

## 論文の内容の要旨

論文題目 Organic thin-film transistors with high performance and high reliability

(有機トランジスタの高性能化・高信頼化に関する研究)

氏名：川崎 昌宏 指導教員：伊藤耕三 教授

### 1. 目的

近年の急速な情報化社会の進展に伴い、シート状ディスプレイや、IF-ID タグ等の新しい電子デバイスの開発が活発化している。これらのデバイスには、単結晶シリコン、または多結晶 Si や非晶質 Si を半導体を用いた薄膜トランジスタが使用されている。しかし、これら Si 系半導体を用いたトランジスタの作製には、高価な真空成膜装置等が必要な上、フォトリソグラフィー等の多数の工程が必要で、コストが高いという問題がある。一方、有機材料を半導体層に用いた有機薄膜トランジスタは、溶液化した材料を用いて印刷・塗布法を用いて局所的に形成できるため、材料の使用量を抑えられ、製造コストの抑制のみならず、環境にやさしいデバイスといえる。また、プロセス温度が 100℃以下と低く、フレキシブルなプラスチック基板にも形成でき、薄くて軽い超大面积シート状ディスプレイやウェアラブルデバイス等といった新たな価値を有するデバイスへの応用が期待されている。このため、近年、有機トランジスタの研究が活発化している。

しかし、有機トランジスタは Si 系トランジスタに比べて電界効果移動度等の性能や、連続駆動時の安定性が低いことに加え、プロセス時の溶液耐性や機械的な負荷に対する耐性が不十分であるという問題がある。そこで、本研究では、これらの課題を解決するため、以下のような検討を行った。

1. 電極/半導体界面の接触抵抗低減を目的とした、ODT (Octadecanethiol:  $C_{16}H_{33}SH$ ) 分子を用いた電極表面の単分子修飾によるキャリア注入障壁の低減による有機トランジスタの高性能化
2. 半導体、絶縁膜およびそれらの界面に存在するキャリア捕獲準位低減による有機トランジスタ性能の高信頼化
3. 有機トランジスタの液晶ディスプレイへの用いた際、有機半導体を劣化することなく形成でき、性能を保持できる形成プロセスの検討

### 2. 内容

#### 2. 1 電極/半導体界面におけるキャリア注入障壁の低減による有機トランジスタの高性能化

図 1 に、ボトムゲート/ボトムコンタクト構造を有する有機トランジスタの断面概略図を示す。有機トランジスタの高性能化には、トランジスタを構成する各部材の材料開発に加えて、(1)有機半導体/電極、(2)有機半導体/

