

立体構造を有する三次元有機トランジスタ

Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistor

宇野 真由美* 竹谷 純一**

Mayumi Uno Junichi Takeya

(2009年6月19日 受理)

High-performance three-dimensional organic field-effect transistors were fabricated with multiple vertical channels of organic semiconductors. High-mobility and air-stable dinaphtho[2, 3-b: 2', 3'-f]thieno[3, 2-b]thiophene thin films on a series of horizontally elongated vertical walls maximized the output current to 2.6 A per cm² area with the application of -10 V for drain-source and -20 V for gate voltages. Carrier mobilities of the organic semiconductor on the vertical walls are typically 0.30 cm²/Vs and the on-off ratio is as high as 10⁶. The performance meets requirements for such applications as driving organic light-emitting diodes in active-matrix displays.

Key words: organic transistor, organic semiconductor, flexible device, vertical transistor, microstructure

1. はじめに

地球規模の環境変化や急激な少子高齢化による社会構造変化が進む中、次世代エレクトロニクス技術には、更なる利便性と環境適合性の両立が求められている。こうした背景のもと、軽量で安価であり、環境負荷が小さい低温の製造プロセスや、機械的柔軟性(フレキシブル)、或いは落としても割れないといったユニークな特徴をもつ有機デバイスが世界的にも注目を集め、新たなエレクトロニクス産業が創出される期待が高まっている。有機電界効果トランジスタ(Organic field-effect transistor: OFET)は、有機発光素子を用いたフレキシブルディスプレイの画素制御素子や、プラスチック基板上で動作するデバイスの論理素子として実用化が期待されており、活発な研究開発がなされている。しかし、現在の多結晶半導体薄膜のキャリア移動度は、最高でも約1~3 cm²/Vs程度¹⁾と、単結晶シリコン半導体に比べて非常に低く、ディスプレイ駆動のための十分な電流値を得ることや、素子の高速応答が困難であることが実用上の大きな課題となっている。このため現在、有機半導体材料そのものの移動度を向上させる検討だけでなく、有機半導体チャネル界

面の不純物によるトラップ準位の低減や、接触抵抗の低減等の研究開発がなされているが、未だ解決には至っていない。

そこで我々は、上記課題を解決するために、数ミクロンオーダーの微細加工技術を用いて立体構造を作製し、その構造体の側面全てに有機半導体チャネル層を作製することによって、飛躍的に動作電流を高めた「三次元有機トランジスタ」²⁾を開発した。これにより、空間利用効率を高めたこれまでにない高性能な有機トランジスタを実現したので報告する。

2. 有機トランジスタの動作原理

まず、現在開発されている一般的な有機電界効果トランジスタの動作原理について説明する。Fig. 1にその概念図を示すように、絶縁体(ゲート絶縁体)の両側を有機半導体とゲート電極とで挟んだMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造を有している。ゲート電極に電圧をかけない時は、有機半導体はあたかも絶縁体のようにふるまうために、ソース・ドレイン電極間には電流がほとんど流れないが、ゲート電極に電圧(ゲート電圧)をかけた場合、ゲート絶縁体に電界が形成され、コンデンサと同じ機構によって有機半導体中のゲート絶縁体との界面近傍に電荷が生じる。この

* 情報電子部 電子・光材料系

** 大阪大学大学院 理学研究科

とき、ソース・ドレイン電極間に電圧をかけるとこの電荷の移動がドレイン電流として検出される。ドレイン電流値は、半導体中に注入される電荷量をコンデンサの機構により見積もることによって、理想的には下記の式で記述される。

$$I_D = \epsilon \frac{1}{d_i} \mu \cdot (V_G - V_{th}) V_D \frac{W}{L} \quad (1)$$

ここで、 I_D はドレイン電流、 ϵ , d_i はそれぞれゲート絶縁体の誘電率と膜厚、 μ は半導体中の電荷の移動度、 V_G , V_{th} , V_D はそれぞれゲート電圧、閾値電圧、ドレイン電圧、 W , L はそれぞれ半導体チャンネル幅とチャンネル長さである。以上のように、ドレイン電流値をゲート電圧の大きさによって制御することができるため、本構造を能動型の論理素子として用いることができるのである。しかし現在、有機半導体材料の移動度が低いため、式(1)からわかるようにその結果として、大きいドレイン電流を得ることが困難である。低移動度の有機半導体材料を用いた場合でも大動作電流を実現するために、ゲート絶縁体の極薄膜化や高誘電率材料の採用等が検討されているが、実用上十分な性能が得られていない。そのため、便宜的に高い駆動電圧や、チャンネル比 W/L を非常に大きくした形状を用いざるを得ない。このように、従来の平面型トランジスタ構造を採用する限りその性能には限界があり、何らかのブレイクスルーが必要である。これを解決するため、SIT(static induction transistor)³⁾として知られる縦型有機トランジスタ構造を用いた電荷空乏型の方式が提案されているが、原理的に on/off 電流比を大きくとることが困難であるという課題がある。

