

令和元年6月5日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06296

研究課題名(和文)有機エピタキシーにより スタック方向を制御した高移動度トランジスタ

研究課題名(英文) High-mobility organic field-effect transistors with molecularly oriented active layer prepared by organic epitaxy

研究代表者

小野島 紀夫 (ONOJIMA, Norio)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：40500195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機半導体結晶の スタック軸を人為的に制御する有機エピタキシーにより、キャリア輸送能力の優れた スタック方向にチャンネルを形成して高い移動度をもつ有機トランジスタを実現することを目的とした。撥液性のフッ素系高分子上に親液性のストライプ状ゲート電極を作製し、その上へ静電スプレー堆積法で低分子/ポリマーブレンド膜を堆積し、結晶成長方位を一様にする事で分子配向制御を行った。さらに、分子配向を制御して作製した有機トランジスタの良好な特性を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機トランジスタの活性層に用いる低分子半導体結晶の スタック軸を人為的に制御できることを実証した。これより、優れたキャリア輸送性能を有するデバイスを作製でき、さらにデバイス間の特性バラつきを抑えることで高速な有機集積回路を実現できる。また、低コストで簡便な印刷技術を用いることにより、将来、超高解像度で超柔軟なロール型フレキシブルディスプレイが社会に普及し、ウェアラブル端末などへの波及が期待される。

研究成果の概要(英文)：Our objective was to fabricate high-mobility organic field-effect transistors (OFETs) with a superior conduction channel which is aligned to π -stacking axis of organic crystalline active layer by organic epitaxy. Direction of organic crystal growth (or molecular orientation) was controlled by hydrophilic (striped Al gate electrode)-hydrophobic (fluorinated polymer) patterning. Small molecule/polymer blend films were prepared on the hydrophilic-hydrophobic patterned substrates by electrostatic spray deposition (ESD), and we successfully fabricated high-performance OFETs with molecularly oriented active layer.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機トランジスタ 分子配向制御 低分子/ポリマーブレンド 静電スプレー堆積法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでに、金ストライプ構造を有する SiO₂ 表面上に有機分子を堆積した結果、図 1 に示すように、金ストライプを起点として有機分子の配列が規則正しく制御される『グラフォエピタキシー現象』を発見している。そこで本研究では、有機半導体結晶の スタック軸を人為的に制御する有機エピタキシーにより、キャリア輸送能力の優れた スタック方向にチャンネルを形成して高い移動度をもつ有機トランジスタ(organic field-effect transistors: OFETs)を実現することを目的とした。研究開始当初に作製を目指していた OFET のデバイス構造を図 2 に示す。スタック方向にチャンネルが形成されるようにトップコンタクト電極(ソース/ドレイン)を配置する。また、図 2 に示すように、金ストライプをゲート電極とするボトムゲート型 OFET を作製することを計画していた。有機半導体/絶縁膜/ゲート電極の積層構造を作製するためには、金ストライプ上にゲート絶縁膜を形成する必要がある。しかし、ゲート絶縁膜の堆積後では有機分子の配列を制御できず、この方法を用いて有機半導体活性層の分子配向を制御した OFET を作製するのは困難であることがわかった。

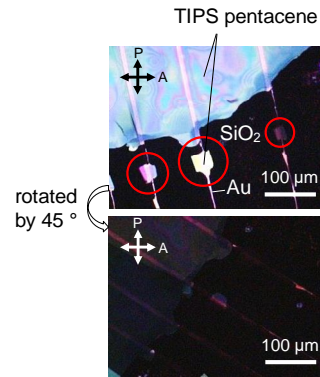


図1 金ストライプ構造を有する SiO₂ 上に ESD プロセスを用いて形成した TIPS pentacene 単結晶の偏光顕微鏡画像。試料を 45° 回転することで明暗を示すことから分子配向がそろっていることがわかる。(丸で囲った部分に注目すると、金ストライプ構造を起点として規則正しく分子が配列した長方形の単結晶ドメインが確認される)

2. 研究の目的

上記の背景より、以下の 2 つを本研究の目的とした。

- (1) 低分子/ポリマーブレンドを用いた OFET の作製
- (2) 親/撥処理による結晶成長方位の制御

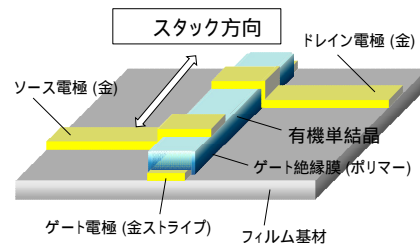


図2 本研究で作製する OFET 構造(ボトムゲート-トップコンタクト型)の模式図。

本研究では、電気的特性に優れた低分子半導体と絶縁性ポリマーをブレンドして成膜する方法に着目した。低分子とポリマーは自己組織的に垂直方向相分離することが知られている(図 3)。したがって、1 ステップの成膜プロセスで低分子半導体/ポリマー絶縁膜の積層構造を作製できれば、印刷プロセスの特長である「高い生産性(短いタクトタイム)」を活かすことができる。さらに、OFET のチャンネルとなる半導体/ゲート絶縁膜界面を大気に曝すことなく形成できるため、電荷トラップの発生を抑えて高いキャリア輸送性能を期待できる。また、基板表面に親/撥処理を施すと、親液性領域に優先的に液滴が集まり結晶成長することを利用して、撥液性のフッ素系高分子上に親液性のストライプ状ゲート電極を作製し、結晶成長方位の制御による分子配向制御を試みた。

