

平成21年 5月15日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007 - 2008

課題番号：19750164

研究課題名 (和文)

分子配向制御による有機 TFT インバータ回路の低消費電力化

研究課題名 (英文)

Energy-saving of organic TFT inverter by molecular orientation controlling

研究代表者

永松 秀一 (NAGAMATSU SHUICHI)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・助教

研究者番号：70404093

研究成果の概要：

有機 p 型半導体材料と有機 n 型半導体材料の積層構造を有する両極性有機薄膜トランジスタ回路について、有機分子特有の形状に由来する物性の異方性を利用し正孔・電子それぞれの電荷移動の方向を分子配向制御技術により直交させ、回路に流れる貫通電流を抑制することで両極性有機薄膜トランジスタインバータ回路の低消費電力化を試み、有機 p 型半導体材料の配向制御および正孔移動方向の一軸化を実現した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学

キーワード：機能材料・デバイス、有機半導体デバイス、分子配向制御、摩擦転写法

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機半導体材料は、柔軟・軽量・プロセス容易性などの特徴を持ちポストシリコン材料として期待されている。しかしながら有機半導体はシリコンなどの無機半導体材料とは大きく性質が異なりドーピングなどによるキャリア密度の制御や多数キャリア極性の制御はきわめて困難である。そこで有機半導体材料は、正孔輸送性を示す p 型有機半導体、電子輸送性を示す n 型有機半導体および正孔電子両方の輸送性を示す ambipolar

型有機半導体の 3 種類に大別される。p 型及び n 型有機半導体に関しては、アモルファスシリコンに匹敵する正孔電界効果移動度が報告されておりトランジスタを用いたインバータ回路などの論理集積回路への応用研究が進められている。論理集積回路において、トランジスタは非常に重要な構成素子であり、シリコントランジスタにおいては 2 つの TFT を組み合わせた否定論理演算回路(インバータ回路)がその基本になる。インバータ回路には種々の構成様式があるが、消費電力

が極めて少ない相補形 MOS インバータ (CMOS インバータ) 回路が盛んに用いられる。CMOS インバータは p 型及び n 型 TFT から成り、有機半導体においても同様の試みがなされている。しかしながら、シリコンの場合のようにドーピングによる CMOS 構造は有機半導体において構築することは極めて困難である。そこで CMOS 構造に似せた有機 TFT インバータ (有機 CMOS-like インバータ) の構築には 3 通りのアプローチがなされている。①正孔電子両方の輸送性を示す ambipolar 型有機半導体を用いる場合、その有機分子膜単体で容易に有機 CMOS-like インバータ回路を構成することができ、現在の主流となっている。②p 型・n 型有機半導体の積層膜を用いる場合及び p 型・n 型有機半導体の混合膜を用いる場合があり、電極金属などを最適化することで有機 CMOS-like インバータ回路が構築されている。しかし、この 2 通りの有機 CMOS-like インバータには、シリコンの CMOS インバータの特徴である『低消費電力』の点で不利が指摘されている。上記 2 通りの素子においては両極性であるがゆえに常に一方の極性の電荷が流れ続けてしまい (貫通電流)、消費電力を抑えることはできていない。唯一『低消費電力』となる有機 CMOS-like インバータ回路は、③p 型有機半導体と n 型有機半導体を用いたトランジスタを別々に作製し組み合わせる、といった方法でのみ実現されている。しかし同一基板上への作りこみ等の作製過程や集積化などの問題点が多く存在し主流にはなっていない。このような現状を鑑み、有機デバイスの実装を実現するためには有機 CMOS-like インバータの『低消費電力』化の新たな手法の構築が急務である。

(2) 申請者は、これまで自身が行ってきた分子配向制御の観点から、p 型・n 型有機半導体の積層膜を用いた有機 CMOS-like インバータの低消費電力化ができるのではないかと考えた。有機分子の特徴の一つに『分子形状の異方性』が挙げられる。この分子形状の異方性は、その分子の諸物性に大きく影響し異方的な電気物性や光学物性の起源となっている。申請者は薄膜内での有機分子の分子配向を制御することで各種有機デバイスの

