

溶液プロセスを用いた有機トランジスタの高性能化と不揮発性有機メモリの開発

Performance Improvement of Organic Transistors and Development of Nonvolatile Organic Memories using Solution Processes



永瀬 隆 (Takashi NAGASE, Dr. Eng.)

大阪府立大学 工学研究科 電子物理工学分野 准教授
(Associate Professor, Department of Physics and Electronics,
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)
応用物理学会 日本化学会

受賞: 薄膜材料デバイス研究会 第16回研究集会 ベストペーパーアワード (2019年) The 24th International Display Workshops Best Paper Award (2017年) 第292回電気材料技術懇談会 優秀論文賞 (2015年) 他

著書 (分担執筆): Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials 2nd Edition (2017年) Handbook of Manufacturing Engineering and Technology, Springer (2015年) 有機デバイスのための塗布技術, シーエムシー出版 (2012年) 他

研究専門分野: 半導体工学 有機エレクトロニクス

あらまし

トップゲート/ボトムコンタクト構造を有する有機電界効果トランジスタ (TG/BC 有機 FET) は電極/有機半導体界面のキャリア注入障壁の低減やチャネル長の縮小化が可能であり、有機集積回路での活用が期待できる。本研究では、溶液プロセスを用いた TG/BC 有機 FET の高性能化及び不揮発性有機 FET メモリの開発を目的とした。可溶性低分子半導体の塗布成膜に対する有機溶媒及びアルキル側鎖の効果を利用することで、スピコート法を用いた有機 FET で $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ までの高移動度化や動作安定性の改善が可能となることが分かった。高分子絶縁体と可溶性低分子半導体の混合膜で自発的に生じる垂直相分離現象を利用し、溶液プロセスで作製できる不揮発性有機 FET メモリを開発した。光照射下で動作させることで多ビット記録やイメージセンサ応用に適したメモリ特性が得られることが分かった。

1. はじめに

塗布、印刷技術を用いた次世代のフレキシブルデバイスの実現に向けて、溶液プロセスを用いて作製できる有機電界効果トランジスタ (以降、塗布型有機 FET と呼ぶ) に大きな期待が寄せられている[1]。有機 FET は 150°C 以下の低いプロセス温度を有することでプラスチックフィルム上に直接作製でき、塗布法や各種の印刷技術を用いることで低コスト大量生産が可能となる。これらの特長は、将来の IoT 社会の実現に必要なウェアラブル端末デバイスの表示素子や大面積センサのバックプレーン回路及び商品管理用の低コスト無線情報タグの論理回路の作製に活用できる。

有機 FET では、半導体層にペンタセン等の真空蒸着膜を用いることで水素化アモルファスシリコン薄膜トランジスタ (a-Si:H TFT) と同等かそれ以上の電界効果移動度 ($1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度) を達成できることが知られている。一方、スピコート法を用いて成膜できる高分子半導体 (poly(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) 等) を用いた塗布型有機 FET は 1 桁以上低い移動度を示し、その実用化には課題があった。近年、塗布型有機 FET の移動度は飛躍的に向上し、2,7-ジアルキル [1] ベンゾチエノ [3,2-b][1] ベンゾチオフェン (C_n-BTBT) [2] や 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン (TIPS-ペンタセン) 等の優れた結晶性を示す可溶性低分子半導体の開発により、アモルファス In-Ga-Zn-O TFT に匹敵する移動度 ($10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上) が単結晶有機薄膜を用いた有機 FET で達成されている[3-5]。

有機 FET の回路応用に向けては、動作速度の向上に際して有機 FET の短チャネル化が求められるが、有機材料はプロセス耐性が低いため、これらに配慮した素子作製が不可欠となる。有機集積回路の作製には、通常、有機半導体の成膜前にゲート電極及びソース/ドレイン電極 (S/D 電極) を形成できるボトムゲート/ボトムコンタクト (BG/BC) 型の素子構造が用いられる。しかしながら、BG/BC 構造の有機 FET では、S/D 電極/有機半導体界面の垂直方向にゲート電界が印加されないことで、注入障壁の影響が顕在化し、実質的な性能改善が難しいという問題がある。トップゲート/ボトムコンタクト (TG/BC) 構造を有する有機

