日本写真学会誌 2013 年 76 巻 4 号：296–304

特　集：フレキシブル・プリンテッドエレクトロニクスと画像形成技術との接点　　解　説

低温塗布できる高性能有機半導体単結晶トランジスタと AM-TFT

Printable organic semiconductor single crystals and high-performance AM-TFTs

竹　谷　純　一*

Junichi TAKEYA*

要　旨　有機トランジスタは有機半導体を活性層とする，MOS 型の電界効果トランジスタである．有機半導体の中には，溶媒によく溶ける化合物があるため，溶液を塗布して半導体薄膜を形成することが可能で，印刷技術を応用し，低コストかつ大面積のデバイスをプラスティックフィルム上に生産する革新的な産業に期待が寄せられている．本解説では，高性能な有機トランジスタを実現するキーとなる，分子間に広がった電子状態によるキャリア伝導について紹介し，アクティブマトリックス液晶パネルへの実装例を示して，移動度 10 cm^2/Vs を超える印刷可能な単結晶有機半導体の産業応用への展望と課題について述べる．

Abstract　Organic single-crystal semiconductors offer the systems of π-conjugated small molecules periodically arranged in a macroscopic length scale. Therefore, such solids are the most suited both to study fundamental physics of charge transport in the weakly interacting molecular assemblies and to fabricate the best-performing organic devices for printed and flexible electronics. The degree of fundamental intermolecular electronic charge coherence is discussed using the results of Hall effect on various single-crystal transistors under varied temperatures. It turned out that the extent of the coherence depends on molecular systems, so that such an approach gives a prescription to design new molecular compounds because fully coherent materials exhibit high carrier mobility of approximately 10 cm^2/Vs, indeed.

キーワード：有機半導体，有機トランジスタ，有機薄膜トランジスタ，有機単結晶トランジスタ，塗布結晶化法，プリンテッドエレクトロニクス，フレキシブルエレクトロニクス

Key words: Organic semiconductor, Organic transistors, Organic thin-film transistor, Organic single-crystal transistor, Solution crystallization, Printed electronics, Flexible electronics

1.　はじめに

有機電界効果トランジスタ（Organic Field Effect Transistor, OFET）は有機半導体を活性層とする電界効果トランジスタである．有機半導体の中には，溶媒によく溶ける化合物があるため溶液を塗布して半導体薄膜を形成することが可能となる．したがって，印刷技術を応用し，低コストかつ大面積の有機デバイスを多品種少量生産する革新的な産業に期待が寄せられている．また，無機半導体では 300 ～ 1000℃ 程度という高温プロセスが必要であったのに対して，有機半導体では室温～数百 ℃ 程度という低温でのプロセスが可能であることや，機械的柔軟性に優れることもメリットとして挙げられる．そのためプラスティック基板上に半導体回路を形成することにより，フレキシブルディスプレイやプラスティック電子タグなどの新規デバイスの実現に向けて研究開発が行われている．

一般に，無機半導体の結合エネルギーが典型的に数 eV であるのに対して，低分子有機半導体では分子の凝集するエネルギーは一桁以上小さく，化学的に変化しなければ常圧でも数百度で昇華する．有機半導体の持つこれらの性質は，プラスティックなどのフレキシブルな基板上にも半導体を容易に形成できるという利点につながる．特に，室温近くで有機溶媒中に溶解した π 共役分子を塗布することによって作製するプロセスは，生産性に優れるため，低価格の半導体デバイスの開発に直結することから，「プリンテッドエレクトロニクス」とも名づけられて，エレクトロニクス業界だけでなく印刷業界など広範な業種においても大いに注目されている．

低分子からなる有機半導体は，通常 1 種類の π 共役分子が弱い分子間力によって集合して固体となっていて，そのことが，室温近くでの簡単な方法で作製できて，機械的にも柔らかいという特徴として現われる．これは，シリコンに代表される無機物の半導体では，強い共有結合が原子を結びつけて，固い固体を形成していることと対照的である．現在，有機物から成るこうしたユニークな半導体への注目が産業界からも

平成 25 年 8 月 2 日受付・受理　Received and accepted 2nd, Aug 2013

*東京大学新領域創成科学研究科

Graduate School of Frontier Sciences, the University of Tokyo

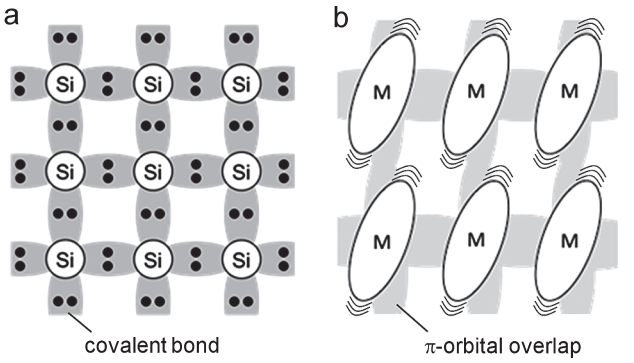

Fig. 1　シリコンと有機半導体におけるキャリアの伝導する経路．有機半導体では，室温でも有機分子（M）の位置揺らぎが大きい．

高まっているが，“柔らかい固体”の中でのキャリア伝導については，あまりよく理解されていないのが現状である．最近になって，従来 1 cm^2/Vs 程度が常識とされていた有機半導体の移動度を 1 桁上回る 10 cm^2/Vs 級の高移動度有機半導体トランジスタの開発が進み，次世代の半導体デバイス応用への期待がますます高まっている．本稿の解説では高移動度の有機半導体を中心に，電流に対する磁場の作用の結果現れるホール効果測定を利用して，高移動度のキャリア伝導を実現する機構についての理解を進めることとする．

