

数理物質科学研究科 博士論文要旨

専攻名	ナノイソス・ナノテクノロジー専攻
学籍番号	201530090
学生氏名	加納 正隆
学位名	博士(工学)
指導教員	丸本一弘 印

博士論文題目

可溶性有機半導体を用いた薄膜トランジスタの伝導機構解明と新規集積方法開発

[緒言]

有機トランジスタはアモルファスシリコンの動作特性に比肩するまでに向上し、それを用いた様々なアプリケーションが提案されている。しかし材料の多様性とプロセスの柔軟性を持ち合わせているが故に、デバイス開発の指針が得られにくいという欠点も同時に有している。また、これまで適用されてきたデバイス物理の解析手法では説明ができないなど、シリコンデバイスの単なる類似と見なせない場合もあることが見出されている。このことは有機トランジスタが特性制御の観点で十分に理解されていないことを示して、その解明が強く求められている。

本研究では有機トランジスタにおけるソース・ドレイン電極/半導体界面、有機半導体バルク領域及び有機半導体/絶縁膜界面に着目し、可溶性有機半導体を用いた有機トランジスタの基本的な伝導機構を明らかにし、特性制御の指針を得ることを第1の目的とした。さらに、真空成膜やフォトリソグラフィに頼らない、有機物の利点を生かした有機トランジスタの新規集積方法開発を第2の目的とした。

[結果及び考察]

1. ソース・ドレイン電極/半導体界面¹⁾

ソース・ドレイン電極/半導体界面が有機トランジスタの電気特性に与える効果を調べるため、Diocetylbenzothienobenzothiophene (C8-BTBT) を活性層に用い、ソース・ドレイン電極にAuとAu/MoO_xを適用したトランジスタを作製した。Au電極を適用した場合、閾値電圧やサブスレシヨルド係数が劣化した特性を示したのに対し、有機半導体層と金電極の間にキャリア注入層としてMoO_xを挿入した素子では、それらの特性が劇的に改善され、電界効果移動度も二倍以上上昇した [Fig. 1(a)]。TLM解析の結果、MoO_xを挿入した素子は、コンタクト抵抗とチャンネル抵抗成分が減少することがわかった [Fig. 1(b)]。コンタクト抵抗の減少は、Auと比較して仕事関数の大きいMoO_x挿入によって、ソース・ドレイン電極からC8-BTBTへのキャリア注入障壁が低下したことが示唆される。チャンネル抵抗の減少は、Au/C8-BTBTコンタクト界面に存在し

ていたキャリアトラップが、 MoO_x 挿入によって減少することにより、チャンネル到達するキャリア数が増加したためだと考えられる。これらのことから、有機トランジスタにおいては、閾値電圧やサブスレシヨルド係数などのサブスレシヨルド特性が、ソース・ドレイン／有機半導体界面抵抗に支配されることが明らかになった。

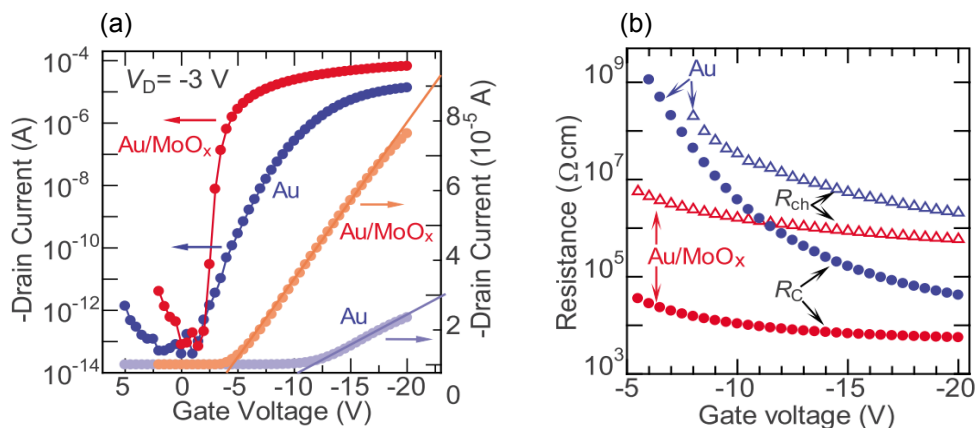


Fig.1 異なるソースドレインコンタクトを適用した有機トランジスタのトランスファ特性 (a)と TLM を用いて算出したコンタクト抵抗とチャンネル抵抗 (b)