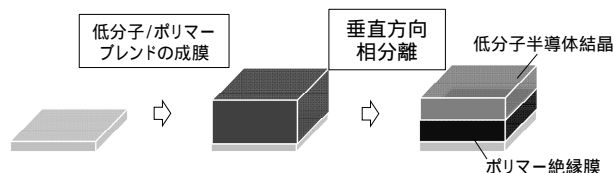


図3 低分子/ポリマーブレンドの垂直方向相分離

3. 研究の方法

本研究では、低分子半導体として 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene (TIPS pentacene)、絶縁性ポリマーとして poly(methyl methacrylate) (PMMA) または polystyrene (PS) を用いてブレンド溶液を作製し、静電スプレー堆積 (electrostatic spray deposition: ESD) で成膜した。ESD 法による低分子/ポリマーブレンド膜の堆積プロセスを図 4 に示す。ESD は印刷技術の 1 つであり、スプレーノズルから噴霧された帯電液滴がクーロン反発と分裂を繰り返して基板に着滴するため、溶媒の蒸発が早く、堆積後の乾燥工程が不要である。さらに、真空蒸着と同じようにシャドウマスクを用いたパターニングができ、任意の位置にオンデマンドで膜形成できるという特長をもつ。一方、分子配向制御については、研究開始当初に計画していた金ストライプ構造のテンプレート効果を利用したグラフォエピタキシーではなく、スピコート法で成膜した撥液性のフッ素系高分子上に親液性のストライプ状ゲート電極を作製し、その上へ ESD 法でブレンド膜を堆積し、結晶成長方位を一様にするこゝで分子配向制御を行った。基板に到達する微小液滴は親液性領域に優先的に集まり膜形成する。一般に、液滴の接触線(contact line)の移動とともに結晶成長が進むため、ストライプ方向に沿って成長速度の大きい スタック軸が優先的に配向すると考えられる。親/撥処理により分子配向を制御して作製した OFET のデバイス構造を図 5 に示す。

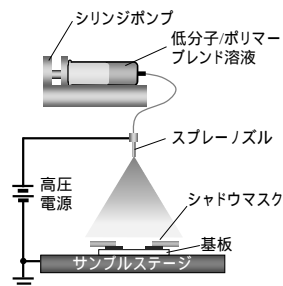


図4 ESDプロセスによる低分子/ポリマーブレンド成膜の模式図。
低分子半導体結晶/ポリマー絶縁膜

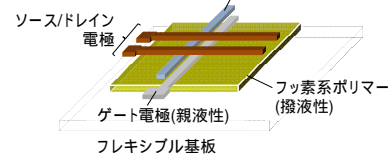


図5 スタック方向を制御した低分子/ポリマーブレンドトランジスタ

4. 研究成果

(1) 相分離界面の形状評価

TIPS pentacene/PS ブレンド膜の断面モフォロジーを電界放出型電子顕微鏡 (field-emission scanning electron microscope: FE-SEM) で観察した結果 (図 6), 急峻な相分離界面が形成されていることを確認できた. PS の直交溶媒であるドデカンを用いて上層の TIPS pentacene のみをエッチングし相分離界面の形状を原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) で観察した結果, TIPS pentacene の 1 分子層高さ (~1.6 nm) に相当するステップが観測され, 分子レベルで平坦な相分離界面が形成されていることを確認できた. 一方, PMMA とのブレンド膜においても断面モフォロジーの FE-SEM 観察, および PMMA の直交溶媒であるシクロヘキサンを用いて TIPS pentacene のみをエッチングして界面を AFM で観察した結果, 急峻な相分離は行われておらず, TIPS pentacene と PMMA が相互に混ざった乱れた界面であることがわかった. 一般に, 相分離現象は溶媒蒸発の過程で進行するため, 溶媒蒸発の早い ESD プロセスでは相分離が不十分になると考えられる. 本研究では, ポリマーブレンドを高速で相分離させるために, 溶液作製に用いる絶縁性ポリマーの検討を行った結果, PMMA を PS に変更することで堆積直後に分子レベルで急峻な相分離界面が形成されることを見出し, その結果, OFET の電気的特性および動作安定性を大幅に向上させることに成功した.

