

有機薄膜トランジスタ向け塗布型ゲート絶縁膜材料の開発とトランジスタ特性の評価

Development of Silsesquioxane-type Gate Insulating Films and Properties of Its-based Organic Thin Film Transistors

村上 修一*	濱田 崇**	戸松 賢治***
<i>Shuichi Murakami</i>	<i>Takashi Hamada</i>	<i>Kenji Tomatsu</i>
上田 祐輔***	山崎 沙織****	永瀬 隆***
<i>Yusuke Ueda</i>	<i>Saori Yamazaki</i>	<i>Takashi Nagase</i>
小林 隆史***	松川 公洋*****	内藤 裕義***
<i>Takashi Kobayashi</i>	<i>Kimihiko Matsukawa</i>	<i>Hiroyoshi Naito</i>

(2008年6月20日 受理)

Silsesquioxane-type gate insulating films were prepared using a sol-gel method for use in organic thin film transistors (OTFTs). Results show that the spin-coated poly(methyl silsesquioxane) (PMSQ) and poly(methyl cyano silsesquioxane) (CN-PMSQ) with a low thermal treatment of 150°C respectively exhibit relative dielectric constants of 3.9 and more than 10. Top-contact OTFTs fabricated using PMSQ or CN-PMSQ gate insulating film and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as the organic semiconductor show higher field-effect mobility than that of OTFT with a silicon thermal oxidation gate insulator, demonstrating that these silsesquioxane-type gate insulating films are candidate materials for use in OTFTs.

キーワード：有機薄膜トランジスタ，溶液プロセス，ゲート絶縁膜，ポリシルセスキオキサン

1. はじめに

有機材料から構成される有機薄膜トランジスタ(有機 TFT: thin film transistor)は、有機材料の有する軽量、柔軟性、耐衝撃性といった特徴を活かし、印刷技術などを応用して電子回路の大面积化、作製プロセスの低コスト化を可能とする。したがって、フレキシブルディスプレイや電子ペーパー等の表示デバイス分野、情報タグ、携帯電子機器などへの応用が期待され、近年研

究開発が活発に行われている¹⁻⁴⁾。特に、化学合成により生み出される数多くの有機化合物とその組合せから、今後の有機 TFT の高性能化が期待できる。

有機 TFT の性能を決定する因子として、高い電界効果移動度を示す有機半導体材料、微細加工によるソース・ドレイン電極間隔(チャンネル長)、高い誘電率を示すゲート絶縁膜、有機半導体/ゲート絶縁膜界面、パッシベーション膜など多数あり、電子ペーパーなどへの応用に向けて大きな課題も残されている。

本研究では、有機 TFT 向けゲート絶縁膜としてポリシルセスキオキサンに着目し、ゾルゲル法により合成を行った。また、シアノエチル基を導入することにより、高誘電率化を検討した。さらに、合成したポリシルセスキオキサンを使って有機 TFT を作製し、そ

* 情報電子部 電子・光材料系
 ** 独立行政法人科学技術振興機構
 *** 大阪府立大学大学院 工学研究科
 **** シチズンホールディングス株式会社
 ***** 大阪市立工業研究所

のトランジスタ特性の評価結果より、ゲート絶縁膜としての性能、有機半導体 / ゲート絶縁膜界面の影響などに関する知見を得た。本稿では、以上の結果について述べる。

2. ゲート絶縁膜の製膜と誘電特性

(1) ポリシルセスキオキサンの合成

現在までに有機 TFT のトランジスタ特性の評価ではゲート絶縁膜として従来の代表的なシリコン熱酸化膜が用いられることがあったが、有機 TFT のフレキシブル化、軽量化、製造コストの低減化には塗布型ゲート絶縁膜が極めて重要となる。塗布型ゲート絶縁膜として高い電気的絶縁性を示す polyimide や poly(vinylphenol) (PVP) などが活発に研究されている^{5,6)}。これらの材料は高分子系としては優れた機械的強度、耐熱性を有するなどの特徴があるが、その焼成に高い温度を必要としたり、特定の化学溶媒に侵されやすいなど化学安定性に乏しい一面もあり、改善が進められている。