2. 有機半導体バルク領域²⁾

活性層として Dibutylquaterthiophene (4QT4) を適用し、膜厚の異なる有機トランジスタを用意し、4QT4 のバルク領域が、トランジスタ特性に与える効果を調べた。Figure 2(a)は、4QT4 の膜厚変化が、デバイスの ON 状態とサブスレシヨルド領域に重大な影響を与えることを示している。膜厚増加とともに、閾値電圧が正方向に増加、電界効果移動度の低下、OFF 電流の増加及びサブスレシヨルド係数の増加がそれぞれ観測された。このことは、半導体膜厚増加に伴うコンタクト抵抗（この場合、界面抵抗は膜厚に依存しないことからコンタクト抵抗=バルク抵抗とみなす）の変化とトランジスタ特性との間の密接な関係を示唆している。TLM 解析を行った結果、低いゲート電圧を印加した場合には、半導体活性層膜厚の増加に伴いコンタクト抵抗が減少するのに対し、高いゲート電圧においては活性層膜厚の増加に伴ってコンタクト抵抗が増加することがわかった [Fig.2 (b)]。低いゲート電圧領域ではトランジスタが蓄積モードではないため、キャリアパスは半導体領域全体になる。このため算出されるコンタクト抵抗は膜厚方向成分だけでなく、基板表面に対して平行な抵抗成分を含むようになる。膜厚増加に伴い活性層中の自由電子数は増加するため、コンタクト抵抗は減少することが予想される。一方、高いゲート電圧領域ではトランジスタは蓄積モードに移行しキャリアパスは半導体／絶縁膜界面になるため、コンタクト抵抗は膜厚方向の抵抗成分が反映されるようになる。また、バルク領域の自由キャリアも半導体／絶縁膜界面に移動するため、有機半導体の構造欠陥やディスオーダーの影響がバルク領域の電荷輸送において支配的になると予想される。従って高いゲート電圧領域では、膜厚増加に伴い、コンタクト抵抗が増加する傾向を示すことが示唆される。

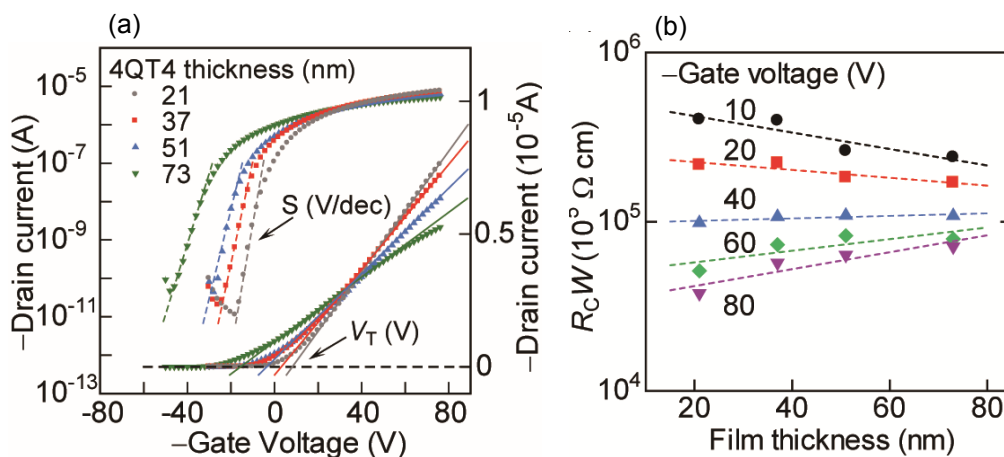


Fig.2 有機トランジスタのトランスファ特性における膜厚変化 (a)と TLM を用いて算出したゲート電圧別に算出したコンタクト抵抗の膜厚変化 (b)

