

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13969

研究課題名(和文) トップゲート構造による集積化単一有機半導体相補型トランジスタに関する研究

研究課題名(英文) A study on integrated single organic semiconductor complementary transistors with top-gate structures

研究代表者

大見 俊一郎 (Ohmi, Shun-ichiro)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：30282859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、トップゲート型単一有機半導体相補型トランジスタ(CMOS)の作製を目的として、低仕事関数金属界面制御層による有機半導体トランジスタ(OFET)の高性能化に関する検討を行った。まず、イッテルビウム界面制御層により、細線化ルブレン単結晶チャンネルOFETを実現した。次に、リソグラフィにより非晶質ルブレンゲート絶縁膜を用いた微細トップゲート型ペンタセンOFETを実現した。最後に、窒素添加六ホウ化ランタン界面制御層により、大気中でのペンタセンへの電子注入と、しきい値電圧制御型単一有機半導体擬似CMOSの大気中動作に成功し、トップゲート型単一有機半導体CMOSの形成に関する指針を示した。

研究成果の概要(英文)： In this research, we investigated top-gate type single organic semiconductor complementary transistor (CMOS) utilizing low work-function metal as an interface control layer to improve the characteristics of organic semiconductor transistor (OFET). Firstly, single crystal channel rubrene-based OFET was successfully fabricated by the narrow line crystallization of rubrene. Next, the top-gate type pentacene-based OFET with amorphous rubrene gate insulator was realized by the lithography process with the channel length of 2.3 μm . Finally, electron injection to the pentacene was realized by the nitrogen-doped LaB6 interface control layer. Furthermore, it was realized that the back-gate type single organic semiconductor pentacene-based pseudo CMOS utilizing threshold voltage control by the nitrogen-doped LaB6 interface control layer. The logic swing of 1.8 V was obtained in air. These results are expected to realize the single organic semiconductor CMOS.

研究分野：電子工学

キーワード：有機半導体 有機絶縁体 相補型トランジスタ 界面制御 低仕事関数金属 微細化 集積化

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、フレキシブル、軽量で大面積化が可能など、従来のSiを用いた集積回路では実現が困難な特性を有しており、その特徴を活かした有機半導体トランジスタ(OFET)を実用化するためには、相補型トランジスタ(CMOS)の導入が必須となる。しかし代表的な有機半導体であるペンタセンは正孔移動度に比べて電子移動度が著しく低いため、PチャネルOFET(P-OFET)にはペンタセンが用いられるが、NチャネルOFET(N-OFET)にはフラーレンなどの異なる有機半導体材料を用いる必要がある。さらに、電源電圧が高く、また大気中における動作が不安定であり、集積回路応用における課題となっている。

研究代表者の大見は、1種類の有機半導体材料を用いた、単一有機半導体CMOSの実現を目的として、低仕事関数を有しながら大気中で安定な窒素添加六ホウ化ランタン(LaB₆, 仕事関数:2.4 eV)を電子供給層として導入することにより、ペンタセンを用いたN-OFETにおいて大気中での電子注入に関する検討を行っている。一方、Jang等は、ポリビニルフェノール(PVP)薄膜を用いて、フォトリソグラフィプロセスによりボトムゲート型OFETの作製に関して報告している。

以上のようなプロセスを用いることにより、有機絶縁膜をゲート絶縁膜としたトップゲート型OFETによる単一有機半導体CMOSの集積化が可能であると考えたことが、本研究の着想に至った経緯である。トップゲート型単一有機半導体CMOSを実現することにより、OFETの高集積化が可能となり、有機半導体を用いたフレキシブルな集積回路を劇的に高性能化できるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、低電圧で動作するトップゲート型単一有機半導体CMOSの作製を目的とする。まず、低仕事関数金属であるイッテルビウム(Yb)および窒素添加LaB₆薄膜を界面制御層として導入し、有機半導体の結晶性およびデバイス特性を改善する。次に、トップゲート型OFETのリソグラフィによる作製を行い、OFETの微細化および高集積化を検討する。さらに、OFETの集積化に関する検討を行い、大気中で動作可能な、トップゲート型単一有機半導体CMOSの形成に関する指針を示す。

