

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550211

研究課題名(和文) 高速動作有機CMOS回路の実現に向けた有機トランジスタの基盤技術開発

研究課題名(英文) Basic technology development of organic transistors for high-frequency-operating organic CMOS circuits

研究代表者

北村 雅季 (Kitamura, Masatoshi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10345142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：高速動作有機トランジスタ回路の実現に向けた基盤技術開発の結果、次のような成果を得た。電極表面処理技術と作製プロセスの最適化により短チャネル化が容易なボトムコンタクト型有機トランジスタで移動度 $3.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ を達成した。また、酸素プラズマ処理により回路応用に重要となる数Vの範囲での閾値電圧の制御に成功した。さらに、低コンタクト抵抗を実現する表面処理電極について仕事関数と熱安定性について重要な知見を得た。仕事関数については、 $4.3\sim 5.5\text{ eV}$ の範囲で制御可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The basic technology development for realization of high-frequency operating organic-transistor circuits led to the following achievement. Surface treatment for contact electrodes and optimization of fabrication process realized a high mobility of $3.3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ in organic transistors with bottom contact configuration that is easily applied to short channel transistors. Also, threshold voltage control in the range of a few V was demonstrated by oxygen plasma treatment. Furthermore, the work function and the thermal stability of surface-modified electrodes for low contact resistance were investigated. As a result, work functions in the range of 4.3 to 5.5 eV were obtained.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：有機トランジスタ 薄膜トランジスタ 移動度 閾値電圧 仕事関数 表面処理

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜トランジスタは低温プロセスで作製できフレキシブルデバイスへの応用が可能である。さらに移動度 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える PMOS (正孔がキャリア), NMOS (電子がキャリア) が実現されておりフレキシブル基板への有機 CMOS 回路の実現が期待できる。

これまで我々は PMOS に pentacene, NMOS に C_{60} を使用し, 有機 CMOS リングオシレータで 200 kHz の動作に成功した。これは有機 CMOS 回路としては非常に高い周波数である。しかし, この動作周波数は, 有機トランジスタの $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を十分に発揮した値ではない。

高速動作に向けた短チャネル・高移動度を実現する上での問題は, 短チャネルトランジスタでの移動度の低下, 低電圧領域の低い移動度, 閾値電圧の高さである。特に, 有機 PMOS ではこの問題が顕著である。有機トランジスタ回路のさらなる高速動作のためにはこれらを解決する必要がある。

2. 研究の目的

(1) 短チャネルトランジスタの際に顕著となるコンタクト抵抗を下げるトランジスタ構造を提案すると共に, 作製プロセスを最適化し短チャネル高移動度の有機 PMOS を実現する。

(2) ゲート絶縁膜表面のプラズマ処理による電流電圧特性の変化を利用し, 閾値電圧制御を試みる。

(3) コンタクト抵抗を下げるのに有効である金属の表面処理技術を確認する。また, 応用上重要である表面処理電極の仕事関数および高温での安定性について調べる。

3. 研究の方法

(1) 短チャネル高移動度トランジスタ

高移動度が期待できるアルキル DNNT (C_{10} -DNNT) をチャネル層とし, 短チャネル構造の作製に有利なボトムコンタクト型のトランジスタについて高移動度化を検討する。電極にはベンゼンチオール誘導体で処理した金電極を用い, 使用するベンゼンチオール誘導体に対する移動度の違いを調べる。また, 作製後, アニール処理による移動度の変化から移動度の向上を試みる。図 1 は作製したボトムコンタクト型 C_{10} -DNNT トランジスタの構造である。

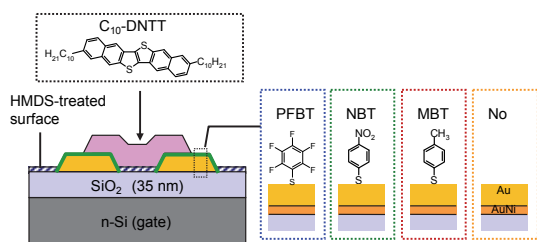


図 1 有機トランジスタの構造

(2) 酸素プラズマ処理による閾値電圧制御

図 2 に示したチャネル層にペンタセンを有する有機トランジスタについて閾値電圧制御を試みた。基板には熱酸化膜付きシリコンを用い, 熱酸化膜表面に酸素プラズマ処理を行った。その条件に対するトランジスタ特性の変化を調べ, その知見をもとに閾値電圧の制御を試みた。

