

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15432

研究課題名(和文)有機薄膜トランジスタにおける絶縁膜界面トラップのキャリアイメージング解析

研究課題名(英文)Carrier imaging analyses of interfacial traps on gate insulator in organic field-effect transistors

研究代表者

松岡 悟志(Matsuoka, Satoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：60826535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機電界効果トランジスタは、次世代電子デバイスへの応用が期待され研究開発が進められており、その性能は有機半導体層と絶縁層の界面状態に依存して変化することが知られる。本研究では、有機半導体-絶縁体界面に蓄積した電荷キャリアを光学的に検出し可視化する、独自技術であるゲート変調イメージング法を用いて、界面状態の測定を行う。単結晶性有機半導体層と様々な誘電ポリマーによる絶縁層を用いて作製した有機トランジスタ素子を測定し、絶縁膜表面の化学官能基に影響された電荷キャリアの運動性に由来する光信号強度の異常な増幅を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いたゲート変調イメージング法では、有機電界効果トランジスタのスイッチング性能を決める要因の一つである絶縁膜表面に蓄積した電荷キャリアを、最先端のカメラを用いて光学的に測定する。従来の電氣的評価に比べて、性能律速要因が素子内部でどのように分布するかを判別することが可能となる。今回、半導体層内のキャリア密度に比例しない異常な光学応答を初めて観測し、有機光物性分野における新しい電気光学現象を見出すとともに、絶縁層に用いた誘電ポリマー材料が半導体層内に蓄積したキャリアの運動性に大きく影響することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Organic field-effect transistors (OFETs) attract the broad interests in application for next-generation electronics device, and the characteristics is affected by the interfacial state between the semiconductor and the dielectric layers. In this study, the interfacial carrier states are evaluated by means of the unique optical techniques, gate-modulation imaging, which allow us to detect and visualize the spatial distribution of charge carriers accumulated on the semiconductor-insulator interface. The measurements was conducted for the OFET devices composed of the single-crystal semiconductor layer and the insulator layer with several kinds of polymer dielectric. It was found that the electro-optic responses of OFETs are unexpectedly enhanced corresponding to the delocalization of accumulated carriers associated with the chemical functional groups on the insulator surface.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機電界効果トランジスタ キャリアイメージング 絶縁膜界面 有機半導体

### 1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、論理回路やディスプレイなどのスイッチング素子として機能する、有機エレクトロニクスに欠かせない素子であり、その性能向上に向けた研究が進められている。OFET は、半導体 - 絶縁体界面での電界誘起キャリアの蓄積により動作し、その性能は絶縁層の表面状態に影響を受けることが知られる。これまでに、パーフルオロ系ポリマー-Cytop を用いた超撥水性絶縁層界面を用いることで優れたデバイス特性を示すことを報告しており、特性と絶縁層の関係性が明らかになりつつある。しかし OFET のキャリア輸送は、絶縁層のみならず、半導体層、金属電極といった異なる部材からも影響を受けるため、単純な比較が困難であり、絶縁膜表面状態による OFET 特性への効果についてはさらなる研究が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、OFET の絶縁膜表面状態が半導体層内を伝導する電荷キャリアに与える影響を評価することを目的とする。半導体層の結晶構造に由来するキャリア散乱・伝導律速を避けるため、有機半導体単結晶を用いた素子作製や、絶縁膜への光改質を行い、絶縁層による半導体内キャリアへの影響を調べる。

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、GM イメージング測定による電荷キャリアの空間分布の観測を行う。独自技術である GM イメージング法 (図 1a) は、OFET のゲート電極に電圧を印加した (ON) 状態としていない (OFF) 状態での OFET 素子の光学画像を撮像し、その光強度の差分を求めることで光透過率変化 ( $T/T$ ) の 2 次元空間分布を得る。この光変化は、半導体 - 絶縁膜界面に蓄積した電荷キャリアによる光吸収変化に対応するため、絶縁膜の表面状態や半導体層の構造に由来したわずかな信号変化が観測可能となる。本手法と、従来の電気伝導測定や表面水接触角測定などを組み合わせて、絶縁膜表面と電荷キャリアの空間分布の相関の解明、および新たな光物性現象の開拓を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 超撥水性絶縁層を用いた単結晶性 OFET における電気光学応答の増幅

