

空乏層のイメージングによる有機トランジスタのメカニズム解明

福本恵紀¹, 早川竜馬², 竹入聡一郎^{2,3}, 山田洋一³, 若山裕²

¹物質構造科学研究所, ²物質・材料機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点, ³筑波大学 数理物質系

Mechanism of Organic Transistors by Imaging Depletion Layer

Keiki FUKUMOTO¹, Ryoma HAYAKAWA², Soichiro TAKEIRI^{2,3}, Yoichi YAMADA³,
Yutaka WAKAYAMA²

¹Institute of Materials Structure Science,

²International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science

³Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

Abstract

pn 接合型トランジスタは 1949 年に William Shockley により発明された。その動作原理は、外場により界面に形成される空乏層の幅が変化することで得られる整流性である。これまで、この外場による変化は、電気的な計測や理論的な考察から推測されてきた。本稿では、フェムト秒光電子顕微鏡を利用した有機トランジスタのオペランド観察により、その動作下の電子の振る舞いを動画として捉え、pn ヘテロ界面に形成される空乏層の働きを解明した成果を紹介する。

1. はじめに

トランジスタや太陽電池、光検出器などの半導体素子は、電荷キャリアが実空間的、または、エネルギー空間的に動くことで動作し、2 種の半導体が形成する界面における電荷キャリアの動きが素子の性能を決定する。p 型半導体と n 型半導体からなる pn 接合界面には、内部電位により電荷が存在しない空乏層が形成され、外場に応じてその幅が変化する。これが電流のバルブの役割となり、整流性が観測される。この現象は、約 70 年前に William Shockley により発見され、1950 年に出版された Shockley 著の教科書 [1] に描かれたバンド構造の変化は、現在でも多くの半導体の教科書で同様の図が用いられている。しかし、前述した通り、空乏層は電荷キャリアの存在しない領域であるため、これまでその形状が実測された例はなく、理論的考察と電気的な計測から推測されてきた。

高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所では、半導体中の電荷キャリアのイメージングを目的として、フェムト秒パルスレーザーを光源とする光電子顕微鏡 (femtosecond photoemission electron microscopy: fs-PEEM) 装置の開発を進めている (例えば [2, 3, 4])。パルスレーザーを利用するポンプ-プローブ法により時間分解能 100 fs, また、光電子顕微鏡を検出器とすることで空間分解能 100 nm をもつ。さらに、フェムト秒パルスレーザーの光子エネルギーを 0.5 eV から 6 eV の範囲で自在に制御可能とすることでエネルギー分解能 30 meV が加わり、2 次元空間と時間軸、エネルギー軸を合わせた 4 次元で電子ダイナミクスが観測できる。

本稿では、fs-PEEM 装置を利用して、有機トランジスタ

のオペランド観察により、その動作下の電子の振る舞いを動画として捉え、pn ヘテロ界面に形成される空乏層の働きを解明した成果を紹介する [5]。有機薄膜を利用するアンチ・アンバイポーラトランジスタ (organic anti-ambipolar transistor: OAAT) は、チャンネル内に pn 接合を有する特殊な構造を持ち、室温で大きな負性抵抗を示すことで、多値論理回路 [6, 7] や再構成可能な論理回路 [8] などへの活用による従来の有機集積回路の飛躍的な性能向上が期待されている。しかしながら、多くのモデル提案があるが OAAT の負性抵抗の発現機構については未だ明らかになっていない。これまで、電気特性からその機能は理解されてきた。今回、オペランド観測により OAAT 内を流れる伝導電子を可視化することで、空乏層の動作メカニズム、つまり、これまで未解明であった負性抵抗の起源の解明に成功した。

2. 試料: Organic Anti-Ambipolar Transistor (OAAT)

