFET の輸送特性から見積もられる移動度 (チャンネル移動度) μ に及ぼす電極や、ルブレン単結晶薄膜の膜厚、および、チャンネル長の影響を調べた。ただし、チャンネル移動度 μ は、

$$\mu = \frac{2L}{C_0 Z} \left(\frac{\partial \sqrt{I_d^{\text{sat}}}}{\partial V_{gs}} \right)^2 \quad (1)$$

により見積もった^{11,12)}。ここで、 L 、 C_0 、 Z 、 V_{gs} 、 I_d^{sat} は、それぞれ、チャンネル長、単位面積当たりのゲート絶縁膜容量、チャンネル幅、ゲート電圧、飽和領域におけるドレイン電流である。ただし、 C_0 は、 SiO_2 の比誘電率を 3.8、膜厚を 100 nm とし 33.6 nF/cm^2 と見積もった。

Fig. 1. (color online). The illustration of an OFET structure.

3. 結果および考察

Fig. 2 に物理気相成長法で作製したルブレン単結晶薄膜の AFM 像とその断面プロファイルを示す。明瞭なテラスおよび高さ 1.23 nm のステップが広範囲に観測されていることがわかる。単結晶ルブレンは斜方晶系の結晶であり、その長軸の格子定数は 2.6901 nm である¹³⁾。Fig. 2 で測定されたステップの高さは、その半分の長さとはほぼ等しいことから、単分子ステップであり、物理気相成長法によってほぼ単結晶であるルブレン薄膜が作製できていると考えられる。

Fig. 2 に示すようなルブレン単結晶薄膜を用いて、電極の金属が異なるルブレン単結晶 OFET をそれぞれ作製し、その OFET の輸送特性から式 (1) を用いてチャンネル移動度 μ を見積もった。その結果を Table 1 に示す。ただし、ルブレン単結晶薄膜は膜厚約 1 μm のものを使用し、チャンネル長は 20 μm とした。また、Au/Ag (20 nm) は、Ag を 20 nm 堆積した後、Au を堆積したものを示す。仕事関数のより小さな Ag の場合の方が Au の場合よりもチャンネル移動度が大きい値を示している。これは、金属の仕事関数だけでなく、有機膜への金属の拡散等の影響によって金属/有機界面の特性が変化することを示している¹⁴⁾。つまり、Au の拡散の抑制または Ag の拡散によって、キャリア注入が促進されたと考えられる。また、Au/Ag (20 nm) の複合電極が最も大きなチ

Fig. 2. (color online). An AFM image of a rubrene single crystal formed in this work and its cross-sectional profile along the white line.

Table 1. The dependence of an electrode on the channel mobility μ .

Electrode	Channel mobility $\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$
Au	0.013
Ag	0.042
Au/Ag(20 nm)	0.14

チャネル移動度を示したことは、Ag 薄膜がナノ粒子で構成されていることから、Au の深い仕事関数と、Ag によるキャリア注入促進の効果の両方の効果が現れたと考えられる。これらの結果は、金属/有機膜界面の状態が電氣的、構造的に異なっていることにより、キャリア注入特性が変化し、その結果、OFET の特性が大きく変化したと考えられる。つまり、Table 1 の結果は、OFET はチャネルにおける蓄積電荷量のみによって制御されていないことを示している。

Fig. 3 に、ルブレネ単結晶薄膜の膜厚を変化させたときのチャネル移動度を示す。ただし、チャネル長は 20 μm とした。明らかに、膜厚が厚いほどチャネル移動度が小さくなっていることがわかる。さらに、Fig. 4 の挿入図に示すような間隔の異なる電極 (20, 45, 170, 290 μm) を配置した試料を作製し、それらをソース、ドレイン電極とすることにより、同一のルブレネ単結晶薄膜のチャネル移動度のチャネル長依存性を測定した。ただし、膜厚 1.5 μm のルブレネ単結晶薄膜を用いた。その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、明らかに、チャネル長が長いほど大きなチャネル移動度が見積もられ、チャ

Fig. 3. The dependence of the thickness of a rubrene single crystal on the channel mobility.

Fig. 4. (color online). The channel length dependence on the channel mobility.

ネル長が短い場合、空間電荷制限電流測定から見積もられている移動度⁶⁾よりもかなり小さい値が見積もられている。本来、移動度は材料固有の値であり、FET の構造や寸法に依存しないはずである。しかしながら、Table 1, Fig. 3, 4 は、いずれもチャネル移動度は FET の構造や寸法に強く依存していることを示している。式 (1) はドレイン電流 I_d がチャネルに蓄積された電荷量によってのみ制御されているときに有効な式であることを考えると、これらの結果は、OFET は、チャネルに蓄積した電荷量だけで制御されているわけではなく、他の現象も大きな影響を与えているということを示している。他の重要な現象の一つが電極から有機薄膜へのキャリア注入である^{2,3)}。キャリアの注入現象は、金属電極の仕事関数と有機薄膜の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) の準位との障壁高さに強く依存する。Fig. 5 に、(a) 熱電界放出モデルによる I - V 特性の模式図と (b) 金属/有機膜界面におけるバンド図を示す。金属からポテンシャル障壁を通してキャリアが注入され、それが輸送されることによって電流が流れる場合、Fig. 5 (a) に示すように、印加電圧が小さい場合には、空間電荷制限電流による電流が流れ (空間電荷制限領域)、さらに印加電圧を大きくすると電流は飽和する (温度制限領域)。その飽和電流 J_{th}^{sat} は、Richardson-Dushman の式

$$J_{th}^{sat} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e}{k_B T} \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}\right) \quad (2)$$

で表される。ここで、 A , T , ϕ , k_B , e , E , ϵ , ϵ_0 は、

Fig. 5. Schematics of (a) the I - V characteristic under the thermal-field emission model and (b) the band diagram at the metal/organic film interface.