3. 有機半導体／絶縁膜界面³⁾

有機半導体の分子配列や結晶性は、基板表面に依存することが知られている。ここでは、ゲート絶縁膜の表面にフェニル基を有する (PTS) 自己組織化単分子膜 (SAM) と、アルキル基を有する (OTS) SAM を作用させることで異なる絶縁膜表面を用意し、それらの表面に形成した有機半導体 Diocetylquaterthiophene (8QT8) の分子配列や結晶性と、有機トランジスタの電気特性との関係を明らかにすることを目的とした。Fig. 3(a)に、OTS と PTS 上に成膜した 8QT8 における Out-of-plane XRD の回折ピークを示す。主要な回折ピークは、 $2\theta=2.66^\circ$ に観測され、 $d\text{-spacing}=3.32\text{ nm}$ に対応する。この値は 8QT8 が分子長軸を基板に対して立てた状態で配向していることを示唆する。回折強度は OTS 上の 8QT8 のほうが PTS 上のそれに比べて強いことから、OTS 上の 8QT8 膜は、良好な分子配列や結晶性を有することが明らかとなった。Figure 3(b) に OTS と PTS 上に成膜した 8QT8 の紫外光電子分光スペクトル (UPS) を示す。PTS 表面上に積層した 8QT8 の UPS のピークは、OTS 表面上のものに比べてより高束縛エネルギー側にシフトしている。8QT8 の UPS スペクトル位置が表面によって異なるのは、8QT8/SAM 界面における電荷移動の効果のためだと予想される。PTS は、ベンゼン環から構成されるため、OTS よりも高い電子親和力を有することにより、8QT8 から PTS への電荷移動が生じる。8QT8 は正に帯電することで 8QT8/PTS 界面には界面電気二重層が形成される。PTS 上の 8QT8 の HOMO バンドが OTS 上の膜のものと比較して高束縛エネルギー側に観測されたのはこのためである。この界面電気二重層の効果は、トランジスタの電気特性にも影響を与える。電荷移動の効果により PTS 上に成膜した 8QT8 はキャリア密度が増加するため、トランスファ特性における閾値電圧が正方向にシフトする[Fig. 3(c)及び(d)]。これが原因となり、PTS 上に作製した有機トランジスタにおいてはゲート電圧=0 V で大きなリーク電流が観測されたことが示唆される。また、OTS 上の 8QT8 トランジスタのチャネル移動度は、PTS 上に作製したデバイスと比較して大き

いことから、有機半導体の分子配列や結晶性と移動度に相関があることがわかった。

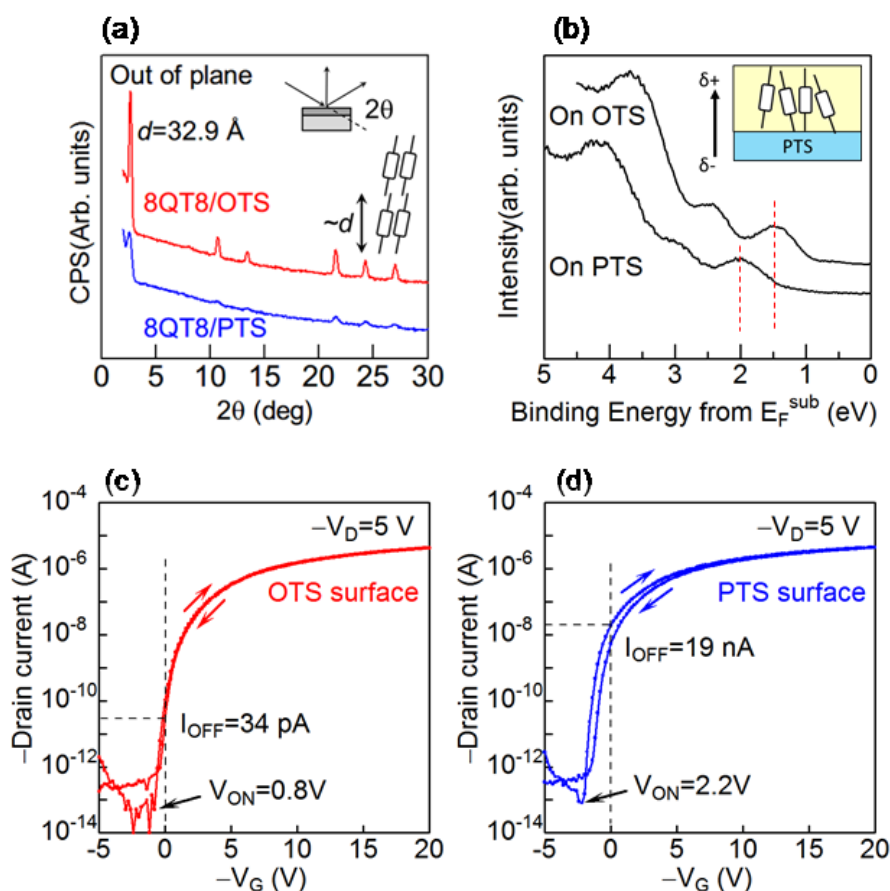


Fig.3 OTS と PTS 上に成膜した 8QT8 の out-of-plane XRD (a)と UPS スペクトル (b). OTS (c)と PTS 上(d)に作製した 8QT8 有機トランジスタのトランスファー特性.