強い共有結合を有するシリコンの場合には，Fig. 1a のように共有結合の軌道を介して，電子が非局在化しており，バンド伝導する．非局在化することによるエネルギーの利得は，結合エネルギーと同じく，数 eV の大きさがあり，そのバンド幅によって，電子の有効質量は自由電子の数十分の一になっている．ところが，弱い分子間力で集合している有機半導体では，分子間の軌道の重なりがずっと小さい上に，室温での分子の揺らぎの影響が同程度に大きくなるため，電子の伝導に分子揺らぎが大きく影響し，電子伝導には不利になると考えられる（Fig. 1b）．つまり，柔らかくて低温で簡便に作製できる利点が得られるのは，弱い凝集力のおかげである一方で，それは同時に移動度の高い高性能のデバイスを得にくいデメリットにもなるので，両者の最適化をするためにも，微視的なキャリア伝導を理解することが求められる．

2.　高移動度有機半導体トランジスタのホール効果測定

2.1　高移動度の有機トランジスタ

有機トランジスタは例えば Fig. 2 のような構造を有し，ゲート絶縁膜に電界を加えることによって，キャリアを注入することが可能となる．ゲート電極と有機半導体活性層の間にゲート電圧 V_G を加えると，ゲート絶縁層に電界が現れるのでゲート電極と接する有機半導体の表面に電荷が現れることになる．有機半導体に注入されたキャリアが伝導性を持つため，ソース–ドレイン電極間にドレイン電圧 V_D を加えれば，ゲート電圧がかかったときには有機半導体を流れるドレイン電流 I_D を得ることができる．有機半導体に導入される単位面積当たりの電荷 Q は，ゲート絶縁膜のコンデンサー容量 C_i を用いて $Q=C_i(V_G–V_{th})$ と与えられるので，移動度 μ とかけ合わせて，伝導度 σ は $\sigma=Q\mu=ne\mu=\mu C_i(V_G–V_{th})$ と表わされる（e は電荷素量，V_{th} はしきい電圧）．従って，V_G に対する σ の増加量から移動度 μ が求められる．また，$I_D/V_D \propto \sigma$ であることから，I_D の V_G に対する変化率，即ち出力電流の増幅率を与えるトランスコンダクタンスは μ と直結する．

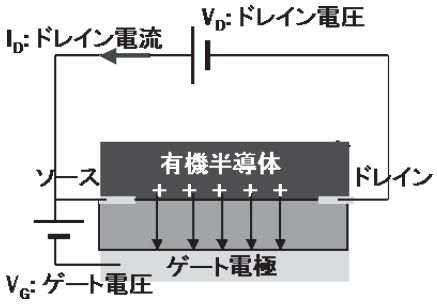

Fig. 2　有機トランジスタの構造

2000 年以前に報告されていた有機トランジスタ（有機 FET）の移動度はあまり高くなく，最高でも真空蒸着法で作製されたペンタセン（Fig. 3a）の多結晶薄膜における 1 cm^2/Vs 程度であった[1]．また，多くの多結晶薄膜において，温度を下げると移動度が低くなる傾向が見られたため，移動度 μ は，プランク定数 $\hbar$，ボルツマン定数 k，電荷素量 e，分子間距離 a，温度 T，分子間電荷移動積分 t，再配置エネルギー λ を用いて，

$$\mu = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{ea^2}{kT}\frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda kT}}\exp\left(-\frac{(\lambda/4-t)}{kT}\right) \quad (1)$$

で表されるマーカス理論の変形版の式をベースに議論されることが多かった[2]．例えば，キャリアがホールの場合，導入されたホールは π 共役分子に局在して，分子はカチオンとなり，順々に隣の分子に飛び移るホッピング伝導によって伝導が実現しているとする．このモデルでは，各ホッピング過程において，隣の分子を酸化する必要があるため，その際の分子軌道の変化（分子変形）に基づく再配置エネルギー λ から隣同士の分子軌道の重なりによる電荷移動積分 t からくるエネルギー利得を差し引いた分だけ熱励起する必要があるため，温度変化は熱活性的になる．

今世紀になると，有機半導体単結晶のトランジスタをはじめ[3)4)]，新規に合成されたものを含めて，1 cm^2/Vs を超える有機トランジスタが多々報告されるようになってきた[5–9)]．また，ルブレン（Fig. 3b）の単結晶トランジスタでは，移動度が低温で室温より高くなる結果も得られたため，キャリアが分子間に非局在化したバンド伝導的なキャリア輸送が実現していることが示唆されるようになった[10)]．極めて高純度の有機半導体のバルク結晶においては，以前より光励起されたキャリアがバンド伝導することを，飛行時間測定によって求められた移動度の温度変化から議論されていた[11)]．ゲート絶縁膜と接する有機半導体の表面に蓄積された高移動度半導体におけるキャリアが，実デバイスにおいてどのような機構に基づいて伝導するかを明らかにすることへの関心がさらに高まってきていた．

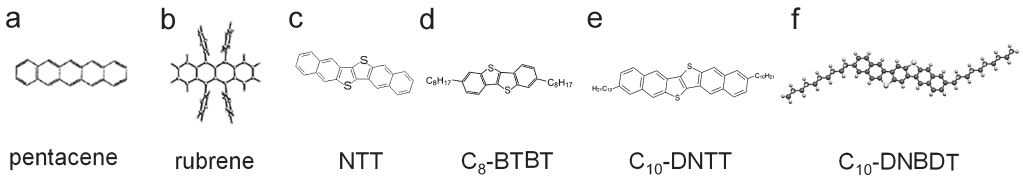

Fig. 3　高移動度の有機半導体化合物

2.2　有機 FET のホール効果測定

ホール係数は，キャリア輸送特性の最も基本的な量の一つであるにも関わらず，長らく有機トランジスタについての測定例がなかった．シリコンなどの無機トランジスタでは，キャリア量や移動度の正確な同定，またアモルファス材料では伝導機構そのものに関する重要な情報が得られていたため，有機 FET でも，測定手法を開発することが求められていた．以前の有機薄膜トランジスタでは伝導度が無機半導体に比べて数桁小さく，MΩ 以上の高インピーダンスであったため，十分な検出感度が得られなかったことが測定を困難にしていた．