Fig. 6. (color online). The cross-sectional structure of the top contact type of an OFET and the electric field distribution.

それぞれ、熱電子放出定数、温度、障壁高さ、ボルツマン定数、電子素量、界面における電界、有機膜の比誘電率、真空中の誘電率である。電荷輸送に寄与するキャリアは、ポテンシャル障壁以上のエネルギーを持ったキャリアのみであり、その障壁が高いほど、電荷輸送に寄与するキャリア数は指数関数的に減少する。一方、金属/有機膜界面に電界が印加されると、鏡像効果によってポテンシャル障壁が $e\sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}$ だけ低くなり、電界の印加とともに電荷輸送に寄与するキャリア数が増加する。つまり、電荷輸送に寄与するキャリア数は、温度 T と電界 E に依存し、飽和電流 J_{th}^{sat} はそれらに依存する。OFET には、ソース、ドレイン電極に加え、ゲート電極があり、Fig. 6 に示すように、電界 E は、ドレイン電圧 V_{ds} だけでなくゲート電圧 V_{gs} によっても変化する。したがって、温度 T およびドレイン電圧 V_{ds} が一定のとき、ゲート電圧 V_{gs} によって金属/有機膜界面での電界 E を変化させることにより、飽和電流 J_{th}^{sat} が制御される。一方、OFET が、チャンネルに蓄積された電荷量によって制御される場合、その飽和ドレイン電流 I_{acc}^{sat} は、

$$I_{acc}^{sat} \sim \frac{\mu C_0 Z}{2L} (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (3)$$

と表される。ここで、 V_{th} は閾電圧を表す。したがって、Fig. 7 (a) に示されるようにチャンネル長が短いなどチャンネルコンダクタンスが十分大きい場合、すなわち、 I_{acc}^{sat} よりも J_{th}^{sat} が小さい場合には、ドレイン電流 I_d は温度制限領域における熱電界放出による飽和電流 J_{th}^{sat} によって制限され、逆に、Fig. 7 (b) に示すように、チャンネル長が長くチャンネルコンダクタンスが小さく J_{th}^{sat} よりも I_{acc}^{sat} が小さい場合には、ドレイン電流 I_d は、チャンネルにおける蓄積電荷量によって制限され、その飽和電流は、式 (3) に従うと考えられる。以上のように、飽和ドレイン電流は、チャンネルコンダクタンスに大きく依存すると考えられ、Fig. 4 で示されたチャンネル移動度のチャンネル長

(a) Short channel

Influence of the channel conductance (Accumulation of charges)

(b) Long channel

Fig. 7. (color online). The channel-dependent operation mechanism of an OFET.

Fig. 8. The temperature dependence of the saturation drain current of an OFET with a 20-μm channel length (open markers). The broken lines indicate the saturation emission current calculated using Eq. (2).

依存性は、チャンネル長によるチャンネルコンダクタンスの変化によってドレイン電流を制限する機構が変化したため、式 (1) による移動度の見積もりに誤差が生じたと考えられる。

Fig. 8 にチャンネル長 20 μm のルブレ単結晶薄膜を用いた OFET の飽和ドレイン電流 (○, △, □, ▽) と式 (2) によって計算した飽和電流 (破線) とを示す。OFET 内の電場分布は、有限要素法によるシミュレーションソフトウェア (PHOTO-SERIES VOLT Version 6.32, PHOTON Co., Ltd.) を用いて計算された。ただし、ルブレ膜は誘電体 (絶縁体) として取り扱った。熱電界放出は、式 (2) からわかるとおり、電界強度に敏感である。電界 E は、Fig. 6 に示すように、電極先端に集中する。したがって、キャリアは電極先端から注入されると考えられる。そこで、式 (2) で用いる電界 E の値として電極先端における最も大きな値を用いた。Fig. 8 から、実験データと計算値はよく一致していることがわか

Fig. 9. The temperature dependence of the channel mobility estimated from experimental data and the solid line shows the sham mobility estimated from the transfer characteristic calculated using Eq. (2).