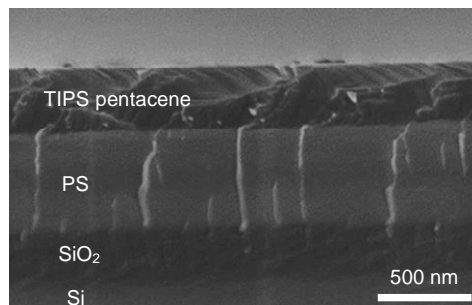


図6 ESD法を用いて堆積したTIPS pentacene/PSブレンド膜の断面SEM像

(2) 低分子/ポリマーブレンドを用いて作製した OFET の特性評価

TIPS pentacene/PS ブレンド膜を用いて作製した OFET の伝達特性およびバイアスストレス下における動作安定性の結果を図 7(a)(b)にそれぞれ示す. 伝達特性より, 電界効果移動度は $0.43 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と求めた. この値は, 相分離界面が乱れている TIPS pentacene/PMMA ブレンド OFET よりも 1 桁以上大きい. また, 動作安定性の結果より, 分子レベルで急峻な相分離界面をもつ TIPS pentacene/PS ブレンド OFET ではバイアスストレス下における出力電流の低下が少なく, デバイス特性が優れていることを明らかにした.

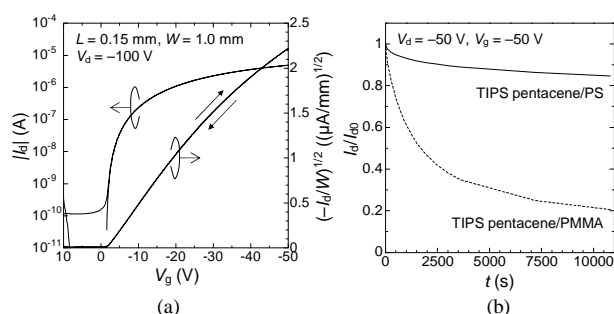


図7 TIPS pentacene/PSブレンド膜を用いて作製したOFETの(a)伝達特性, および(b)動作安定性(バイアスストレス: $V_d = -50 \text{ V}$, $V_g = -50 \text{ V}$)

(3) 親/撥処理を施した基板上へのブレンド膜の堆積

スピコート法で成膜した撥液性のフッ素系高分子上に親液性のストライプ状ゲート電極 (Al) を作製し, その上へ ESD 法で TIPS pentacene/PS ブレンド膜を堆積した. 親/撥処理を施した基板上に堆積した TIPS pentacene/PS ブレンド膜の偏光顕微鏡画像を図 8 に示す. これより, 親液性領域に優先的に液滴が集まり一様な方向 (ストライプ状ゲート電極の長軸方向) に結晶成長していることを確認できた. しかし, 結晶核の発生位置がランダムであるため, Roll-to-Roll プロセスのように基板ステージを一方方向に移動させるなどの工夫が必要である. また, 熱処理により生じるクラックから, 面内配向を調べた結果, 電荷を輸送しやすい TIPS pentacene 結晶の b 軸がストライプ方向にほぼ平行であることがわかった. 次に, ブレンド膜上にソース/ドレイン電極 (Au) を図 5 のように堆積して OFET を作製した.

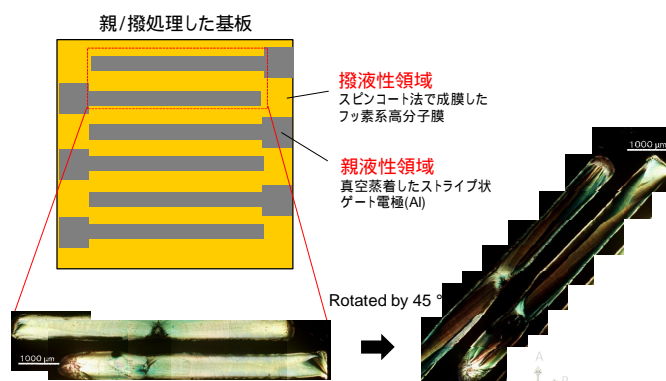


図8 親/撥処理を施した基板上に堆積したTIPS pentacene/PSブレンド膜の偏光顕微鏡画像

(4) 分子配向を制御した OFET の特性評価

分子配向を制御して作製した TIPS pentacene/PS ブレンド OFET の出力特性を図 9 に示す. ゲート電界効果による出力電流の変化を確認でき, 良好な p