溶液プロセスを用いた有機トランジスタの高性能化と不揮発性有機メモリの開発

Performance Improvement of Organic Transistors and Development of Nonvolatile Organic Memories using Solution Processes

FET は、BG/BC 構造の素子と同様に基板上に予め微細な S/D 電極を形成でき、またゲート電界によって注入障壁の低減が可能であることから、有機集積回路での活用が期待できる。一方、TG/BC 有機 FET ではキャリアの輸送領域が有機半導体膜の表面近傍に存在することで、BG/BC 構造の有機 FET に比べて、表面処理した基板を介した分子配向の改善効果が得られにくく、また回路作製が煩雑になるため、実用的とは考えられていなかった。著者らは、特に可溶性有機半導体を用いた TG/BC 有機 FET では、基板に表面処理を施すことなく電界効果移動度や動作安定性の向上が可能となることを見出し、これらが溶液プロセスで作製した可溶性有機半導体の薄膜表面に自発的に形成されるエッジオン配向した高秩序層 (図 1) に由来することを報告してきた[6-9]。

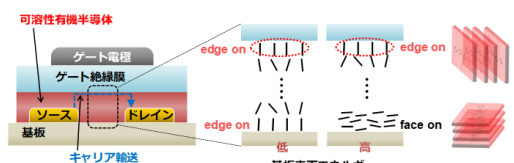


図 1 トップゲート/ボトムコンタクト (TG/BC) 構造を有する塗布型有機 FET の素子構造と塗布形成した有機半導体薄膜における分子配向の模式図。

本研究では、溶液プロセスを用いた TG/BC 有機 FET の更なる高性能化を目的とし、 C_n -BTBT の薄膜構造及び素子特性に対する成膜溶媒及びアルキル側鎖の効果を調べた。また、溶液プロセスによって作製できる TG/BC 不揮発性有機 FET メモリを開発し、光機能性を用いた多ビット記録メモリやイメージセンサへの応用可能性を検証した。

2. トップゲート塗布型有機 FET の高性能化

本研究で作製した TG/BC 有機 FET の素子構造を図 2(a)に示す。

有機バッファ層 (架橋ポリビニルフェノール (PVP)) 及び正孔注入層 (ペンタフルオロベンゼンチオール (PFBT)) を含む全ての有機膜の作製にはスピコート法を用いた。架橋 PVP 膜上にジオクチルまたはジドデシル側鎖を有する C_n -BTBT を沸点の異なる有機溶媒を用いて成膜し、原子間力顕微鏡 (AFM) 及び偏光顕微鏡観察、X 線測定から薄膜構造を評価し、FET

特性との相関を調べた[10,11]。

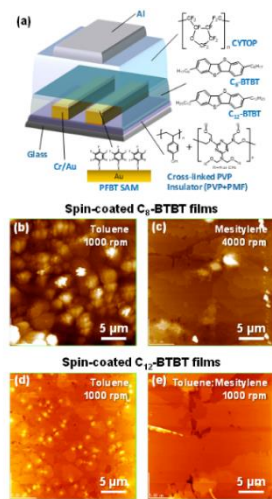


図 2 (a)TG/BC 塗布型 C_n -BTBT FET の素子構造。(b)トルエン、(c)メチレンを用いてスピコートした C_8 -BTBT 薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像。(d)トルエン、(e)トルエン:メシチレン混合溶媒 (重量比 8:2) を用いて成膜した C_{12} -BTBT 薄膜の AFM 像。

C_8 -BTBT はスピコート法によっても高い結晶性を有する薄膜の作製が可能であるが、クロロホルムやトルエン等の沸点の低い有機溶媒を用いた際には図 2(b)に示す様な BTBT 分子の凝集体が形成され、電界効果移動度は $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 未満に留まる[10,12]。一方、メシチレン等の沸点の高い溶媒を用いた際には BTBT 凝集体の形成が大幅に抑制され (図 2(c))、更に塗布速度を増加させることで、平均移動度を $5.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで改善できることが分かった。成膜中の溶媒の揮発速度の僅かな違いによって、BTBT 分子の 2 次元的な結晶成長が促進され、3 次元的な凝集体の形成が抑制されることが明らかとなった。図 2(d)はトルエン溶媒を用いて成膜した C_{12} -BTBT 膜の AFM 像であり、図 2(b)に示した C_8 -BTBT 膜と比べて凝集体の数や大きさが大幅に減少していることが分かる。この結果は C_n -BTBT の自己組織化による結晶成長には BTBT 骨格の π 電子相互作用だけでなく、アルキル側鎖同士の相互作用が関与している事を強く示唆しており、真空蒸着した C_n -BTBT FET で報告されている結果[13]と一致している。特筆すべき点は、真空蒸着プロセスよりも溶液プロセスを用いて成膜した場合の方がアルキル側鎖長の効果が顕著に現れ、より高い移動度を示していることである。有機 FET の作製に溶液プロセスを用いる利点は溶媒揮発中に自己組織化を促進できる事にもあり、成膜条件を最適化することでより高い移動