筆者らは溶液プロセスを用いた有機 TFT の作製において有機半導体層の塗布に対する化学安定性が高く、また低温での製膜・焼成が可能であることが期待できるゲート絶縁膜として架橋型ポリマーのポリシルセスキオキサンに着目し、ゾルゲル法を用いて塗布型ゲート絶縁膜の開発を行った。Fig. 1 にポリシルセスキオキサンの化学構造を示す。

ポリシルセスキオキサンの合成は触媒としてギ酸を用い、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエチルアセテート (PGMEA) を用い、有機官能性アルコキシシラン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。現在までに、Fig. 2 に示すように、メチルトリエトキシシランからゾルゲル法により、ポ

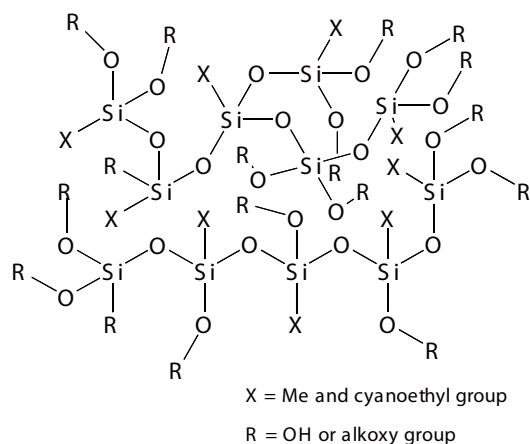


Fig. 1 Structure of polysilsesquioxane.

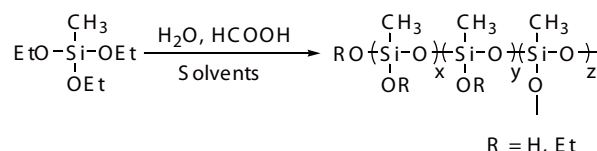


Fig. 2 Synthesis of PMSQ.

リシルセスキオキサンのケイ素にメチル基を結合させたポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) の合成を行った。さらに、高誘電率化を目的としてメチル基とシアノエチル基をケイ素に結合させた共重合体 (CN-PMSQ) の合成を行った。

(2) ポリシルセスキオキサンの製膜と誘電特性

本研究では、誘電特性の評価において、Al/ポリシルセスキオキサン薄膜 / Al のサンドイッチ構造を有する素子を作製した。誘電特性評価用素子の作製では、まず、ガラス基板表面にメタルマスクを通じて Al を真空蒸着し、3 mm の帯状の電極を形成した。次に、この Al / ガラス基板をアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄し、さらに、UV / オゾン処理を行い、表面の残留有機物の除去を行った。それから、合成したポリシルセスキオキサンのゾル溶液をスピコートした。膜厚が 100–2000 nm となるようポリシルセスキオキサン (PGMEA 溶液) の濃度を 8–20 wt% とした。スピコート後、基板をホットプレート上で 70 °C にて 1 時間乾燥させ、さらに 150 °C にて 1 時間焼成させた。その後、室温まで自然冷却させた。最後に、上部電極となる Al をメタルマスクを用いて下部電極と垂直に交差するよう真空蒸着した。誘電特性の評価は、Solartron 1260 型インピーダンスアナライザ、1296 型誘電率測定インターフェイスを用いて行った。

Fig. 3 に PMSQ 膜の比誘電率 ϵ_r の周波数依存性を示す。同図より、 $10^{-3} \sim 10^5$ Hz の広い周波数域において ϵ_r は 3.9 とほぼ一定となり、誘電分散は観察されな

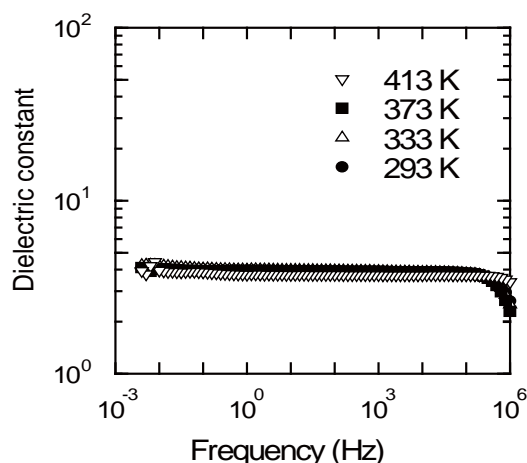


Fig. 3 Frequency dependence of ϵ_r of the PMSQ film.