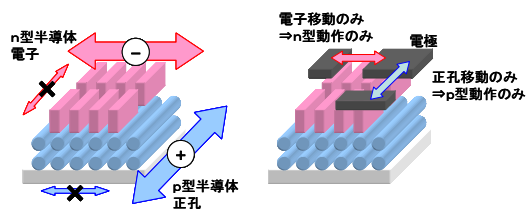


図1 分子配向制御積層膜

異方的な機能付加や高効率化を実現してき

た。特に高分子配向膜を用いたトランジスタ素子において正孔の電界効果移動度に異方性を付与することに成功している。ここで有機分子には電荷が流れやすい方向とそうでない方向が存在することに注目したい。p 型・n 型有機半導体分子をそれぞれの分子配向を制御し、それぞれの電荷の流れやすい方向を直行させることで、ある方向における一方の電荷の流れを抑制することができ、従来では不可能であった積層型有機 CMOS-like インバータ回路の低消費電力が実現できる (図1)。またこのような分子配向制御積層膜構造は、今後の有機デバイス開発研究において大きく貢献できると考えている。

2. 研究の目的

本研究は、p 型・n 型有機半導体の積層型有機薄膜トランジスタ (TFT) インバータ回路の消費電力を有機半導体の分子配向を制御することによって低消費電力化することを目的として遂行される。

3. 研究の方法

π 共役系導電性高分子はその殆どが p 型半導体性を示し、その分子配向制御薄膜面内において高分子主鎖軸の平行方向に、その直交方向に対して 1 桁高い正孔移動度を示すことを確認している。異方的な正孔輸送性を示す導電性高分子配向制御薄膜は、本課題において図1に示す下層となりうる。この導電性高分子配向制御薄膜は異方的な伝導性のみならず、有機低分子、液晶性有機分子など種々の有機分子をその上部において配向させる機能を有している。具体的には π 共役系有機低分子をその上部に真空蒸着すると、下層の配向を反映した配向膜が形成され、また液晶性有機分子をその上部において液晶配向させると同様に下層の配向を反映した配向膜を得ることができる。本課題ではこの上層に電子輸送性を示す n 型有機半導体を配向させることを試みる。このとき異方的伝導性を付与するため、n 型有機半導体として広く用いられているフラーレンなどの球状有機

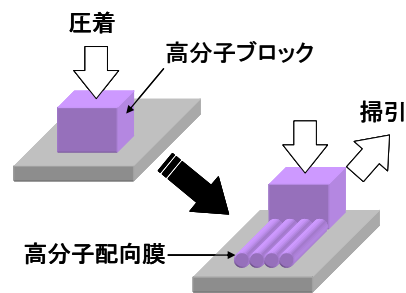


図2 摩擦転写法による高分子配向膜の作製方法

分子ではなく、ペリレンジイミドなどの棒状有機分子を用いることを検討する。下層の導電性高分子と上層の n 型有機半導体分子の組合せを探索する。それぞれの材料の単一膜、混合膜、積層膜、単一配向膜および積層配向膜トランジスタを作製し、そのトランジスタ特性の詳細を調べる。このとき混合や積層及び配向によるトランジスタ特性への影響を調査し、有機 CMOS-like インバータの高効率化及び低消費電力化に向けた技術を検討する。

(1) 本課題における下層となる高分子配向膜の作製法として摩擦転写法を採用した。摩擦転写法は、液晶配向法のようなポリイミドラビング膜等の配向誘起層を必要とせず、共役系高分子材料を直接基板上で圧着・掃引することで、配向及び薄膜化を同時に行う手法である(図 2)。他の高分子配向制御法に比べて、より高度な配向膜が得られること、および材料に液晶性を必要としないという特徴がある。p 型半導体性を示し良好な TFT 特性が報告されているポリチオフェンや液晶性を有するポリフルオレンなどの π 共役系高分子の摩擦転写膜を下層に用いた。これら作製した薄膜の配向性の評価を光吸収スペクトル測定及び微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定により行った。

(2) π 共役系高分子配向制御膜を半導体層に用いた有機トランジスタを作製しそのトランジスタ特性および分子配向に伴う異方的な特性を評価した。トランジスタ素子構造として、シリコン基板(ゲート電極)/シリコン酸化膜(ゲート絶縁膜)/分子配向制御膜(半導体層)/金属(ソース・ドレイン電極)から構成されるボトムゲート・トップコンタクト型構造を採用した。このときソース・ドレイン電極を分子配向方向に対して平行および直交するように配置し電流方向と分子配向との相関を評価した。

(3) π 共役系高分子配向制御膜の上部に n 型有機半導体層を形成し、その積層膜の分子配向性を光吸収スペクトル測定により評価した。上層としては下層をテンプレートにし直接配向あるいは後処理により配向する材料を探索した(図 3)。直接配向が期待される

