

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656213

研究課題名(和文)高移動度、短チャネル薄膜トランジスタを目指した塗布型有機無機ハイブリッド半導体

研究課題名(英文)Printable organic-inorganic hybrid semiconductors for high-mobility and short-channel thin-film transistors

研究代表者

内藤 裕義 (NAITO, Hiroyoshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90172254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：塗布型薄膜トランジスタの実用には5  $\mu\text{m}$ 程度の短チャネル長で移動度が1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える素子特性が必要となる。新規に開発した塗布型有機半導体を用いたトップゲート構造薄膜トランジスタにおいて、チャネル長5  $\mu\text{m}$ において、最高線形移動度1.5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ を達成し、本研究で掲げた数値目標を達成し、実用化への端緒を拓いた。

研究成果の概要(英文)：The device characteristic in which mobility exceeds 1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  at the short channel length about 5  $\mu\text{m}$  is necessary for practical use of organic thin film transistors. In thin film transistors with top-gate configuration and with channel length of 5  $\mu\text{m}$  fabricated using a newly developed organic semiconductor, we have obtained the highest field effect mobility of 1.5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  in the linear regime of the top-gate transistors. We stress that we have achieved the target value for the field-effect mobility and thereby we have opened new era for the application of organic thin-film transistors

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：有機トランジスタ 塗布プロセス ナノ粒子 有機・無機ハイブリッド C8-BTBT 短チャネル

1. 研究開始当初の背景

薄膜トランジスタのチャネル長が短くなると、理想的にはトランジスタの抵抗が減少し、交流駆動時の遮断周波数はチャネル長の2乗に反比例して大きくなる。また、トランジスタの占有面積も小さくなる。ところが、現在研究されている有機薄膜トランジスタでは、素子作製の簡便さからチャネル長は数10~数100 $\mu\text{m}$ が多い。トランジスタのサイズ縮小とそれともなう駆動特性向上は素子の集積化の可能性を拓くだけでなく、液晶や有機発光ダイオードによるディスプレイ用画素駆動トランジスタとしても開口率への向上につながる。

残念ながら、現在では、ディスプレイ駆動素子サイズの目安となるチャネル長5 $\mu\text{m}$ のトランジスタで移動度が1 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ を再現性良く実現できた報告は申請者が知る限り存在しない。塗布プロセスでこの特性を有するトランジスタが再現性良く作製できれば塗布型薄膜トランジスタの応用が爆発的に進展すると期待できる。

2. 研究の目的

塗布型薄膜トランジスタの実用には5 $\mu\text{m}$ 程度の短チャネル長で移動度が1 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える素子特性が必要となる。しかし、実用上重要となるこの指標が実現できていない。本研究では、接触抵抗の低減とチャネル移動度の増大を有機半導体への $\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加のみの極めて簡便な手法により同時に実現しようとする挑戦的課題である。 $\text{MoO}_3$ ナノ粒子を添加することにより有機半導体の結晶性の向上(チャネル移動度の上昇、チャネル抵抗の減少)、有機半導体/ソース・ドレイン電極間の接触抵抗の低減( $\text{MoO}_3$ と有機半導体との電荷移動を利用)を実現することにより高移動度、短チャネル薄膜トランジスタを実証する。

3. 研究の方法

1)  $\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT)ハイブリッド半導体を用いた薄膜トランジスタ作製および高移動度の実証

$\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加 C8BTBT ハイブリッド半導体により薄膜トランジスタを作製する。ガラスあるいはフレキシブルな基板上にソース・ドレイン電極(Au)を作製する。この基板上に $\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加 C8BTBT ハイブリッド半導体溶液をスピコート法などの塗布プロセスで製膜する。この場合の半導体膜厚は50 - 100 nmとする。ハイブリッド半導体上に絶縁膜として、アモルファスフッ素系高分子であるCYTOPM(旭硝子、CTL-809M)をスピコート法により塗布し、ゲート電極にはAl電極を用いる。CYTOPは有機半導体層が難溶であるフッ素系溶媒に溶解しており、ハイブリッド半導体表面に塗布してもトランジスタ特性に悪影響を与えない。

2) 高移動度、短チャネル薄膜トランジスタのトランジスタ特性の作製、評価

前述のとおり、薄膜トランジスタのディスプレイ等への応用には、チャネル長5 $\mu\text{m}$ における移動度が、重要な指標となる。塗布成膜可能な有機半導体材料を用いて、スピコートによる簡便なプロセスで、チャネル長5 $\mu\text{m}$ の短チャネルトップゲート・ボトムコンタクト型OFET作製、評価し、移動度1 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えることを目指す。