OAAT の概略図を Fig. 1 (a) に示す。基板は、表面に 200 nm の厚さの SiO₂ 層を形成した高ドーピングの p 型 Si 基板 (SiO₂/P⁺-Si) であり、その上に厚さ 30 nm の Au 膜、さらに絶縁層の HfO₂ を堆積している。HfO₂ 表面の電荷キャリアのトラップサイトを不活性化する目的で 20 nm のフッ素樹脂 (fluorocarbon polymer: CYTOP) 層がある。次に、n 型の N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8) と p 型の α -sexithiophene (α -6T) の有機半導体薄膜を蒸着している。従来のトランジスタ構造とは異なり、ソース電極とドレイン電極の間に両者が重なる領域を設けることでヘテロ界面を構成している。ソースとドレイン電極が上面に、

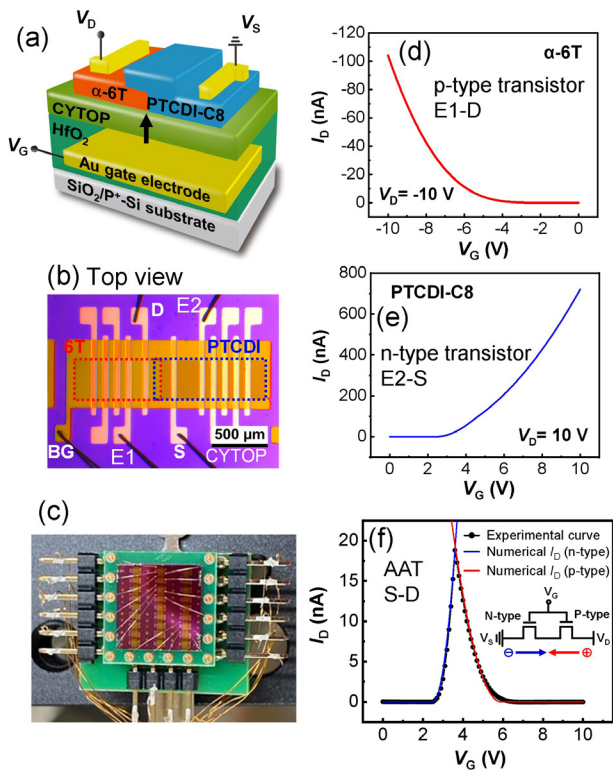


Figure 1 (a) Drawing of the sample. (b) Optical microscopy image (top view). (c) Photograph of the sample fixed to the custom-made PEEM holder. (d) and (e) Transfer curves for p and n type transistors. (f) Transfer curve for OAAT.

また、バックゲート電極が下面に施されている。OAATの光学顕微鏡像が Fig. 1 (b) であり、p 型と n 型薄膜の蒸着位置は、それぞれ、赤と青の長方形で示してある。電極をワイヤボンディングで接続し、PEEM 用試料ホルダに取り付けた時の写真が Fig. 1 (c) である。これを Fig. 2 右のように PEEM にセットし、オペランド観測を行った。Fig. 1 (b) に示した電極 E1 と D をソースとドレイン電極とし、バックゲート電極に負方向の電圧を印加したときの電流 - 電圧特性 (I-V カーブ) が Fig. 1 (d) である。この結果から p 型トランジスタとして動作することが確認された。同様に、電極 E2 と S では、バックゲート電極に正方向の電圧を印加することで Fig. 1 (e) が計測され、この結果から n 型トランジスタとして動作することが確認された。S と D でマークした電極をソースとドレインとし、ソース電極を接地し、ドレイン電極に +10 V 印加、ゲート電圧を 0 から 10 V まで掃引したときの I-V カーブが Fig. 1 (f) 黒点である。ある一定以上のゲート電圧を印加するとドレイン電流が減少する負性抵抗と類似した特性を示す。これは、p 型トランジスタと n 型トランジスタを直列接続回路とみなすことができるため、両方のトランジスタが ON 状態のときにだけドレイン電流が流れ、どちらか片方のトランジスタが OFF 状態のときにドレイン電流が減少することに起因する。このような負性抵抗と類似したドレイン電流の増減現象を室温で観測できるため、多値演算回路 [6, 7] や多機能演算回路 [8] など様々なデバイスへの応用が検討されている。

