「有機半導体デバイスの界面分析の基礎と応用」テキストより

走査型プローブ顕微鏡および熱刺激電流法を用いた OFET チャネル内キャリア輸送バンドの評価

奈良先端科学技術大学院大学 中村雅一

1. はじめに

有機電界効果トランジスタ(OFET)における半導体層は、その多くが多結晶薄膜を用い ていることから不均一な系であり、キャリア輸送特性には複数種の現象が含まれる。そ のため、電気的あるいは分光学的な測定の種類ごとに異なる構造に起因する異なる現象 をクローズアップしてしまい、統合的な理解が困難になるという問題があった。これに 対して、我々は、動作中 OFET における局所静電ポテンシャル分布を純電気的に高感度 測定できる原子間力顕微鏡ポテンショメトリ(AFMP)装置を開発し、有機半導体薄膜にお ける構造とキャリア輸送現象の関係などを明確にするための研究を行ってきた¹⁻⁸。定常 電流下での静電ポテンシャル空間分布から導電率分布が直接的に判るため、局所的な構 造に起因するキャリア輸送のボトルネックを階層的に分類することができるだけでなく、 OFET の電界効果移動度の低下に直接影響するバンド端のポテンシャルプロファイルを 直接的に求めることもできる。

このようなバンド端プロファイルの次に OFET の諸特性に重大な影響を与えるものと して、有機半導体層/ゲート絶縁層界面近傍のトラップ準位がある。トラップ準位につ いては、その絶対量だけでなく準位の深さが重要な情報である。OFET において、トラ ップ準位のキャリア輸送バンド端からの深さが数 meV 程度から1 eV 近くにまで深くな ってゆくにつれて脱トラップ速度が指数関数的に遅くなってゆくため、我々に見える特 性への影響が、みかけの電界効果移動度の減少(これは上記バンド端のゆらぎと重複す る) ~サブスレッショルド特性の劣化~ゲート閾電圧の増加~ゲートヒステリシスの増 加~ゲートバイアスストレスによるゲート閾電圧シフトの増加と、変化するからである。 本稿では、ペンタセンを OFET のモデル半導体材料として、キャリア輸送特性に大き な影響を及ぼす広義の「バンド」をいかに明らかにするかについて、AFMP および、電 界効果熱刺激電流(FE-TSC)法を中心に解説する。

2. ケルビンプローブ原子間力顕微鏡と原子間力顕微鏡ポテンショメトリの原理比較

走査型プローブ顕微鏡ファミリーの一つであるケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KPFM)⁹⁾は、定量的な表面電位分布の測定に広く用いられている。この手法は、接触 電位差(CPD)測定に古くから用いられていたケルビンプローブを応用したものであり、 測定される「電位」とは試料表面近傍の局所真空準位と探針先端近傍の局所真空準位に よる CPD である。ここでは、従来から類似の目的で用いられている KPFM との比較に よって、AFMP の測定原理を簡単に解説する¹⁰⁾。

もっとも単純な系として、仕事関数がそれぞれ $\phi_t \ge \phi_s$ である金属的な探針と試料を考える。図1(a)のように両者を電気的に短絡してフェルミ準位を等しくすると、両者の間には CPD として仕事関数差に相当する $V_s = -\Delta\phi/e = -(\phi_s - \phi_t)/e$ が存在するため、探針 試料間隙に電界が発生する。この電界の直接の源は、探針および試料上に誘起された表



図1 探針-試料間のエネルギー準位図:(a)両者が 電気的に平衡状態となった導体中キャリアにとっての 「等電位状態」、(b)真空準位が等しくなるように 外部電圧を加えた真空における「等電位状態」 面電荷であり、間隙には電気2重 層が形成される。KPFMでは、こ の状態で探針を基準として試料側 に交流電圧(図には書いていない) および直流電圧 V_{DC} を加えること により生じる探針の振動を検出す る。この振動振幅は $V_s + V_{DC}$ に比例 することから、振幅が0となるよ うに V_{DC} をフィードバック制御す ることで、CPDを求める。このと きのエネルギーダイヤグラムは図 1(b)のようになっており、探針側 と試料側の局所的真空準位が一致 した状態となっている。