まず、パーフルオロ系ポリマー-Cytop を絶縁層に用いた基板上に、物理気相輸送法で成長させた薄片上ペンタセン単結晶を貼り付けて作製した OFET を試料とし、キャリア輸送の律速が少ないデバイスについて評価を行った。Cytop 絶縁膜の高撥水表面は、低い表面自由エネルギーを持ち、優れた OFET 特性を示すことが知られ、実際に作製した素子はキャリア移動度  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、スイッチング性能の指標であるサブスレシヨルドスイング (SS) 値  $0.2 \text{ V/dec}$  という良好な特性を示した。

この試料についての GM イメージング測定結果を図 1b に示す。ソース・ドレイン (SD) 電極間に電圧をかけていない状態では結晶全体に均一な負の光学信号 (青色) が現れている。これは、半導体層内での均一なキャリア分布を意味する。先行研究において、多結晶性有機半導体膜内では、グレイン境界付近で正と負の信号が混在する、つまり不均一なキャリア分布が存在することが分かっており、半導体層の結晶構造によるキャリア分布への影響が明

確に観測されている。また、SD 電極間に電圧を印加した状態での GM イメージでは、印加していない状態に比べて光信号が大きく増幅されることが分かった。本手法で得られる電気光学応答は半導体層内のキャリア密度に比例すると理解されてきた。しかしグラジュアルチャネル近似で知られる OFET の理想的なキャリア蓄積状態と著しく異なり、本実験で得られた異常に増幅した光学信号は、従来の知見と異なる非線形な光物性現象であると考えられる。

この結果を詳細に検討するために、SD 電極に印加する電圧を変えたときの信号強度変化を検討した (図 2a)。電気光学応答は印加電圧により増幅しており、SD 電極間と外側での信号強度をそれぞれ電圧に対してプロットした (図 2b)。ここで、後者は SD 電圧を印加していない状態に対応する。SD 電圧がない状態では、先行研究と同様に電圧に比例している。一方、印加した状態は非線形な増加をしており、非印加状態との比が二乗に比例することから、3 次関数であることが分かった。このような非線形な光応答の起源として、有機半導体内で光励起子の空間的な広がりがキャリアの非局在性によって影響を受けることが考えられ、つまり、光学的にキャリアの運動状態を観測していると結論付けることができる。この単結晶有機デバイスにおける光物性現象は本研究で初めて観測され、有機物理分野を開拓するとともに、デバイス特性と光応答の関係性を初めて見出した。

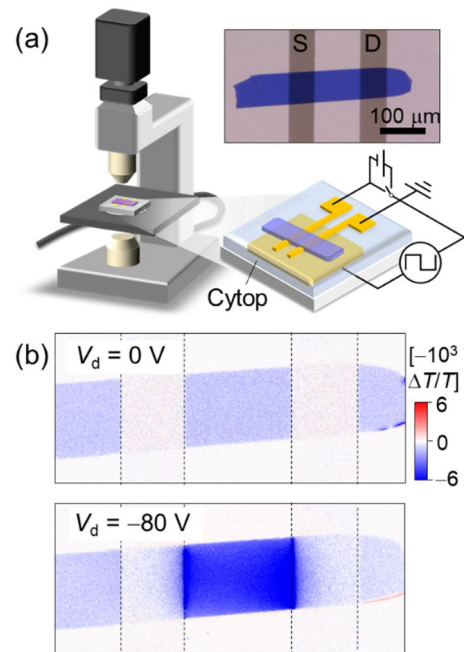


図 1 .(a)GM イメージング装置の模式図と、ペンタセン単結晶の光学写真。(b)ペンタセン単結晶 FET の SD 電圧非印加時(上)と印加時(下)における GM イメージ。

