

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：53101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06361

研究課題名(和文) OFETの高移動度化を実現させる新技術「化学ドーピング×立体的構造制御」とは？

研究課題名(英文) What is the new technology "chemical doping and three-dimensional structure" that realizes high mobility characteristics in OFETs?

研究代表者

皆川 正寛 (MINAGAWA, MASAHIRO)

長岡工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授

研究者番号：20584684

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)：本研究は、化学ドーピングおよび立体的な段差構造を持つトランジスタを実現することにより大きな出力電流を取り出せるOFETの開発を試みた。しかし、段差構造を持つ基板の上にOFETを安定的に作製ことが予想以上に困難だったため、本研究では電極表面に酸化銀を挿入したボトムコンタクト型OFETを開発した。

その結果、これまででは動作が不可能であったワイドギャップ有機半導体層でも良好な伝達特性が得られることを明らかにした。さらに、電極を溶液プロセスで作製したボトムコンタクト型OFETにおいても酸化銀の挿入により伝達特性が大幅に改善され、コンタクト抵抗も劇的に小さくできることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この本研究成果によれば、両キャリア輸送性を持つワイドギャップ有機半導体材料が一種類あれば、電極表面の処理方法を変えることによりホールまたは電子を選択的に注入できるようになるため、pチャネル形またはnチャネル形OFETを作製することが可能となる。これは、1種類の有機半導体でC-MOSインバータを実現できることを示し、フレキシブルLSIの実現を大きく後押しする。その結果、シート状フレキシブル圧力センサの面積化が可能となり、例えば義手や義足への触覚機能の実装など国民のクオリティ・オブ・ライフの向上に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to develop an OFET that can observe a large output current by realizing a transistor with chemical doping and having a three-dimensional step structure. However, it was more difficult than expected to stably fabricate OFETs on a substrate with a step structure, therefore, we developed a bottom contact OFET in which silver oxide layer was inserted on the S-D electrode surfaces.

As a result, it has been clarified that good transfer characteristics can be obtained even with a wide-gap organic semiconductor layer that was previously inoperable.

Furthermore, it has been found that the transfer characteristics can be significantly improved and the contact resistance can be dramatically reduced by inserting silver oxide layer even in the bottom contact type OFET in which the electrode are prepared by the solution process.

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 酸化銀電極 ウェットプロセス コンタクト抵抗の低減

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ(以下, OFET)は, 高精細・高集積化(フレキシブル LSI 等)に加え, 大面積デバイス(シート状センサ, 情報タグ等)の研究開発が進められている。大面積デバイス向けの OFET では, 大きなドレイン電流を取り出すために有機活性層の高移動度化(チャネル電導性の改善), および電極/有機活性層間のコンタクト抵抗の低減を実現する新技術の創出が学術的に重要な課題である。

申請者は, これまでに三酸化モリブデン(MoO_3)のような酸化性の分子薄膜(以下, 酸化性薄膜)を有機活性層に積層し, 分子界面に形成される電荷移動(CT)錯体をチャネル形成に利用することで, 従来よりも大きなドレイン電流(高移動度)が得られることを見出した(化学ドーブ型 OFET の実証)。しかし, このような OFET ではゲート電界を印加しない場合(OFF 状態)でも OFF 電流が大きくなること(ON/OFF 比の低下)が課題となっている。

これに対し, 申請者は OFF 電流の電導経路が CT 錯体の形成界面(有機活性層/酸化性薄膜層界面)であることを突き止め, その知見から積層界面の CT 錯体を非連続的に形成すればドレイン電流を低下させることなく OFF 電流を低減できると考えた。

2. 研究の目的

そこで, 本申請課題では図 1 のように OFET の活性層に強酸化性の酸化銀薄膜層を挿入(化学ドーブ)し, さらに段差を用いて有機活性層/酸化銀薄膜層界面を, 接触面積を減らさずに非連続に形成(立体的段差構造)することで, 移動度と ON/OFF 特性に優れた新規化学ドーブ型 OFET を実現する。具体的には, OFET の活性層に微細な非連続的構造を持つ強酸化性の酸化銀薄膜層を形成し, 駆動時のみキャリア密度が向上する新規化学ドーブ型 OFET を実現する。明確な有効性を実証し, 高移動度化に向けた新たなアプローチの端緒とする。