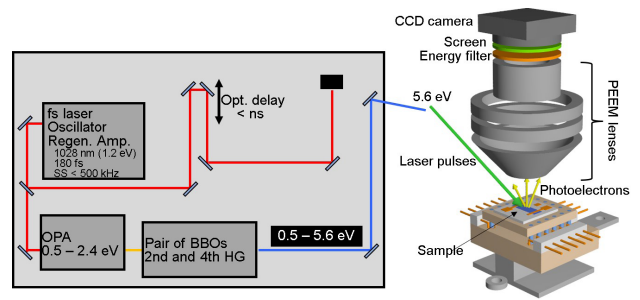


Figure 2 Schematics of the fs-PEEM system.

3. 実験方法 : Femtosecond PhotoEmission Electron Microscopy (fs-PEEM)

fs-PEEM 装置は、フェムト秒レーザーを光源とする光電子顕微鏡装置で、100 fs の時間分解能、100 nm の空間分解能と 30 meV のエネルギー分解能で伝導電子の動きが可視化できるユニークな装置である。その概略図を Fig. 2 に示す。特徴は、光学パラメトリック増幅器 (OPA) を利用して、近赤外から紫外光領域 (0.5 から 5.9 eV) まで自由に、光子エネルギーを制御できることであり、これにより、高効率で伝導電子の検出を可能にした [9]。従来の光電子分光法では、光電子が検出器に到達できる十分な運動量を与えるために、10 eV 以上の光子エネルギーの光源を利用する。しかし、この場合、伝導帯電子の光電子放出量は、電子密度の高い価電子帯からの光電子放出量に埋もれてしまう (Fig. 3 赤い実線の矢印)。光子エネルギーを伝導帯電子のイオン化エネルギー近傍で 10 meV のスケールで最適化することで、価電子帯からの光電子放出を抑制し、伝導帯電子のみを高効率で検出できることが明らかとなった (Fig. 3 の緑色のドット線の矢印)。また、試料の帯電を大幅に抑制することが可能となり、PEEM 像の歪みを避けながら、高絶縁性の半導体材料にも適用できることが分かってきた [5, 10, 11]。また、p 型半導体では、伝導帯に電子が存在しないが、光電子放出のためのレーザーパルスがバンドギャップを超えてごく少量の電子を伝導帯に注入することで、そのエネルギーレベルも見積もる

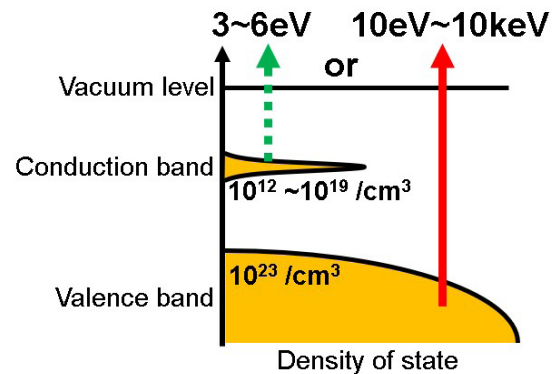


Figure 3 Explanatory diagram of detection of conduction electrons by fs-PEEM.