KPFMをOFET などの動作時電位分布測定に用いると次のような問題が生じる:(1) この目的では真空準位の概念が含まれる仕事関数は不用であり、あらかじめ零バイアス 時の CPD 像を求めてそれを差し引く処理によって若干のエラーが残りやすい。(2) 探 針に働く静電気力は探針の上下に伴う探針-試料間の静電容量の変化分(*dC/dz*)に比例 する。ところが、凹凸を有する表面ではこれが試料直上において複雑に変化するため偽 のコントラストが現れがちである。(3)バイアスされた電極を有する試料の電位像を 測定する際、電極の周囲で電極電位の影響を強く受けた偽の値が得られてしまうことが 少なからずある。そこで、筆者らは、これらを解決する手段として、導電性カンチレバ ーと高入力インピーダンス電位計測系を組み合わせた AFMP を開発した^{1,2}。

AFMP では、試料表面をタッピング動作させた導電性カンチレバーで走査することに より、表面形状と電位分布を同時に画像化する。この場合、探針接触部を通じた電荷移 動によって、探針と試料の(より正確には、計測回路の信号ライン全体の)フェルミ準 位が一致(図1(a)の状態)することによって電位が計測されており、探針直下の局所フ ェルミ準位を測定していると言える。ほぼ探針の電気的接触部のみで計測電位が決定さ れるため、電極近傍においても正確な電位分布が高い空間分解能で計測され、電位像の 空間分解能も高いというメリットがある。AFMP では、電位計測の高感度化のために探 針を含む電位計測回路の入力静電容量を極小化することが必須であり、そのためのガー ド電極(ノイズシールドを兼ねている)の配置が重要である。実効的な入力容量を数十 fF 以下にまで追い込んだ装置によって探針/試料接触抵抗1 TΩ程度以下であれば電位 像が取得可能となっており、空間分解能 10 nm 程度、電位分解能 100 μ V の性能が得ら れている。

以上のような原理的差異から、一般的に KPFM は局所的な電荷やダイポールを直接調 べるためのツール¹¹⁻¹⁶として適しており、AFMP はキャリア輸送に直接関わる空間的不 均一性を調べるためのツールとして適している。なお、KPFM の特殊な用途として、ボ トムゲート構造の OFET におけるバンド端付近の状態位密度関数を定量的に求めること もできる^{17,18}。これについては、FE-TSC 法との比較として後ほど一例を紹介する。

3. 原子間カポテンショメトリによるペンタセン HOMO バンド端ゆらぎの評価例

まず、AFMP によって動作中の OFET から得られる電位像とは何かについて考える。 図 2 (a)に、半導体デバイスシミュレーションによって求めた線形領域で動作中の OFET における断面電位分布を示す。この OFET は理想的なトップコンタクト/ボトムゲート 型素子である。また、膜厚方向とチャネル長方向を実寸比で描くと有機層が見えなくな るため、膜厚方向に拡大してある。このような薄膜トランジスタでは電極部を除いて電 流ベクトルの膜厚方向成分が無いことから、この場合 30 nm の有機半導体層厚に対して 表面から 20 nm 以上の深さまで等電位線が垂直になっている。より深いところで等電位 線がカーブしているが、ここが蓄積層のバンドベンディングに相当する。従って、有機 半導体層表面において測定される電位は、ゲート絶縁層に隣接する蓄積層の電位である と考えて良い。従って、得られる電位分布は、まさに OFET の出力電流経路に沿ったキ ャリアの「水面」分布と考えて良い。