4. 有機トランジスタの新規集積方法開発⁴⁻⁸⁾

有機トランジスタは一般的には、単純な蒸着法や塗布法によって材料を基板に堆積して作製される。蒸着条件の制御によって、高い結晶性を有する分子膜を活性層としたデバイスを作製することはできるが、直接応用に結びつくような成膜法はまだ確立されていない。ここでは、有機半導体溶液が持つ特性に基づいて自己形成するプロセス「表面選択塗布法」の開発とデバイス応用について述べる。表面選択塗布法は、基板上に異なる機能をもつ有機分子を配置することで、その表面官能基と有機半導体分子に異なる相互作用を生じさせ、塗布される半導体活性層の自発形成を促すものである。半導体溶液（あるいは溶液を構成する分子）に対して親和性の高い表面では、溶液に対する濡れ性が高まり結晶化が容易になる。一方、半導体溶液と相互作用の小さい表面では、半導体溶液を表面がはじくことによって結晶化は抑制される。このような異なる機能を持つ表面修飾官能基を任意形状にパターンしておく（分子テンプレート）ことで、選択された領域でのみ半導体薄膜を成長させ、望み通りの形状を得ることが可能となった。Figure 4(a)に、ポリイミドを基板として用いた例を挙げる。ポリイミド上に分子テンプレートを作製するため、撥液層として機能する tetramethoxysilane と decyltrimethoxysilane の混合溶液をポリイミド

表面に塗布する。表面の撥液分子を除去するため、有機半導体を選択成長させたい領域のみにメタルマスクを介して VUV を照射する。親液性表面修飾分子として、PTS を選択領域表面に作用させることによって、分子テンプレートを作成する。有機半導体は、C8-BTBT の 2 wt% モノクロロベンゼン溶液を用いた。この半導体溶液を分子テンプレートに対して滴下すると、溶液は芳香族性表面のみに選択的に塗布可能となり、溶媒を蒸発させることで、所定の形状の有機半導体薄膜を形成することができる。この表面選択塗布法を、ゲート電極、ソース・ドレイン電極、及び有機半導体層の自己形成に応用することで、大気下完全溶液プロセスの有機トランジスタアクティブマトリックスをフレキシブル基板上に形成することに成功した [Fig. 4(b)]。素子分離による低いゲートリーク電流を達成したため、 10^6 の ON/OFF 比が得られた。作製した有機トランジスタレイの電界効果移動度と閾値電圧の均一性はそれぞれ、 $0.016 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 -2.7 V と算出された。以上のように、この表面選択塗布を用いた有機トランジスタの作製プロセスは、すべて大気下での VUV 照射と、塗布、低温焼成のみからなっている点が特徴であり、真空プロセスを一切必要としない。そのため、Roll-to-Roll 等の大規模製造プロセスにも適用可能なプロセスである。