2005 年になって初めて，高移動度のルブレン単結晶 FET を用いたホール効果測定が可能になり[12)13)]，その後，測定の精度をさらに向上する工夫がされたことによって，現在では様々な高移動度有機半導体に適用されるようになった[14–17)]．本稿では，これまでにホール効果測定が行われた有機 FET に用いた高移動度有機半導体について，測定結果を紹介し，キャリア伝導の機構について考察する．即ち，ペンタセンとルブレン以外の系としては，最近 Takimiya らによって合成された dinaphtho[2,3-b:2’,3’-f]thieno[3,2-b]thiophene（DNTT），2,7-dioctyl[1]benzo-thieno[3,2-b][1]benzothiophene（C_8-BTBT），2,9-didecyldinaphtho[2,3-b:2’,3’-f]thieno[3,2-b]thiophene（C_{10}-DNTT）である[7–9)]．本稿では，さらに筆者らのグループで最近合成して得られた新規の印刷できる高移動度有機半導体 3,11-didecyldinaphtho[2,3-d:2’,3’-d’]benzo[1,2-b:4,5-b’]dithiophene（C10-DNBDT）の極めて高性能のトランジスタ特性を紹介する．

ホール効果は，連続的なキャリアの流れ（電流）が磁場によって受けるローレンツ力に由来するため，非局在化したキャリアの存在が前提となっている．即ち，ホッピング伝導が主体的な場合には，ホール効果による起電力はほとんど得られない．より微視的には，系のハミルトニアンのうち荷電粒子の運動を表す項 $\frac{1}{2m^*}\left(\hbar\hat{\mathbf{k}} - e\mathbf{A}\right)^2$ において，有効質量 m^* の電子の波数演算子 $\hat{\mathbf{k}}$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ のカップルした一次の項から，電流 I_D と磁場 B の両方に垂直な方向に起電力が現われる[18)]．横電圧（ホール電圧）V_H から $R_H = \frac{V_H}{I_D B}$ によって求められるホール係数 R_H は，キャリアが自由電子的で，波数 $\mathbf{k}$ で定義される状態が実現している場合には，非弾性散乱が少ない条件で，キャリア量 ne と $R_H = \frac{1}{ne}$ の関係で結ばれる．一方，非連続的なトンネル過程で電子が伝搬するホッピング伝導の場合には，ホッピングの経路が干渉する場合にしか磁場による影響を受けないため，V_H は，得られたとしても非常に小さい．実際，低移動度のアモルファスシリコンの場合には，自由電子的な場合の 1/10 程度しかホール電圧は得られていない[19)]．以上のことから，ホール効果の測定によって，キャリアの伝導機構に関しての議論ができるため，様々な高移動度の有機半導体についての測定が行われた．

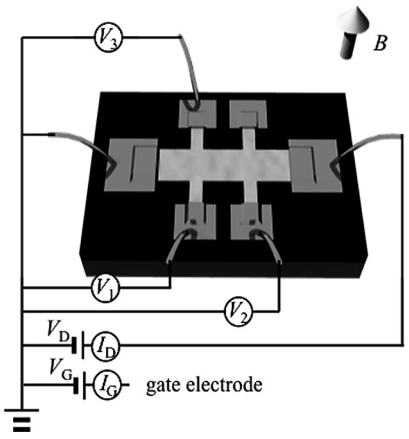

Fig. 4　ホール効果測定のダイアグラム

Fig. 4 に，高感度でのホール効果測定が可能な測定法を示した[12)14–18)]．酸化シリコンなどのゲート絶縁層上に，単結晶または多結晶薄膜の有機半導体を形成し，まず有機 FET の構造を作製する．電流を流すためのソースおよびドレイン電極に加えて，ホール電圧と 4 端子伝導度を同時に計測できるように，チャネルの中央部にアクセスする 4 つの電極を準備する．伝導チャンネルに垂直に磁場を印加した状態で，ソース–ドレイン間に電流を流し，ホール電圧と 4 端子伝導度のためのチャネル内電位降下を測定する．

3.　有機単結晶トランジスタのホール効果

3.1　ルブレン単結晶 FET のホール効果

単結晶 FET の場合には，結晶粒界がないため，有機半導体層における本来のキャリア輸送係数を測定することができる利点を有する．ルブレン単結晶 FET は，有機トランジスタで初めてホール効果が測定された系であるため，まず，その結果について述べる[12)15)]．

ルブレンの単結晶は，Physical Vapor Transport（PVT）法によって作製した．管状炉に温度勾配を設定し，高温部で昇華させた原料をアルゴンガスフローによって低温部へ輸送して，分子を結晶化する単純で一般的な気相成長法である．こ

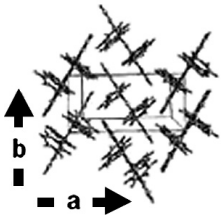

Fig. 5　ルブレン単結晶の結晶構造

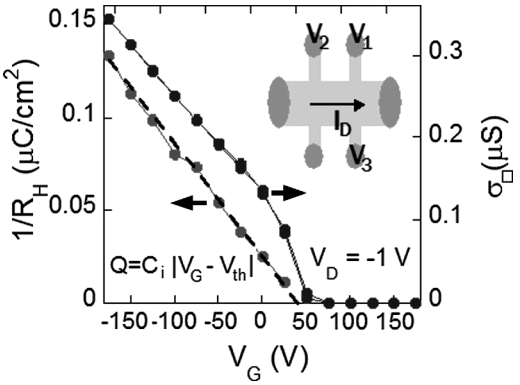

Fig. 6　ルブレン単結晶トランジスタのホール効果．赤丸のデータで示したホール係数の逆数は，ゲート絶縁層のキャパシタとゲート電圧から求めたキャリア量とよく一致する．

の方法によって，Fig. 5 の結晶構造を有し，表面方向で分子が 2 次元的に配列している平板状の結晶が得られる．ルブレン分子では中央の 4 つのベンゼン環の π 電子が広がった共役電子系を構成し，分子面が結晶表面と垂直になる配置をとる．従って，平板を上から見たときに，分子面は Fig. 5 の b 軸から 30 度程度傾いた方向に直線として描かれ，平板表面の方向に伸びている π 軌道を利用することによって分子間の電子移動が可能になる．π 軌道が広がる平板方向に電子伝導が得やすいので，ゲート絶縁膜との界面がこの方向に形成できることは大変好都合である．本件研究では，（厚さ 1 ミクロン以下の）薄片状のルブレン単結晶を選んで，静電引力によってゲート絶縁膜に貼り合わせる方法によって，単結晶トランジスタを構成した．