図2(b)には、探針接触部(右側)から膜厚方向に沿った HOMO 準位についてのエネ ルギーダイヤグラムを示す。もし探針接触部がショットキー接合となる場合、この図の ようにはならず、右側の探針接触部から空乏領域が広がり、場合によっては有機層全体 にバンドベンディングが生じる。そのようになると、AFMP による測定が蓄積層の状態 を乱すことになるため都合が悪い。ところが、我々のこれまでの研究により、AFMP に よって安定して電位像が得られている場合には、探針先端部に測定対象の有機分子が厚 く付着していることが判明している¹⁹⁾。従って、実質的な探針接触点は有機半導体ホモ 接合となっており、バンドベンディングやキャリア注入障壁の影響はほとんど無視でき るものと考えられる。

次に、AFMP によってバンド端プロファイルを求めた例を紹介する。図3(a)は、表面 処理を行っていないSiO₂をゲート絶縁層としたペンタセンOFET における結晶ドメイン 中電位プロファイルとその微分から求めた局所導電率プロファイルである。このとき、 OFET は線形領域で動作しており、チャネルには定常電流がこの図の右から左の向きに 流れている。測定は窒素ガス雰囲気において行った。電位プロファイルはほとんど直線 に見えるが、導電率は場所によって2倍以上の比でばらついている。ペンタセン薄膜を 活性層とする OFET の移動度制限要因を調べる研究の過程で、従来単結晶的と思われて いた結晶ドメイン中にもこのような電位勾配の微少なゆらぎが常に存在していることが 明らかになった⁷⁾。図3(b)は、この電位ゆらぎが局所抵抗率と連続電流の積によるもの であることを示す証拠である。定常電流下では平均勾配からの電位ゆらぎは 39 mV の標



図2 (a) 半導体デバイスシミュレーションにより求めた線形領域で動作中の理想 OFET の断面 電位分布、および、(b) 探針接触部から膜厚方向へのエネルギーダイヤグラム



図3 動作中のペンタセン OFET における、(a) 結晶ドメイン中電位プロファイルと導電率プロファイル、(b) OFET オン/オフ時の電位平均勾配からの偏差の分布、(c) バンド端ゆらぎの概念図、および、(d) 電位プロファイルから求めた HOMO バンド端プロファイル

準偏差を持つのに対して、電流が無いときには標準偏差は2.1 meV になっている。後者 が、この測定時の電位ノイズレベルを示しているのに対して、前者は明らかに大きい。 この導電率ゆらぎの原因について詳細な検討を行った結果、図3(c)のように HOMO バ ンド上端ポテンシャル E_v がゆらいでいることによる局所的なキャリア密度のムラが原 因であると結論づけられた。この仮定のもと、一般的な FET のようにボルツマン近似が なりたつ場合、次式によって電位プロファイルをバンド端プロファイルに変換すること ができる。

$$\ln\left[1/\left(-dV/dx\right)\right] \cdot k_{\rm B}T = k_{\rm B}T \ln\frac{q\mu N_{\rm v}}{I} + \left[E_{\rm v}(x) - E_{\rm f}\right] = \Delta E_{\rm v}(x) + Const.$$
(1)

ここで、k_Bはボルツマン定数、Tは温度、qは素電荷、μはキャリア移動度、Jは電流密度である。バンド端ポテンシャルのゆらぎであるΔE_vのみであれば、物質やデバイス依存のパラメータを全く用いずに求められるわけである。

(1)式を用いて図3(a)の電位プロファイルをバンド端ポテンシャルプロファイルに変換したものを、図3(d)に示す。ゆらぎの振幅はポテンシャルの標準偏差として約14 meV_{ms}、最小周期は約30~50 nm である。様々なペンタセン OFET について同様の解析を行ったところ、驚いたことに、このゆらぎの周期や振幅はゲート絶縁層表面の組成によらずほぼ一定であることが明らかになっている²⁰⁾。このゆらぎの最小周期はペンタセン薄膜中の面内方向結晶子サイズと一致しており、基板表面の凹凸によって成長時に導入される積層欠陥がゆらぎの起源であると考えている⁸⁾。なお、ここで得られた、約14 meV_{ms}のゆらぎ振幅は、薄膜トランジスタ用途で最も成功した半導体材料であるアモルファス Si におけるバンド端ゆらぎ (25~45 meV) よりは小さいが、室温におけるキャリアの熱ゆらぎと比較して決して無視できる値ではない。従って、ペンタセンが本来持つキャリア移動度は、このゆらぎによって大きく制限されていることは明らかである。