本研究では以下の点を明らかにし, 高移動度・高 ON/OFF 比の OFET を実現する。

- (1) 酸化条件により銀薄膜の仕事関数を制御し, ドレイン電流をどこまで増大できるか?
- (2) 酸化銀薄膜を立体的な段差構造とすることで, ドレイン電流値を減らすことなく有機活性層/酸化銀薄膜層界面を流れる漏れ電流(OFF 電流)をどこまで低減できるか?
- (3) 酸化銀薄膜の構造最適化により移動度, ON/OFF 比を究極まで向上できるか?

3. 研究の方法

まず, 酸化条件により銀薄膜の仕事関数がどのように変化するかを調べ, ドレイン電流の改善に最適な酸化条件および限界を突き止める。真空蒸着法で作製した銀薄膜を蒸着装置に連結された UV/O_3 酸化チャンバー(申請者が所有)で酸化し, 処理時間, O_3 ガス濃度, 基板温度を変えた際の銀薄膜表面の仕事関数の変化を測定する。仕事関数は, 申請者が所有する紫外線光電子収量分析装置で測定する。さらに, X 線光電子分光法による酸化銀薄膜表面の組成変化も解析する。一方, 酸化銀薄膜/有機薄膜積層膜の紫外可視近赤外域振動スペクトルから, 積層界面での CT 錯体形成の有無および仕事関数に対する挙動を明らかにする。

次に, OFET においてチャネル部または電極部に挿入した酸化銀薄膜の仕事関数を変えた際, 伝達特性がどのように変化するかを明らかにする。この時, 挿入した銀薄膜のみを選択的に酸化処理する必要がある。そこで, 本研究では銀薄膜形成時および酸化処理時に基板とシャドウマスクとの良好な密着性を実現するために磁性体シャドウマスクおよび可動式マスクホルダを既存装置に導入する。磁力によりマスクの密着性を改善することで銀薄膜以外の基板表面の酸化を防止できる(大気下での試験では既に効果を確認済み)。さらに, 蒸着装置に連結されたグローブボックス内に OFET 測定システム(プローブステーション)を構築し測定効率・再現性を高める。

さらに, グレーティング基板(例えば, 1.6 μm ピッチ, 高さ 50nm)を用いて酸化銀薄膜の立体的段差構造を実現する。グレーティング基板上に銀薄膜を形成すると, グレーティングパターンに沿った非連続薄膜が形成される。また, 分担者によってグレーティング形状(パターン高さ等)の制御方法も確立されている。そこで, グレーティング基板上に OFET を作製し, パターンピッチ(1.6, 0.78, 0.32 μm)や高さを最適化することで, 段差構造銀薄膜/有機薄膜界面を流れる OFF 電流を限りなく“ゼロ”に近づける。さらに, ドレイン電流の挙動も同時に調べ, ドレイン電流を低減させずに OFF 電流を低減できることを試みる。