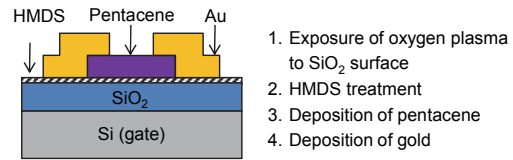


図 2 作製したトランジスタの構造

(3) 電極表面処理による仕事関数制御

図 3 のように金表面を種々のベンゼンチオール誘導体で表面処理し, (b) のような分子の分極による仕事関数の変化を利用し, 仕事関数の制御を試みた。

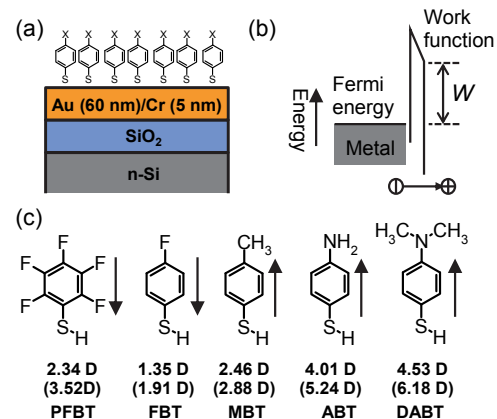


図 3 表面処理電極の (a) 構造と (b) バンド図, (c) 使用したベンゼンチオール誘導体

4. 研究成果

(1) 短チャネル高移動度トランジスタ

図 1 の構造のチャネル長 $10 \mu\text{m}$ のトランジスタについて飽和領域での移動度を測定したところ, PFBT: 2.7, MBT: 1.9, NBT: 1.7, 処理無: $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。このように PFBT 処理した電極を有するトランジスタで最も高い移動度が得られた。PFBT 処理電極は (3) で示すように仕事関数が大きいため高い移動度が得られたと考えられる。しかし, 次に示すようにアニールによって移動度に変化することから, アニールを行わないトランジスタの移動度の違いは必ずしも電極の仕事関数の違いだけでは説明できないことが分かる。

そこで各電極のトランジスタについてアニールによる効果を調べた。図 4 は MBT 処理した電極のトランジスタの電流電圧特性である。アニールをしていないトランジスタおよび $60, 80, 100, 120^\circ\text{C}$ で 1 時間アニールをしたトランジスタの特性である。図 4 のよう

にアニール温度に依存して電流電圧特性が変化している。100°Cまでは電流が増加し、120°Cの温度では減少することが分かった。アニールを行わなかったトランジスタの特性では、-1 V 付近で上に凸になるような特性となっている。アニールによりこの特性が改善されていることが分かる。

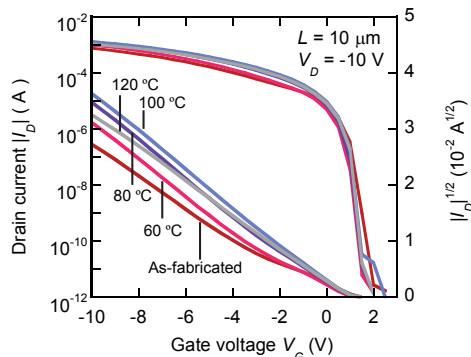


図4 MBT 処理電極を有するトランジスタの電流電圧特性

図5にアニール温度に対する各トランジスタの飽和領域の移動度を示した。PFBTのトランジスタは80°C程度までわずかに移動度が増加し、100, 120°Cとアニール温度を高くすると移動度が減少することが分かった。他の電極のトランジスタについては、100°Cまで移動度が増加し、120°Cでは減少している。これらの結果から80~100°C程度のアニールにより、どの電極についても移動度が増加し、それ以上の温度では移動度が減少することが分かった。図5は1時間のアニールによる結果であるが、さらに移動度の向上を期待して、長時間のアニールによる変化を調べた。

