

高性能有機FETに向けた有機半導体の分子設計

(東京工業大学大学院総合理工学研究科) 山下 敬郎

有機電界効果トランジスタ（OFET）は軽量、フレキシブル、低コスト、大面積化が可、特性のチューニングが容易などの特長から、近年、注目を集めている。しかしながら、低いキャリア移動度、大気中での不安定性など改善すべき点が多々ある。有機FETは、ソース電極からドレイン電極へキャリア（電子または正孔）を移動させるための通路となる活性層（チャンネル層）が有機半導体で構成される（図1）。通常、OFETは薄膜で作製されるが、微結晶薄膜であり、物性は半導体分子の結晶構造と強い相関がある。トランジスタ性能の指標となるキャリア移動度は分子間の相互作用の強さに依存することから、高い移動度を実現するためには強い分子間相互作用を有する半導体分子を設計することが重要である。従来、ペンタセンやチオフェンオリゴマーがp型のFET特性を示す代表的な化合物であり、その誘導体が多数報告されている。これに対し、n型半導体の種類は限定されており、一般的にその性能はp型に比べて劣る。

この分野のブレークスルーには活性層に用いる高いキャリア移動度の有機半導体の開発が不可欠である。我々はテトラシアフルバレン（TTF）誘導体、ヘテロ環オリゴマーなどの特異なヘテロ環化合物を用いた革新的な分子により高いキャリア移動度の実現を目指した研究を行っている。本講演ではTTF誘導体とヘテロ環オリゴマーを用いたFETデバイスの開発研究において、分子構造とFET特性の関係を述べ、高性能有機FETのための分子設計の指針を示したい。

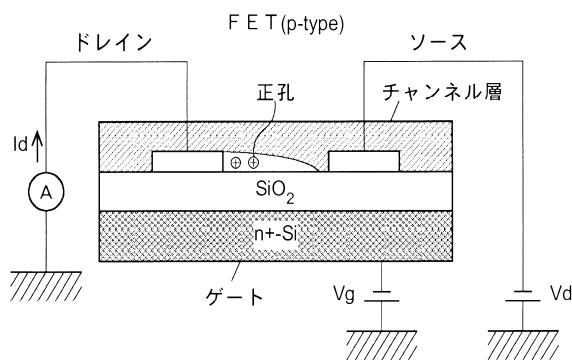


図1. 有機FETの構造

1) TTF誘導体

TTF誘導体は、有機伝導体のドナー成分として有名であるが、容易に自己集合する性質は、高特性を示すOFETにおける有機半導体としても期待出来る。我々は芳香環およびピラジン環等のヘテロ環を縮合したTTF誘導体が高いホール移動度のFETを与えることを報告している。ジナフトTTFの薄膜FETは、 $0.42\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を示した。¹⁾多環芳香族化合物は電子間反発のためにヘリングボーン型の結晶構造を取り易い。しかし、分子間の相互作用の点では、ヘリングボーン構造よりも π スタック構造が有利と考えられる。TTF誘導体においても、ジベンゾTTFならびにジナフトTTFは、ヘリングボーン構造を取る。これに対し、電子受容性のキノキサリン環を縮合したTTF誘導体**1a**は、 π スタック構造を取った。これは電子供与性のTTF骨格と電子受容性のキノキサリン環の間の分子間電荷移動相互作用のためと考えられる。**1a**は $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を示し、ジナフトTTFよりも電子ドナー性が減少するために酸素に対しての安定性

が増加した。¹⁾ハロゲンを置換した **1b, c** は、さらに電子ドナー性が低下し、これらの FET デバイスは n-型特性を示した。²⁾ 電子移動度は両者とも $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ と高い。これらは n-型特性を示す TTF 誘導体の最初の例である。**1b, c** の結晶構造は、図 2、3 に示したように共に π スタック構造を取っている。フッ素置換体 **1b** が重なりの良いスタック構造を取っている (図 2) のに対し、クロル置換体 **1c** では立体障害をさけるために、1/2 分子ずれて積層した構造となっている (図 3)。**1c** の構造は 2 次元的なカラム構造であることは注目される。また、**1b, c** 共にカラム間に $\text{S}\cdots\text{S}$ の短い接触が観察され、ヘテロ原子間の相互作用が期待される。一方、ヘテロ環を非対称に縮環した TTF 誘導体 **2a, b** は、**1a** と類似の LUMO 準位を持ち、p-型特性を示した (移動度 **1a**; $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$, **1b**; $0.64\text{cm}^2/\text{Vs}$)。この結果は FET の極性が有機半導体のフロンティア軌道エネルギーで決定されることを示しており、置換基で極性を制御できることを示している。また、ホール移動度の $0.64\text{cm}^2/\text{Vs}$ は、これまで TTF 誘導体の薄膜デバイスで報告された中で最高の移動度である。

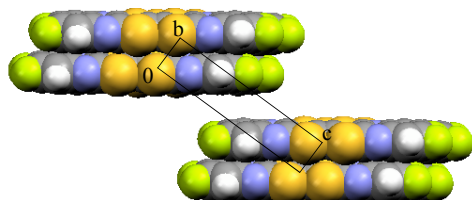
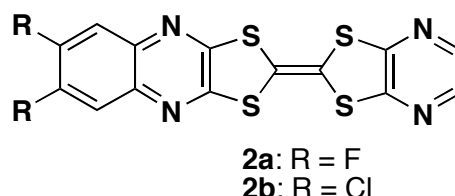
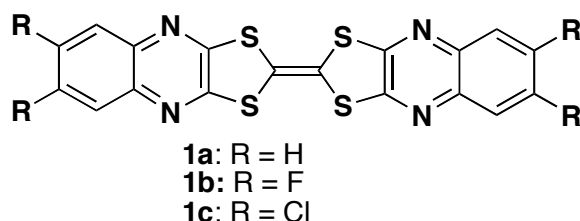


図 2. **1b** の結晶構造

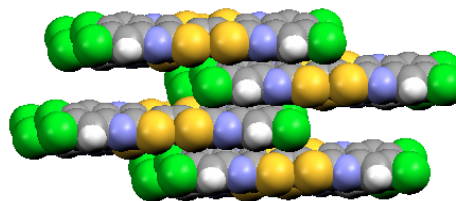


図 3. **1c** の結晶構造

2) ヘテロ環オリゴマー

アントラセン誘導体 **3a** は p-型 FET を与えたが、トリフルオロメチルフェニル置換体 **3b** からはアントラセン誘導体としては初めての n-型 FET ($3 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$, on/off 10^4) が得られた。³⁾ この結果は末端置換基で FET 特性を制御できることを示している。**3b** の電子移動度がそれ程高く無いことは、フェニル基間の立体障害で 2 面角が 32.2° と非平面構造をしているためと考えられる。そこで、平面構造が期待されるヘテロ環をトリフルオロメチルフェニル基で置換した **4** を合成した。**4** を用いた FET デバイスを作成したところ、移動度が $0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ (on/off 10^6) の n-型 FET を作成できた。⁴⁾ この移動度は n-型有機 FET の移動度としては今までに報告されている最も高いクラスに属する。トリフルオロメチルフェニル基は Pd 触媒を用いた Suzuki カップリング反応を使うことで容易に導入出来ることから、n-型半導体を開発するための重要なユニットであることが分かった。**4** の結晶構造は図 4 に示したように π スタック構造であり、カラム間に短い $\text{S}\cdots\text{S}$ 接

触が見られる。他のチアゾロチアゾール誘導体の結晶構造解析の結果と合わせて、この二環性ヘテロ環は π -スタック構造を与え易いことが示唆された。さらに、 π 電子系コアをビスチアゾールとした **5** は、完全な平面分子であり、図 5 に示した 2 次元カラム構造をしている。これを用いた F E T は OTS 処理した SiO_2 基板を用いることにより電子移動度として $1.83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い値を示した。表面を AFM で観察するとテラス状の層構造が観測され、この構造の生成が高い移動度を与えた理由と考えられる。⁵⁾