3. 立体構造を有する三次元有機トランジスタ

3.1 構造、及び作製方法

筆者らは、低移動度の半導体材料を用いた場合でも、動作電流の増大と高い on/off 比の両立を可能とするために、微細な立体構造の側面に有機半導体チャンネル層を設けた「三次元有機トランジスタ (three-dimensional organic field-effect transistor: 3D-OFET)」を開発した。Fig. 2(a) にその概念図を示すように、基板と垂直方向に半導体チャンネルを複数構築することによって、空間利用効率を飛躍的に高めているのが特徴である。Fig. 2(b) に構造の断面図を示す。平面型デバイスと同様に半導体、絶縁体、ゲート電極がこの順に構成される MIS 構造を有しており、基本的に平面型デバイスと同じ動作原理を有するため、高い on/off 比を保った

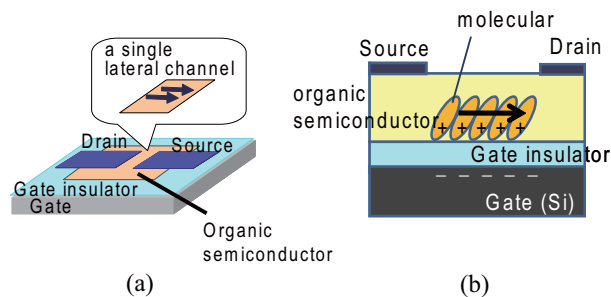


Fig. 1 Schematic (a) overhead and (b) cross-sectional views of a typical device structure of a planar-type OFET.

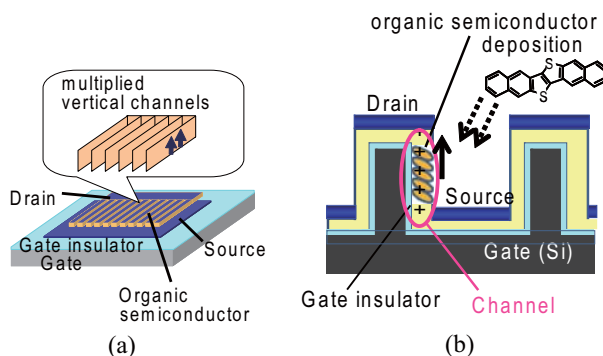


Fig. 2 Schematic (a) overhead and (b) cross-sectional views of the device structure of the 3D-OFET.

ままデバイス単位面積あたりの on 電流値を飛躍的に増大させることが可能となる。本構造ではチャンネル長 L は構造体の高さに相当し、チャンネル幅 W は構造体側面の長さ全体となるため、動作電流値と比例関係にある W/L 比の値を従来の平面型有機トランジスタに比べて圧倒的に大きくできる。

次に、Fig. 2(b) に示すデバイスの作製工程について述べる。まず、ドーパした Si 基板上にフォトリソグラフィを用いて $200 \mu\text{m}$ 角エリアに $10 \mu\text{m}$ ピッチのレジスト微細パターンを作製し、これをマスクとして Si をドライエッチングにより $3 \mu\text{m}$ エッチングした。得られた Si の凹凸構造の表面を熱酸化し 160 nm の SiO_2 ゲート絶縁膜を形成した後、分子配向制御膜として自己組織化単分子膜 (decatriethoxysilane: DTS) を作製した。自己組織化単分子膜は、3次元構造体の側面に均一に作製するために、気相成長法により作製した。次に、構造体側面全体に有機半導体を形成するために、斜め方向から有機半導体を真空蒸着した。図では両側の側面に有機半導体が形成されているが、実験では簡単のため片側のみで作製した。有機半導体材料としては、Fig. 2(b) 中に構造式を示すように、大気中で安定で高移動度が得られる材料として縮環チオフェン系の DNTT(dinaphtho[2, 3-b: 2', 3'-f]thieno[3, 2-b] thiophene) を用い、 π 共役系有機分子の分子間力による強い凝集

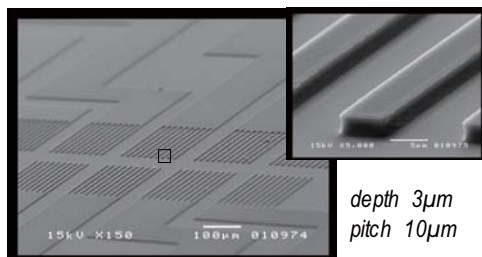


Fig. 3 SEM images of the 3D-OFET.

