

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286037

研究課題名(和文)有機トランジスタにおける低接触抵抗の発現メカニズム解明と高速デバイス開発

研究課題名(英文)Elucidation of mechanism for low contact resistance in organic transistors and development of high speed device

研究代表者

植村 隆文 (UEMURA, TAKAFUMI)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：30448097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機FETのフレキシブル高速動作デバイスの実現に向けた取り組みを行った。その結果、Auトップコンタクトデバイスにおいて、アニール処理によって接触抵抗を大幅に低減する機構を明らかにした。また、巨大な接触抵抗に起因する有機FETの移動度過大評価についてもその原因を明らかにする事ができた。また、プロセス条件の最適化により、世界最小の有機FET接触抵抗(50 ohm・cm)を実現した。加えて、フレキシブル有機FET回路の作製にも成功し、高性能なフレキシブル低電圧駆動有機FET回路の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed a high-speed operation device with organic field-effect transistors (FETs). As a result, in the Au top contact organic FETs, we clarified that an annealing process dramatically reduces the contact resistance. Also, we clarified that the cause of the mobility overestimation of the organic FET is due to the large contact resistance. Moreover, by optimizing process conditions, we realized the world's smallest contact resistance (50 ohm・cm). Finally, we succeeded in fabricating a low voltage operating flexible organic FET circuit.

研究分野：有機トランジスタ

キーワード：接触抵抗

1. 研究開始当初の背景

製造工程が容易・安価で低環境負荷であり、高い機械的柔軟性を有するなどユニークな特徴を持つ有機材料を、電界効果トランジスタ (FET) をはじめとする能動素子に应用する有機エレクトロニクスへの期待が高まっている。有機材料における電子的な機能発現の根源は π 共役電子系での優れた電子伝導性であって、超高純度な有機単結晶中では、数十 K の低温において $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及ぶ高いキャリア移動度が報告されている (Time of flight 法による)。このような高い移動度は、分子結晶中においてキャリアがコヒーレントな電子状態を有し、無機材料と同様のバンド伝導が実現しうることを意味し、有機半導体の可能性の高さを実証するものである。有機半導体の研究は 1984 年に有機薄膜 (多結晶) FET の動作が確認されて以来 (当時の電界効果移動度は $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度)、その応用上の重要性も高まり、物理、工学、化学など多彩な学問領域を含んだ興味深い研究領域として現在も大きな注目を集めながら発展を続けている。

現在においても、有機 FET の最高移動度は日々更新される発展途上の状況にある。そのため、有機 FET の応用は 2000 年初頭に想定されていた amorphous-Si の代替に留まらず、Radio frequency identification (RFID) タグ、更にはウェアラブルコンピュータへの応用など、高速な FET 動作が要求される論理演算素子への応用が視野に入るようになった。この有機半導体による高速 FET の実現には、チャネル長 (L) が数 μm 程度の短チャネル FET が必要となる。現在、有機半導体自身の移動度は非常に高く、短チャネル・有機 FET では、金属電極・有機半導体接合に起因する大きな接触抵抗 (R_c) がそのデバイス性能、動作速度を律速する状況になっている。現在、そして将来の有機半導体が示す高いポテンシャルを引き出すためには、非常に小さな R_c の実現 (具体的には $R_c \cdot W = 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に発見した Au のトップコンタクトデバイスにおける特異な接触抵抗の低減現象 ($100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) について、その低減メカニズムの解明を行い、実際の短チャネルデバイスの作製によってその高速動作を実証する。これにより、実デバイスにおける金属・有機半導体界面の物理に関する理解を深め、その理解に基づいて素子の作製プロセスを最適化することにより革新的性能を有するフレキシブル論理回路を実現する事が目的である。

3. 研究の方法

(1) プロセス原理解明と最適化

$100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低い接触抵抗を実現する Au のトップコンタクトデバイスにおいて、

有機薄膜上への Au 電極蒸着時の影響を透過型電子顕微鏡によって詳細に観察し、実デバイスにおける金属・有機界面の状態を観察した。また、接触抵抗評価手法として、Transfer Line Method に加えて、四端子測定デバイスの作製を行い、接触抵抗の経時変化についてより詳細な検討を行った。また、これらの結果を元に、高速動作が可能なリングオシレータの試作を行った。