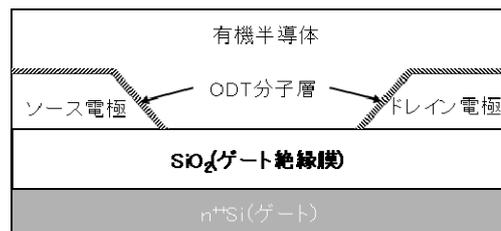
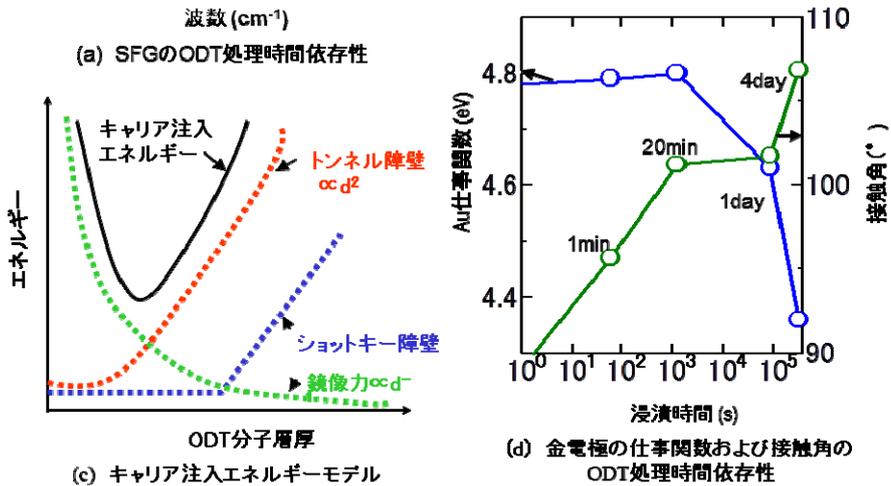
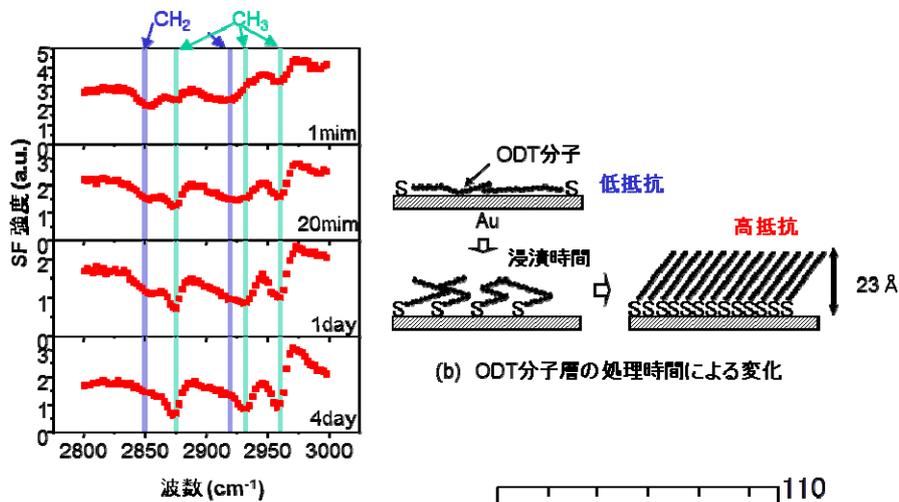


図1 電極/半導体間にODT分子層を介在させた有機トランジスタの断面概略図

ゲート絶縁膜の界面の状態を制御することが重要である。(1)は注入効率に直接影響し、(2)を制御することにより、電子のトラップを抑えてキャリアの移動能力を高めることが可能となる。本研究では、半導体と接触するソース／ドレイン電極表面に長鎖アルキルチオール的一种である Octadecanethiol (ODT:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ ) 分子の自己組織化単分子膜 (SAM: Self Assembled monolayer) を修飾することにより、キャリア注入効率の向上を試みた。

図2(a)に、金電極の和周波分光(SFG)スペクトルのODT溶液への浸漬時間依存性を示す。ここで、 $2850\text{cm}^{-1}$ 、 $2920\text{cm}^{-1}$ 、 $2935\text{cm}^{-1}$ 、 $2960\text{cm}^{-1}$ の各ピークはそれぞれ  $\text{CH}_2$  対称、 $\text{CH}_2$  非対称、 $\text{CH}_3$  フェルミ共鳴、 $\text{CH}_3$  非対称の各振動モードに帰属する。電極 ODT 溶液に浸漬する時間が長くなる程、 $\text{CH}_2$ の振動が帰属するピークが弱くなり  $\text{CH}_3$ の振動に帰属されるピークが大きくなる。これは次のことを示唆する。処理時間が短いときは表面に吸着している分子の密度が低いため、アルキル鎖の自由度が大きく、アルキル鎖は折れ曲がってランダムに配向する。電極への吸着量が増加し、分子の密度が大きくなるとアルキル鎖は相互作用によって直線的に伸び、 $\text{CH}_3$ が電極面に対して垂直に近い角度で配向する。この結果から、浸漬時間に応じて、電極表面で ODT 分子の吸着状態が変化していく様子は、図 2(b)のように