Fig. 6 には，ホール効果測定の結果を示す．ホール係数の逆数 $1/R_H$ をゲート電圧 V_G に対してプロットし，ゲート絶縁層のキャパシタンスと V_G から見積もったキャリア数と比較した．その結果，ゲート電圧に対して増加する両者の値がよく一致していることが分かる．この結果は，電界効果によって注入されたホールが，分子内に局在しているのではなく，分子間に広がって分布していることを意味する．4 端子伝導度のゲート電圧依存性から，このデバイスの移動度は 8 cm^2/Vs 程度であって，高移動度の単結晶トランジスタにおいては，キャリアが分子間にも広がって，少なくとも室温ではバンド伝導的であることが示された．ルブレン単結晶トランジスタのホール効果測定は，Podzorov らによっても，同様に室温ではバンド伝導的であることが報告されている [13]．

ルブレンの単結晶 FET においてキャリアが非局在化していることは，その後他の実験手法によっても示されている．

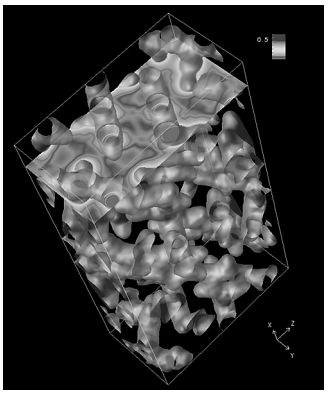

Fig. 7　高輝度 X 線回折によって得られた，分子間電子密度分布．

Basov らは，光吸収測定の結果，低エネルギーの Drude 的な伝導度を報告している [20]．また，Ishii, Ueno らは，最近ルブレン単結晶の角度分解光電子分光の測定に成功し，明瞭なバンド分散を得ている [21]．さらに，高輝度の X 線回折測定によって，ルブレン分子間の電子密度の直接観察も行われ，Fig. 7 のように実際に分子間に“共有”されている電子の存在が確認されている．以上のことから，ルブレン結晶において，分子間に広がった電子状態が実現しており，高移動度のキャリア伝導に結びついていることがわかる．

4.　新規有機半導体 DNTT, C_8-BTBT 系のトランジスタ

ルブレン単結晶 FET で，自由電子的なホール効果が示されたので，次に他の高移動度の有機半導体の伝導機構についても明らかにすることによって，一般性を調べる必要がある．Takimiya らは，Fig. 3c に示した DNTT，C_8-BTBT，C_{10}-DNTT などの高移動度の有機半導体材料を開発し，多結晶薄膜トランジスタにおいて，それぞれ 3 cm^2/Vs，4 cm^2/Vs，8 cm^2/Vs 程度の高移動度が得られることを示した [7–9]．これらの化合物は，ペンタセンよりも酸化されにくく，大気中で安定であるというメリットもあるため，実用上の重要性から注目度が高まっている．特に，C_8-BTBT，C_{10}-DNTT では，塗布による単結晶トランジスタも得られており，6 cm^2/Vs，11 cm^2/Vs に至る移動度の最高値が溶液法によっても得られている [18)22)]．さらに，ルブレンの場合には多結晶薄膜の作製が困難であったが，これらの化合物では単結晶と多結晶薄膜の両方を作製することが可能であるため，両者を比較して，伝導機構を議論することが可能となる．

4.1　DNTT 単結晶 FET

まず DNTT の単結晶は，ルブレンと同様に PVT の方法によって，気相から成長して，同じく薄片状の結晶を酸化シリコン基板上に貼り合わせてデバイスを作製した．典型的な移動度として，3 cm^2/Vs 程度が得られた [23]．なお，他の方法で作製した場合には最高で 8 cm^2/Vs の移動度も得られている [24]．ルブレン単結晶 FET と同様に，ホールバー形状のサンプルを用意して，ホール効果測定を行った結果を Fig. 8 に示した．ルブレン単結晶と同様に，$1/R_H$ と Q は極めてよい