(2) フレキシブル論理回路の実現

本研究の目標である「革新的性能を有するフレキシブル論理回路の実現」に向け、フレキシブルなポリマー材料であるパリレン基板上にデバイスを作製し、フレキシブルデバイスの性能評価と改善を行った。また、フレキシブル有機 FET の応用を見据え、小型電池で駆動可能なフレキシブル・低電圧駆動有機 FET の開発も行った。最終的には、回路応用として、微小信号増幅が可能な Pseudo CMOS 回路 (反転増幅回路) の試作を行った。

4. 研究成果

(1) プロセス原理解明と最適化

図 1 に、トップコンタクトデバイス断面構造と、断面 TEM 観察像を示した。

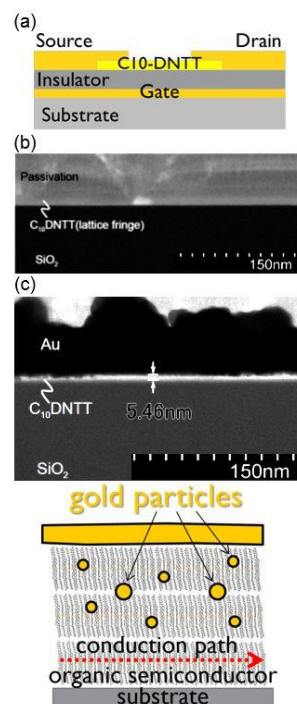


図 1 デバイス構造(a)と断面 TEM 像(b,c)

Au 電極を蒸着していない有機トランジスタのチャネル領域では、明瞭な C10DNNT 分子膜の積層構造が観測されるのに対して、Au 蒸着領域では、Au 微粒子が有機薄膜中に侵入し、分子結晶構造を乱していることが明らかとなった。非常に低い接触抵抗を実現するデバイスにおいても Au 微粒子の侵入が確認されており、チャネル領域に近い、ゲート絶縁膜近傍まで Au 電極が繋がっていることが有機薄膜のバルク抵抗を下げ、結果として接

触抵抗を低くしていると結論付けた(図1下)。

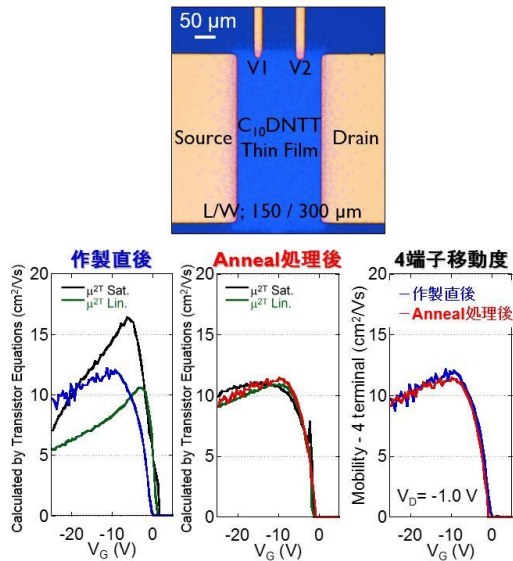


図2 四端子測定デバイスとアニール処理前後の四端子移動度評価結果

図2には、アニール処理による接触抵抗低減現象の原理解明のため、四端子測定デバイスの作製と評価を行った結果を示した。結果、アニール前後での四端子移動度は全く変化していないことが明らかとなった。すなわち、接触抵抗を低減させるアニール処理では、トランジスタのチャネル領域の伝導性には全く変化を与えず、接触抵抗のみを低減させていることが明らかとなった。今後、更なる詳細な検討が必要とされるが、Au電極直下のAu蒸着によって導入された分子結晶の乱れが、アニール処理によって修復される、有機半導体薄膜の自己修復機能が働いていると考えられる。柔らかい、分子間力によって結晶を成す有機半導体結晶特有の現象であると考えられ、興味深い結果である。