かった。したがって、イオン伝導などの影響が極めて低いといえる。さらに、温度に対しても安定した特性を示すことが分かった。この結果より、本研究で開発した PMSQ 膜は有機 TFT に用いるゲート絶縁膜として期待できる薄膜材料であることが分かった。

Fig. 4 に CN-PMSQ 膜の ϵ_r の周波数依存性を示す。1 kHz における ϵ_r とシアノエチル基の割合を Table 1 にまとめたところ、シアノ基の割合が大きくなるにつれて ϵ_r も大きくなることが分かった。また、上述した PMSQ 膜と異なり、低周波数側で ϵ_r が高くなり誘電分散

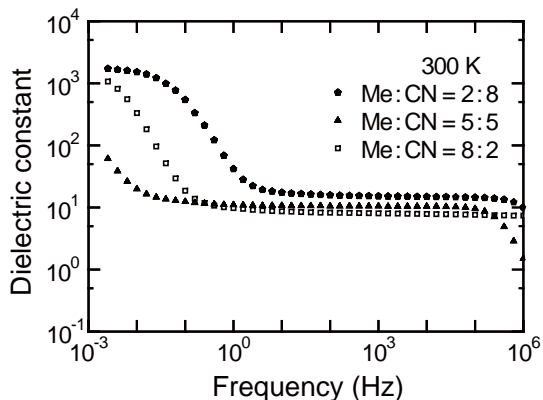


Fig. 4 Frequency dependence of ϵ_r of the CN-PMSQ film.

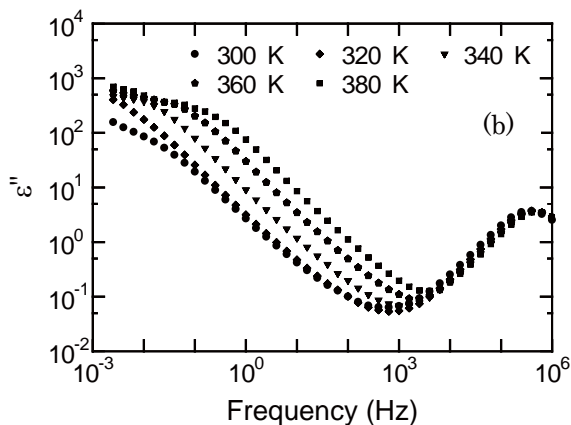
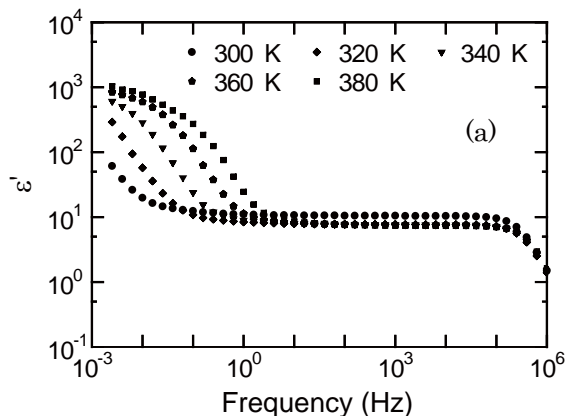


Fig. 5 Temperature dependence of (a) ϵ_r and (b) the dielectric loss factor of the CN-PMSQ film.

Table 1 Relative dielectric constants of CN-PMSQ films with various cyano group ratio.