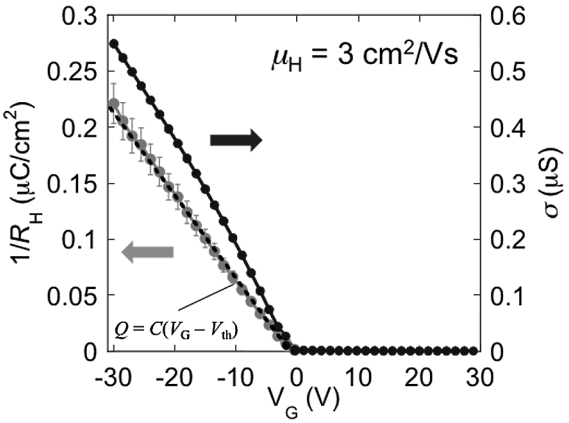

Fig. 8　DNTT 単結晶トランジスタの自由電子的なホール効果

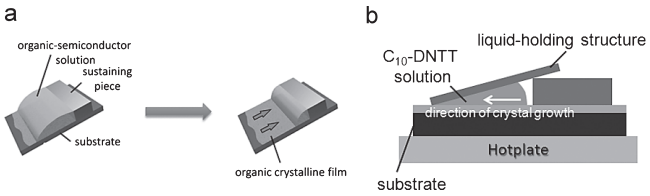

Fig. 9　塗布結晶化による高移動度有機単結晶トランジスタの作製方法

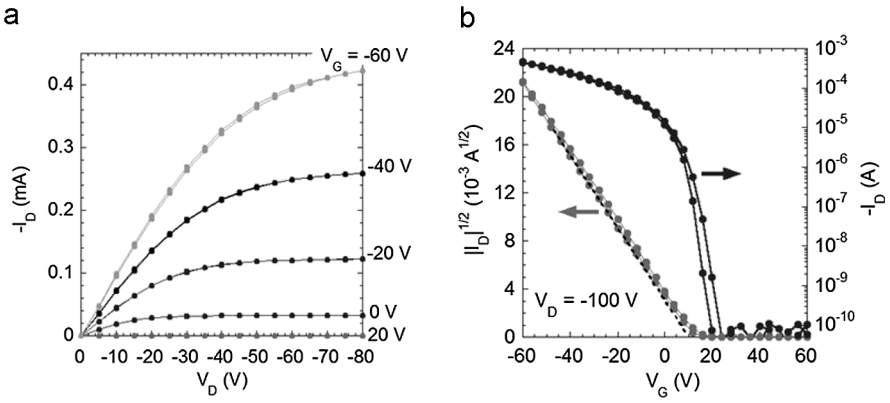

Fig. 10　塗布結晶化による C_{10}-DNTT 有機単結晶トランジスタの出力特性と伝達特性

一致を示し，このことからキャリアが非局在化していることが分かる．この結果は，バンド伝導する有機半導体がルブレンだけではなく，より一般的に高移動度の有機半導体においても分子間に広がった電子状態が得られていることを示唆する[16]．

4.2　塗布再結晶法によって作製した C_8-BTBT 及び C_{10}-DNTT の高移動度単結晶 FET

C_8-BTBT 及び C_{10}-DNTT の単結晶トランジスタは，溶液から基板上に結晶を析出させる方法によって作製した[18)23)]．C_8-BTBT の場合には，十分な溶解度があるため，室温でのプロセスが可能である[22)25)]．Fig. 9a のように，基板を傾けて，溶液保持構造の端部に液滴を保持し，数分かけて乾燥することによって，結晶を基板上に析出させる[22)]．この方法では，通常のスピンコート法などと異なり，結晶の成長方向を制御した大きなドメインを有する薄膜作製が可能である利点がある．一方，C_{10}-DNTT の場合には，室温での溶解度が十分に得られないため，約 100 度において結晶性薄膜を作製するプロセスを用いる．Fig. 9b のようにホットプレート上で，やはり方向性を制御しながら結晶を析出させることによって，大きなドメインを形成できる．この方法で作製したトランジスタは Fig. 10 のように良好な特性を示している．また，移動度の最高値は 10 cm^2/Vs を超えており，約 100 度における溶液プロセスでアモルファス酸化物並みの移動度が実現することから，産業技術としての実用化が期待されている[17)]．

こうして得られた C_8-BTBT 及び C_{10}-DNTT の単結晶トランジスタのホール効果測定を行ったところ，ルブレン，DNTT 単結晶と同様に，分子間に広がった電子状態による自由電子的なホール効果が得られた（Fig. 11）．こうして，バンド伝導的な機構によりキャリアが伝導する系が高移動度の有機半導体では多数得られたことから，バンド伝導的なキャリア伝導が有機半導体においても一般性のある機構であることが明らかになった[22)]．

4.3 DNTT と C_8-BTBT 多結晶薄膜のホール効果

次に，DNTT 多結晶においても同様の方法を用いて，ホール効果測定を行い，単結晶の結果との比較を行った．特に，多結晶の有機半導体の FET 特性には，結晶粒界における高抵抗成分を含んでいるため，その寄与が問題視されている．測定されるホール起電力は，多結晶の場合でも結晶粒が電気的につながっていれば，各結晶粒における起電力の足し合わせとなるため，キャリアが自由電子的なら単結晶と同様のホール係数が得られることが期待される．従って，結晶粒内部の電子状態を明らかにすることによって，これまでより詳細にキャリアの伝導機構を調べることが可能となる[16]．

Fig. 12 に DNTT 多結晶トランジスタのホール効果測定の結果を示す．その結果，やはり DNTT 単結晶と同様に，$1/R_H$ と Q は極めてよい一致を示したことから，真空蒸着法で基板上に作製した場合でも DNTT 分子の微視的な配列は十分規則的で，粒内部ではキャリアは非局在化していることが分かる．測定したサンプルの移動度は単結晶よりは低く，

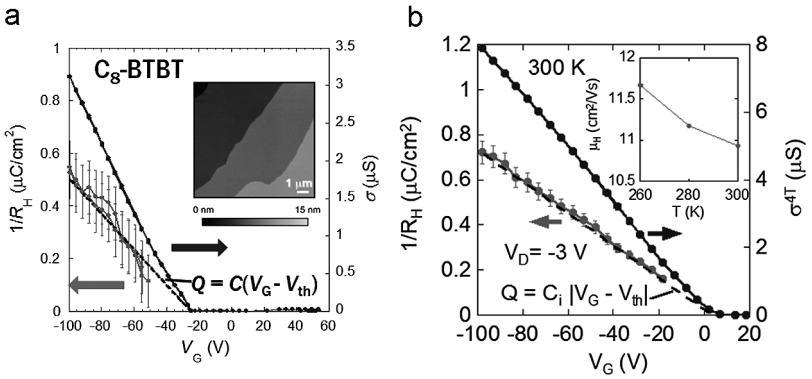

Fig. 11　C_8-BTBT (a) 及び C_{10}-DNTT (b) の高移動度塗布型単結晶トランジスタの自由電子的なホール効果. a には，結晶表面の分子スケールの平坦性を示す原子間力顕微鏡像, b には，移動度の温度変化も示した.