4. 電界効果熱刺激電流法の原理と測定方法

前節では、AFMPによってキャリア輸送バンド端プロファイルを求めることができる ことを、実例をもとに解説した。ただし、この方法は自由キャリア密度によって決まる 局所導電率から移動度端ポテンシャルの変動分を求める方法であるため、電荷トラップ 中の束縛されたキャリアを直接的に調べることはできない。そこで、この目的のために は、導電率が小さい半導体材料や絶縁材料中のトラップを検出する古典的な方法である 熱刺激電流法を応用することにした。

図4(a)に、測定に用いる OTFT 試料の断面構造と FE-TSC 測定回路を示す。試料はボ トムゲート・ボトムコンタクト型の構造であり、熱酸化膜(膜厚 300 nm)付き Si 基板 上にフォトリソグラフィ法により櫛型のソース/ドレイン用 Au 電極パターンを形成した。 TSC は熱酸化膜中の可動イオンや界面の不純物による影響を強く受けるため、基板の熱 酸化工程ではそれらの混入を可能な限り抑えるとともに、電極形成後に UV/O₃ クリーニ ング処理を施すことでゲート絶縁膜表面の残留有機不純物を除去し、さらに測定用の超 高真空チャンバー内で 100℃、4 時間の試料加熱により脱ガス処理を行なった。その後、 超高真空を保ったまま高純度ペンタセンを櫛型電極エリア内に真空蒸着し、その場 FE-TSC 測定を行なった。これにより大気中の酸素や水分を始めとする不純物の混入が 極めて少ない、理想的なペンタセン OFET を測定することができる。なお、測定装置の 詳細は既報論文²¹⁾を参照頂きたい。

測定の手順と基本原理を説明する。まず、室温でゲート電極に充電ゲート電圧 V_{cG} を 印加し、界面に蓄積されたホールを LUMO 側からフェルミ準位までの界面準位に捕獲さ せる {図4(b)左}。このときのドレイン電圧 V_{cD} は0Vである。このサイクルを充電サ イクルと呼ぶ。次に充電ゲート電圧 V_{cG} を保持したまま試料を 80K 程度まで冷却し、捕 獲されたホールを凍結状態とする。試料を充分冷却した後、ゲート電圧を空乏側(もし くは弱い蓄積側)の放電ゲート電圧 V_{dG} に切り替え、試料を一定昇温レートで室温付近 まで加熱していく {図4(b)右}。 V_{dG} によって半導体層が空乏化するため界面近傍のフ ェルミ準位が先程のフェルミ準位より相対的に高くなる。このため、フェルミ準位を超 えるエネルギーを有する捕獲ホールは熱的に HOMO に励起され、自由キャリアとなる。 このサイクルを放電サイクルと呼ぶ。このサイクルでは、脱トラップしたホールを効率 的にドレイン電極側のみに流し込むために、小さい放電ドレイン電圧 V_{dD} を印加する {図 4(a)}。このホール流による静電誘導電流が熱刺激電流として外部回路で観測される。



図4 電界効果熱刺激電流(FE-TSC)法の測定原理概要:(a)測定用の有機電界効果トランジスタ 断面図(実際にはソース/ドレイン電極は櫛形になっている)、および、(b)MOS 界面近傍のバン