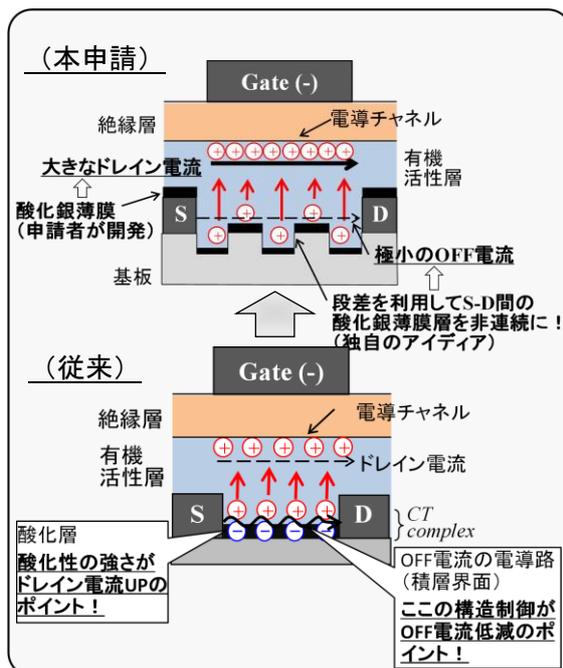


図 1 新規化学ドーブ型 OFET の構造とポイント

一方で、同一基板上にチャネル長の異なる(25, 50, 100 μm) OFET を作製・評価するための強磁性体マスクを設計・作製し、Transmission line method (TLM)による詳細なコンタクト抵抗解析を行う。仕事関数変化に対するコンタクト抵抗の挙動を明らかにし、ドレイン電流増大化に最適な条件を突き止める。

4. 研究成果

微細なグレーティングを形成する方法では、トランジスタの特性を再現性良く作製することが極めて困難であることがと初年度の予察実験により明らかになった。従って、別のアプローチによりトランジスタのドレイン電流の増大化をおよび ON/OFF 比の改善を試みた。具体的には、300 nm の SiO_2 を高濃度ドーピングしたシリコンウェハ(n-Si/ SiO_2 (300 nm))基板上に、接着層として Cr 5 nm を、source-drain 電極として Ag 35 nm をそれぞれ真空蒸着し、その後 70 nm の 9,10-diphenylanthracene (DPA)を成膜した OFET を作製した。この時、Ag 電極形成後に電極パターンニング用のシャドウマスク越しに UV/O_3 クリーナーを用いて電極表面のみを酸化処理して酸化銀薄膜を形成し、酸化処理時間と電気特性の関係を調べることでドレイン電流の増大、及び電極/有機層界面のコンタクト抵抗を低減できるかを調べた。

酸化銀の組成変化を明らかにするために、XPS 測定より求められた Auger パラメータによる酸化銀電極表面の組成分析を行った。その結果を表 1 に示す。酸化処理時間が 600 sec の時には Ag_2O が、それ以上では AgO が形成されていると推定された。

図 2 に異なる酸化処理時間に対する DPA-FET の伝達特性を、図 3 に各酸化処理時間における最大出力電流と移動度を示す。結果より酸化処理前の素子は動作しなかったが、酸化処理後の素子は駆動することが確認された。また、酸化処理時間が 600 sec の時 $-578 \mu\text{A}$ と最も高い drain 電流が得られ、酸化処理時間が長くなるにつれ次第に減少した。これは XPS 測定の結果からも分かる通り、600 sec 以降で Ag_2O に代わって AgO が形成されたためと考えられた。このことから Ag_2O は AgO よりも良好なホール注入性を有しており、電極/有機層界面のコンタクト抵抗を低減できたと推察された。

図 4 に TLM(Transmission Line Method)により推定された電極/有機層界面のコンタクト抵抗を示す。実効 gate 電圧(V_{GT})が -65 V 時のコンタクト抵抗($R_{\text{C}} \cdot W$)は、酸化処理時間が 15, 600, 3600 sec の時にそれぞれ $64 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ となり、600 sec で最も低抵抗になることがわかった。このことから、 Ag_2O が形成される場合に最もコンタクト抵抗が低減できることが明らかとなった。一方、 AgO が形成される 600 sec 以降では酸化膜の膜厚が急峻に増大するという結果も得られている。このことから、キャリア注入性が低下した結果コンタクト抵抗が増大したと考えられた。

<塗布型銀電極における酸化銀挿入効果の検証>

次に、酸化膜付き Si 基板上にウェットプロセスで電極を作製し、同様の実験を行った。電極材料として銀ナノインク (5 wt% dispersion in ethylene glycol)を使用した。また、電極形成は図 5 に示すように、OTS 処理(疎水化処理)を行った酸化膜付きシリコン基板 (n-Si/ SiO_2 (300 nm with OTS))に電極パターンをかたどった強磁性体マスクを重ね UV/O_3 処理(親水処理)する親撥パターンニング法にて形成した。ここで、 UV/O_3 処理には UV/O_3 クリーナーを用いた。親撥パターンニング法における銀ナノインクはスピコート法にて塗布した。電極の形成条件は UV/O_3 処理時間 15 min, 回転数 2000 rpm, 回転時間 30 s, 焼成時間 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。その後、

