

- 動作機構の解明と新規素子の開発 -

(早大理工¹, 早大ナノテクノロジー研究所²) 川口順二¹, 細井宣伸¹,
古川行夫¹, 筒井謙², 和田恭雄²

【序】 電界効果トランジスタの半導体層には主に無機半導体が使われてきたが、近年では、加工上における利点(フレキシブルなものができるなど)や製作方法の簡素化などの理由から、有機半導体を材料とした電界効果トランジスタ(OFET)が注目を集めている。しかし、OFET の動作機構については不明な点が多く、基礎研究が必要である。また、n 型有機半導体の開発や基板、電極、ゲート絶縁膜、半導体全てが有機物からなる全有機 FET の開発などが重要な課題となっている。そこで、本研究では、(1)有機半導体層に、混合原子価化合物で、n 型半導体である 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ, 図 1a)を用いた OFET を作製し、トランジスタ特性を測定するとともに、電圧誘起赤外吸収測定により、デバイスのキャリアに関して検討した。(2)全有機フレキシブルトランジスタを念頭においてソース・ドレイン電極を TCNQ-tetrathionaphthacene (TTN, 図 1b) 電荷移動錯体により形成した OFET を作製し、トランジスタ特性を測定した。

【実験】 基板としてSiO₂膜(絶縁層)を 525 nm生成したn-Si(ゲート電極)を用い、半導体層としてTCNQを 1 nm/sで真空蒸着(8.0×10⁻⁴ Pa)して成膜した。膜厚は約 100 nmであった。ソース・ドレイン電極としてAu(Cr)を楕型に蒸着した。その際図 2 に示したようにトップコンタクト型とボトムコンタクト型の 2 種類のデバイスを作製した。チャンネル長は 50 μmであった。これらのデバイスを用いてI_D-V_D特性の測定を行った。さらにFT-IR差スペクトル法を用いて電圧誘起赤外吸収スペクトルの測定を行った。V_G = 20 Vのデバイスの強度スペクトルB(20 V)とV_G = -20 Vのデバイスの強度スペクトルB(-20 V)とを測定して、通常のスぺクトル計算を行った。

$$\begin{aligned} \log \frac{B(-20V)}{B(20V)} &= \log \left\{ \frac{B_R}{B(20V)} \times \frac{B(-20V)}{B_R} \right\} \\ &= \log \frac{B_R}{B(20V)} - \log \frac{B_R}{B(-20V)} \\ &= A(20V) - A(-20V) \end{aligned} \quad (1)$$

ただし、B_Rは参照強度スペクトル、Aは吸光度である。上の式から、得られたスペクトルはV_G = 20 VとV_G = -20 Vのときの

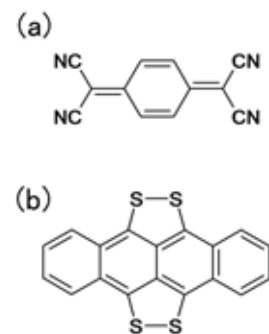


図1 (a)TCNQ, (b)TTN

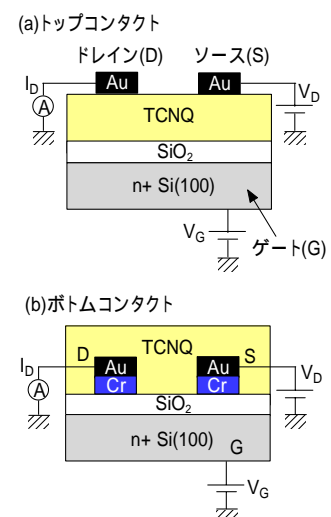


図2 TCNQ FETの構造

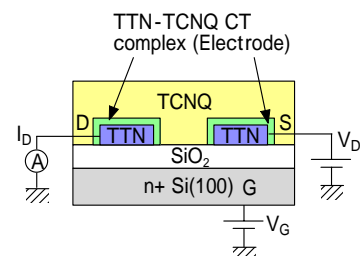


図3 TTN-TCNQ電荷移動錯体を電極として用いたTCNQ FETの構造

吸光度差であることがわかる．この方法では 10^{-5} オーダーの小さな吸光度差を測定することができる．

ソース・ドレイン電極をTCNQ・TTN電荷移動錯体で作製するためにTTNを櫛型電極状に蒸着し，その上から半導体層であるTCNQを蒸着することでOFETを作製し， I_D - V_D 特性を測定した．