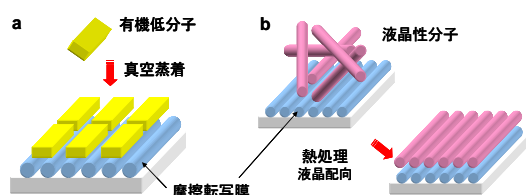


図 3 分子配向制御積層膜の作製方法

材料は低分子材料であり今回はペリレンジイミド系材料を採用し真空蒸着法により π 共役系高分子配向制御膜上部に形成した。また薄膜形成後熱処理することで下層の配向を伝搬する材料として液晶性高分子材料が挙げられるが、現在まで n 型半導体性を示す液晶性高分子材料は報告されていない。そこで今回は液晶性を示す p 型半導体材料であるポリフルオレンをモデル物質として採用した。

(4) 積層膜を半導体層に用いた有機トランジスタを作製しそのトランジスタ特性および分子配向に伴う異方的な特性を評価した。このときソース・ドレイン電極を分子配向方向に対して平行および直交するように配置し電流方向と分子配向との相関を評価した。積層膜での正孔・電子それぞれの異方的電導性により CMOS-like インバータ回路の貫通電流を抑制し素子の低消費電力化を評価する。

4. 研究成果

(1) 摩擦転写法による π 共役系高分子薄膜の配向評価

① 図 4 にポリヘキシルチオフェン (PHT) 摩擦転写膜の偏光光吸収スペクトルプロファイルを示す。摩擦転写方向に平行な偏光方向 (parallel) ではチオフェン主鎖の吸収に対応する光吸収を示しているのに対し、その直交方向 (orthogonal) ではその光吸収強度は著しく減少していることが確認できる。これは摩擦転写された PHT は摩擦掃引方向に一軸配向していることを示している。他の共役系高分子材料、ポリブチルチオフェン (PBT)、ポリジオクチルフルオレン (PF8) についても偏光光吸収スペクトル測定より同様に高分子主鎖が摩擦掃引方向に一軸配向していることを確認した。

② 図 5 に PHT 摩擦転写薄膜の GIXD プロフ

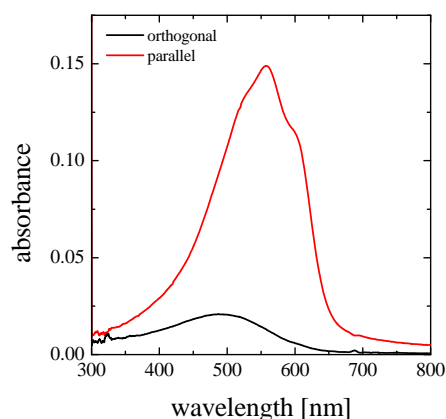


図 4 PHT 配向膜の偏光光吸収スペクトル

アイルを示す。図中 q_x が面内平行方向、 q_y が面内直交方向、 q_z が面外方向の散乱ベクトル方向を示している。

q_z 方向には、 π スタッキングによる b 軸に起因する回折のみを示し、 q_y 方向には、アルキル側鎖による a 軸に起因する一連の回折のみを示している。また q_x 方向には偏光光吸収スペクトル測定より予測されたチオフェンユニットの繰返し周期である c 軸に起因する回折のみを示している。また q_y 方向の 100 回折及び q_x 方向の 002 回折のロッキングカーブ・スキャンの結果は、ともに $\pm 10^\circ$ でピークが減衰しており PHT は高度に一軸配向していることが明らかとなった。それぞれの結晶軸に関する回折がある一定方向でのみ観測されたことは、薄膜内において高分子が図 6 に示されるように 3 次元的に整列配置していることを示している。

図 7 に PBT 摩擦転写薄膜の GIXD プロファイルを示す。 q_z 方向には a 軸方向 (アルキル側鎖による主鎖の間隔) に起因する一連の回折のみを示している。また q_y 方向には、 q_z 方向に見られた回折はまったく観測されず、 b 軸方向 (π スタッキングによる主鎖の間隔) に起因する 020 回折のみを示した。この 020