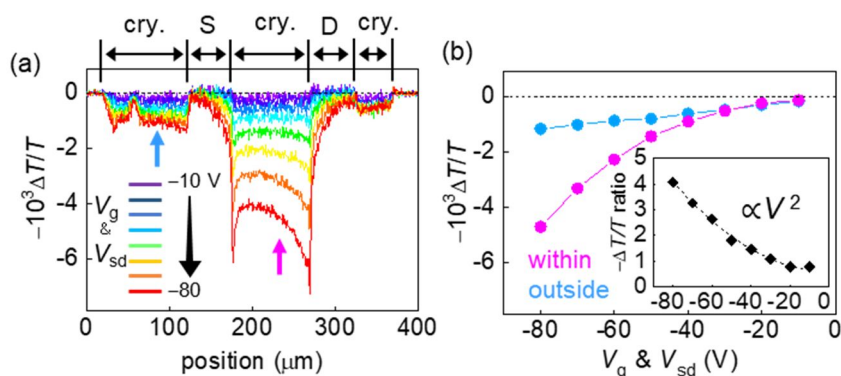


図 2 . (a)ペンタセン単結晶 FET における電気光学応答の電圧依存性。(b)半導体チャネル内外における信号強度と、その比(inset)。

## (2) 絶縁層に依存した電気光学応答の増幅現象

次に、絶縁層に異なる誘電ポリマーを用いた単結晶 OFET の測定を行った。半導体層には先ほどと同様にペンタセン単結晶を、絶縁層にはパリレン、PMMA (ポリメチルメタクリレート)、PVP (ポリビニルフェノール) を用いた。これらの素子のキャリア移動度が絶縁膜に依存して変化することを確認している。また、その SS 値から求めた半導体 - 絶縁膜界面

におけるトラップ密度は、絶縁膜表面の水接触角と相関しており、絶縁膜の表面状態がキャリア伝導に影響することが示唆された（図3）。

これらの素子についてゲート変調イメージング測定した結果を図4に示す。SD電圧をかけた時の電気光学応答の増幅がポリマー材料に依存して変化することが分かった。さらに、図2と同様に印加電圧に対する変化を調べ、SD電圧印加時と非印加時における3次係数と1次係数をそれぞれ、信号増幅係数、キャリア当たりの強度として定義して求めた。どちらもOFET特性から求めた界面トラップ密度とよい対応を示し、キャリアの運動性と電気光学応答との間の相関関係が示唆される。この結果も、半導体-絶縁膜界面に蓄積したキャリアが界面トラップ状態に依存してその運動性が変化し、電気光学応答として観測されていることを支持している。

