

1P056

両極性分子で作製した FET 構造に見られる電子・格子緩和の分子論的解釈

(東大院・総合¹, 神奈川大・理², 富山大・理³, 名大・理⁴)

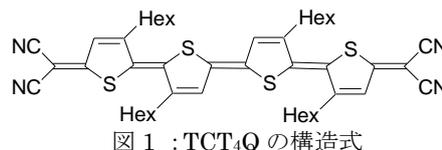
伊藤 卓郎¹, 鈴木 健太郎², 豊田 太郎¹, 樋口 弘行³, 松下 未知雄⁴, 菅原 正²

Relaxing Processes of Stressed Carriers and Trapped Carriers in Unicomponent Ambipolar Organic FET

(1 Graduate School of Arts and Sciences, the Univ. of Tokyo, 2 Faculty of Science, Kanagawa University, 3 Faculty of Science, Toyama University, 4 Faculty of Science, Nagoya University)

Takuro Itoh¹, Kentaro Suzuki², Taro Toyota¹, Hiroyuki Higuchi³, Michio M. Matsushita⁴,
and Tadashi Sugawara²

【序】ドナー性とアクセプター性を併せ持つ両極性分子 ($\Delta E_{\text{redox}} = 0.85 \text{ V}$) であるテトラシアノテトラチエノキノイド(TCT₄Q、図 1)を半導体層に用いた電界効果トランジスタ(FET)は、常温でゲート電圧を印加したときに起こるキャリアのトラップによって、閾値電圧のシフトを示す。さらに、この効果により、180 K 以下の低温条件で半導体層に不揮発的なダイオードが形成される[1]。本研究では、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電流値(I_{SD})が減少する過程、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、および③ダイオードの整流特性の交替電圧に対する追従性、に着目し分子論的な解釈を行なった。



【結果・考察】

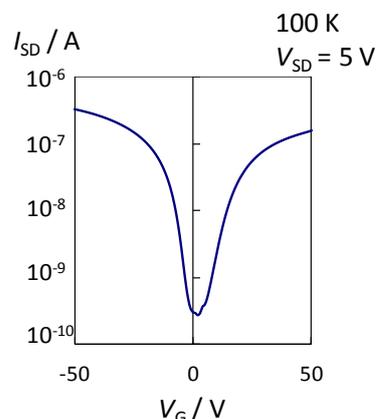
(1) トラップトキャリア生成によるバイアスストレスの緩和過程

FET 素子にゲート電圧を印加し、電極からのキャリアの注入により試料にかかる影響を、バイアスストレスと呼び、は FET の安定作動のパラメーターとしている。両極性分子である TCT₄Q は、酸化種、還元種の熱力学的安定性がともに高く、このストレスの緩和が非常に速い。緩和過程精査のために、以下の実験を行なった。

a) $I_{\text{SD}}-V_{\text{G}}$ 曲線の閾値シフトに関する温度、周波数依存性： 表面酸化シリコン板 (絶縁膜 300 nm) 上に形成された楕型の金電極 (電極幅 2 μm 、電極間隔 2 μm) 上に、キャスト法により半導体層を形成させ、ボトムコンタクト型 FET 構造を作成した。この素子の伝達特性 (ソース・ドレイン電流のゲート電圧依存性) の閾値の電圧掃引方向の反転 (振幅 30 V, 周波数範囲 0.01 ~ 0.6 Hz) に伴う“ずれ” (ΔV) は、顕著な温度依存性を示す。すなわち 292 K では閾値シフトは $\Delta V =$ 約 10 V に及ぶが、150 K 以下では $\Delta V = 0 \text{ V}$ となる

(図 2)。なお、少なくとも上記の電圧反転周波数範囲では、 ΔV は周波数の影響を受けない。

b) トラップトキャリアの生成による I_{SD} の減少と半減期の温度依存性： ソース・ドレイン電流 I_{SD} の減少は、 V_{G} 印加に伴い電極から注入されたキャリアが、電荷を捕捉し構造緩和してトラップトキャリアになることによると考えられる。そこで、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、低温域 ($T < 150 \text{ K}$) では非常に遅い (半減期約 5.6×10^3 分) のに対し、高温域 (T



> 180 K)では低温域と比較し著しく速くなることが分かった (215 K, 半減期 約 60 分)。

これらの実験 a), b)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、移動度が比較的低いこと、および正・負電荷の補足で、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。

(2) ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリアの消滅過程

V_G の印加下でバイアスストレスの緩和過程として生成したトラップトキャリアは、150 K 以下の温度領域では V_G を開放しても消失せず、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 I_{SD} を生じさせる[1]。しかし、高温域ではトラップトキャリアは消滅することが分かっている。そこで、ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリアの消滅により I_{SD} が減衰する過程を 100 K から 200 K の温度範囲で測定し ($V_{SD} = 5$ V)、そのデータを 1 次の指数関数でフィッティングして半減期(τ)を求めたところ (図 3)、150 K 以下の低温域と 180 K 以上の高温域では、半減期が大きく異なることがわかった。

この過程は、トラップトキャリア生成の逆反応に相当し、低温域での緩和は、トラップトキャリアが逆電荷を取り込み中性種へ戻る構造変化が主であるが、180 K 付近になると分子結晶の格子が緩み、荷電種の安定化に関与していた周囲の分子の再配向が連動して起こると考えられる。そこでトラップトキャリアの消滅が極めて遅くなる 170-180K を、この FET 素子の凍結温度と定めた。

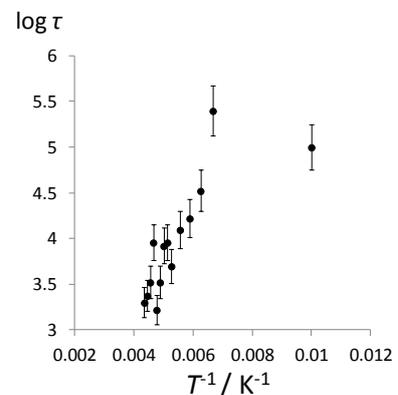


図 3 : 電流値減衰から求めたトラップトキャリアの寿命の温度依存性

(3) ダイオード性に見られる交替電場の追従限界

TCT₄Q の FET 素子では、上述のように冷却することで捕捉キャリアの緩和過程を凍結することが出来る。そこで、常温で V_S , V_D , V_G を適切に設定し (0 V, 40 V, 20 V)、100 K で V_G を解除することで PN 接合を形成し、素子にダイオード特性をもたすことが可能となる。このダイオードのソース・ドレイン電極間に交替電圧(10^1 - 10^3 mHz)を印加し、整流特性の追従性能を検討したところ、100 K では 500 mHz まで整流特性が維持されたのに対し、150 K では、500 mHz で追従限界を迎えた(図 3)。この結果は、「TCT₄Q 素子の整流効果は、トラップトキャリアがフローティングゲートとして働くことで出現した二種の半導体界面で形成された PN 接合に由来する」という解釈を支持する。また、比較的遅い周波数で追従限界を迎えるのは、逆バイアス時に電極にかかる同符号の電場が、捕捉キャリアへ及ぼすストレスが原因と考えられる。

以上、両極性分子を半導体層としてもつ FET において、ゲート電圧の印加、解除が引き起こすキャリアおよび捕捉キャリアへのストレスとその緩和が、本両極性 FET からダイオードへの育成に深く関わっていることが実験的に明らかになった。

【引用文献】

[1] T. Sugawara, T. Ito *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, **84**, 979-989(2012) and references therein