

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760255

研究課題名(和文) 高結晶性有機薄膜の静電スプレー成膜と高速動作可能な有機トランジスタの作製

研究課題名(英文) Electrostatic Spray Deposition of Highly-Crystalline Organic Thin Films for Fabrication of High-Speed Organic Field-Effect Transistors

研究代表者

小野島 紀夫 (ONOJIMA, Norio)

山梨大学・医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：40500195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：静電スプレー堆積法を用いて高速動作可能な有機トランジスタを作製した。静電スプレー堆積法は、マスクパターニング可能、乾燥プロセス不要という特長があり、成膜条件を調整することで高結晶性薄膜の作製が可能である。静電スプレー堆積法により大面積単結晶ドメイン(数百マイクロメートルサイズ)を形成し、高移動度ボトムゲート・ボトムコンタクト型単結晶トランジスタを作製した。さらに、静電スプレー堆積法を用いてトップゲート絶縁膜を形成してトップゲート・ボトムコンタクト型単結晶トランジスタを作製し、さらなる高移動度化に成功した。

研究成果の概要(英文)：We fabricated high-speed organic field-effect transistors (OFETs) by electrostatic spray deposition (ESD). There are advantages for ESD such as availability of shadow mask, no need for drying process and so on. It is also possible to obtain highly-crystalline thin films by controlling the process. Large single crystalline domains (a few hundred micrometers in size) were prepared by ESD and used as the active layers of high-mobility bottom-gate/bottom-contact OFETs. Furthermore, top-gate insulators were deposited by ESD, and top-gate/bottom-contact OFETs based on single-crystalline domains were fabricated. The top-gate/bottom-contact OFETs exhibited superior electrical characteristics compared with the bottom-gate/bottom-contact OFETs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電子・電気材料工学

キーワード：有機トランジスタ 溶液プロセス 静電スプレー堆積法 有機単結晶

### 1. 研究開始当初の背景

高性能な有機トランジスタは、ウェアラブルセンサや無線情報タグなどへの応用が期待されている。特に、溶液を用いた素子作製は、低コスト・低環境負荷な印刷プロセスにより、飛躍的な普及につながる技術である。溶液プロセスでは有機半導体インクを大気中で塗布・乾燥させて成膜するが、高性能トランジスタの活性層に要求される高結晶性薄膜を得るのは容易でない。近年、溶液プロセスによる高結晶性薄膜の作製は、国内外の研究機関で活発に行われている。しかし、これらは結晶化プロセスが複雑であり、より簡便で効率よく高結晶性薄膜を作製する技術を開発し、高性能な有機トランジスタの作製へと応用することが望まれている。また、一般的な溶液プロセスでは基板全面に薄膜を形成するため、素子分離やコンタクトホール形成などの後工程が必要になり、ボトムコンタクト型トランジスタの作製は困難である。本研究ではこれらの課題を解決する手法として、静電スプレー堆積法(Electrostatic Spray Deposition; 以下 ESD)を採用する。ESD 法に着目する理由は次の 2 点にある：

- (1) 装置構成や成膜プロセスがシンプルのため、大面積に均一な薄膜形成が可能
- (2) シェードマスクを用いて薄膜形成できるため、高速動作に不可欠なボトムコンタクト型トランジスタの作製が可能

図 1 に ESD 装置の模式図を示す。ノズルに高電圧を印加して液滴をサブミクロンオーダーまで分解して堆積するため、溶液プロセスでありながら、蒸着法などの真空プロセスのように成膜条件を調整することで高結晶性薄膜の作製が可能である。

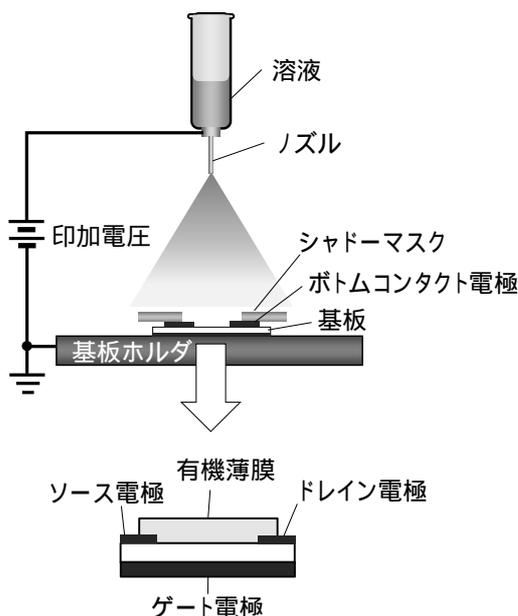


図1 ESD装置の模式図(上)とボトムコンタクト型トランジスタの作製イメージ(下).