次に、FE-TSC 測定からトラップの状態密度関 数を求める方法を説明する。まず、トラップ準位 深さの解析にはイニシャルライズ法²²⁾を用いる。 これは、熱刺激電流が熱活性型で記述できる場合 に適用でき、TSC 初期立ち上がりのアレニウスプ ロットに現れる直線部の傾きからトラップ準位深 さ Etを求める。この解析によって、充電サイクル において、どの深さまでホールがトラップされた かが判る。さらに、トラップ密度を状態密度関数 として得る方法は以下の手順が必要である。ペン タセン OFET において得られる典型的な FE-TSC カーブを横軸測定時間としてプロットするとおよ そ図5(a)のようになる。VcG を蓄積側に大きくす るに従って TSC ピークが低温側にシフトし、強度 が増す傾向を示す。有機層/絶縁層界面付近のポ テンシャルのみがゲート電圧に対して敏感に変調 されることから、この TSC の主要な源は有機層/



図5 ペンタセン OFET において得 られる典型的な FE-TSC カーブ: (a) 時間の関数としての TSC 波形、およ び、(b) そのアレニウスプロット

絶縁層界面から脱トラップしたホールであると考えられる。ここで、図5(a)の斜線部の 面積は、TSC1 測定の V_{cG} 印加時の界面フェルミ準位位置(E_{t1})からTSC2 測定時のフェ ルミ準位位置(E_{t2})の間に存在するトラップ準位面密度(N_{i})に相当し、次の関係式に よって決まる。

$$\int_{E_{t2}}^{E_{t1}} N'_t dE = \frac{Q_{\text{TSC2}} - Q_{\text{TSC1}}}{qA} \times 2 \quad (\text{cm}^{-2})$$

(2)

この式において、A はチャネルの面積、係数 2 はチャネル内でのトラップの空間的位置 による TSC 信号への寄与の重みを補正するためのものである。一方、TSC1 および TSC2 のアレニウスプロットの傾き {図5(b)} から、移動度端から Etl および El2 までのエネル ギー差が求まる。以上の解析から、次式によりトラップ準位の状態密度関数 Nt が得られ る。

$$N_{t}\left(\frac{E_{t1}+E_{t2}}{2}\right) = \frac{\int_{E_{t2}}^{E_{t1}} N_{t}' dE}{E_{t1}-E_{t2}} \quad (\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1})$$
(3)

なお、無機半導体における界面トラップ準位の評価には、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)法が広く用いられている。両者の測定法の違いから、移動度が低く、様々な部位の容量的応答が重畳する可能性が高い OFET 試料には、熱刺激電流測定のほうが適していると考えられる。

5. 電界効果熱刺激電流法によるペンタセン中トラップ準位の評価例

図6(a)に、前節において説明した測定/解析方法によって得られたペンタセン/絶縁 層界面トラップ準位の状態密度関数の例を示す。3種のゲート絶縁層上に超高真空中で ペンタセン薄膜を成長させた試料についてのその場測定結果に加え、HMDS 処理を行っ た SiO₂試料のみ大気暴露後の結果もプロットされている。図中の点線は、それより深い



図 6 (a) FE-TSC 法によって求めた 3 種類のゲート絶縁膜 (Si 0_2 、HMDS 修飾 Si 0_2 、パリレン) / ペンタセン界面におけるトラップ準位の状態密度関数 (DOS)、ならびに、(b) Si 0_2 、HMDS 修飾 Si 0_2 、および、後者を大気に曝した界面におけるトラップ準位面密度とゲート閾電圧の関係

位置ではトラップ電荷が検出可能な量ではなかったことを意味している。これらの結果 から、いずれの界面においても、HOMO バンド端から約 0.1 eV のエネルギー位置にト ラップ準位が孤立していることが判る。ゲート絶縁層表面組成によらずそのピーク位置 がほぼ不変であることから、この孤立トラップ準位は、ペンタセン多結晶膜固有の構造 欠陥、あるいは、ペンタセンにおいて微量に含まれることが不可避である不純物による ものであると推測される。