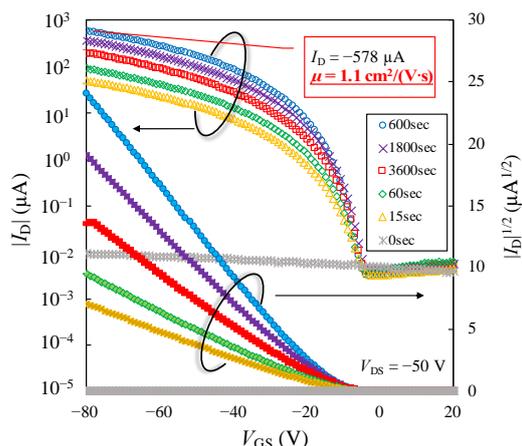


図2 酸化時間と OFET の伝達特性の関係

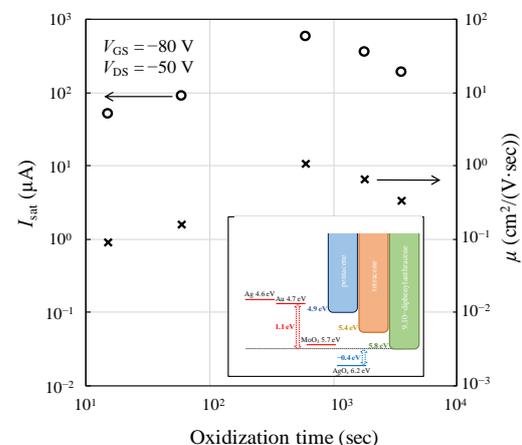


図3 酸化時間最大出力電流と移動度

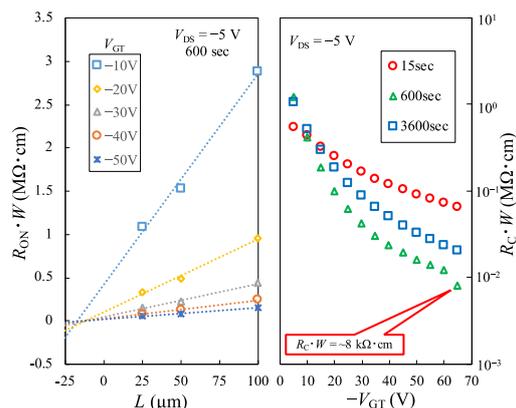


図4 酸化時間とコンタクト抵抗の関係

表 1 酸化時間と銀電極表面の組成の関係

	Oxidization time					
	0 s	15 s	60 s	600 s	1800 s	3600 s
Binding energy (eV)						
Ag 3d _{5/2}	368.3	368.2	368.2	367.7	367.2	367.1
Auger peaks (eV)						
M ₄ N ₄₅ N ₄₅	357.2	357.0	356.9	356.8	356.9	357.1
Auger parameters (eV)						
Ag 3d _{5/2} -M ₄ N ₄₅ N ₄₅	725.5	725.2	725.1	724.5	724.1	724.2

Auger parameters for Ag, Ag₂O, and AgO are 725.9 ± 0.1 eV, 724.4 ± 0.1 eV, and 724.1 ± 0.1 eV, respectively.
 Ref. S. W. Gaarenstroom, and N. Winograd, J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).
 V. K. Kaushik, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 56, 273 (1991).