### 2. 研究の目的

本研究は、ESD 法を用いて高結晶性薄膜を形成し、高速動作可能なボトムコンタクト型トランジスタを作製することを目的とする。具体的な研究内容を以下に示す：

- (1) 高結晶性有機薄膜の ESD 成膜技術の確立
- (2) 高速動作可能なボトムコンタクト型有機トランジスタの作製

### 3. 研究の方法

- (1) 高結晶性有機薄膜の ESD 成膜技術の確立

高結晶性有機薄膜を成膜するための溶液作製および成膜条件の検討を行った。有機半導体材料として、電気的特性に優れて可溶性 TIPS ペンタセンを採用した。溶液作製では、溶媒の種類、溶媒の混合比(良溶媒：高誘電率溶媒)、および溶質濃度を調査した。成膜条件では、印加電圧、ノズル-基板間距離、ノズル径、基板温度を調査した。

- (2) 高速動作可能なボトムコンタクト型有機トランジスタの作製

ボトムゲート電極には高濃度 n 形シリコン基板を用い、絶縁膜として酸化シリコンを用いた。ボトムコンタクト電極(ソース/ドレイン)は、フォトリソグラフィ・リフトオフ工程により形成した(最小チャネル長 5 μm)。ボトムコンタクト電極をパターニングした基板に、ESD 法を用いて TIPS ペンタセンを堆積して、ボトムコンタクト型有機トランジスタを作製した(図 1)。さらに、ESD 法を用いてトップゲート絶縁膜(PMMA)を形成してトップゲート型トランジスタ(トップゲート電極は Al)を作製して、ボトムゲート型との特性比較を行った。

### 4. 研究成果

高結晶性 TIPS ペンタセン薄膜を作製するための溶液に用いる良溶媒として、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン(o-DCB)を比較した結果、o-DCB が最も適していることが分かった。ESD 法では電圧印加により溶液をスプレー化させるため、高誘電率溶媒を溶液に混合する必要がある。高誘電率溶媒として、エタノール、メタノール、アセトンと比較した結果、アセトンが最も適していることが分かった。次に、o-DCB とアセトンの混合比が TIPS ペンタセン薄膜の結晶性に与える影響を調べた。図 2 に溶媒混合比(o-DCB:アセトン)を変えて作製した TIPS ペンタセン薄膜の偏光顕微鏡画像(クロスニコル)を示す。o-DCB とアセトンの比を 1:1 に調整して溶液を作製した結果、数百 μ サイズの光学的異方性(分子配向)をもつ TIPS ペンタ

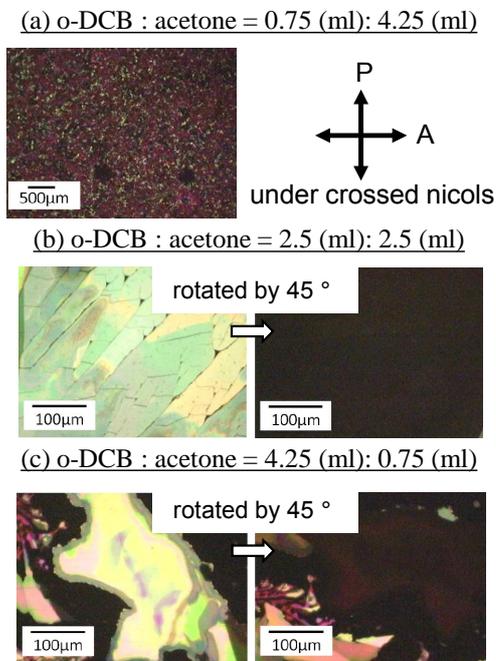


図2 溶媒混合比(o-DCB:acetone)を変えて作製したTIPSペンタセン薄膜の偏光顕微鏡画像(クロスニコル).

セン薄膜が作製されることが分かった.

次に、この単結晶ドメインを活性層に用いてボトムコンタクト型トランジスタを作製した. トランジスタチャンネル上に堆積したTIPSペンタセン単結晶ドメインの偏光顕微鏡画像を図3に示す(チャンネル長50 μm).