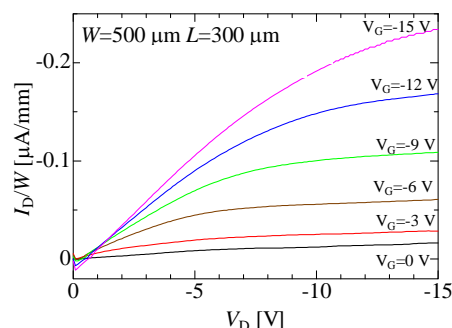


図9 分子配向を制御して作製したTIPS pentacene/PSブレンドOFETの出力特性

チャンネル動作をしていることがわかる。電界効果移動度は $0.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と比較的良好な特性を得ることができた。しかし、ゲート電圧を印加していないオフ状態でもドレイン電流の増加が見られ、ゲートリーク電流も観測されるなど、デバイス間のばらつきが大きく、分子配向制御によるデバイス特性の均一化にはまだ解決すべき問題があることがわかった。オフ電流が見られた原因は、TIPS pentacene 内の空間電荷制限電流によると考えられ、活性層の薄膜化が今後の課題である。また、ゲートリークに関して、デバイス構造の断面 SEM 観察の結果より、ゲート電極の側面をブレンド膜が十分に被覆できていないことがわかった。ブレンド膜の被覆が不十分の場合、トップコンタクト電極(ソース/ドレイン)と短絡してしまい、良好なデバイス特性を得られない。したがって、今後はデバイス構造や作製プロセスを検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

S. Obata, Y. Miyazawa, J. Yamanaka, and N. Onojima, “Environmentally-friendly fabrication of organic field-effect transistors based on small molecule/polymer blend prepared by electrostatic spray deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.58 (2019) SBBG02 1-6.

N. Onojima, T. Ozawa, T. Sugai, S. Obata, Y. Miyazawa, and J. Yamanaka, “Sharp phase-separated interface of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene/polystyrene blend films prepared by electrostatic spray deposition”, *Org. Electron.* Vol.66 (2019) 206-210.

N. Onojima, S. Obata, A. Nakamura, and K. Hara, “Influence of phase-separated morphology on small molecule/polymer blend organic field-effect transistors fabricated using electrostatic spray deposition”, *Thin Solid Films* Vol.640 (2017) 99-103.

N. Onojima, K. Hara, and A. Nakamura, “Vertical phase separation of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene/poly(methyl methacrylate) blends prepared by electrostatic spray deposition for organic field-effect transistors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.56 (2017) 05EB03 1-4.

[学会発表](計9件)

小幡 俊輔, 須貝 拓弥, 秋山 直輝, 森 悠記, 小野島 紀夫「低環境負荷溶媒を用いた静電スプレー堆積法によるポリマーブレンド OFET の作製」第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 31 年 3 月 10 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス。

須貝 拓弥, 小澤 巧実, 小幡 俊輔, 秋山 直輝, 森 悠記, 小野島 紀夫「静電スプレー堆積法による親撥処理した基板上への低分子/ポリマーブレンドの成膜」第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 31 年 3 月 10 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス。

森 悠記, 小幡 俊輔, 小澤 巧実, 須貝 拓弥, 秋山 直輝, 小野島 紀夫「ポリマーブレンド溶液を用いた静電スプレー堆積法によるフレキシブル OFET の作製」第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 31 年 3 月 9 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス。

S. Obata, Y. Miyazawa, J. Yamanaka, and N. Onojima, “Environmentally-friendly fabrication of TIPS pentacene/PMMA blend OFET by ESD method”, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018), Sep. 10th (2018), The University of Tokyo, Japan.

N. Onojima, T. Ozawa, T. Sugai, and S. Obata, “Preparation of TIPS pentacene/PS blend films by electrostatic spray deposition for organic field-effect transistors”, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2018), May 31th (2018), Sun Messe Tosu, Japan.

小澤 巧実, 小幡 俊輔, 小野島 紀夫「静電スプレー堆積法を用いた低分子半導体/ポリマーブレンド OFET の作製」第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 30 年 3 月 20 日, 早稲田大学 西早稲田キャンパス。

小幡 俊輔, 原 和寛, 小野島 紀夫「ESD 法を用いて作製された平坦な相分離界面を有する低分子/ポリマーブレンド OFET」第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 30 年 3 月 19 日, 早稲田大学 西早稲田キャンパス。

小幡 俊輔, 原 和寛, 安田 奈央, 小野島 紀夫「ESD 法を用いて作製した低分子/ポリマーブレンド OFET における相分離界面の影響」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 29 年 9 月 6 日, 福岡国際会議場。

N. Onojima, K. Hara, and A. Nakamura, “Vertical Phase Separation of TIPS Pentacene/PMMA Blends Prepared by Electrostatic Spray Deposition for Organic Field-Effect Transistors”, International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2016), Sep. 7th (2016), Yamagata University, Japan.

[その他]

ホームページ等

研究内容に関する web ページ(山梨大学研究者総覧から)

<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033673/profile.html>

6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。