一方、トラップ準位の密度は、ゲート絶縁層表面組成や大気暴露の有無によって大き く異なっている。そこで、ゲート絶縁層の実効膜厚を同じくする SiO₂、HMDS 処理 SiO₂、 および、HMDS 処理 SiO₂を大気暴露した後の試料について、状態密度関数をエネルギー で積分することによって求めたトラップ準位面密度 N_iとゲート閾電圧との関係を調べ た。結果を図6(b)に示す。これらのトラップ準位がゲート閾電圧に直接関わるなら、両 者の間には次式の関係が成り立つ。

$$V_{\rm th} = \frac{q}{C_{\rm i}} N_{\rm t}' + V_{\rm th0} \tag{4}$$

ここで、*C*_i はゲート絶縁層の単位面積あたりの静電容量、*V*_{tt0} はトラップ準位以外の要因で決まる閾電圧である。3つのプロット点を最小自乗近似した直線の傾きは、SiO₂ 膜厚で決まる *C*_i と良い一致を示した。従って、これらのトラップ準位がペンタセン OFET のゲート閾電圧を左右する主要因であると考えられる。

6. 様々な測定法によるバンド端近傍状態密度関数の比較

有機半導体のキャリア輸送バンド端近傍の状態密度関数は、様々な測定手法によって 求めることが可能であるが、測定原理が異なることによって「何を見ているか」が異な るために、一般に比較することが容易ではない。ここでは、筆者が関わった共同研究な どから、同種であると考えることができる試料を別の手法で測定した結果を比較し、結 果が統合できるか否かを論ずる。

図 7 (a)に、本稿で紹介した 2 種の方法に加えて、紫外光電子分光法(UPS)²³⁾および KPFM¹⁸⁾によって測定されたペンタセン多結晶薄膜の HOMO バンド端付近における状態 密度関数をまとめて示す。UPS 用試料のみ Al 膜上に成長した薄膜であるが、それ以外 は全て HMDS 処理された SiO₂上に成長した薄膜である。全て、c^{*}軸配向の薄膜相多結晶 であることが確認されており、条件をそろえるために大気暴露後に測定した結果のみを プロットした。また、AFMP の結果は、バンド端ゆらぎポテンシャルの分布関数を求め、 そのピークをバンド端位置に合わせてある。

これらの違いを議論するにあたって、まず何を見ているかを整理する。UPS では、遠 方にある「装置のフェルミレベル」をエネルギー基準として、結晶粒界を含む広い範囲 における電子準位の平均情報を検出している。KPFM では、閾電圧以下の領域でゲート 電圧を変化させることによって、トラップ準位を電荷で埋めながら膜のフェルミ準位が 変化してゆく様子を探針から見た CPD 変化として捕らえることで、最終的に状態密度関 数を再構成する。この手法は原理的には数十 nm の空間分解能を有するが、図7(a)に示 した結果は、結晶ドメイン内の複数箇所での測定の平均情報である。AFMP についても、 ラインプロファイルの結果からポテンシャル分布を得た場合は、結晶ドメイン内の平均 情報である。FE-TSC では、原理的にトラップ準位からその周辺の局所的な移動度端ま



図7 (a)様々な手法によって求めたバンド端近傍の DOS (UPS: O、KPFM: □、AFMP: △、FE-TSC: ◇)、AFMP と FE-TSC の結果から得たモデル DOS (太い実線)、および、室温でのフェルミ=デ ィラック関数(一点鎖線)、ならびに、(b)ゲート閾電圧付近、および、(c) OFET オン状態にお けるモデル DOS から得られるキャリアのエネルギー分布

でのエネルギー差を検出する。従って、図6(a)の右上の挿入図に示されるように、移動 度端にポテンシャルゆらぎがあっても、トラップ準位も同じポテンシャルゆらぎを感じ てエネルギー的に平行移動していれば、極めてシャープなエネルギー分布が得られる。