ことができる。

本研究では、空間分解能とエネルギー分解能を利用して、OAATの動作下における伝導電子の振る舞いを動画として捉え [5], その動作メカニズムを明らかにした。具体的には、Fig. 1 (c) の試料を Fig. 2 右のように設置し、Fig. 1 (d, e, f) のトランジスタ動作下で、PEEM測定を行い、伝導電子の分布密度の変化を可視化した。

4. 結果

Fig. 4 (a) は、fs-PEEMを利用して見積もった、真空準位に対するAu電極と、p型とn型有機膜のHOMOとLUMOのエネルギーレベルである。Fig. 4 (b) がOAATのI-Vカーブであり、ゲート電圧 (V_G) を0から9Vまで、0.2Vステップで掃引したときのドレイン電流 (I_D) を縦軸

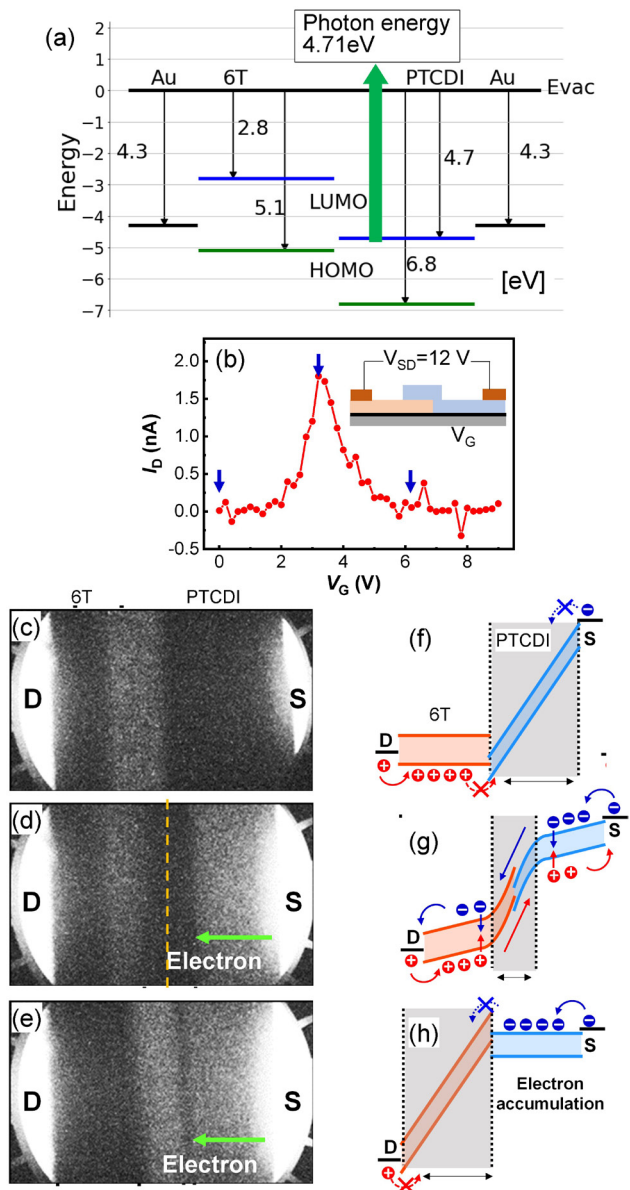


Figure 4 (a) Band diagram measured by fs-PEEM. (b) Transfer curve of OAAT. (c, d, and e) PEEM images with different V_G at 0 V, 3.2 V, and 6.2 V, respectively, indicated by the blue arrows in (b). (f, g and h) Pictures of corresponding band diagrams.

にプロットしている。特徴的な負性抵抗型のI-Vカーブが計測されている。それぞれのゲート電圧ステップでPEEM像を取得しているが、この時、両薄膜のLUMOの電子のみを光電子放出させ検出するために、励起光源の光子エネルギーを4.71 eVに固定している。特徴的な3つのPEEM像をFig. 4 (c, d, e)に表示する。光電子放出量の多い領域がより白いグレイスケールで表示され、その量は、検出したいエネルギー準位に存在する電子密度と真空準位からのエネルギー的な距離に依存する。それぞれの画像の両側にソースとドレイン電極が明るく結像されている。Fig. 4 (c)の中央からやや左に見られる明るい領域は、p型とn型が重なる領域であり、測定を通して常に明るく観測され、トランジスタ動作に影響していないことを確認している。電極間のグレイスケールは、 V_G に依存して変化しており、LUMOの電子密度の変化が見て取れる。 V_G を変化させた際のPEEM像の変化を連続的に記録した動画は、引用文献 [5] の Supporting Information の Supplemental Video 1 で閲覧可能である。

