有機トランジスタにおけるデバイス・材料物理*

竹延 大志^{*1,*2}・岩佐 義宏^{*1,*3,*4}

Device Physics and Material Science in Organic Transistors

Taishi TAKENOBU^{*1,*2} and Yoshihiro IWASA^{*1,*3,*4}

^{*1}Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

^{*2}PRESTO JST, 3-5 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0012, Japan

^{*3}CREST JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 330-0012, Japan

^{*4}School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

(Received June 27, 2009, Accepted July 29, 2009)

A brief review is given on the basic features of organic field-effect transistors. We discuss the device structure, operation mechanism, and the unique properties of organic transistors and the difference between inorganic and organic devices. Recent advances in ambipolar transport in organic transistors are also addressed.

1. はじめに

有機物質に電気を流す研究は20世紀の半ばに勃興し、1970年に金属性を示す有機伝導体が発見されると急激に大発展した。1980年には超伝導を示す有機超伝導体まで開発され、物性物理学において有機伝導体という一大分野が築かれるに到った。一方で、有機半導体の研究は、1980年代以降、基礎物性分野から決別し、有機エレクトロニクスという応用を志向した歩みを始めた。その中で有機発光ダイオード(有機EL)という発光デバイスがディスプレイとしていち早く実用化されたため、現在、有機電界効果トランジスタ(有機FET)、有機太陽電池などのデバイスがそれに続こうと、多くの研究投資を集めて集中的な研究が行われている状況である。翻って、有機半導体研究分野全体を見直してみると、無機半導体の分野に比べて基礎物性、物性物理学との重なりが極めて少ないことに気づく。その理由はおそらく、有機エレクトロニクスの最大の利点が、極めて容易なデバイス作製プロセスにあるからであると考えられる。この利点から安価、大面積、フレキシブルなどの有機エレクトロニクスのキーワードにつながって行くのであるが、そうすると、畢竟、有機半導体材料の有する本質的な性質は二の次になりがちである。しかし、有機エレクトロニクスが産業・学術両面で成熟するには、有機半導体の本質的な性質を明らかにする基礎物性研究を充実させ、それと連携しながら幅広い発展をすることが、長期的により望ましい姿であると考えられる。そこで重要になるのは、実用上重要な薄膜だけではなく、単結晶を用いたデバイス研究である。薄膜の場合アモルファスや多結晶が形成されるが、これら実デバイスにおける電気伝導は、分子配列の乱れや結晶粒界の影響で、有機結晶の本質的な伝導がマスクされる。そこで本稿では、このような乱れ

や粒界の影響を排した有機半導体単結晶を用いた研究を通して、有機半導体の本質的な電子伝導、デバイス動作機構を明らかにし、その上で有機材料の特徴を生かした新しい発光デバイスとしての機能を提案する。

2. 有機FETと有機半導体の本質的な伝導

FETとは、要は電流のスイッチング素子である。その素子構造をFig. 1に示す。ドレイン(D)–ソース(S)電極間に流れる電流を第3の電極ゲート(G)によってスイッチさせる構造になっている。D–S電極間に使われている半導体として有機材料を用いる場合、この素子は有機トランジスタと呼ばれる。無機半導体を用いるトランジスタにはさまざまな形態があるが、有機トランジスタで用いられる素子構造と原理は、ほとんど、Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor (MISFET)とよばれる電界効果型である。MIS構造とは、コンデンサ構造であり、その片側電極に半導体を用いられているものである。ゲート電極に電圧を印加すると、コンデンサの原理で電荷(キャリア)が蓄積されるが、片側の半導体は、蓄積されたキャリアによって伝導度が大きく変調される。このような電気伝導の変化をソース・ドレイン電極で感知し、スイッチング素子として利用するわけである。上述したように、そもそもシリコンを代表とする無機半導体材料において確立されたデバイス構造であり、有機半導体材料に対しても適応が可能である。そのためデバイスの「動作原理」は基本的に同じであるが、本稿においては、これまでの様々な研究で明らかになってきた有機トランジ

Fig. 1 Schematic representation of typical organic transistors.