3. 研究の方法

(1)Yb 界面制御層によるルブレ薄膜の結晶化と単結晶チャンネルOFETの作製

図1に、本研究で用いたグローブボックス付設置型有機薄膜蒸着装置を示す。有機薄膜形成後のプロセスを、グローブボックス内において窒素雰囲気中で行うことが可能である。

まず、有機半導体として単結晶で高い移動度が報告されているルブレを用いて検討を行う。有機薄膜蒸着装置を用いて、SiO₂/Si(100)基板上に1nmのYb薄膜を室温で



図1 本研究で用いたグローブボックス付設置型有機薄膜蒸着装置。

形成後、グローブボックスに搬送し、ルブレ薄膜のパターニング用のステンシルマスクを設置する。その後、試料を蒸着装置に搬送し、線幅(W)を200 μm-1000 μmとした細線化ルブレ薄膜(20 nm)を基板温度80°Cで堆積する。作製した試料をグローブボックスに搬送し、窒素雰囲気中でホットプレートを用いて、180°C/5分の熱処理を行う。次に、ステンシルマスクを用いて、金(Au)もしくはYbをソース/ドレイン(S/D)電極として堆積し、バックゲート型OFETを作製する。

(2)非晶質ルブレゲート絶縁膜を用いたトップゲート型OFETの作製

OFETの微細化を目的として、リソグラフィプロセスを用いたトップゲート型OFETの作製に関する検討を行う。ゲート絶縁膜として非晶質ルブレ薄膜を用いる。また、有機半導体としては、室温で結晶化するペンタセンを用いる。SiO₂/Si(100)基板上に、金とゲルマニウムの合金(Au-7.4%Ge)を堆積し、リフトオフ法によりS/D電極を形成する。次に、硫酸過水による洗浄とホットプレートを用いた115°C/2分の熱処理を行う。次に、有機薄膜蒸着装置を用いて、非晶質ルブレ(65 nm)/ペンタセン(10 nm)積層構造を、真空一貫(in-situ)プロセスにより室温で形成する。最後に、Alゲート電極をリフトオフプロセスにより形成し、チャンネル長(L)/チャンネル幅:2.3-20 μm/30 μmのトップゲート型OFETを作製する。

(3)窒素添加LaB₆界面制御層によるデバイス特性向上としきい値電圧制御型単一有機半導体擬似CMOSの作製

SiO₂/Si(100)基板上に、RFスパッタ法により、窒素添加LaB₆を室温で50 nm堆積し、リソグラフィによりS/D電極を形成する。次に、窒素添加LaB₆界面制御層を室温で1.2 nm堆積する。次に、有機薄膜蒸着装置によりペンタセン(10 nm)を基板温度100°Cで形成する。一部の試料はS/D電極をAuを用いたトップコンタクト型で形成する。

また、窒素添加LaB₆界面制御層をパターニングし、しきい値電圧を制御した駆動OFETを窒

素添加 LaB₆ 界面制御層上に形成する。さらに、SiO₂/ゲート絶縁膜上に形成した負荷 OFET と Al 配線で接続することにより単一有機半導体擬似 CMOS を作製する。

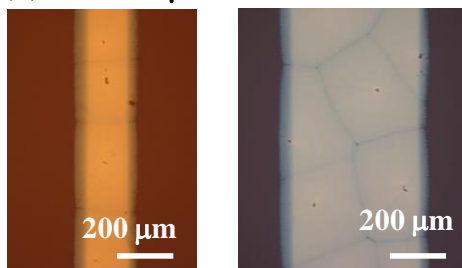
以上のように作製したトランジスタのチャネル移動度、しきい値電圧、リーク電流等を大気中で評価し、半導体膜形成法ならびにプロセス条件の最適化を行い、低電圧動作単一有機半導体 CMOS 実現への指針を示す。

4. 研究成果

(1) Yb 界面制御層によるルブレレン薄膜の結晶化と単結晶チャネル OFET の作製

図 2 に、Yb 界面制御層上に形成した細線化ルブレレンの熱処理後の表面写真と X 線回折パターンを示す。SiO₂ 上では非晶質が維持されるが、Yb 上の場合図 2(a)-2(c)より、細線幅 200 μm-1000 μm でルブレレン薄膜が結晶化していることが分かる。また図 2(d)より、ルブレレン薄膜の結晶構造が斜方晶であることが分かる。