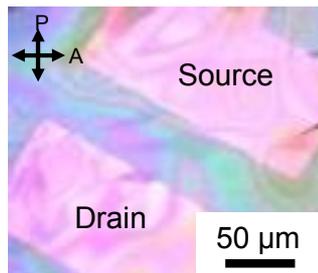


図3 トランジスタチャンネル上に堆積したTIPSペンタセン単結晶ドメインの偏光顕微鏡画像.(チャンネル長50 μm)

TIPSペンタセン単結晶ドメインを活性層に用いたボトムコンタクト型トランジスタの出力特性( $I_d-V_d$ )および伝達特性( $I_d-V_g$ )を図4(a),(b)にそれぞれ示す.

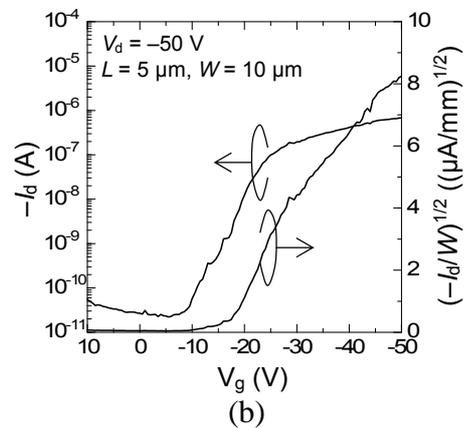
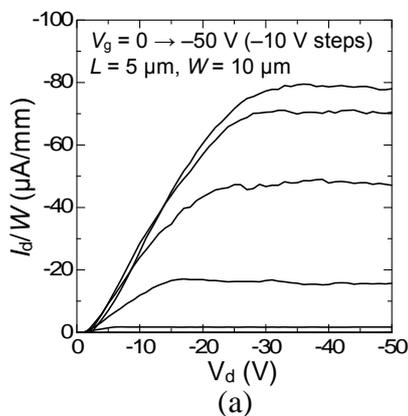
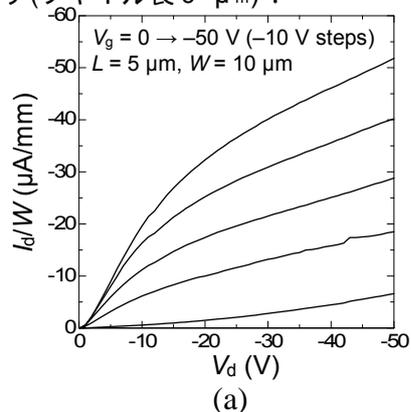


図4 TIPSペンタセン単結晶ドメインを活性層に用いたボトムコンタクト型トランジスタの(a)出力特性( $I_d-V_d$ ), (b)伝達特性( $I_d-V_g$ ). (チャンネル長5 μm)

図4(b)より、チャンネル長5 μmのトランジスタにおいて飽和領域の電界効果移動度  $1.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、オンオフ比  $10^4$  以上であることが分かった(チャンネル長50 μmのトランジスタ(図3)では移動度  $5.6 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ). このように短チャンネルトランジスタで高い移動度が得られた理由は、キャリア輸送の障害となる欠陥や粒界のない単結晶を活性層に用いたためと考えられる. しかし、図4(b)から分かるように、しきい値電圧が非常に高くなった( $V_{th} = -17 \text{ V}$ ). この原因は、ソース電極とチャンネル界面のキャリア注入障壁によると考えられる. 有機トランジスタでは、絶縁膜/半導体界面のチャンネル抵抗(真性抵抗)とは別に、ソース・ドレイン電極とチャンネル間のコンタクト抵抗(寄生抵抗)が大きい. とくに、チャンネル長が小さくなるにつれてコンタクト抵抗の影響が大きくなり、トランジスタ特性を著しく悪化させる. この問題に対して本研究では、コンタクト抵抗の低減に有利なトップゲート構造に着目した. トップゲート絶縁膜(PMMA)の形成にはESD法を採用した. ESD法は、他の溶液プロセスにない特長(マスクパターニング可能、乾燥プロセス不要)があり、有機トランジスタのトップゲート絶縁膜(封止膜)の形成に適している. ESD法を用いて作製したトップゲート型TIPSペンタセン単結晶トランジスタの出力特性( $I_d-V_d$ )および伝達特性( $I_d-V_g$ )を図4(a),(b)にそれぞれ示す(チャンネル長5 μm).