低い V_G ($=0$ V) では、Fig. 4 (f) に示すように、p型がON状態であり正孔が注入されているが、n型がOFF状態であるため、 I_D が流れない。また、この状態では、p型とn型のLUMOに電子が存在しないため、Fig. 4 (c) に示すように、暗くなっている。一方、高い V_G ($=6.2$ V) では、Fig. 4 (h) に示すように、n型がON状態となり、ソース電極からn型への電子が注入されているため、Fig. 4 (e) に示すように、n型が明るく観測されている。しかし、p型がOFF状態であるため、 I_D が流れない。 $V_G = 3.2$ Vでは、Fig. 4 (g) に示すように、p型とn型がON状態であり、Fig. 4 (b) に示すように、 I_D がピーク値をとる。この時、Fig. 4 (d)の中央付近に暗い領域が発現する。これは、電子が存在しないことを示し、空乏化していることが分かる。ここで重要なOAATの動作メカニズムを理解する上で解決していなかった課題は、Fig. 1 (a) に示したように、面内方向と面直方向にヘテロ界面が形成されているが、どちらが負性抵抗に寄与しているのかが分かっていなかったことである。今回の測定で、面内方向のヘテロ界面 (Fig. 1 (a) 中黒矢印) が空乏化された領域の中心に存在していることから (Fig. 4 (d)の黄色の破線)、面内方向のヘテロ界面が形成した空乏層が負性抵抗の動作に寄与していることが明らかとなった。

5. まとめと展望

fs-PEEMを利用してOAATのオペランド観測を行った。その結果、ゲート電圧 V_G を掃引する過程で空乏層が形成される様子を画像として捉え、OAATの負性抵抗には、面内方向のヘテロ界面が寄与していることを明らかにした。

fs-PEEMの発明により、フェムト秒パルスレーザーの光子エネルギーを最適化することで、価電子帯からの光電子放出を抑制し、効率良く伝導帯電子が検出できることとなった。また、これにより、光電子を検出する際に問題となる試料の帯電が抑制できることが明らかとなり、PEEM像の歪みを避けながら、伝導帯電子の密度分布のイメージ

グが可能となった。有機材料だけでなく、ほとんどの半導体材料にこの手法が適用できることを実証しており、近年注目されている2次元材料であるグラフェンや遷移金属カルコゲナイドからなるデバイスや、ワイドギャップ半導体を利用するパワー半導体など、幅広い材料に今後fs-PEEMを適用していく。今回、半導体デバイスの心臓部であるpn界面で形成される空乏層の可視化に成功したことで、デバイス特性と材料特性を同時に観測することが可能となった。今後、この可視化手法を活用してデバイス開発のスピードアップに貢献していく。

謝辞

本研究は、文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP) JPMXS0118068681, JST 創発的研究支援事業 JPMJFR203P, JSPS 科研費 JP19H00866, JP21F21052, JP21H01752, JP20H02808, および, JSPS 二国間交流事業 JPJSBP120213212 の助成を受けたものです。