(a) W=200 μm (b) W=500 μm



(c) W=1000 μm

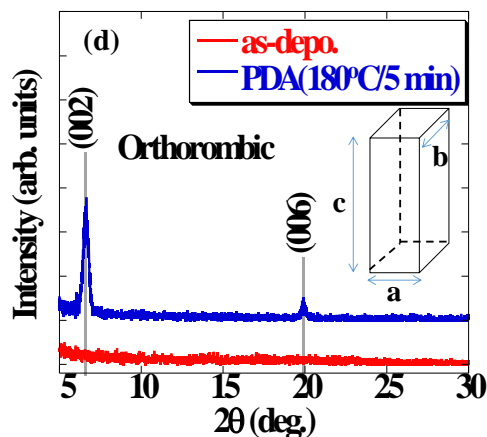
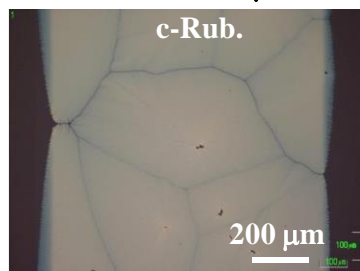


図 2 Yb 界面制御層上に形成した細線化ルブレレン薄膜と X 線回折パターン。

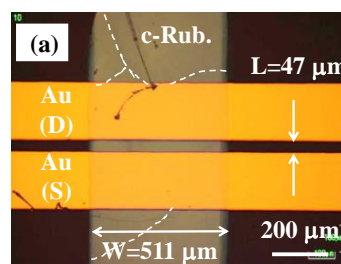


図 3 に、形成した細線化ルブレレン薄膜の単

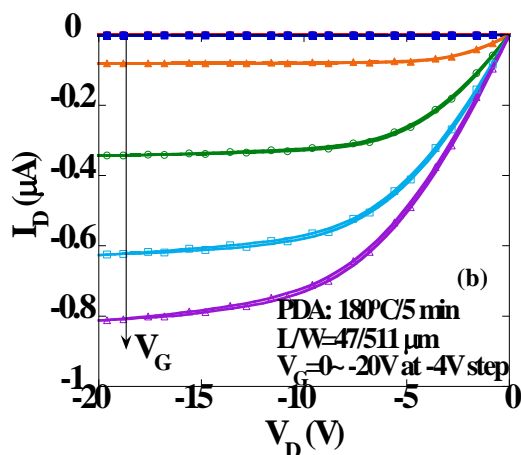


図 3 (a)単結晶ルブレレンチャネル OFET の表面写真と (b)ID-VD 特性。L/W: 47 μm/511 μm。

結晶領域に、Au を S/D 電極として形成した OFET の表面写真とドレイン電流-ドレイン電圧(ID-VD)特性を示す。図 3(a)より、チャネル方向に結晶粒界の存在しない、単結晶チャネル OFET が形成されていることが分かる。また、図 3(b)に示すように、良好な ID-VD 特性が得られ、大気中の評価で正孔移動度 0.59 cm²/(Vs)の高移動度化を実現した。

以上の結果から、Yb 界面制御層を用いてチャネル領域のルブレレン薄膜の結晶性を向上することにより、OFET のデバイス特性が改善されることを明らかにした。ルブレレン薄膜の N-OFET の動作は得られていないが、本プロセスによる結晶性の向上が N-OFET の大気中動作の実現に有効であると考えられる。

(2)非晶質ルブレレンゲート絶縁膜を用いたトップゲート型 OFET の作製

前節の検討結果から、非晶質ルブレレン薄膜が良好な耐熱性を有し、さらに絶縁性を示すことが分かった。そこで、非晶質ルブレレンをゲート絶縁膜とした、トップゲート型 OFET の作製に関する検討を行った。

図 4 に、作製したトップゲート型 OFET の表面写真を示す。Au を S/D 電極に用いた場合、歩留まり 0%であったのに対し、図 4(a)に示すように Au-7.4%Ge を S/D 電極として用いることで、Al ゲート電極のリフトオフ後において歩留まり 100%を実現した。また、図 4(b)に示すように、チャネル長 L:2.3 μm の微細