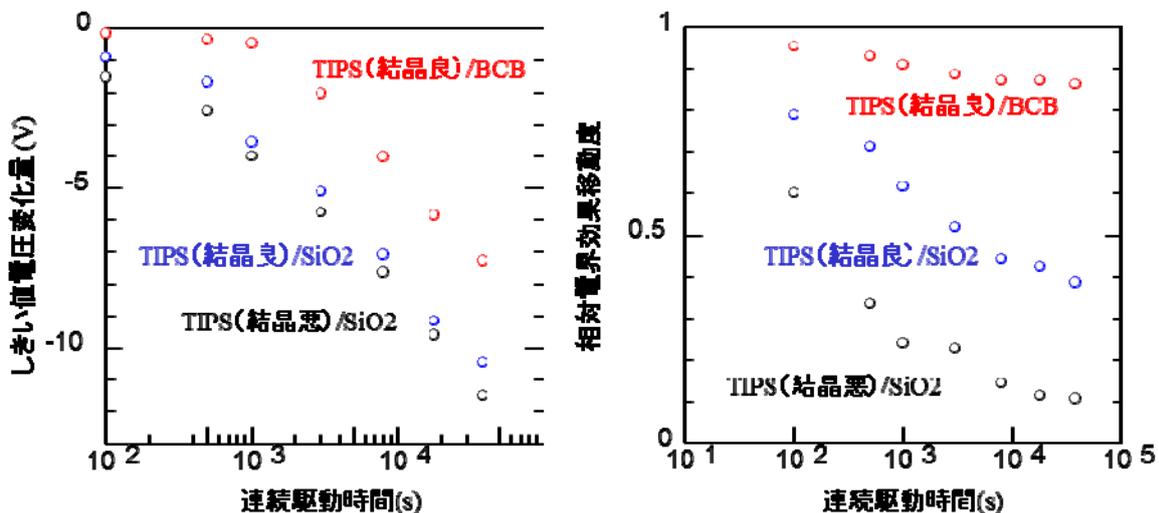


模式的に表すことができる。電極／半導体界面の接触抵抗  $R_c$  は、図 2(b)の左図のように ODT 分子が横たわり、疎に吸着した場合は減少し、図 2(b)の右図のように ODT 分子が立ち上がり、密に吸着した場合は増加する。図 2(c)に、電極／半導体界面のキャリア注入エネルギーのモデルを示す。ODT 分子が立った状態で密に吸着すると、 $R_c$ が増加する。この原因は Au (ソース・ドレイン電極) の仕事関数の減少に帰着できる。図 2(d)に示すように、20分を超える処理では Au の仕事関数が減少し、それと同量ショットキー障壁が増加する。また、トンネル障壁の増加も考えられる。ODT 分子内には伝導に寄与する捕獲準位がないため、キャリアは電極から半導体内の捕獲準位に単分子層をトンネルにより移動しなければならない。この必要なエネルギー (トンネル障壁) は SAM の厚さの 2 乗に比例するた

め、ODT 分子が立つにつれて急増する。一方、ODT 分子が横たわり疎に吸着した状態で、ODT 分子の吸着がない場合に比べ  $R_0$  が減少するのは、鏡像力減少のためと推測した。電極からホールが半導体内の準位に捕獲されると、電極は一時的に負に帯電する。このためホールには、電極に戻される力が働く。この鏡像力は、電極表面とキャリアが最初に捕獲される準位との距離の  $1/4$  倍、つまりほぼ SAM 厚の  $1/4$  倍に比例する。電極/半導体界面におけるキャリア注入エネルギーは、ショットキー障壁、トンネル障壁、鏡像力の和であると考えられ、**図 2(c)** のようにある厚さで極小値になることを見出した。ODT 分子の SAM を障壁エネルギーが極小になる付近の条件で用いた場合には、半導体/電極界面の抵抗が約  $1/2$  に低減し、電界効果移動度が約 25% 向上した。

## 2. 2 キャリア捕獲準位低減による有機トランジスタ性能の高信頼化

まず、半導体内の半導体の分子レベルの乱れによる局在準位の影響を検討するため、同一の熱酸化膜（絶縁体）付き Si 基板上に、結晶性（局在準位量）の異なる 6, 13 - bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene (TIPS-pentacene) の半導体膜を形成した。結晶性が良い膜程、分子の乱れが少なく局在準位が少なくなる。図3に示したように、しきい値電圧および電界効果移動度の変化量の駆動時間依存性のグラフから、半導体の局在準位