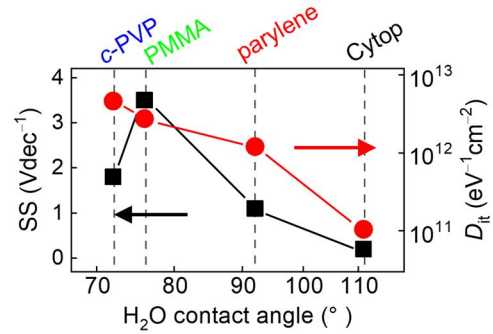


図3. Cytop、パリレン、PMMA、PVPを絶縁層に用いたペンタセン単結晶FETの電気伝導測定から得られたSS値と界面トラップ密度。

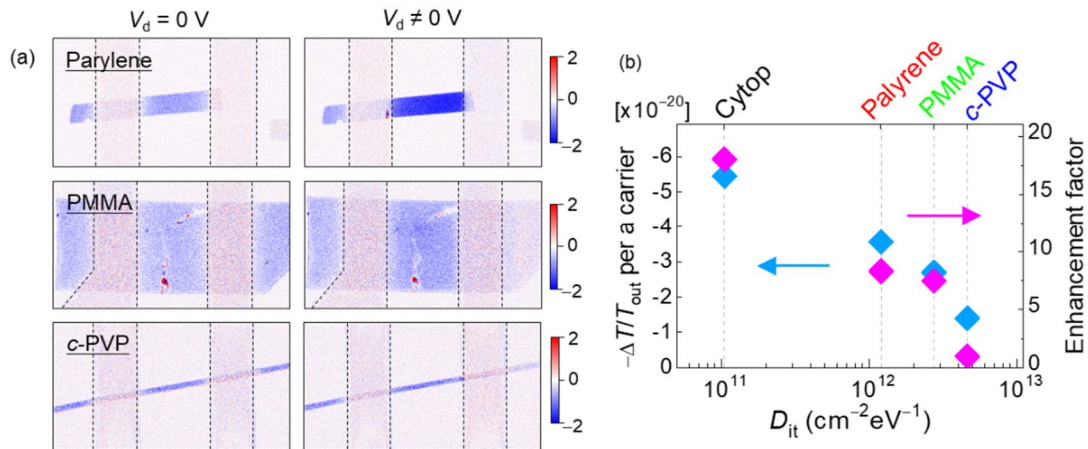


図4. Cytop、パリレン、PMMA、PVPを絶縁層に用いたペンタセン単結晶FETの電気伝導測定から得られたSS値と界面トラップ密度。

### (3) Cytop 絶縁膜への真空紫外光照射による表面改質効果

超撥水性 Cytop 絶縁膜とポリマー半導体材料を用いた OFET デバイスにおいても、優れたスイッチング特性が得られる。そこで、Cytop 膜の表面状態を真空紫外光 (VUV; 172 nm) の照射で改質し、その効果を GM イメージング法で検討した。Cytop は VUV を照射される

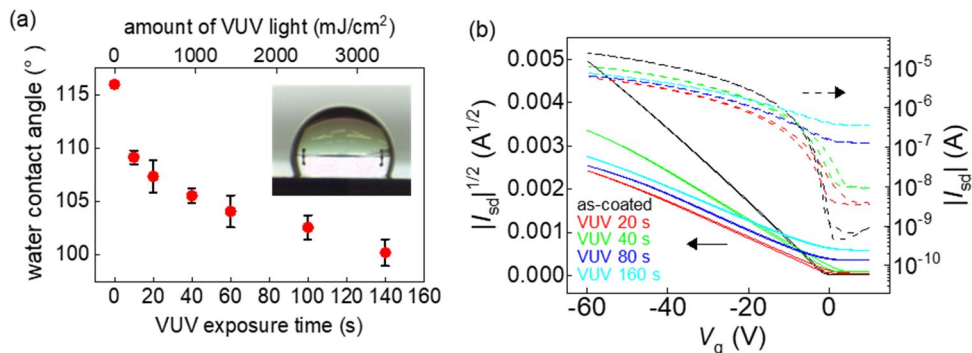


図5. VUV照射による(a)Cytop膜の水接触角変化と、(b)FET特性変化。

と分子構造変化によりカルボキシ基が生成される。カルボキシ基は Cytop 膜の表面自由エネルギーを上昇させるため、図 5a のように水接触角が減衰する。VUV 照射前後での Cytop 膜を絶縁層に用いた基板に半導体ポリマーをプッシュコート法により成膜し、OFET を作製した。素子特性は VUV 照射時間の増加とともに、オン電流値が減少し、オフ電流値が増加する傾向が得られた (図 5b)。これは、Cytop 表面のカルボキシ基がドーパントの役割とキャリアトラップの機能を果たしていることを示唆している。

これらの素子に対して行った GM イメージ (図 6) では、VUV 照射により電気光学応答が小さくなるとともに、SD 電極付近で信号が生じない領域が現れる。これはゲート電圧に印加によるキャリア密度変化が生じていないことを表している。この現象は、Cytop への VUV 照射によって生じた負イオンが SD 電極蒸着時の熱によって電極付近に密集し、そのカウンターチャージとして半導体層内の電極近傍で蓄積した正電荷が、ゲート誘起キャリアによるキャリア密度変化を阻害したために生じたと考えられる。つまり、絶縁層内のイオン分布を GM イメージング測定により観測したことになる。これまで、誘電ポリマー膜内のイオン分布は議論されてきたが、実験的に可視化された例はなく、ポリマー材料開発を加速する有効な手法となると期待される。