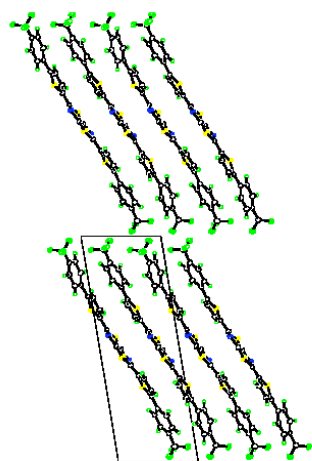
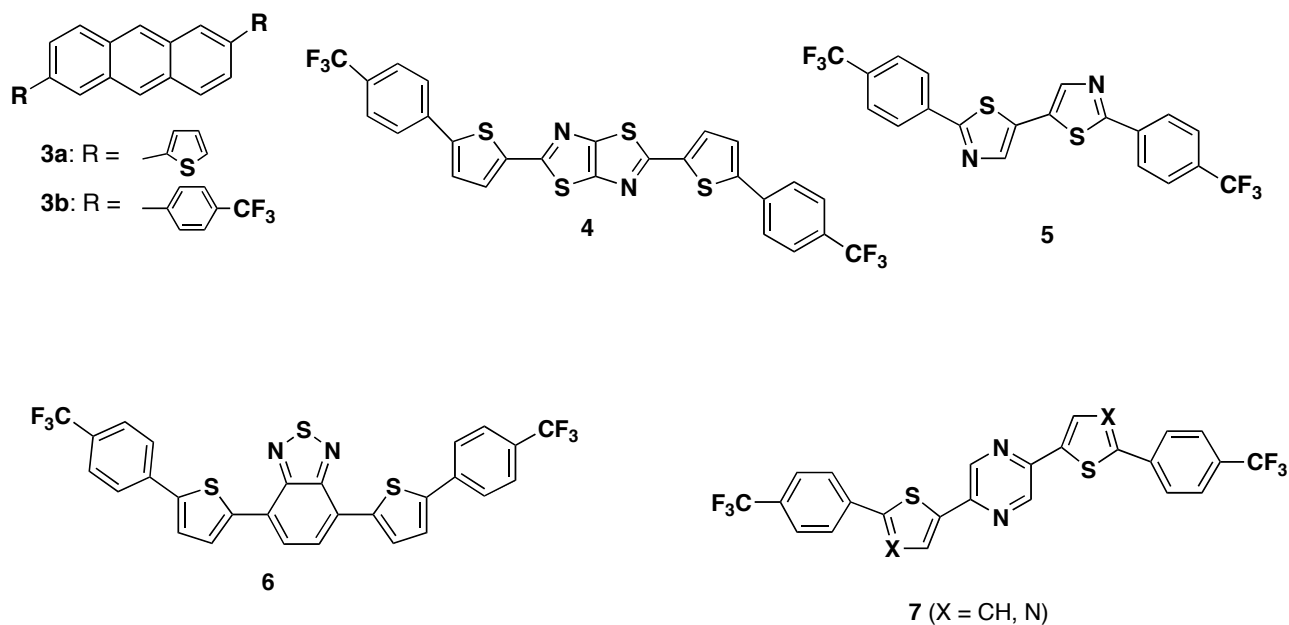


図 4. 4 の結晶構造

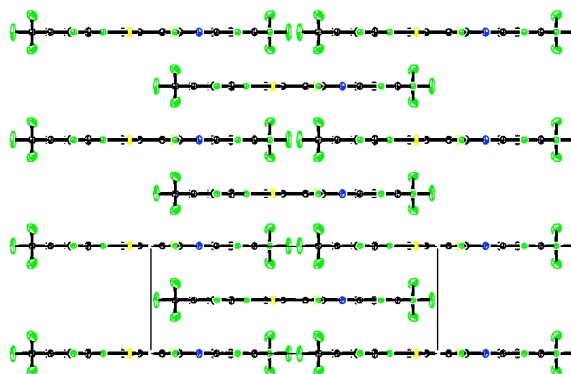


図 5. 5 の結晶構造

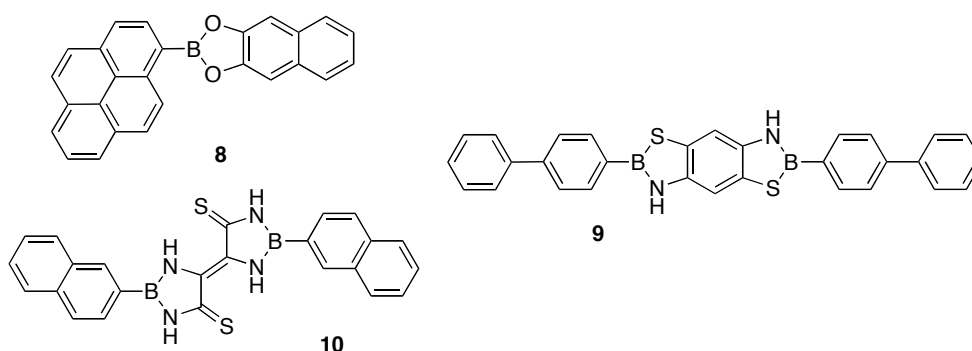
しかし、これらの F E T デバイスでは閾値が 55–78 V と高く、実用化のためには閾値の低下が必要であった。閾値の低下を目的にチアゾロチアゾール誘導体 **4** を半導体として用いたデバイスの構造を検討して、デバイス構造と F E T 特性の関係を調べた。⁶⁾ デバイス構造を変えることで閾値を 1/3 まで小さく出来たが、さらなる減少には新規の半導体を開発することが必要である。

この目的で電子親和性の大きい分子 **6** を新規に設計、合成した。ベンゾチアゾール環は

キノイド構造のために高い電子受容性を有する。期待した通り、**6** の F E T デバイスは 3 V (移動度 $0.19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の非常に小さい閾値を示した。⁷⁾ また、**6** のデバイスは発光性を示し、発光強度がゲート電圧に強く依存する発光 F E T デバイスを作製できた。従来、n-型の発光 F E T はほとんど知られていないが、小さな HOMO-LUMO ギャップのためにホール注入が出来て **6** が発光特性を示したと考えられる。さらに、**6** の S 原子を Se 原子に変えた分子を合成した。Se に変えることで、電子受容性が強まり、HOMO-LUMO ギャップが縮小することが判明した。特にチオフェン環をセレノフェン環に置換することで電子移動度が向上し、閾値の低下が観測された。これはセレノフェン環の導入で分子間の相互作用が増大したためと考えられる。

一方、新規な n-型半導体として、ピラジン環をコアとして有するヘテロ環化合物 **7** を設計した。ピラジン環は電子受容性の環であり、平面構造を与えることが期待される。実際に **7** は良好な性能の n-型の F E T デバイスを与え、その特性は電子受容性のチアゾール置換体 (X = N) の方がチオフェン置換体 (X = CH) より優れていた。⁸⁾

最近、新規な半導体としてボロンを含むヘテロ環を含む π 共役系を開発した。化合物 **8**、**9** の F E T デバイスは p-型特性を示したが、**8** はボロン酸エステルを F E T デバイスに応用した最初の例である。⁹⁾ さらにボロン酸エステルとジチオキサミドの反応で得られる **10** は p-型と n-型の両方を示す ambipolar F E T を与えた。



References

- 1) Naraso, J. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10142 (2005).
- 2) Naraso, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9598 (2006).
- 3) S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **17** (6) 1261 (2005).
- 4) S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (15) 5336 (2005).
- 5) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14996 (2005).
- 6) D. Kumaki, S. Ando, S. Shimono, Y. Yamashita, T. Umeda, and S. Tokito, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 053506 (2007).
- 7) T. Kono, D. Kumaki, J. Nishida, T. Sakanoue, M. Kakita, H. Tada, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **19**, 1218 (2007).
- 8) T. Kojima, J. Nishida, S. Tokito, H. Tada, and Y. Yamashita, *Chem. Commun.*, 1430 (2007).
- 9) T. Kojima, J. Nishida, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, **37**, 1122 (2008).

有機 TFT の高性能化とフレキシブルディスプレイへの応用

時任 静士
Shizuo Tokito

NHK 放送技術研究所 材料・デバイス
〒157-8510 東京都世田谷区砧 1 - 10 - 11
NHK Science & Technical Research Laboratories,
1-10-11 Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo 157-8510
tokito.s-eu@nhk.or.jp

1. はじめに

有機半導体の薄膜を用いた有機薄膜トランジスタ (TFT: thin-film transistor)¹⁾の特長は、従来のシリコントランジスタに比べて、低温で大面積に作製できるため大幅に安くできる可能性がある。作製工程が簡単でかつ低温で作製できるため、作製に必要なエネルギーが小さく環境負荷が小さいとも言える。また、薄いプラスチックフィルム上に作製できるため、これまでにない柔軟で軽量の電子デバイスへの応用が期待されている。

本稿では、まず、低分子有機半導体としてペンタセン、高分子半導体としてポリチオフェン誘導体²⁾を用いた有機 TFT の高性能化について述べる。特に、ゲート絶縁膜の表面状態が半導体薄膜の結晶性、移動度、大気安定性にどう影響を与えるかについて述べる。最後に、フレキシブルディスプレイへの応用例を紹介する。

2. 有機 TFT の高性能化

2.1. 基板表面処理

有機半導体が接するゲート絶縁層表面の処理としては、UV 光・オゾン処理やプラズマ処理、自己組織化単分子膜 (SAM: Self-assembled monolayer) や非常に薄い絶縁性高分子膜の形成などの被覆処理がある。特に、SAM 形成は有機 TFT の高移動度化の方法として一般的に行われるようになっている。しかし、その条件等は研究者によってまちまちで、統一されていないのが現状である。代表的な SAM 材料としては、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) やオクタトリクロロシラン (OTS) などのシランカップリング剤がある。例えば、基板として SiO_2 (200nm) 付のシリコン基板 (高ドーパ) を用いた場合、OH 基で覆われた SiO_2 表面に OTS の塩素基が H_2O を介して反応し、同時に横方向で隣接 OTS 間での結合反応も進行することで単分子層を形成する。ここで重要なことは、水分量が制御された環境下で行うことである。Wang らによって、過剰な水分がある条件では均一な SAM は形成されず不均一な膜になっていることが AFM 観測から報告されている³⁾。表面にメチル基が表れる一様で均一な単分子構造 (ultra-smooth SAM) を形成するには水分の少ない環境が重要である。

筆者らの実験では、熱酸化膜 (SiO_2) が形成された高ドーパシリコン基板を注意深くピラニア洗浄した後、水分が 1ppm 程度に制御されたグローブボックス内で溶液に浸漬することで行っている⁴⁾。HMDS と

OTS、末端がフェニル基の β -フェネチルトリクロロシラン (β -PTS) での処理時間 (浸漬時間) と水に対する接触角の関係を詳細に調べた。未処理 SiO_2 表面は接触角が 0° 付近で水に対する濡れ性が非常に大きい。シランカップリング剤での処理とともに接触角が大きくなり、表面エネルギーが小さくなる方向へ変化する。この変化は表面に SAM が形成されていく様子を定性的に示しており、被覆率 100% の SAM 膜を形成するには数時間以上の処理時間が必要であることが分かった。最終的に到達する接触角は SAM の種類で若干異なり、HMDS では 90° 、OTS では 103° 、 β -PTS で 80° となった。具体的な表面エネルギーを Owens-Wendt 法によって求めると、OTS で 16 mN/m 、HMDS で 26 mN/m 、 β -PTS で 36 mN/m が得られた。SAM によって下地基板の表面エネルギーを制御できることが分かる。

2.2. 低分子型有機 TFT

ここでは、最も良く知られたペンタセンでのトランジスタ特性を例にとって、その高性能化の指針について述べる。まず、未処理基板と OTS 処理基板で作製したトップコンタクト型有機 TFT の特性の違いを示す。ペンタセン薄膜の厚みは 50nm で、電極には Au を用い、チャンネル長が $50\mu\text{m}$ 、チャンネル幅が $1000\mu\text{m}$

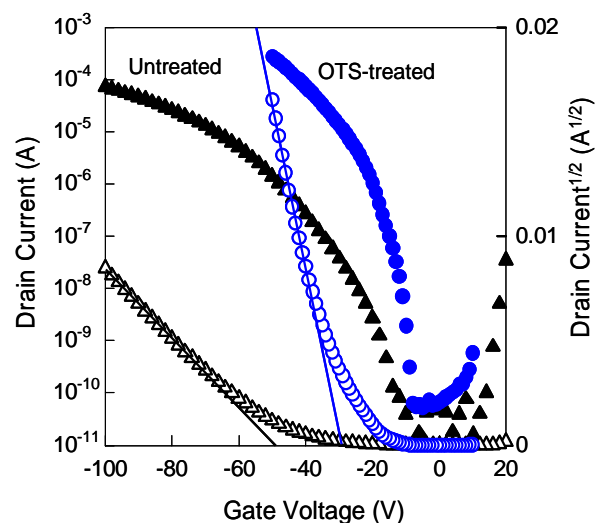


図1. ゲート絶縁膜表面を OTS 処理したペンタセン TFT の伝達特性

である。図 1 に示すように、OTS 処理によって明瞭なドレイン電流の増大が観測され、 $V_g = -40V$ で $10^{-4} A/cm^2$ を越える。飽和領域から求めた未処理基板での電界効果移動度が $0.21 cm^2/Vs$ であるのに対し、OTS 処理では $4.0 cm^2/Vs$ の高移動度が得られた。閾値は $-48V$ から $-30V$ まで低下した。電流 on/off 比も on 領域での電流増大で 10^6 に改善されている。実験室レベルでの単体デバイスではあるがゲート絶縁層表面の SAM 形成によって a-SiTFT 以上の性能が実現できることが分かる。また、他の SAM の場合でも類似の結果が得られる。HMDS と β -PTS 処理の場合の移動度はそれぞれ $1.8 cm^2/Vs$ と $1.6 cm^2/Vs$ 、閾値は約 $-20V$ であった。

ペンタセンのような多結晶性薄膜の電荷輸送は結晶粒界での移動度が律側となるため、一般には結晶粒サイズが大きいほど移動度は高くなると理解されている。実際に未処理基板と HMDS 処理基板でのペンタセン膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像 ($5 \times 5 \mu m$) を観察すると、未処理基板の場合、サイズが $1 \mu m$ 以下のデンドライト状の結晶粒であるのに対し、HMDS 処理の場合は $2 \mu m$ レベルの大きな結晶粒となっている。当然ながら、ソースからドレイン電極間 (チャネル) で粒界数が少ないほど移動度が高いとの解釈と矛盾しない。また、 β -PTS や OTS 処理の場合も大きい結晶粒の成長が AFM 観察から確認される。結晶粒内のペンタセンはほぼ直立し分子間がヘリーンボーン構造でスタックした配向をとっていることが X 線回折などから分かっている。このような直立した分子配向はペンタセンに限らず高い移動度を示す多くの有機半導体で観察される。

結晶粒サイズの違いは何によって引き起こされるのだろうか。結晶性薄膜の場合、初期層の成長様式がその上の膜成長を支配することは容易に想像つく。そのため初期層の成長様式と基板表面との相互作用を議論する必要がある。特に表面エネルギーは重要となる。表面エネルギーが小さいほど基板表面に飛来してきた有機分子は表面で表面運動 (マイグレーション) することになる。薄膜の成長様式は飛来してきた分子同士の相互作用、基板との相互作用、基板温度の影響を受ける。表面エネルギーが小さい場合、分子は表面運動が活発に起こり、より安定な構造をとるため、結晶粒の成長が促進されることができると考える。逆に、表面エネルギーが大きく、基板との相互作用が強いと、核密度が高まり、結晶粒が小さくなる。一般には、表面エネルギーが小さいほど、結晶粒が大きく成長し、高い移動度が実現できると考えるべきである。前述した、移動度の序列：

未処理 < β -PTS < HMDS < OTS の結果はこの解釈と矛盾しない。

トップコンタクト型とボトムコンタクト型 (図 2) では、トランジスタ特性が異なることが知られている。一般に、真空蒸着法によって半導体薄膜上に電極を形成するトップコンタクト型の方が接触抵抗が小さく特性は良好である。ボトムコンタクトでは、フォトリソプロセスで形成したソースとドレイン電極上に半導体薄膜を形成するため良好な接触を取ることが困難と推測される。Au を電極に用いる場合、Au と下地の密着性を高めるため Cr や Ti が薄く挿入

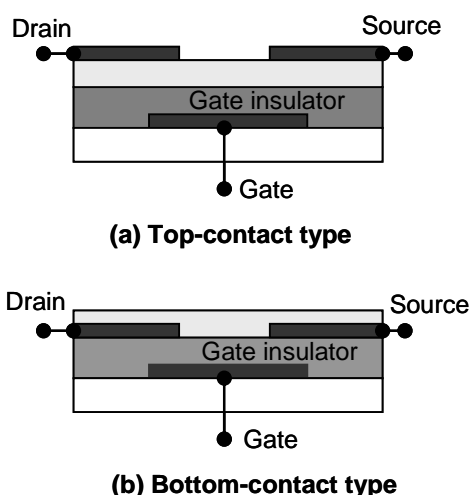


図 2. トップコンタクトとボトムコンタクト型有機 TFT の構造

される。Au 電極上は表面エネルギー非常に大きいため結晶粒の成長も小さい。以上、前述した注入障壁以外に、ゲートとソース電極端部分での半導体結晶粒との接触の度合いが接触抵抗を支配していると考えるのが妥当である。実際、ボトムコンタクト型でのペンタセン TFT の移動度は $0.15 cm^2/Vs$ とかなり低く、HMDS 処理により $0.25 cm^2/Vs$ まで向上するが、それでもトップコンタクト型の $1.8 cm^2/Vs$ には及ばない。ソース電極からの正孔注入は端面から起こるため密着層である Ti 膜厚が薄いほど Au から有機半導体層の高導電性領域への直接的な注入が起こりやすくなり接触抵抗が小さくなるとの報告がある⁵⁾。筆者らは、この問題に対して、電荷注入層を導入することを行った⁶⁾。仕事関数が大きくペンタセン膜への正孔注入が容易と予測される酸化モリブデン (MoO_x) をゲート絶縁層と Au 電極の間に薄く (約 $2 nm$) 挿入した。 MoO_x は SiO_2 との密着性にも優れているため、密着層としての働きもある。その結果、大幅な動作電圧の低減を確認し、閾値電圧が $-13V$ から $-0.2V$ まで低下した。Gated-TML 法で接触抵抗を測定したところ、 $13 M\Omega cm$ が $240 K\Omega cm$ ($@V_g = -10V$) まで低下していることが分かった。その結果、飽和領域の移動度は $0.13 cm^2/Vs$ から $0.42 cm^2/Vs$ まで改善した。この方法は HOMO 準位の深い p 型有機半導体の評価や実際のディスプレイ応用に有効である。

2.3. 高分子型 TFT

高分子系の有機半導体は溶液からの塗布法によって薄膜作製ができるといった低分子系に勝る作製プロセス上の優位性がある。塗布法としては、古典的な印刷法に加えて最近注目されているインクジェット法などが挙げられる。代表的な高分子半導体としてはポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) が最も広く研究されている⁷⁾。しかし、得られる移動度は $10^{-2} cm^2/Vs$ 程度である。高分子系の場合も真空蒸着法で成膜する低分子系と同様に SAM の効果が明確に

観測される。高分子薄膜の場合、チオフェン環面が基板に対して立った状態（Edge-on 状態）で配列した結晶領域とその間のアモルファス領域からなる。この結晶領域は基板に平行方向（面内）での π -スタックが形成され電荷輸送に適した構造をとる⁷⁾。しかし、その移動度は低分子系のペンタセンに比べて2桁ほど低い。これは、高分子であるがゆえのアモルファス領域の存在が原因と考えられる。いかに高分子鎖の結晶性を高めるかが課題である。

最近、明確な液晶性を示すポリチオフェン誘導体、ポリ(2,5-ビス(3-アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン)(PBTtT)で $0.3 \sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の

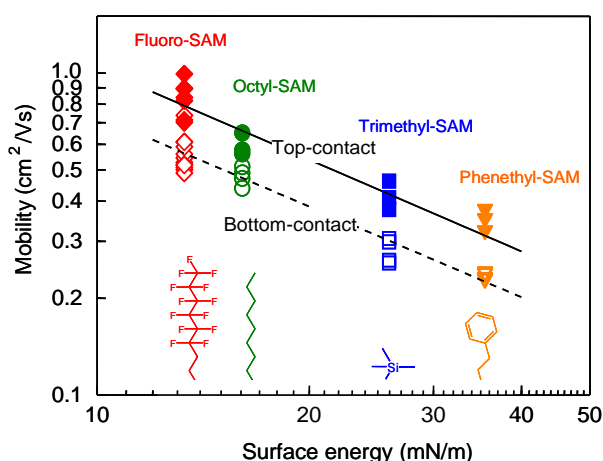


図3. 高分子TFTにおける表面エネルギーと移動度の関係

高い移動度が報告された¹¹⁾。チオフェン環の間に平面性が高い剛直なチエノチオフェン構造を導入することで強い液晶性を示す。しかし、一方では、溶媒に対する溶解性に問題を抱えていた。筆者らはこのPBTtT系でアルキル鎖の長い炭素数16のPB16TtTを用いてゲート絶縁層表面とデバイス性能の関係を詳細に研究した^{8,9)}。前述した β -PTS、HMDS、OTS、さらにフルオロアルキル鎖を有するFluoro-OTSをSAM形成の処理剤として用いた。基板のSAM形成と高分子薄膜の液晶相温度(150 $^{\circ}\text{C}$)での熱処理を行うことで、非常に結晶性の高い薄膜となることがX線回折やAFM観察から分かった。その高分子TFTでは、明瞭な表面エネルギーと移動度の関係が見出され(図3)、表面エネルギーが小さいほど高い移動度が得られた。この結果は表面エネルギーが小さいほど基板との相互作用が弱いため、液晶性に基づく分子間の相互作用が強くなり、チオフェン環が立ったEdge-on状態をとると推測される。Fluoro-OTSの場合、移動度としてトップレベルの $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電流on/off比としては 10^7 が得られた。

3. 安定性の問題

有機TFTの安定性や信頼性はどうであろうか。特に、大気中での安定性について述べてみる。 SiO_2 ゲート絶縁層の表面にSAMを形成していない未処理基板の場合、そのトランジスタ特性は雰囲気の影響を

強く受ける¹⁰⁾。真空中の場合は2000回の連続駆動を行っても殆ど移動度の低下や閾値の変化は起こらない。本質的には非常に安定であると言える。しかし、一旦、通常の大気に曝すと著しい特性の悪化が観測される。一体、この変化は何か原因しているのか。筆者らは、ペンタセンの有機TFTで、酸素と水分の影響を分離した実験を行った。図4に示すように、乾燥窒素の場合は、真空中と同様に閾値シフトは殆ど起こらない。一方、乾燥酸素、あるいは水分

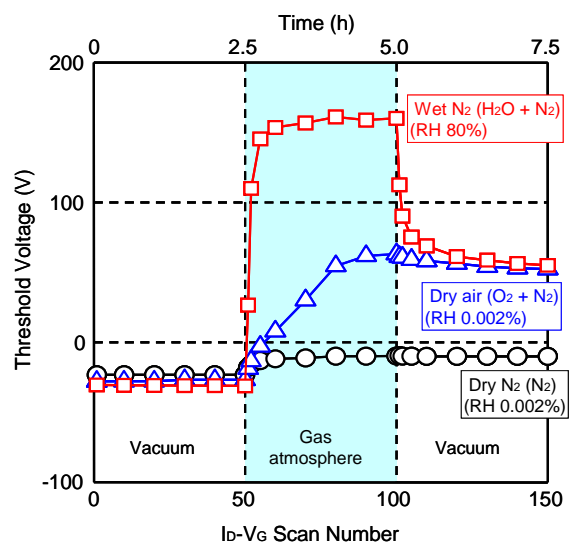


図4. ペンタセンTFTの閾値電圧における雰囲気の影響

を含む窒素を導入した場合、大幅な閾値シフトが観測された。特に、水分の場合に顕著である。現象としてはプラス側へのシフトであるため、内部に何等かの電界が誘起されていると考えることができる。一方、SAM形成することでOH基を排除した場合、このようなシフトは著しく小さくなる。他の報告例等を参考にすると、 Si-OH からの H^+ の脱離による Si-O^- の形成がその原因と推測される。ただ、その生成過程については殆ど報告例がない。筆者らの実験結果からすると、酸素や水分がOH基と反応して Si-O^- が生成したと考えるのが妥当である。では、酸素と水分とはどう違うのか。その違いとして、酸素雰囲気下の場合、単に暴露するだけでは変化は起こらず、動作を繰り返すことでシフト量が増える傾向がある。つまり、電荷(電流)が反応に関与しているを示している。

酸素の効果を調べるために、数種類の有機半導体を用いて、類似の実験を行った。酸素に対して閾値シフトを示したのはHOMO準位が5.26eVよりも深い半導体であった。例えば、DNtT(5.3eV)や2A(5.4eV)は大気安定性を示した。HOMOが深い場合、有機半導体から O_2 への電子移動が引き金となって電気化学反応が進行し、結果として Si-O^- が生成していると推測することができる。

以上の結果から、水分が関与した閾値シフトは半導体そのものには関係なく、界面の問題である。一方、酸素が関与したシフトは半導体のHOMO準位が関

係する。また、この場合、酸素ドーピングの効果が生じるため、off 電流の増加も観測される。ゲート絶縁膜との界面の OH 基を排除して、HOMO 準位が 5.2eV 以上の有機半導体を用いれば、大気中での安定性に優れた有機 TFT が実現できることになる。

また、ゲート電極へ電圧を連続して印加するゲートストレスに関しても OH 基の排除が効果的である。極端な例として、OH 基を含まないフッ素系高分子をゲート絶縁層に用いると全くと言ってよいほど、その変化は起こらない。大気中で 10^4 秒間ゲートストレスをかけ続けた後のシフト量はわずか 1.1V であった。これは、a-SiTFT での報告例を凌ぐ安定性である¹¹⁾。

4. フレキシブルディスプレイへの応用

有機 TFT の代表的な応用先として電子ペーパーを含めたフレキシブルディスプレイのバックプレーンがある。ここでは、筆者らが進めている 6 インチの有機 EL ディスプレイの例を紹介する。ペンタセンを



図 5. 当所で試作した 6 インチフレキシブル有機 TFT 駆動 EL ディスプレイ

半導体層に用い、ゲート絶縁層に陽極酸化法で作製する 5 酸化タンタル (Ta_2O_5) を用いた有機 TFT アレイ^{12,13)}をポリエチレンナフタレート (PEN) 上にフォトリソプロセスで形成し、その上に有機 EL 画素をインクジェット法あるいは真空蒸着法で形成した。ペンタセンを用いれば理想的な条件下では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ レベルの移動度が実現できるが、ゲート絶縁層表面がレジスト剤や現像液に曝され、有機半導体自体もプラズマ等のダメージを受けるため、実際のディスプレイパネルでは大幅に性能が低下する。しかし、試作プロセスを最適化、特に、 Ta_2O_5 ゲート絶縁層をドライクリーニングと HMDS 処理することや、ペンタセン層の微細化の際に 2 重保護層を用いたドライエッチングを行うことで、パネル内での性能として平均移動度が $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電流 on/off 比が 10^5 を確保できている。この能力であれば、発光効率の高いリン光有機 EL 素子を駆動可能である。図 5 に 6 インチフレキシブルディスプレイの動画表示の写真を示す。

フレーム周波数 60Hz で、カラーの動画表示に成功した。ゲートスキャン電圧は 15V で、電源電圧は 10V である。動画表示状態で繰り返し湾曲させても表示品質の低下は認められなかった。有機 TFT がプラスチック基板を用いたフレキシブルディスプレイの実現に有用であることが立証できている。

5. おわりに

数年前まで基礎研究の対象でしかなかった有機トランジスタは、実験室レベルではあるがアモルファスシリコンを超える性能まで達し、真剣にその応用が模索されている。無論、特性の再現性、寿命のような信頼性の問題、製造法の問題など多くの課題を抱えているが、有機 EL の場合と同様に、材料研究、デバイス研究、メカニズム研究の進展とともに、さらなる移動度の向上、信頼性の確保、製造プロセスの確立が進むと予測する。有機半導体を利用したエレクトロニクスの新分野の創生と発展に大いに期待したい。

参考文献

- [1] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masscaro, J. IBM & Dev., **45**, no.1, (2001)1.
- [2] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, Nat. Mater. **5** (2006) 328.
- [3] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, Nature, **434** (2005) 194.
- [4] Y. Wang and M. Lieberman, Langmuir **19** (2003) 1159.
- [5] N. Yoneya, M. Noda, N. Hirai, K. Nomoto, M. Wada, and J. Kasahara, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4663.
- [6] D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 013301.
- [7] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. deLeeuw, Nature **401** (1999) 685.
- [8] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito, J. Appl. Phys. **101** (2007) 054517.
- [9] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito, J. Appl. Phys., in press.
- [10] D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 093309.
- [11] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito, Organic Electronics, **9** (2008) 545.
- [12] Y. Iino, Y. Inoue, Y. Fujisaki, H. Fujikake, H. Sato, M. Kawakita, S. Tokito, H. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 299.
- [13] M. Mizukami, N. Hirohata, T. Iseki, K. Ohtawara, T. Tada, S. Yagyu, and Abe, T. Suzuki, Y. Fujisaki, Y. Inoue, S. Tokito, and T. Kurita, IEEE Electron Device Lett. **27** (2006) 249.

有機単結晶トランジスタのキャリア伝導

大坂大学理学研究科

竹谷純一

はじめに

有機発光(EL)デバイスを利用したディスプレイがすでに商品化にまで至り、有機エレクトロニクスへの関心が益々高まっている。その中で有機トランジスタは、ディスプレイの発光制御デバイスなどの回路制御素子を低価格供給する次世代技術として期待されているが、論理演算素子などのさらに広範な応用を実現するためには、現在報告されている以上の素子性能が望まれる。当グループでは、一般に用いられる有機多結晶薄膜の代わりに薄膜状の有機半導体単結晶を用いることにより、有機材料本来の電子伝導性能を追及している。有機半導体単結晶では、有機分子がほぼ完全な周期性をもって配列しているため、高分子薄膜における構造の不規則性や低分子多結晶薄膜における結晶粒界の影響が排除された、より理想的なトランジスタ特性が得られると期待される。実際、有機単結晶トランジスタでは、薄膜トランジスタよりも 1 桁高い $20\text{-}40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するキャリア移動度が得られた。このように、単結晶材料を用いたより理想的なトランジスタ素子を用いることにより、有機半導体材料のもつ本来の伝導性能を引き出し、有機トランジスタの最高性能を引き出すことが可能となっている¹⁻⁹⁾。

薄膜状有機単結晶

まず、有機トランジスタ用の半導体層として、薄膜状のルブレノ単結晶を、Physical Vapor Transport 法により作製した。図 1 のように管状電気炉内に温度差をつけて、高温部で昇華させた分子をアルゴンガスフローによって低温部に送り、結晶化する。温度とフローレートを調節することによって、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜状の小型単結晶(数百 μm 角程度)を多数成長することができる。得られた結晶の透過 X 線回折スポットを図 2 に示す。図 3 のルブレノ単結晶の構造を反映した回折スポットが得られ、実際に単一ドメインの単結晶が得られていることが分かる。現在、基板上に小型単結晶を敷き詰める方法も検討中であるが、以下には 1 枚の薄膜状結晶をあらかじめ電極を構成した SiO_2 基板上に注意深く貼り付けることによって作製したデバイスについて述べる。

高移動度の有機単結晶トランジスタ

高移動度のキャリア伝導を実現するため、単結晶成長を繰り返すことによって結晶の純度を高めるとともに、ドライプロセスによってアルキルシラン自己組織化単分子膜を SiO_2 絶縁膜上にコートした。自己組織化単分子膜は、 SiO_2 絶縁膜の欠陥による半導体表面のキャリアトラップによる悪影響を軽減する効果があり、より理想的なキャリア伝導が期待できる。負のゲート電圧を加えてキャリアが注入され

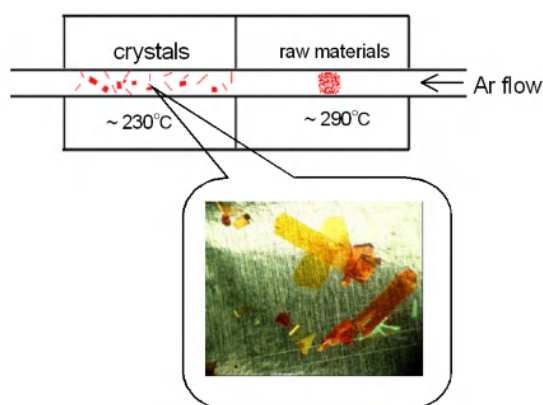


図 1 Physical Vapor Transport 法による
薄片状ルブレン単結晶の成長

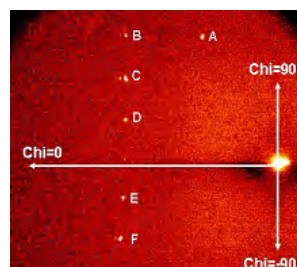


図 2 薄片状ルブレン結晶の
透過 X 線回折スポット

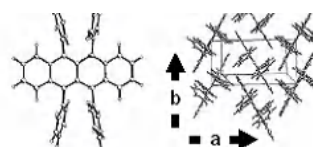


図 3 ルブレンの分子構造と結晶構造

るに従って増える伝導度の増加率からキャリアの移動度を求めると、最大 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達することが示された⁷⁾。

有機単結晶トランジスタ研究の役割は、有機半導体中に導入されるキャリアの伝導メカニズムの詳細を明らかにし、更なるトランジスタ性能の向上のための指針を得ることにもある。講演では、有機トランジスタのホール効果についても紹介し、高移動度の単結晶トランジスタにおいてはキャリアが分子間にも広がって“バンド伝導”が実現していることを示す³⁾。電界効果によってキャリアを導入しても、分子内に閉じ込められて隣の分子に“ホッピング”によってしか移動できないとすると、有機トランジスタの移動度の限界は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度になってしまうので、“バンド伝導”が実現していることはこの上限を超えた高移動度有機トランジスタが実現できる根拠を得られたことになる。

様々な新しい有機半導体分子材料が開発されていく中で、結晶粒界などの外部要因を排除した有機分子材料本来のキャリア伝導特性を評価するために、単結晶トランジスタを利用する研究が利用される。講演の最後には、有機単結晶トランジスタとしては大気中で動作する *n* 型トランジスタやイオン液体との固体液体界面を利用した新型トランジスタ構造についても紹介する¹⁰⁾。

1) J. Takeya, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 5800 (2003). 2) J. Takeya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5078 (2004).

3) J. Takeya, *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys. (Express Letters)* **44**, L1393 (2005). 4) J. Takeya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112102 (2006). 5) K. Yamada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 122110 (2006). 6) K. Yamada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072102 (2007). 7) J. Takeya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007). 8) J. Takeya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007). 9) M. Yamagishi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182117 (2007). 10) T. Uemura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 263305 (2008).

塗布型ゲート絶縁膜の開発と塗布型 FET の特性

○永瀬 隆^{1,2,3,*}, 濱田 崇^{1,3}, 小林隆史^{1,2,3}, 松川公洋^{3,4}, 内藤裕義^{1,2,3}

¹ 大阪府立大学 大学院工学研究科, ² 大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所,
³ JST イノベーションプラザ大阪, ⁴ 大阪市立工業研究所

*E-mail: nagase@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパー、RFID タグ等の低コストフレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。特に、スピンコート法や印刷法などの溶液プロセスにより作製できる塗布型 OFET は、OFET のフレキシブル化や更なる低コスト化、大面積化が可能であり、近年、研究開発が活発化している。塗布型 OFET を実現するためには、高いキャリア移動度を有する塗布型有機半導体材料の開発だけでなく、より高い性能を有する塗布型ゲート絶縁膜の開発が極めて重要となる。

OFET の塗布型ゲート絶縁膜としては、これまでに poly(methylmethacrylate) (PMMA) [1] や polyimide[2]、poly(vinylphenol) (PVP) [3-7]、poly(vinylalcohol) (PVA) [8]等の様々な絶縁性ポリマーが検討されてきた[9,10]。しかしながら、PMMA に代表される熱可塑性ポリマーは、形成後の薄膜が塗布型有機半導体の製膜に対して十分な耐性を有さないために、OFET に一般的に用いられるボトムゲート構造への適用が困難であるという問題がある。このため、塗布型 OFET の作製においては polyimide や PVP、PVA 等の熱硬化性の塗布型ゲート絶縁膜が不可欠となるが、これらの材料は一般に硬化温度が高く、polyethylene naphthalate (PEN)、polycarbonate (PC) 等の通常のプラスチック基板上への形成が困難であるという課題がある。プラスチック基板上に溶液プロセスによりフレキシブル OFET を作製するためには、より低い硬化温度 (180 °C 未満) で製膜できる塗布型ゲート絶縁膜の開発が必要となる。一方、ゲート絶縁膜の物性は、OFET のデバイス特性や動

作安定性を大きく左右することが知られている。これは、OFET におけるキャリア伝導が主に有機半導体とゲート絶縁膜との界面近傍で行われることに起因しており、移動度やしきい値電圧、オンオフ比などの基礎特性はゲート絶縁膜の表面構造や表面エネルギーに大きく依存する[8,10]。また、ヒステリシスやバイアスストレス等の OFET における動作不安定性がゲート絶縁膜の電氣的・化学的特性に大きく関与していることが近年盛んに報告されている[3,12-16]。従って、より高い性能を有する塗布型ゲート絶縁膜は、OFET の低コスト化やフレキシブル化のみならず、OFET の性能向上を図る上で極めて重要となる。

我々は OFET の塗布型ゲート絶縁膜として、有機-無機ハイブリッド材料である poly(methylsilsesquioxane) (PMSQ) (図 1) に着目し、より低い熱処理温度で製膜が可能な塗布型ゲート絶縁膜の開発を行った[17-24]。PMSQ はゾルゲル法により容易に合成が可能であり、製膜後の熱処理によりシラノール基 (Si-OH) 同士が架橋することで硬化し、電氣的・化学的に安定な絶縁膜を形成できるという特長を有する。また、側鎖基を容易に変えることができるため、絶縁膜の表面エネルギーや誘電特性等の制御や高機能化が可能である

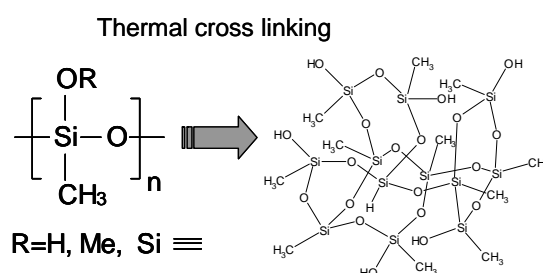


図 1. Poly(methylsilsesquioxane) (PMSQ) の化学構造。

[20-24]。この様な優れた特徴から、OFET におけるゲート絶縁膜としてこれまでに幾つかの研究報告が行われている[25-28]。しかしながら、PMSQ 膜の硬化には一般に高い熱処理温度が必要であり、残留した未架橋のシラノール基によりリーク電流[25,27]やヒステリシス[28]が生じ、OFET の特性を低下させるという問題があった。本講演では、我々が開発した低温硬化型の PMSQ 及びその高機能化、PMSQ 薄膜をゲート絶縁膜として用いた塗布型 OFET の特性について紹介する。

2. PMSQ の合成とその特性

PMSQ の合成は、図 2 に示す様に、溶媒として propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)、触媒としてギ酸を用い、methyltrimethoxysilane をゾルゲル法により加水分解・重縮合させることで行った。この際、PMSQ に含まれるシラノール基の量を減少させるために、ゾルゲル反応における溶媒の種類や水の含有量等の合成条件を検討し、低温焼成が可能な PMSQ の合成を得た[17,18]。

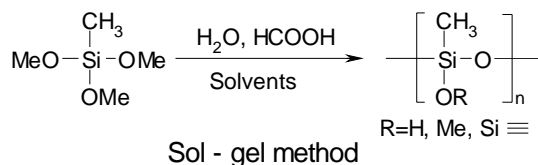


図 2. PMSQ の合成スキーム。

PMSQ の製膜はスピコート法により行った。PMSQ 溶液を基板上に塗布し、ポットプレート上で大気中、150 °C にて 1 時間焼成することで硬化させた。焼成前後の PMSQ 膜の FTIR スペクトルを図 3 に示す。吸収スペクトルにおける 902 cm⁻¹、1030 cm⁻¹、1270 cm⁻¹ における吸収帯はそれぞれ Si-OH、Si-O-Si、Si-CH₃ の吸収に起因する。図より、150 °C の熱処理によりシラノール基 (Si-OH) による吸収が完全に消失し、一方でシロキサン結合 (Si-O-Si) による吸収強度が顕著に増加していることが分かる。これは、シラノール基の架橋反応によってシロキサン結合が形成されていることを明確に示しており、本研究で合成した PMSQ が 150 °C 程度の低い焼成温度でも硬化が可能であることを示している。硬化した PMSQ 膜は、クロロホルム、トルエン、キシレン等の有機溶媒に対して溶解せずに高い化学的安定性を有するた

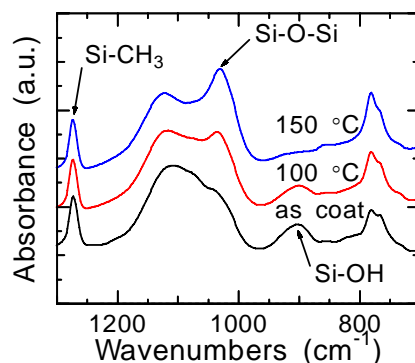


図 3. PMSQ 膜の焼成前後の FTIR スペクトル。

め、溶液プロセスによる OFET の作製への適用が可能である。

PMSQ 膜の電気特性評価には、ガラス基板上に形成した Al/PMSQ 膜/Al のサンドイッチ型素子を用いた。誘電特性及び絶縁特性はそれぞれインピーダンスアナライザ及びエレクトロメーターを用い、真空中で評価した。結果をそれぞれ図 4、図 5 に示す。図 4 より、PMSQ 膜の比誘電率は 10 mHz から 100 kHz までの幅広い周波数において、ほぼ一定値の 4 程度を示し、また、測定温度に殆ど依存していないことが分かる。これは、開発した PMSQ 膜のイオン性不純物の濃度が極めて低いことを示している。図 5 より、PMSQ 膜は極めて低いリーク電流値を示し、また、3 MV/cm を超える高い絶縁耐性を有し、PVP[7]等の他の塗布型絶縁膜と比べて高い絶縁耐性を有することが分かった。これは、開発した PMSQ 膜の低い残留シラノール濃度や不純物濃度に由来するものと考えられる。以上の結果より、PMSQ 膜は塗布型ゲート絶縁膜として優れた電気特性を有することが分かった。

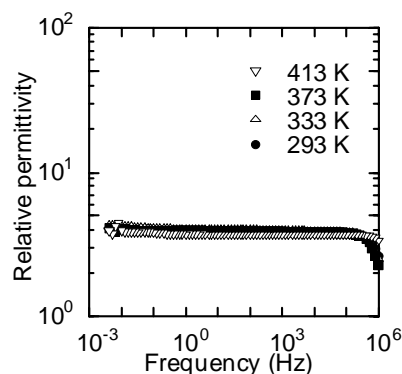


図 4. PMSQ 膜の比誘電率の周波数依存性。

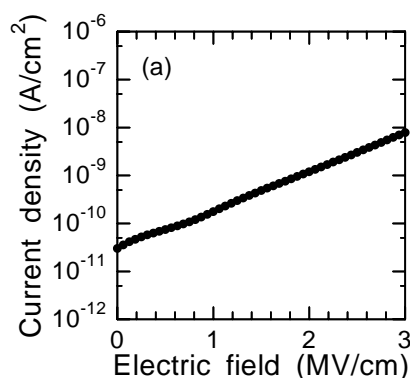


図5. PMSQ膜の絶縁特性. 膜厚は330 nm程度.

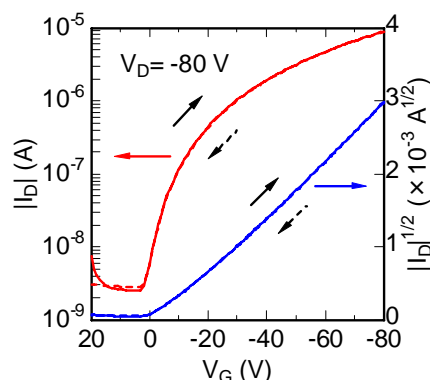


図7. PMSQ 上の P3HTFET の伝達特性.

2. PMSQ 膜を用いた P3HT FET の電気特性

PMSQ 薄膜のゲート絶縁膜としての性能を調べるために、塗布型有機半導体として regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を用い、ボトムゲート・トップコンタクト型 FET を作製した。ITO 基板上に形成した PMSQ ゲート絶縁膜上に P3HT トルエン溶液をスピコートし、ソース・ドレイン Au 電極を真空蒸着することで OFET 素子を作製した。また、比較として、表面に熱酸化 SiO₂ を有する Si 基板上に形成した素子も作製した。なお、FET 測定は大気の影響を避けるために、グローブボックス内で行った。

図6に PMSQ 及び SiO₂ 上に作製した P3HT FET の出力特性を示す。図より、PMSQ を用いた素子は良好な FET 特性を示し、また、SiO₂ 上の FET と比較して高いドレイン電流を示していることが分かる。伝達特性から決定した移動度は、PMSQ 上で $7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、SiO₂ 上の移動度 ($1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に比べて4倍程度上昇することが分かった。これは PMSQ の表面エネルギー (27.7

mJ/m²) が SiO₂ (43.3 mJ/m²) と比べて低いために、絶縁膜表面での P3HT 膜の結晶性が向上するためであると考えられる。PMSQ の低い表面エネルギーは、表面におけるメチル基と低い OH 基の密度に由来する。この様な基板表面処理による移動度の向上は、octadecyltrichlorosilane (OTS) 等のシランカップリング剤による SiO₂ 表面処理において良く知られており[9,11]、PMSQ 膜では表面処理効果により移動度向上が可能であることが分かった。また、PMSQ 膜を用いては、PC 等のプラスチック基板上への P3HT FET の作製が可能であり、ガラス基板上と同様に良好な FET 特性を示すことが分かった[19]。

図7に PMSQ 上の P3HT FET の伝達特性を示す。PMSQ を用いた素子では、ゲート電圧の走査に対してヒステリシスを全く示さないことが分かった。OFET におけるヒステリシス現象は SiO₂ 表面における OH 基への電子トラッピングに起因するものと考えられており[14,15]、表面処理剤により、

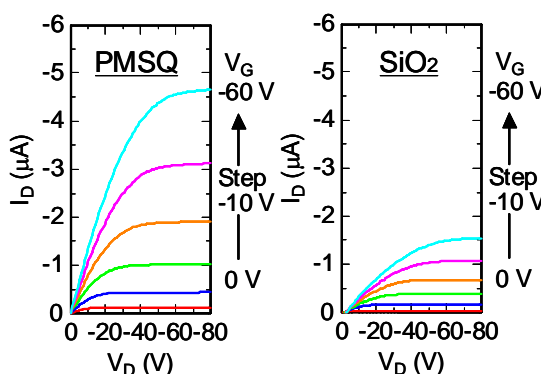


図6. PMSQ、SiO₂ 上の P3HT FET の出力特性.

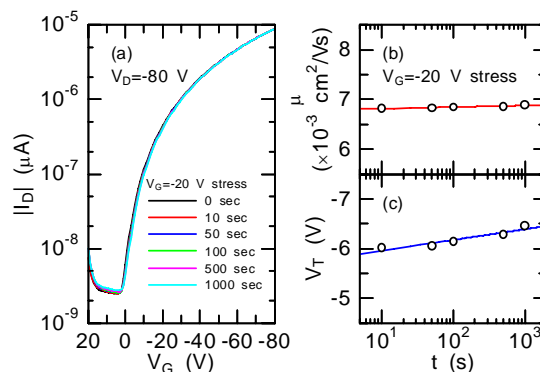


図8. PMSQ 上の P3HT FET の伝達特性、移動度、しきい値電圧のゲートストレス特性.

OH 基を末端することで低減されることが報告されている[16]。PMSQ 絶縁膜におけるヒステリシスの減少は、PMSQ 表面におけるシラノール基 (Si-OH) の密度が極めて低いことに起因していると考えられる。

図 8 にゲート電圧ストレスに対する P3HT FET の伝達特性、移動度及びしきい値電圧の変化を示す。ゲート電圧ストレスに対して、伝達特性や移動度は殆ど変化せず、また、しきい値電圧は 1000 秒間の印加に対して 0.5 V 程度とこれまでの報告 [12,29] と比べて非常に小さく、極めて安定な特性を示すことが分かった。OFET におけるバイアスストレスについては未だ不明な点が多いが、近年、絶縁膜表面における可動性の双極子がしきい値電圧シフトの原因になることが報告されている [13]。PMSQ によるバイアスストレスの減少は PMSQ 表面では OH 基の様な双極子が極めて少なく安定な表面構造を有することに起因していると考えられる。以上の結果から PMSQ は OFET の塗布型ゲート絶縁膜として非常に高い性能を持つことが分かった。

4. PMSQ 絶縁膜の表面エネルギー制御

OFET の特性は有機半導体/ゲート絶縁膜界面の大きく影響を受けるため、ゲート絶縁膜の表面エネルギー制御は OFET の特性を向上させる上で極めて重要である。また絶縁膜の表面エネルギー制御は、塗布型有機半導体膜の製膜性や濡れ性の制御等のプロセス面においても重要となっている。PMSQ では、熱硬化前においては未反応のシラノール基を有するため、シランカップリング剤による表面処理が可能である[21]。

図 9 に OTS 溶液に浸漬した PMSQ 膜における

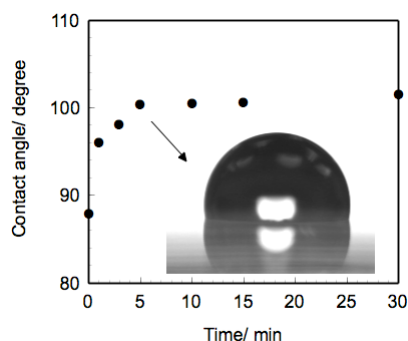


図 9. PMSQ 膜の OTS 処理に対する水接触角の処理時間依存性。

表 1. 様々なシランカップリング剤で表面処理した PMSQ 膜の水接触角。

	Silane-coupling agent	C.A./ degree
none	—	89
HTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	96
DTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	98
OTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	100
PTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{C}_6\text{H}_5$	93
EOS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_6\text{OCH}_3$	82

水接触角の浸漬時間依存性を示す。PMSQ の表面処理は、塗布後 80 °C で乾燥させた PMSQ 膜を OTS トルエン溶液に浸漬することで行った。図より、PMSQ 膜の水接触角 (89 °) は、OTS への浸漬時間と共に増加し、100 ° 程度の高い値を示していることが分かる。異なる分子構造を有するシランカップリング剤で同様に表面処理を行った結果を表 1 に示す。シランカップリング剤を変えることで PMSQ 膜の水接触角は大きく変化し、特に親水性のエチレンオキシ基を有する EOS では未処理 PMSQ よりも小さな水接触角を示し、表面処理により PMSQ 膜の表面エネルギーを幅広く制御できることが分かった。OTS 処理した PMSQ ゲート絶縁膜を用いて P3HT FET の特性を評価したところ、移動度は未処理 PMSQ 膜に比べて増加し、移動度向上が可能であることが分かった。

5. PMSQ 絶縁膜の高誘電率化

OFET の実用化に向けて、駆動電圧の低減化は重要な課題である。OFET の低駆動電圧化には、ゲート絶縁膜の薄膜化、または高誘電率化が必要となるが、塗布型ゲート絶縁膜はピンホール等の影響により数十 nm レベルでの製膜は一般に困難である。このため、ゲート絶縁膜の高誘電率化は有効な手段となるが、高誘電率を有した塗布型絶縁膜は一般に合成が難しく、開発があまり進んでいない。PMSQ は他の高分子材料に比べて、側鎖基を容易に導入できるという特長を有し、誘電率制御が可能である。

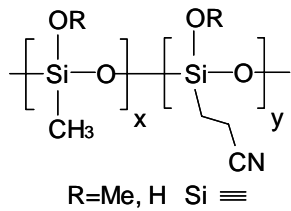


図 10. CN-PMSQ の化学構造.

PMSQ の高誘電率化は PMSQ に大きな極性を有するシアノエチル基を導入することで行った (図 10)。高誘電率 PMSQ は、メチル基とシアノエチル基をそれぞれ有するアルコキシシランをゾルゲル法により共重合することで合成した[23,24]。メチル基のみから成る PMSQ 膜の比誘電率が 4 程度であるのに対し、シアノエチル基を有する PMSQ (CN-PMSQ) の比誘電率はシアノエチル基の導入比の増加に伴って増加し、14 程度の極めて高い比誘電率を示すことが分かった。このような高い比誘電率を有する高分子としてこれまでに cyanoethylpullulan[30]や cyanoethylated poly(vinyl alcohol)[31]の報告されているが、前者はリーク電流の影響が大きく、単一の絶縁膜での OFET 作製が困難であることが報告されている[32]。

図 11 に CN-PMSQ 及び PMSQ を用いて作製した P3HT FET の出力特性を示す。図より、CN-PMSQ 膜を用いることで PMSQ 膜に比べ、ドレイン電流が大きく増加していることが分かる。これは、比誘電率の増加によりゲート電圧により誘起されるキャリア量が増加するためであり、CN-PMSQ 膜を用いることで OFET の低電圧駆動が可能であることが分かった。

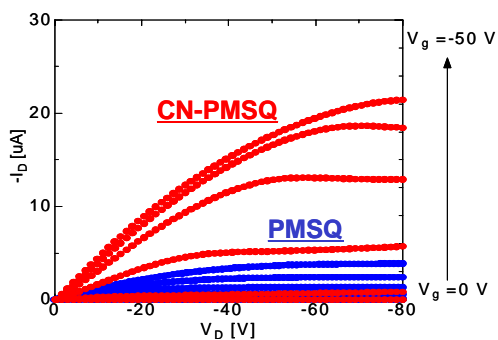


図 11. CN-PMSQ 及び PMSQ 上の P3HTFET の出力特性.

6. PMSQ 絶縁膜の光パターニング

OFET による薄膜回路を形成するためには、コンタクトホール形成等のゲート絶縁膜のパターニングが必要となる。PMSQ では感光性の側鎖基を導入することで、ゲート絶縁膜の光パターニングも可能となる[21]。感光性 PMSQ の合成は感光性のアクリル基とメチル基をそれぞれ有するアルコキシシランをゾルゲル法により共重合させることで行った (図 12)。図 13 に感光性 PMSQ を用いて光パターニングした 250 μm のラインアンドスペースの一例を示す。光パターニングにおいては、光ラジカル剤を添加した感光性 PMSQ を基板上にスピコート、80 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させた膜にマスクを通して UV 光を照射した。UV 光を照射するとアクリル基同士が光重合し、2-プロパノール等の有機溶媒に不溶となり、ネガ型の光パターニングが可能である。

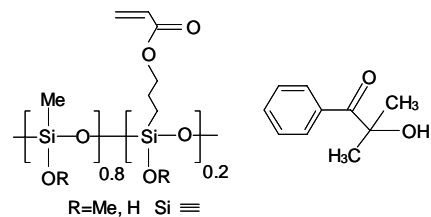


図 12. 光硬化性 PMSQ 及び光ラジカル剤の化学構造.

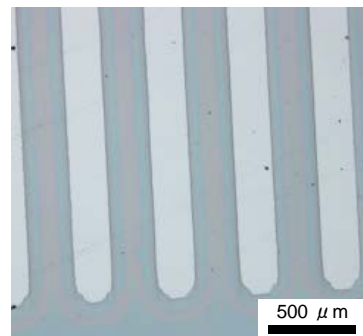


図 13. 光硬化性 PMSQ を用いてパターニングしたラインアンドスペース.

7. まとめ

塗布型 OFET における塗布型ゲート絶縁膜として、プラスチック基板への製膜が可能な低温硬化型の PMSQ (poly(methylsilsequioxane))の開発を行った。開発した PMSQ は 150 $^{\circ}\text{C}$ での硬化が可能であり、形成した PMSQ 薄膜は高い電気特性を有

することが分かった。**PMSQ**を用いた塗布型**P3HT FET**では、移動度やヒステリシスやバイアスストレス特性の不安定性が改善されることが分かった。これは、**PMSQ**膜の有する低いシラノール基の密度に由来すると考えられる。また、**PMSQ**を高機能化することで、ゲート絶縁膜の表面エネルギー制御、高誘電率化、光パターンニングが可能であることを示した。以上の結果から **PMSQ** は **OFET** のゲート絶縁膜として極めて高い特性を持ち、塗布型 **FET** の作製に有望な材料であることが分かった。

謝辞

本研究は、科学技術振興機構 (**JST**) イノベーションプラザ大阪の育成研究により行われた。本研究に際して多くのご協力を頂いた、渡辺充博士、渡瀬星児博士、玉井聡行博士 (大阪市立工業研究所)、村上修一博士 (大阪府立産業技術総合研究所)、山崎沙織氏 (シチズンホールディングス株式会社)、戸松賢治氏、上田祐輔氏 (大阪府立大学) の関係者各位に感謝致します。

参考文献

- [1] J. A. Rogers, Z. Bao, A. Makhija, and P. Braun, *Adv. Mater.* **11**, 741 (1999).
- [2] C. D. Sheraw, D. J. Gundlach, and T. N. Jockson: *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* **558** 403, (2000).
- [3] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and W. Radlik, *J. Appl. Phys.* **92**, 5259 (2002).
- [4] S. Y. Yang, S. H. Kim, K. Shin, H. Jeon, and C. E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173507 (2006).
- [5] D. K. Hwang, K. Lee, J. H. Kim, S. Im, J. H. Park, and E. Kim: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093507 (2006).
- [6] S. C. Lim, S. H. Kim, J. B. Koo, J. H. Lee, C. H. Ku, Y. S. Yang, and T. Zyung, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 173512 (2007).
- [7] S. Y. Yang, S. H. Kim, K. Shin, H. Jeon, and C. E. Parka, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173507 (2006).
- [8] D. -W. Park, C. A. Lee, K. -D. Jung, B. -G. Park, H. Shin, and J. D. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 263507 (2006).
- [9] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. D. Leeuw: *Chem. Mater.* **16**, 4543 (2004).
- [10] A. Facchetti, M. -H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **17**, 1705 (2005).
- [11] A. Salleo, M. L. Chabinyc, M. S. Yang, and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4383 (2002).
- [12] K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192112 (2007).
- [13] K. Suemori, M. Taniguchi, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Appl. Phys. Exp.* **1**, 061801 (2008).
- [14] G. Gu, M. G. Kane, J. E. Doty, and A. H. Firester, *Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett.* **87**, 243512 (2005).
- [15] L. -L. Chua, J. Zaumseil, J. -F. Chang, E. C. -W. Ou, P. K. -H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005). **87**, 243512 (2005).
- [16] W. J. Kim, C. S. Kim, S. J. Jo, S. W. Lee, S. J. Lee, and H. K. Baik, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, H1 (2007).
- [17] T. Hamada, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, H. Naito, and K. Matsukawa, *Proceedings of the 14th International Display Workshops*, p. 599 (2007).
- [18] K. Tomatsu, T. Hamada, T. Nagase, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3196 (2008).
- [19] S. Yamazaki, T. Hamada, K. Tomatsu, Y. Ueda, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Thin Solid Films* **517**, 1343 (2008).
- [20] T. Hamada, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Matsukawa, and H. Naito, *Thin Solid Films* **517**, 1335 (2008).
- [21] T. Hamada, T. Nagase, M. Watanabe, S. Watase, H. Naito and K. Matsukawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **21**, 319 (2008).
- [22] T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, K. Tomatsu, Y. Ueda, M. Watanabe, S. Watase, T. Tamai, T. Kobayashi, S. Murakami, H. Naito, and K. Matsukawa, *Proceedings of The 15th International Display Workshops*, p. 1665 (2008).
- [23] 濱田 崇, 戸松賢治, 山崎沙織, 上田祐輔, 永瀬 隆, 小林隆史, 村上修一, 松川公洋, 内藤裕義, 第 55 回応用物理学関連連合講演会講演予稿集, p. 1404 (2008).
- [24] Y. Ueda, T. Hamada, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Abstracts of The 2nd IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference*, p. 217 (2008).
- [25] Z. Bao, V. Kuck, J. A. Rogers, and M. A. Paczkowski, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 526 (2002).
- [26] Y. Wu, P. Liu, and S. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 013505 (2006).
- [27] S. Jeong, D. Kim, S. Lee, B.-K. Park, and J. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092101 (2006).
- [28] S. Jeong, D. Kim, B.-K. Park, S. Lee, and J. Moon, *Nanotechnology* **18**, 025204 (2007).
- [29] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, Y. Aoyagi, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063305 (2008).
- [30] G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene and A. Yassar: *Synth. Met.* **54**, 435 (1993).
- [31] S. H. Kim, S. Y. Yang, K. Shin, H. Jeon, J. W. Lee, K. P. Hong, and C. E. Parka, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183516 (2006).
- [32] T. Onoue, I. Nakamura, Y. Sakabe, T. Yasuda, and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L770 (2006).