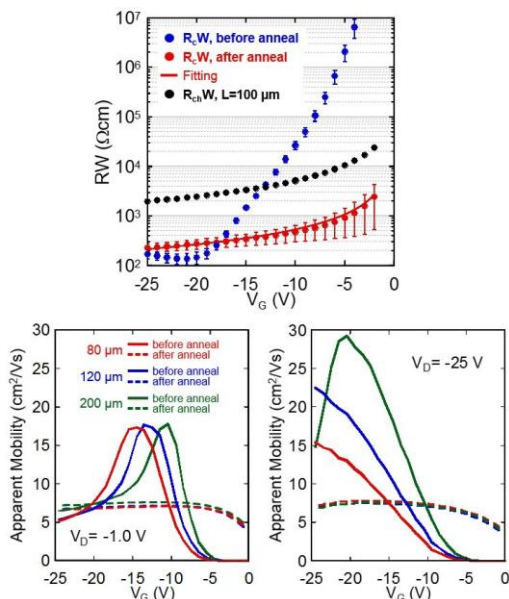


図3 接触抵抗のGate電圧依存性とMobility Overestimation現象の抑制

図3には、アニール処理前後での接触抵抗のGate電圧依存性をTransfer Line Methodを用いて算出した結果を示した。アニール処理によって、接触抵抗が低減される事が明らかとなり、特にGate電圧の小さい領域においては、4桁もの接触抵抗改善が確認された。アニール処理前の接触抵抗のGate依存性は、有機FETの移動度算出に大きな影響を与え、通常の移動度計算では移動度をOverestimationする事が明らかとなった。この結果は、国際的に評価の高い学術論文誌「Advanced Materials (2015年インパクトファクター17.49, Wiley ジャーナル・材料科学分野のフラッグシップ誌) に採択され、高い注目を集めている (Materials Science のアカデミックフィールドの上位1%にランクされる高被引用文献に選出された (Essential Science Indicators データによる))。

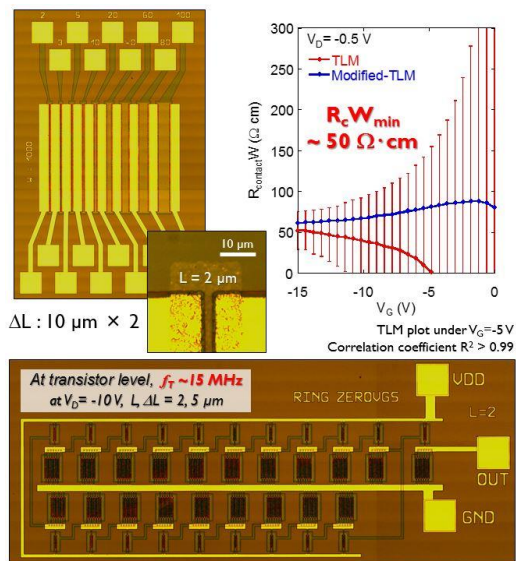


図4 接触抵抗 50 Ω·cm の実現とリングオシレータ回路の作製

図4には、有機FETの回路応用に向け、アルミナ絶縁膜上にて実際の短チャネルデバイスを作製した結果を示した。チャネル長 2 μm の有機トランジスタをフォトリソグラフィ技術によって作製することに成功し、世界最小の接触抵抗 50 Ω·cm を得る事に成功している。また、同様のプロセスを用いて、リングオシレータ回路の作製にも成功しており、理論上、15 MHz 駆動が可能なデバイスの実現に成功した。

(2) フレキシブル論理回路の実現

フレキシブル論理回路の実現に向け、本研究では有機トランジスタによるフレキシブルデバイスの作製を行った。ガラス基板上に剥離可能なポリマー (パリレン) 基板を成膜し、その上に有機FETを作製することにより、フレキシブル有機FET回路を作製した。作製と同時に、フレキシブル基板上FETの接触抵抗についても評価を行った結果、フレキシブル基板上ではガラス基板上に比べて接触抵抗が大きい事が明らかとなった。これまでの

SiO₂ 基板上での実験で得た知見を活かし、フレキシブル基板上においても、Au 蒸着時の基板温度を冷却することによって、接触抵抗を低減可能であることを見出した。

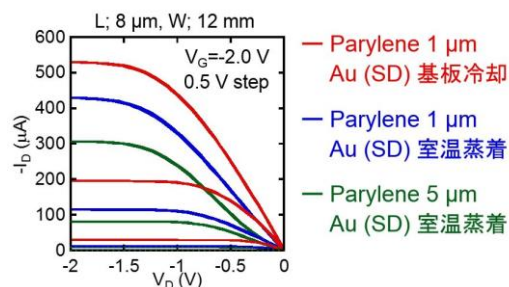


図 5 フレキシブル基板上でのトランジスタ特性 (出力特性)

図 5 には、種々の条件でトップコンタクト Au を蒸着し、作製した有機 FET のトランジスタ出力特性を示した。基材の厚みによっても接触抵抗が変化し、より薄い 1 μm 厚の基板で接触抵抗が低くなっていることが確認された。更に、Au 蒸着時の基板を冷却することにより、更なる接触抵抗の改善効果が得られた。