* 平成21年2月24日 日本真空協会2009年2月研究例会・日本表面科学会第61回表面科学研究会で発表

^{*1} 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

^{*2} PRESTO JST (〒102-0075 東京都千代田区三番町3-5)

^{*3} CREST JST (〒330-0012 埼玉県川口市本町4-1-8)

^{*4} 東京大学工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

低分子材料

高分子材料

Fig. 2 Schematic representation of typical materials of organic transistors.

タの特徴や無機トランジスタとの相違点について議論する。このときに注意しなければならないのは、コンデンサ構造を考えれば自明であるが、電荷は半導体中の絶縁体と接触する界面に蓄積されており、トランジスタのチャンネルはその界面に存在していることである。言い方を換えると、MIS型FETは界面伝導を利用するデバイスであり、発光ダイオードや太陽電池など他の半導体素子がバルクの伝導を利用するのと大きな差がある。したがって、界面の理解や制御が、有機FETの実用化に死活的に重要となってくる。

有機半導体部分に用いられる材料は、高分子¹⁾、低分子²⁾の薄膜材料のほか、最近ではカーボンナノチューブ³⁾なども使われ始めている。例えば、低分子材料の例としてはメロシアニンやルブレンが、高分子材料としてはポリチオフェン等が挙げられる。Fig. 2に有機トランジスタに用いられる一般的な有機半導体材料をまとめた。両者の特徴として、低分子材料は比較的易動度が高く真空蒸着などの乾式法で製膜される事が多く、高分子材料は低易動度だがスピンコート・印刷等の湿式法に適している。ただし、最近では湿式法に適した低分子材料の研究も盛んであり、液晶性材料を用いたトランジスタなど幅広い研究が展開されている。一般的に高易動度が得られる材料は結晶化し易く、ほとんどの研究は多結晶膜を用いて行われている。そのため、多くのデバイスでは結晶粒界の影響も無視出来ない。

有機トランジスタには、有機ELや太陽電池にはない大きな特徴がある。それは、有機半導体の部分に単結晶を用いることができ⁴⁾、しかも単結晶の使用によって最高の性能が得られることである⁵⁾。それによって、単結晶トランジスタは単なる応用のための素子というだけでなく、有機半導体の伝導機構の研究に必須の道具となった。この状況は、多結晶かアモルファスを用いて行われてきたこれまで有機エレクトロニクスに革命的な転換をもたらすもので、有機半導体の理解を大きく深めつつある。

まず、有機FETの性能には、結晶性が重要な役割を果たす。これは、有機ELや有機太陽電池にはなかった現象である。FETの性能を現す最も重要なパラメータは易動度である。このパラメータは電子の流れるスピードに関係するた

め、乱れや結晶粒界はできるだけ少ない方がよい。このため、有機FETではアモルファス、多結晶、単結晶の順に性能が上がってゆくのが普通である。通常得られる薄膜FETの易動度は、 $0.01 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるのに対し、有機単結晶の最高易動度は $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が報告されている⁵⁾。このように高い性能を示す有機単結晶FETにおいては、キャリアの伝導がバンド伝導に近いこともホール効果⁶⁾やESR⁷⁾の実験から明らかになってきた。アモルファスや多結晶薄膜では、このような本質的な性質を観測することができなかったが、単結晶FETの研究は、有機半導体の本質的な電気伝導は無機材料と同じようなバンド伝導であることがわかったのである。実デバイスの薄膜の場合でも、このような理想的状況に現実のFETを近づけてゆくことが大きな課題となるであろう。