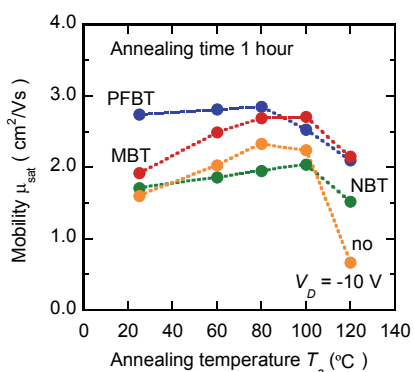


図5 アニール温度による移動度の変化

図6は各温度で1, 10, 20, 40時間アニールを行った場合の移動度である。図のように長時間のアニールではさらに移動度が向上する。移動度はほぼ20時間のアニールで飽和しており、20時間のアニールでは移動度はPFBT: 3.3, MBT: 3.1, NBT: 2.3, 処理無: 2.6 cm²/Vsであった。MBT処理したトランジスタの移動度は、PFBT処理したトランジスタの移動度に近い値を示している。(3)で示すようにPFBT処理した金電極の仕事関数は約5.5

eVである。他方、MBT処理した金電極の仕事関数は約4.3 eVである。このようにPFBT処理した金と、MBT処理した金では仕事関数に大きな差がある。これより、飽和領域の移動度に対しては仕事関数の違いの影響が少ないか、もしくは、アニールにより実効的な仕事関数が変化している可能性がある。

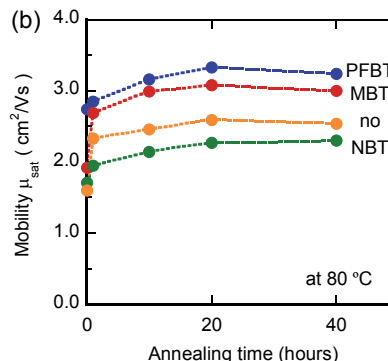


図6 アニール時間による移動度の変化

間接的であるがアニールによる移動度の変化の原因を調べるためコンタクト抵抗を評価した。図7はチャンネル長4~40 μmのトランジスタの特性からトランスファ・ライン法により算出したコンタクト抵抗である。ここではドレイン電圧-1 V、ゲート電圧から閾値電圧を引いた値が-8 Vのときについて算出した。図7のようにアニール温度によってコンタクト抵抗が大きく変わることが分かる。コンタクト抵抗の低下はほぼ移動度の増加と対応しており、移動度の増加はコンタクト抵抗の低下による結果であることが分かった。特にMBTおよびPFBTの100°Cのアニールのトランジスタでは350 Ωcm程度のコンタクト抵抗が得られた。

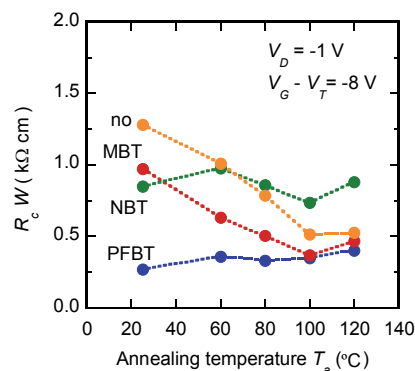


図7 コンタクト抵抗の変化

(2) 酸素プラズマ処理による閾値電圧制御

図8は酸素プラズマ処理に時間を変えた場合のペンタセントランジスタの電流電圧特性である。図のように処理時間の増加と共に電流電圧特性はゲート電圧の正の方向にシフトすることが分かった。他方、 $|I_D|^{1/2}-V_G$ の傾きはほぼ一定である。これより移動度についてはほとんど処理時間に依存しないこ

とが分かる。実際、移動度は 0.63 から 0.82 cm^2/Vs の間の値であった。

図 8 の特性より閾値電圧を求め、まとめたのが図 9 である。図のように閾値電圧は処理時間に対してほぼ線形に変化していることが分かる。閾値電圧の正方向へのシフトから、プラズマ処理により絶縁膜表面もしくは表面近くに負の固定電荷が生じたためと考えられる。また、閾値電圧の変化が線形であることから、その固定電荷はプラズマ処理時間に対して比例して増加すると考えられる。この知見をもとに、プラズマ処理時間により閾値電圧制御が可能となる。