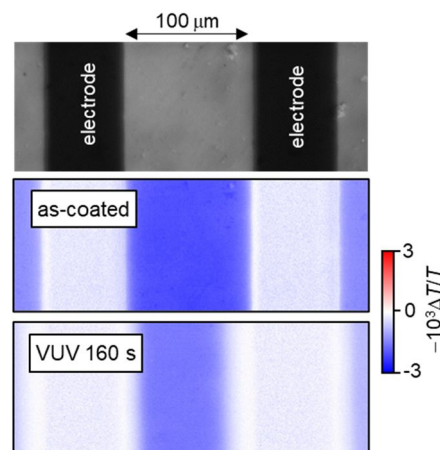


図 6 .VUV 照射による(a)Cytop 膜の水接触角変化と、(b)FET 特性変化。

#### (4) 電荷移動錯体

有機半導体材料の多くは P 型伝導性を示し、N 型で安定に動作する材料は限られている。近年、異なる 2 種類の電子ドナー分子と電子アクセプター分子を混合した電荷移動錯体材料の開発が行われ、優れた P 型特性を示すことで注目されるジアルキル化ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体と、強い電子受容性を持つテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 誘導体を、それぞれドナー・アクセプター分子とした電荷移動錯体材料が N 型で安定に動作すると報告された。本研究では、分子修飾基の構造を変えた 11 種類の非対称置換 BTBT 誘導体と、4 種類のフッ素置換 TCNQ 誘導体を用いて、新規電荷移動錯体の開発を行った。さらに、それらの結晶構造解析から錯体結晶を構築する起源の解明に取り組んだ。

今回、35 種類の組み合わせで新規電荷移動錯体結晶が得られ、その内 16 種類について単結晶構造解析に成功した。これらの材料について塗布製膜で OFET を作製したところ、最大で  $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の良好な N 型移動度が得られ、有機エレクトロニクス材料として非常に有望であることも確認した。また興味深いことに、ほとんどの組み合わせにおいて骨格分子間の相対配置が、置換基に依らず一致していた。これは分子間に強い相互作用が働いていることを示唆し、従来から電荷移動錯体で議論される、ドナー・アクセプター分子間の電荷移動に起因する力 (電荷移動力) の影響が考えられる。この相互作用について分散力補正 DFT 法による量子化学計算からその寄与を定量的に評価すると、分子間引力は分散力が支配的であり、一方で分子間配置は電荷移動力が強く影響することを明らかにした。この結果は、無限の組み合わせが可能な電荷移動錯体の分子設計において重要な指針となる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuoka Satoshi, Tsutsumi Jun'ya, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 16
2. 論文標題 Giant Enhancement of Excitonic Electro-optic Response in Trap-Reduced Organic Transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 044043-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.16.044043	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 -
1. 著者名 Uemura Yohei, Matsuoka Satoshi, Tsutsumi Jun'ya, Horiuchi Sachio, Arai Shunto, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 14
2. 論文標題 Birefringent Field-Modulation Imaging of Transparent Ferroelectrics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 024060-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.14.024060	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 -
1. 著者名 Kitahara Gyo, Inoue Satoru, Higashino Toshiki, Ikawa Mitsuhiro, Hayashi Taichi, Matsuoka Satoshi, Arai Shunto, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 6
2. 論文標題 Meniscus-controlled printing of single-crystal interfaces showing extremely sharp switching transistor operation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abc8847	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 -
1. 著者名 Kitahara Gyo, Ikawa Mitsuhiro, Matsuoka Satoshi, Arai Shunto, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 31
2. 論文標題 Approaching Trap Minimized Polymer Thin Film Transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2105933 ~ 2105933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202105933	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Satoshi Matsuoka
2. 発表標題 Microscopic Gate-Modulation Imaging for Visualizing Undefinable Operating States in Organic Single-Crystal Transistors
3. 学会等名 2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松岡悟志
2. 発表標題 トラップレス単結晶有機FETにおける弱束縛励起子を介したキャリア誘起巨大退色効果
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松岡悟志
2. 発表標題 高撥水な界面を用いたトラップレス有機FETにおけるキャリア誘起巨大退色効果
3. 学会等名 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松岡悟志
2. 発表標題 VUV光照射したCytogate絶縁層のエレクトレット効果とTFT特性
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡悟志
2. 発表標題 結晶性有機半導体におけるトラップ敏感イメージング
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松岡悟志
2. 発表標題 Cytogate絶縁層からなる単結晶有機FETの特異なゲート変調信号増幅効果
3. 学会等名 第67回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi Matsuoka
2. 発表標題 Visualization of Ferroelectric Domains in Molecular Ferroelectric Films Using Field Modulation Imaging Technique
3. 学会等名 MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡悟志
2. 発表標題 非対称置換BTBT-TCNQ誘導体によるドナーアクセプター型錯体の積層構造と分子間相互作用
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------