力を利用して、結晶性の高い有機分子多結晶薄膜を成膜した。最後に、デバイスの真上方向から金薄膜を 10 nm 真空蒸着し、構造体凹部と凸部に電気的に分離して電極を作製することにより、ソース、ドレイン電極を形成した。得られた構造体の SEM 像を Fig. 3 に示す。構造体の壁面は、基板の近傍部分以外では基板とほぼ垂直方向に形成されており、上下のソース・ドレイン電極が分離されていることが観察できる。

3.2 トランジスタ特性の結果と考察

Fig. 2(b) で示したデバイスについてトランジスタ特性を評価した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) の輸送特性より、200 μm 角の非常に小さい面積あたりに mA 級の非常に高い電流値と、大きい on/off が得られていることがわかる。例えば $V_D = -10\text{ V}$ において $V_G = -20\text{ V}$ のとき、出力電流は $0.26\text{ mA}/100\ \mu\text{m}$ 角、即ち $2.6\text{ A}/\text{cm}^2$ であり、off 電流は $V_G = 20\text{ V}$ のとき 10^{-9} A 以下であるため、on/off 比 10^6 以上が得られている。ディスプレイ駆動素子に求められる性能は、1 pixel (約 $100\ \mu\text{m}$ 角) あたり最低でも $1\ \mu\text{A}$ の駆動電流が必要であり、かつ画素の高コントラストを確保するために最低 10^5 以上の on/off 比が必要とされているが、本構造で得られた結果はこの値をはるかに超えるものである。チャンネル比 W/L から見積もった構造体壁面での半導体膜の移動度は $0.3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、本材料を用いて平面基板で通常得られる値 $\sim 1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ には及ばなかったが、この程度の移動度であっても十分大きい電流値が得られることがわかった。Fig. 4(b) に、得られた出力特性を示す。低ドレイン電圧部分で注入障壁の影響がみられるが、これは実測チャンネル長が約 $2\ \mu\text{m}$ と短チャンネルのため、電極との接触抵抗の影響が無視できなくなる等のいわゆるショートチャンネル効果によるものと考えている。ここではデータは省略するが、実際に構造体高さをより大きくするほど、この効果が抑制されることを確認している。今後は、さらなる低電圧駆動や、高速応答を実現するために、電極への界面修飾等による接触抵抗の低減等を検討していく予定である。

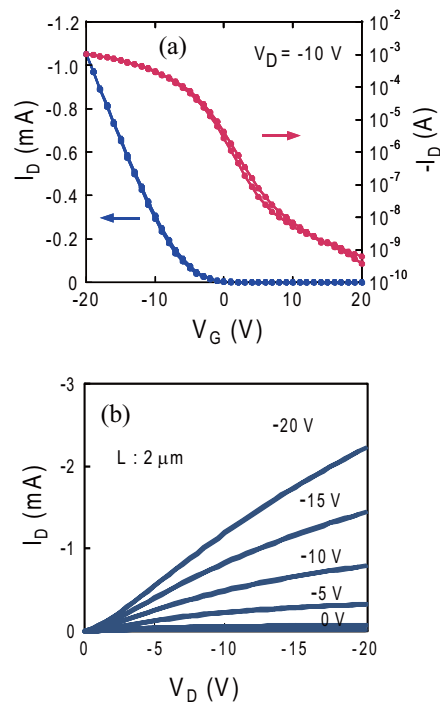


Fig. 4 (a) Transfer and (b) output characteristics of the 3D-OFET on a Si substrate.

