

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：53101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630131

研究課題名(和文)有機C-MOSインバータを実現させる疑似Nチャネル形OFETの新構造とは？

研究課題名(英文)New structure of pseudo N channel-type OFET to realize organic C-MOS inverters

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが提案している電荷発生型有機電界効果トランジスタにおいて、有機活性層と強酸化性の金属酸化物層(以下、電荷発生層)間にブロック層を挿入することで、OFF電流の低減(ON/OFF特性の改善)を試みた。

本研究では、ブロック層の挿入により活性層/電荷発生層界面を流れる電流量を小さくすることができた。また、新たな手法として、電荷発生層を微細パターンングすることでOFF電流を小さくできることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)： We attempted to decrease the drain current under the off-state (i.e., the off-current) by insertion of a blocking layer between an organic active layer and carrier generation layer in carrier-generation type organic field-effect transistors (CG-OFETs).

It is found in our study that the conduction current that flows through the interface between an organic active layer and carrier generation layer can be decreased by insertion of a blocking layer. Moreover, it is experimentally clarified that the off-current can be controlled by fine patterning the carrier-generation layer in CG-OFETs. It is supposed that these results are useful techniques for development of OFETs having a high ON/OFF ratio characteristic.

研究分野：有機デバイス物理

キーワード：有機トランジスタ 有機電界効果トランジスタ 有機エレクトロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

有機 C-MOS インバータの構築には、P チャネル形および N チャネル形 OFET (Organic Field-Effect Transistor) の開発がそれぞれ必要となる。しかし、有機 n 電子系化合物の電子親和力 (Electron Affinity: EA) は OFET の電極に用いる金属の仕事関数より一般的に高く、電極の仕事関数付近まで EA を低下することは容易ではない。したがって、OFET 用の N 形半導体材料は P 形半導体材料に比べ報告例が少なく、また N チャネル形 OFET に関する研究例も多くない。

このような状況に対して、申請者は五酸化二バナジウム ( $V_2O_5$ ) のような酸化性の強い分子の薄膜 (以下、キャリア発生層) を pentacene などの OFET 活性層に積層すると、従来よりも高い移動度が得られるとともに、活性層に P 形半導体を用いた場合でも N チャネル駆動のような反転動作するユニークな OFET (以下、キャリア発生型 OFET) を提案してきた。これは、活性層とキャリア発生層界面に形成された電荷移動 (Charge Transfer: CT) 錯体がゲート電圧により分離され、活性層におけるチャネル形成に寄与したためであることが申請者によって明らかにされている。

一方で、キャリア発生型 OFET はゲート電界を印加しない場合 (OFF 状態) でも大きな電流 (以下、OFF 電流) が流れてしまうことが課題となっている。申請者の研究によれば、この原因は OFF 状態であってもキャリア発生層の酸化作用により活性層内に微小の電導経路 (チャネル) が形成されたためと考えられた。つまり、①電導チャネルの形成、および②キャリア発生層界面での CT 錯体の形成 (キャリア発生) という二つの機能をひとつの活性層が有していることが原因と言える。したがって、この二つの機能を分離できれば高移動度かつ OFF 電流の小さい疑似 N チャネル形 OFET を実現可能と予想された。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では活性層とキャリア発生層間にエネルギー準位差を利用したキャリアブロック層を挿入した新規 OFET を作製し、トレードオフの関係にある ON 電流と OFF 電流をそれぞれ独立に制御可能であることを示す。さらに、OFF 電流を低減させ、ON/OFF 特性に優れた OFET の開発につなげる。そのために、

(1) イオン化ポテンシャルが大きい有機材料との界面でも効果的にキャリア発生可能な強酸化性材料を開発する。

(2) 異なるイオン化ポテンシャルを持つ複数の有機材料をブロック層に用い、電導特性との関係を明らかにする。

(3) ON/OFF 特性を改善するために、キャリア発生層を非連続的構造にし、OFF 電流を低減させる。

この3つを本研究の大きな目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 強酸化性薄膜層の開発

酸化性の高い材料として、酸化銀 ( $AgOx$ ) が知られている。本研究でも  $AgOx$  をキャリア発生層として使用したかったが、 $AgOx$  は  $100^\circ C$  付近で分解するため真空蒸着といった簡単な手法では成膜が困難とされてきた。そこで、本研究では銀 ( $Ag$ ) 薄膜を蒸着後に酸化処理することで、簡便に  $AgOx$  薄膜を作製する。また、 $AgOx$  薄膜層に有機薄膜を積層した素子を作製し、 $AgOx$  薄膜がキャリア発生層として機能することを明らかにする。