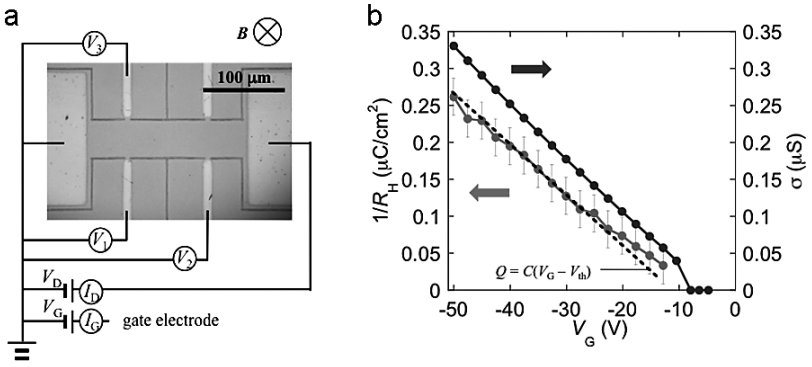

Fig. 12　DNTT 多結晶薄膜トランジスタのホール効果測定用サンブルの写真 (a) と測定結果 (b). b は，自由電子的なホール効果を示している.

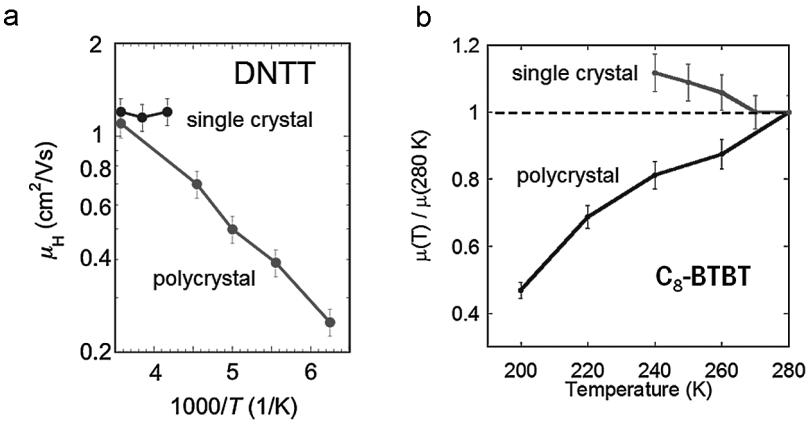

Fig. 13　DNTT と C_8-BTBT の多結晶及び単結晶トランジスタの移動度の温度変化

1 cm^2/Vs 程度であった.

Fig. 13a には, 単結晶と比較して移動度の温度変化をプロットした．多結晶サンプルでは，温度の低下とともに移動度が減少することがわかる．従来であれば，キャリアの伝導機構がホッピング伝導であるとの議論になるかもしれないが，このサンプルではホール効果測定から結晶粒内部ではバンド伝導的であることが示されているので，(1)式のように分子内にキャリアが局在したことを前提とした，単純なホッピング伝導とは異なる．実際，DNTT 単結晶の場合には，少なくとも 200 K 以上ではほとんど移動度の低下が見られない．同じ結果は，Fig. 13b に示したように，蒸着法により作製した C_8-BTBT でも現れており，この傾向が高移動度の多結晶有機薄膜に一般性のある傾向であることを示唆している.

結晶粒内部や単結晶トランジスタにおいて，バンド伝導的であるにもかかわらず，多結晶トランジスタでは低温で移動度が減少する理由としては，結晶粒間の界面付近における浅いトラップの影響が考えられる．即ち，結晶粒界ではディスオーダーや欠陥が多いと考えられるため，ポテンシャルのランダムネスによる浅いトラップが存在し，低温にするとその影響がより顕著になっていると思われる．このように，ホール効果と 4 端子伝導度の測定を組み合わせることによって，結晶粒内部と結晶粒界面の電子伝導への寄与を定性的に分離することが可能になり，高移動度の多結晶薄膜でのキャリア伝導について，より詳細に理解されるに至った.

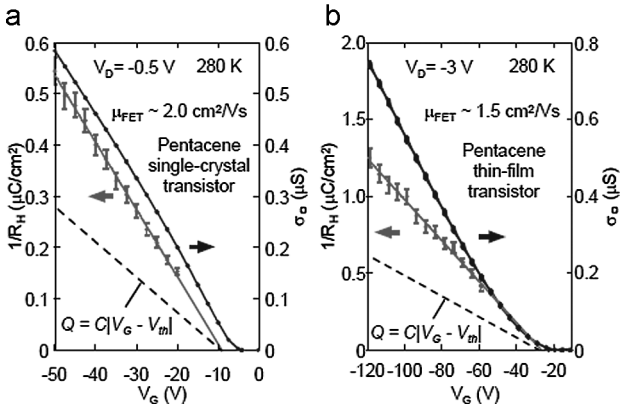

Fig. 14　ペンタセンの単結晶 FET（a）及び多結晶 FET（b）のホール効果

5.　ペンタセン FET のホール効果

最後に，ペンタセンの単結晶及び多結晶のトランジスタのホール効果測定について紹介する．単結晶は気相成長した薄片結晶を貼り合わせて作製し，多結晶薄膜は真空蒸着により形成した．移動度は，単結晶デバイスで 2 cm^2/Vs 程度，多結晶薄膜では 1 cm^2/Vs 程度と，典型的な値が得られた．

これまで述べてきたすべての高移動度有機半導体が自由電子的なホール効果を示したのに対して，Fig. 14 のように，ペンタセン FET の場合には，$1/R_H$ と ne は明瞭に不一致を示した．同様の結果は，多結晶薄膜に関して Sekitani らによっても得られていた[14]．ホール効果測定の精度は他のサンプル同様十分に高いため，この違いが，本質的な現象を反映していることが分かる．Fig. 14 の結果は，Podzorov らによって報告されていた，ルブレン単結晶トランジスタの室温より低温でのホール効果で，$\frac{1}{R_H} < C_i|V_G - V_{th}|$ となっていたのとは反対に[13]，単結晶，多結晶ともに $\frac{1}{R_H} > C_i|V_G - V_{th}|$ である．ホール効果に寄与する（トラップに局在することなく）伝導性の高いキャリアの量が，キャパシタンスとゲート電圧から見積もったキャリア量より多くなることはないので，この結果は，ペンタセンに蓄積されたキャリアの微視的な状態が，自由電子的な描像から外れていることを示している．興味深いことに，$\frac{1}{R_H}$ と $C_i|V_G - V_{th}|$ の傾きの比，即ち $\alpha = C_i / \left(\frac{\partial(1/R_H)}{\partial V_G} \right)$ は，単結晶，多結晶にかかわらず，移動度の異なる 5 サンプルにおいてすべて室温での値がほぼ同じになった．この結果は，$\frac{1}{R_H}$ と $C_i|V_G - V_{th}|$ の傾きの比 α が分子もしくは結晶粒内の微視的な要因によって決定されており，粒界などに存在するトラップ準位の影響を受けないことを示唆する．