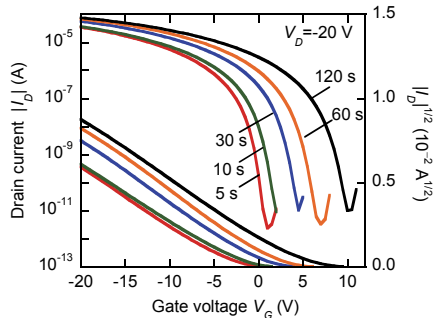


図 8 プラズマ処理時間を変えた場合の電流電圧特性の変化

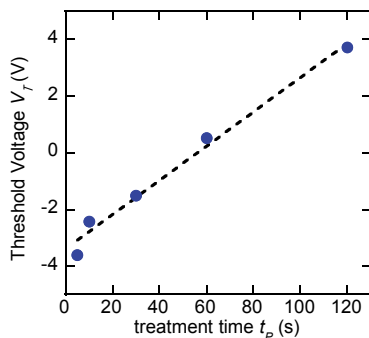


図 9 プラズマ処理時間による閾値電圧の変化

閾値電圧制御の応用としてペンタセントランジスタを使ってインバータ回路を構成した。インバータは図 1 0 のように 2 つのトランジスタからなり、PMOS2 の入力は出力側に接続し、不可として使用する。通常、このような回路でインバータを構成するためには PMOS2 は正の閾値電圧をもつ必要がある。図 1 0 は異なる閾値電圧のペンタセントランジスタからなるインバータ回路の入出力特性である。図には 3 つのインバータ回路の特性を示したが、それぞれの回路の PMOS1 と PMOS2 の閾値電圧 V_{T1} , V_{T2} は、INV1: -0.7 V , 1.5 V , INV2: -1.6 V , 3.4 V , INV3: -4.2 V , 5.8 V である。図のように INV1 および INV2 ではインバータ動作が得られている。理論式より予想されるスイッチング電圧は INV1: 7.8 V , INV2: 5.0 V であり、ほぼ測定結果と一致する。結果として、制御された閾値電圧のペンタセントランジスタからなるインバータ回路の動作に成功した。

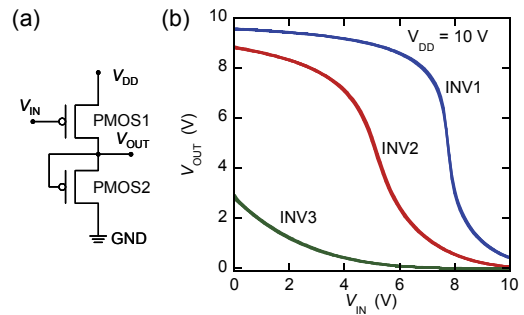


図 1 0 ペンタセントランジスタからなる (a)インバータ回路と (b)入出力特性

(3) 電極表面処理による仕事関数制御

図 1 1 は各ベンゼンチオール誘導体で表面処理した金の仕事関数である。図のように分極の増加と共に仕事関数が低下することが分かる。仕事関数はおよそ $4.3 \sim 5.5 \text{ eV}$ の範囲で得られている。表面処理電極を有機デバイスに应用する場合、ホールの注入には PFBT 処理、電子の注入には DABT 処理が適していると言える。

図 1 2 に 10 分間各温度でアニールした場合の表面処理電極の仕事関数を示す。すべての表面処理電極について、アニール温度が高くなるに従い、その仕事関数は表面処理を行わなかった金の仕事関数の値に近づくことが分かる。これは、アニールによりベンゼンチオール誘導体が離脱したためと考えられる。図から 400 K 程度より離脱が始まると言える。