以上の違いを考慮すると、UPS スペクトルは結晶粒界の情報を含み、最も乱れを多く 含む状態を見ていると考えられる。従って、結晶ドメイン内での HOMO バンド端の裾 準位は、この図に見られる指数関数的裾よりもはるかにシャープであると推測される。 従って、結晶ドメイン内でのバンド端近傍 DOS を考察するに当たって、UPS スペクト ルは HOMO バンドの概形のみを採用し、バンド端の裾準位については、AFMP によっ て得られた空間ゆらぎによるポテンシャル分布を採用すべきであると考える。一方、 FE-TSC で得られた孤立トラップ準位は、空間平均情報としてのバンド端近傍 DOS と統 合させる場合、AFMP で求めたポテンシャルゆらぎを同様に感じていると仮定して、両 者のコンボリューションを採用すべきであろう。

一方、KPFMでは、DOSの値が小さいところに測定が限定されるものの、比較的正確 に裾準位のDOSを再現していると推測される。そこで、AFMPとFE-TSCの結果と統合 して、KPFMの結果との一致を確認してみる。まず、比較的シャープな端部を持つHOMO バンドのモデルDOSとして、図6(a)左上の挿入図に示されるようにUPSスペクトルを エネルギーの2次関数で近似したものを用いた。これと、FE-TSCで検出された孤立ト ラップ準位のDOSを合わせ、AFMPで求めたゆらぎポテンシャル分布を左下の挿入図 のように偶関数化した指数関数で近似したものとのコンボリューションを求めた。その 結果が図中の太い実線である。KPFMによって求めた裾準位のDOSとよく一致してい ることがわかる。従って、AFMP、FE-TSC、KPFMの3種の測定は、事実のやや異なる 部位を別の視点から見ていると考えて良いと思われる。

これによってペンタセン薄膜の結晶ドメイン内バンド端近傍 DOS が正しく得られた と認めた上で、OFET の動作について考えてみる。図7(b)および(c)に、それぞれ、ゲー ト閾電圧付近および十分にオン状態になったときのキャリアのエネルギー分布を、上で 得られたモデル DOS に室温でのフェルミ=ディラック関数(FD)を乗ずることにより 求めた結果を示す。上段は縦軸リニアプロット、下段はログプロットである。ここでは、 エネルギー0の位置が移動度端であるとして考察する。図7(b)を見ると、閾電圧付近で はいかに多くの割合でキャリアがトラップに捕獲されているかが視覚的にわかる。この 段階ではまだトラップは満たされていないにも関わらず、一部のキャリアはすでに移動 度端を超えている。これが、閾電圧前後において伝達特性の傾きが緩慢となる理由であ る。従って、この 0.1 eV 付近に存在するトラップ密度が減少すれば、ゲート闌電圧が 0 に近づくだけでなく、閾電圧付近の微分移動度が向上する。なお、ペンタセンと比較し て、DNTT ではこの領域のトラップ準位密度が明らかに小さいことが判明している¹⁸⁾。 さらにゲート電圧をオン方向に増加させ、フェルミレベルが 0.1 eV トラップを乗り越え た状態が図7(c)である。この段階ではトラップはほとんど満たされており、伝達特性に 直線領域が現れるはずである。ところが、キャリアの大半はゆらぎポテンシャルに捕ら えられて十分な移動度が得られていない状態である。従って、バンド端ゆらぎを低減さ せることができれば、みかけの電界効果移動度が大幅に向上するはずである。

なお、これらの図を見てお気づきかと思われるが、ペンタセン OFET におけるバンド 端 DOS は、室温での FD 関数の裾と同等以下のシャープな分布を有している。トランジ

スタのサブスレッショルド特性からバンド端 DOS を解析的に求める方法がしばしば用いられる^{24,25)}が、その解析の多くは FD 関数の極低温近似を行っているため、結果に約60 meV/decade のテイリングが付加されてしまうことに注意を要する。

7. まとめ

OFET における電界効果移動度は、第1段階として材料が本来持つトランスファー積 分の大きさやその異方性などによって上限が決まるが、実際には、第2段階として本稿 で紹介したようなバンド端近傍 DOS の良否によるファクターが乗じられ、その影響は 極めて大きい。そのため、有機半導体材料の分子設計を高度化するためには、OFET に おける室温単発での電界効果移動度だけでなく、第1段階、第2段階それぞれの因子と 分子構造との相関を議論すべきであろう。本稿が、そのような考え方で研究を進めるた めの一助となれば幸いである。

参考文献

1) M. Nakamura, M. Fukuyo, E. Wakata, M. Iizuka, K. Kudo, K. Tanaka: Synthetic Metals, 137 (2003) 887.