### (2) ブロック層挿入と電導特性

Glass 基板上に真空蒸着法で材料を連続して蒸着し、Glass/ $AgOx(1nm)$ /ホールブロック層 ( $5nm$ )/pentacene ( $64nm$ )/Au ( $30nm$ ) の素子を作製する。ここで、ホールブロック層に pentacene (イオン化ポテンシャル (IP):  $4.9eV$ ), DPA (IP:  $5.8eV$ ), CBP (IP:  $6.3eV$ ), BCP (IP:  $6.7eV$ ) を用いた素子をそれぞれ作製し、電導特性がどのように変化するかを明らかにする。

### (3) キャリア発生層の構造 (形状) とトランジスタの電導特性

本研究では、まずリファレンス素子として、P 型有機材料である pentacene を成膜した素子 A: n-Si/ $SiO_2$  ( $100\text{ nm}$ )/pentacene ( $70\text{ nm}$ )/Au ( $35\text{ nm}$ ) を作製する。次に、キャリア発生型 OFET の  $V_{DS}$ - $I_D$  特性を調べるために、酸化性無機材料である  $MoO_3$  を積層した素子 B: n-Si/ $SiO_2$  ( $100\text{ nm}$ )/pentacene ( $70\text{ nm}$ )/ $MoO_3$  ( $1\text{ nm}$ )/Au ( $35\text{ nm}$ ) を作製する。さらに、非連続的にしたキャリア発生型 OFET の  $V_{DS}$ - $I_D$  特性を調べるために、Au 電極を積層する前に、 $MoO_3$  薄膜を電流の流れる向きに対して垂直にパターニングした素子 (C-1) を作製する。最後にパターニング方向に対する OFF 電流値の変化を調べるために、 $MoO_3$  薄膜のパターニング角度を、電流の流れる向きに変化させた素子 (C-2) を作製した。 $MoO_3$  薄膜のパターニングは、バフ布を巻き付けたローラーを一定の速度で回転させ、それを可動式ステージ上で  $MoO_3$  薄膜を成膜した基板にこすりつけることで行った。

## 4. 研究成果

### (1) 強酸化性薄膜層の開発

#### ① $AgOx$ 薄膜の物性評価

本研究では、 $AgOx$  薄膜の X 線 ( $MgK\alpha$  線) 励起による XPS 分析を行った。その結果、UV/ $O_3$  処理時間を  $1\text{ min}$  とした素子の光電子ピーク ( $Ag3d_{5/2}$ ) は  $0\text{ min}$  の素子と比べ低エネルギー側にシフトし、UV/ $O_3$  処理時間を  $60\text{ min}$  とした素子は  $0\text{ min}$  の素子とほぼ同じエネルギーレベルにピークが表れた。一方、オージェ電子スペクトルのオージェピーク ( $M_{45}N_{45}$ ) は、 $0\text{ min}$  の素子と比べ  $1\text{ min}$ ,  $60\text{ min}$  とともに低エネルギー側にシフトした。この結果から、UV/ $O_3$  処理を行うことで Ag 表面は化学変化しており、さらに光電子スペ

クトルの結果から UV/O<sub>3</sub> 処理の時間を長くすることによって、Ag 表面の結合状態が変化していることがわかる。そこで、光電子ピーク及びオージェピークからオージェパラメータを求めた。結果を表 1 にまとめる。Ag, AgO, Ag<sub>2</sub>O の文献値(Ag: 726.0 ± 0.3 eV, AgO: 724.0 ± 0.1 eV, Ag<sub>2</sub>O: 724.5 ± 0.1 eV) とそれぞれ比較したところ、UV/O<sub>3</sub> 処理時間を 1 min とした素子は AgO と、60 min とした素子は Ag<sub>2</sub>O と同様の傾向を示した。つまり、Ag 薄膜に UV/O<sub>3</sub> 処理を行うと Ag は酸化され AgO に化学変化し、UV/O<sub>3</sub> 処理時間を増やすことで、大気より安定な Ag<sub>2</sub>O に化学変化すると推察された。

表 1 XPS 測定結果

酸化処理時間 (min)	BE (eV)	KE (eV)	オージェパラメータ (eV)
	Ag 3d <sub>5/2</sub>	M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	Ag 3d <sub>5/2</sub> - M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>
0	368.38	357.350	725.730
1	367.78	356.200	723.980
60	368.35	355.800	724.150