引用文献

- [1] W. Shockley, "Electrons and Holes in Semiconductors", D. Van Nostrand Company, Inc. (1950).
- [2] Keiki Fukumoto, Yuki Yamada, Ken Onda, and Shin-ya Koshihara, Appl. Phys. Lett. **104**, 053117 (2014).
- [3] Keiki Fukumoto, Ken Onda, Yuki Yamada, Takashi Matsuki, Tatsuhiko Mukuta, Sei-ichi Tanaka, and Shin-ya Koshihara, Rev. Sci. Instrum. **85**, 083705 (2014).
- [4] Keiki Fukumoto, Mohamed Boutchich, Hakim Arezki, Ken Sakurai, Daniela Di Felice, Yannick J. Dappe, Ken Onda, and Shin-ya Koshihara, Carbon **124**, 49 (2017).
- [5] Ryoma Hayakawa, Soichiro Takeiri, Yoichi Yamada, Yutaka Wakayama, and Keiki Fukumoto, Adv. Mater. **34**, 2201277 (2022).
- [6] Kazuyoshi Kobashi, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, and Yutaka Wakayama, Nano Lett. **18**, 4355 (2018).
- [7] Yutaka Wakayama and Ryoma Hayakawa, Adv. Funct. Mater. **30**, 1903724 (2020).
- [8] Ryoma Hayakawa, Kosuke Honma, Shu Nakaharai, Kaname Kanai, and Yutaka Wakayama, Adv. Mater. **34**, 2109491 (2022).
- [9] Shin-ya Koshihara and Keiki Fukumoto, patent WO2018/159272 (2017).
- [10] Masato Iwasawa, Ryohei Tsuruta, Yasuo Nakayama, Masahiro Sasaki, Takuya Hosokai, Sunghee Lee, Keiki Fukumoto, and Yoichi Yamada, J. Phys. Chem. C **124**, 13572 (2020).
- [11] Yusuke Fukami, Masato Iwasawa, Masahiro Sasaki, Takuya Hosokai, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Keiki Fukumoto, and Yoichi Yamada, Adv. Optical Mater. **9**, 2100619 (2021).

(原稿受付日: 2022年12月15日)

著者紹介

福本恵紀 Keiki FUKUMOTO



物質構造科学研究所 特任准教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
e-mail: keiki@post.kek.jp

略歴: 2005年ドイツ・ベルリン自由大学実験物理研究科博士課程修了, 博士(理学)。(財)高輝度光科学研究センター(JASRI), 株式会社豊田中央

研究所, 東京工業大学, 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構での博士研究員を経て, 2019年より高エネルギー加速器研究機構特任准教授。

最近の研究: 半導体デバイスのオペランド観察

早川竜馬 Ryoma HAYAKAWA



物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主幹研究員
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
e-mail: HAYAKAWA.Ryoma@nims.go.jp

略歴: 2006年大阪府立大学機能物質科学科博士課程修了。博士(工学)取得。その後, 物質・材料研究機構にて

日本学術振興会特別研究員(PD), ICYS-MANA 研究員, MANA 独立研究員を経て2016年より国際ナノアーキテクトニクス研究拠点主任研究員に着任。2022年4月より現職。最近の研究: 機能性有機トランジスタの開発

竹入聡一郎 Soichiro TAKEIRI



筑波大学 数理物質科学研究群
博士前期課程2年

〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
e-mail: TAKEIRI.Souichiro@nims.go.jp

最近の研究: 有機トランジスタのキャリア伝導機構評価

山田洋一 Yoichi YAMADA



筑波大学 数理物質系 准教授
〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
e-mail: yamada@bk.tsukuba.ac.jp

略歴: 2004年筑波大学工学研究科修了。博士(工学)取得。その後, ベルリン自由大学研究員, 日本原子力研究開発機構博士研究員を経て2008年より筑波大学に着任。2018年より現職。

最近の研究: よく規定された有機薄膜における構造-物性相関

若山裕 Yutaka WAKAYAMA



物質・材料研究機構 国際ナノアーキ
テクニクス研究拠点 副拠点長

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

e-mail: WAKAYAMA.Yutaka@nims.go.jp

略歴：1989年筑波大学修士課程修了

後，AGC中央研究所・JST-ERATOプ

ロジェクト研究員・マックスプラン

ク研究所（ドイツ）博士研究員を経て，1999年より現職。

1998年博士（工学）取得。

最近の研究：新規有機トランジスタの機能性開拓