3) 埋め込み電極を有する薄膜トランジスタの低電圧駆動の実証

トップゲート・ボトムコンタクト構造において埋め込み型のソース/ドレイン電極を形成することで、半導体層の平坦化、薄膜化が可能である。埋め込み電極を用いることで、半導体層、絶縁層を薄膜化し、薄膜トランジスタの低電圧駆動を実証する。

4. 研究成果

$\text{MoO}_3$ ナノ粒子は $\text{MoO}_3$ 粉末のクロロベンゼン溶液の上澄み液から抽出した。この $\text{MoO}_3$ ナノ粒子クロロベンゼン溶液とC8-BTBTクロロベンゼン溶液(C8BTBT濃度2 wt%)を重量比1:1で混合し、 $\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加有機半導体溶液を得た。ガラス基板上に架橋剤poly(melamine-co-formaldehyde)を添加したpoly(4-vinylphenol)(PVP)溶液をスピコートし、熱硬化させた。ソース・ドレイン電極としてCr、Auの順に真空蒸着し、電極基板を作製した。なお、Cr層はAu電極と基板との密着性を向上させる密着層として用いた。作製した基板に前述の $\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加C8-BTBT溶液をスピコート法により塗布、乾燥させることで有機・無機ハイブリッド半導体層を形成した。その後、ゲート絶縁層としてCYTOPをスピコート法により塗布し、乾燥させた。最後にゲート電極としてAlを真空蒸着した。

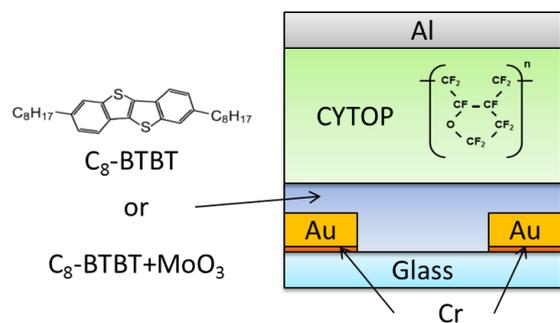


図1  $\text{MoO}_3$ ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの構造

比較対象として、 $\text{MoO}_3$ ナノ粒子を含有しないC8BTBTクロロベンゼン溶液を用いた薄膜トランジスタも作製した。すなわち、同様なCr/Auのソース・ドレイン電極を有するトッ

プゲート型 C8-BTBT 薄膜トランジスタも作製した。Au 電極の膜厚は 40 nm 程度とした。なお、薄膜トランジスタのチャネル幅  $W$  は 3 mm とし、チャネル長  $L$  は 350  $\mu\text{m}$  とした。トランジスタ測定は酸素や水分の影響を防ぐためにグローボックス内（窒素雰囲気中、露点約  $-80^\circ\text{C}$ ）で行った。

MoO<sub>3</sub> ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜の偏光顕微鏡観察を行った。図 2 に示す通り、MoO<sub>3</sub> ナノ粒子を分散させた C8BTBT 薄膜は、MoO<sub>3</sub> ナノ粒子を添加していない C8BTBT 薄膜に比べて微結晶のサイズが小さくなり、微結晶のサイズのばらつきが減少し、均一な微結晶薄膜が製膜できた。

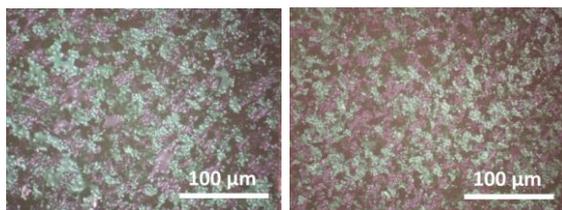


図 2 MoO<sub>3</sub> ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜の偏光顕微鏡写真（左図）および MoO<sub>3</sub> ナノ粒子無添加 C8-BTBT 薄膜の偏光顕微鏡写真（右図）

図 3 に MoO<sub>3</sub> ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性 ( $I_D$ - $V_G$  特性) 及び出力特性 ( $I_D$ - $V_D$  特性) を示す。MoO<sub>3</sub> ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性は、ゲート電圧  $V_G$  の掃引に対して、殆どヒステリシスを示さず、MoO<sub>3</sub> ナノ粒子無添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性と同様に高い動作安定性が得られることが分かった。また、MoO<sub>3</sub> ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタでは、 $-15\text{V}$  程度の閾値電圧、 $10^7$  以上の高いオンオフ比を示し、電界効果移動度は最高で  $2.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、平均で  $1.3 \pm 0.30\text{ cm}^2/\text{Vs}$  が得られた。MoO<sub>3</sub> ナノ粒子無添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタ特性と比較すると、閾値電圧 ( $-2\text{ V}$  程度の低い閾値電圧) が大きく、移動度 (平均で  $3.2 \pm 0.31\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) も低下することが分かった。