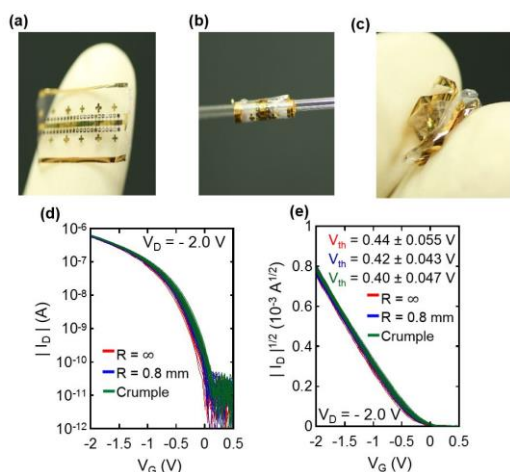


図 6 2V 駆動可能なフレキシブル有機 FET デバイス

本研究の目標である、「革新的性能を有するフレキシブル論理回路の実現」に向け、低電圧で駆動可能な有機トランジスタ回路の開発にも成功し、論文として成果を報告した *Appl. Phys. Express* 9, 061602-1-4 (2016). 今日、低コスト印刷製造が可能な有機トランジスタは、Internet of Things 技術に資するセンサデバイスへの応用が期待されており、バッテリー駆動可能な低電圧・低消費電力駆動デバイス実現に向けて開発が進んでいる。本研究では、生体適合性の高いパリレン絶縁膜を 20 nm 以下に薄膜化する技術を新たに開発し、リチウムイオン電池で駆動可能な僅か 2V で動作する有機トランジスタ回路を実現した。開発した技術を用いて、リングオシレータ回路や、種々のセンサデバイスへの応用が可能な微小電圧増幅回路 (PseudoCMOS 回路) の動作実証に成功した。また、開発したプロ

セスは、7×7 平方 cm 基板上の 360 個のトランジスタにおいて、97% という高い歩留まりで作製可能な信頼性の高いプロセスであった。更に、PseudoCMOS 回路において、電圧増幅性能を示す DC ゲインとして、2V 駆動で 1950 を記録する世界最大のゲインを達成しており、従来よりも一桁高い電圧増幅性能を示す回路の動作に成功した。

以上、本研究では、有機 FET のフレキシブル高速動作デバイスの実現に向けて、接触抵抗の低減を目標とした取り組みを行った。結果として、世界最小の有機 FET 接触抵抗を実現し、高速動作に向けての作製プロセスを確立することができた。またフレキシブル有機 FET 回路の作製にも成功し、高性能な低電圧駆動有機 FET 回路の作製に成功した。

最後に、本研究を通して、高移動度有機半導体材料の開発、提供においてご協力頂いた東京大学大学院新領域創成科学研究科・岡本敏宏准教授、デバイスの作製プロセスまたは四端子素子評価において適切な助言を頂いた東京大学大学院新領域創成科学研究科・竹谷純一教授にこの場を借りて深く御礼申し上げます。また、有機 FET の断面 TEM 像の観察においては、株式会社デンソー、片山雅之様、加藤哲弥様にご協力を頂き、大変有用なデータ提供を頂いた。平成 27 年度からは東京大学大学院新領域創成科学研究科から大阪大学・産業科学研究所・関谷研究室に研究場所を移す事になったが、引き続き本研究継続の場を頂いた関谷毅教授、また関係者の皆様にも深く感謝致します。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 8 件)

① M. Kondo, T. Uemura, T. Matsumoto, T. Arak, S. Yoshimoto, and T. Sekitani, Ultraflexible and ultrathin polymeric gate insulator for 2 V organic transistor circuits, *Appl. Phys. Express* 9, 061602-1-4 (2016).

DOI:10.7567/APEX.9.061602 査読有り

② K. Sakai, Y. Okada, T. Uemura, J. Tsurumi, R. Häusermann, H. Matsui, T. Fukami, H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, and J. Takeya, The emergence of charge coherence in soft molecular organic semiconductors via the suppression of thermal fluctuations, *NPG Asia Mater.* 8, e252-1-5 (2016).

DOI:10.1038/am.2016.30 査読有り

③ T. Uemura, C. Rolin, T.-H. Ke, P. Fesenko, J. Genoe, P. Heremans, and J. Takeya, On the Extraction of Charge Carrier Mobility in High-Mobility Organic Transistors, *Adv. Mater.* 28, 151-155 (2016).