3. 有機半導体/金属界面の性質

次に、FETの極性について議論しよう。FETはゲート電圧を正にかけてチャンネルに電流が流れるFETをn型、負のゲート電圧をかけたときにチャンネルに電流が流れる場合をp型という。Si-MIS-FETではこの極性は精密なドーピングによって制御されるが、有機半導体ではこのようなドーピング技術が発達していないため、有機FETは基本的にドーピングなしで作製される。従って、FETの極性を決めるものは、ドーピングではない。多結晶薄膜、単結晶を用いた多くの研究によって、FETの極性を決めるのは、電極金属の仕事関数と有機半導体のエネルギー準位の相対関係であることが分かっている⁸⁻¹⁰⁾。Fig. 3に示すように、ソース、ドレイン電極に金を用いた場合、p型FET動作をする材料はHOMOの位置が金の仕事関数に近く、一方n型FET動作する材料は、HOMO/LUMOの位置がそれよりもかなり深いことが分かる。このように、キャリアの符号を大まかに決めるものは半導体/金属界面の仕事関数の整合である。このことは一見自明のようにも思われるが、SiやGaAsなどの共有結合性の無機半導体結晶では、必ずしもそうはならない¹¹⁾。この様に仕事関数が大きな役割を果たす場合Mott-Schottky型と呼ばれ、Siなどのように仕事関数が必ずしも重要なパラメータにならない接合はBardeen型と呼ばれる。これらの違いは、ダングリングボンド（切れた結合）の有無によって区別される。有機分子が本質的にダングリングボンドをもたないのに対し、共有結合物質の場合にはその表面にはダングリングボンドが発生する。その結果、ダングリングボンドに関係する準位が大きな役割を果たしてキャリアの注入、ひいてはFET特性を支配するのである。

このように有機半導体/金属界面の性質は、Siなどの場合とは大きく異なるため、有機FET分野でも重要なテーマとみなされ、多くの研究がなされてきた。その中から以下のような要素が電極から半導体へのキャリア注入を支配することが分かってきた^{8-10,12-14)}。

(1)仕事関数の整合、(2)界面双極子、(3)界面トラップ
デバイス特性の解析は、以上のような要素を順に考慮しながら行うべきである。

Fig. 3 Energy diagram of p-type, n-type and gold electrode.

4. 有機半導体におけるショットキー障壁

Fig. 3 の中で p 型を示すペンタセンやルブレンを取り上げてみよう．金電極からこれらの p 型半導体に電子を注入するためには大きなショットキー障壁（～2 eV）があるため、電子を注入することがほとんど不可能であることがわかる．従って、障壁の小さい正孔だけが注入されるため、p 型を示すのである．このことを上では、有機 FET の極性は仕事関数の整合によって決まると表現したが、言い換えるとショットキー障壁によって決まっているとも言える．

それでは、電子も正孔もともに注入が困難なショットキー障壁を有機半導体で作製することはできるのであろうか？われわれは、インジウム金属を用いてルブレ単結晶にショットキー接合を作製するとともに、ショットキー電極をゲートとして用いたショットキートランジスタの作製を行った¹⁵⁾．まず、In/ルブレショットキー接合は、整流比や理想化因子が極めて高い高品質のものができる．これを用いて、ショットキートランジスタを作製した．ショットキートランジスタとは、ショットキー接合に付随する空乏層の厚みを制御することによって伝導性を変調するトランジスタで、上記の MISFET とは全く異なるデバイスである．有機単結晶ショットキートランジスタは、その特性がほぼ完全に無機半導体で確立された半導体物理学の公式で説明可能であることが明らかになった¹⁵⁾．

その解析結果の一つとして、In/ルブレショットキー接合における空乏層の深さのバイアス依存性を Fig. 4 に示す．空乏層とは、バンドの曲がりによってキャリアが出払ってしまった領域のことであり、本デバイスでは、その厚みが大きく電界によって制御されていることがわかる．従来、有機薄膜半導体ショットキー接合における空乏層の広がりはいずれも数 10 nm から 100 nm 程度で、その一部しか電界で変調できず、有機半導体では空乏層は大きく広がらないのではないかと考えられがちであった¹⁶⁾．ところが、有機単結晶

Fig. 4 Gate voltage dependence of depletion layer size in rubrene single-crystal MESFET and schematic representation of MESFET.