4. フレキシブル 3D-OFET

次に、有機デバイスの本命であるプラスチック基板を用いたデバイスについて述べる。作製した素子の一例を Fig. 5 に示す。作製方法は、まずプラスチック基板として PEN (Polyethylene Naphthalate) 基板 (帝人デュポンフィルム (株) 製 テオネックス) 上に、SU8 (化薬マイクロケム製) レジストを用いて立体構造を作製した。次に、この構造体の側面全体にゲート電極膜を成膜するために、Ti/Pt/Ti の 3 層薄膜を斜め方向から 2 回スパッタリングすることにより、ゲート電極を作製した。次に、ゲート絶縁膜としてパリレンを構造体全体に 500 nm 成膜した後、3.1 章で述べたのと同様に有機半導体、ソース・ドレイン電極を作製し、トランジスタ構造を形成した。トランジスタ特性を評

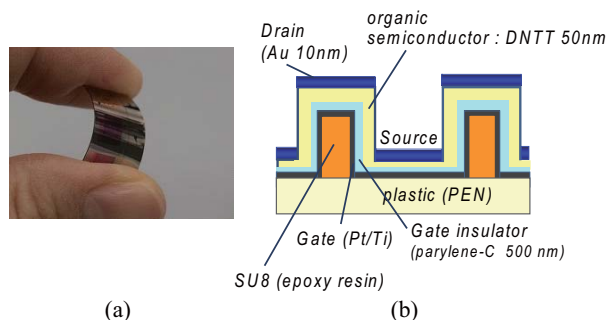


Fig. 5 (a) Flexible 3D-OFET on a plastic substrate and (b) cross-sectional view of the device structure of (a).

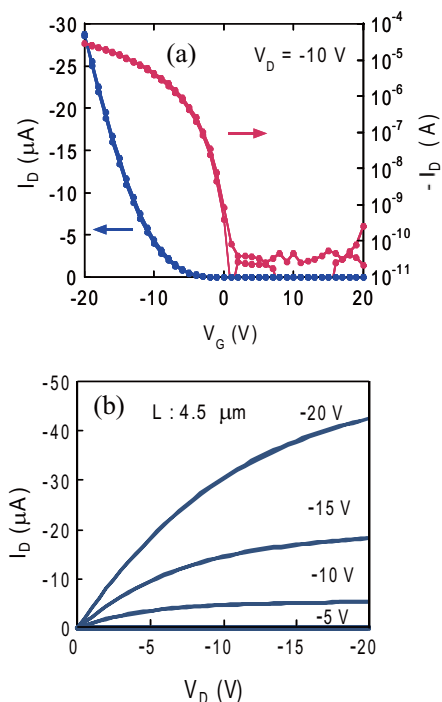


Fig. 6 (a) Transfer and (b) output characteristics of the 3D-OFET on a plastic (PEN) substrate.

価した結果を Fig. 6 に示す。この場合も、 $V_D = -10$ V, $V_G = -20$ V のとき、 $7 \mu\text{A}/100 \mu\text{m}$ 角、即ち $70 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の大きい出力電流と、約 8×10^6 の高い on/off 比が得られている。構造体壁面での半導体膜の移動度を見積もると、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、3.2 章の Si 基板での結果に比べて若干低くなっている。これはおそらく、 SiO_2 上に作製可能な分子配向性制御用の自己組織化膜を形成していないために、構造体壁面での分子の配向性が低下しているためであると考えている。Si 基板を用いた場合に比べて出力電流値が低い理由は、この移動度の低下の他に、ゲート絶縁体の誘電率が低いことや、絶縁性を確保するためにその膜厚を厚くしていることが要因として挙げられる。今後はより高誘電率、高耐圧の絶縁材料の採用を検討し、さらなる高性能化を図る。本構造を用いた場合、フレキシブル基板をたわませた場合であっても、チャンネル部分のたわみ

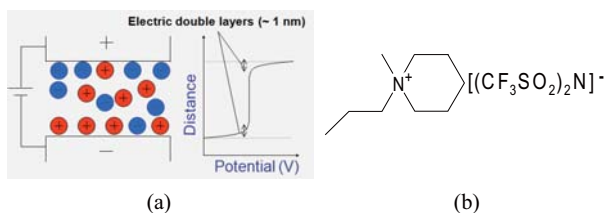


Fig. 7 (a) Formation of electric double layers by ionic liquid. (b) chemical formula of the used ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [emiTFSI].