DOI:10.1002/adma.201503133 査読有り

④ T. Uemura, Recent Progress in Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors, *AAPPS Bulletin*, 26, No.2, 20-24

(2016). 査読無し

⑤ T. Uemura and T. Sekitani, High-Mobility Short-Channel Organic Transistors with Photolithography-Patterned Top Electrodes, Proceedings of the International Display Workshops (IDW'15) Vol 22, 1383-1386 (2015). 査読無し

⑥ T. Fukami, H. Ishii, N. Kobayashi, T. Uemura, K. Sakai, Y. Okada, J. Takeya, and K. Hirose, Correlation between Thermal Fluctuation Effects and Phase Coherence Factor in Carrier Transport of Single-Crystal Organic Semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143302-1-4 (2015).

DOI:10.1063/1.4916734 査読有り

⑦ C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and J. Takeya, High-Performance Solution-Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase, *Adv. Mater.* **26**, 4546-4551 (2014).

DOI:10.1002/adma.201400289 査読有り

⑧ K. Nakayama, M. Uno, T. Uemura, N. Namba, Y. Kanaoka, T. Kato, M. Katayama, C. Mitsui, T. Okamoto, and J. Takeya, High-Mobility Organic Transistors with Wet-Etch-Patterned Top Electrodes: A Novel Patterning Method for Fine-Pitch Integration of Organic Devices, *Advanced Material Interfaces* **1**, 1300124-1-6 (2014).

DOI:10.1002/admi.201300124 査読有り

[学会発表] (計 1 1 件 筆頭のみ抜粋)

① T. Uemura, Biosignal Amplification Circuits Based on Ultra-Flexible Organic Thin-Film Transistors, International Thin-Film Transistor Conference (ITC2017) 2017.2.24, The Commons Learning Center, The University of Texas, Austin, USA. 招待講演

② T. Uemura, Sheet-Type Organic Amplifier System using Pseudo-CMOS Circuits for a Wireless Biosignal Detection, 2016.12.14, 5th imec Handai International Symposium, Knowledge Capital Congrès Convention Center, Osaka, Japan. 招待講演

③ T. Uemura, Biological Signal Amplification Circuits Based on Organic Thin-Film Transistors, 2016.9.7, International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2016), Yamagata University, Yamagata, Japan. ポスター発表

④ T. Uemura, Patterned Top-Contact Fabrication for Short-Channel Organic Transistors, 2016.8.24, The 16th International Meeting on Information Display (IMID 2016), International Convention Center Jeju, Jeju, Korea. 招待講演

⑤ T. Uemura, Ultra-Flexible Organic Amplifier System using Pseudo-CMOS Circuits for a Wireless Biosignal Detection, 2016.4.1, 2016 MRS Spring Meeting, Phoenix, Arizona, USA. 口頭講演

⑥ 植村隆文, 有機トランジスタを用いた生体信号増幅回路の開発, 2016.3.22, 応用物理学会, 東京工業大学. 口頭講演

⑦ T. Uemura, High-Mobility Short-Channel Organic Transistors with Photolithography-Patterned Top Electrodes, 2015.12.11, The 22nd International Display Workshops (IDW'15), Otsu Prince Hotel, Otsu, Japan. 招待講演

⑧ T. Uemura, Top Contact Lithography for High-Mobility Organic Transistors, 2015.11.30, MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA. 招待講演

⑨ T. Uemura, Recent Developments in High-Mobility Organic Field-Effect Transistors, 2015.9.28, The IEEE Custom Integrated Circuits Conference (CICC2015), San Jose, California, USA. 招待講演

⑩ T. Uemura, Gate-Voltage Dependence of Contact Resistance on High-Performance Organic Transistors, 2014.10.18, International Workshop on Field-Effect Transistors and Functional Interfaces (FET2014), Kashiwa, Japan. ポスター発表

⑪ 植村隆文, 高移動度有機トランジスタにおける接触抵抗のゲート電圧依存性, 2014.9.17, 応用物理学会, 北海道大学. 口頭講演

[その他]

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/aed/japanese/uemura.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

植村 隆文 (UEMURA, Takafumi)

大阪大学・産業科学研究所・特任准教授,
研究者番号: 30448097

(2)研究分担者

岡本 敏宏 (OKAMOTO, Toshihiro)

東京大学大学院新領域創成科学研究科・准教授,
研究者番号: 80469931

竹谷 純一 (TAKEYA, Junichi)

東京大学大学院新領域創成科学研究科・教授,
研究者番号: 20371289