電極表面のみを露出させた状態で酸化処理を行い、電極表面を酸化させた。酸化処理した際の銀ナノインク電極表面の組成変化を調べるために Sample 1 : n-type Si wafer/SiO₂ (300 nm with OTS)/silver (Ag)/ AgO_x or none を作製した。素子作製後、酸化処理を行い X 線光電子分光法 (x-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用いて組成分析を行った。ここで、電極表面の酸化処理時間は 0, 15, 60, 600, 1800, 3600 s とした。また、銀ナノインク電極表面の組成分析は光電子分光装置 (JEOL, JPS-9000MX) を用いて行った。また、電極表面の WF は光電子収量分析装置 (住友重機械工業株式会社, PYS-202-NC2) を用いて真空中、暗中条件で測定した。電極膜厚は微細形状測定機 (小坂研究所, ET200) を用いて測定を行った。

図 6 に酸化処理時間に対する銀ナノインク電極表面の WF と電極膜厚の変化を示す。また、オージェパラメータから推定された各酸化処理時間での電極表面の生成物を図中の白い帯で示す。銀ナノインク電極表面の WF は酸化時間に伴って増加し、酸化処理時間が 600 秒以上ではほぼ一定となった。組成分析の結果と合わせて考えると、比較的短い酸化処理によって電極表面に Ag₂O が形成されることで WF が増大し、酸化時間が長くなると AgO が形成され WF は一定になると推定された。

一方、電極膜厚は、短い酸化処理時間では約 150 nm と一定であったが、酸化処理時間が 1800 秒以上で約 300 nm と急激に増大した。これは、長い時間酸化処理を行うことで、電極表面に AgO が形成されたため、膜厚が急激に増大したと考えられた。

ここで、600 秒間酸化処理を行った銀ナノインク電極表面の WF は約 6.2 eV を示した。この値は、有機活性層で使用した DPA の IP よりも高い値を示す。したがって、酸化処理した銀ナノインク電極は高い IP を示す有機活性層へホールを注入できると考えられた。

<塗布型酸化銀電極を持つ OFET の評価>

電極表面の酸化処理時間に対する OFET 特性の変化を調べるために、gate electrode/n-type Si wafer/SiO₂ (300 nm with OTS)/Ag/AgO_x or none/organic layer (70 nm) の構造を持つ bottom-contact (BC) OFET を作製した。Organic layer は、5.8 eV と高い IP を示す有機活性層材料である 9,10-diphenylanthracene (DPA, 70 nm) を真空蒸着法にて形成した。作製した素子のチャンネル長 *L* は 100 μm, チャンネル幅 *W* は 2 mm とした。