溶液プロセスを用いた有機トランジスタの高性能化と不揮発性有機メモリの開発

Performance Improvement of Organic Transistors and Development of Nonvolatile Organic Memories using Solution Processes

度の達成が可能となる。図 2(e)はトルエンに高沸点のメシチレンを混合した 2 成分溶媒 (重量比 8:2) を用いてスピコートした C₁₂-BTBT 膜の AFM 像であり、高度に配向した C₁₂-BTBT に由来する分子テラス構造が簡易的な塗布成膜から作製できることが分かった。

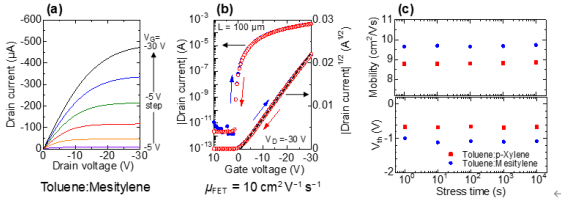


図 3 トルエン：メシチレン混合溶媒を用いて作製した TG/BC 塗布型 C₁₂-BTBT FET の (a) 出力特性及び (b) 伝達特性。 (c) ゲート電圧 (-30 V) 印加時間に対する移動度と閾値電圧 (V_{th}) の変化。

図 3(a), (b) に混合溶媒を用いて成膜した C₁₂-BTBT 膜を有する TG/BC 有機 FET の典型的な出力特性、伝達特性を示す。スピコート法を用いて作製した C₁₂-BTBT FET は極めて良好な FET 動作を示し、高い平均移動度 7.8 cm²V⁻¹s⁻¹ (最大 10.6 cm²V⁻¹s⁻¹)、低い閾値電圧 (-1 V 未満) を得ることが可能となった。また、図 3(c) に示す様にバイアスストレスとしてゲート電圧 -30 V を 1 万秒印加した際の閾値電圧シフト量は 0.5 V 未満となり、a-Si:H TFT と同等かそれ以上の高い動作安定性が得られることが分かった。

3. 溶液プロセスによって作製可能な不揮発性有機 FET メモリの開発

有機 FET を用いた有機電子回路の応用展開を図る上で、書き換え可能な不揮発性有機メモリの開発が求められている。フローティングゲート構造を有する有機 FET メモリ (FG 有機 FET メモリ) は簡易的な素子構成から、大きな閾値電圧シフトや長い保持時間の確保が可能であることから [14,15]、近年、研究開発が活発化している。有機 FET に一般的なボトムゲート/トップコンタクト (BG/TC) 構造を用いて FG 有機 FET メモリを作製する際には真空蒸着の併用が不可欠となり、溶液プロセスへの移行には課題があった。著者らは、TG/BC 構造の有機 FET の溶液プロセスに対する優位性と高分子絶縁体・可溶性低分子半導体の混合膜で自発的に生じる垂直相分離現象を利用することで、FG 有機 FET メモリの全ての有機膜を塗布プロ

セスで作製することに成功した [16,17]。

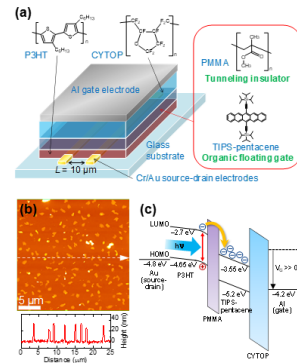


図 4 (a) 有機フローティングゲート構造を有する TG/BC 塗布型有機 FET メモリの素子構造。 (b) スピコート法を用いて作製した PMMA:TIPS-ペンタセン混合膜 (重量比 8:2) の AFM 像と高さプロファイル。 (c) 書き込み時のエネルギーバンドダイアグラム。