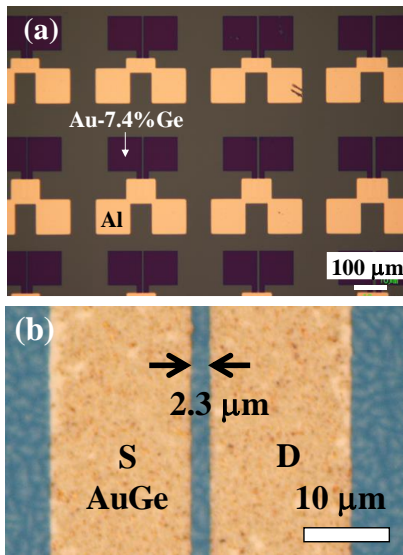


図 4 (a)トップゲート型 OFET および (b)チャンネル領域の表面写真。

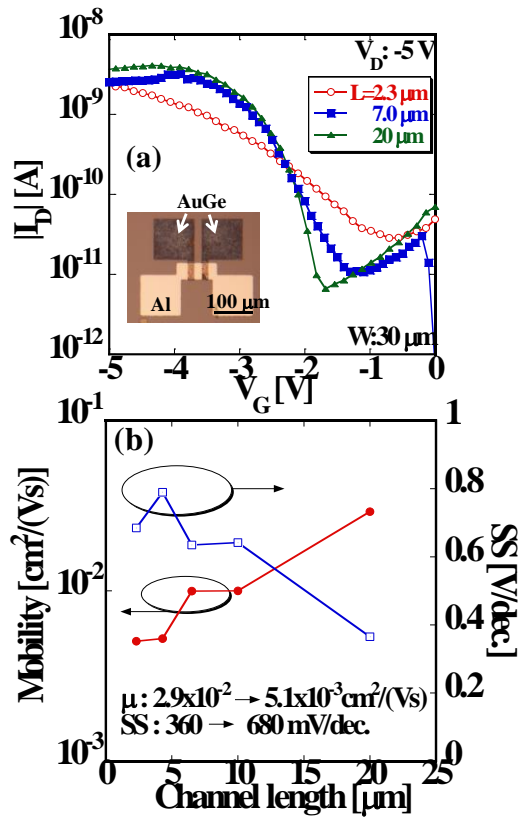


図 5 トップゲート型 OFET の(a) I_D - V_G 特性および(b)移動度とサブスレッショルド係数のチャンネル長依存性。L/W: 2.3-20 $\mu\text{m}/30 \mu\text{m}$ 。

な P-OFET が形成できていることが分かる。
 図 5 に、作製したトップゲート型 OFET の I_D - V_G 特性と抽出した移動度およびサブスレッショルド係数(SS, S 値)のチャンネル長依存性を示す。図 5(a) より、チャンネル長 2.3 μm の OFET の動作が実現され、電源電圧 -5 V において、移動度 $5.1 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ が得られていること

が分かる。しかし、図 5(b) より、チャンネル長 7 μm 以下の OFET において、デバイス特性が劣化していることが分かる。これは、S/D 電極近傍において 3 μm 程度のペンタセン薄膜の欠陥領域が形成されていることに起因することが分かった。S/D 電極領域のペンタセン薄膜の結晶性を向上することにより、微細 OFET のデバイス特性を向上できるものと考えられる。