ホール効果の起源が，電子の波動関数のコヒーレンスにあることを思い出すと，ペンタセン FET において得られた結果は，キャリアが十分な距離にわたってコヒーレンスが保たれないことが原因と推論される．また，サンプル間の依存性がないことから，分子間にわたるコヒーレンスが不十分なことは，ディスオーダーなどの非本質的な要因によるのではなく，分子固有の性質であると考えられる．さらに，室温より低い温度で同様の測定を行ったところ，Fig. 15 のように，低温で α の値が増大することがわかった．このことから，温度によって変化する分子揺らぎの効果がキャリアのコヒーレンスに大きく影響することが示唆される．実際，最初に述べたように，有機分子では室温での分子揺らぎが大きいため，この効果は無視できないくらい大きくなりうる．実際，Troisi により，分子揺らぎの影響が大きい場合にはキャリアが局在することもありうることが理論的に示されている[26]．

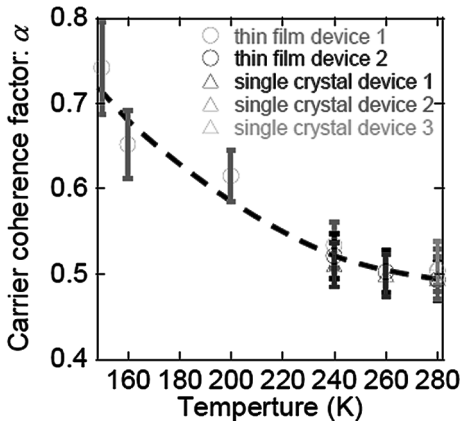

Fig. 15　単結晶と多結晶の 5 種類のペンタセン FET における $\frac{1}{R_H}$ と $C_i|V_G - V_{th}|$ の傾きの比をとり，その温度変化をプロットした図．温度によって分子揺らぎが増大するとともにキャリアのコヒーレンスが失われていくと理解される．

これまでにホール効果測定が行われた系の中で，ペンタセンの場合にのみ分子揺らぎの効果が大きく現れる理由を考察することは，興味深く，室温で高移動度になる有機半導体を設計する指針になるかもしれない．Fig. 3 の分子を比べてみると，ペンタセン分子の形状は，対称性が高く，隣の分子からの分子間力が働く状況でも，サイト内で分子の長軸方向に揺らぎやすい可能性がある．もっと対称性の高い分子として，C_{60} のホール効果を調べると，ホール係数は測定ができないほどに小さかった．測定の感度から見積もると，この結果は

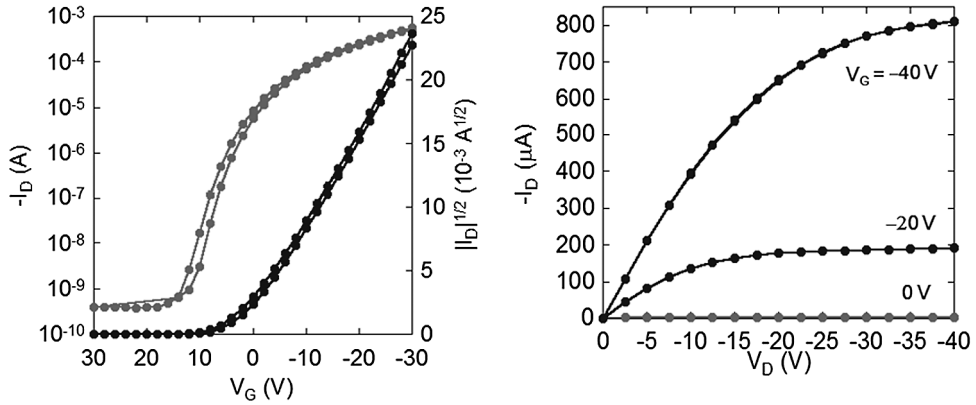

Fig. 16　C_{10}-DNBDT の塗布単結晶トランジスタの特性

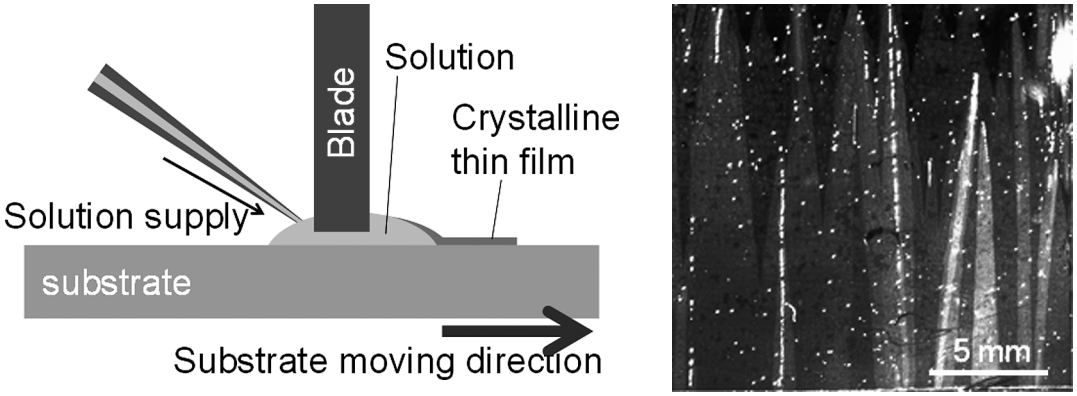

Fig. 17　C_{10}-DNBDT の連続した結晶膜を作る方法と得られた結晶膜

α<0.1 であることを意味するため，C_{60} でもペンタセン以上に分子揺らぎの影響が大きいと考えられる．今後，様々な分子において以上の仮設を検証する必要がある[17]．