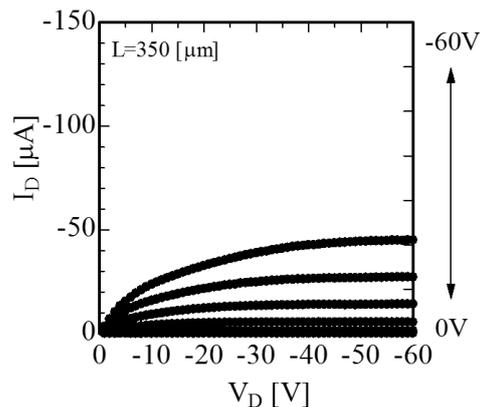
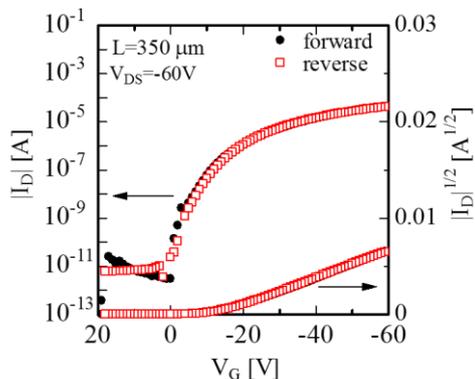


図 3 MoO<sub>3</sub> ナノ粒子添加 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性 ( $I_D$ - $V_G$  特性) 及び出力特性 ( $I_D$ - $V_D$  特性)

チャネル長  $5\mu\text{m}$  の短チャネルトップゲート・ボトムコンタクト型薄膜トランジスタにより移動度  $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超えることを目指すため、新規な塗布型有機半導体を用いて薄膜トランジスタを作製した。図 1 と同様な構造を有する薄膜トランジスタを作製した。PVP 層を成膜し、PVP 層上部に Cr/Au ソースドレイン電極を形成した後、電極からの電荷注入を促進するため、Pentafluorothiophenol (PFBT) をスピコートし単分子膜層を形成した。有機半導体溶液 (JKOS-06h, 日本化薬 (株)) をスピコートし、乾燥させ、その後、ゲート絶縁膜として CYTOP 層をスピコート法により成膜し、Al ゲート電極を真空蒸着により形成した。

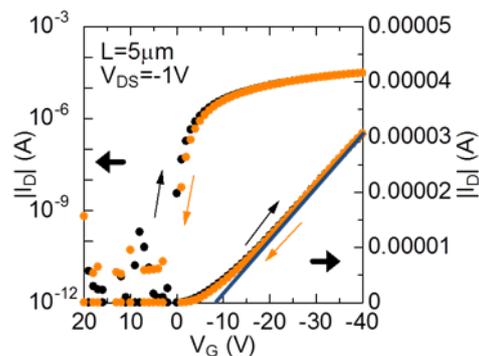


図 4 新規な塗布型有機半導体による薄膜トランジスタの伝達特性

図 4 に作製した薄膜トランジスタの伝達特性を示す。同図の伝達特性より、オン/オフ比が  $10^7$  以上、線形領域における電界効果移動度は最高で  $1.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示した。チャネル長  $5\mu\text{m}$  の薄膜トランジスタにおいてヒステリシスのない良好な動作特性を示し、かつ、目標とした移動度を上回る移動度を達成することができた。

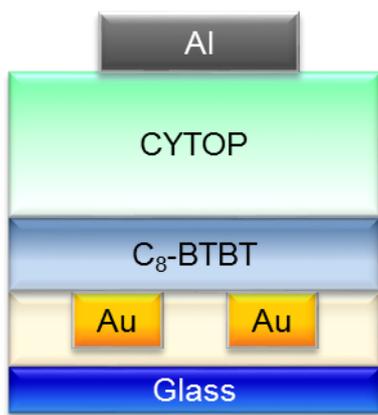


図5 埋め込み電極を有する薄膜トランジスタの構造

図5に埋め込み電極を有するトップゲート型 C8-BTBT 薄膜トランジスタの構造を示す。埋め込み電極の作製は、ガラス基板上に形成した熱硬化PVP層をフォトリソグラフィ及びドライエッチングを用いてパターンニングし、その後、Cr/Auを真空蒸着することで行った。作製した基板上にC8-BTBT溶液(クロロベンゼン溶媒 0.5 wt%)をスピコートし(膜厚は40 nm以下)、乾燥後、CYTOP溶液(3 wt%)をスピコートにする(膜厚は100 nm以下)ことで、それぞれ半導体層及びゲート絶縁膜を形成した。最後にAlを真空蒸着し、ゲート電極を作製した。