を用いた研究によって、その常識は打破されたのである．単結晶には粒界がなく不純物濃度もきわめて低く均一に分布していることが、広い空乏層が形成できた直接の理由である．

この結果は、上記のバンド伝導の成立とともに、有機半導体に対して無機半導体で確立された半導体物理学が適用可能であることを強く示すものである．この事実は、有機デバイスの今後の設計においても常に考慮に入れなければならない基本指針になると考えられる．

5. 有機半導体/絶縁体界面の性質

ここまで、有機トランジスタのキャリア符号を決定する要因として有機・金属界面のショットキー障壁の影響を挙げた．これらの問題とは別に、有機・絶縁体界面もキャリア符号に大きな影響を与える事が明らかになってきた．わかりやすい例としては、有機トランジスタで一般的に使用される二酸化シリコンを絶縁膜としてカルシウム電極を用いたペンタセン FET を作製しても n 型特性を示さない事が報告されている¹⁷⁾．Chua らは、二酸化シリコン表面に自然成長する OH 基が電子トラップである事を明らかにし、OH 基を含まない有機絶縁膜を用いる事によって、高分子材料のトランジスタでも両極性特性が得られる事を明らかにした¹⁸⁾．その後、有機絶縁膜を用いた両極特性は OH 基が原因ではな

く、表面エネルギーの変化に伴う半導体層の結晶性の違いとする考え方もあったが、最終的には単結晶を用いた研究で、少なくとも二酸化シリコン表面には電子トラップが存在しており、有機絶縁膜を用いることでその影響を低減できることが明確に示されている¹⁹⁾。つまり、いくらキャリアを注入する事が可能であっても、半導体・絶縁体界面に高密度のトラップが存在していると蓄積されたキャリアが伝導に寄与する事が不可能なため、有機・半導体界面もキャリア符号を決定する要因となる。

有機・絶縁体界面の利用法として、自己組織化単分子膜のダイポールを用いたしきい値電圧の制御方法が小林らによって提唱されている²⁰⁾。小林らは、絶縁体表面にダイポールが異なる様々な自己組織化単分子膜を作製し、ダイポールに由来する電場を利用してしきい値電圧の制御に成功している。ドーピングとは異なる特性制御方法として注目されている。自己組織化単分子膜は表面エネルギーの制御にも役立ち、蒸着膜の結晶性や水分子などの影響除去など様々な効果が確認されており、今後も本手法を用いた様々な有機・絶縁体界面制御が予想される。

6. 両極性発光トランジスタ

有機トランジスタの特徴は、通常の半導体に比べるとキャリア密度が小さくバンドギャップ内の不純物準位がほとんど存在せず、その伝導特性は真性半導体に近い事にある。そのため、本質的には両極性トランジスタに相当するが、吸着ガス・ショットキー障壁・キャリアトラップ等の影響によって報告されている多くのトランジスタはp型やn型の特性を示している。逆説的に考えると、これら外的要因を取り除けば両極性トランジスタが実現できる事を意味しており、比較的簡単にこれらの要因を取り除けるのが有機トランジスタの大きな特徴と言えるかもしれない。具体的には、吸着ガスの影響を取り除くために全てのデバイス作製工程を真空もしくは不活性ガス雰囲気で行う必要がある。加えて、ショットキー障壁の影響を抑えるため、仕事関数の大きい金属（例えば金）と仕事関数が小さい金属（例えばカルシウム）を用いて左右非対称なソース・ドレイン電極を作製する。更に、二酸化シリコン表面の電子トラップの影響を取り除くため有機高分子絶縁膜（例えばPMMA）を用いてトランジスタを作製すると、原理的には多くの有機材料で両極性伝導が期待できる。実際に、結晶粒界の影響を取り除くために単結晶を用いて上述のデバイスを作製したところ、デバイス作製を行った全ての有機材料で両極性トランジスタが実現された^{10,21,22)}。テトラセン単結晶の結果をFig. 5に示す。