【結果と考察】 ボトムコンタクト型の I_D - V_D 特性の測定結果を図4に示す．TCNQはn型半導体の挙動を示した． $V_D = 30$ Vにおける V_G と I_D の測定値から次式を用いて負キャリアの電界効果移動度の計算を行った．

$$I_D = \frac{WC_i\mu}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (2)$$

トップコンタクト型では $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，ボトムコンタクト型では $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった．トップコンタクト型の移動度がボトムコンタクト型の約 10 倍となった．また， $V_D = 30$ Vのときの $V_G = 30$ Vと $V_G = -30$ Vにおける I_D の値からon-off比を計算した．その結果，トップコンタクト型では 104，ボトムコンタクト型では 273 となった．

電圧誘起赤外吸収スペクトルの測定結果を図5に示す．(a)はTCNQ FETの赤外吸収スペクトルで，観測されたバンドはTCNQに由来する．(b)は電圧誘起赤外吸収スペクトルで，観測された上向き(負)の2184と2157 cm^{-1} のバンドはTCNQ層に注入された負キャリアのCN伸縮に帰属される．TCNQを電気化学的に還元して作製したラジカルアニオンとジアニオンの振動数は，それぞれ2182と2156 cm^{-1} ，2153と2107 cm^{-1} であり[1]，観測されたキャリアのCN伸縮の波数2184と2157 cm^{-1} はラジカルアニオンのものとほぼ一致した．したがって，正ゲート電圧印加によりTCNQ層に負電荷が注入され，TCNQのアニオンラジカルが生成してキャリアとなっていると考えることができる．また，観測された下向き(正)の2227 cm^{-1} バンドは中性TCNQの減少分と考えられる．また，トップ・ボトムコンタクト型でスペクトルに差は見られなかった．

TTN錯体を電極としたFETの I_D - V_D 特性を図6に示した．ゲート電圧を印加することでドレイン電流を制御することができた．

[1] V. Bellec, et al., *Electrochem. Commun.*, **3**, 483 (2001).

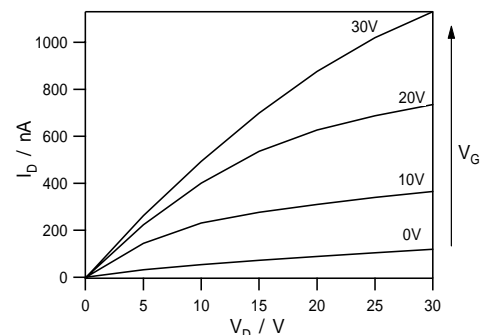


図4 TCNQ FETの I_D - V_D 特性曲線

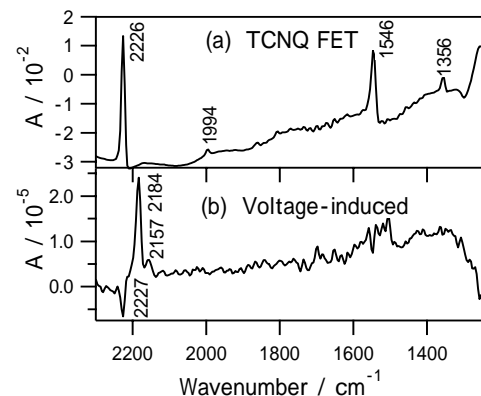


図5 (a)TCNQ FET 及び(b)電圧印加時の赤外吸収スペクトル

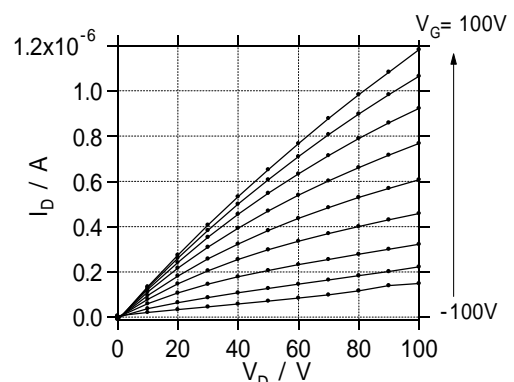


図6 TTN-TCNQを電極として使用したTCNQ FETの I_D - V_D 特性