(3)窒素添加 LaB₆ 界面制御層によるデバイス特性向上としきい値電圧制御型単一有機半導体擬似 CMOS の作製

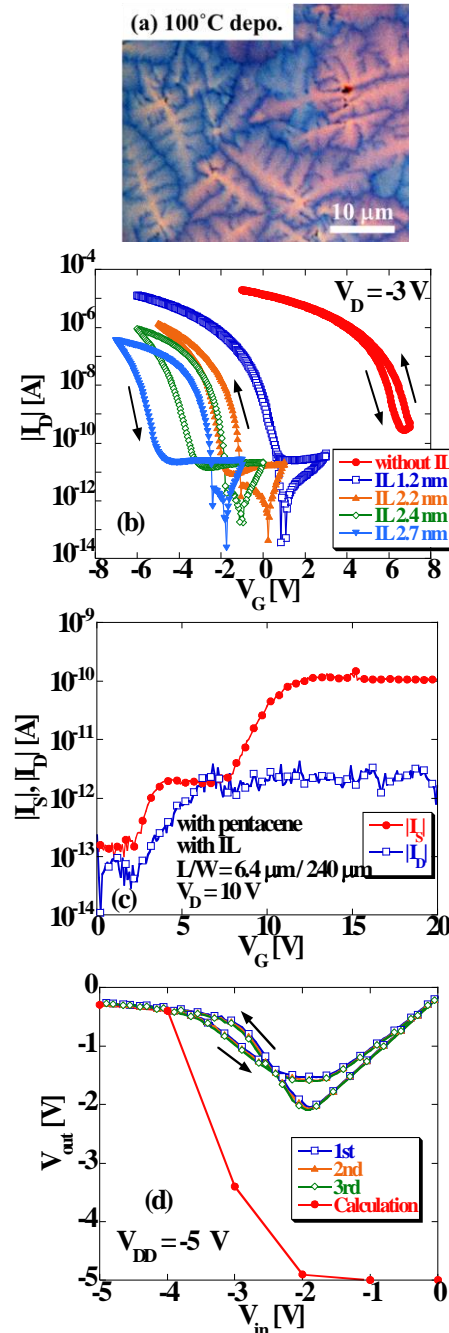


図 6 窒素添加 LaB₆ を界面制御層として用いた (a)ペンタセン薄膜の表面写真、(b)P-OFET の I_D - V_G 特性、(c)N-OFET の電子注入特性および(d)擬似 CMOS の伝達特性。

最後に、窒素添加 LaB₆を界面制御層(IL)として用いた OFET のデバイス特性向上と単一有機半導体擬似 CMOS の作製に関する検討を行った。図 6(a)に、窒素添加 LaB₆を界面制御層として用い、ペンタセンを 100°C で形成した場合のペンタセン薄膜の表面写真を示す。図 6(a)より、ペンタセン薄膜の粒径が SiO₂ 上の場合と比較して 2 μm 程度から 10 μm 以上に増大し、結晶性が向上することが分かった。

図 6(b)に、Au を S/D 電極として用いた、トップコンタクト型 P-OFET の I_b-V_G 特性を示す。窒素添加 LaB₆ 界面制御層を用いない場合、しきい値電圧(V_{TH})が 3.6 V でありデプレッション型であるのに対し、窒素添加 LaB₆ 界面制御層を導入することによりしきい値電圧を負側に制御可能で、エンハンスメント型の動作が電源電圧-3 V で得られることが分かった。さらに、窒素添加 LaB₆ 界面制御層を 1.2 nm とすることで、ヒステリシスを低減でき、S 値 75 mV/dec. が実現されることを明らかにした。図 6(c)に、窒素添加 LaB₆ を S/D 電極に用いた N-OFET の電子注入特性を示す。図 6(c)より、ソース電極からペンタセンへの電子注入を、大気中で初めて実現した。この結果から、大気からの影響を抑制するための保護層等を検討することにより、N-OFET の大気中での動作が実現できるものと考えられる。

以上の結果をふまえ、窒素添加 LaB₆ 界面制御層を用いたしきい値電圧制御型単一有機半導体擬似 CMOS を作製した。図 6(d)に、ゲート共通構造として形成した擬似 CMOS の伝達特性を示す。図 6(d)より、大気中におけるインバータ動作を電源電圧-5 V で実現し、ロジックスイング 1.8 V が得られることを明らかにした。この結果から、単一有機半導体 CMOS の、大気中動作に対する指針を示せたものと考えている。

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 12 件)