両極性トランジスタはアモルファスシリコン等でも実現されており、それ自体は決して有機材料に特徴的な現象ではない。むしろ、上述した外的要因を比較的容易に解決する事が可能であり、その結果として両極性伝導を実現できるのが有機材料の特徴と言える。両極性トランジスタでは、半導体中にホールおよび電子が同時に注入可能であり、電圧印加方法を工夫すればチャンネル内で擬似的なpn接合が実現可能である。そのため、キャリア再結合による発光が期待される。このような両極性発光トランジスタはトランジスタのスイッチ

Fig. 5 Transfer characteristics of tetracene single-crystal transistor.

ング機能に加えて発光素子の機能を併せ持つため、新しい素子応用も期待できる。両極性発光トランジスタの概念は、アモルファスシリコンを用いた両極性トランジスタの実現と同時に提唱されていたが、実現には至らなかった。単一材料を用いた両極性トランジスタは、これまでにカーボンナノチューブ²³⁾、有機高分子²⁴⁾などで実現されているが、ここでは低分子のテトラセン単結晶を用いた両極性発光トランジスタ²²⁾を紹介する。

テトラセンは発光性の材料であるとともに、p型半導体として知られている。吸着ガス・ショットキー障壁・キャリアトラップ等の外的要因を取り除くと両極性トランジスタが実現可能であり、チャンネル中央付近で正孔蓄積領域と電子蓄積領域が接する状況ができ、あたかもここがpn接合のような役割をして、発光が現れる。Fig. 6は、テトラセン単結晶デバイスとその発光の光学顕微鏡写真を示す。上記のpn接合は、トランジスタのチャンネル方向に垂直な線として形成されるが、発光の観測はその可視化に他ならない。そのため、デバイス内でのキャリア分布や伝導機構の解明への適用も期待される。

この発光トランジスタに有機単結晶を用いることによって、2つの大きな利点が発現する。まず、単結晶であるがゆえに、薄膜より非常に易動度が高く、その結果高い電流密度を注入できるようになる。一方、単結晶の分子レベルで平坦な表面を反映し、光の閉じ込めが起こる場合が出てくる。通常、発光トランジスタを作製すると、Fig. 6のように光は結晶表面からそれに垂直に放出されるが、分子の配向によっては、Fig. 7のように、表面からは全く光が観測されず、結晶端面からのみ放出される場合がある²⁵⁾。この場合には、光が結晶の中に自然に閉じ込められているのである。光閉じ込めは、単結晶を用いたデバイスの大きな長所であり、有機エレクトロニクスの一つの重要なターゲットである有機レーザーの実現にとって明るい展望をもたらす有力な指針になる。発光トランジスタは、原理的に発光ダイオードとよく似ているが、以下の3点が発光ダイオードにない特徴である。①蓄積電荷により擬似的なpn接合が実現されているため、キャリア輸送部分の電気抵抗が比較的低い。②再結合箇所が

Fig. 6 Pictures and light-intensity profile of tetracene single-crystal light-emitting transistor.

Fig. 7 Picture of BP3T single-crystal light-emitting transistor.