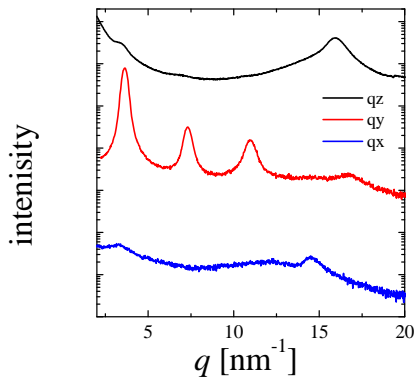


図 5 PHT 配向膜の GIXD プロファイル

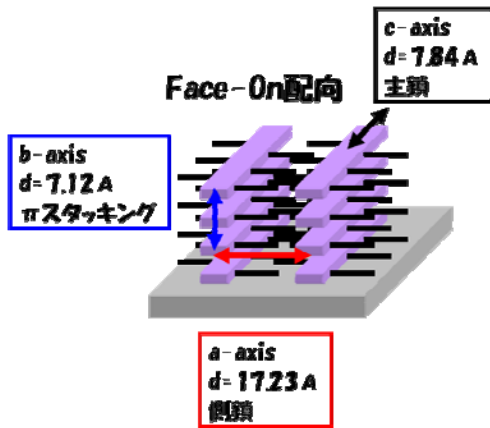


図 6 PHT 配向膜の分子配向状態

回折のロッキングカーブ・スキャンを行った結果、 $\pm 10^\circ$ でピークが減衰していることから、ほぼ全ての高分子鎖が掃引方向に一軸配向していることが明らかとなった。また q_x 方向には、偏光光吸収スペクトル測定の結果より c 軸方向 (高分子主鎖の繰返し周期) の回折が観測されると予測されたが、まったく回折は観測されなかった。それぞれの結晶軸に関する回折がある一定方向でのみ観測されたことは、PBT も PHT 同様に薄膜内において高分子が 3 次元的に整列配置していることを示している。

これらの結果から、PBT は摩擦転写膜内において図 8 に示すような、アルキル側鎖を基板に対して立てている edge-on 配向状態でチオフェン主鎖を掃引方向に一軸配向している分子配向をとっていることが明らかとなった。

(2) π 共役系高分子配向膜のトランジスタ特性評価

PBT、PHT 両摩擦転写膜内における分子配向を明らかにしたが、これら 2 種類の分子配向

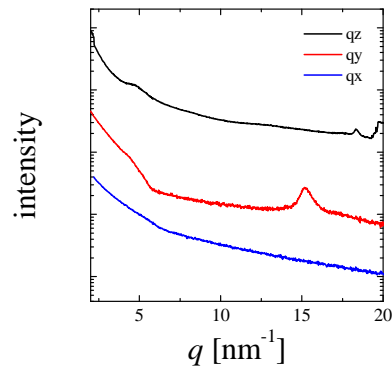


図 7 PBT 配向膜の GIXD プロファイル

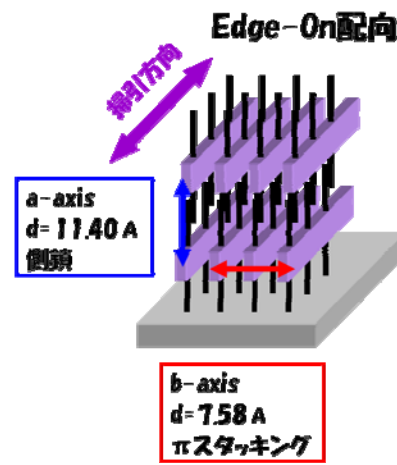


図 8 PBT 配向膜の分子配向状態

状態を利用し、導電性高分子のFETによる電荷移動度の分子配向依存性を調査することが出来る。ソース・ドレイン電極の配置により、PBT 摩擦転写膜においては高分子主鎖 (Ic) 方向と π スタッキング (Ib) 方向の電荷移動度、PHT 摩擦転写膜においては高分子主鎖 (Ic) 方向とアルキル側鎖 (Ia) 方向の電荷移動度の評価をそれぞれ行うことができる。PBT、PHT 摩擦転写膜を用いたFETは、それぞれの素子ともに典型的な p 型半導体動作を示し、また 2 桁程度の on/off 比を示し良好な高分子 FET 素子を、摩擦転写法という非常に簡便な手法にて作製できることが示された。

図 9 に PBT 摩擦転写膜を用いた FET の、ドレイン電圧 (V_D) が $-50V$ のときの伝達特性を示すが、Ic 方向と Ib 方向において明確なドレイン電流の異方性が観測された。各方向における飽和領域のドレイン電流の式より算出される移動度は、高分子主鎖方向が π スタッキング方向の 20 倍程度高い値であった。また PHT においても、Ic 方向と Ia 方向の移動度に明確な異方性を確認した。

また摩擦転写条件を最適化することで膜厚を非常に薄くすることで、PBT/PHT ともに Ic 方向のみ FET 動作する薄膜の作製にも成功した。これは Ic 方向以外では正孔の電導経路が構成されていないことを示唆し、本課題における下層として使用できる。