- ① Y. Maeda, M. Hiroki, and S. Ohmi, "Electron Injection of N-type Pentacene-Based OFET with Nitrogen-Doped LaB₆ Bottom-Contact Electrodes", IEICE Trans. Electron., **E101-C**, pp. 323-327, 2018., 査読有.
- ② Y. Maeda, M. Hiroki, and S. Ohmi, "Investigation of pentacene growth on SiO₂ gate insulator after photolithography for nitrogen-doped LaB₆ bottom-contact electrode formation", Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FL13, 2018, 査読有.
- ③ M. Hiroki, Y. Maeda, and S. Ohmi, "Top-gate pentacene-based organic field-effect transistor with amorphous rubrene gate insulator", Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 02CA08, 2018, 査読有.
- ④ S. Ohmi, M. Hiroki, and Y. Maeda, "Narrow Line Crystallization of Rubrene Thin Film

Enhanced by Yb Interfacial Layer for Single Crystal Channel OFET Application", 75th Device Research Conference, Conf. Proc., pp. 183-184, 2017, 査読無.

- ⑤ Y. Maeda, S. Ohmi, T. Goto and T. Ohmi, "Effect of Nitrogen-Doped LaB₆ Interfacial Layer on Device Characteristics of Pentacene-Based OFET", IEICE Trans. Electron., **E100-C**, pp. 463-467, 2017, 査読有
- ⑥ 大見俊一郎, 廣木瑞葉, 張鴻立, 前田康貴, "非晶質ルブレンをゲート絶縁膜に用いたトップゲート型 OFET に関する検討", 電子情報通信学技術研究報告, **117**, SDM2017-4, pp. 15-18, 2017, 査読無.
- ⑦ Y. Maeda, and S. Ohmi, "Steep subthreshold swing of pentacene-based organic field-effect transistor with nitrogen-doped LaB₆ interfacial layer", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 04CL06, 2017, 査読有.
- ⑧ 前田康貴, 劉野原, 廣木瑞葉, 大見俊一郎, "HfO₂ をゲート絶縁膜に用いたペンタセン OFET のデバイス特性に関する検討", 電子情報通信学会技術研究報告, **SDM2017-54**, pp. 25-30, 2017, 査読無.
- ⑨ Y. Maeda, S. Ohmi, T. Goto and T. Ohmi, "High Quality Pentacene Film Formation on N-Doped LaB₆ Donor Layer", IEICE Trans. Electron., **E99-C**, pp. 535-540, 2016, 査読有.
- ⑩ 前田康貴, 廣木瑞葉, 大見俊一郎, "SiO₂ 上におけるウェットプロセスがペンタセン薄膜形成に与える影響", 電子情報通信学会技術研究報告, **116**, SDM2016-74, pp. 31-34, 2016, 査読無.
- ⑪ 大見俊一郎, 前田康貴, 古山脩, 廣木瑞葉, "低仕事関数金属界面制御層を用いた有機半導体トランジスタのデバイス特性", 電子情報通信学会技術研究報告, **116**, SDM2016-3, pp. 11-15, 2016, 査読無.
- ⑫ 前田康貴, 劉野原, 大見俊一郎, "HfO₂ をゲート絶縁膜に用いたペンタセン OFET のデバイス特性に関する検討", 電子情報通信学会技術研究報告, **115**, SDM2015-80, pp. 49-52, 2015, 査読無.

[学会発表] (計 28 件)

- ① S. Ohmi, M. Hiroki, and Y. Maeda, "AuGe source and drain formation for the scaling of bottom-contact type pentacene-based OFETs" 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics, p. 55 (2018).
- ② 前田康貴, 廣木瑞葉, 小松勇貴, 大見俊一郎, "窒素添加 LaB₆ 界面制御層によるしきい値制御を用いたペンタセン Pseudo-CMOS", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, p. 11-345 (2018).
- ③ Y. Maeda, M. Hiroki, and S. Ohmi, "Influence of Surface Treatment of SiO₂