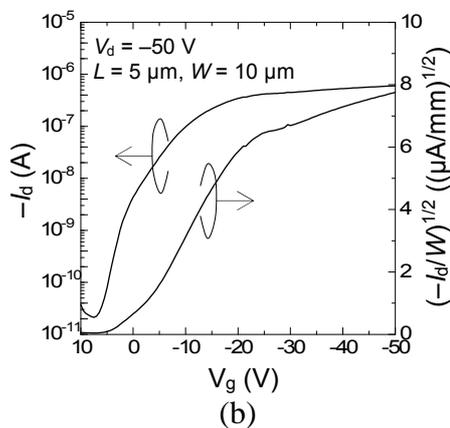


図5 TIPSペンタセン単結晶ドメインを活性層に用いたトップゲート型トランジスタの(a)出力特性( $I_d$ - $V_d$ ), (b)伝達特性( $I_d$ - $V_g$ )。(チャネル長 5  $\mu\text{m}$ )

図5(b)より, 飽和領域の電界効果移動度  $2.9 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , オンオフ比  $10^4$  以上であることが分かった。しきい値電圧は  $-1.2 \text{ V}$  であり, ボトムゲート型トランジスタに比べて大幅に低減した。このように, トップゲート構造を採用することで移動度の向上, しきい値電圧の低減が達成された理由は, 先に述べたとおりキャリア注入障壁の低減(コンタクト抵抗の減少)が大きいと考えられる。今回, トップゲート絶縁膜として PMMA を用いたが, 表面平坦性や絶縁膜/半導体界面の電子物性などを今後詳細に調べていきたい。

## 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 4 件)

1. N. Onojima, N. Nishio, and T. Kato, "Fabrication of 6,13-Bis(triisopropylsilyl ethynyl) Pentacene Films by Electrostatic Spray Deposition for Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.52 (2013) 05DB06 (4 pages). 査読有
2. N. Onojima, H. Saito, N. Nishio, and T. Kato, "Electrostatic Spray Deposition of Highly-Crystalline TIPS Pentacene Thin Films for Fabrication of Organic Field-Effect Transistors", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.1501 (2013) p09-34 (5 pages). 査読有
3. N. Onojima, S. Takahashi, and T. Kato, "Pentacene-based organic field-effect transistors with poly(methylmethacrylate) top-gate insulators fabricated by electrostatic spray deposition", *Synth. Met.* Vol.177 (2013) 72-76. 査読有
4. N. Onojima, H. Saito, and T. Kato, "Bottom-contact organic field-effect transistors based on single-crystalline

domains of 6,13-bis(triisopropylsilyl ethynyl) pentacene prepared by electrostatic spray deposition", *Org. Electron.* Vol.14 (2013) 2406-2410. 査読有

[学会発表](計 7 件)

1. 齋藤弘樹, 小野島紀夫「静電スプレー堆積法で作製した TIPS ペンタセン単結晶ドメインを用いたボトムコンタクト型 OFET」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 25 年 9 月 18 日, 同志社大学。
2. 小野島紀夫, 高橋俊「静電スプレー堆積法を用いてトップゲート絶縁膜を作製したペンタセン電界効果トランジスタ」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 25 年 9 月 18 日, 同志社大学。
3. N. Onojima, H. Saito, S. Takahashi, and T. Kato, "Top-Gate/Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors Fabricated by Electrostatic Spray Deposition", *International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2013)*, Sep. 13th (2013), Jeju, Korea.
4. N. Onojima, N. Nishio, and T. Kato, "Electrostatic spray deposition of highly-crystalline TIPS pentacene thin films for fabrication of organic field-effect transistors", *Material Research Society (MRS) 2012 Fall meeting*, Nov. 29th (2012), Boston, USA.
5. 小野島紀夫, 西尾直倫, 加藤孝正「高速動作可能な有機トランジスタの作製に向けた高結晶性有機薄膜の静電スプレー堆積」第 42 回結晶成長国内会議, 平成 24 年 11 月 10 日, 九州大学。
6. 高橋俊, 小野島紀夫, 加藤孝正「静電スプレー堆積法を用いて PMMA 絶縁膜を形成したトップゲート・ボトムコンタクト型 OFET」薄膜材料デバイス研究会 第 9 回研究集会, 平成 24 年 11 月 2 日, 龍谷大学。
7. N. Onojima, N. Nishio, and T. Kato, "Fabrication of TIPS pentacene by electrostatic spray deposition for bottom-contact organic field-effect transistors", *International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012)*, Sep. 6th (2012), Tokyo.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野島 紀夫 (ONOJIMA, Norio)

山梨大学・医学工学総合研究部・准教授  
研究者番号: 40500195