図 4(a) に作製した FG 有機 FET メモリの素子構造を示す。PMMA:TIPS-ペンタセン混合膜及びゲート絶縁膜 (CYTOP) にはそれぞれ酢酸ブチル及びフッ素系溶媒を用いることで、有機半導体膜 (P3HT) を溶解することなく塗布プロセスにより積層できる。図 4(b) は半導体膜上に PMMA:TIPS-ペンタセン (重量比 8:2) 混合膜をスピコート法により成膜し、熱処理を施した後の膜表面の AFM 像である。PMMA に比べて低い表面エネルギーと低い分子量を有する TIPS-ペンタセンは混合膜上部に偏析し、自己凝集することで有機半導体から成る FG 電極が自発的に形成される。図 4(c) は作製した FG 有機 FET メモリに正ゲート電圧を印加した際の書き込み時のエネルギーバンドダイアグラムである。TIPS-ペンタセンは P3HT に比べて深い LUMO 準位と HOMO 準位を有するため、電子を捕獲、蓄積する FG 電極として機能する。一方、P3HT から FG 電極に電子を供給するためには、Au/P3HT 界面の注入障壁を超えて電子を注入する必要がある。そのため、本素子は暗状態ではメモリ動作しないが、P3HT 半導体膜で電子・正孔対を光生成させることでメモリとして動作する。

図 5(a) に青色 LED 光照射下で正ゲート電圧 (+60 V) を印加し、書き込みを行った後に測定した伝達特性を示す。暗状態では伝達特性は変化しないが、光照射下では伝達特性は書き込み前から正電圧側に 30 V 程度シフトする。伝達特性の正シフトは半導体膜に過剰な正孔が誘起されていることを意味しており、FG 電極に電子

溶液プロセスを用いた有機トランジスタの高性能化と不揮発性有機メモリの開発

Performance Improvement of Organic Transistors and Development of Nonvolatile Organic Memories using Solution Processes

が蓄積されていることが分かる。正シフトした伝達特性は負ゲート電圧 (-60 V) を印加することで、負電圧側にシフトさせることができる。正、負ゲート電圧印加後にドレイン電圧を印加し、ゲート電圧 0 V のドレイン電流を測定することでメモリのオン、オフ状態を検出できる。

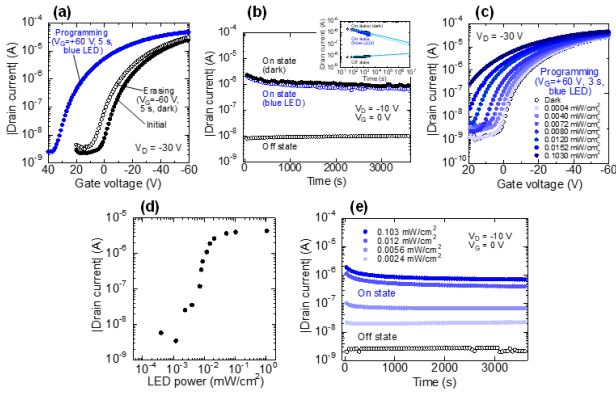


図5 (a) PMMA:TIPS-ベンタセン電荷蓄積層を有する P3HT FET メモリの書込/消去後の伝達特性及び (b) オン、オフ状態のドレイン電流の保持特性. (c) 光強度を変化させて書込を行った際の伝達特性及び (d) オン状態のドレイン電流の光強度依存性. (e) 異なる光強度で記録したオン状態の保持特性.

図 5(b) はオン、オフ状態のドレイン電流の時間減衰であり、両対数表示から 10^6 秒以上の保持時間が推定できる。有機 FG 層の作製条件を最適化することで、 10^9 秒 (32 年) を超える推定保持時間を得ることも可能である [18]。図 5(c), (d) は光強度を変化させて書込を行った際の伝達特性及びオン状態のドレイン電流であり、 $2.4 \mu\text{Wcm}^{-2}$ から 1.1mWcm^{-2} の光強度変化に対してドレイン電流を 3 桁程度変化させることが可能である。光強度またはゲート電圧を段階的に変化させることで、図 5(e) に示す様に多ビット情報の記録も可能であり、このような光機能性はイメージセンサの作製にも利用できる [19]。一般的な有機イメージセンサは、有機フォトダイオードあるいは有機光伝導体と有機 FET を積層することで構成されるが、開発した有機 FET メモリを用いることで簡易的な画素構成でメモリ機能を有する有機イメージセンサを溶液プロセスで実現できる可能性がある。