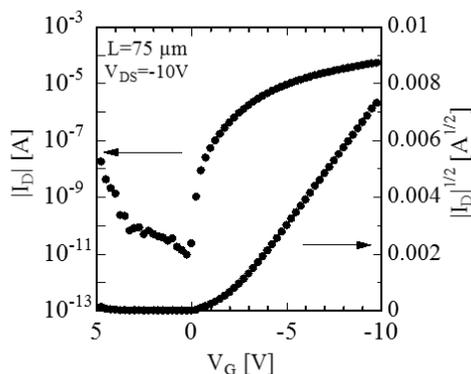


図6 埋め込み電極を有する薄膜トランジスタの伝達特性

図6に埋め込み型のソース/ドレイン電極を用いて半導体層及び絶縁層の薄膜化を行ったトップゲート型 C8-BTBT 薄膜トランジスタの伝達特性を示す。ドレイン電圧が-10Vにおいて得られたトランジスタ特性(チャンネル長 75  $\mu\text{m}$ )は、オンオフ比が $10^6$ 程度となり、良好な特性が得られた。また、電界効果移動度は $2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、低電圧においても高い移動度が得られることが分かった。電極の段差が影響しない埋め込み電極を用いることで、半導体層、絶縁層を薄膜化する

ことが可能となり、低電圧駆動デバイスが実現できた。

#### 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 9 件)

- ① K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, High performance top-gate field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) with different alkyl chain lengths, *Org. Electron.*, 査読有、15、2014、372-377
- ② T. Kushida, T. Nagase, H. Naito, Angular distribution of field-effect mobility in oriented poly[5,50-bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,20-bithiophene] fabricated by roll-transfer printing, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有、104、2014、93304
- ③ 木村 友, 永瀬 隆, 小林 隆史, 瀧宮 和男, 池田 征明, 内藤 裕義, 埋め込み電極を用いた塗布型有機電界効果トランジスタの高性能化, *日本画像学会誌*, 査読有、第53巻、2014、3-8
- ④ T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, Highly oriented polymer field-effect transistors with high electrical stability, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有、52、2013、121601
- ⑤ Y. Kimura, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito, Low Voltage Operation of Organic Field-Effect Transistors with Embedded Electrodes, *Proceedings of the 20th International Display Workshop*, 査読有、2013、443
- ⑥ K. Matsukawa, M. Watanabe, T. Hamada, T. Nagase, and H. Naito, Polysilsesquioxanes for gate insulating materials of organic thin-film transistors, *International Journal of Polymer Science*, 査読有、2012、852063
- ⑦ Y. Kimura, F. Mochizuki, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Device performance of benzothenobenzothiophene-based top-gate organic field-effect transistors with embedded electrodes, *Proceedings of the 19th International Display Workshops*, 査読無、1巻、2012、901-904
- ⑧ K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Charge transport in solution-processed top-gate organic thin-film transistors with different gate insulators, *Proceedings of the 19th International Display Workshops*, 査読無、1巻、2012、905-908
- ⑨ F. Mochizuki, Y. Miyata, T. Nagase, T.

Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Effect of MoO<sub>3</sub> hole-injection layers on the performance of top-gate organic transistors based on soluble benzothienobenzothiophene derivatives, Proceedings of the 19th International Display Workshops, 査読無、1巻、2012、1129-1132

[学会発表] (計 36 件)