2) M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo: Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 122112.

3) N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura: Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 162105.

4) R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura: Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 242108.

5) M.-S. Xu, A. Ohno, S. Aramaki, K. Kudo, M. Nakamura: Org. Electron., 9 (2008) 439.

6) M. Nakamura, H. Ohguri, N. Goto, H. Tomii, M.-S. Xu, T. Miyamoto, R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo: *Appl. Phys. A*, **95** (2009) 73.

7) N. Ohashi, H. Tomii, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura: Appl. Phys. Lett., 96 (2010) 203302.

8) R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirosawa, M. Nakamura: Org. Electron., 12 (2011) 195.

9) M. Nonnenmacher, M. P. O' Boyle, H. K. Wickramasigh: Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 1921.

10) より詳しい解説として、中村雅一: 「薄膜の評価技術ハンドブック:第4章第6節第1項走査型プロー ブ顕微鏡による電荷/電位マッピング」, 金原粲監修, (テクノシステム, 2013) pp. 190-191.

11) S.R. Day, R.A. Hatton, M.A. Chesters, M.R. Willis: Thin Solid Films, 410 (2002) 159.

12) H. Yamada, T. Fukuma, K. Ueda, K. Kobayashi, K. Matsushige: Appl. Surf. Sci., 188 (2002) 391.

13) H. Sugimura, K. Hayashi, N. Naito, N. Nakagiri, O. Takai: Appl. Surf. Sci., 188 (2002) 403.

14) J. Lü, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, E. Delamarch, L. Scandella: *Surf. Int. Analysis*, **27** (1999) 368.

15) T. Miyazaki, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige: Jap. J. Appl. Phys., 42 (2003) 4852.

16) S. Yogev, R. Matsubara, M. Nakamura, Y. Rosenwaks: Org. Electron., 11 (2010) 1729.

17) S. Yogev, E. Halpern, R. Matsubara, M. Nakamura, Y. Rosenwaks: Phys. Rev. B, 84 (2011) 165124.

18) S. Yogev, R. Matsubara, M. Nakamura, U. Zschieschang, H. Klauk, Y. Rosenwaks: *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 036803.

19) 坂井祐貴, 中村雅一, 酒井正俊, 工藤一浩, 中山泰生, 石井久夫, 鈴木貴仁, 種村眞幸: 電子情報通信学 会技術報告, 108 (2008) OME2008-39.

20) R. Matsubara, T. Nomura, Y. Sakai, M. Sakai, K. Kudo, Y. Majima, M. Nakamura: *Influence of Substrate-Surface Treatments on Carrier Transport and Crystal Structures in Pentacene Films*, in abstract of *the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010*, Kyoto, Japan, 4–9 July 2010, p. 291; (paper in preparation).

21) 藤井孝博, 松井弘之, 長谷川達生, 国吉繁一, 酒井正俊, 工藤一浩, 中村雅一: 電子情報通信学会信学技報, **109** (2010) OME2009-76.

22) P. Bräunlich, Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Springer (1979) p. 70.

23) T. Sawabe, K. Okamura, T. Sueyoshi, T. Miyamoto, K. Kudo, N. Ueno, M. Nakamur: Appl. Phys. A 95 (2009) 225.

24) D. Guo, T. Miyadera, S. Ikeda, T. Shimada, K. Saiki: J. Appl. Phys. 102 (2007) 023706.

25) S. Scheinerta, K.P. Pernstich and B. Batlogg, G. Paasch: J. Appl. Phys. 102 (2007) 104503.