6.　屈曲型コアをもつ新規有機半導体のデバイス

以上のような観点から，分子間の相対的な位置の自由度を少なくして，室温での分子揺らぎを小さくすることが電子のコヒーレンスを高め，高移動度化につながるというひとつの設計指針が得られたため，筆者のグループの岡本，三津井らが Fig. 3f に示した屈曲型の π 共役コアを有する分子 C_{10}-DNBDT を合成した．

本化合物を塗布結晶化法によって単結晶トランジスタを構成し，得られた特性が Fig. 16 である．移動度は 16 cm^2/Vs に及ぶ高い値を有し，トランジスタ特性の教科書的な振る舞いをすることから，印刷できる論理回路（プリンテッド LSI）への応用にも道が拓かれたといえる．

本化合物は，従来の材料と比べて分子の揺らぎが小さいために高温での構造安定性にも優れ，200 度まで層転移しない特徴を有する．このことは，実際にエレクトロニクス製品を製作する際のプロセス許容度をあげるとともに，製品の熱耐久性にも大きく寄与する重要性がある．

また，これまでのエッジキャスト法を改善し，大面積に塗布結晶化するプロセスを Fig. 17 の方法によって実現した．

Fig. 18　C_{10}-DNBDT の連続溶液成長した結晶膜を用いて作製したアクティブマトリックスによる液晶ディスプレイパネル

即ち，ブレードのエッジに保持させる液滴の量が一定になるように溶液を供給し続けながら基板を移動させることにより，同じ条件での結晶化を連続的に続けることが可能となった．その結果，インチサイズの結晶が得られ，有機単結晶ウェーハとも言うべき半導体の基盤材料が供給できるようになった[27]．こうした大面積かつ均一な高移動度有機半導体薄膜結晶によって，集積回路やアクティブマトリックスなど，様々な製品群が得られるようになる．実際に，Fig. 18 のような 8 倍速駆動が可能な液晶ディスプレイの製作にも成功している．

7. まとめと今後の展望

有機半導体 FET においてもホール効果が高精度で測定できる手法が確立され，様々な高移動度有機トランジスタに適用できるようになった．その結果，ホール効果測定は，無機の半導体研究で用いられてきたのと同様，有機半導体においても単結晶及び多結晶薄膜におけるキャリア伝導の本質的な機構に迫るツールとなった. 即ち, 電界効果で蓄積されるキャリアの量は，キャパシタンスに比例する量として，正確に決められるため，ホール係数の逆数と比較することによって，キャリアのコヒーレンスに関する本質的な情報が得られる．

ルブレン，DNTT，C_8-BTBT，C_{10}-DNTT，C_{10}-DNBDT といった数 cm^2/Vs 以上の高移動度を示すいくつもの有機半導体で，非常に教科書的な，自由電子的描像と同一のホール係数が得られたことから，これらの系における高移動度のキャリア伝導が，分子間に広がった電子状態によるバンド的な機構に基づいていることが明らかとなった．一方，ペンタセン FET では，これらの系とは異なり，室温での分子揺らぎの影響がより顕著に電子状態に影響した結果，電子のコヒーレンスが阻害され，その結果磁場とカップルすることによって得られるホール起電力が，フルにコヒーレントな自由電子的状態と比べて，十分に現れない．分子揺らぎを小さくする分子設計が，高移動度有機半導体開発のために有利であるようなので，今後，理論的な検討を組み合わせて，より定量的な議論を組み立てるとともに，さらに他の系でもこのことを検証していく必要がある．

最近，新規有機半導体が目覚ましい勢いで開発されると同時に，室温近くで塗布法による作製が可能という有機半導体のメリットを最大限に生かした, 溶液プロセスの開発も進み，今では塗布法で移動度が 10 cm^2/Vs を超える有機 FET が得られている．今後，産業応用に向けて，ますます重要性を増していく高移動度有機半導体のキャリア伝導を理解することは，さらなる物質開発と界面 2 次元電子系の電子物性研究を発展させることになると考える．

引 用 文 献

1) Y.-Y. Lin *et al.*, IEEE Electron Device Lett. **18**, 606 (1997).
2) Z. Bao Z. and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors: Optical Science and Engineering Series*, London, New York: CRC Press, 2007.
3) V. Podzorov *et al.*, **82**, 1739 (2003).
4) J. Takeya *et al.*, J. Appl. Phys. **94**, 5800 (2003).
5) J. E. Anthony *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 9482 (2001).
6) H. Klauk *et al.*, J. Appl. Phys. **92**, 5259 (2002).
7) T. Yamamoto and K. Takimiya, J. Am. Chem. Soc. **129**, 2224 (2007).
8) H. Ebata *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 15732 (2007).
9) M. J. Kang *et al.*, Adv. Mater. (2011).
10) V. Podzorov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 086602 (2004).
11) W. Warta *et al.*, Appl. Phys. A: Solids Surf. **36**, 163 (1985).
12) J. Takeya *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1393 (2005).
13) V. Podzorov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 226601 (2005).
14) T. Sekitani *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 253508 (2006).
15) J. Takeya *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 196804 (2007).
16) M. Yamagishi *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 161306(R) (2010).
17) K. Nakayama *et al.*, Adv. Mater. (2011).
18) H. Fukuyama et al., Prog. Theor. Phys. **42**, 494 (1969).
19) L. Friedman, J. Non-Cryst. Solids **6**, 329 (1971).
20) Z. Q. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 016403 (2007).
21) S. I. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 156401 (2010).
22) T. Uemura, *et al.*, Appl. Phys. Exp. **2**, 111501 (2009).
23) M. Uno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 223308 (2009).
24) S. Haas *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 022111 (2009).
25) C. Liu *et al.*, Adv. Mater. **23**, 523 (2011).
26) A. Troisi and G. Orlandi, J. Phys. Chem. A **110**, 4065 (2006).
27) J. Soeda, T. Uemura, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, and J. Takeya, Appl. Phys. Exp. **6** (2013) 076503.