- Gate Insulator for Pentacene-based OFETs with Nitrogen-doped LaB₆ Bottom-Contact Electrode Formation Process”, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 77-78 (2017).
- ④ [招待講演] 前田康貴, 劉野原, 廣木瑞葉, 大見俊一郎, “HfO₂ をゲート絶縁膜に用いたペンタセン OFET のデバイス特性に関する検討”, 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会技術研究報告, **SDM2017-54**, pp. 25-30 (2017).
- ⑤ 廣木瑞葉, 前田康貴, 大見俊一郎, “非晶質ルブレングート絶縁膜を用いたデュアルゲート型ペンタセン”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 7p-A203-10, p. 11-405 (2017).
- ⑥ 前田康貴, 廣木瑞葉, 大見俊一郎, ”PFP 薄膜を用いた n 型 OFET における窒素添加 LaB₆ 界面制御層の効果, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, p. 11-206 (2017).
- ⑦ Y. Maeda, and S. Ohmi, “Electron Injection of N-type Pentacene-based OFET with Nitrogen-Doped LaB₆ Bottom-Contact Electrodes”, 2017 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, pp. 339-342, (2017).
- ⑧ S. Ohmi, M. Hiroki, and Y. Maeda, “Narrow Line Crystallization of Rubrene Thin Film Enhanced by Yb Interfacial Layer for Single Crystal Channel OFET Application”, 75th Device Research Conference Conf. Dig., pp. 183-184 (2017).
- ⑨ M. Hiroki, Y. Maeda, and S. Ohmi, “Top-gate type pentacene-based OFET with a-rubrene gate insulator”, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, p. 27 (2017).
- ⑩ 大見俊一郎, 廣木瑞葉, 張鴻立, 前田康貴, “非晶質ルブレングートをゲート絶縁膜に用いたトップゲート型 OFET に関する検討”, 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会/有機エレクトロニクス研究会技術研究報告, **117, SDM2017-4**, pp. 15-18, (2017).
- ⑪ 張鴻立, 前田康貴, 大見俊一郎, “強誘電体クロコナ酸薄膜の Yb 界面制御層上への形成”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, p. 10-188 (2017).
- ⑫ 廣木瑞葉, 前田康貴, 大見俊一郎, “リフトオフによる微細 S/D 電極形成と OFET のデバイス特性”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, p. 11-239 (2017).
- ⑬ 前田康貴, 廣木瑞葉, 大見俊一郎, “ペンタセン薄膜形成に対する窒素添加 LaB₆ 電極パターンニングの影響”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, p. 11-126 (2017).
- ⑭ 前田康貴, 廣木瑞葉, 大見俊一郎, “SiO₂ 上におけるウェットプロセスがペンタセン薄膜形成に与える影響”, 電子情報通信学会 SDM 研究会技術研究報告, **116, SDM2016-74**, pp. 31-34 (2016).
- ⑮ 前田康貴, 大見俊一郎, “ペンタセン OFET のデバイス特性における窒素添加 LaB₆ 界面制御層厚依存性”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, p. 11-404 (2016).
- ⑯ 廣木瑞葉, Nithi Atthi, 前田康貴, 大見俊一郎, “非晶質ルブレングートをゲート絶縁膜として用いたトップゲート型ペンタセン OFET の作製”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, p.11-348 (2016).
- ⑰ Y. Maeda and S. Ohmi, “Steep Subthreshold Swing of Pentacene-based OFET with Nitrogen-doped LaB₆ Interfacial Layer”, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 271-272 (2016).
- ⑱ Y. Maeda, S. Ohmi, T. Goto and T. Ohmi, “Effect of Nitrogen-Doped LaB₆ Interfacial Layer on Device Characteristics of Pentacene-Based OFET”, 2016 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, pp. 98-101 (2016).
- ⑲ [招待講演] 大見俊一郎, 前田康貴, 古山脩, 廣木瑞葉, “低仕事関数金属界面制御層を用いた有機半導体トランジスタのデバイス特性”, 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会/有機エレクトロニクス研究会技術研究報告, **116, SDM2016-3**, pp. 11-15 (2016).
- ⑳ Y. Maeda, S. Ohmi, T. Goto and T. Ohmi, “High quality pentacene film formation on nitrogen-doped LaB₆ donor Layer”, 2015 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, pp. 225-229 (2015).

[その他]

ホームページ等

<http://www.sdm.ee.e.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大見 俊一郎 (OHMI, Shun-ichiro)
東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号 : 3 0 2 8 2 8 5 9

(2) 研究協力者

前田 康貴 (MAEDA, Yasutaka)
廣木 瑞葉 (HIROKI, Mizuha)
古山 脩 (FURUYAMA, Shu)