Cyano group ratio	20%	50%	80%
ϵ_r	7.9	10	15

散が観測される。そこで、シアノエチル基を 50 % 含む CN-PMSQ 膜について誘電特性の温度依存性を調べた。その結果を Fig. 5 (a) (b) に示す。同図より、測定温度が高くなるほど、誘電分散の立ち上がりが高周波数側へシフトしていることが分かる。さらに、 ϵ_r と誘電損率が測定周波数に対してそれぞれ -1.5 乗、 -1 乗に比例する傾向にあることから、不純物イオンが形成する空間電荷分極による誘電分散と考えられる⁷⁻⁹⁾。これらの結果から不純物イオンの理論式にフィッティングさせて¹⁰⁾、不純物イオン濃度と拡散定数を算出したところ、各温度に対して拡散定数は温度上昇に伴い大きくなる一方、不純物イオン濃度はほぼ一定となった。したがって、温度上昇により CN-PMSQ 膜から解離するイオンがほとんど存在しないことを示唆する結果となった。以上より、CN-PMSQ に見られる誘電分散は側鎖に導入された極性の高いシアノエチル基が合成中に引き寄せた不純物イオンが原因であることが考えられる。今後の確な方法で CN-PMSQ の純度を上げることなどにより不純物イオンの影響の低減化が可能であることが期待できる。

3. 有機薄膜トランジスタの作製と特性

有機 TFT に関する研究開発では電界効果型トランジスタ (FET) が主流となっている。その素子はゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体、ソース・ドレイン電極から構成されており、積層構造、電極配置の違いからボトムコンタクト型、トップコンタクト型などに分類され、その素子構造は多種多様である¹¹⁾。

電界効果型有機 TFT の動作原理は基本的には MIS (metal-insulator-semiconductor) FET と同じである。しかしながら、有機半導体の電気伝導機構、エネルギー準位、ソース・ドレイン電極からの電荷注入などについて不明な点が多く、また不純物の影響や作製方法のトランジスタ特性への影響についても今後の議論が待たれる。さらに、有機半導体/ゲート絶縁膜界面、特にゲート絶縁膜の表面エネルギーも重要であることが知られている^{4, 12)}。これは、ゲート絶縁膜の表面エネルギーが小さいと、有機半導体の結晶化が促進され電界効果移動度 μ が高くなるためと考えられている。

本節では、まず Fig. 6 (a) のようなトップコンタク

ト型有機 TFT におけるゲート絶縁膜の表面エネルギーとトランジスタ特性との相関関係について述べる。次に Fig. 6 (b) に示すように、前述した PMSQ や CN-PMSQ の単膜をゲート絶縁膜として用いてガラス基板上に作製した有機 TFT のトランジスタ特性について述べる。

なお、本研究では、溶液プロセスにより製膜できる高分子半導体材料として、溶媒に対して優れた溶解性を示し、また比較的高い正孔移動度を持つ材料である poly (3-hexylthiophene) (P3HT) を用いた。

(1) ゲート絶縁膜表面の影響

ゲート絶縁膜の表面エネルギーとトランジスタ特性との相関関係について調べるため、Fig. 6 (a) に示すように、代表的なゲート絶縁膜であるシリコン熱酸化膜を用い、さらに、その表面を自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) で改質し、あるいはポリシルセスキオキサンとシリコン熱酸化膜の複合膜をゲート絶縁膜とし、表面エネルギーを変化させた。

有機 TFT の作製は、 n^+ -Si 基板 (体積抵抗率は $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) を熱酸化して、基板をゲート電極とした。ゲート絶縁膜 (シリコン熱酸化膜: 厚み 300 nm) に前述の PMSQ 膜塗布あるいは SAM 処理を施し表面処理を行った。SAM には hexamethyldisilazane (HMDS) あるいは octadecyltrichlorosilane (OTS) を用いた。PMSQ 膜は前述のようにスピコート、熱処理を行い製膜した。HMDS 処理は、HMDS を 500 rpm , 5 sec の後 2000

rpm , 20 sec でスピコートし、アセトン、イソプロパノールでリンスした後、ホットプレート上で 60°C , 30 分 乾燥させた。OTS 処理は、 60°C に加熱した 0.45 wt\% の OTS (トルエン溶媒中) に 15 分 間基板を浸漬しディップコートした。その後、アセトン、イソプロパノールでリンスし、ホットプレート上で 60°C , 10 分 間乾燥させた。

次に、P3HT 高分子有機半導体を塗布した。P3HT は大気中にさらすと酸素ドーピング等の影響により時間単位で劣化するため、本研究では P3HT 膜の塗布プロセス以降は窒素を導入したグローブボックス内で行った。塗布プロセスを下記のようにした。

- ① 1 wt\% の P3HT (クロロホルム溶液) を 500 rpm , 5 sec の後 2000 rpm , 20 sec でスピコート
- ② 真空乾燥処理 (70°C , 30 min)

膜厚は $100\text{--}200 \text{ nm}$ とした。

最後に、ソース、ドレイン電極として Au を P3HT 膜表面にメタルマスクを用いて真空蒸着した。膜厚は 50 nm とした。有機 TFT のチャンネル長は $100 \mu\text{m}$, チャンネル幅は 59.2 mm とした。

作製した有機 TFT のトランジスタ特性の評価は窒素を導入したグローブボックス内で行った。Fig. 7 にシリコン酸化膜上に PMSQ 膜を塗布した有機 TFT の

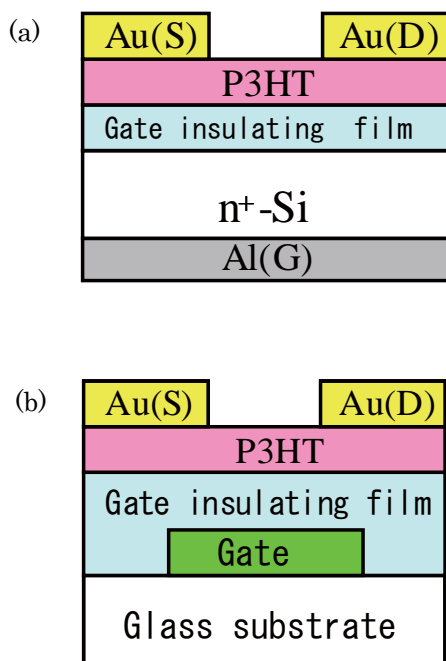


Fig. 6 Cross sectional illustration of the fabricated organic TFT using (a) the n^+ -Si substrate and (b) the glass substrate.

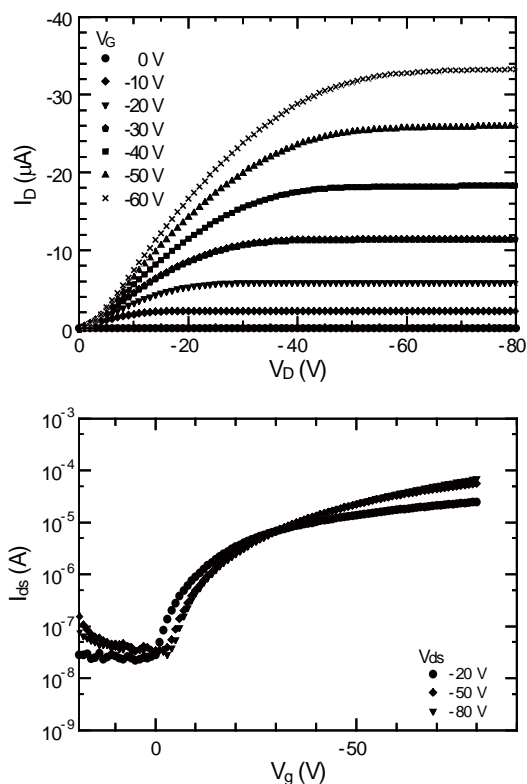


Fig. 7 (a) Output and (b) Transfer characteristics of the organic TFT using the PMSQ/SiO₂ layer as the gate insulator.

Table 2 Device performances of organic TFTs with different gate insulator surfaces.

	μ (cm ² /Vs)	V_{th} (V)	on/off ratio	Contact angle(°)
PMSQ	5.1×10^{-3}	-5.8	2.4×10^3	96.1
HMDS	3.5×10^{-3}	-1.5	2.5×10^3	84.1
OTS	1.1×10^{-2}	-12	9.8×10^3	99.7
No treatment	1.4×10^{-3}	1.4	1.9×10^3	21.2

出力特性と伝達特性を示す. 同図の出力特性では, 線形領域, 飽和領域が見られ, 良好な FET 特性が得られていることが分かる. これにより, 飽和領域における伝達特性を次の式にフィッティングさせ, μ と閾値電圧 V_{th} を決定した.

$$I_{ds} = \mu CW(V_{gs} - V_{th})^2 / 2L$$

ここで, I_{ds} はドレイン電流, C はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス, W はチャネル幅, L はチャネル長, V_{gs} はゲート電圧である.