(3) 積層膜の作製および配向評価

① PF8 は液晶性を有しており配向誘起層と熱処理により配向化できる。そこで下層に PF8 配向膜を用いその上部に同一材料である PF8 無配向膜を積層し積層膜とした。偏光光吸収・蛍光スペクトル測定により PF8 積層膜では下層の配向性が上層の無配向性により全体として無配向状態であるように確認できた。この無配向な PF8 積層膜に対し液晶配向熱処理を施すと配向性の向上が確認できた。これは熱処理により上層が下層を配向誘起層に見立て、液晶配向していることを示している。上層に n 型半導体性を示す液晶性分子を用いれば本課題の積層配向膜を実現できるが、これまで液晶性 n 型有機半導体材料の FET はまったく報告されておらず当該材料は新たに合成する必要がある。

そこで既存の液晶性 p 型有機半導体材料を用い積層配向膜を作製しその FET 特性の評価を行った。積層配向膜の FET 特性にはこれまでの FET 特性とは明らかに異なる性質を確認した。液晶性分子の FET 特性は、非常に大きな電流ヒステリシスを示した。これは液晶性を有するためには、分子内に大きな双極子を持たなければならないことに起因すると考えられる。双極子の配向緩和現象により電流履歴が発現したと考えられる。スイッチング

素子である FET にとって電流履歴は致命的な欠点となり、この液晶性分子を用いた積層 FET は本課題には適さないことを見出した。

② 下層の高分子配向膜をテンプレートに見立て、その上部に n 型有機半導体としてペリレンジイミド誘導体 (PTCDI) を真空蒸着により堆積し、偏光光吸収スペクトルよりその配向性を評価した。しかし PTCDI は PBT 配向膜上では無配向状態であった。これはエピタキシャル配向には分子面同士の相互作用が必要と考えられ、基板上に edge-on 配向している PBT ではその分子面が面内方向にあるため PTCDI と相互作用していないためと考えられる。

そこで下層として face-on 配向している PHT 配向膜を用い同様に PTDCI を積層し配向評価を行った。しかし PHT 配向膜上でも PTDCI は配向成長しておらず、無配向であった。これは PTDCI の持つアルキル基に起因すると考えられる。真空蒸着による配向誘起において、有機分子に相互作用に寄与しないアルキル基などが導入されている場合、それぞれの分子の π 電子同士の相互作用が阻害されていることが示唆された。

そこでアルキル基を有しない n 型有機半導体材料を PHT 配向膜上部に真空蒸着により堆積したが同様に無配向状態であった。これは下層表面には、PHT の分子面だけでなく PHT のアルキル基が存在するためと考えられる。分子面よりもアルキル基の専有面積が大きいことにより相互作用の効果が減少したと考えられる。

今後は下層上層ともにアルキル基を有しない材料を用いることにより積層配向薄膜を作製し、この積層配向膜を用い有機 CMOS-like インバータの低消費電力化を実現したい。

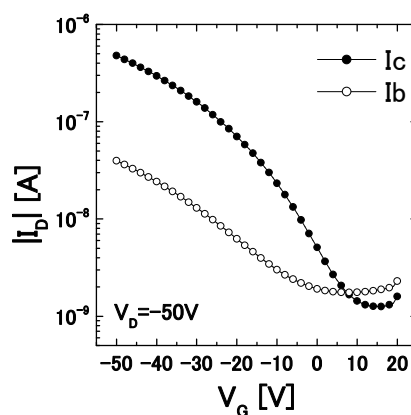


図 9 PBT 摩擦転写膜 FET の伝達特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Shuichi Nagamatsu, Masahiro Misaki, Yuji Yoshida, Reiko Azumi, Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase, “Multi-Layered Oriented Polyfluorene Films”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 5746-5751 (2009)、査読有
2. Shuichi Nagamatsu, Masahiro Misaki, Tatsumi Kimura, Yuji Yoshida, Reiko Azumi, Nobutaka Tanigaki and Kiyoshi Yase, “Side-Chain Effects on Friction-Transferred Polymer Orientation”, *Polymer Journal*, **39**, 1300-1305 (2007)、査読有

[学会発表] (計 3 件)

1. 永松秀一、「導電性高分子配向制御とトランジスタ応用」、応用物理学会 有機分子・バリエレクトロニクス分科会研究会、2008年6月7日、別所温泉センター
2. 永松秀一、「 π スタッキング方向を面内一軸配向制御したポリアルキルチオフェン薄膜の作製および評価」、平成20年春季第55回応用物理学関係連合講演会、2008年3月27日、日本大学船橋キャンパス
3. 永松秀一、「ポリフルオレン積層配向膜の作製および構造評価」、第56回高分子学会年次大会、2007年5月29日、京都国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永松 秀一 (NAGAMATSU SHUICHI)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・助教
研究者番号：70404093