**図3 連続直流電圧駆動時における各トランジスタの安定性比較**

量は電界効果移動度の変化に影響を与えるが、しきい値電圧の変化量にほとんど影響を与えないことが分かる。局在準位が増えると電界効果移動度の減少量が増えるのは、局在準位に捕獲されるキャリア数  $n$  が増えるからである。半導体/絶縁膜界面に誘起されたキャリア数  $N$  の内、局在準位に捕獲されたキャリア数  $n$  は伝導に寄与しないので、実際に伝導に関与するキャリア数は  $N-n$  になるからである。また、伝導キャリアが局在準位に捕獲されたキャリアに散乱されることも電界効果移動度の減少に影響すると考えられる。次に絶縁膜および絶縁膜と半導体との界面の局在準位の影響を検討するため、有機絶縁体の benzocyclobutene-resin (BCB) を TIPS-pentacene と Si 熱酸化膜との間に介在させた。BCB を介在させることにより、しきい値電圧の変化量、電界効果移動度の減少量が共に低減する。これは、BCB 膜中に存在する局在準位が Si 熱酸化膜のものに比べて少ないことに加え、水分吸着によってできる Si 熱酸化膜上の OH-基が形成する局在準位を BCB 膜によって覆ったためであると考えられる。

TIPS-pentacene は温度に依存する結晶多系を有するが、TIPS-pentacene の結晶構造は電界に対して安定であり、局在準位に捕獲された電荷の影響で、TIPS-pentacene 膜の結晶構造が変化し、新たな局在準位が形成されることはない。これは、トランジスタに電界を印加しながら測定可能な XRD 装置を組み上げ、一定電界を 2 時間印加する前後での結晶性を測定し、結晶系の変化が無いことから確認した (図4)。また、溶液から形成した有機半導体断

面の結晶構造のTEM観察にも初めて成功した（図5）。

### 2. 3 ディスプレイへの応用

本研究で得られた知見の一部を利用して試作した、有機トランジスタ駆動の液晶ディスプレイの写真と仕様である。塗布プロセスで形成した有機トランジスタ駆動のカラーディスプレイとしては、2006年において、世界最大かつ最高精細度（5インチ、80ppi（pixels per inch））であった。この試作により、有機トランジスタをディスプレイの駆動スイッチとして使用できることを実証した（図6）。

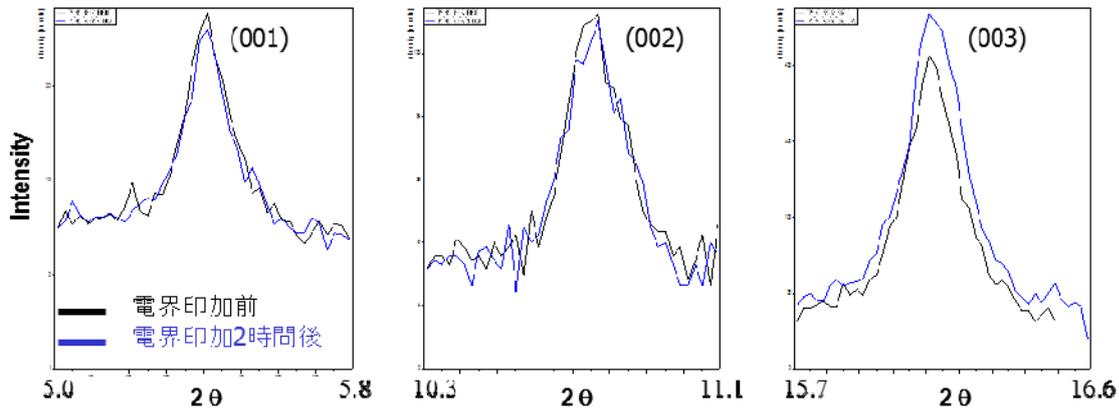


図4 電界印加前後におけるTIPS-pentaceneのXRDの比較

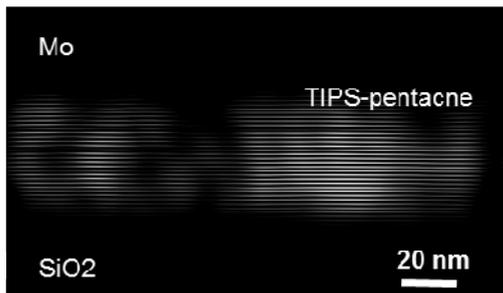


図5 TIPS-pentacene [001]のフーリエ変換断面TEM像



図6 有機TFT駆動カラー液晶試作ディスプレイ