②縦型デバイスにおける AgOx 薄膜の評価

図 1 に ITO (145 nm)/Ag, AgOx, MoO<sub>3</sub> (1 nm), or none/ $\alpha$ -NPD (40 nm)/Au (3 nm)/Al (100 nm) の J-V 特性を示す。ホール注入層を持たない素子は、緩やかな立ち上がりを示し、4V 印加時の電流密度は約 1mA/cm<sup>2</sup> だった。また、Ag 薄膜を挿入した素子の 4V 印加時の電流密度は約 0.014mA/cm<sup>2</sup> と、ホール注入層を持たない素子と比べ高電圧化した。これに対して、AgOx 薄膜(60min)を挿入した素子は電流密度が電圧の 2 乗に比例する空間電荷制限電流(Space Charge Limited Current, SCLC)に近い特性を示し、4V 印加時の電流密度は 14000mA/cm<sup>2</sup> と、大幅に低電圧化した。また、MoO<sub>3</sub> を用いた素子と比較してみると、4V 印加時の電流密度 320mA/cm<sup>2</sup> と、AgOx 薄膜を挿入した素子の方が低電圧化した。Ag 薄膜を挿入したことで高電圧化した理由については、Ag の仕事関数が 4.3eV であり、ITO の仕事関数 4.9eV よりも小さいためホールの注入障壁が大きくなりホールの

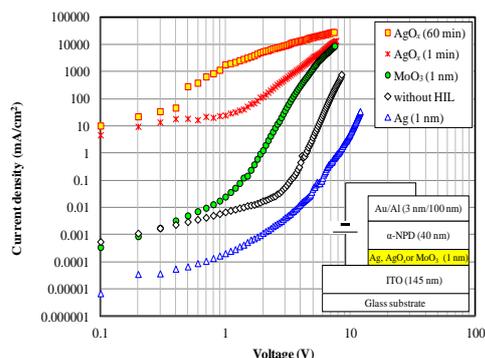


図 1 縦型デバイスの J-V 特性

注入性が悪くなったと推察された。これに対し、AgOx 薄膜を挿入した素子では、AgOx の持つ酸化性により  $\alpha$ -NPD 界面が酸化されることで、 $\alpha$ -NPD 界面の電子が AgOx へ移動し、その電子移動によって  $\alpha$ -NPD 界面に生成されたホールが ITO からのホール注入に加えホール電導に寄与したため低電圧化したと推察された。また、MoO<sub>3</sub> より AgOx の方が低電圧化したのは AgOx の方が MoO<sub>3</sub> よりも酸化性が強く、より多くのホールが  $\alpha$ -NPD 内に生成されたためと推察された。

(2) ブロック層挿入と電導特性

図 2 に作製した素子の I-V 特性を示す。pentacene をホールブロック層に用いた場合、50V 印加時の電流は 585 $\mu$ A となり、pentacene 単層素子の 4.48 $\mu$ A と比べて約 131 倍となった。これは、AgOx/pentacene 界面に電荷移動錯体が形成され、これがチャネルとして機能したためと推察される。

図 3 にホールブロック層に用いた材料の IP と 50V 印加時の電流の関係を示す。ホールブロック層に用いた材料の IP が大きくなると電流が小さくなった。これはホールブロック層に用いた材料と pentacene の IP の差(電位障壁)が大きくなり、チャネルに到達できるホールが少なくなったためと推察される。したがって、有機活性層と電荷発生層界面にホールブロック層を挿入することで、界面を電導する電流を小さくでき、トランジスタの OFF 電流を低減できると考えられた。