この結果より、表面処理電極をデバイスへ应用する場合、プロセス温度に注意する必要があることが分かった。

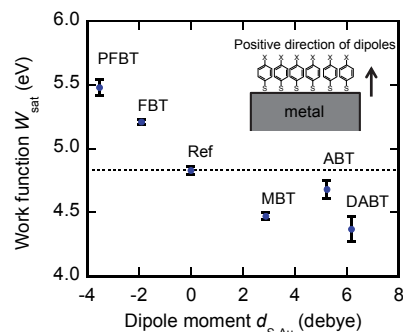


図 1 1 表面処理電極の仕事関数

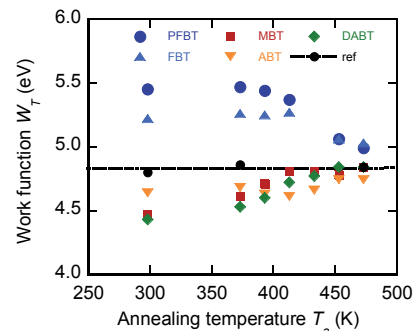


図 1 2 アニールによる仕事関数の変化

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① S. Tatara, Y. Kuzumoto, and M. Kitamura: “Wettability control of gold surfaces modified with benzenethiol derivatives: Water contact angle and thermal stability”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (印刷中), 査読有
- ② Y. Kuzumoto, H. Matsuyama, and M. Kitamura, “Structural and electrical properties of fluorinated copper phthalocyanine toward organic photovoltaics: post-annealing effect under pressure”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 04ER16-1-5, 2014, DOI: 10.7567/JJAP.53.04ER16, 査読有
- ③ Y. Kuzumoto and M. Kitamura, “Work function of gold surfaces modified using substituted benzenethiols: Reaction time dependence and thermal stability”, *Applied Physics Express*, vol. 7, pp. 035701-1-4, 2014, DOI: 10.7567/APEX.7.035701, 査読有
- ④ M. Kitamura, Y. Kuzumoto, and Y. Arakawa, “Short-channel, high-mobility organic thin-film transistors with alkylated dinaphthothienothiophene”, *Physica Status Solidi (c)*, vol. 10, pp. 1632-1635, 2013, DOI: 10.1002/pssc.201300245, 査読有

[学会発表] (計30件)

- ① 北村雅季, “有機薄膜トランジスタの研究開発と実用化に向けた展望”, 電子情報通信学会総合大会, 2015.3.10-13, 立命館大学 (滋賀県) (依頼講演)
- ② S. Tatara and M. Kitamura, “Wettability control of gold surfaces modified with benzenethiol derivatives”, 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2014.12.17-19, 神戸国際会議場 (兵庫県)
- ③ M. Kitamura, Y. Kuzumoto, and Y. Arakawa, “Annealing effect on field-effect mobilities in bottom-contact alkylated dinaphthothienothiophene transistors”, International Conference on Solid State Devices and Materials, 2014.9.8-11, つくば国際会議場 (茨城県)
- ④ Y. Kimura, M. Kitamura, and Y. Arakawa, “Pentacene thin-film transistors with controlled threshold voltages and their application to pseudo CMOS inverters”, International Conference

on Solid State Devices and Materials, 2014.9.8-11, つくば国際会議場 (茨城県)

- ⑤ M. Kitamura, “Solution-processed organic thin-film transistors”, 6th Asian Coating Workshop, 2014.5.8-9, 神戸大学 (兵庫県) (招待講演)
- ⑥ M. Kitamura and Y. Arakawa, “Thermal stability of short channel, high-mobility organic thin-film transistors having bottom-contact configuration”, International Conference on Solid State Devices and Materials, 2013.9.24-27, ヒルトン福岡シーホーク (福岡県)
- ⑦ M. Kitamura, Y. Kuzumoto, and Y. Arakawa, “Short-channel, high-mobility organic thin-film transistors with alkylated dinaphthothienothiophene”, 40th International Symposium on Compound Semiconductors, 2013.5.19-23, 神戸国際会議場 (兵庫県)
- ⑧ Y. Kimura, K. Katsuki, M. Kitamura, and Y. Arakawa, “Threshold voltage control in pentacene thin-film transistors by oxygen plasma treatment”, 40th International Symposium on Compound Semiconductors, 2013.5.19-23, 神戸国際会議場 (兵庫県)
- ⑨ M. Kitamura and Y. Arakawa, “Dinaphthothienothiophene thin-film transistors with aluminum/molybdenum oxide electrodes”, 7th International Conference Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013.3.17-19, 福岡国際会議場 (福岡県)
- ⑩ 北村雅季, 荒川泰彦, “高性能有機 CMOS 回路ー高速動作はどこまで可能かー”, 薄膜材料デバイス研究会 第9回研究集会, 2012.11.2-3, 奈良100年会館 (奈良県) (招待講演)
- ⑪ M. Kitamura, Y. Tanaka, W. Kang, and Y. Arakawa, “Dinaphtho thieno thiophene thin-film transistors with modified platinum electrodes in bottom-contact configuration”, International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012.9.25-27, 京都国際会議場 (京都府)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~mkita/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 雅季 (KITAMURA, Masatoshi)
神戸大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10345142