PMSQ 膜の他, HMDS, OTS 処理した有機 TFT, 無処理の有機 TFT においても出力特性に線形領域, 飽和領域が見られた. それぞれのトランジスタ特性より決定した μ , V_{th} , on/off 比を Table 2 に示す. シリコン

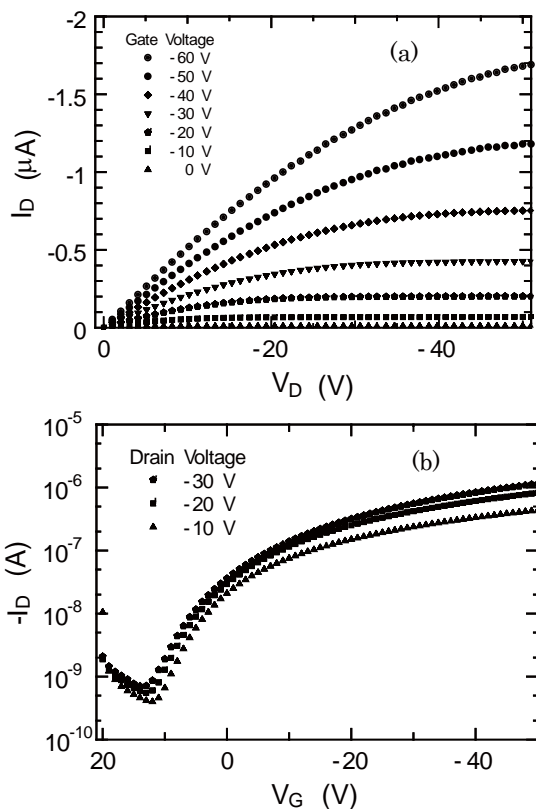


Fig. 8 (a) Output and (b) Transfer characteristics of the organic TFT using the PMSQ layer as the gate insulator.

酸化膜表面に PMSQ 塗布, あるいは SAM 処理するといずれも μ と on/off 比に向上が見られた.

なお, シリコン酸化膜上に PMSQ 膜を塗布, あるいは, HMDS 処理, OTS 処理した際の水の接触角を測定すると,

$$OTS > PMSQ > HMDS > \text{無処理}$$

となり, μ においても Table 2 より,

$$OTS > PMSQ > HMDS > \text{無処理}$$

と, 明確な相関関係を示している. 水の接触角が大きい, すなわち表面エネルギーが小さいほど μ は高くなる傾向が得られた. これにより, PMSQ 膜は SAM と同様に表面エネルギーが小さいために, P3HT の結晶化が促進され μ が無処理と比較して高くなることが考えられる. したがって, PMSQ 膜の表面エネルギー制御により, 有機 TFT のトランジスタ特性の更なる向上が可能であることが示唆された.

(2) ゲート絶縁膜の高誘電率化

前節では, PMSQ 膜塗布と SAM 処理による有機 TFT のトランジスタ特性の比較のため, PMSQ/ シリコン熱酸化膜なる複合膜を用いたが, ここでは PMSQ 単膜および CN-PMSQ 単膜をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT を作製しトランジスタ特性を評価した.

Fig. 6 (b) に示すトップコンタクト型有機 TFT の作

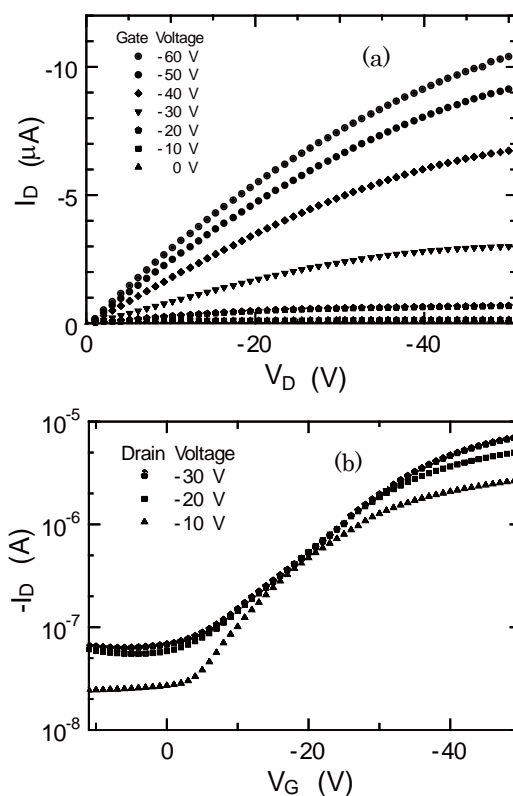


Fig. 9 (a) Output and (b) Transfer characteristics of the organic TFT using the CN-PMSQ layer as the gate insulator.

Table 3 Device performances of organic TFTs using PMSQ and CN-PMSQ films as the gate insulators.

	μ (cm ² /Vs)	on/off ratio
PMSQ	3.0×10^{-3}	1.6×10^3
CN-PMSQ	2.1×10^{-2}	1.1×10^2

製では、まず ITO/ ガラス基板を準備し PMSQ 膜を塗布し、厚みを 500-2000 nm とした。次に、P3HT 高分子有機半導体膜を塗布した。最後にソース、ドレイン電極として Au をメタルマスクを通じて真空蒸着した。ここでは、ゲート長を 50 μ m、ゲート幅を 3 mm とした。

Fig. 8 と Fig. 9 に、PMSQ 単膜と CN-PMSQ 単膜をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT のトランジスタ特性をそれぞれ示す。同図より決定したトランジスタ特性の各パラメータを Table 3 にまとめた。 μ は CN-PMSQ 単膜の方が高いが on/off 比は PMSQ 単膜の方が高いことが分かった。

また、CN-PMSQ 単膜を用いた有機 TFT は、PMSQ 単膜と比較して I_{ds} が大きくなることが分かった。これは CN-PMSQ の方が PMSQ より ϵ_r が高いため有機半導体 / ゲート絶縁膜近傍に効率よくキャリアを蓄積していることと、不純物イオンによる伝導の影響があることなどが考えられるが、今後詳細な考察が必要である。

4. まとめ

今後の実用化が期待される有機 TFT において重要な役割を果たす塗布型ゲート絶縁膜としてポリシルセスキオキサンに注目し、合成・製膜プロセスの開発から有機 TFT の作製・評価まで行った。

PMSQ の ϵ_r は 3.9 となり、代表的なゲート絶縁膜であるシリコン熱酸化膜と同等の値を示した。この

PMSQ をゲート絶縁膜として有機 TFT を作製した。トランジスタ特性から μ を決定したところ、シリコン熱酸化膜を用いた場合よりも高い値を有することが分かった。また、HMDS、OTS により SAM 処理した有機 TFT との比較から、今後 PMSQ 膜の表面エネルギーの制御により、優れたトランジスタ特性が得られることが期待できることが分かった。

さらに、PMSQ にシアノエチル基を導入することにより、10 を超える ϵ_r を示すことが分かった。誘電特性からイオン伝導の影響が観測されるなど、現時点では課題は残るが、合成・製膜条件等の最適化により有機 TFT のゲート絶縁膜として有望な材料であると言える。

参考文献

- 1) T. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando: App. Phys. Lett., **49**, 18 (1986) p.1210.
- 2) 下田達也, 川瀬健夫: 応用物理, **70** (2001) p. 1452.
- 3) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: Adv. Mater., **14**, 2 (2002) p.99.
- 4) L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K.. H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend: Nature, **434** (2005) p. 194.
- 5) C. D. Sheraw, D. J. Gundlach and T. N. Jockson: Mater. Soc. Symp. Proc., **558** (2000) p.403.
- 6) T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Gunes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer and N. S. Sariciftci: Adv. Mater., **17** (2005) p.2315.
- 7) S. Uemura: J. Polym. Sci., **10** (1972) p.2155.
- 8) S. Uemura: J. Polym. Sci., **12** (1974) p.1177.
- 9) M. Iwamoto: J. Appl. Phys., **77** (1995) p.5314.
- 10) S. Murakami and H. Naito: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) p.2222.
- 11) 有機トランジスタの動作性向上技術 —材料開発 作製法 素子設計—, 技術情報協会 (2003) p.11.
- 12) S. Grecu, M. Roggenbuck, A. Opitz and W. Brutting: Organic Electronics, **7** (2006) p.276.