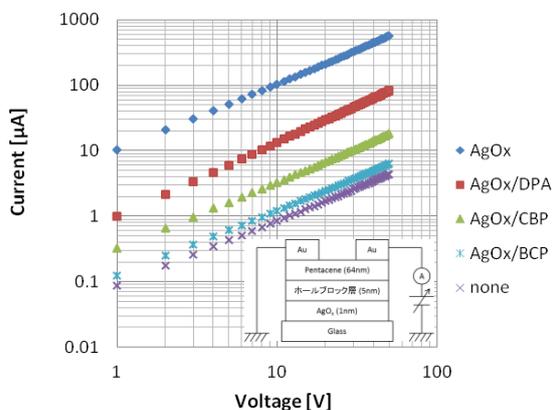


図 2 ブロック層を挿入した横型素子の I-V 特性

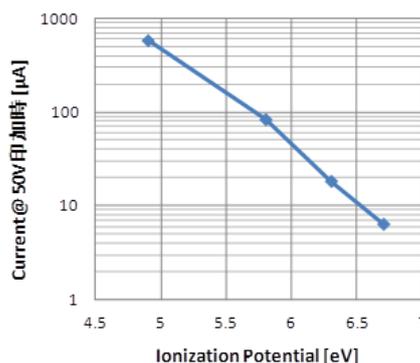


図 3 ブロック層の IP と電導電流の関係

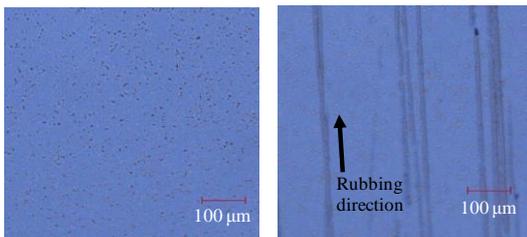
(3) キャリア発生層の構造(形状)とトランジスタの電導特性

図4に、パターニング処理を行う前後のMoO<sub>3</sub>薄膜表面の観察画像を示す。処理後の素子では、パターン処理方向に細かな溝が形成されていることが分かる。したがって、本研究の処理により、電荷発生層は複数の溝を持つ非連続膜構造であることが確認された。

素子A, B, C-1, C-2それぞれのON電流値, OFF電流値を図5, 図6に示す。素子AのON電流値は-1.12 mAであったのに対して、素子BのON電流値は-2.18 mAであり、素子Aの約1.9倍となった、これはpentacene/MoO<sub>3</sub>界面に形成されたCT錯体がゲート電圧により分離され、チャネル形成に寄与したためと考えられる。また素子AのOFF電流値は-0.021 μAであった。これに対して、素子BのOFF電流値は-28.3 μAであり、素子BのOFF電流値の約1337倍となった。これは、pentacene/MoO<sub>3</sub>界面に形成されたCT錯体がOFF電流の電導路となったためと考えられる。

MoO<sub>3</sub>薄膜のパターニング角度によるON電流値の変化を見てみると、素子Bは-2.18 mAであったのに対して、素子C-1と素子C-2はそれぞれ-1.65 mA, -1.97 mAであり、どちらも素子Bより小さい値を示した。これは、パターニングにより、pentacene/MoO<sub>3</sub>界面に形成されたCT錯体が減少し、チャネル形成に寄与する電荷が減少したためと考えられる。一方で、MoO<sub>3</sub>薄膜のパターニング角度によるOFF電流値の変化は、素子Bが-28.3 μAであったのに対して素子C-1は-5.10 μAであり、MoO<sub>3</sub>薄膜のパターニングにより約5分の1まで小さくできることが分かった。これは、MoO<sub>3</sub>薄膜をOFF電流の流れる方向に対して垂直にパターニングしたことにより、CT錯体の形成される領域がOFF電流の流れる向きに対して非連続的となったためと考えられる。しかし、OFF電流の流れる向きと同じ方向にパターニングした素子C-2のOFF電流値は、素子Bとほぼ同じ値を示した。これは、OFF電流の流れる方向に沿ってパターニングしたため、素子Bと同様にCT錯体が電導路として働いたと考えられた。

表2に各素子の特性を示す。MoO<sub>3</sub>薄膜を積層したことで小さくなったON/OFF比が、MoO<sub>3</sub>薄膜をパターニングすることによって