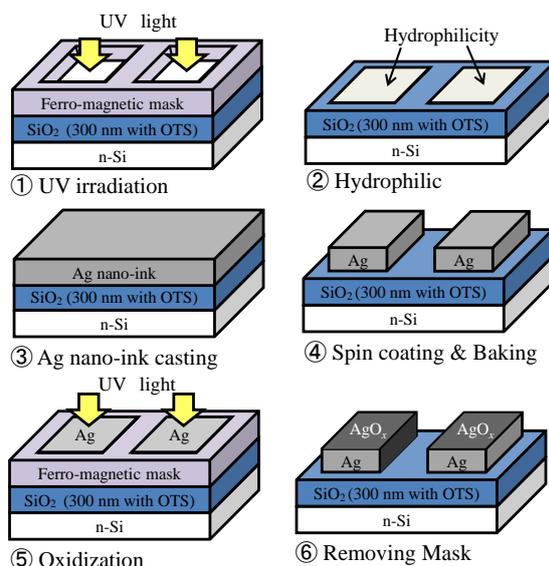


図5 塗布型酸化銀電極の作製方法

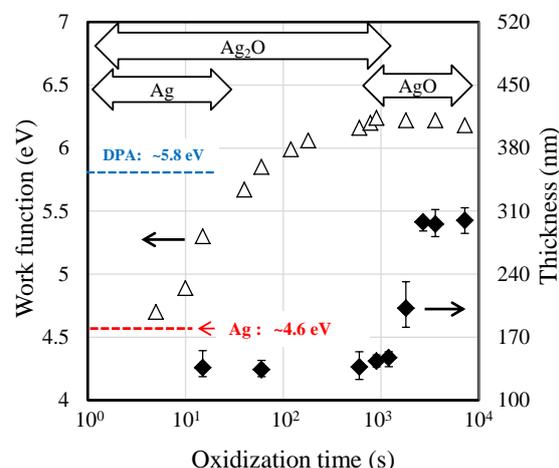


図6 酸化処理時間と電極表面の仕事関数および電極膜厚の変化

また、電極表面の酸化処理時間は 0, 15, 60, 600, 1800, 3600 s とした。素子作製後、半導体パラメーターアナライザ (Agilent Technologies, E5263A) を用いて gate 電圧-drain 電流 (V_G - I_D)特性 (伝達特性) の測定を窒素雰囲気、暗中のグローブボックス内で行った。また、酸化処理時間に対する OFET 特性を評価した。図 7 に酸化処理時間に対する OFET の伝達特性を示す。銀ナノインク電極表面の酸化処理を行っていない OFET は drain 電流が小さく、動作が確認されなかった。これに対して、酸化処理を行った OFET では酸化時間の増加に伴って drain 電流が増大し、600 秒間酸化処理した OFET では良好な電気特性が得られた。これは銀ナノインク電極表面を酸化処理することによって電極表面に 6.2 eV と高い仕事関数をもつ Ag_2O が形成され、DPA (IP が 5.8 eV) にホールを注入できるようになったためと考えられた。一方、酸化処理時間が 600 秒以上では酸化処理時間に伴って drain 電流は低下した。これは電極表面に AgO が形成され、電極膜厚が急激に増大したためと考えられた。

<TLM 法によるコンタクト抵抗の評価>

電極表面を酸化処理することによって銀ナノインク電極から有機活性層へのキャリア注入性が改善されているか明らかにするために、酸化処理時間に対するコンタクト抵抗 (contact resistance: R_c) の変化を調べた。作製した素子構造は実験 2.3 と同様とした。また、電極形成パターン (チャンネル長 L , チャンネル幅 W) は、100 $\mu\text{m}/2$ mm, 50 $\mu\text{m}/1$ mm, 25 $\mu\text{m}/0.5$ mm の三種類を作製した。酸化処理時間は 60, 600, 1800 s とした。素子作製後、TLM (transmission line method) 法を用いて酸化処理時間に対するチャンネル幅 W で規格化したコンタクト抵抗 R_c の変化を評価した。

図 8 に酸化処理時間ごとのチャンネル幅で規格化したコンタクト抵抗を示す。gate 電圧から閾値電圧を差し引いた実効的な gate 電圧 (V_{GT}) = -65 V 時のコンタクト抵抗を比較すると、酸化処理時間が 60 秒では 35.1 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$, 600 秒では 12.1 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$, 1800 秒では 24.5 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ となり、酸化処理時間 600 秒でコンタクト抵抗が最も低減することが分かった。また、実験 3.3 の酸化処理時間と drain 電流の関係より、drain 電流においても酸化処理時間が 600 秒の時が一番増大する傾向を示した。これはコンタクト抵抗が最も小さくなったため、酸化処理時間が 600 秒の時にも最も電流が流れたと考えられた。したがって、銀ナノインク電極においても適切な酸化処理を行うことでキャリア注入性を改善できることが明らかとなった。

<まとめ>

本研究では、酸化処理した銀ナノインク電極表面の組成分析を行った結果、短い酸化時間では Ag_2O が形成され、長い酸化時間では AgO が形成されることが分かった。次に、酸化処理時間に対する銀ナノインク電極表面の WF の変化を調べた。その結果、酸化処理時間に伴って WF は増加し、最大で約 6.2 eV となることが分かった。さらに、電極を酸化処理した OFET を作製し、伝達特性の評価を行った。その結果、電極表面に酸化処理を行うことで、大きなホール注入障壁を持つ DPA-FET でも大きな drain 電流が得られ、最も低いコンタクト抵抗を示した。これは、酸化処理によって銀ナノインク電極表面の酸化性が増大し、DPA 層から電極表面への電子の移動が促進され、DPA 内へのホール注入性が向上したためと考えられた。

以上の結果から、酸化処理によって電極表面に Ag_2O を形成し、仕事関数を大きくすることで、銀ナノインク電極から有機活性層へのキャリア注入性を改善し、高い IP を示す有機活性層材料においても OFET 特性を改善できることが明らかとなった。当初計画していた手法とは異なる方法となったが、本研究の目的であった出力電流の増大化や ON/OFF 比の改善を実現できる新たな方法を見出すことができた。

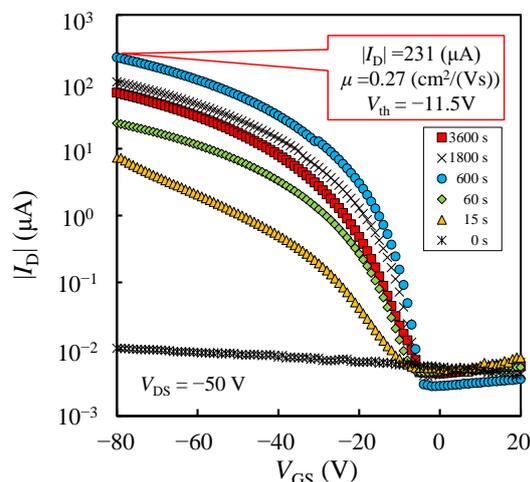


図7 酸化処理時間に対する OFET の伝達特性

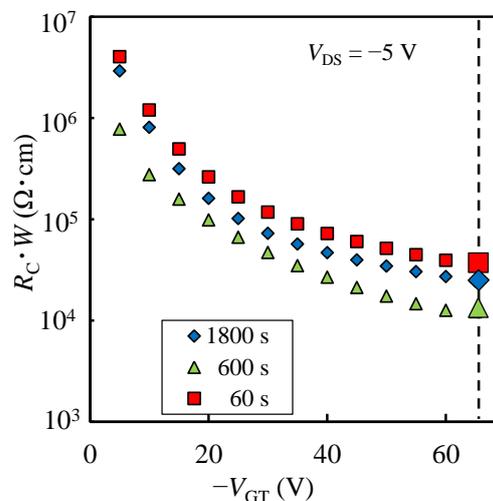


図8 酸化処理時間とコンタクト抵抗の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Minagawa, S. Sone, K. Kobayashi, M. Claus and K. Shinbo,	4. 巻 58
2. 論文標題 Characteristics of 9,10-diphenylanthracene field-effect transistors obtained by exposing the silver electrodes to oxidative conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys	6. 最初と最後の頁 SBBG10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Minagawa Masahiro, Tanabe Takuma, Kondo Eiki, Kamimura Kenji, Kimura Munehiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Experimental analysis of dark frame growth mechanism in organic light-emitting diodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 02CA10 ~ 02CA10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02CA10	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Minagawa Masahiro, Kim Yeongin, Claus Martin, Bao Zhenan	4. 巻 10
2. 論文標題 Reducing the contact resistance in bottom-contact-type organic field-effect transistors using an AgO x interface layer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 091601 ~ 091601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/APEX.10.091601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 S. Sone, K. Kobayashi, M. Minagawa
2. 発表標題 Improvement of characteristics in 9,10-diphenylanthracene field-effect transistors due to using oxidized silver electrodes
3. 学会等名 International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Sone, K. Kobayashi, M. Minagawa
2. 発表標題 Characteristics of 9,10-Diphenylanthracene Field-Effect Transistors Obtained by Using Oxidization-Treated Silver Electrodes
3. 学会等名 Characteristics of 9,10-Diphenylanthracene Field-Effect Transistors Obtained by Using Oxidization-Treated Silver Electrodes”, International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 幹太, 曾根 森之介, 皆川 正寛, 新保 一成
2. 発表標題 銀ナノインク電極の表面酸化処理によるOFETの特性改善
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Tanabe, E. Kondo, M. Kimura, M. Minagawa
2. 発表標題 Experimental Analysis of Pixel-Shrinkage in Organic Light-Emitting Diodes
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 酸化銀キャリア注入層を持つOFETの作製と評価
2. 発表標題 小林 幹太, 曾根 森之介, 皆川 正寛, Zhenan Bao
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	新保 一成 (SHINBO KAZUNARI) (80272855)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	