る。このときの障壁高さ ϕ と比誘電率は、それぞれ、270 meV および 2.5 であった。電極に用いられている金の仕事関数とルブレノ結晶の HOMO 準位は、それぞれ、約 5.2^{15,16)} および 5.3¹⁷⁻¹⁹⁾ であり、それらから見積もられる障壁高さ ϕ は約 100 meV となる。障壁高さは、界面の状態に強く影響を受けることが知られており¹⁹⁾、270 meV という値は良い一致といえる。一方、ルブレノ単結晶の比誘電率は、2 eV の光を用いた光学的測定から 2-3 と報告されている²⁰⁾。したがって、Fig. 8 中の計算で用いられたパラメータは妥当な値であり、その計算結果は実験結果をよく説明している。さらに、**Fig. 9** に、チャンネル移動度の温度依存性 (●) と Fig. 8 と同じ値のパラメータを用いて式 (2) から計算された輸送特性から式 (1) を用いて ($V_{gs} = -10$ V) 見積もられた見かけの移動度を示す。Fig. 9 から式 (1) より見積もられたチャンネル移動度の温度依存性は、計算による見かけの移動度とよく一致していることがわかる。つまり、Fig. 8、および、Fig. 9 は、飽和ドレイン電流が、チャンネルにおける蓄積電荷量ではなく、キャリアの熱電界放出過程に強く依存していることを示している。Fig. 4 におけるチャンネル移動度の膜厚依存性もまた飽和ドレイン電流がキャリア注入によって制限されていることを示唆している。なぜなら、ルブレノ単結晶薄膜の膜厚が厚くなると電極/有機薄膜界面における電界は小さくなり、その結果、チャンネル移動度が小さく見積もられると考えられるからである。

これらの結果は、飽和ドレイン電流がキャリア注入特性によって制限されている場合、キャリア注入現象を無視した式 (1) によって移動度を評価すると、過小評価する結果となることを示しており、式 (1) を用いて移動度を評価する場合には、十分長いチャンネル長を有する OFET で評価するなどその有効性を十分考慮しなければ

ならないことを示している。

4. ま と め

ルブレノ単結晶薄膜を用いた OFET を用いて、OFET の特性に及ぼすキャリア注入特性の与える影響を調べた。式 (1) を用いて OFET の輸送特性から見積もられるチャンネル移動度は、ルブレノ単結晶薄膜の膜厚およびチャンネル長に大きく依存した。これは、OFET の動作機構において、式 (1) が成立しない領域の存在を如実に示しており、チャンネルコンダクタンスが大きい場合、飽和ドレイン電流は熱電界放出過程によって制限されると考えられる。これらの結果は、式 (1) を用いて移動度を評価する際には、チャンネル長の長い OFET を用いるなど、その有効性を確認する必要があることを示している。また、OFET の動作機構がチャンネル長に大きく依存していることは、OFET の微細化を困難にしている要因の一つであると考えられる。したがって、OFET のスケールング則を確立するためにもキャリア注入現象を考慮した OFET の動作理論を構築することが重要であると考えられる。

文 献

- 1) C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant : *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- 2) S. Ogawa, Y. Kimura, H. Ishii and M. Niwano : *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **42**, L1275 (2003).
- 3) K. Shibata, H. Wada, K. Ishikawa, H. Takezoe and T. Morita : *Appl. Phys. Lett.* **90**, 193509 (2007).
- 4) C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, Y. Wang, W. Wu and D. Zhu : *Adv. Mater.* **20**, 1286 (2008).
- 5) R. Tamura, E. Lim, T. Manaka and M. Iwamoto : *J. Appl. Phys.* **100**, 114515 (2006).
- 6) D. Braga, N. Battaglini, A. Yassar and G. Horowitz : *Phys. Rev. B* **77**, 115205 (2008).
- 7) V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willett, T. Someya, M.E. Gershenson and J.A. Rogers : *Science* **303**, 1644 (2004).
- 8) V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.A. Rogers and M.E. Gershenson : *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2004).
- 9) R.A. Laudise, Ch. Kloc, P.G. Simpkins and T. Siegrist : *J. Cryst. Growth* **187**, 449 (1998).
- 10) K. Sato, T. Sawaguchi, M. Sakata and K. Itaya : *Langmuir* **23**, 12788 (2007).
- 11) S.M. Sze : "Semiconductor Devices-Physics and Technology" (John Wiley & Sons, 1985).
- 12) B.G. Streetman and S. Banerjee : "Solid State Electronic Devices" Fifth Edition (Prentice Hall, 2000).
- 13) B.D. Chapman, A. Checco, R. Pindak, T. Siegrist and C. Kloc : *J. Cryst. Growth* **290**, 479 (2006).
- 14) M. Scharnberg, R. Adelung and F. Faupel : *phys. stat. sol.*

- (a) **205**, 578 (2008).
- 15) E.E. Huber : Appl. Phys. Lett. **8**, 169 (1966).
- 16) G.V. Hansson and S.A. Flodstrom : Phys. Rev. B **18**, 1572 (1978).
- 17) N. Sato, K. Seki and H. Inokuchi : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **77**, 1621 (1981).
- 18) H. Inokuchi, K. Seki and N. Sato : Phys. Scr. **T17**, 93 (1987).
- 19) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki : Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- 20) S. Tavazzi, A. Borghesi, A. Papagni, P. Spearman, L. Silvestri, A. Yassar, A. Camposeo, M. Polo and D. Pisignano : Phys. Rev. B **75**, 245416 (2007).