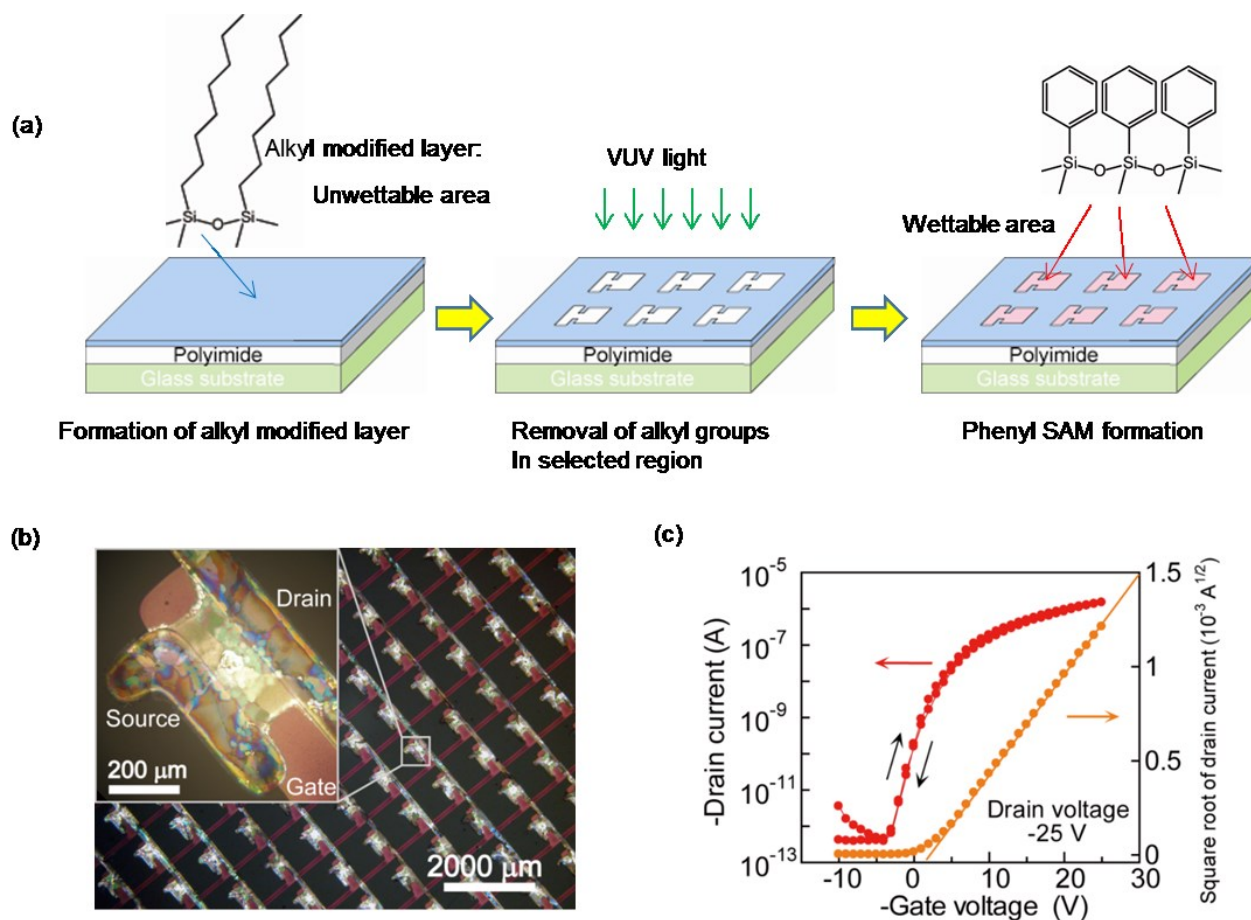


Fig.4 表面選択塗布による有機半導体のパターンニング (a), 電極と有機半導体層に表面選択塗布を適用したオール塗布有機トランジスタ (b) 及びトランジスタ特性 (c).

[本研究の基礎となる発表論文]

1. “Improvement of subthreshold current transport by contact interface modification in p-type organic field-effect transistors”, Masataka Kano, Takeo Minari, and Kazuhito Tsukagoshi, Appl. Phys. Lett., 94, 143304 (2009).
2. “Control of device parameters by active layer thickness in organic field-effect transistors”, Masataka Kano, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi and Hiroki Maeda, Appl. Phys. Lett. 98, 073307 (2011).
3. “Effect of molecular ordering in active layer on organic thin-film transistor performance”, Masataka Kano, Takeo Minari, and Kazuhiro Marumoto, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
4. “Selective organization of solution-processed organic field-effect transistors”, Takeo Minari, Masataka Kano, Tetsuhiko Miyadera, Sui-Dong Wang, Yoshinobu Aoyagi, Mari Seto, Takashi Nemoto, Seiji Isoda, and Kazuhito Tsukagoshi, Appl. Phys. Lett., 92 173301 (2008).
5. “Surface selective deposition of molecular semiconductors for solution-based integration of organic field-effect transistors”, Takeo Minari, Masataka Kano, Tetsuhiko Miyadera, Sui-Dong Wang, Yoshinobu Aoyagi, Kazuhito Tsukagoshi, Appl. Phys. Lett. 94, 093307 (2009).
6. “All-Solution-Processed Selective Assembly of Flexible Organic Field-Effect Transistor Arrays”, Masataka Kano, Takeo Minari, and Kazuhito Tsukagoshi, Appl. Phys. Express 3, 051601 (2010).
7. “All-solution-processed selective assembly of flexible organic field-effect transistor arrays”, Masataka Kano, Takeo Minari, and Kazuhito Tsukagoshi, Proc. of the SPIE, 7778, 777816 (2010).
8. “Controlled self-assembly of organic semiconductors for solution-based fabrication of organic field-effect transistors”, Takeo Minari, Chan Liu, Masataka Kano and Kazuhito Tsukagoshi, Adv. Mater. 24, 299 (2012).