- ① Y. Kimura, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito, Low Voltage Operation of Organic Field-Effect Transistors with Embedded Electrodes AMDp3/OLEDp2-4, The 20th International Display Workshop, 2013年12月03日~2013年12月05日、Sapporo
- ② Y. Kimura, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito, Device performance of top-gate organic transistors with embedded electrodes: Effects of thin and planar C8-BTBT layer on FET characteristics, International Conference on Solid State Devices and Materials 2013, 2013年09月25日~2013年09月27日、Fukuoka
- ③ J. Okada, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito, A study of low-temperature carrier transport in solution-processed organic field-effect transistors, International Conference on Solid State Devices and Materials 2013, 2013年09月25日~2013年09月27日、Fukuoka
- ④ K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, Device performance of organic field-effect transistors with top-gate configuration based on poly(3-alkylthiophene) with different alkyl chain lengths, 12th European Conference on Molecular Electronics, 2013年09月02日~2013年09月09日、London, U.K.
- ⑤ T. Nagase, S. Yamazaki, T. Hamada, S. Tokai, M. Yoshikawa, T. Kobayashi, Y. Michiwaki, S. Watase, M. Watanabe, K. Matsukawa, H. Naito, Improvement in wettability of soluble organic semiconductors by silica nanoparticles addition for solution-processed organic field-effect transistors, 12th European Conference on Molecular Electronics, 2013年09月02日~2013年09月09日、London, U.K.
- ⑥ K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, High field-effect mobility of poly(3-alkylthiophene)-based organic transistor with top-gate configuration, The 25th International Conference on Amorphous and Nano-crystalline Semiconductors, 2013年08月17日~2013年08月25日、Toronto, Canada
- ⑦ Y. Kimura, F. Mochizuki, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito, High Performance of Solution-Processed Top-Gate Organic Transistors using Embedded Source-Drain Electrodes, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, 2013年05月19日~2013年05月23日、Kobe
- ⑧ T. Nagase, S. Wakuta, T. Kobayashi, M. Ikeda, K. Takimiya, and H. Naito, Electrical characteristics of solution-processable organic field-effect transistors based on small molecule-polymer blends, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2012年12月12日~2012年12月14日、Awaji
- ⑨ Y. Kimura, F. Mochizuki, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Device Performance of Benzothienobenzothiophene-Based Top-Gate Organic Field-Effect Transistors with Embedded Electrodes, The 20th International Display Workshops, 2012年12月04日~2012年12月07日、Kyoto
- ⑩ F. Mochizuki, Y. Miyata, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Effect of MoO<sub>3</sub> Hole-Injection Layers on the Performance of Top-Gate Organic Transistors Based on Soluble Benzothienobenzothiophene Derivatives, The 20th International Display Workshops, 2012年12月04日~2012年12月07日、Kyoto
- ⑪ K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Charge Transport in Solution-Processed Top-Gate Organic Thin-Film Transistors with Different Gate Insulators, The 20th International Display Workshops, 2012年12月04日~2012年12月07日、Kyoto
- ⑫ K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, The Influence of Gate Insulator Dipoles on Charge Transport in Solution-Processed Top-Gate Organic Field-Effect Transistors with High Mobility and Operational Stability, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012年09月25日~2012年09月27日、Kyoto
- ⑬ T. Nagase, K. Takagi, T. Kobayashi, T.

- Kushida, and H. Naito, Device Characteristics and Operational Stability of Polymer Field-Effect Transistors with Top-Gate Configurations, IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012年09月23日～2012年09月28日、Yokohama
- ⑭ T. Nagase, F. Mochizuki, Y. Miyata, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Improvement of Field-Effect Mobility of Solution-Processed Top-Gate Organic Transistors using an Hole-Injection Layer of Molybdenum Oxide, IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012年09月23日～2012年09月28日、Yokohama
- ⑮ Y. Kimura, F. Mochizuki, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Fabrication and Characterization of Diethylbenzothienobenzothiophene-Based Top-Gate Organic Transistors with Embedded Electrodes, International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012年09月06日～2012年09月08日、Tokyo
- ⑯ F. Mochizuki, Y. Miyata, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Reduction of Contact Resistance of Solution-Processed Top-Gate Organic Transistors using an Hole-Injection Layer of Molybdenum Trioxide, International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012年09月06日～2012年09月08日、Tokyo
- ⑰ K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, T. Kushida, and H. Naito, Enhancement of Charge Mobility and Electrical Stability of Polythiophene-Based Field-Effect Transistors using Top-gate Configurations, International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012年09月06日～2012年09月08日、Tokyo
- ⑱ 内藤裕義、トップゲート構造塗布型有機電界効果トランジスタ高移動度化と動作安定性の向上、高分子学会 有機エレクトロニクス研究会（招待講演）、2012年07月06日～2012年07月06日、東京

〔図書〕（計 1 件）

- ① 永瀬 隆, 濱田 崇, 小林隆史, 松川公洋, 内藤裕義（分担執筆）、シーエムシー出版、有機デバイスのための塗布技術、2012、8

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://pe3.pe.osakafu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内藤 裕義 (NAITO Hiroyoshi)  
大阪府立大学大学院 工学研究科 教授  
研究者番号：90172254