4. まとめと将来展望

可溶性低分子半導体 C_n -BTBT を用いた TG/BC 塗

布型有機 FET の半導体膜の構造や電気特性は、スピノコート法を用いた半導体層の成膜に用いる有機溶媒の沸点の増加によって大幅に変化することが分かった。特に高沸点溶媒を混合した 2 成分溶媒を用いてアルキル鎖長の長い C_{12} -BTBT を成膜することで、BTBT 分子の 2 次元的な結晶成長が促進され、スピノコート法を用いた成膜から $10 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える高い電界効果移動度や優れたバイアスストレスを有する有機 FET を作製することが分かった。このような高い動作性能や構造上の特長は集積回路を作製する際にも有用であり、短チャネル化に伴う実効移動度の低下をある程度抑制することも可能である [20]。一方、素子間の特性ばらつきや寄生容量の低減等、実用化には課題が残されており、材料開発を含めた更なる研究の進展が望まれる。有機フローティングゲートを用いた不揮発性有機 FET メモリの動作機構には未だ解明できていない部分もあるが、有機半導体の分子軌道が大きく関与し、暗状態で動作する有機 FET メモリを作製できることを明らかにしている [21]。書込電圧の低減や信頼性の確保等、未だ課題が多いが、実用化に向けた研究開発が今後進展してくるものと予期される。

謝辞

本研究の一部は、日本化薬 (池田征明氏、貞光雄一氏) 理研、東北大学 (瀧宮和男教授) との共同研究により行われた。関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **26**, 1319 (2014).
- [2] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732 (2007).
- [3] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, and T. Hasegawa, *Nature* **475**, 364 (2011).
- [4] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, *Adv. Mater.* **23**, 1626 (2011).

溶液プロセスを用いた有機トランジスタの高性能化と不揮発性有機メモリの開発

Performance Improvement of Organic Transistors and Development of Nonvolatile Organic Memories using Solution Processes

- [5] A. Yamamura, S. Watanabe, M. Uno, M. Mitani, C. Mitsui, J. Tsurumi, N. Isahaya, Y. Kanaoka, T. Okamoto, and J. Takeya, *Sci. Adv.* **4**, eaao5758 (2018).
- [6] T. Kushida, T. Nagase, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 063304 (2011).
- [7] K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Org. Electron.* **15**, 372 (2013).
- [8] K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, T. Kushida, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 011601 (2014).
- [9] K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Org. Electron.* **32**, 65 (2016).
- [10] S. Sanda, R. Nakamichi, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, Y. Sadamitsu, and H. Naito, *Org. Electron.* **69**, 181 (2019).
- [11] S. Sanda, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, Y. Sadamitsu, and H. Naito, *Org. Electron.* **58**, 306 (2018).
- [12] T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, *Appl. Phys. Express* **3**, 12160 (2010).
- [13] T. Izawa, E. Miyazaki, and K. Takimiya, *Adv. Mater.* **20**, 3388 (2008).
- [14] S. -J. Kim, Y. -S. Park, S.-H. Lyu, and J. -S. Lee, *Appl. Phys. Lett* **96**, 033302 (2010).
- [15] M. Kang, K.-J. Baeg, D. Khim, Y.-Y. Noh, and D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 3503 (2013).
- [16] F. Shiono, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Proc. Inter. Display Workshops* **23**, 1440 (2016).
- [17] F. Shiono, H. Abe, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Org. Electron.* **67**, 109 (2019).
- [18] 阿部駿人, 塩野郁弥, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 11-102 (2018).
- [19] 阿部駿人, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 11-576 (2019).
- [20] 饗庭智也, 永瀬 隆, 小林隆史, 貞光雄一, 内藤裕義, 日本画像学会誌 **57**, 537 (2018).
- [21] 東中屋美帆, 阿部駿人, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 10-100 (2019).

この研究は、平成 28 年度 S C A T 研究助成の対象として採用され、平成 29 ~ 30 年度に実施されたものです。