電極から十分離れているため励起子の消滅が防がれる。③電流パスがゲート電界によって半導体/絶縁体界面に押し付けられている。これら特徴の結果、発光トランジスタ中の電流密度が非常に高くなるという注目すべき特性が現れる。通常の発光ダイオードでは電流密度の限界が $1\text{--}10\text{ A/cm}^2$ 程度であるが、上述のテトラセン単結晶 FET の場合には数百から数千 A/cm^2 という非常に高い値が実現されており興味深い²⁶⁾。

6. ま と め

両極性トランジスタの話題を中心に、有機トランジスタの動作原理に関する最近の理解と今後の課題を紹介した。有機トランジスタの研究は、化学・物理・材料科学・電子工学が複雑に交じり合った極めて学際的な領域である。本稿では話題を物理的側面に絞ったため、有機トランジスタの特徴であ

る豊富な材料の開発研究については触れなかったが、非常に活発な新化合物の合成、有機絶縁膜の探索などが行われており、これらが劇的に進展している。現在、有機トランジスタに求められている研究は明らかにデバイスの高性能化と安定化であり、これらの材料開発の重要性は改めて指摘するまでもない。また、本稿で紹介した物理的側面は必ずしも応用に直結する研究ではないが、トランジスタ、ひいては有機エレクトロニクス分野の裾野を広げ、より広い学問的基盤を形成することによって、応用を下支えしてゆくものになるものと期待している。本研究は、嘉治寿彦博士、S. Z. Bisri、蓬田陽平、高橋哲生（東北大）、安達千波矢教授（九大）、堀田収教授（京都工繊大）らとの共同研究の成果である。

〔文 献〕

- 1) H. Sirringhaus: Adv. Mater., **17** (2005) 2411.
- 2) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: Adv. Mater., **14** (2002) 99.
- 3) T. Takenobu, N. Miura, S.-Y. Lu, H. Okimoto, T. Asano, M. Shiraishi and Y. Iwasa: Appl. Phys. Express., **2** (2009) 025005.
- 4) R. W. de Bore, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo and V. Podzorov: Phys. Status Solidi A, **201** (2004) 1302.
- 5) 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** (2007) 196804.
- 6) J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu and Y. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L1393.
- 7) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa: Phys. Rev. Lett., **98** (2006) 256603.
- 8) T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita and T. Tsutsui: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 2098.
- 9) T. Nishikawa, S. Kobayashi, T. Nakanowatari, T. Mitani, T. Shimoda, Y. Kubozono, G. Yamamoto, H. Ishii, M. Niwano and Y. Iwasa: J. Appl. Phys., **97** (2005) 104509.
- 10) T. Takenobu, T. Takahashi, J. Takeya and Y. Iwasa: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 013507.
- 11) S. Z. Sze: Physics of Semiconductor Devices 2nd edn, John Wiley & Sons, New York, **1981**.
- 12) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: Adv. Mater., **11** (1999) 605.

- 13) N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki: J. Appl. Phys., **92** (2002) 3784.
- 14) S. D. Wang et al.: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 203508.
- 15) T. Kaji, T. Takenobu, A. F. Morpurgo and Y. Iwasa: Adv. Mater., **21** (2009) 3689.
- 16) A. Takshi, A. Dimopoulos and J. D. Madden: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 083513.
- 17) M. Ahles, R. Schmechel and H. von Seggern: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 4499.
- 18) L.-L. Chua, J. Zaumseil, J. Chang, E. Ou, P. Ho, H. Sirringhaus and R. Friend: Nature **434** (2005) 194.
- 19) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya and Y. Iwasa: Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 033505.
- 20) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa: Nat. Mater., **3** (2004) 317.
- 21) S. Z. Bisri, T. Takahashi, T. Takenobu, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) L596.
- 22) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya and Y. Iwasa: Adv. Funct. Mater., **17** (2007) 1623.
- 23) J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze and J. Tersoff: Science, **300** (2003) 783.
- 24) J. Zaumseil, R. H. Friend and H. Sirringhaus: Nat. Mater., **5** (2006) 69.
- 25) S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta and Y. Iwasa: Adv. Funct., **19** (2009) 1728.
- 26) T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa: Phys. Rev. Lett., **100** (2008) 066601.