量を小さく抑えられると予想できる。このため、高移動度であるがヤング率が比較的大きいため耐曲げ特性の点で不利な、酸化物半導体などの材料であっても、フレキシブルデバイスを構築できるようになることが期待できる。このように本技術は、有機材料に限らず、材料の選択の幅を広げることによって、フレキシブルデバイスにおいてこれまで実現できなかった桁違いの高性能を実現する可能性を拓くものであると考えている。

5. イオン液体を用いた高密度の電荷注入

これまでに述べた 3D-OFET を用いて、有機半導体へ高密度の電荷注入を行い、さらなる低電圧駆動を可能とするために、ゲート絶縁体として不揮発性電解質であるイオン液体を用いて、有機半導体の最表面に電気二重層を形成することによるゲート変調^{4,5)}を試みた。イオン液体は、融点が非常に低い塩であり、室温でも液体で存在することができる物質である。様々な材料が知られており、粘度が低く 0.1 MHz 程度の高速度動作が可能な材料を用いた有機トランジスタの駆動⁵⁾も報告されている。Fig. 7(a) に示すように、イオン液体に電界をかけた場合、電極との界面に電極と逆の極

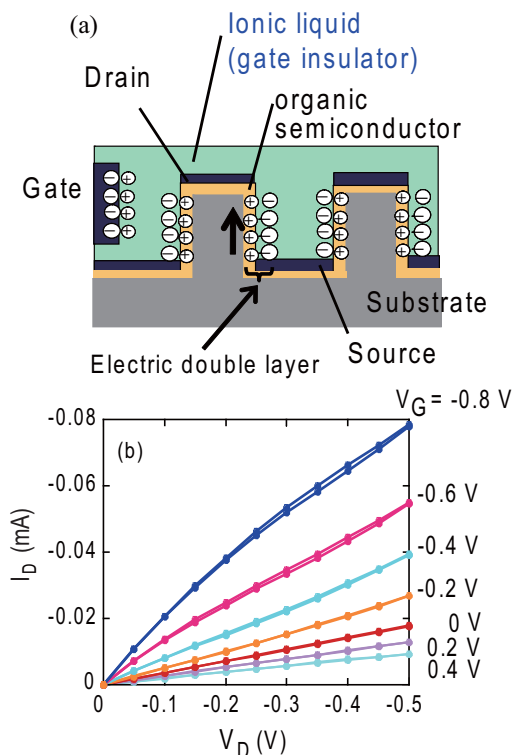


Fig. 8 (a) Illustration of the cross-sectional structure and (b) output characteristics of 3D-OFET when gating with ionic liquid.

性のイオンが集合することにより、電極界面に電気二重層が形成される。イオンの大きさは約 1 nm 程度であり、この非常に薄い領域のみに電界が形成されるため、低電圧の付加でも強い電界を得ることができる。本報告では、Fig. 8 (a) に示すように、3.1 章で得た構造体の間隙に、毛細管現象を利用してイオン液体を注入し、ゲート絶縁体として使用した。ゲート電極は、イオン液体中に接して設けている。トランジスタ特性を評価した結果を Fig. 8(b) に示す。1 V 以下の非常に小さい電圧を付加した場合であっても、ゲートによるドレイン電流の変調が実現していることがわかる。但し、イオン液体のキャパシタンス測定結果より有機半導体膜の移動度を見積もると、約 $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、膜の基板側界面で駆動させた場合 (3.2 章) に比べて非常に低い値であった。これは、蒸着により作製した薄膜表面のモフォロジーの凹凸の影響により、膜の表面側での電子伝導が阻害されているためと考えられる。今後は、表面平坦性がより良好であると考えられる高分子半導体膜を採用し、電気二重層を形成するメリットを最大限に活かした低電圧駆動有機トランジスタを実現したいと考えている。

6. まとめ

有機電界効果トランジスタの出力電流を増大させる

ことを目的として、微細な立体構造を作製し、その構造体側面に有機半導体チャンネル層を多数作製した「三次元有機トランジスタ」を開発した。この結果、Si 基板を用いたデバイスで 2.6 A/cm^2 の桁違いに大きい動作電流と、高い on/off 比 2.7×10^6 の両立を実現した。本技術は有機トランジスタの実用化のためのブレイクスルーとなる性能を示すものであり、従来の平面型有機トランジスタ構造を採用する限り超えることができない動作電流の限界を超えて、これまでにない高性能な有機トランジスタが実現できる。今後は、三次元構造上に形成する π 共役系有機分子膜の結晶性をより向上させて、さらにキャリア伝導性能を高めるとともに、絶縁体技術の向上や、電極との接触抵抗の低減等、実用化に向けたさらなる性能向上を検討することが重要であると考えている。

参考文献

- 1) H. Klauk et al., *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 5259., J. E. Anthony, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 9482.
- 2) M. Uno, Y. Tominari, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 173301., M. Uno, I. Doi, K. Takimiya, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 103307.
- 3) K. Kudo et al., *Thin Solid Films*, **331** (1998) 51.
- 4) J. Panzer and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6960.
- 5) S. Ono, K. Miwa, S. Seki, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **94**