(a) 処理前 (b) 処理後

図4 パターニング処理前後のMoO<sub>3</sub>表面観察像

改善していることがわかる。したがって、電荷発生層を非連続的構造とすることで、トランジスタのOFF電流を小さくすることができることが分かった。

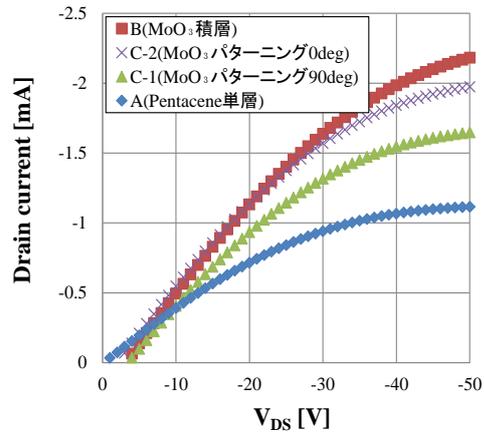


図5 各素子のON電流値

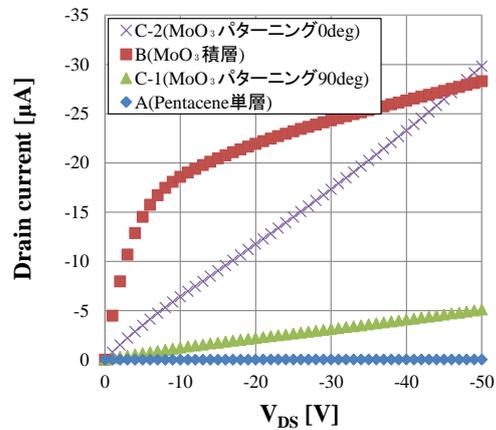


図6 各素子のOFF電流値

表2 各素子の特性比較

	素子 A	素子 B	素子 C-1	素子 C-2
ON/OFF 比	52694	77	323	66
移動度 $\mu$ [cm <sup>2</sup> /(Vs)]	0.40	0.45	0.46	0.51
V <sub>TH</sub> [V]	-7.02	6.51	-1.62	0.42

#### (4) 今後の展望

本申請課題では、擬似Nチャネル形OFETを用いたC-MOSインバータの実現までには至っていない。しかしながら、本申請課題では、AgO<sub>x</sub>が酸化性の強い電荷発生層に適しており、適切なブロッキング層を有機活性層/電荷発生層界面に挿入することで、電荷発生型OFETのOFF電流を低減可能であることが実験的に見出された。さらに、電荷発生層を非連続的構造とすることでOFF電流を

低減でき、電荷発生型 OFET の課題であった ON/OFF 特性を向上できることが確認された。今後は、本申請課題により得られた成果に基づいて疑似 N チャンネル駆動 OFET、および新規有機 C-MOS インバータの作製・構造最適化を行う。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① M. Minagawa, H. Tamura, R. Sakikawa, I. Ikarashi, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko: "Improvement of on/off ratio in organic field-effect transistor having thin molybdenum trioxide layer", *IEICE TRANSACTIONS on Electronics*, Vol.E98 No.2, pp.98-103 (2015). (査読有)

② M. Minagawa, K. Mitsumoto, H. Matsumoto, "Reducing the Driving Voltage of Organic Light-Emitting Diodes by Inserting a Transparent Ultrathin Layer of Oxidized Silver as a Hole-Injecting Layer", *Org. Electron.* Vol. 15, p.p.2346-2354 (2014). (査読有)  
DOI:10.1016/j.orgel. 2014.06.037.

[学会発表] (計 16 件)

① 田村英継, 皆川正寛, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, 「斜方蒸着を用いた電荷発生型有機電界効果トランジスタのオンオフ比改善」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, No. 13a-D3-2, 2015.03.13. 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

② Hidetsugu Tamura, Masahiro Minagawa, Ryo Sakikawa, Itsuki Ikarashi, Kazunari Shinbo, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko, "Improvement of on/off ratio in organic field-effect transistor having thin molybdenum trioxide layer", *The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2014)*, No. P-37, 2014.05.15. 東京農工大学 140 年記念会館 (東京都小金井市)

③ 長谷川希望, 皆川正寛, 「D/E インバータ開発に向けたデプレッション型 OFET の開発」, 電子情報通信学会総合大会 情報・システムソサエティ特別企画 No.ISS-P-146, 2014.03.18. 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市)

④ 田村英継, 先川 諒, 五十嵐維月, 皆川正寛, 「ラビング処理による電荷発生型 OFET のオンオフ特性の改善」, 電子情報通信学会総合大会 情報・システムソサエティ特別企画 No.ISS-P-145, 2014.03.18. 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市)

⑤ 薄葉 俊, 皆川正寛, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, 「Pentacene/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 共蒸着層を有する電荷発生型 OFET の作製と評価」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, No. 20a-E3-8, 2014.03.20. 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市)

⑥ 先川 諒, 梅田幹雄, 皆川正寛, 「スクラッチング法による電荷発生型 OFET の ON/OFF 特性の改善」, 第 23 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会 No. I-04, 2013.11.09. 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市)

⑦ 田村英継, 梅田幹雄, 皆川正寛, 「電荷発生領域分離によるオン/オフ比改善の検討」, 電子情報通信学会信越支部大会, 8D-2, 2013.10.05. 長岡技術科学大学 (新潟県長岡市)

[図書] (計 1 件)

① 薄葉 俊, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子 双男, 皆川 正寛, (社) 電子情報通信学会, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.112, No.469, (2013), p.9-12.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし