

博士学位論文
大気安定なフレキシブル
有機相補型インバータの開発

九州工業大学大学院生命体工学研究科

奥 慎也

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	2
1.3	本論文の構成	3
第 2 章	有機薄膜トランジスタの基礎理論	4
2.1	緒言	4
2.2	有機半導体の基礎理論	4
2.2.1	有機分子の構造と導電性の関係	4
2.2.2	導電性高分子	6
2.2.3	導電性高分子の電子物性	7
2.2.4	導電性高分子の種類	10
2.3	半導体物性と電子デバイス	12
2.3.1	金属と n 型半導体の接合	12
2.3.2	金属と p 型半導体の接合	15
2.3.3	pn 接合	16
2.3.4	薄膜トランジスタと相補型インバータ	18
2.4	有機薄膜トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor : OTFT)	21
2.4.1	OTFT 素子構造	21
2.4.2	OTFT の動作原理	22
2.4.3	OTFT の評価手法	23
2.5	有機半導体	26
2.5.1	高分子系有機半導体	26
2.5.2	低分子系有機半導体	27
2.6	ゲート絶縁膜	28
2.7	プラスチックフィルム基板	30
第 3 章	OTFT の作製法と有機薄膜物性解析手法	31
3.1	緒言	31
3.2	OTFT の作製工程と測定系について	31
3.2.1	基板洗浄	31
3.2.2	基板表面処理	32
3.2.3	有機半導体の成膜	33
3.2.4	ソース・ドレイン電極の成膜	34
3.2.5	OTFT の測定系	36

3.3	有機薄膜物性解析手法	37
3.3.1	イオン化ポテンシャル測定	37
3.3.2	紫外可視分光法	38
3.3.3	X線回折法	39
第4章	Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT	40
4.1	緒言	40
4.2	各種トランジスタ材料の概要	40
4.3	Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT の試作	45
4.4	SiO ₂ /Si 基板を用いた OTFT の作製	47
4.5	Polyimide ゲート絶縁膜の特性評価	48
4.6	Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT の評価と考察	51
4.7	結言	54
第5章	新規有機半導体を用いた p-, n-OTFT と相補型インバータ	55
5.1	緒言	55
5.2	新規 p 型有機半導体 (BHT-TT)	55
5.2.1	BHT-TT の開発背景	55
5.2.2	BHT-TT の合成手法	56
5.2.3	BHT-TT のエネルギー準位	57
5.2.4	BHT-TT OTFT の作製と評価方法	58
5.2.5	BHT-TT OTFT の測定結果と大気安定性	58
5.3	新規 n 型有機半導体 (CN-CF ₃ DSB)	61
5.3.1	CN-CF ₃ DSB の開発背景	61
5.3.2	CN-CF ₃ DSB の合成手法	63
5.3.3	CN-CF ₃ DSB の薄膜構造評価	64
5.3.4	CN-CF ₃ DSB OTFT の作製と評価方法	65
5.3.5	CN-CF ₃ DSB OTFT の測定結果と大気安定性	66
5.4	相補型インバータの試作と評価	68
5.5	結言	69
第6章	大気安定なフレキシブル有機相補型インバータ	70
6.1	緒言	70
6.2	Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル相補型インバータ	70
6.2.1	BHT-TT 及び CN-CF ₃ DSB を用いたフレキシブル OTFT	70
6.2.2	フレキシブル p-, n-OTFT のトランジスタ特性とインバータ特性	71
6.2.3	Polyimide ゲート絶縁膜の問題点	72
6.3	有機 – 無機ハイブリッド絶縁膜	73
6.4	Si-PMMA ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル相補型インバータ	74
6.4.1	Si-PMMA ゲート絶縁膜によるフレキシブル OTFT の作製	74
6.4.2	Si-PMMA の絶縁性能	75
6.4.3	Si-PMMA ゲート絶縁膜によるフレキシブル OTFT と相補型インバータの評価	76

6.5	長期間大気安定な n 型有機半導体材料 (CN-CF ₃ DSBF ₂)	77
6.5.1	CN-CF ₃ DSBF ₂ について	77
6.5.2	長期大気安定な n-OTFT の作製と評価	79
6.6	大気安定なフレキシブル有機相補型インバータ	80
6.6.1	大気安定なフレキシブル n-OTFT の作製と評価	80
6.6.2	大気安定なフレキシブル p-OTFT の作製と評価	82
6.6.3	大気安定なフレキシブル有機相補型インバータの評価	84
6.7	結言	86
第 7 章 総括		88
参考文献		90
研究業績		95
謝辞		101

第1章

序論

1.1 研究背景

1948年に米国の W. B. Shockley (AT&T ベル研究所) らが開発したトランジスタは、近代の電子回路における主力素子として、半導体の技術革新と共に目覚ましい発展を遂げている。トランジスタの高性能化と集積化技術に伴い、これまでコンピュータのディスプレイやテレビとして多く用いられていたブラウン管も、省電力で画面の薄いフラットパネルディスプレイとして置き換わり、現代の主流なディスプレイとして、その大型化と高精細化が急速に進歩している。ディスプレイのフラットパネル化に次ぐ重要な技術はフレキシブル化といわれている。ディスプレイのフレキシブル化は、軽量性、耐衝撃性、デザイン性、巻いたり折りたたんだりできるコンパクト性など、これまでのディスプレイでは実現できなかったユニークな特徴と、さらに広い用途を付与できるものとして期待が高まっている。また、フレキシブル化の技術が確立されれば、将来的に製造プロセスにおいても roll-to-roll に代表されるような印刷技術を用いて大面積の素子を高効率、低コストで製造できる副次的なメリットも含んでいる。このようなフレキシブルエレクトロニクス素子の実現でもっとも難しいのはフレキシブル基板上での薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor : TFT) の実現である。現在までに TFT としてアモルファスシリコン (a-Si) や多結晶シリコン (p-Si) の TFT がディスプレイ用に実用化されている。薄膜であれば硬質な Si 半導体でもフレキシブル性は発現するが、その成膜には 300~500 °C 程の高い温度が必要とされ、高温処理に耐えられる金属フィルム等のフレキシブル基板を利用する、あるいは、150 °C ほどの低温で Si を成膜する手法が検討されているが、どちらも容易な作製手法ではなく生産コストもかかる。このような TFT フレキシブル化への課題を解決へと導くのが導電性高分子に代表される有機半導体の登場である。

導電性高分子は”世界初の電気を通すプラスチック”として1977年に日本の白川英樹氏, 米国の A. G. MacDiarmid 氏, A. J. Heeger 氏らによって発表された.¹ 以後, 有機半導体として高分子系, 低分子系のさまざまな材料開発が行われ, ポストシリコンテクノロジーの重要な市場牽引材料として, 電子デバイスへの応用研究が一気に加速している. 特に, トランジスタの活性層に有機半導体を用いた有機薄膜トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor : OTFT) は, フレキシブル TFT を実現する技術として期待されている.² それは, 有機材料の持つ軽量・柔軟性, 数多くの有機化合物を利用できる材料選択の自由性, 可溶性による溶液からの成膜プロセスの可能性から, 常温・常圧環境での形成加工を可能とする素子作製の容易性, さらに製造プロセスにおいても省エネルギーであるため環境への負荷も少ないといった点による. このようなフレキシブル OTFT のアプリケーションとしては, ディスプレイはもちろん, 電子ペーパー,³ 各種センサ,⁴ メモリ,⁵ RFID (Radio Frequency Identification) タグ^{6,7}などが挙げられ, OTFT 実用化に向けた研究は世界中で盛んになされている.

1.2 研究目的

一般的に OTFT の多くは, 硬質な SiO_2/Si 基板を用いてトランジスタの基礎特性が評価されており, フレキシブルディスプレイや電子ペーパーなどの実用化に向けて, 柔らかいプラスチックフィルム上に作製したフレキシブルな OTFT の開発が求められている. さらに, メモリや RFID タグの論理回路や演算処理への応用を考慮すると, 消費電力が小さく, 集積化に適した素子構造である相補型インバータの開発が必須となる. 特に, 相補型インバータは, p 型と n 型の 2 種類の半導体を用いるため, 個々のトランジスタのバランスの良い動作と安定性が求められる. 一般的に既存の有機半導体は, 大気環境中の酸素・水・光・熱等に曝すことで容易に劣化するものが多く, 電子を輸送するタイプの n 型有機半導体材料は特に劣化しやすいため, 特に大気暴露下で駆動する n 型 OTFT はほとんどない. よって, OTFT から成る相補型インバータの実現には, 大気中でも安定に動作する p, n 型各両有機半導体材料の開発が必要となる. 以上の理由から, 本研究では新規に合成された p, n 各有機半導体の大気安定性を明らかにし, プラスチックフィルム上に作製したフレキシブル p, n 型 OTFT, 及び, これらを組み合わせて形成した相補型インバータについて評価を行い, 大気中でも良好な反転特性を示す, 柔軟で大気安定な有機半導体による相補型インバータの開発することを目的としている.

1.3 本論文の構成

本論文は7章から構成される。

第1章では、序論として本研究の背景及び目的を明らかにし、各章の内容について記述する。

第2章では、有機半導体について、その分子構造と電子物性について記述する。また、有機薄膜トランジスタの素子構造、動作原理と既存の有機半導体材料の概略等について記述する。

第3章では、有機トランジスタの具体的な作製手法について述べ、基板表面処理や金属・有機物の蒸着法などの基本的な成膜技術及び、実験に用いた薄膜解析手法について記述する。

第4章では、p, n型両有機半導体材料として代表的な Pentacene と PTCDI 誘導体を用いた OTFT を作製し、得られたトランジスタ特性と問題点を記述する。

第5章では、新規 p, n型有機半導体について紹介し、各種材料の電子物性について述べる。また、SiO₂/Si 基板を用いて OTFT 及び、相補型インバータを作製し、トランジスタ特性から新規有機半導体材料の輸送特性について議論する。

第6章では、第5章の有機半導体材料を用いてプラスチックフィルム上に作製したフレキシブル OTFT を作製し、輸送特性、インバータ特性、大気中動作安定性について議論する。

第7章では、本研究成果から得られた知見についてまとめ、総括とする。

第2章

有機薄膜トランジスタの基礎理論

2.1 緒言

本章では、まず、高分子系有機半導体材料である導電性高分子をモデルに、有機分子の導電性発現と電子物性のメカニズムについて記載する。次に、トランジスタは各種金属と半導体、絶縁体を接合し、巧みにキャリアを制御することで電流増幅やスイッチングを可能としていることから、半導体、金属の接合や半導体電子物性、及び、電子デバイスの概要についても記載する。そして、本章の最後では、有機薄膜トランジスタ (OTFT) の概要、動作原理、評価法と OTFT に用いられる各種有機材料の概略等について記載する。

2.2 有機半導体の基礎理論

2.2.1 有機分子の構造と導電性の関係

有機材料は主に炭素 (C)、水素 (H)、窒素 (N) 原子を構成分子として成り立ち、現在までに 500 万種類以上にものぼる膨大な数の物質が作り出されている。⁸ 例えば、有機材料の骨格をなす炭素原子は、 $2s$ 軌道に 2 個、 $2p$ 軌道に 2 個 (px , py 軌道に 1 個ずつ) の電子が入っている。炭素が結合するとき、これらの軌道が形を変え、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道と混成して 4 つの sp^3 混成軌道を形成する可能性がある。このように形成された材料に、絶縁材料として代表的な Polyethylene がある (Fig. 2.1)。Polyethylene は炭素原子核から伸びる 4 個の混成軌道が水素原子、あるいは隣接の炭素と軌道を共有することで一つの軌道に 2 個の電子を収めて安定な分子となっている。炭素間での結合は、結合の方向と軌道の向きは同じであり、結合にあずかる電子は局在する傾向が強い。この結合が σ 結合で結合にあずかる電子が σ 電子となる (Fig. 2.1)。 σ 電子は結合に局在しているために自由に動けないため、Polyethylene は動くことのできるキャリアが極めて少ないことにより導電率は 10^{-17} S/m 程と低く絶縁体である。

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

(σ :導電率 [S/m] n :キャリア濃度 [m^{-3}] e :電荷素量 [C] μ :移動度 [m^2/Vs])

絶縁性高分子では、分子の中に大量に電子があっても σ 電子として結合に用いられるため極めて大きなエネルギーを与えなければ電子を取り出して自由に動かすことができない。よって、 σ 結合電子は容易に取り出すことができないため絶縁体となる。一般的に、有機材料が絶縁体になりやすいのは、上述の例にみられるように構成分子が炭素、水素、窒素などであり、結合にあずかる電子が $2s$ 軌道や $2p$ 軌道のようにエネルギーの深い位置の電子が関与するためである。

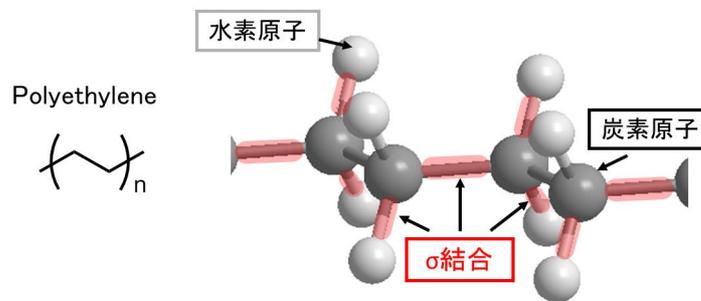
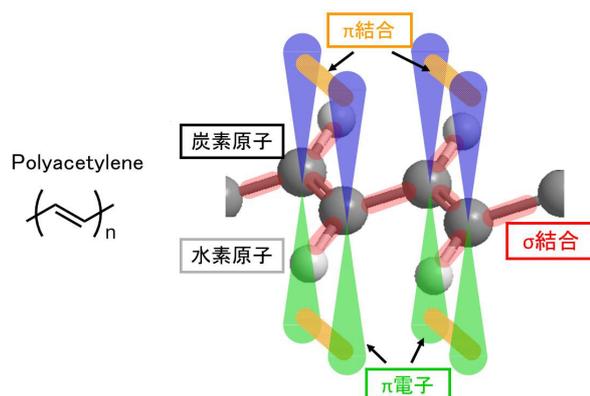


Fig. 2.1: Polyethylene の構造と σ 結合

一方、炭素の結合において $2s$ 軌道が $2p$ 軌道と混成して sp^2 混成軌道と sp^2 混成軌道面に垂直な p_z 軌道を形成する場合もある。 sp^2 混成軌道は結合の手を3本もち、炭素を中心に120度ずつ異なった3方向に伸びる3つの軌道を持っている。単体のとき、 $2s$ 軌道、 $2p$ 軌道に存在した電子のうち3個の電子は、これら3方向に伸びる sp^2 混成軌道に一つずつ入る。一つの軌道に2つの電子が入れるので、隣の原子と結合することができる。このように形成された材料に、代表的な Polyacetylene がある。この材料では、炭素から延びる3個の混成軌道は、水素原子、あるいは隣接の炭素と軌道を共有することで2個の電子を収めている。さらに p_z 軌道では、隣接する原子が存在しないので p_z 軌道電子同士が重なって結合している。この結合を π 結合といい、この結合にあずかる電子が π 電子である (Fig. 2.2)。 π 結合では、結合の方向と垂直に電子の軌道を持ち、隣り合った軌道間で電子を共有するので、 π 結合電子は非局在化する性質を持っている。そのため、 π 結合電子は電界に対して敏感に反応することができることから導電率は 10^{-5} S/m 程に上がり、 Polyacetylene は半導体の領域に含まれる。なお、 Polyacetylene には構造の違いによりシス型とトランス型の二つの構造があり、本論文では主に導電性に関するトランス型の Polyacetylene の構造を用いて以降に結合状態や電子物性を述べることにする。

Fig. 2.2: Polyacetylene の構造と π 結合, π 電子

2.2.2 導電性高分子

前項に述べた Polyacetylene のように, その骨格が共役した CC 二重結合から構成される π 共役系高分子を導電性高分子といい, σ 電子と外部からの刺激に応答しやすい π 電子が存在し, σ 電子のみからなる有機物質と比較して新規な物性を示す. また, 骨格上にそのような電子が非局在化するため, 一高分子鎖で無機半導体と同様なエネルギーバンド構造を形成する. すなわち結合性 π 電子軌道と反結合性 π 電子軌道同士が集まって, それぞれ価電子帯 (Valence band:VB) と伝導帯 (Conduction band:CB) を形成し, それらはエネルギー的に禁制帯 (forbidden band:FB) によって隔てられている. この禁制帯は, 系全体のエネルギーを低下させるために生じる共役二重結合骨格の結合交替, いわゆるパイルス転移 (金属 絶縁体転移) により生じる.

導電性高分子の π 電子は結合に強く寄与していないために, 電子を取り除くためのイオン化ポテンシャルは比較的小さい. また, そのために価電子帯の中で最もエネルギーの高い最高被占準位 (Highest occupied molecular orbital : HOMO) と伝導帯の中で最もエネルギーの低い最低空準位 (Lowest unoccupied molecular orbital : LUMO) の差, すなわち禁制帯の幅 (E_g) は $2 \sim 3$ eV であり, 価電子帯の電子が伝導帯に熱励起するには大きすぎ, 真性半導体とはなりえない. しかし, ドーピングを施すことによって半導体とすることができる. ドーピングは, 導電性高分子とドーパントである電子受容体 (アクセプター) または電子供与体 (ドナー) との間で電荷移動を起こさせ, 価電子帯あるいは伝導帯に移動可能なキャリアを生成させる. そして, ドーピングの程度により電気伝導度を絶縁体から半導体を経て金属に転移させることができる. 特に, 無機半導体と同様に, 電子受容体で導電性高分子から電子を引き抜く p ドーピングや, 電子供与体から電子を注入する n ドーピングといった各ドーピングにより電子機能を制御できる点が導電性高分子の最大の特徴である. Table 2.1 に主なドーパントを示す.

Table 2.1: 導電性高分子の主なドーパント⁹

アクセプター (p ドーパント)	
ハロゲン	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , ICl, ICl ₃ , IBr, IF ₃
ルイス酸	PF ₅ , AsF ₅ , SbF ₅ , SO ₃
プロトン酸	HF, HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HRF ₄
有機化合物	TCNE, TCNQ, DDQ, クロラニル
ドナー (n ドーパント)	
アルカリ金属	Li, Na, K, Rb, Cs
アルカリ土類金属など	Be, Mg, Ca, Sc, Ba, Ag, Eu, Yb

2.2.3 導電性高分子の電子物性

共役高分子の構造は、結合交替があり、CC 単結合と CC 二重結合の位置がずれているだけでエネルギーが等しく二重に縮重している縮退構造のものと、全ての CC 結合の距離が等しいため結合交替がなく、エネルギーの縮退がない非縮退構造のものがある。ほとんどの共役高分子は非縮退構造を持つ。π 共役系高分子である導電性高分子の物性はドーピングを行うと発生するソリトン、ポーラロン、バイポーラロンなどの概念を用いて解釈される。例えば、縮退構造の Polyacetylene は二つの構造が会うところに構造欠陥が生じ、そこに不對電子であるソリトンが存在する。この不對電子はスピンを持つが電荷を持たないため、移動しても電流に寄与せず、電氣的に中性であるため中性ソリトンという (Fig. 2.3(a))。ここへ、ヨウ素や五フッ素化砒素のようなアクセプタードーパントが来るとソリトンは引き抜かれて正荷電ソリトンが発生 (Fig. 2.3(b)) し、リチウムやナトリウムのようなドナードーパントの場合は電子が注入されて負荷電ソリトンが発生 (Fig. 2.3(c)) する。これはソリトンが構造欠陥であるためにエネルギー準位が VB と CB の間に飛び出ている、ドーパントの影響を最も受けやすいからである。正荷電及び負荷電ソリトンはキャリアとなり導電性に大きく寄与する。

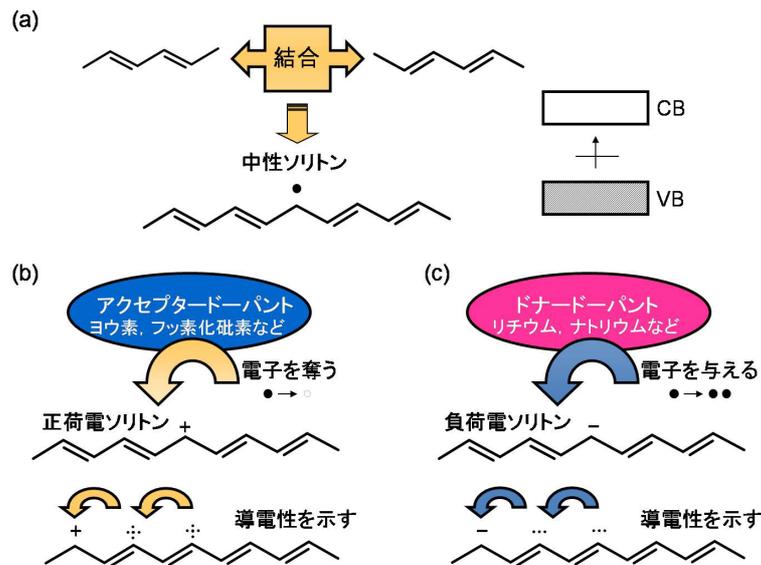


Fig. 2.3: トランス型 Polyacetylene におけるソリトン

(a) 中性ソリトンの構造とエネルギー準位, (b) 正荷電ソリトン, (c) 負荷電ソリトン

また、ごく低濃度ドープ領域では中性ソリトンと荷電ソリトンが共存する可能性がある。これらが結合すると Fig. 2.4(a), (b) に示すようにカチオンラジカルやアニオンラジカルが発生し、それらをポーラロンと呼ぶ。ポーラロンが生じると新たにいくつかのエネルギー準位が現れ、磁性が発生する。さらに、ドープ量が増えるとポーラロン同士がある一定の距離にまで近づくと対電子同士が結合を作るので、正荷電あるいは負荷電同士が残り、それらは一定の距離を保って対となった荷電キャリアとなる。これをバイポーラロンという Fig. 2.4(c), (d)。

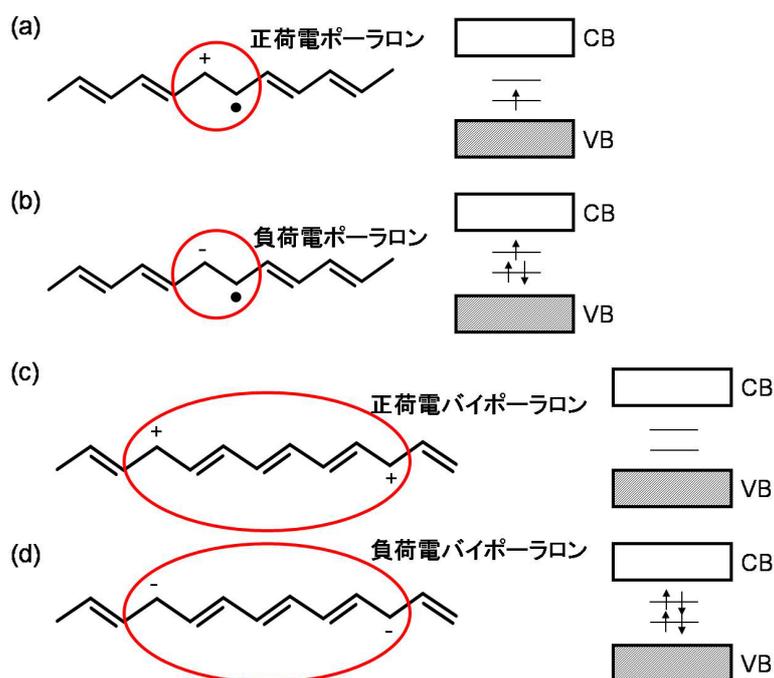


Fig. 2.4: トランス型 Polyacetylene のポラロン, バイポラロン及びエネルギー準位
 (a) 正荷電ポラロン, (b) 負荷電ポラロン,
 (c) 正荷電バイポラロン, (d) 負荷電バイポラロン

Polythiophene などの非縮退構造の高分子の場合も同様に, アクセプタードーピングを行った場合, 高分子鎖から電子が1個取り除かれると, 正荷電 $+e$ とスピン $1/2$ が生じる. 構造が変化することにより荷電とスピンは局在化し, 正荷電ポラロンとなる (Fig. 2.5(a)). さらに, この高分子鎖から電子が1個取り除かれると, 正荷電 $+2e$ とスピン 0 の正荷電バイポラロンが生じる (Fig. 2.5(c)). 負荷電ポラロン及びバイポラロンも同様である (Fig. 2.5(b), (d)). このように, 局在化した荷電と構造が一体となったポラロン, バイポラロンは分子鎖内ではバンド内伝導を, 分子鎖間はホッピングで移動することができるキャリアとなりうる. バイポラロンはスピンのないキャリアという特徴を持っている.

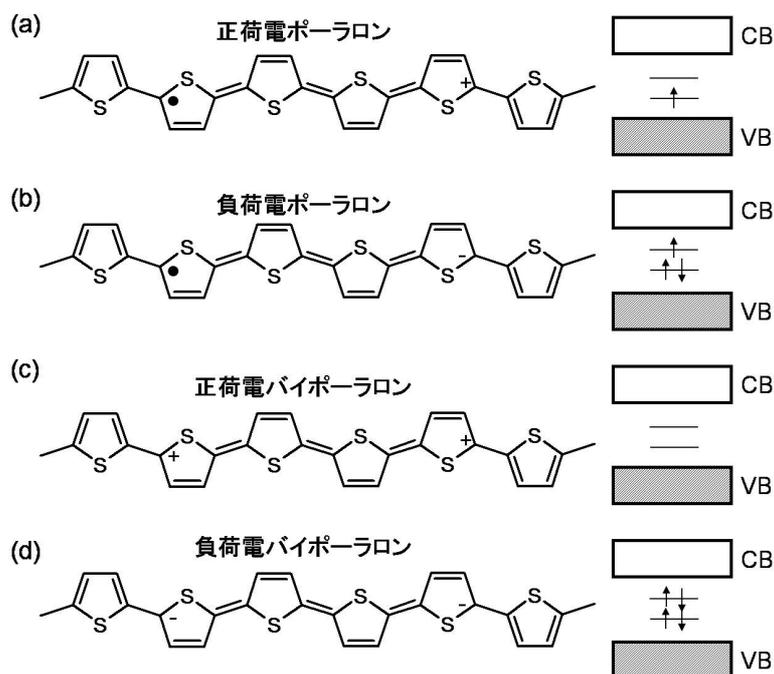


Fig. 2.5: Polythiophene のポーラロン, バイポーラロン及びエネルギー準位
 (a) 正荷電ポーラロン, (b) 負荷電ポーラロン,
 (c) 正荷電バイポーラロン, (d) 負荷電バイポーラロン

2.2.4 導電性高分子の種類

現在までに開発されている導電性高分子はすでに 100 種類以上であるが、そのほとんどが π 共役系であり、その骨格の特徴によっていくつかの種族に分類することができる。導電性高分子は本来の電気伝導性高分子としての性質だけでなく、他の電気的物性、光学的物性についても様々な特性を持っていることから、有機半導体材料として広く用いられている。¹⁰ Fig. 2.6 に代表的な導電性分子を示す。

脂肪族系

CC 単結合と、二重結合が交互に結合した最も単純な繰り返し単位をもつ π 共役高分子であり、Polyacetylene が代表的で、導電性高分子全体の中で最も代表的な高分子である。

芳香族系

炭化水素芳香環系と複素芳香環系に大別でき、前者は芳香族炭化水素が結合していることにより、長い共役長を持った π 共役高分子で Poly(p-phenylene)、後者は窒素や硫黄な

どのヘテロ元素を含んだ芳香族化合物に構成された π 共役高分子で Polypyrrole(PPy), Polythiophene などが挙げられる。PPy の室温導電率は $10 \sim 100 \text{ S/cm}$ であるが、フィルムでは膜厚が薄くなるほど高くなり、最大で 500 S/cm に達している。¹¹ また、Polypyrrole を電解質とする、いわゆる機能性高分子コンデンサとしても注目されている。Polythiophene については有機トランジスタ材料として用いられるため、本章 2.5 項で詳細を述べる。

ヘテロ元素系

脂肪族、あるいは芳香族骨格をヘテロ元素でつなぎ合わせた構造を持つ高分子で Polyaniline (PANi) や Polyphenylenesulfide がある。特に薄膜化した PANi は導電性高分子の酸化還元反応による電解伸縮を利用した、ソフトアクチュエータとして用いられている。¹² ソフトアクチュエータが生み出す柔軟な動きを、将来的に人体の筋肉の代わりとして利用できることが有望であり、生体模倣デバイスとして導電性高分子を用いたソフトアクチュエータの研究報告も注目されている。¹³

混合系

脂肪族炭化水素や複素環式化合物と、二重結合や三重結合、あるいはヘテロ元素が交互に結合した構造を持つ高分子で代表例として Poly(p-phenylenevinylene)(PPV) が挙げられる。

複鎖型

π 共役高分子主鎖中に複数の共役系を持っており、グラファイトの構造により近い構造をもつ π 共役高分子であり、他の高分子に比べ非常に共役が発達しているため、非常に小さいバンドギャップを持っている。代表例として Polyacene が挙げられる。

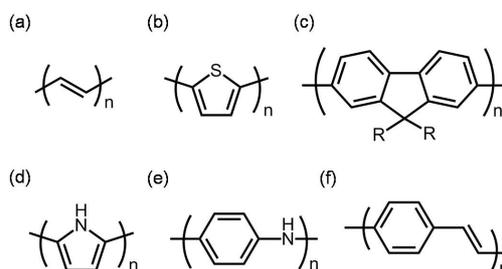


Fig. 2.6: 代表的な導電性高分子 (高分子系有機半導体)

(a) Polyacetylene, (b) Polythiophene, (c) Polyfluorene, (d) PPy, (e) PANi, (f) PPV

2.3 半導体物性と電子デバイス

ダイオードやトランジスタといった電子回路能動素子は各種の金属, 半導体, 絶縁物を接合し, 巧みに電子やホールキャリアを制御することで増幅や整流作用を可能にしている. 有機トランジスタを製作する際にも重要となるのが電極材料である. これは, 半導体層と金属電極間の接触で電位障壁 (Schottky barrier) が生じ, 整流作用を示すからである (ショットキー接触). また, 金属の種類によっては電位障壁が形成されないこともあり, この接触を非整流性接触 (オーミック接触) といい, このように材料の組み合わせが適切でないとキャリア注入がうまくいかないなどの障害が生じる. ここでは, 金属と n 型, p 型の半導体との接触, また, 半導体同士の接触 (pn 接合), トランジスタについて記す.

2.3.1 金属と n 型半導体の接合

$\phi_m > \phi_n$ の場合

Fig. 2.7(a) は金属と n 型半導体 (以後, 簡略化のため n 型と記す) の接触前の状態のエネルギーバンド図を示したものである. ϕ_m, ϕ_n は金属及び n 型の仕事関数であり, E_{fm}, E_{fn} は金属及び n 型のフェルミ準位である. E_d はドナー準位, χ_p は電子親和力である. いま, $\phi_m > \phi_n$ (すなわち $E_{fm} < E_{fn}$) の状態で金属と n 型を接触させると, 接触付近に存在する n 型の伝導電子は金属に拡散し, 金属の接触付近に負の表面電荷が蓄積され n 型の接触付近にドナーイオンが残る. このドナーイオンの層にはキャリアが存在しない空乏層となる. 空乏層が形成されると接触付近には内部電界が発生し, n 型から金属への電子の拡散がなくなり, 両者のフェルミ準位が一致する. 空乏層にはキャリアの電子が存在しないため, フェルミ準位は価電子帯に接近する. そのため, 空乏層のエネルギーバンドは Fig. 2.7(b) に示すように湾曲し, バリアが形成される. すなわち内部電界により電子の移動がなくなるのは, このバリアが存在するためである. このバリアの高さはその電位差を V_d , 電子の電荷を e とするとすれば式 (2.2) で表される.¹⁴

$$\phi_m - \phi_n = eV_d \quad (2.2)$$

また, 空乏層の幅 d と静電容量 C は式 (2.3), 式 (2.4) で与えられる.

$$d = x_1 = \left[\frac{2\varepsilon}{eN_d} V_d \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

$$C = \frac{\varepsilon}{x_1} = \left[\frac{e\varepsilon N_d}{2V_d} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

この状態において、金属に正、n型に負の電圧を印加した場合、印加電圧 V により n 型のフェルミ準位 E_{fn} は金属のフェルミ準位より eV だけ上がるため、その分だけ n 型の伝導帯のバリアは低くなり、空乏層の幅も狭くなっている。そのため n 型の多数キャリアである電子はバリアを越えて金属に拡散し、外部電界のドリフト作用により次々に移動するので金属から n 型に向かって電流が流れる (Fig. 2.7(c)). このときの電圧を順バイアスといい、電流を順方向電流という。また、金属に負、n型に正の電圧を印加した場合、n 型のフェルミ準位 E_{fn} は金属のフェルミ準位より eV だけ下がるため、その分だけバリアが高くなり金属と n 型間は電子が移動出来ず、電流は流れなくなる。しかし、n 型の少数キャリアであるホールに対するバリアはないので、このホールに対する微小な逆方向電流が n 型から金属に向かって逆飽和電流 I_0 が流れる (Fig. 2.7(d)). このときの電圧を逆バイアスという。このように、順バイアスで電流が流れ、逆バイアスで電流が流れない作用を整流作用という。

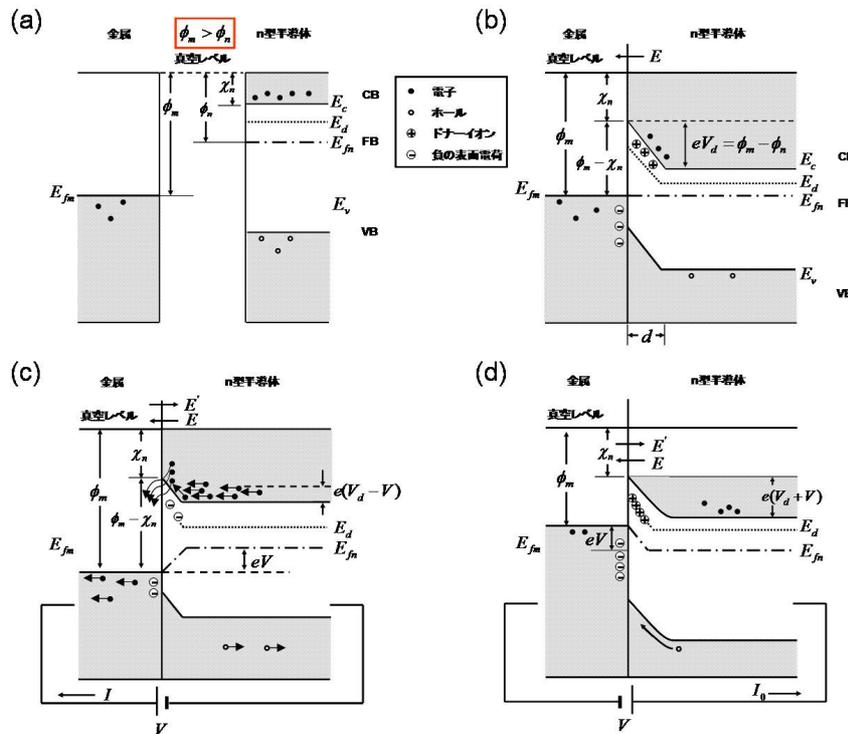


Fig. 2.7: $\phi_m > \phi_n$ 時の金属と n 型半導体接触 (ショットキー接続)
 (a) 接触前のエネルギーバンド図, (b) 接触後のエネルギーバンド図,
 (c) 順バイアス印加時のエネルギーバンド図, (d) 逆バイアス時のエネルギーバンド図

$\phi_m < \phi_n$ の場合

Fig. 2.8(a) は $\phi_m < \phi_n$ 時の金属と n 型半導体の接触前の状態のエネルギーバンド図を示したものである。 $\phi_m < \phi_n$ の状態で金属と n 型を接触させたとき、フェルミ準位は $E_{fm} > E_{fn}$ であり、金属の電子が n 型に拡散するため、金属の接触付近には正の表面電荷が残り、n 型の接触付近には負の表面電荷が形成される。このような負の電荷の増加により n 型の接触付近のエネルギーバンドは湾曲し、n 型のフェルミ準位が伝導体に入り込む状態となり、バリアは形成されない Fig. 2.8(b)。そのため金属と n 型の電子は拡散しようとするが両者のフェルミ準位が一致して電子の拡散はなくなり熱平衡状態となる。この状態で順バイアスするとフェルミ準位は $E_{fm} < E_{fn}$ となり、n 型の伝導帯準位も上がるため、バリアの存在しない接触付近を電子は n 型から金属へ移動し、順方向電流が金属から n 型へ流れる Fig. 2.8(c)。また逆バイアスした場合、 $E_{fm} > E_{fn}$ となり n 型の伝導帯の準位は下がり、金属から n 型へ電子が移動し、逆方向電流が n 型半導体から金属へ流れる Fig. 2.8(d)。このように、 $\phi_m < \phi_n$ の場合、順バイアス、逆バイアス共に電流はよく流れ非整流性（オーミック）になる。

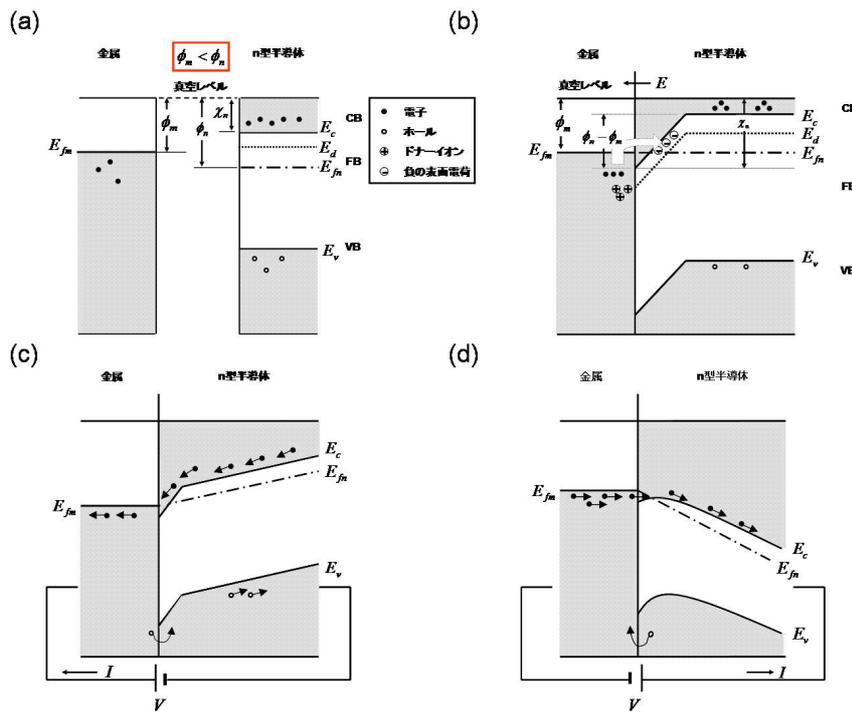


Fig. 2.8: $\phi_m < \phi_n$ 時の金属と n 型半導体接触（オーミック接触）

- (a) 接触前のエネルギーバンド図, (b) 接触後のエネルギーバンド図,
- (c) 順バイアス印加時のエネルギーバンド図, (d) 逆バイアス時のエネルギーバンド図

2.3.2 金属とp型半導体の接合

金属とp型半導体の接合においても金属とn型半導体の接合同様に解説でき、仕事関数の違いで平衡状態におけるエネルギー帯構造が異なるため、ショットキー接触やオーミック接触となる。

$\phi_m > \phi_p$ の場合

Fig. 2.9(a)は金属とp型半導体(以後、簡略化のためp型と記す)の接触前の状態のエネルギーバンド図を示したものである。 ϕ_m, ϕ_p は金属及びp型の仕事関数であり、 E_{fm}, E_{fp} は金属及びp型のフェルミ準位である。 E_a はアクセプター準位、 χ_p は電子親和力である。いま、 $\phi_m > \phi_p$ (すなわち $E_{fm} < E_{fp}$)の状態では金属とp型を接触させると(Fig. 2.9(b))、接触付近に存在するp型の伝導帯から少数キャリアの電子が金属側へ拡散移動する。そのためp型表面は残ったホールにより正に帯電し、逆に電子の流入した金属側は負に帯電する。ホールに対する電位障壁は生じていないためp型の価電子帯中のホールは金属側へ、逆に金属側のホールもp型の価電子帯に入ることができる。したがって、双方から来るホールは互いに打ち消しあい、またp型の電子とホールは金属側で瞬時に再結合し、電流の流れは生じない。これは、p型の多数キャリアはホールであるため、電子がp型から金属に入り込むことでホールが供給され、同時に電子が金属から半導体に入ることによってホールが消滅し、両方向に電流が流れることになる。また、この状態で正、負それぞれ電圧を印加してもp型の価電子帯と金属の伝導帯の間に電位障壁は生じないためオーミック接触となる。

$\phi_m < \phi_p$ の場合

Fig. 2.9(c)は $\phi_m < \phi_p$ における金属とp型の接触前の状態のエネルギーバンド図を示したものである。 $\phi_m < \phi_p$ (すなわち $E_{fm} > E_{fp}$)の状態では金属とp型を接触させると(Fig. 2.9(d))、金属からp型へ電子が、p型から金属へホールがそれぞれ移動し、p型の価電子帯のホールが中和される。このとき、半導体表面には負のアクセプターイオンが散在して負に帯電し、金属表面は電子が不足して正に帯電する。この結果として接合界面に下向きに湾曲したホールに対する電位障壁ができる。印加する電圧は障壁層にのみかかるので障壁の高さを変えることになる。したがってこの場合の接触は整流作用が行われるためショットキー接触となるが、n型の場合とは異なり、半導体側から金属側へホールが移動し電流が流れるため、極性は金属が負、p型が正の場合に順方向となる。

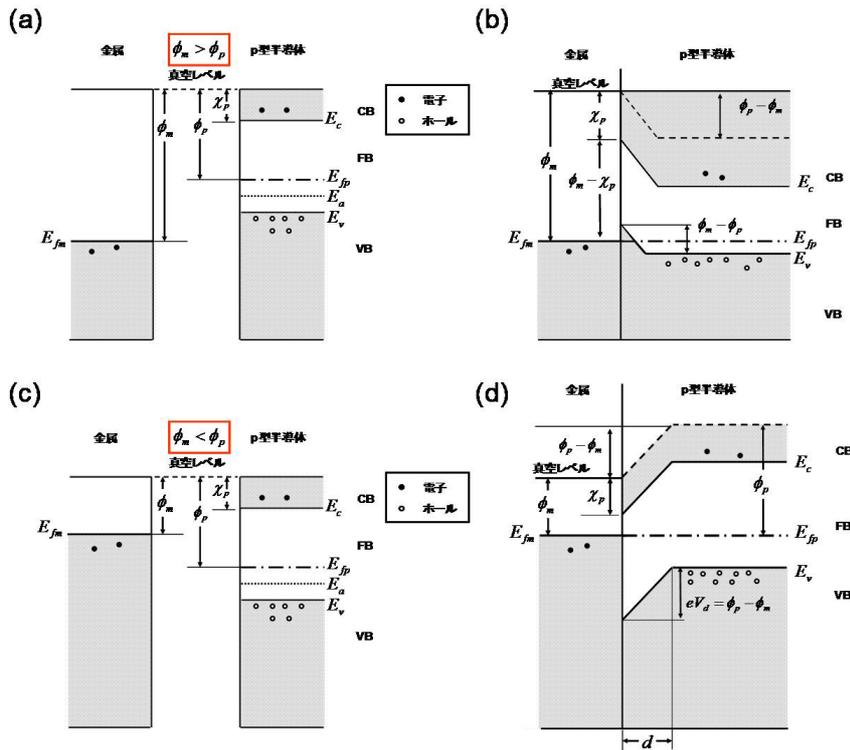


Fig. 2.9: $\phi_m > \phi_p$ 及び $\phi_m < \phi_p$ 時の金属と p 型半導体接触

- (a) 接触前のエネルギーバンド図 ($\phi_m > \phi_p$), (b) 接触後のエネルギーバンド図 ($\phi_m > \phi_p$),
 (c) 接触前のエネルギーバンド図 ($\phi_m < \phi_p$), (d) 接触後のエネルギーバンド図 ($\phi_m < \phi_p$)

2.3.3 pn 接合

p 型半導体と n 型半導体とその境界面の結晶格子配列が不連続にならないように接触させたものを pn 接合という。p 型と n 型が接触すると、接触付近において拡散現象が起こり、p 型から n 型にホールが入り込み、ホールは n 型の電子と再結合して消滅し、p 型の接触付近には負のアクセプターイオンが残る。また n 型から p 型には電子が入り込んで p 型のホールと再結合して消滅し、n 型の接触付近には正のドナーイオンを残す。そのため接触付近にはキャリアの存在しない正負のイオン領域ができる。このような空乏層の領域を空間電荷層 (または、電気二重層) という。この pn 接合に金属をオーミック接触し、pn 接合ダイオードとしたものは、印加する電圧の極性によって抵抗を極端に異なるために整流作用をする。Fig. 2.10(a) に示す熱平衡状態の pn 接合に対し、p 型に正、n 型に負の順バイアス V を印加すると、Fig. 2.10(b) のようにエネルギーバンドが変化し、n 型のフェルミ準位が p 型のフェルミ準位より eV だけ上がり、それに伴って n 型のエネルギーバンド全体も eV だけ上がることになる。そのため、バリアの高さは $e(V_d - V)$ と低くなり、n 型の伝導帯の電子は p 型へ拡散し、注入がおこる。同様に p 型のホールに対してバリアは低くなり、p 型から n

型にホールが注入され、順方向電流 I が p 型から n 型に流れる。逆に p 型に負、n 型に正の逆バイアス V を印加すると、エネルギーバンドは Fig. 2.10(c) に示すように変化する。n 型のフェルミ準位は、p 型のフェルミ準位よりも eV だけ低くなり、それに伴って n 型のエネルギーバンド全体も eV だけ低くなり、バリアの高さは $e(V_d + V)$ と高くなる。そのため、n 型から p 型への電子の注入や p 型から n 型へのホール注入はなくなり、逆バイアスでは電流が遮断されるが、p 型、n 型の少数キャリアによる微小な逆飽和電流 I_0 は流れる。

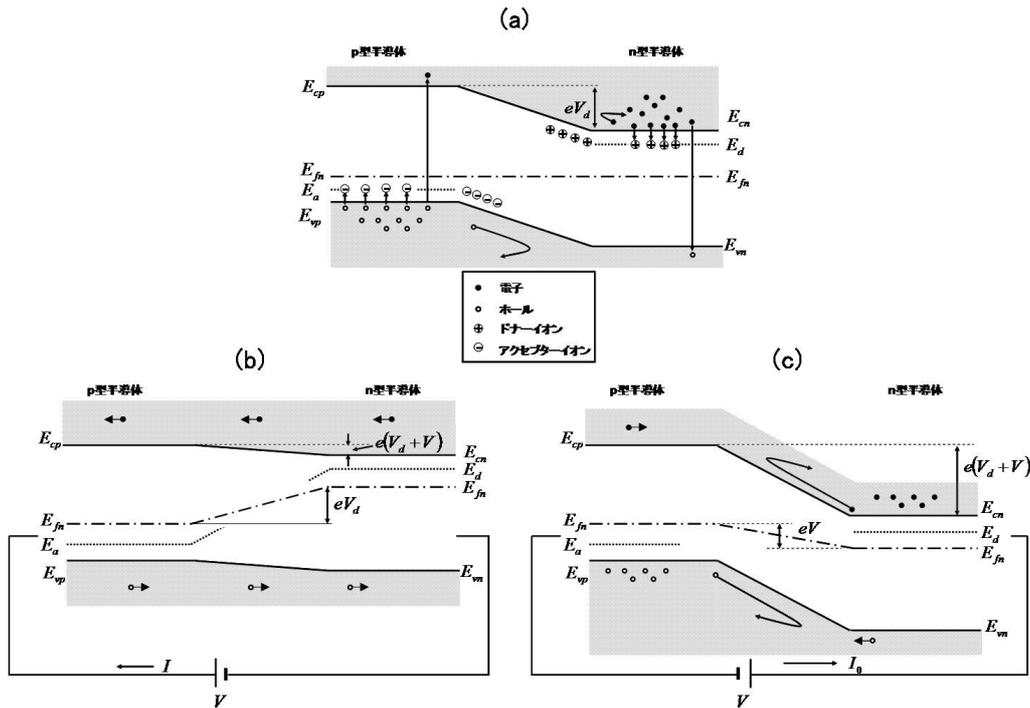


Fig. 2.10: pn 接合

(a) エネルギーバンド図, (b) 順バイアスの場合, (c) 逆バイアスの場合

2.3.4 薄膜トランジスタと相補型インバータ

トランジスタについて

トランジスタは、Si など半導体結晶中の電子の動作を制御して電流増幅や信号スイッチング作用をさせる電子回路の能動素子である。トランジスタはその構造からバイポーラ型とユニポーラ型に大別される。バイポーラ型は p 型と n 型半導体を 3 つサンドイッチにした、PNP 型、NPN 型のトランジスタである。ベース (B)、エミッタ (E)、コレクタ (C) の 3 つの電極を持ち、ベース・エミッタ間に流れる電流によってコレクタ・エミッタ間の電流を何倍にも増幅できる。一方、ユニポーラ型は代表的なものに電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistors : FET) があり、ゲート (G)、ドレイン (D)、ソース (S) と呼ばれる 3 つの電極を持ち、ゲート・ソース間にかかる電圧によってドレイン・ソース間の電流を増幅できるというものである。バイポーラ型は電子とホールを両方を用いるのに対し、ユニポーラ型は半導体中の多数キャリアのみ使用する。また、素子構造も容易、かつ、平面性をもつことから、FET は集積化に向き、IC やメモリとして応用されている。一般的に有機薄膜トランジスタの素子構造、及び、動作原理は、ユニポーラ型である FET が基となっている。そのため、以下には Si のような無機結晶で構成される FET について詳細を述べる。

電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistors : FET)

FET の素子構造は、主に金属、酸化膜、半導体の順に積層された MOS (Metal Oxide Semiconductor) 構造の FET (MOS-FET) が一般的である。p チャネル型 MOS-FET の素子構造を Fig. 2.11 に示す。n 型のシリコン基板中に p 型材料を大量にドーピング (p^{++}) した Si をそれぞれソース、ドレイン電極として埋め込み、その基板上を酸素雰囲気中で熱酸化することによってシリコン酸化膜 (SiO_2) を成膜する。その上部にゲート電極 (ここでは Al) を設けゲート電極としている。ゲートに電圧を印加していない場合、ソース / 基板 (n-Si) / ドレイン間は p^{++} n p^{++} の接続で、いずれかが逆バイアスの pn 接合となっており、抵抗が非常に大きいため、いわゆる "off" 状態となる。ここで、ゲートに負の電圧を印加すると、ソース、ドレイン電極間のチャネルには正電荷 (ホール:p) が誘起され、n 型から p 型への反転状態となり、 p^{++} p p^{++} のすべてオーミック接触の状態となるので "on" 状態となる。このようにして MOS-FET はゲートに印加する電圧により、ドレイン電流を制御できる。また、このような動作モードはノーマリーオフと呼ばれるが、チャネルに意図的にドーピングを行えば、もともとチャネルに電流が流れ、それを逆方向のゲートによってチャネルをオフにするノーマリー動作モードに変えることができる。以上、Si をはじめとする無機半導体では、置換型のドーピングが確立されている場合が多いため、ドーピングを基礎にトランジスタの構造が形成され、ドーピングによってトランジスタの動作特性が制御される。

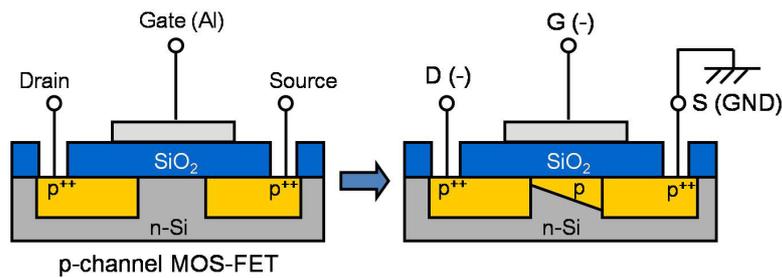


Fig. 2.11: MOS-FET(p チャンネル型) の素子構造

薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor : TFT)

TFT は FET の一種であり、ガラス基板上にトランジスタを構成する半導体層、ゲート絶縁層、電極を真空蒸着やスパッタリング、化学気相成長 (プラズマ CVD) などで薄膜状に形成したトランジスタである。素子自体は薄く、マトリクス状に配置された TFT は主に液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display : LCD) の駆動素子として応用されており、半導体としてアモルファス Si と多結晶 Si を用いる TFT は、カラー LCD として PC や携帯電話のディスプレイなどに広く応用されている。Fig. 2.12 はインバーテッド・スタガード型といわれる一般的な TFT の素子構造である。MOS 構造にはなかったチャンネル層が加えられ、反転層を形成せずに蓄積層を形成してコンダクタンスを上げる。すなわち、n 型は電子、p 型はホールをキャリアとスイッチング動作を行うことが特徴である。

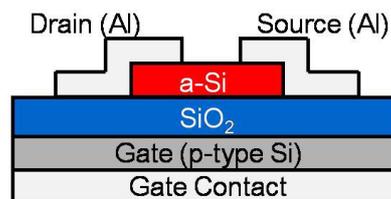


Fig. 2.12: インバーテッド・スタガード型 TFT

相補型インバータ

pチャネルとnチャネルのMOS-FETを相補型に配置したゲート構造を Complementary Metal Oxide Semiconductor(CMOS) と言う。このCMOSを用いた最も基本的な回路がインバータ(論理反転回路)である。Fig. 2.13にCMOSによるインバータの回路図を示す。ここで、 V_{in} は入力電圧、 V_{out} は出力電圧、 V_{DD} は駆動電圧、GNDはグランドである。 V_{DD} はGNDに対し数Vの電位差を持っている。また、 V_{DD} 側がpMOS-FET、GND側がnMOS-FETである。 V_{in} がGNDと同じ電位を持つとき、pMOS-FETはオンになり、nMOS-FETはオフとなる。このため、 V_{out} の電位は V_{DD} とほぼ等しくなる。また、 V_{in} が V_{DD} と同じ電位を持つとき、pMOS-FETはオフになり、nMOS-FETはオンとなる。このため、 V_{out} の電位はGNDとほぼ等しくなる。よって、 V_{in} とは反対の電位が V_{out} に現れる事になるため、インバータといわれる。CMOSによるインバータは出力信号が反転するときのみ回路に電流が流れるため、消費電力の少ない論理回路を実現できることからメモリやロジックICに応用されている。

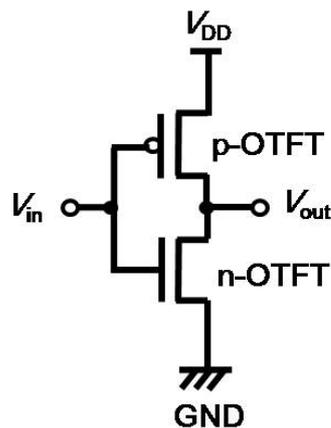


Fig. 2.13: 相補型インバータの回路図

2.4 有機薄膜トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor : OTFT)

TFTの活性層に有機半導体を用いたものが有機トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor : OTFT) である。有機半導体は低分子系と高分子系の2種類に大別され、一般的に有機溶媒に不溶な低分子系は真空蒸着、有機溶媒に可溶な高分子系は溶液としたものをスピコート法、もしくは、ドロップキャスト法のような塗布プロセスで成膜するのが一般的な手法とされている。¹⁵ これら有機薄膜の成膜は室温環境といった常温・常圧で成膜でき、高真空、高温焼成の必要なSi系の成膜プロセスとは異なることが特徴である。

2.4.1 OTFT 素子構造

OTFTの素子構造は上述したSi系TFTとさほど大きな違いはない。しかし、ソース・ドレイン電極と有機半導体層の配置状態で Fig. 2.14 に示したように2つの素子構造に分類できる。有機半導体層の上から金属電極を蒸着してソース・ドレイン電極を作製した場合をトップコンタクト型 (a) といい、逆に電極の上に有機半導体層を成膜した場合をボトムコンタクト型 (b) という。OTFTでは、トップコンタクト型のほうがボトムコンタクト型よりもみかけの移動度が高いことが多い。ボトムコンタクト型では、電極端部で結晶性が悪くなりやすいことに加え、金属に有機半導体をソフトに接触させるとあからさまにショットキー接触となりやすく、大きなキャリア注入障壁が生じるからである。¹⁶ しかしながら、実際は、実装された有機半導体薄膜の状態やゲート絶縁膜の表面形状、他の構成材料との電子的な相関等、様々な要因によっても異なるため、必ずしも素子構造がトランジスタ性能に関わるわけではない。そのため、素子構造においてはトランジスタの特性結果から適宜選択する必要がある。

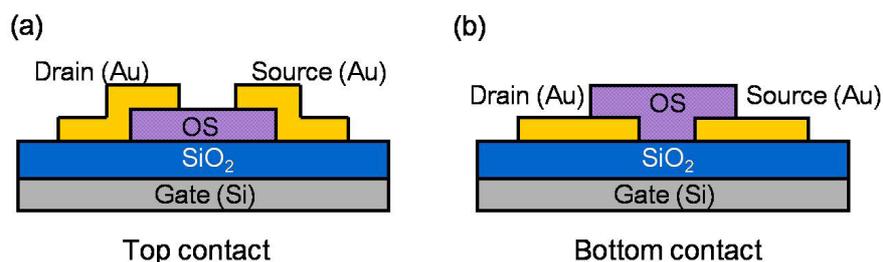
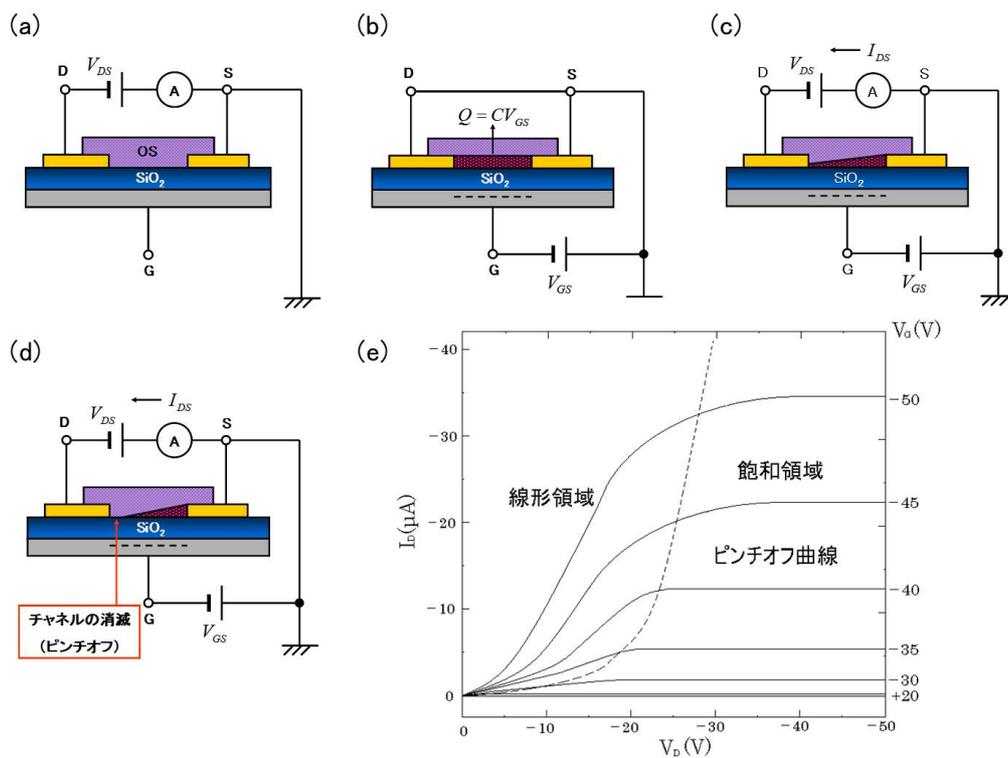


Fig. 2.14: OTFTの素子構造

(a) トップコンタクト, (b) ボトムコンタクト

2.4.2 OTFTの動作原理

OTFTにおいても、MOS-FETの動作原理と同様に説明できる。例えばボトムコンタクト構造を用いて、OSにp型の有機半導体材料を用いると、これは先に示したpチャンネル型MOS-FETとなる。ソース電極に対しドレイン・ソース間電圧 V_{DS} をかけると、有機材料が本来持つ抵抗により決まるドレイン電流 I_{DS} が流れる (Fig 2.15(a))。一方、MOS-FETではゲート絶縁膜の抵抗は有機半導体層の抵抗に比べて非常に大きいので、ソースに対してゲート・ソース間電圧 V_{GS} を印加すると、Fig 2.15 (b) に示すようにゲート絶縁膜の両面に $Q = CV_{GS}$ の電荷が誘起される。この誘起された電荷がソース・ドレイン間の伝導チャンネルである。これを反転層といい、ここではpチャンネルとなる。この状態で V_{DS} をかけると Fig 2.15(c) に示すように伝導チャンネルにより I_{DS} が流れる。しかし、 V_{DS} をかけるとチャンネルに誘起されるキャリアは一定ではなくなり、ソースからの距離と伝導チャンネルの容量 C の割合で誘起キャリアが減少する。したがって $V_{DS} < V_{GS}$ では、 V_{DS} に比例して I_{DS} が増加する線形領域となり、 $V_{DS} > V_{GS}$ ではドレイン近傍の誘起電荷がなくなるために I_{DS} が飽和を始め、ピンチオフとなる (Fig 2.15(d))。さらに V_{DS} を上げて I_{DS} はほぼ一定の飽和領域となる。この関係を Fig 2.15(e) に示す。

Fig. 2.15: pチャンネル型 OTFTの動作原理⁸

(a) V_{DS} のみ印加, (b) V_{GS} のみ印加, (c) FET駆動, (d) ピンチオフ, (e) $V_{DS}-I_{DS}$ 特性

2.4.3 OTFT の評価手法

OTFT は FET と同様にその性能評価が行われる。FET の動作は、ゲート電極からゲート・ソース間電圧 V_{GS} を印加すると、半導体層と絶縁層との界面にキャリアが誘起されチャンネルが形成される。これにより、ソース・ドレイン間の抵抗が減少し、ソース・ドレイン間に電流 I_{DS} が流れる。このときの I_{DS} はドレイン電極に流れる電流密度 (J_D) とチャンネル幅 W 及び半導体薄膜の膜厚 h の積になるので式 (2.5) で表される。

$$I_{DS} = J_D \cdot W \cdot h = \frac{W C_{ins} \mu}{L} \left\{ (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right\} \quad (2.5)$$

ここで、 C_{ins} はゲート絶縁膜の単位面積当たりの電気容量 [F/cm^2], μ はキャリアの移動度 [cm^2/Vs], V_{th} はチャンネルが形成される閾値電圧である。チャンネルのインピーダンスが無限大となるピンチオフ電圧 V_P は式 (2.5) において dI_{DS}/dV_{DS} がゼロとなるドレイン・ソース間電圧である。ドレイン電圧がピンチオフ電圧より小さいときは ($V_{DS} < V_P$) ドレイン・ソース間電流は式 (2.5) で表され、線形領域と呼ばれる。一方、ドレイン電圧がピンチオフ電圧より大きいときは ($V_{DS} > V_P$) ドレイン電流は式 (2.6) に示す。

$$I_{DS} = \frac{W C_{ins} \mu}{2L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (2.6)$$

移動度については、飽和領域の電流式 (式 (2.6)) を変化させた式 (2.7) と、伝達特性 V_{GS} に対する I_{DS} の $1/2$ 乗プロットの傾きから求めることが出来る (Fig. 2.16)。

$$\sqrt{I_{DS}} = \sqrt{\frac{W C_{ins} \mu}{2L}} (V_{GS} - V_{th}) \quad (2.7)$$

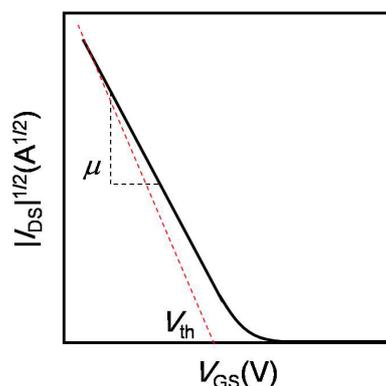


Fig. 2.16: p-OTFT の伝達特性 ($V_{GS}-I_{DS}$ 特性)

大きな飽和ドレイン電流を得るためには、高いキャリアの移動度を示す半導体材料を用いるということのほかに、チャンネル長 L を短く、チャンネル幅 W を大きくし、膜厚が薄く高誘電率を有するゲート絶縁膜を用いて C_{ins} を大きくする必要がある。したがって、OTFT の性能を見るにあたっては、電界効果移動度、出力電流のオンオフ比、閾値電圧 V_{th} 、相互コンダクタンスなどを評価する必要がある。これらの値を求めるために、電気測定として伝達特性 ($V_{GS}-I_{DS}$)、出力特性 ($V_{DS}-I_{DS}$)、ゲートリーク ($V_{GS}-I_{GS}$)、キャパシタンス (C_{GD} , C_{GS}) などを評価しなければならない。電界効果移動度 μ は、伝達特性から求めることができる。一般的には、飽和領域の I_{DS} から式 (2.8) を用いて求められる。

$$\mu = \frac{2LI_{DS}}{WC_{ins}(V_{GS} - V_{th})^2} \quad (2.8)$$

出力電流のオンオフ比は伝達特性において最大 I_{DS} と最小 I_{DS} との比として求められる。

$$\frac{I_{DS(max)}}{I_{DS(min)}} \quad (2.9)$$

相互コンダクタンス g_m は V_{GS} を変化させたときにどれだけ I_{DS} を変化させることができるかを表す係数で、トランジスタの増幅率を示す。

$$g_m = \left. \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \right|_{V_{DS}=constant} \quad (2.10)$$

飽和領域と線形領域とでは、 $V_{DS}-I_{DS}$ の関係が異なるので g_m もそれぞれの領域で異なる。線形領域の g_m は、

$$g_m = \frac{WC_{ins}\mu}{L} V_{DS} \quad (2.11)$$

トランジスタの動作速度の指標である遮断周波数は f_T は、この g_m を用いて表されるので、ゲートに蓄積される電荷の変化量とドレイン・ソース間電流の変化量と関係して式 (2.12) で与えられる。

$$f_T = \frac{g_m dV_{GS}}{2\pi C_G dV_{GS}} \quad (C_G = LWC_{ins}) \quad (2.12)$$

よって式 (2.11) と式 (2.12) から

$$f_T = \frac{\mu}{2\pi L^2} V_{DS} \quad (2.13)$$

の関係が得られ、高速動作をするトランジスタを作るためには高移動度であること、もしくは、チャンネル長 L を短くすることが必要であるということがわかる。

このほか、OTFTの基礎特性を評価する際、有機半導体材料の特性は素子構造やその作製方法に大きく影響されることが多いため、これらを分離してその材料特性を正しく評価するためには、より正確な電気測定を行うことが重要である。電気測定においては、次のような点に注意していく必要がある。

ゲート絶縁性

正確なトランジスタ基礎特性の測定のために、ゲート絶縁層の絶縁性の確保が必須である。そのため、事前にゲートリーク特性を測定しておく必要がある。

ノイズ対策

OTFTのoff時の出力電流はnA～pAクラスで非常に微弱な電気信号である。正確な測定を保つためにも測定系などからくるノイズの影響は事前に除去しておかねばならない。そのため、測定系の接地は十分注意しておく必要がある。また、測定はバイアスストレスや不純物の影響をなくすために、off状態からon状態、on状態からoff状態の1サイクルとして測定することが望ましい。このように1サイクルの往復測定を行うことで、トランジスタの電流履歴を観測できる。電流履歴の有無はトランジスタ性能の判断基準となる。

測定環境

有機半導体自体が周囲環境から受ける影響を考慮すると、温度、湿度、測定時間、酸素濃度などの測定環境条件は、正確な測定のためにも十分に把握しておかねばならない。さらに、有機半導体の中には光の影響を受けるものも多く、遮光下での測定が必要とされる。

2.5 有機半導体

2.5.1 高分子系有機半導体

OTFTの活性層の最も簡単な作製方法は、スピコートなど溶液からのキャストによるものである。Friendらはこの方法によってPolyacetylene(Fig. 2.17(a))を用いたOTFTを作製した。¹⁷これは、可溶性前駆体ポリマーをチャンネル部にキャストし、加熱することでトランス型Polyacetyleneに転換してデバイスとしている。他に、Poly(2,5-thienylenevinylene)(Fig. 2.17(b))も同じようなプロセスでデバイスを作製し、 $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い移動度が得られている。¹⁸高分子系有機トランジスタ材料のうち、最も代表するものとして可溶性Polythiopheneの一つであるPoly(3-hexylthiophene)(P3HT)(Fig. 2.17(c))がある。この材料は前駆体の熱転換のようなプロセスを経ることなく、溶媒に溶解させた溶液を直接チャンネル部にキャスト、あるいはスピコートし、乾燥するだけで薄膜が得られる。また、Poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)(F8T2)(Fig. 2.17(d))は、ピチオフェンとフルオレンとが分子内で複合化された構造を持ち、これに応じたキャリア輸送特性と発光特性とが両立されているため有機EL(Electroluminescence)など液晶性ポリマーとして用いられている。¹⁹P3HTやF8T2は優れた溶解性を持ち、高分子の特徴である長い加工性が生かせる材料である。また、これらの材料についている側鎖は単に溶解性を高めるだけでなく、移動度等の物性を向上させる点で極めて重要な働きを持つ。

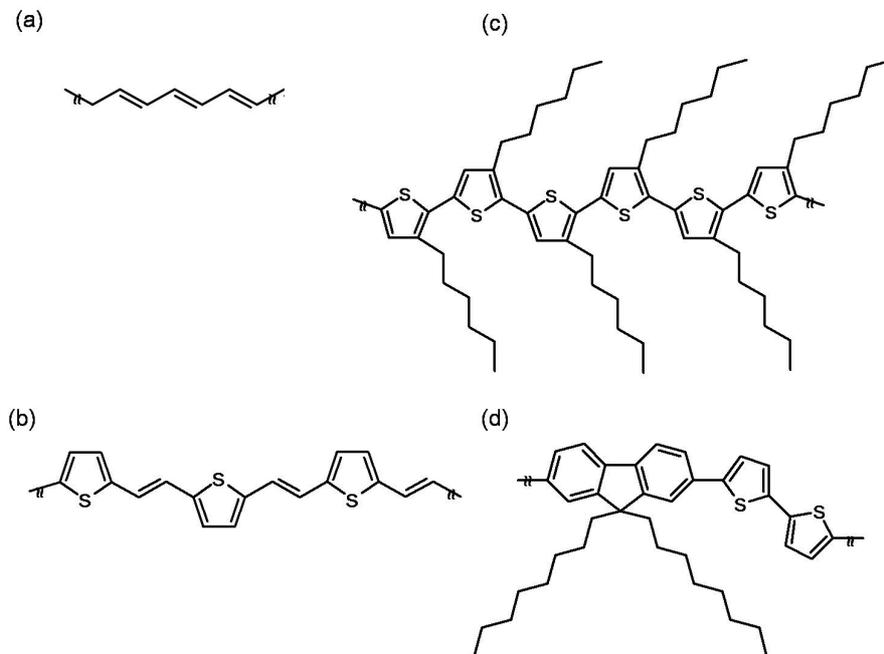


Fig. 2.17: 高分子系有機トランジスタ材料

(a)Polyacetylene, (b)Poly(2, 5-thienylenevinylene), (c)P3HT, (d)F8T2

2.5.2 低分子系有機半導体

有機トランジスタ用半導体材料として低分子系の材料も広く利用されている。低分子系の有機材料は高分子系の材料とは異なり、溶媒溶解性に乏しく、真空蒸着によって薄膜化するのが一般的である。低分子系材料は分子材料から含窒素原子系材料(フタロシアニン等)、含硫黄原子系材料(チオフェン系材料等)、炭化水素系材料(アセン化合物等)に分類できる。Phthalocyanine (Fig. 2.18(a)) は有機感光体 (Organic photoconductor : OPC) 材料としても利用され、これを用いた最初の有機トランジスタが研究されている。²⁰ トランジスタの電界効果移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 電流のオンオフ比も 5 桁を超える報告もある。また、チオフェン骨格を有するオリゴマーの研究も活発に行われ、チオフェンオリゴマーの分子構造を調節して Dithienothiophene 誘導体 (Fig. 2.18(b)) など分子配列性、結晶性に優れた高移動度材料が開発されている。²¹ そして、現在、有機トランジスタに最も多用される材料される Tetracene (Fig. 2.18(c)), Pentacene (Fig. 2.18(d)) などのアセン系材料は蒸着によって高結晶性薄膜が容易に形成でき、Pentacene では容易に $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高移動度の薄膜トランジスタが形成できる。この他、Tetracene に 4 個のベンゼン環が置換した Rubrene (Fig. 2.18(e)) があり、その単結晶の移動度は高移動度 ($40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を発現することが報告²²され、注目されている。Fig. 2.18(g) は炭素原子が球状のネットワーク構造をした Fullerene である。代表的な Fullerene である C60 は、12 個の 5 員環と、それを取り囲む 20 個の 6 員環が組み合わさり、サッカーボールと同じ形をしたネットワークの各頂点 (60 個) に炭素原子が位置した構造となっている。Fullerene は π 電子共役系の球状分子であり、基本的に高い安定性を持つが、化学修飾が可能で、様々な官能基を導入できるため、近年では Fullerene 誘導体として PCBM ([6, 6]-Phenyl-C61-butylidene methyl ester) の誕生により、これを用いた有機太陽電池が高い性能を示すことが報告されている。²³ また Fullerene は良好な n 型特性を示すことから OTFT においても、すでに CMOS²⁴ や 1 素子で n 型、p 型の両極性 (ambipolar) 特性を示すトランジスタの開発にも至っている。²⁵

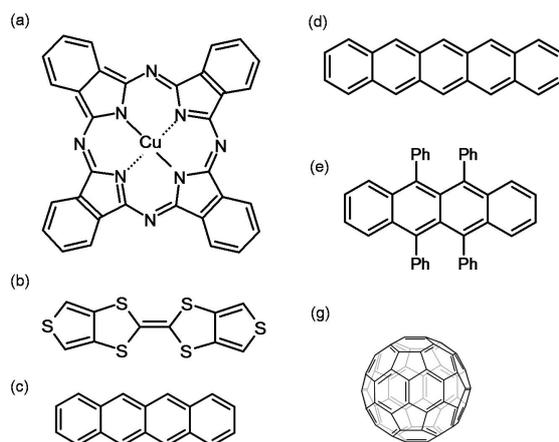


Fig. 2.18: 低分子系有機トランジスタ材料

(a)Phthalocyanine, (b)Dithienothiophene,
(c)Tetracene, (d)Pentacene, (e)Rubrene, (g)Fullerene(C₆₀)

2.6 ゲート絶縁膜

OTFTのゲート絶縁膜として、高分子絶縁膜、金属酸化膜、自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer : SAM)の3種類が現在までに報告されている。高分子絶縁膜として代表的なものを Fig. 2.19²⁶に示す。これら高分子絶縁膜を用いたOTFTの報告としては、Polyvinylphenol(PVP), Polystyrene(PS), Polymethylmethacrylate(PMMA)などが多く挙げられている。これらは有機溶媒に可溶であり、スピコート法などの塗布プロセスによる成膜が可能である。しかしながら、PVPにおいては分子構造内に水酸基(OH基)を含んでおり、それが電子トラップとなることから、OTSなどのシランカップリング剤を用いてブレンド膜²⁷としたものや、トリクロロシラン等で架橋したCross-linked PVP膜²⁸が用いられている。また、PSやPMMAは分子内に水酸基を含まない高分子絶縁膜として、ダイポールを打ち消すことからトラップフリー絶縁膜として知られている。²⁹ また、最近ではフッ素を含有したポリマーであるCYTOPTM(旭硝子株式会社)が注目されている。フッ素を含有しているため安全面での課題があるが、熱硬化後の膜表面は撥水性が高く、ガスバリア性に優れたゲート絶縁膜を形成できる。³⁰

金属酸化膜については二酸化ケイ素(SiO₂)をはじめ、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、二酸化チタン(TiO₂)、五酸化タンタル(Ta₂O₅)が挙げられる。SiO₂は絶縁特性に優れ、トランジスタの良好な絶縁膜として知られている。そのため、高密度微細加工が可能となり、今日のシリコンLSI時代が築かれたのは言うまでもない。Al₃O₂はゲート電極にAlを用いた場合、その表面をUV照射や熱酸化することによって成膜できる。Al₃O₂は、非常に薄い絶縁膜を形成できるため、トランジスタの駆動電圧を下げることに成功した報告がある。³¹ Ta₂O₅は

Ta をりん酸溶液中などで陽極酸化することで成膜でき、比誘電率が高く、厚い膜でも十分に駆動電圧を下げる事が可能である。しかしながら、 SiO_2 などに比べ絶縁性に乏しい。³² SAM については金属酸化膜と組み合わせることによって極薄のゲート絶縁層を形成できるという報告がある。³³ 最近では、関谷らによって Al_2O_3 上に n-オクタデシルホスホン酸による SAM 処理を施すことで、絶縁性の良好な極薄のゲート絶縁膜を作り出し、OTFT の低電圧駆動に成功したという報告がなされた。³⁴ 以上のように、極薄の金属酸化膜を用いれば OTFT の駆動電圧を大幅に下げることができるためこれらを用いた方が良いように思えるが、成膜プロセス上の問題や絶縁性などの問題があるため、一概にどれが良いとは言い難い。

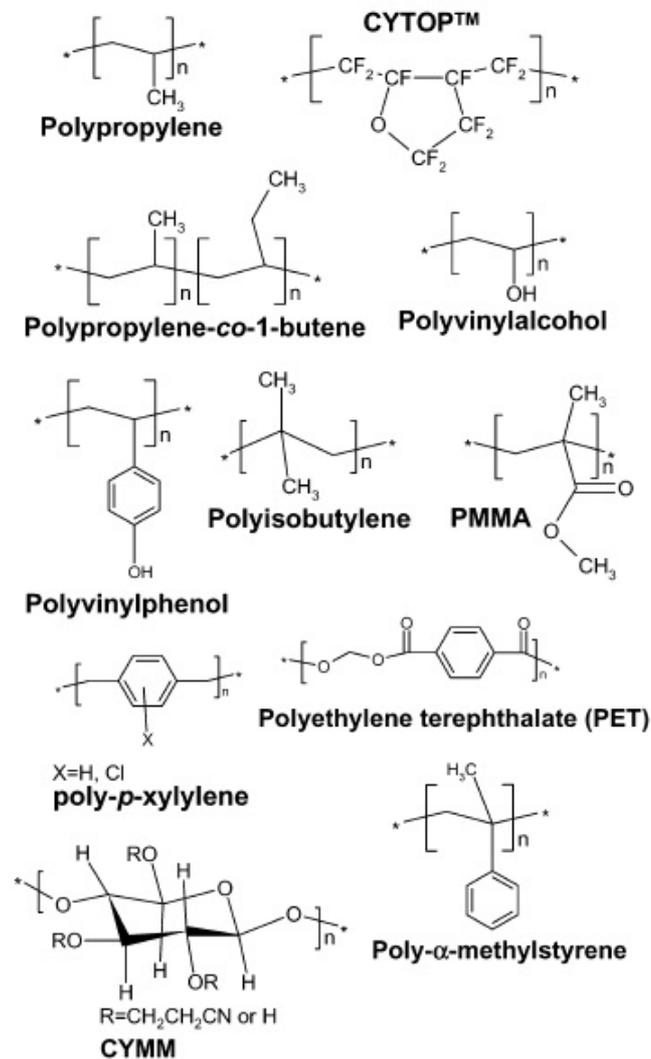


Fig. 2.19: 代表的な有機絶縁材料²⁶

2.7 プラスチックフィルム基板

OTFT に用いるプラスチック基板への要求事項として、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性(熱膨張係数, 吸水性), 酸素や水分のガスバリア性などが挙げられる。Table 2.2 に代表的なプラスチックフィルムの特性³⁵を示す。たとえば Polyethersulfone(PES) は優れた耐熱温度を有しているが吸水率や熱膨張係数に課題が残る。Polyethyleneterephthalate(PET) や polyethylenenaphthalate(PEN) は寸法安定性に優れるが耐熱性が十分とは言い難い。このように上記すべてを満たす理想的なプラスチック基板は現在のところ存在しないため、実装する材料や成膜プロセス条件を考慮し、適宜プラスチックフィルムを選択する必要がある。

Table 2.2: 代表的なプラスチックフィルムの特性³⁵

Polymer	PET	PEN	PC	PES	PI
Glass transition(°C)	78	120	150	223	–
Thermal expansion (–55 to 85°C, ppm/°C)	15	13	13	54	30–60
Transmittance(%)	> 85	> 85	> 90	90	Weak yellow
Water absorption(%)	0.14	0.14	0.4	1.4	1.8

第3章

OTFT の作製法と有機薄膜物性解析手法

3.1 緒言

本章では、本研究で行う具体的な OTFT 作製手法と測定について記載する。また、イオン化ポテンシャル、紫外可視分光測定といった有機薄膜の物性解析手法について記載する。

3.2 OTFT の作製工程と測定系について

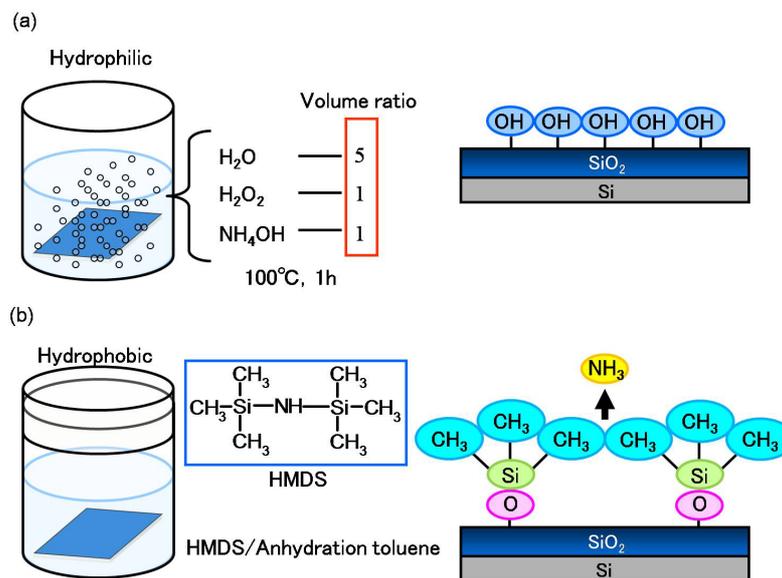
3.2.1 基板洗浄

OTFT は、一般の MOS FET 製作過程におけるシリコンウェハの高洗浄ほどのプロセスは必要としないが、ゲート絶縁膜上にパーティクルや不純物が残っていると、後の有機半導体材料の成膜がうまくいかず、構造欠陥としてトランジスタの性能に大きく寄与する可能性がある。シリコンウェハの洗浄は 1970 年に RCA 社の W. Kern らによって RCA 洗浄技術という浸漬式洗浄法が開発され、その高い信頼性から現在に至っても一般的に用いられている。³⁶ そこで本研究においても、シリコンウェハ上の余分な有機物やパーティクル除去に有効である、アンモニア、水、過酸化水素から成る APM (Ammonia Peroxide Mixture) 溶液を用いて、RCA-SC-1 (Standard Clean 1) 洗浄を行った。まず、ウェハを 1 cm 角に切り出し、蒸留水 5:過酸化水素 1:アンモニア水 1 の体積比による混合溶液に浸し、100 °C のホットプレートで 1 時間程ボイルした。ここで、長時間の SC-1 洗浄は AMP 溶液によってシリコン表面を酸化、エッチングしてしまい、表面ラフネスの増大が懸念されるため注意が必要である。洗浄後は、蒸留水で基板表面の APM 溶液を洗い落とし (リンス処理)、表面をブローして乾燥させた。この状態においてシリコンウェハ表面、すなわち SiO_2 上は洗浄され、OH 基で置換された親水的表面状態となる (Fig. 3.1(a))。

3.2.2 基板表面処理

ゲート絶縁膜上のOH基は電子をトラップする働きがあることが知られており, OTFTにとってOH基の存在しないゲート絶縁膜表面状態が好ましい.³⁷ よってOTFTに使用するシリコンウェハは洗浄後, 疎水的表面状態であることが好ましい. そこで, 次の工程として, ゲート絶縁膜の表面処理を行う. 疎水化に使用するシランカップリング剤にはHMDS (Hexamethyldisilazane) や, OTS (Octyltrichlorosilane), ODTS (Octadecyltrichlorosilane) などがある.^{37,38} ここではHMDSを用いた場合の表面処理を例として挙げる.

APM処理後, 乾燥したシリコンウェハを密閉できる容器に溜めた脱水トルエンに浸し, HMDSを脱水溶媒中で数滴, 滴下した. その後, ウェハの入った容器を密閉し6時間程度放置して疎水化反応を行った (Fig. 3.1(b)). 脱水溶媒中という, 疎水的環境下でHMDSを滴下した理由として, 水分との反応性が極めて高く, 大気中の水分との反応防止と, 基板表面の疎水化の反応効率を良くするという狙いがあったため, 脱水溶媒環境下での疎水処理を行った. HMDSは基板表面のOH基と反応してNH₃を発生し, 基板表面にはメチル(CH₃)基が存在することになる. 疎水化後は同じ脱水溶媒で基板表面に残ったHMDSを洗浄し, すぐにブローして窒素雰囲気下120 °Cでバークした. このHMDSで表面処理したSiO₂表面はメチル基によって非極性化されるので有機半導体材料の秩序構造形成に有利であると考えている.

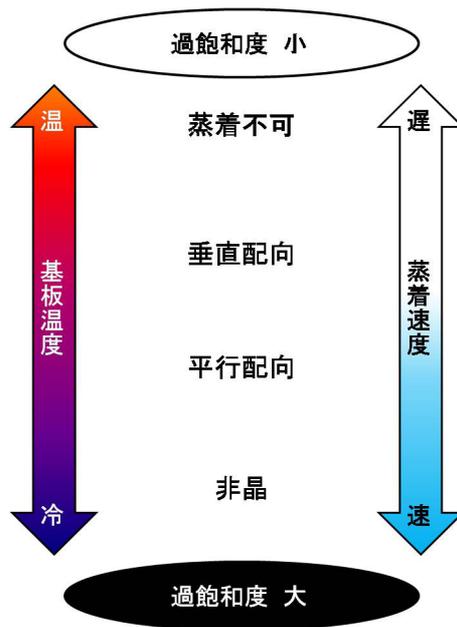
Fig. 3.1: SiO₂/Si 基板の表面処理

(a) 基板洗浄 (親水化処理), (b) 表面処理 (疎水化処理)

3.2.3 有機半導体の成膜

本研究ではOTFTの素子構造をトップコンタクト型で統一して評価を行った。そのため、OTFT作製における次の工程は有機半導体の成膜である。一般的に溶解性のある高分子系の有機半導体は有機溶媒に溶かし、溶液としたものをスピコートやドロップキャスト法で成膜できるが、溶解性に乏しい低分子系の有機半導体材料の成膜は真空蒸着法を用いる。本研究では後者の低分子系有機半導体材料を主として用いているため、ここでは有機半導体の成膜について、有機物の真空蒸着についての技術的知見を記述する。一般的に有機薄膜の物性は成膜条件に大きく依存することが知られている。有機半導体の真空蒸着において、まず注意しなければならないのが蒸着を行う際の真空度である。通常は 10^{-6} torr以下の高真空で蒸着を行うことにより、蒸発した分子がそのまま基板に到達して膜ができる。しかしながら、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr程の真空度で蒸着を行うと、残留気体分子が有機半導体分子に衝突する効果が現れ、薄膜の形態が変化してしまうことが懸念される。そのため、本研究ではすべて 5×10^{-6} torr以下の真空度を目安に有機半導体の蒸着を行った。

次に薄膜が形成される基板の温度管理と蒸着速度に注意しなければならない。有機薄膜の物性は分子の化学構造のみならず、高次構造と呼ばれる分子の配向状態や凝集構造の影響を受ける。久保野らは、最も単純な炭化水素鎖であるパラフィンの真空蒸着を例に有機薄膜の高次構造が基板の温度管理と蒸着速度といった成膜条件から大きく影響を受けることを報告している。³⁹ また、以前より一般的にパラフィンなどの長鎖分子を低温の基板に蒸着した場合、分子蒸気の急速な冷却・凝集によって非晶質（アモルファス）の均一な連続膜ができ、分子は平行配向を優先させる傾向が見られる。それに対し、高温の基板に蒸着した場合は良好な結晶性を示すが、島状の不均一な多結晶膜となることが多く、垂直配向薄膜となることがよく知られている。^{40,41} 加えて、蒸着速度によっても配向は変化し、蒸着速度が速いほど平行配向を優先する傾向にある。これら基板温度と蒸着速度の効果は過飽和度（実際の蒸気圧と飽和蒸気の差を飽和蒸気圧で割った値）という概念で統合的に理解される。すなわち、過飽和度が小さい（基板温度が高い・蒸着速度が遅い）ほど垂直配向膜が優先的に成長し、過飽和度が大きい（基板温度が低い・蒸着速度が速い）ほど平行配向した膜が得られることになる（Fig. 3.2）。

Fig. 3.2: 真空蒸着における有機分子の配向形態⁴²

以上, これらはいくまでパラフィンによる真空蒸着薄膜の一例であり, すべての有機分子に対して必ずしも一致することではないが, 少なくとも, 有機薄膜の物性は高次構造, すなわち成膜条件から大きく影響を受けるということは明確に示されている. よって, 有機薄膜の物性はトランジスタの性能にも大きく関係していることが理解できる. 残念ながら本研究で使用した真空チャンバは基板温度を制御できる機能が備わっていないため, 真空蒸着時の基板温度はすべて室温で行った.

3.2.4 ソース・ドレイン電極の成膜

最後に Fig. 3.3 に示すような形の Ni シャドーマスクを介して, OTFT のソース・ドレイン電極となる金属を真空蒸着法で成膜した. 蒸着時の真空度は有機半導体の成膜と同様, 5×10^{-6} torr 以下の真空度を目標に行った. 1 枚のシャドーマスクに 2 つのソース・ドレイン電極パターンが備わっているため, 基板 1 枚に対して 2 つの OTFT が作製可能である. 本研究で作製した OTFT のソース・ドレイン電極は, すべてこのマスクを介して成膜している. チャンネル長 L とチャンネル幅 W はそれぞれ $20 \mu\text{m}$, 2 mm である. なお, 蒸着する金属の種類であるが, 一般的に有機半導体が n 型材料の場合は Li, Mg, Al など仕事関数の小さな電極材料を, p 型材料の場合は Au や Pt など仕事関数が大きな電極材料が良いとされている. これは, 金属と半導体との接触が大きく関係しているためであり, 例えば, p 型材料と Au のような仕事関数が大きい材料はオーミック接触を形成しやすい^{43,44} からである. なお, 半導体と金属の接触は本論文第二章にも記載したとおりである.

以上が OTFT 作製の全行程である。完成したトップコンタクト型 OTFT の素子構造を Fig. 3.4 に示す。

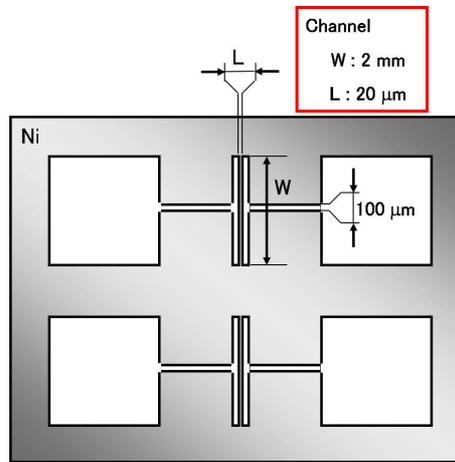


Fig. 3.3: ソース・ドレイン電極蒸着用 Ni マスク

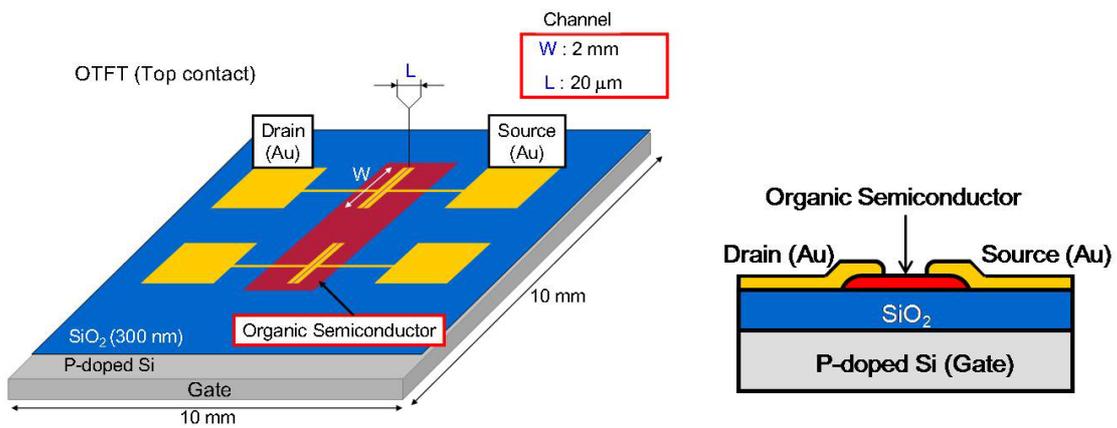


Fig. 3.4: OTFT の素子構造

3.2.5 OTFT の測定系

作製した OTFT 測定において、まず、Fig. 3.5(a) のようなアクリルケースを改造した測定セルを準備し、そこに固定を行った。OTFT のソース、ドレイン、ゲートの各電極と測定セル側端子の接続は Cu ワイヤーを用いて Ag ペーストでボンディングすることで可能としている。また、真空チャンバとターボ分子ポンプ接合部のダクトに固定できるような測定端子付きの金属蓋型セル (Fig. 3.5(b)) を用意し、先程の測定セルを接続した状態で真空チャンバに固定し、真空引きを行うことで真空環境下での測定を可能としている (Fig. 3.5(c))。OTFT の測定はソースメータ (KEITHLEY 2612) 1 台を用いて行った。また、相補型インバータの測定についてはソースメータ (KEITHLEY 6517) 2 台を用いて行った。

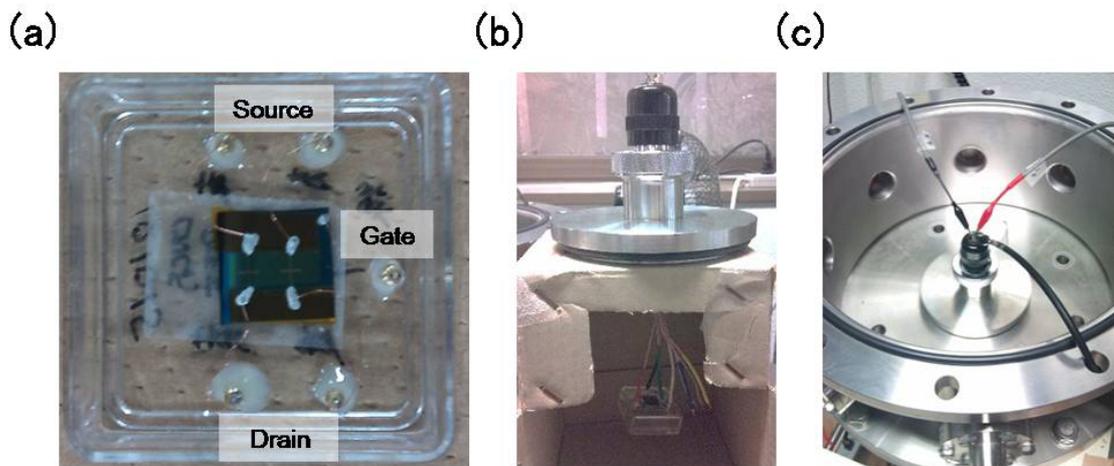


Fig. 3.5: OTFT の測定系

(a) 測定セル, (b) 測定端子付き金属蓋セル, (c) 真空中測定の様子

3.3 有機薄膜物性解析手法

3.3.1 イオン化ポテンシャル測定

有機半導体材料の HOMO や LUMO は、エネルギー状態や電極からのキャリア注入を考慮するうえで重要な物性値である。HOMO を見積もるためには、電気化学による CV 波形から見積もることができるが、測定が容易な反面、溶液の濃度やスキャンスピード、使用する塩基などによってデータが変動する可能性があるため通常は他の測定方法と併用で測定して求める場合が多い。そこで本研究ではイオン化ポテンシャル測定において HOMO を見積もることとした。イオン化ポテンシャルの測定は、イオン化エネルギー測定装置 BIP-KV200（分光計器株式会社）を用いて窒素雰囲気下で行った。測定に用いる試料として、表面を洗浄した Indium thin oxide (ITO) 基板上に有機薄膜を成膜したものをを用いた。この試料表面に紫外線を照射した場合、放出される光電子の数は紫外線のエネルギーに依存して変化する。Fig. 3.6 より、A のように紫外線のエネルギーが小さいとき、光電子は放出されないが、B のように紫外線のエネルギーが十分に大きいときは、価電子帯の電子は真空準位より高いエネルギーの準位へ励起され、光電子が放出される。したがって、光電子放出の閾値エネルギーは I_p 、つまり、真空準位と価電子帯最上端のエネルギーとの差となる。半導体のように、価電子帯最上端のエネルギーとフェルミ準位が異なる場合、光電子放出のしきい値エネルギーはイオン化ポテンシャル (HOMO) ということになる。

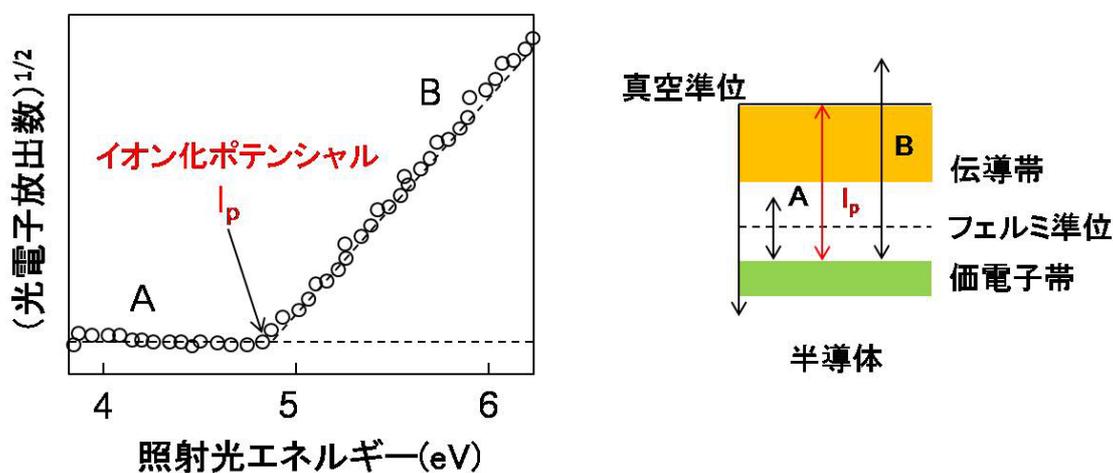


Fig. 3.6: イオン化ポテンシャル測定例と半導体のバンド図

3.3.2 紫外可視分光法

紫外可視分光法 (Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy : UV-Vis) は原子核, あるいは分子を周回している電子が, エネルギーの低い軌道からよりエネルギーの高い軌道へ遷移する際の光吸収を測定する方法である. 本研究では紫外可視近赤外分光光度計 JASCO V-570 (日本分光株式会社) を用いて UV-Vis スペクトルの測定を行った. UV-Vis より, 有機半導体を溶媒に溶かした溶液の状態と薄膜の状態の吸収スペクトルを比較し, 薄膜時の吸収波長のレッドシフト量から導電性や 共役系の広がりを推察できる. また, 長波長側の吸収端より, 分子の HOMO-LUMO ギャップ (E_g) を見積もることも可能である. これは, 長波長側はエネルギーが低い領域であり, UV-Vis スペクトルの最長波長吸収端は遷移エネルギーが小さい HOMO-LUMO ギャップと相関があるためである. 波はエネルギーに換算できるので, 光の粒子性を表すエネルギー E はプランク定数 h と振動数 ν の関係式

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

を用いて HOMO-LUMO ギャップを算出できる. 光の速度 c は波長 λ 及び振動数 ν の関係から式 (3.2) で表される.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.2)$$

よって式 (3.1) に式 (3.2) を代入すると

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3)$$

と表される. ここで, プランク定数 $h=6.626 \times 10^{-34}$ Js をエレクトロンボルト (eV) に単位換算すると, $1\text{eV}=1.602 \times 10^{-19}$ J から

$$h = \frac{6.26 \times 10^{-34}(\text{J} \cdot \text{s})}{1.602 \times 10^{-19}(\text{J})} = 4.14 \times 10^{-15}(\text{eV} \cdot \text{s}) \quad (3.4)$$

と求められ, 式 (3.4) と光の速さ $c=3.0 \times 10^8$ m/s, 及び, 波長 λ nm を式 (3.3) に代入すると

$$E = \frac{1240}{\lambda}(\text{eV}) \quad (3.5)$$

と導くことができる. 例えば, 最長波長吸収端の波長が 600 nm だった場合, HOMO-LUMO ギャップ E_g は 2.1 eV と算出される. また, E_g と HOMO の値が分かれば差分をとることで LUMO の値も算出することが可能となる.

3.3.3 X線回折法

有機半導体膜中の分子の配向・配列を制御するためには、有機薄膜の構造を正確に知る必要がある。X線は高い物質透過力を持っており、照射による試料への損傷も少ないことから有機薄膜の表面や界面の構造評価に適しているためX線回折法(XRD)が広く用いられている。XRDとしては測定する格子面の方向の幾何学的な配置によって大きく分けて厚み方向のXRD(Out-of-plane)と面内のXRD(In-plane)がある。Out-of-planeは $\theta/2\theta$ モードによって調べることが可能である。Fig. 3.7(a)に示すように、X線の入射ベクトルと試料表面のなす角 ω と入射ベクトルと回折ベクトルのなす角 2θ について $\omega = \theta$ の関係を保ちつつ連動させて測定を行うことで、散乱ベクトルは常に基板面に対して垂直であり、膜の厚さ方向の電子密度の周期に関係した情報を得られる。一方、In-planeはFig. 3.7(b)に示すような面内方向に回折パターンを測定する。特に、X線は物質に対する屈折率が1よりもわずかに小さく、試料表面に対して、 0.1° 程度の微小角でX線を入射するとX線は表面で全反射することから、この全反射を起こす角度の前後で微妙に角度を変化させながら反射と屈折、そして回折を測定する微小角入射X線回折(GIXD)が注目を浴びている。⁴⁵ GIXDでは、厚さ数nm以下の超薄膜の面内構造に関する情報を得ることができる。また、入射X線は深さ数nmしか基板結晶に浸透しないため、基板中の薄膜の回折X線の信号を効率よく観測できる特徴がある。よってXRDでは厚み方向のOut-of-planeと面内のIn-planeを測定し、得られた回折パターンから有機薄膜の結晶構造や配向、結晶性を評価できる。しかしながら、有機分子はX線の散乱強度が弱いため、微弱なX線の強度とその幅を検知するには通常の輝度のX線では困難であり、入射角度を微妙に制御するには平行性も求められる。そこで、本研究におけるXRD測定は、高輝度光科学研究センター(SPring-8)のビームラインBL46XUにて、薄膜構造評価専用X線回折装置ATX-G(株式会社リガク)を用いて行った。

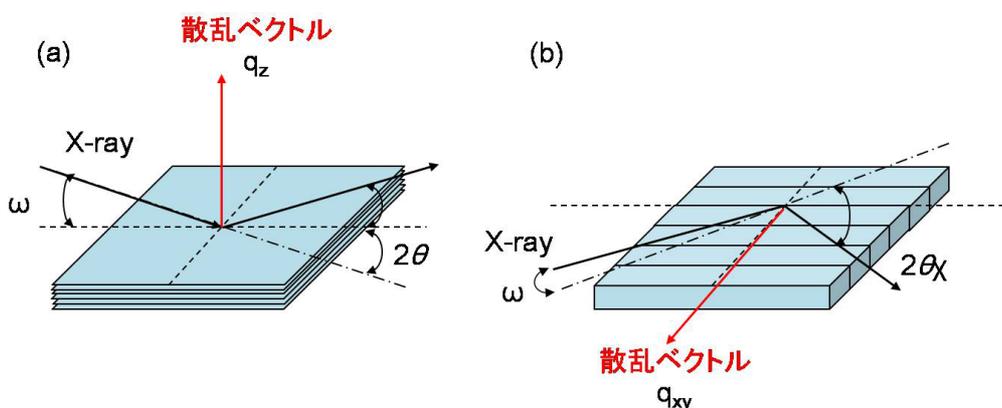


Fig. 3.7: X線回折測定⁴⁶
(a)In-plane, (b)Out-of-plane

第4章

Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT

4.1 緒言

本節では、低分子系有機半導体で代表的な Pentacene (p 型), Perylenediimide 誘導体 PTCDI-C₁₃ (n 型) と, Polyimide ゲート絶縁膜を用いてプラスチック基板に実装したフレキシブル OTFT の試作を行い, SiO₂/Si 基板上に作製した OTFT とトランジスタ性能について比較・検討したので記述する. なお, 本章に記載した内容は JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol.49 2010 p.01AB14 にて掲載されているので参照されたい.

4.2 各種トランジスタ材料の概要

本章で用いた各種トランジスタ材料について, 以下にその概要と最近の研究動向について記載する.

Pentacene

Pentacene(Fig. 4.1(a)) は OTFT に最も多用されている低分子有機半導体材料の一つである. 分子骨格の熱安定性によって真空蒸着が可能であり, 室温基板上に高結晶性薄膜が形成できることが特徴である. そのため, 容易に 0.1 cm²/Vs 以上の高移動度を得ることができ, 真空蒸着した薄膜は分子の長軸が基板に垂直に配列し, 凝集した分子層が層状に形成されることが知られている.⁴⁷ 現在までに Pentacene を用いた研究は急激に進展しており, アモルファスシリコン以上 (1~6 cm²/Vs) の高移動度の報告^{48,49}がある. 特に Pentacene は高凝集性により溶媒溶解性が低く, 塗布プロセスが適用できなかつたが, 最近では様々な方法を用いた塗布プロセスによる Pentacene OTFT の報告が相次いでいる. その一つ

は trichlorobenzene などの有機溶媒に直接溶解させ、キャスト法など溶液プロセスによる OTFT 性能の報告⁵⁰である。続いては前駆体を用いての方法である。Pentacene 分子間の凝集をほぐすため、短冊状分子の中心に置換基を導入し可溶化させる。これを塗布した後、加熱処理を行うことで置換基が脱離し、Pentacene に変換することができる。これらは可溶性 Pentacene 前駆体 (Fig. 4.1(b)) と呼ばれ、Mullen らによって開発と報告⁵¹がなされている。このほか、シリルエチンによる置換によって直接 Pentacene に可溶性を持たせた TIPS-Pentacene (Fig. 4.1(c)) の報告⁵²がある。これらはいずれも真空蒸着薄膜を用いた Pentacene OTFT と同等の性能を持っている。なお、本研究では市販されている一般グレードの Pentacene (Aldrich) を用いた。

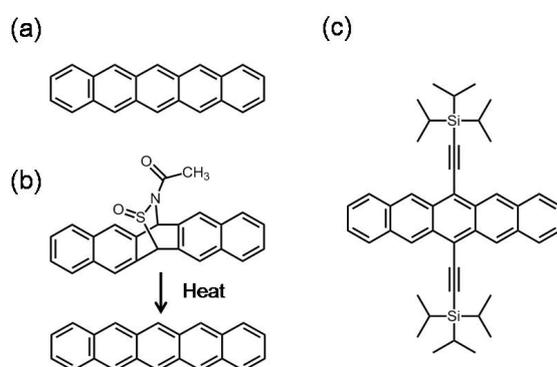


Fig. 4.1: Pentacene 誘導体

(a) Pentacene, (b) 可溶性 Pentacene 前駆体, (c) TIPS-Pentacene

Perylenediimide 誘導体

Perylenediimide 誘導体の1つである Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylicdiimide:PTCDI (Fig. 4.2) はフラレンと並び、良好な特性を示す n 型有機半導体材料として知られている。中でもアルキル鎖を導入した PTCDI 誘導体は高電子移動度を持つ。Malenfant らはオクチル基を有する PTCDI-C₈ において移動度 0.6 cm²/Vs の高い電子移動度を報告⁵³している。市川らはトリデシル基を有する PTCDI-C₁₃ を用いた OTFT において、蒸着薄膜を 140 °C 程の熱処理することで巨大なタイル状のグレインを形成できることを発見し、2.1 cm²/Vs の高電子移動度を報告⁵⁴している。本研究では Aldrich 社から市販されている N, N'-ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylicdiimide (PTCDI-C₁₃) を用いた。

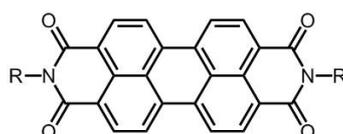


Fig. 4.2: PTCDI 誘導体

Polyimide

耐熱性高分子として代表的な Polyimide (PI) は、耐熱性、耐薬品性も高いことながら、成膜後の柔軟性や機械的強度及び、電気絶縁性も高いことが知られている。工業的に実用化が始まったのは、1965年に米国の DuPont 社で開発された PI フィルム「カプトン」の販売がきっかけである。PI が高い耐熱性と優れた機械的、電気的性質を示すことから、これまでにフィルム、ワニス、絶縁テープなどとして市販されている。薄膜化した PI は、すでに従来の無機トランジスタの線間絶縁材やコーティング材としても広く用いられ、大規模集積回路における半導体の応力緩和用（バッファコート膜）や表面保護用として、また液晶ディスプレイの配向膜として幅広く利用されていることから、エレクトロニクス材料として多数の実績と信頼性があることを考慮し、本研究で試作するフレキシブル OTFT においても、まず、PI をゲート絶縁膜として用いることを検討した。

一般的な PI の製造過程を Fig. 4.3 に示す。まず、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物から合成されるポリアミド酸を得る。これが PI の前駆体となる。このポリアミド酸を 200 °C 以上で加熱、または触媒を用いて脱水・環化（イミド化）反応を進めることにより、PI が得られる。触媒を用いる場合はアミン系化合物が多く用いられ、イミド化によって発生した水を速やかに除去するための脱水剤としてカルボン酸無水物を併用する場合もある。このように、イミド結合により直接結合された芳香族環は共役構造を取るため、剛直で強固な構造を持つ。また、芳香族環が同一平面に配列して分子鎖が互いに密に充填され、極性の高いイミド結合が強い分子間力を有することから、分子鎖間の結合力も強固である。この強固な分子構造と分子間力の双方により、PI は通常の高分子にない優れた化学的・物理的性質を有する。工業的に用いられている構造の PI の多くでは、ポリアミド酸の場合には有機溶媒に溶解し、PI になると溶解しなくなる。従って、成形やコーティングに用いる場合はポリアミド酸の溶液で利用し、その溶液を乾燥させることで所望のフィルムや成型物、コーティング膜が得られた後にイミド化させて PI を得るという手法がとられている。

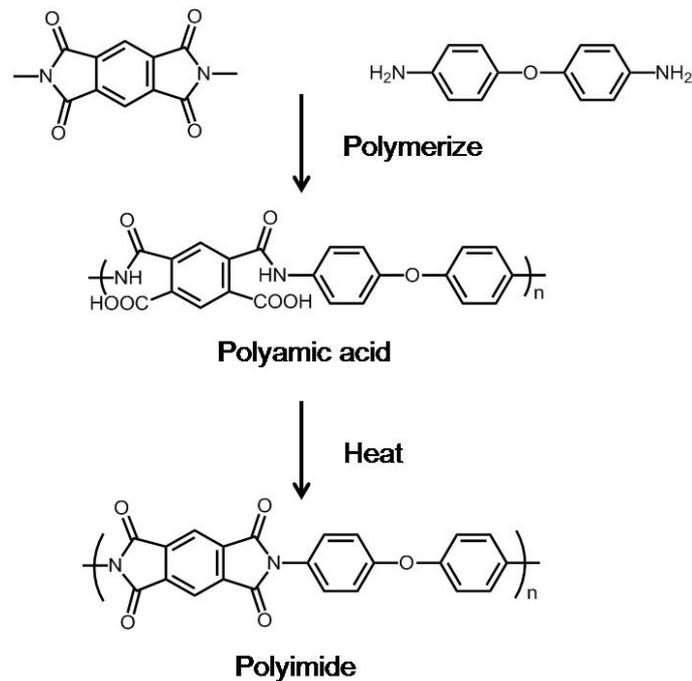


Fig. 4.3: Polyimide(カプトン DuPont 社 (米)) の製造工程

PIには様々な種類があるが、モノマーの種類、化学構造も多様であることから自由に物性をコントロールでき、前駆体のポリアミド酸が溶媒に可溶で成形性に利点があることなどから、OTFTのゲート絶縁材料としても代表的存在となっている。しかしながら、一般的にPIの硬化温度は300℃以上で高く、デバイス作製において低温プロセス製作が利点のOTFTの趣向に合わない。そこで、本研究では京セラケミカル社の低温硬化型PI樹脂「KEMITITE CT4112」を採用した。これは前駆体のポリアミド酸が約20%の濃度でN-methylpyrrolidone(NMP)に溶解しており、一般的なPolyimideの硬化温度より比較的低温(180℃)で硬化が完結する。硬化温度が低いため、200℃ほどの低い耐熱性をもつプラスチック基板への実装も可能である。

Polyethylenenaphthalate

Polyethylenenaphthalate(PEN) は熱可塑性 Polyester の一種である。Polyester とは多価カルボン酸（ジカルボン酸）とポリアルコール（ジオール）との重縮合体で、ポリアルコール（アルコール性の官能基 -OH を複数有する化合物）と、多価カルボン酸（カルボン酸官能基 -COOH を複数有する化合物）を脱水縮合させて作られる。その中でも、最も多く生産されているものはテレフタル酸とエチレングリコールから製造される Polyethylene terephthalate (PET) である。PEN は、ナフタレン 2, 6-ジカルボン酸ジメチルエステルとエチレングリコールを重縮合して合成される熱可塑性ポリエステルであり、同じ熱可塑性ポリエステルの PET が、ベンゼン環が一つのテレフタル酸を使っているのに対して、ベンゼン環が二つ連結したナフタレン環の骨格を持っているために、PET に比べ、剛直性が高く、機械的な特性や耐熱性に優れる。PEN フィルムとしては、高密度磁気記録テープや ID カード、コンデンサ、電池等の電気電子材料や工学関連用途に用いられている。よって、本研究では帝人デュポンフィルム社から市販されている PEN フィルム（テオネックス 超高透明品グレード Q65F）を基板に用いた。

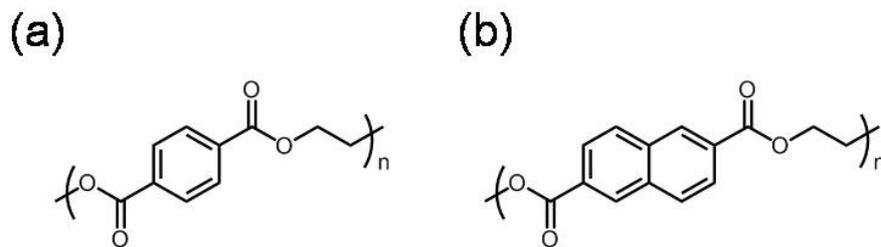


Fig. 4.4: (a)PET, (b)PEN

4.3 Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT の試作

まず、基板の準備として、厚さ 100 nm の PEN フィルムを 8 cm×8 cm に切り取り、120 °C のホットプレートで一時間プリバークした。これは後工程である Polyimide の熱硬化による基板伸縮を防ぐために行った。その後、自作した 1 mm 幅のゲート電極シャドーマスクを介して Ti を 5 nm 蒸着した後、Au を 40 nm 真空蒸着した。Ti はゲート電極である Au と PEN フィルムの密着層として設けている。次に、低温硬化 PI 前駆体溶液（京セラケミカル社 KEMITITE CT4112）を基板上にドロップし、全面にある程度広げた状態で 6000 rpm, 100 秒の条件でスピコートした。本研究では CT4112 を特に希釈することなく、原液をそのまま用いた。CT4112 は原液状態で粘度が 800 mPa·s と高く、数百 nm 程の薄膜を成膜することを意図し、スピコートの回転を高速かつ長く設けている。スピコート後すぐに窒素雰囲気にしたオープンに入れ、はじめ 100 °C で 10 分程溶媒を蒸発させ、150 °C 一時間、180 °C 一時間の順でキュアリングして前駆体を硬化させ、PI 絶縁膜を形成した。キュアリング後はオープン内の温度が室温まで下がるまで自然放置して基板を取り出した。絶縁膜の膜厚は触針式膜厚計 DEKTAK6M(ULVAC) にて測定し、約 600 nm の膜厚を得た。次にトランジスタの活性層として Pentacene と PTCDI-C₁₃ をそれぞれ基板上に真空蒸着した。蒸着速度はいずれも 0.2 nm/min であり、厚さ 60 nm の活性層を形成した。そして、最後にメタルマスクを介してソース・ドレイン電極として Au を 40 nm 真空蒸着し、トップコンタクト型のフレキシブル OTFT を作製した (Fig. 4.5).⁵⁴ また、本研究では同素子上に 1 mm 幅の金電極で PI ゲート絶縁膜を挟んだ Au/PI/Au(面積 1 mm²) 構造のコンデンサを作製した (Fig. 4.5(d))。トランジスタの移動度算出には単位面積当たりのゲートキャパシタンスが重要な因子の一つである。同素子上にコンデンサを設けたことにより、実測値のゲートキャパシタンスをもってより正確な移動度の算出が可能となる。作製した素子については、ゲート電極上部の PI 絶縁膜をカッター等で削り、Ag ペーストを用いて測定セルの Cu ワイヤをボンディングした。ソース・ドレイン電極においても同様にボンディング作業を行い、真空チャンバ内 (5×10^{-6} torr 以下) で測定を行った。

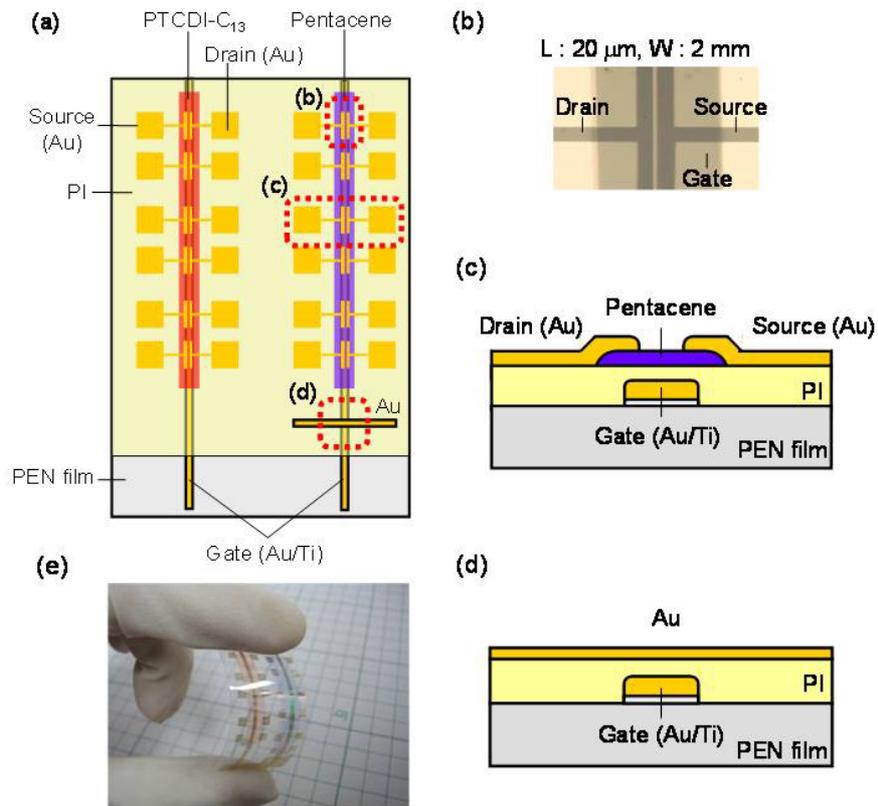


Fig. 4.5: フレキシブル OTFT の素子構造

(a) フレキシブル OTFT, (b) チャンネルの光学顕微鏡写真, (c) OTFT 断面図, (d) PI コンデンサ, (e) フレキシブル OTFT の写真

4.4 SiO₂/Si 基板を用いた OTFT の作製

4.3 項で作製したフレキシブル OTFT とのトランジスタ性能を比較するため、SiO₂/Si 基板を用いて同様の OTFT を作製した (Fig. 4.6). 始めに、1 cm 角に切り出したシリコンウェハを APM 溶液洗浄、及び、HMDS 処理を施した. 次に、Pentacene と PTCDI-C₁₃ の真空蒸着を 4.3 項と同様の条件で行い、厚さ約 60 nm の活性層を形成した. 最後に、ソース・ドレイン電極である Au を 40 nm 真空蒸着し、トップコンタクト型の p-, n-OTFT を作製した. 作製した素子については、SiO₂ 表面の端をダイヤモンドペンで削り、ゲート電極である p ドープ Si をむき出しにした上で、測定セルとのワイヤーボンディング作業を行った. 測定条件は 4.3 項と同様である.

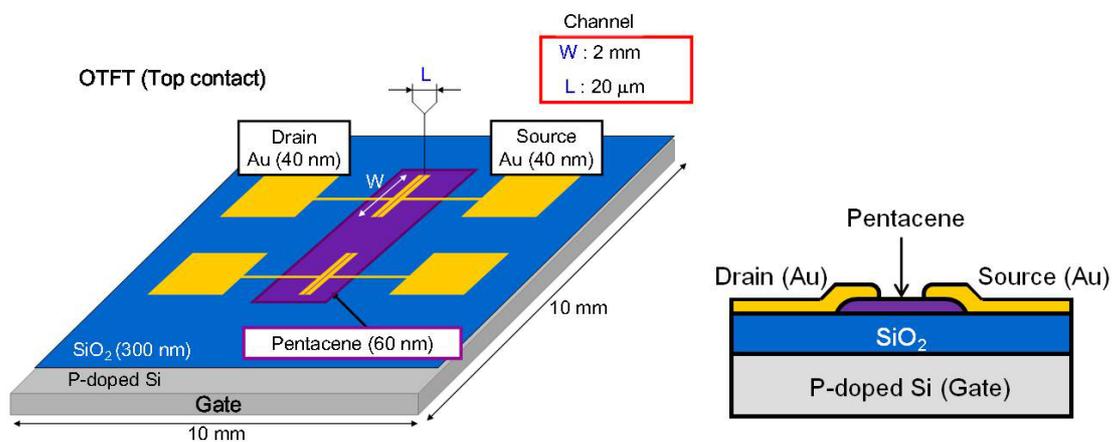


Fig. 4.6: SiO₂/Si 基板上に作製した Pentacene OTFT

4.5 Polyimide ゲート絶縁膜の特性評価

PI コンデンサの測定系を Fig. 4.7, LCR メータによるコンデンサの測定結果を Fig. 4.8 に示す. 単位面積当たりのゲートキャパシタンス C_{ins} は真空中の誘電率 ϵ_0 と比誘電率 ϵ_r , 及び, 絶縁膜の膜厚 d の関係を用いて式 (4.1) から求められる.

$$C_{\text{ins}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (4.1)$$

ここで, 真空中の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m を cm に単位換算し 8.854×10^{-14} F/cm, PI(CT4112) の比誘電率 ϵ_r はメーカーの規格から 3.8 を用いる. また, 得られた膜厚 $d = 600$ nm から C_{ins} は式 (4.1) を用いて 5.6 nF/cm² と算出される. この値は理論値であり, LCR メータで測定した素子の実測値 (4.5 nF/cm²) とは若干異なった. ϵ_0 と ϵ_r が定数であることから DEKTAK6M による膜厚測定の誤差がキャパシタンス値の変動に起因していると思われる. 実際, PEN フィルムのような柔らかい基板上に成膜した薄膜の膜厚測定を試みると, 触針式測定ではプローバ (針) の重さで基板がたわみ, うまく膜厚測定できない問題が発生した. 測定できたとしても, このように測定誤差の大きな膜厚の値でキャパシタンスを算出するため, 移動度算出時にも影響を及ぼしかねない. そこで本研究では, すべてゲートキャパシタンスの実測値を用いて移動度を算出することにした. よって, 本研究で得られた PI 絶縁膜の単位面積当たりのゲートキャパシタンスは 4.5 nF/cm² である. ちなみに, 今回のキャパシタンスの実測値をもって, 式 (4.1) から PI の膜厚を逆算すると約 750 nm と算出される.

作製した PI コンデンサの性能を判断するために, コンデンサのインピーダンス (Z) も測定した. 一般的にキャパシタンス C に対し,

$$e = E_m \sin(\omega t + \theta) \quad (4.2)$$

なる正弦波電圧を加えたとき, 流れる電流 i は, $i = dq/dt$ と $Q = CE$ の関係より,

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{de}{dt} = \omega C E_m \cos(\omega t + \theta) = \omega C E_m \sin(\omega t + \theta + \frac{\pi}{2}) \quad (4.3)$$

となると, 電流の最大値 I_m と実行値 $|I|$ は,

$$I_m = \omega C E_m, |I| = \omega C, |E| = \frac{|I|}{\omega C} \quad (4.4)$$

である. つまり, 式 (4.3) よりコンデンサに流れる電流 i は電圧 e よりも位相が $\pi/2 = 90^\circ$ だけ進むことになる.

また、交流回路解析に用いられるベクトル記号法において、微分記号は $j\omega$ で置き換えられるため、複素電圧 $E=|E|$ に対する電流 I は、

$$I_m = j\omega CE = j\omega C |E| = \omega C |E| \varepsilon^{\frac{\pi}{2}} \quad (4.5)$$

となり、インピーダンス Z は式 (4.5) より

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{|E|}{j\omega C |E|} = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.6)$$

と求められる。 $\omega=2\pi f$ は角周波数であり、式 (4.6) より、周波数が高くなればインピーダンスは小さくなることからコンデンサにおいてインピーダンスは周波数に反比例する。インピーダンスが大きいことについては、高分子材料特有の抵抗の高さに由来していると思われる。また、Fig. 4.8 から明らかなように、位相角 θ もキャパシタンスを測定した周波数帯域では $89^\circ \sim 90^\circ$ を示し、本研究の PI 絶縁膜は優れたコンデンサ特性を示した。

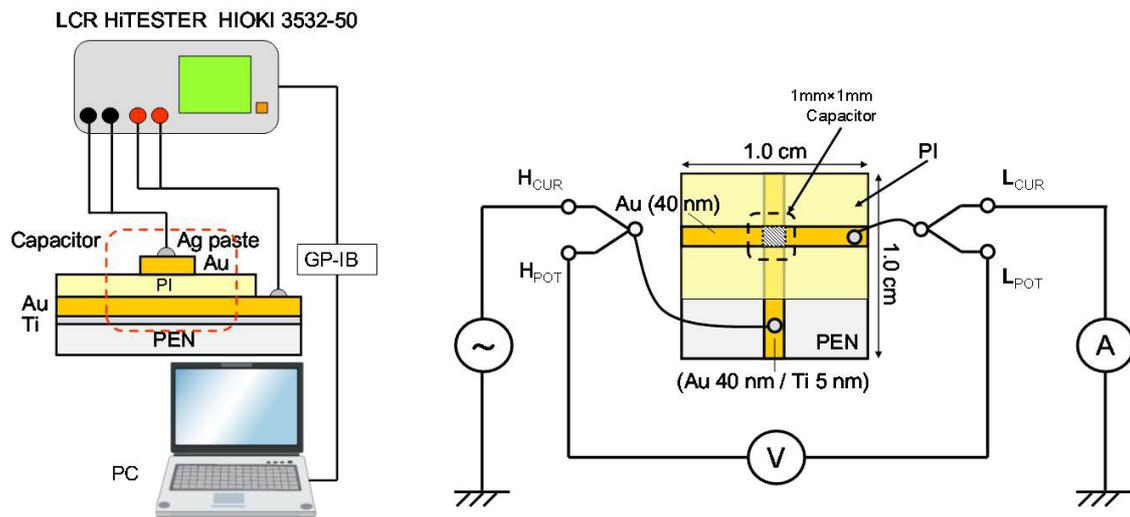


Fig. 4.7: PI コンデンサの測定系

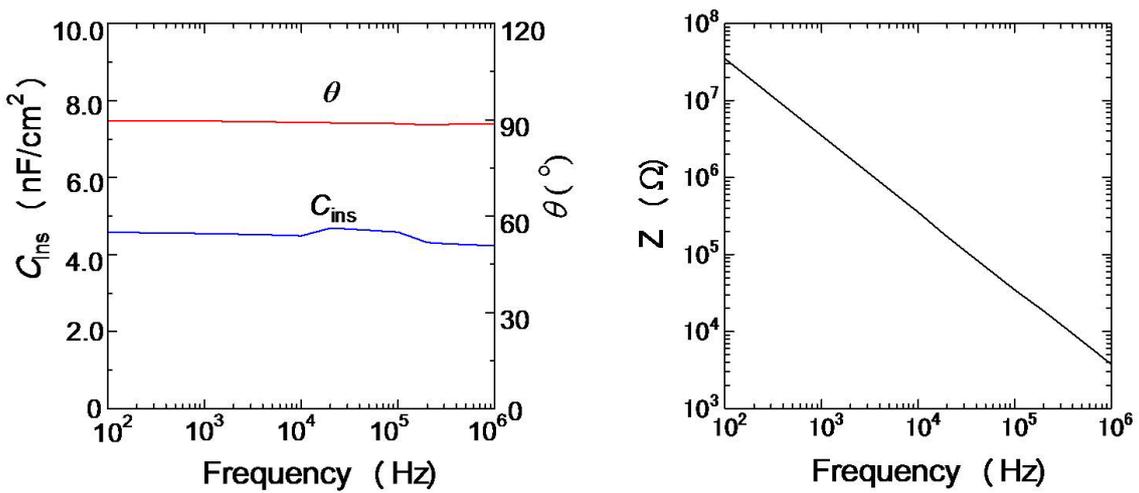


Fig. 4.8: コンデンサの周波数特性 (左), インピーダンスの周波数特性 (右)

4.6 Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT の評価と考察

Fig. 4.9 に PI ゲート絶縁膜, 及び, SiO_2 絶縁膜による p-, n-OTFT の出力特性を示す. まず, PI ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT において, V_{GS} が高電圧 ($\pm 60\text{V}$) になると若干の電流履歴が観測されただけで, 典型的な p, n 型特性が確認できた. また, SiO_2 絶縁膜を含むすべての OTFT の出力特性からゲートリーク電流は観測されなかった. このことから PI 絶縁膜が OTFT のゲート絶縁膜として良好に機能していることが分かった.

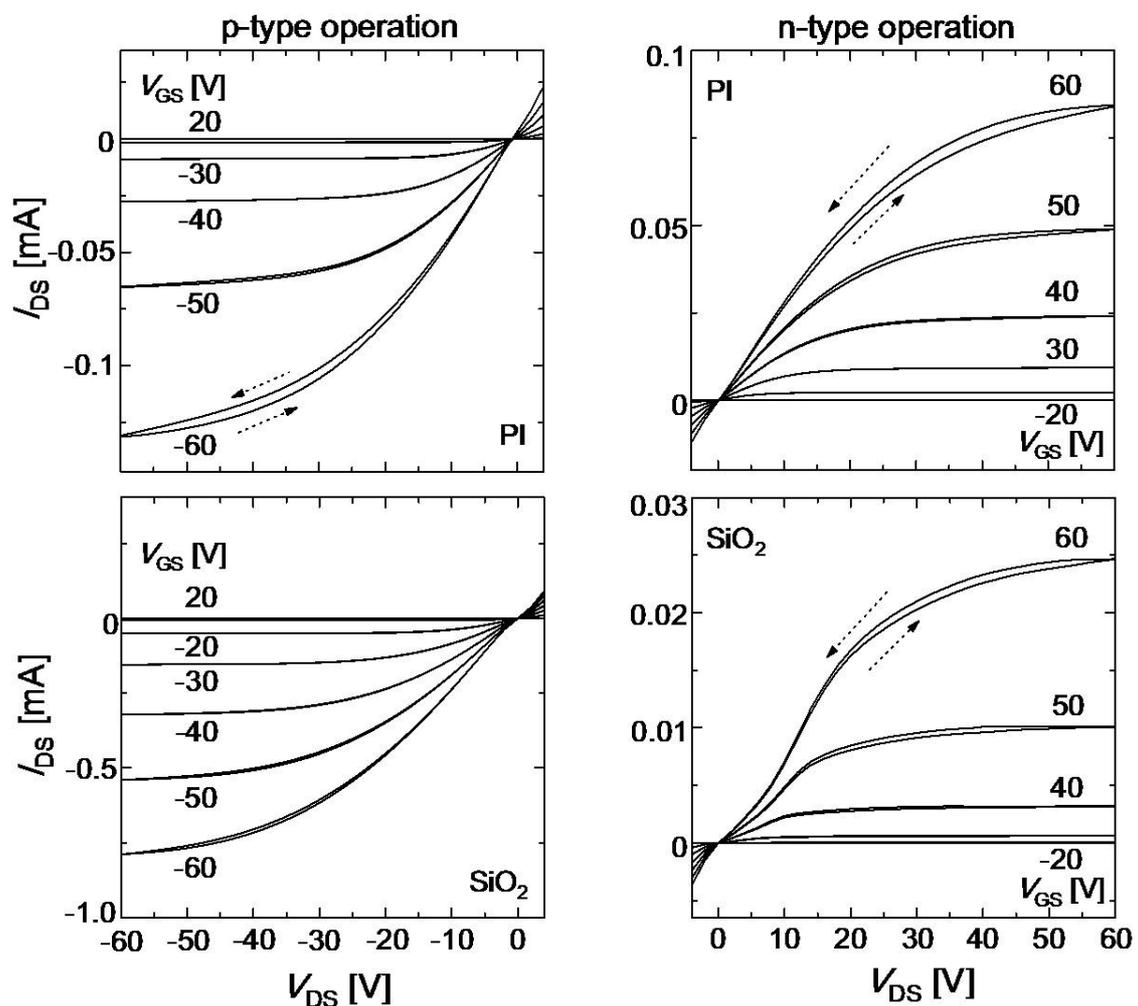


Fig. 4.9: PI 絶縁膜によるフレキシブル OTFT と SiO_2 絶縁膜による OTFT の出力特性の比較

I_{DS} の絶対値と平方根をとった $|I_{DS}|^{1/2}$ をグラフの縦軸に、 V_{GS} を横軸にとったフレキシブル OTFT の伝達特性を Fig. 4.10 に示す. 伝達特性の傾きと飽和時の I_{DS} の式から Pentacene のホール移動度 (μ_p) は $0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と算出された. また p-OTFT のオフ電流は 10^{-9} A 以下であり, 出力電流のオンオフ比は 10^6 と良好なトランジスタ特性を示した. 一方, PTCDI-C₁₃ を用いた n-OTFT の電子移動度 (μ_n) とオンオフ比は $0.20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と 10^6 とこちらも良好なトランジスタ特性を示した. また, Fig. 4.10 より本研究において成膜した PI 絶縁膜は電界強度 $1 \text{ MV}/\text{cm}$ 以上の絶縁性能をもっていることが推察される.

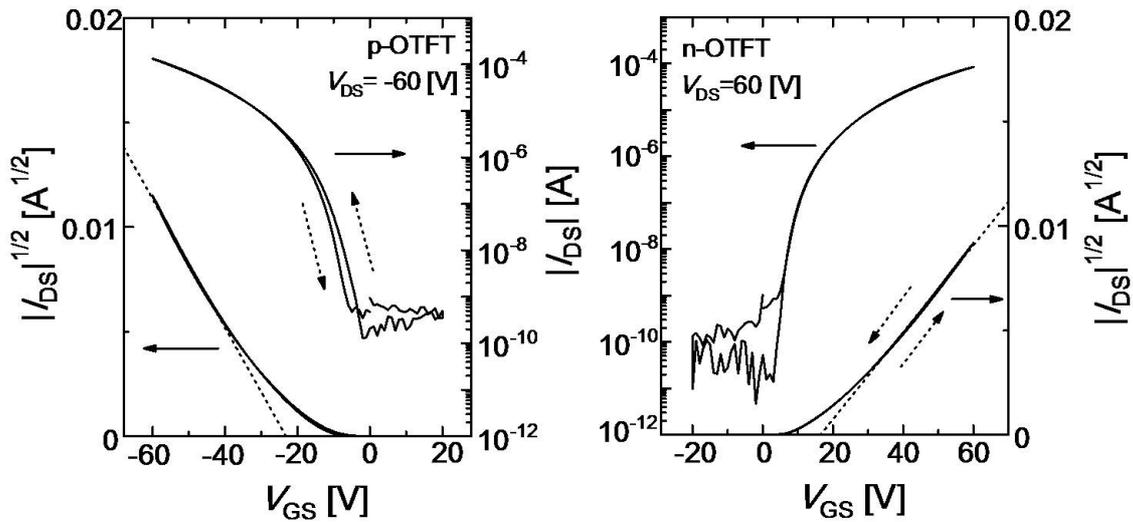
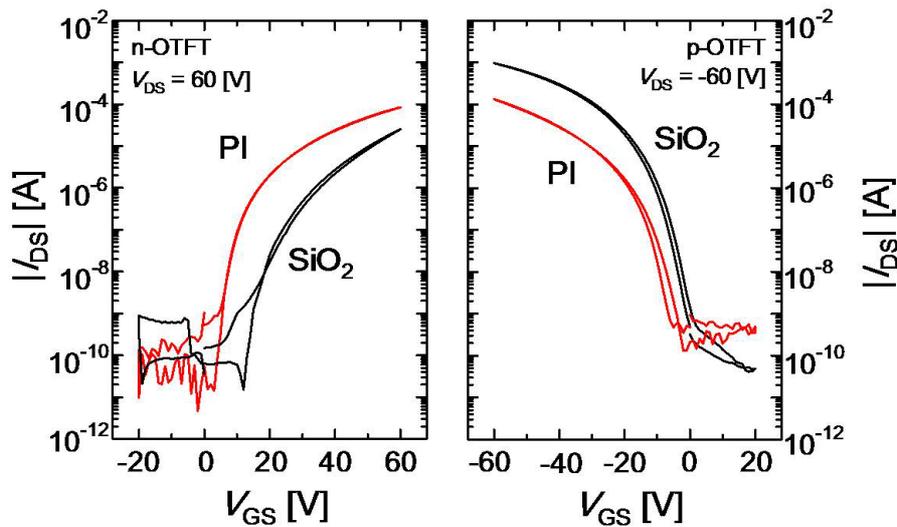


Fig. 4.10: PI 絶縁膜によるフレキシブル OTFT の伝達特性

Fig. 4.11 は PI 及び SiO_2 絶縁膜を用いた p-, n-OTFT の伝達特性を比較したものである. SiO_2 絶縁膜による p-, n-OTFT の出力電流は 10^{-3} A と $4 \times 10^{-5} \text{ A}$ がそれぞれ得られたが, PI 絶縁膜を用いたフレキシブル p-, n-OTFT はいずれも 10^{-4} A 程度であった. この結果は, 相補型インバータのような論理回路を形成する場合, PI 絶縁膜によるフレキシブル OTFT の方が出力電流のバランス的に適合性を与えることを示している. また, ゲートへのリーク電流は検出されず, オフ電流に関して, $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ A}$ の電流がすべての OTFT から得られていることから, PI の絶縁性は保証され, SiO_2 に代わる有機絶縁膜として有用であることも示している. さらに, 注目すべきは PI 絶縁膜によるフレキシブル p-, n-OTFT において伝達特性の電流履歴が小さいことが挙げられる. これは, 安定したスイッチング性能を示している.

Fig. 4.11: PI 及び SiO₂ 絶縁膜による各 OTFT の伝達特性の比較

本研究で作製したすべての OTFT の性能を Table 4.1 に示す. p-OTFT において, p を比較すると SiO₂ 絶縁膜を用いた OTFT に比べ, PI 絶縁膜によるフレキシブル OTFT は 50 %程小さく, 閾電圧もマイナス側に増加した. これらは, PI 絶縁膜が p-OTFT の性能を低下させることを示している. 一方, n-OTFT において, フレキシブル OTFT の n は SiO₂ 絶縁膜を用いた OTFT に比べ増加している. また閾電圧もマイナス側へ減少した. この結果は逆に PI 絶縁膜が n-OTFT の性能を増加させることを示している. 移動度と閾電圧の変化はゲート絶縁膜の表面電位と表面粗さからもたらされていることが報告されている. Table で示した結果からも明らかなようにフレキシブル p-, n-OTFT の閾電圧はいずれもマイナスに向かっており, PI は SiO₂ の表面電位より高いことが示されている. これは p, n 両方の半導体の輸送特性の変化を説明している. 本研究で用いたフレキシブル OTFT の素子構造において, Au のほかに Al や Ag など, 様々な種類のゲート電極を用いることができることからゲート電極の仕事関数を自由に变化できる. この仕事関数の変化がゲート絶縁膜の表面電位にも寄与する可能性がある. よってこの効果を明確にするためにも, PVP や PMMA 等, 他の有機絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT と SiO₂ を用いた OTFT の性能比較評価に本研究の結果は有用であることが示された.

Table 4.1: PI 及び SiO₂ 絶縁膜による各 OTFT 性能の比較

Channel Layer	Insulator	μ_p (cm ² /Vs)	μ_n (cm ² /Vs)	V_{th-p} (V)	V_{th-n} (V)	on/off
Pentacene	PI	0.40	—	-22.0	—	10 ⁶
Pentacene	SiO ₂	0.95	—	-15.6	—	10 ⁷
PTCDI-C ₁₃	PI	—	0.20	—	+16.6	10 ⁶
PTCDI-C ₁₃	SiO ₂	—	0.07	—	+32.2	10 ⁶

4.7 結言

本章では p 型, n 型有機半導体材料として代表的な Pentacene と PTCDI-C₁₃ をトランジスタの活性層に用い, PI ゲート絶縁膜, 及び, PEN フィルムを基板に用いたフレキシブル OTFT の試作について紹介し, SiO₂/Si 基板を用いて同様に作製した OTFT とトランジスタ性能の比較について述べた. PI ゲート絶縁膜は優れた絶縁性と良好なコンデンサ特性を示し, SiO₂ に代わる OTFT ゲート絶縁膜として有用であることが示されたが, p-OTFT においては移動度の低下と閾電圧の増加, n-OTFT においては移動度の増加と閾電圧の低下が発見され, PI 絶縁膜の表面電位が p, n 有機半導体の輸送特性, 及びトランジスタ性能に大きく影響する可能性が見いだされた. このことから, 他の有機絶縁膜を用いてフレキシブル OTFT の評価を行う際は, SiO₂ 絶縁膜上に作製した OTFT との性能比較を必ず行うことが, 有機半導体の輸送特性を見極めることにおいても重要であることが本研究において分かった.

第5章

新規有機半導体を用いた p-, n-OTFT と相補型インバータ

5.1 緒言

本章では、新規 p, n 型有機半導体材料について、開発背景、合成手法、材料物性について述べる。また、SiO₂/Si 基板を用いて OTFT 及び、相補型インバータを作製し、トランジスタ特性から輸送特性と大気安定性について議論する。

5.2 新規 p 型有機半導体 (BHT-TT)

5.2.1 BHT-TT の開発背景

p 型有機半導体において、大気安定性を持たせるためには、大気中の酸化体の影響を受けるといわれる酸化電位の関係上、HOMO を 5.0 eV より深いエネルギー準位にする必要がある。第4章で紹介した Pentacene は高度に拡張した π 電子系であるがゆえに HOMO が 5.0 eV 近傍と浅く、酸化電位が低い。よって大気中では酸化されやすいため、Pentacene は大気安定性を持たない。大気安定性の発現する p 型有機半導体材料としては Dinaphthothienothiophene (DNNT)^{56,57} や Benzothienobenzothiophene (BTBT)⁵⁸ といった含硫黄縮合多環芳香族の有機半導体材料が瀧宮らによって開発され、すでに報告が行われている (Fig. 5.1)。これらは高度な π 電子系を持つにも関わらず、DNNT は ~ 5.4 eV、BTBT は ~ 5.5 eV と、これらの HOMO 準位は 5.0 eV より深い位置にあることから酸化電位は高く、HOMO 準位は大気安定性の発現に密接に関係していることが伺える。このほか、大気安定な p 型有機半導体材料として Poly(2, 5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3, 2-b]thiophene) (pBTNT) が挙げられる。pBTNT は、液晶性をもつチオフェン系ポリマーとして知られ、可溶性からの塗布プロセスはもちろん、 $0.2\sim 0.6$ cm²/Vs と高いホール輸送

性, かつ, 約1ヵ月程度の高い大気安定性をもつことが知られている.⁵⁹

本研究ではまず, pBTFT の中心骨格に着目した. チオフェン環からなる pBTFT の中心骨格と同じような低分子有機半導体の報告例がほとんどなかったこと, また, 低分子有機半導体は比較的単純な分子構造で, 合成における反応工程も少ないなどのプロセス的長所と, 単純な分子構造から比較的大きなバンドギャップを有するため, HOMO 準位を深く設定することができ, 材料の大気安定性の向上などが期待できるという狙いがあった. そのため, 本研究では pBTFT の中心骨格の末端にヘキシル基を導入した低分子化合物, 2,5-bis(5-hexylthiophene)thieno[3, 2-b]thiophene (BHT-TT)⁶⁰の開発に至った.

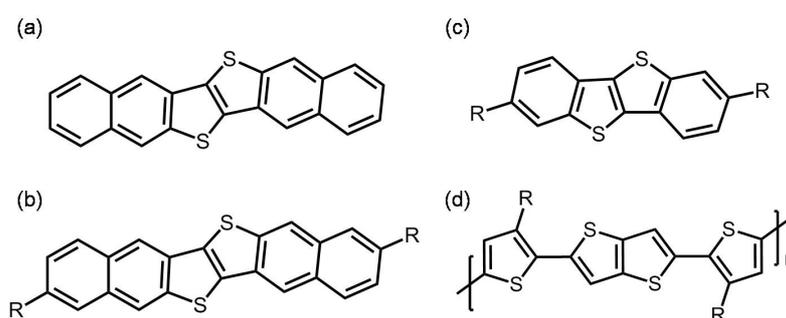


Fig. 5.1: (a)DNTT, (b) C_n -DNTT, (c)BTBT, (d)pBTFT

5.2.2 BHT-TT の合成手法

BHT-TT の合成スキームを Fig. 5.2 に示す. 本研究では鈴木・宮浦クロスカップリングを用いて市販の原料を用いて1ステップで合成を行った. まず, フラスコ内を窒素置換し, 5-hexyl-2-thiopheneboronic acid pinacol ester (Sigma-Aldrich) と, 5-dibromothieno[3, 2-b]thiophene (TCI) を加えた後に 20 ml の脱水トルエンを加え, スターラーで撹拌した. 次に Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium と脱水トルエンの 1.5 mol%溶液, アンモニウム塩型抽出剤である Aliquat 336 を適量, 2 mol の含水炭酸カリウムをそれぞれフラスコに加えた. その後, マントルヒータで 100 °C まで昇温し, 撹拌しながら 24 時間反応させた後, フラスコに 1 規定の塩酸を加えて後処理を行った. その後, 目的物の抽出をクロロホルムで行い, 乾燥剤に硫酸ナトリウムを用いエバポレータで濃縮した後に, メタノールで再沈殿を行い, 緑褐色の固体を得た. 合成物の同定は NMR と質量分析法を用いて行い, それらの結果から BHT-TT の構造であると同定した.⁶⁰

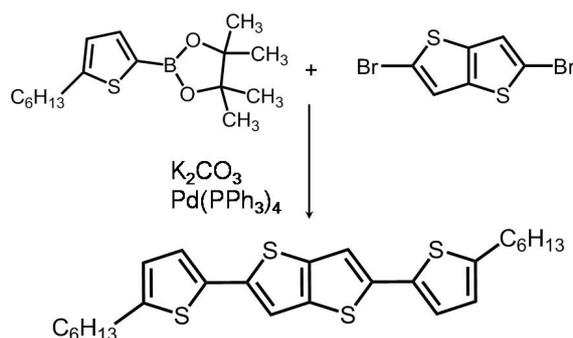


Fig. 5.2: BHT-TT の合成スキーム

5.2.3 BHT-TT のエネルギー準位

BHT-TT のエネルギーギャップ, 及び, HOMO, LUMO を見積もるため, イオン化ポテンシャルと薄膜の吸収スペクトルを測定した. 結果を Fig. 5.3 にそれぞれ示す. まず, イオン化ポテンシャルの測定結果より, BHT-TT の HOMO は 5.2 eV と見積もることができた. また, 薄膜の吸収スペクトルの吸収端波長より, エネルギーギャップを算出すると, 2.7 eV と見積もることができる. よって, HOMO からエネルギーギャップの差分をとることで, LUMO は 2.5 eV と求めることができ, BHT-TT は比較的大きいエネルギーギャップと 5.2 eV と比較の深い位置に HOMO 準位を持っていることが判明し, 材料の大気安定性に期待されることが分かった.

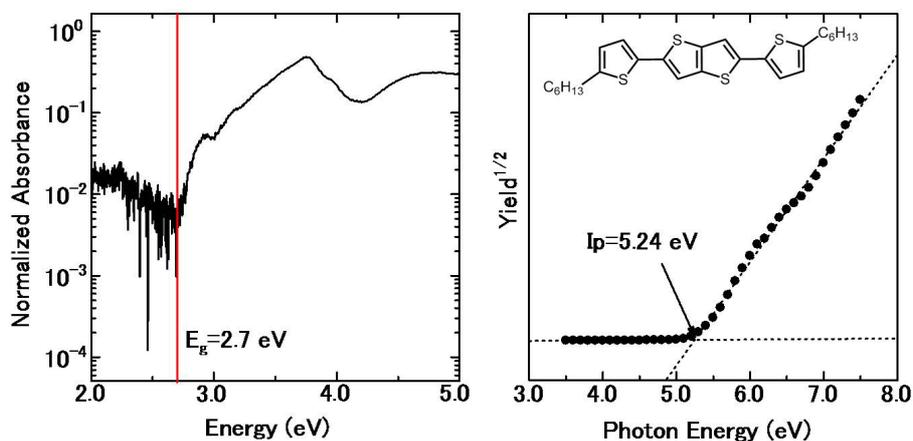


Fig. 5.3: BHT-TT 薄膜の UV-Vis スペクトルとイオン化ポテンシャル測定結果

5.2.4 BHT-TT OTFT の作製と評価方法

BHT-TT のホール輸送性及び、大気安定性を調べるため、まずは SiO_2/Si 基板を用いてトップコンタクト型の OTFT を作製した (Fig. 5.4). OTFT の作製手法は第3章に示した通りであるが、基板表面状態の違いによる有機薄膜成長、及び、トランジスタ性能への影響を調査するため、ここでは SiO_2 表面処理について未処理のもの (Bare)、親水化処理したもの (OH)、HMDS、ODTS で疎水化処理した異なる表面状態の基板を用意し、それぞれに真空蒸着法で BHT-TT を成膜した。

評価について、OTFT を真空中で測定後、大気曝露し、大気中室温遮光下で保管・測定を行い、BHT-TT の大気安定性を調査した。素子の大气中保管は、水分によるトランジスタ特性の劣化も懸念される。そこで、トランジスタ性能の低下が大気中の酸素、また、水分による影響かを判別するため、RH 5 % 以下の乾燥空気中で OTFT を測定できるよう、ガスクロバイアル瓶中にシリカゲルと測定セルを封入したものを用意し、同様に室温遮光下で保管後、断続的に大気中で測定を行った。

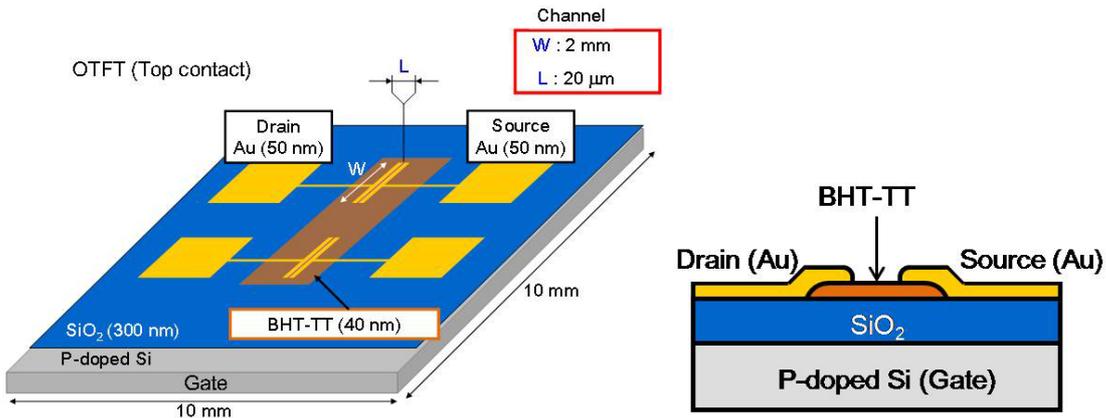


Fig. 5.4: BHT-TT OTFT の素子構造

5.2.5 BHT-TT OTFT の測定結果と大気安定性

Bare 基板上に作製した BHT-TT OTFT の測定結果 (真空中) を Fig. 5.5 に示す。まず、出力特性より典型的な p 型特性、かつ、電流履歴の無い良好な特性を確認した。また、伝達特性においても同様に電流履歴のない良好な特性を確認できた。 $V_{DS} = 50 \text{ V}$ 時におけるホール移動度は $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、出力電流のオンオフ比も 10^5 程と比較的高いホール輸送性を示し、Bare 基板上においても BHT-TT は良好なトランジスタ特性を得ることが確認できた。

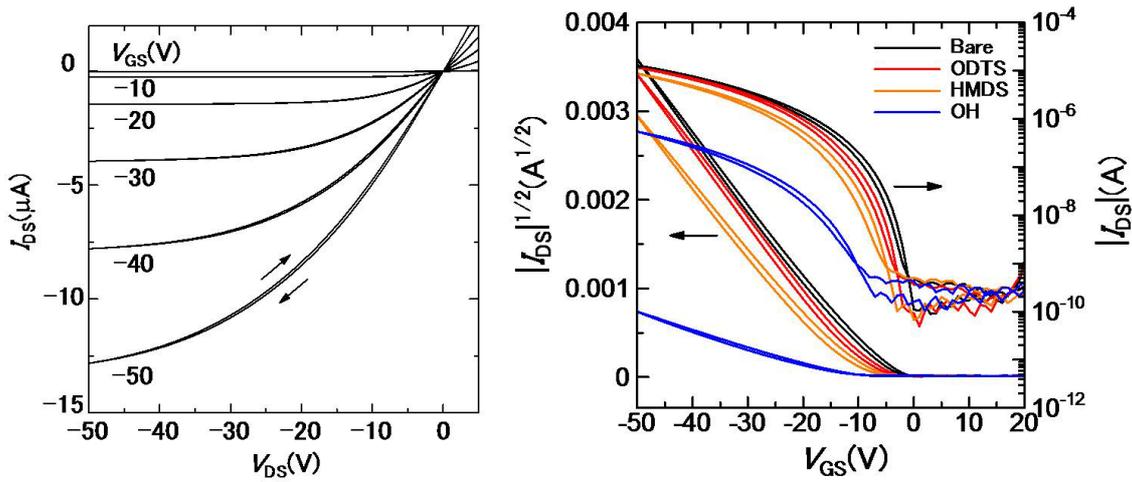


Fig. 5.5: BHT-TT OTFT のトランジスタ特性 (真空中)

Fig. 5.5 に異なる基板表面上に作製した BHT-TT OTFT の伝達特性を示す. HMDS, ODTS で基板表面を疎水化したものはすべて Bare 基板と同等のホール輸送性が確認できた. また, 基板表面を親水化した OH 基板においても移動度と閾電圧は大幅に減少したものの, p 型特性は依然と発現し, 電流履歴のない伝達特性が確認できた. これらの結果から BHT-TT は様々な表面状態においても堅牢なホール輸送性を示すことが分かった.

また, Table 5.1 に Fig. 5.5 に示したすべて OTFT の性能を示す. 特に注目すべきところは表面処理をしていない Bare 基板のホール輸送特性が HMDS や ODTS 基板と比較しても一番良かった点にある. これらの結果から, BHT-TT を有機半導体として用いれば, 基板表面の SAM 処理を必要とせず, OTFT 作製プロセスにおいても工程を一つ減らし, より容易に, かつ, 安価に OTFT を作製できることが期待される.

Table 5.1: BHT-TT OTFT の性能一覧

Substrate	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$V_{\text{th}}(\text{V})$	$V_{\text{on}}(\text{V})$	on/off
Bare	0.015	-8.6	0	10^5
ODTS	0.015	-10.1	-2	10^5
HMDS	0.013	-13.2	-3	10^4
OH	0.001	-15.9	-7	10^3

Fig. 5.6 に各基板上の BHT-TT 薄膜の AFM 像を示す。まず、平均自乗粗さ (RMS) は bare 基板のものが 1.7 nm, HMDS 基板のものが 1.9 nm であり、グレインサイズ、グレイン形状もほとんど同じであることがわかった。特に、形状においては、らせん状のグレイン形状が OH 基板を含むすべての AFM 像から確認できた。一方、OH 基板の RMS 値は 6.9 nm と非常に粗いことが分かった。これは疎水基板と比較して、親水基板の方がよりらせん状の形状を垂直に結晶成長させていることを示している。本研究で採用したトランジスタの素子構造はトップコンタクト型であり、BHT-TT 薄膜上にソース・ドレイン電極が形成される。よって、キャリア注入の観点から、OH 基板のホール輸送特性が一番低い理由は BHT-TT 薄膜のラフネスに起因していることが推察される。また、すべての AFM 像からグレインのらせん形状が観測されたことより、OH 基板を除くすべての基板において同等の移動度が得られたことは BHT-TT 薄膜において最も注目すべき特徴である。しかしながら、らせん形状から成るグレインバウンダリーによって、移動度の限界をもたらされていることも推測される。

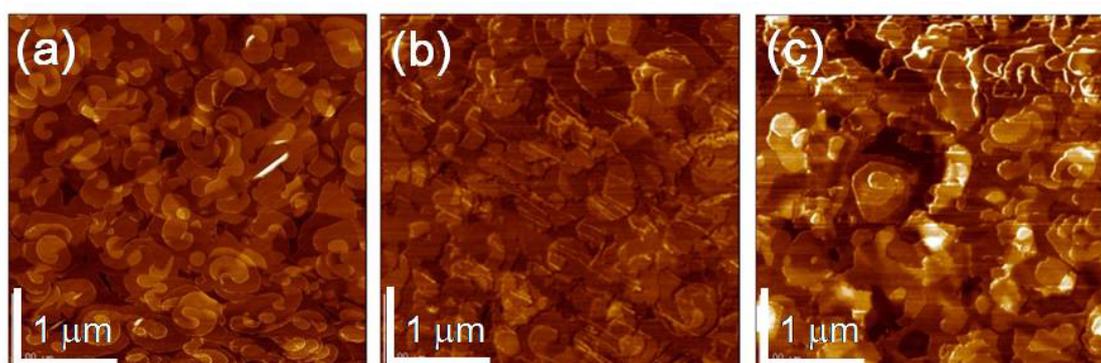


Fig. 5.6: 異なる基板上に蒸着した BHT-TT 薄膜の AFM 像
(a)Bare, (b)HMDS, (c)OH

次に、BHT-TT の大気安定性について述べる。Fig. 5.7 に、断続的に 1 週間程大気中で測定した BHT-TT OTFT の伝達特性を示す。RH 30 % の大気環境で測定を続けた BHT-TT OTFT は大気曝露後、移動度、閾電圧においてわずかな減少傾向が見られたが、3 日目以降で収束化し、以後、非常に緩やかな減少傾向が観測された。一方、RH 5 % の乾燥空気環境で測定した BHT-TT OTFT の特性はほとんど変化することなく、移動度と閾値を保ったままであった。その後も、70 日間、断続的に測定を続けたが、その変化量はわずかであった。以上のことから BHT-TT は単純な骨格構造を有しながら比較的高い大気安定性を有する有機半導体材料であることが分かった。

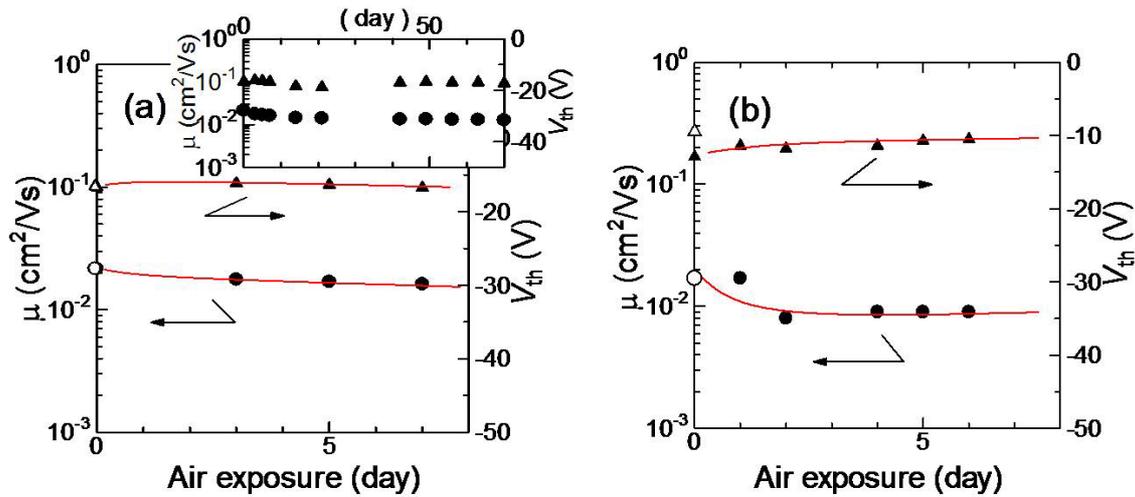


Fig. 5.7: BHT-TT の大気安定性

(a)RH 5 %, (b)RH 30 %

5.3 新規 n 型有機半導体 (CN-CF₃DSB)

5.3.1 CN-CF₃DSB の開発背景

有機半導体の現状において、p 型に比べ n 型材料の報告はわずかである。その理由として、一般的に分子設計の観点からは合成が難しいということに加え、酸素分子等の酸化体によってキャリアの電子がトラップされやすく、大気中では非常に不安定である点や溶解性に乏しい点など、電子デバイスへの応用に致命的な欠点を多く持つところにある。そのため、現在までの有機電子デバイスの大部分が p 型有機半導体を用いた報告となっている。すでに報告されている n 型有機半導体材料はフラーレン^{61,62}やペリレンジイミド⁶³、フッ素化フタロシアニン⁶⁴といった低分子系の材料である。一般的にフラーレンやペリレンジイミドは真空中では良好な n 型特性を示すものの、大気曝露の瞬間から性能は激減する。酸化体の影響を受けさせず、トランジスタ特性を保つためにも OTFT 作製から測定までのプロセスを脱酸素雰囲気化で行うか、トランジスタチャンネル上部にガスバリア性の良好な保護層を設けるなどの手法が考えられるが、どちらも容易な手法ではない。そのため、有機半導体材料において大気安定性をもつ n 型材料の開発が求められている。5.2.1 項の p 型有機半導体材料の大気安定性発現において、材料の HOMO-LUMO 準位、すなわち、酸化還元電位が密接にかかわっていることを述べた。したがって電子輸送性の n 型有機半導体材料に大気安定性をもたせるためには LUMO 準位（還元電位）の深さが重要となる。先に述べたフラーレン誘導体やペリレンジイミドの LUMO 準位は ~ 4.0 eV⁶¹⁻⁶³である。ここで、すでに大気安定性を持つ n 型材料としてジシアノメチレン部位を両端に持つチエノキノイド誘導体⁶⁵やベン

ゾビスチアジアゾール誘導体⁶⁶の報告がある Fig. 5.8. これらの LUMO 準位は 4.0~5.0 eV と深い位置にあることから、大気安定性の発現に LUMO 準位の深さが密接にかかわっていると見える。

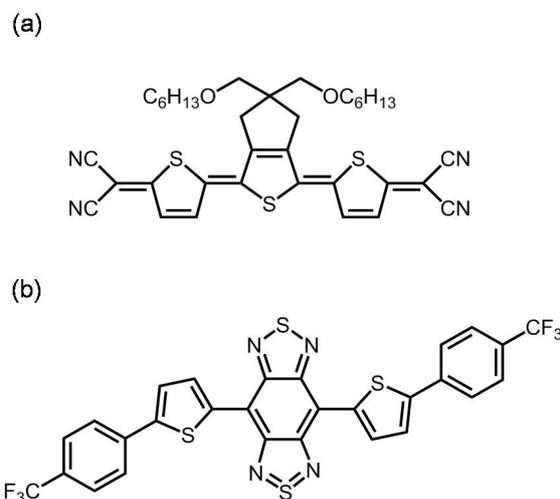


Fig. 5.8: 大気安定な n 型有機半導体

(a) チエノキノイド誘導体, (b) ベンゾビスチアジアゾール誘導体

B. A. Jones らは、電子求引性基として知られる CN 基とフルオロアルキル基をペリレンジイミド誘導体に導入することで大気安定性が発現したことについて報告^{67,68}している。彼らは、置換基として他に F, Cl, Br も LUMO を下げる効果があったことを示したが、CN 基は分子の平面性を維持すると共に LUMO 準位を深く下げる傾向にあることを報告している。LUMO 準位を深くできれば、分子は酸化体の影響を受けにくくなるため、CN 基の導入は、有機半導体分子にとって化学的バリアを意味することになる。また、フルオロアルキル基のようなフッ素置換基を分子の末端に導入することで、フッ素のもつ大きなファンデルワールス半径で密な分子パッキングを形成でき、酸化体の侵入を防ぐ効果を示している。よって、フルオロアルキル基の導入は有機半導体分子にとって物理的バリアを意味することになる。このように、置換基の導入によって化学的、物理的バリア効果の両方を分子に持たせることができれば、酸化体の侵入および、酸化還元反応を防ぎ、有機分子に大気安定性を付与できる可能性がある (Fig. 5.9(a)). このほか CN 基で置換された Poly(p-phenylene viylene) (CN-PPV) は n 型特性を示す有機半導体材料の一つとしてよく知られている。⁶⁹ 安田らは PPV オリゴマー (以下, distyrylbenzene : DSB) の両末端に CH₃ 基を導入した CH₃DSB について良好な p 型特性を示し、同様に CF₃ 基を導入した CF₃DSB について良好な n 型特性が発現したことを報告⁷⁰している (Fig. 5.9(b)). 二つの分子のエネルギーギャップは、いずれも 3.0 eV であり、CF₃ 基の導入により、HOMO, LUMO 準位が深くなり、n 型特性が発現したと思われる。残念ながら、CF₃DSB の LUMO は 3.4 eV であり、材

料の大気安定性は報告されていない。そこで、我々は容易に合成可能な CF_3DSB の構造に着目し、CN 置換基を導入した $\text{CN-CF}_3\text{DSB}$ ⁷¹ を開発することで、さらに LUMO 準位を深くし、材料の大気安定性向上を検討した。以上が $\text{CN-CF}_3\text{DSB}$ 開発に至った背景である。

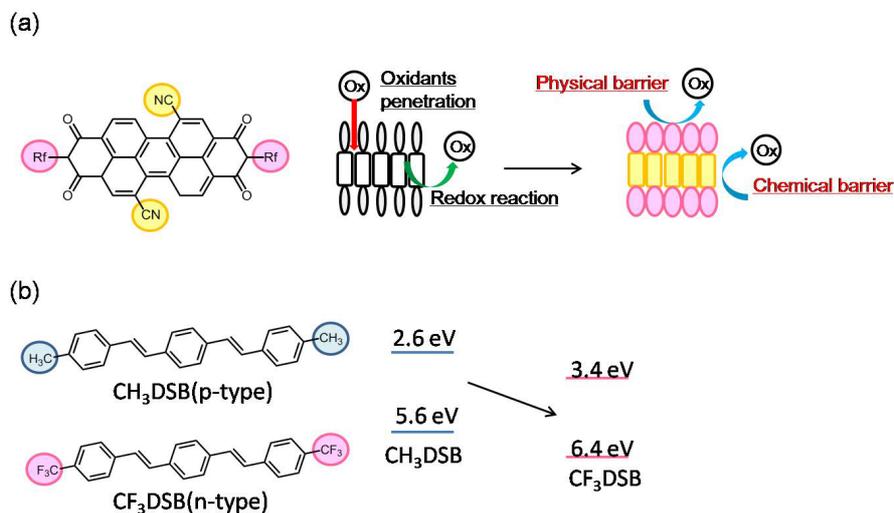


Fig. 5.9: 大気安定な n 型有機半導体への開発背景

(a)CN 基, フルオロアルキル基の大気安定性への寄与, (b)DSB 誘導体

5.3.2 CN-CF₃DSB の合成手法

Fig. 5.10 に $\text{CN-CF}_3\text{DSB}$ の合成スキームを示す。 $\text{CN-CF}_3\text{DSB}$ は市販されている 4-(trifluoromethyl)phenylacetonitrile (TCI) と terephthalaldehyde (TCI) を用いて、クネーフェナーゲル縮合というナトリウムエトキシドを触媒に脱水エタノール中で 2 時間反応させるプロセスで合成した。この反応は室温で進み、収率も 90 % 以上と高く、1 ステップで簡単に合成可能である。

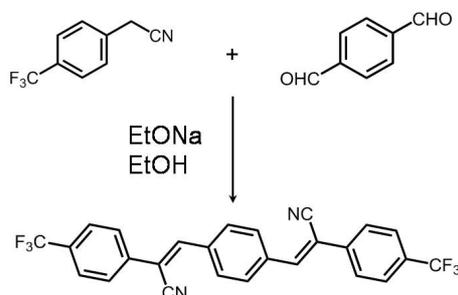


Fig. 5.10: $\text{CN-CF}_3\text{DSB}$ の合成スキーム

5.3.3 CN-CF₃DSB の薄膜構造評価

CN-CF₃DSB のエネルギー準位を見積もるため、イオン化ポテンシャル測定及び、薄膜の吸収スペクトルを測定した。測定結果を Fig. 5.11 に示す。まず、イオン化ポテンシャルの測定結果、HOMO を 6.7 eV と見積もることができた。次に薄膜の吸収スペクトルより、吸収端の波長からエネルギーギャップを算出した。算出結果である 2.6 eV を用いて HOMO との差分を見積もった結果、LUMO は 4.1 eV と求められ、CN 基を導入したことにより、CF₃DSB の LUMO より 0.7 eV 深くなっていることが分かった。したがって、LUMO 準位が 4.0 eV より深くなっているため、CN-CF₃DSB の大気安定性に期待される。

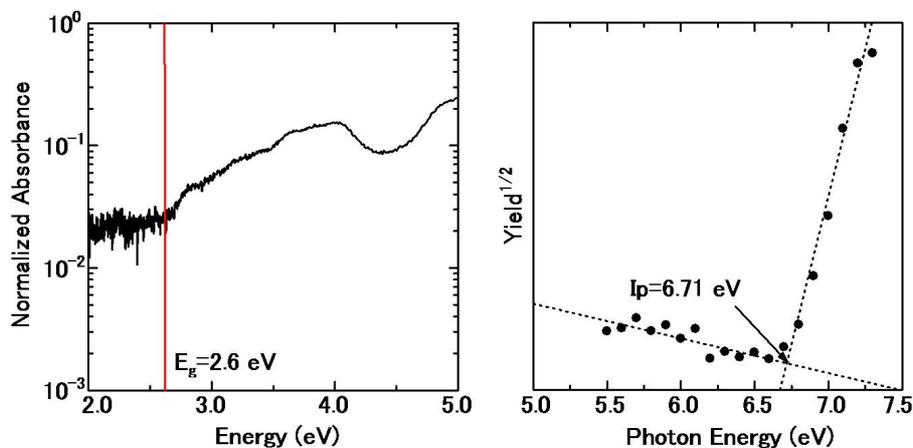


Fig. 5.11: CN-CF₃ 薄膜の UV-Vis スペクトルとイオン化ポテンシャル測定結果

また、基板に対しての CN-CF₃DSB 分子の配向状態を確認するために、AFM 像、及び、X 線回折装置で面内及び面外の分子配向を観察した。測定結果を Fig. 5.12 に示す。AFM 用の試料として、Bare の SiO₂/Si 基板上に CN-CF₃DSB を真空蒸着した。また、X 線回折用の試料として、Si 基板上に CN-CF₃DSB を真空蒸着したものをそれぞれ測定に用いている。Fig. 5.12(a), (b) の結果から Bare 基板上では層状の分子配向が確認できた。また、X 線回折結果の out-of-plane のピークから CN-CF₃DSB 分子は垂直に並んで配向していることが推測できる。

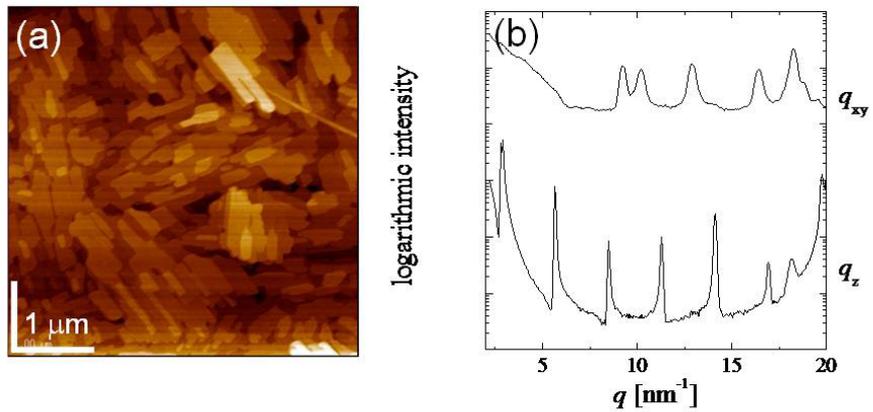


Fig. 5.12: CN-CF₃ 薄膜の (a)AFM 像, (b)X 線回折測定結果

5.3.4 CN-CF₃DSB OTFT の作製と評価方法

CN-CF₃DSB OTFT の素子構造を Fig. 5.13 に示す. SiO₂/Si(Bare) 基板の上に CN-CF₃DSB を約 40 nm 真空蒸着し, ソースド・レイン電極 (Au) を 50 nm 真空蒸着して, トップコンタクト型の素子を作製した.

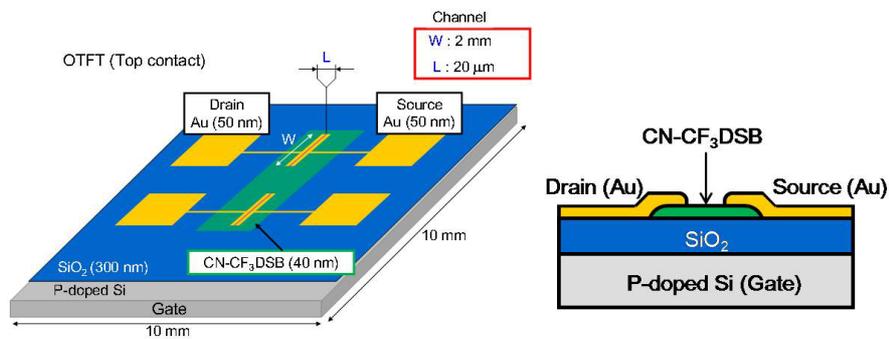


Fig. 5.13: CN-CF₃ 薄膜の (a)AFM 像, (b)X 線回折測定結果

5.3.5 CN-CF₃DSB OTFT の測定結果と大気安定性

Fig. 5.14 に CN-CF₃DSB OTFT の測定結果を示す. 真空中にて測定をおこなった結果, 出力特性において典型的, かつ, 電流履歴の無い良好な n 型特性を示した. また, 伝達特性においても同様な結果を示し, $V_{DS}=80$ V における電子移動度は 0.1 cm²/Vs, 出力電流のオンオフ比も 10^6 と, n 型有機半導体としては高いトランジスタ性能を示した. また, 移動度においては, $V_{DS}=100$ V 時に最大で 0.183 cm²/Vs が得られた.

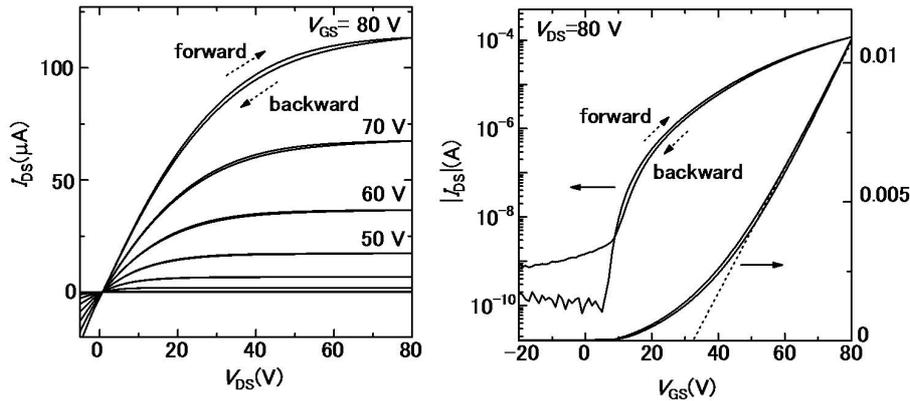


Fig. 5.14: CN-CF₃DSB OTFT のトランジスタ特性 (真空中)

フラーレンやPTCDIなどのn型材料の多くは大気中の酸化体によってキャリアの電子が奪われ,それが電子輸送特性の低下につながっている.本素子の場合,CN-CF₃DSBの真空蒸着後に二度の大気曝露を挟んでOTFTの完成に至り,トランジスタ測定を行っているがFig. 5.14に示す良好なn型特性が得られている.このことから,CN-CF₃DSBは本質的に酸化体に対し,比較的安定であることが推測される.そのため,我々は作製したOTFT素子を遮光大気下で保管し,断続的に真空中で再度測定を行うことを繰り返した.その測定結果をFig. 5.15(a)に,トランジスタ性能の一覧をTable 5.2に示す.1ヶ月間後の伝達特性は電流履歴も観測されず, μ の減少率は4.4%, V_{on} の変化量も5V程度であることからほとんど変化していないことがわかる.よって,CN-CF₃DSBは大気曝露に対し,非常に安定なn型半導体材料であることが分かった.次に,真空中で測定後,すぐに大気曝露し,そのまま大気中で測定を試みた.大気曝露直後,伝達特性に電流履歴を確認し, μ の変化量は41%, V_{on} は5Vの増加であった.また継続して測定を行った結果,24時間後の μ の変化量は76.2%, V_{on} は31Vまで増加し,n型特性が次第に劣化していくことがわかった.しかしながら,劣化後の素子を真空中で再度測定を行ったところ, μ の変化量は14%まで回復した(Fig. 5.15(b)).CN-CF₃DSBに導入したCN基はLUMO準位を深くし,CF₃基は大きなファンデルワールス半径と密な分子パッキングを形成する働きから,大気中の酸化体の侵入を防ぐバリアを形成すると考えられる.大気中で分子膜表面に吸着した酸化体は,電子をトラップし μ を減少させるが化学反応することなく,真空排気によって取り除くことが可能

であり, μ が回復したと推察される.

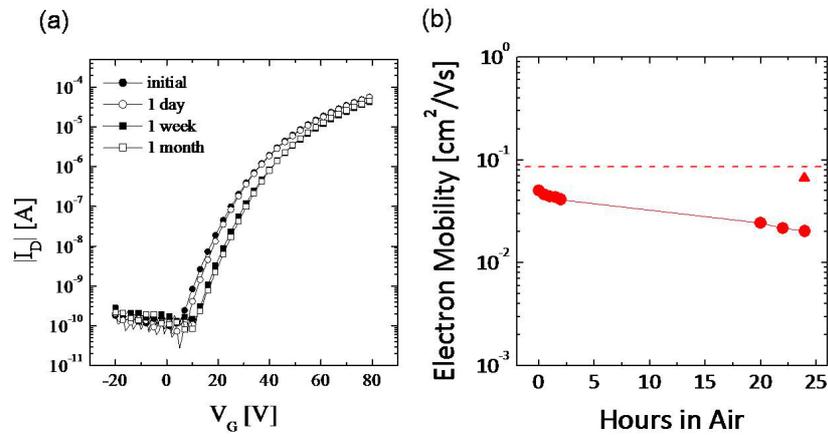


Fig. 5.15: CN-CF₃DSB OTFT の大気曝露安定性,⁷¹ (b) 大気中測定による移動度の推移

Table 5.2: CN-CF₃DSB の大気曝露への安定性⁷¹

exposure time	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$V_{\text{th}}(\text{V})$	on/off	$\Delta\mu(\%)$	$\Delta V_{\text{on}}(\text{V})$
initial	0.068	38	6.0×10^5	—	—
1 day	0.066	38	5.8×10^5	2.9	2
1 week	0.067	41	4.5×10^4	1.5	5
1 month	0.065	42	4.7×10^3	4.4	5

遮光下, 大気中保存し, 測定は真空中で行っている.

5.4 相補型インバータの試作と評価

これまで得られた知見から, BHT-TT と CN-CF₃DSB のホール, 電子輸送性能は同程度であることが分かった. また, 電流履歴の無いトランジスタ特性から良好な特性を示す, 相補型インバータの特性に期待がもてる. そこで, BHT-TT OTFT と CN-CF₃DSB OTFT を組み合わせ, 相補型インバータを試作し, 評価を行った. Fig. 5.16(a) に示す回路図のように各 OTFT を測定セル内で結線し, 相補型インバータを形成した上で真空中にて測定を行った. Fig. 5.16(b) に相補型インバータの出力特性を示す. 駆動電圧 (V_{DD}) 20 V より, 反転特性が観測され, $V_{DD}=50$ V でゲインは 60 以上が得られ, 履歴のない良好な反転特性を確認できた.

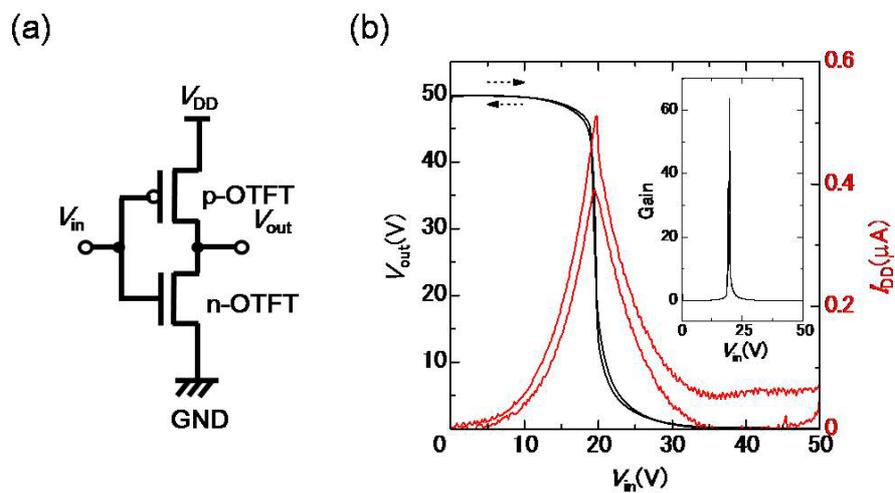


Fig. 5.16: BHT-TT OTFT と CN-CF₃DSB OTFT による相補型インバータ
(a) 相補型インバータの回路図, (b) インバータの出力特性

5.5 結言

本章では新規に開発した p 型, n 型有機半導体材料の分子設計経緯, 物性評価, トランジスタ特性, 大気安定性についてそれぞれ述べた. p 型においては, 大気安定な p 型ポリマーとして知られる pBTTT の基本骨格を用いて, チオフェン系低分子化合物 BHT-TT を開発した. BHT-TT の単純な分子構造から 2.7 eV の比較的大きなバンドギャップと深い HOMO 準位 5.2 eV を得ることに成功し, SiO₂/Si 基板に実装した OTFT より, 電流履歴の無い良好な p 型特性と比較的高いホール移動度 $\sim 10^{-2}$ cm²/Vs を確認した. また, BHT-TT は様々な絶縁膜表面状態においても堅牢な p 型輸送特性を示す特徴から, 基板表面処理を必要としない有機半導体材料として今後期待が持てる. さらに, RH5 %以下の低湿度環境で保管, 測定を行っても 70 日間以上トランジスタ特性はほとんど変化しなかったことから, 大気安定な p 型有機半導体としても有用であることが本研究から明らかとなった.

一方, n 型においては, CF₃DSB の基本構造に電子求引性基である CN 基を置換した CN-CF₃DSB の開発とトランジスタ性能について述べた. CN 基の導入により, 4.1 eV と CF₃DSB より 0.7 eV 深い LUMO 準位を得ることに成功し, SiO₂/Si 基板に実装した OTFT からは電流履歴の無い良好な n 型特性と 0.1 cm²/Vs 以上の高い電子移動度を確認した. CN-CF₃DSB の大気安定性については, 1ヶ月間大気中で保管した OTFT において, 真空中で測定を試みたが, 性能がほとんど変化しなかったことから, 大気曝露に対して非常に安定な材料であることが分かった. 大気中による測定では, 大気曝露直後の移動度変化量は 40 %, 24 時間後では 76 % とトランジスタ特性は低下したが, 真空中で再度測定を試みた結果, 移動度の変化量は 14 % まで回復した. このことから, CN-CF₃DSB 自体が酸化体吸着によって劣化したわけではなく, CN 基の深い LUMO 準位と CF₃ 基の大きなファンデルワールス半径と密な分子パッキングで酸化体へのバリア層を形成し, 表面吸着していた酸化体が真空排気によって脱離したものであると思われる. よって, CN-CF₃DSB が大気安定な n 型材料として有用であることが示された.

SiO₂/Si 基板上に作製した BHT-TT と CN-CF₃DSB OTFT による相補型インバータでは, 電流履歴の無い良好な反転特性と 60 以上の比較的高いゲインが得られた. 相補型インバータの性能は p-, n-OTFT 個々の素子特性に依存することからも, BHT-TT と CN-CF₃DSB は OTFT として良好な動作安定性を示し, 有機論理回路等への応用も可能であることが本研究から明らかとなった.

第6章

大気安定なフレキシブル有機相補型インバータ

6.1 緒言

本章では、まず、第5章で述べた新規有機半導体材料である BHT-TT と CN-CF₃DSB を用いて、Polyimide (PI) ゲート絶縁膜と PEN フィルム上に作製したフレキシブル OTFT を作製し、トランジスタ性能とインバータ特性について記載する。また、PI ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT において、データの再現性等問題があった。そこで、ゲート絶縁膜の改良点についても述べ、改良後のフレキシブル OTFT の性能について記載する。次に、大気中動作に課題のあった CN-CF₃DSB についても改良を加え、長期間大気中でも動作安定な CN-CF₃DSBF₂ を新たに開発したので、それらを用いた OTFT 及びフレキシブル OTFT のトランジスタ性能、及び、大気安定性について述べる。最後に、大気安定な p 型有機半導体の一つである CH₃DSB を用いて、DSB 誘導体から成る大気安定なフレキシブル有機相補型インバータの開発に成功し、本研究の目的を達成したので、その性能について記述する。

6.2 Polyimide ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル相補型インバータ

6.2.1 BHT-TT 及び CN-CF₃DSB を用いたフレキシブル OTFT

第4章で記述した PI ゲート絶縁膜、PEN フィルムから成る PI/Au/Ti/PEN 構造のフレキシブル基板上に、第5章に記載した BHT-TT、及び、CN-CF₃DSB の各新規有機半導体材料を実装したトップコンタクト型フレキシブル OTFT を作製した。Fig. 6.1 にその素子構造を示す。なお、基板の作製手法、有機薄膜の形成条件は第4章 4.3 項、第5章 5.2.4 項、及び、5.3.4 項を参考にさせていただきたい。作製した OTFT は真空下 (5×10^{-6} torr 以下) で

測定を行った。また、OTFT どうしを組み合わせた相補型インバータにおいても同様に評価を行った。

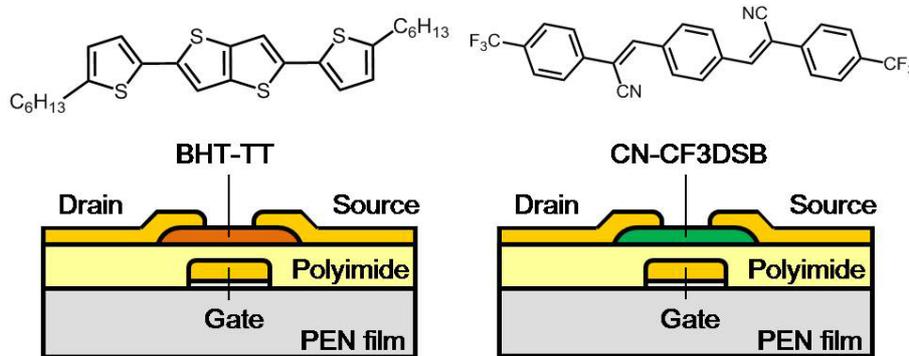


Fig. 6.1: BHT-TT 及び CN-CF₃DSB を用いたフレキシブル p-, n-OTFT

6.2.2 フレキシブル p-, n-OTFT のトランジスタ特性とインバータ特性

Fig. 6.2(a), (b) に作製したフレキシブル p-, n-OTFT のトランジスタ特性をそれぞれ示す。10⁻⁸ A 程のゲートリーク電流が検出されたが、p, n 型特性共に電流履歴のほとんどない良好なトランジスタ特性が得られた。BHT-TT によるフレキシブル p-OTFT において、ホール移動度 (μ_p) は 0.01 cm²/Vs 閾値電圧 (V_{th}) は -24.2 V であった。また CN-CF₃DSB によるフレキシブル n-OTFT の電子移動度 (μ_n) は 0.01 cm²/Vs 閾値電圧 (V_{th}) は 23.0 V であった。以上の結果から p-, n-OTFT 共に同等のトランジスタ性能を有していることが分かった。これら OTFT から成る相補型インバータの特性を Fig. 6.2(c) に示す。駆動電圧 (V_{DD}) 50 V において、入力電圧 (V_{in}) 25 V 近傍で急峻な立下りを見せ、電流履歴の無い良好な出力特性が得られた。また、信号反転時のゲインは 30 以上であった。ここで、p, n 輸送性能の異なるトランジスタ特性を Fig. 6.2(d), (e) に示す。この場合、p-OTFT の μ_p は 0.01 cm²/Vs, V_{th} は -15.6 V であり、n-OTFT の μ_n は 0.002 cm²/Vs, V_{th} は 12.8 V と、 V_{th} は同等であるのに対し、 μ は一桁異なる。これら性能の OTFT の組み合わせから成るフレキシブル相補型インバータの特性を Fig. 6.2(f) に示す。 V_{DD} = 50 V において、 V_{in} = 30 V でゆるやかな立下りを見せる出力特性が得られた。また、信号反転時のゲインは 6 であった。電流履歴はほとんどないが、インバータの閾値電圧は高く、ゲインも低いため、インバータの性能としては良好ではない。このように、p-, n-各 OTFT の性能バランスがインバータの出力特性に大きく影響を及ぼしていることは明確である。これら反転特性の違いはそれぞれの p-, n-OTFT 特性とどのように関連するかを判断するため、OTFT の出力特性同士を重ね合わせ、インバータの入力電圧に相対するゲート電圧の電流波形の交点から見積もられる動作点をひろい出した (Fig. 6.2(b), (e))。プロットした交点はインバータ出力特性の

実測値上に軌跡を描いた (Fig. 6.2(c), (f)). このことから、インバータの出力特性は p-, n-OTFT の出力特性から予測することが可能であり、OTFT のサブスレッショルド特性、出力電流のバランスがインバータ出力に大きく影響を与えることが明確に示された。

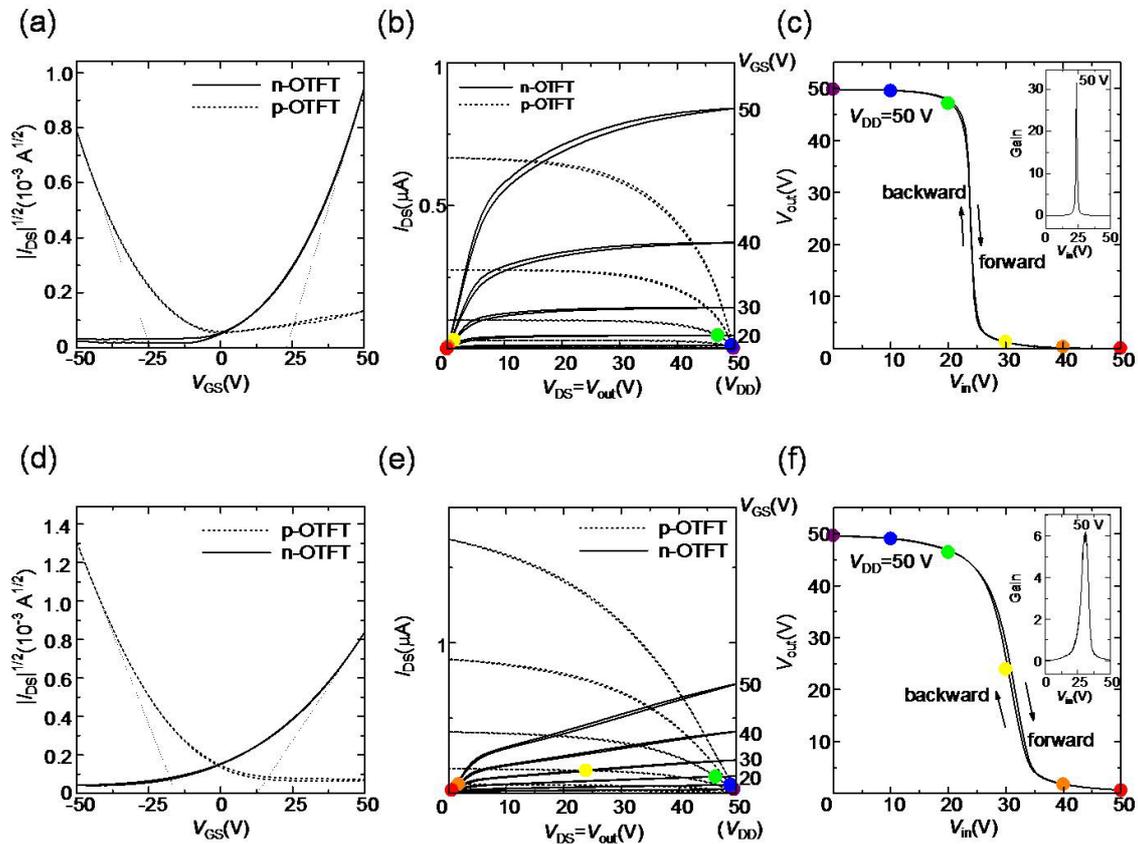


Fig. 6.2: BHT-TT, CN-CF₃DSB, PI 絶縁膜を用いたフレキシブル p-, n-OTFT とインバータ特性

性能バランスが良い p-, n-OTFT の (a) 伝達特性, (b) 出力特性, (c) インバータ特性
性能バランスが悪い p-, n-OTFT の (d) 伝達特性, (e) 出力特性, (f) インバータ特性

6.2.3 Polyimide ゲート絶縁膜の問題点

PI の特徴として高い絶縁性と耐熱性があることから、これまで OTFT のゲート絶縁膜に採用してきたが、本研究における OTFT 作製過程、及び、素子評価の際で問題が生じた。ここでは本研究で用いた PI ゲート絶縁膜の問題点として気づいたことを記す。はじめに、PI は吸水性が高く、溶解性に乏しいことが挙げられる。絶縁膜が含水してしまうと、絶縁膜中の水分がキャリアをトラップし、トランジスタの性能低下につながる。後の熱硬化のことも考慮すると、PI スピンコートの際には、N₂ や Ar 雰囲気下のような不活性ガス環境下での作

業が好ましいが、グローブボックス内などでの成膜作業はとてもシビアである。また、本研究で用いたPI前駆体溶液の溶媒はNMPであり、極性溶媒、かつ、高沸点溶媒であることが問題の一つであった。PI絶縁膜の残留溶媒としてNMPが残ると極性溶媒であるが故にキャリアトラップ、あるいは分極作用として絶縁膜中で働く可能性がある。また、高沸点のため、例え200℃以下の低温硬化型PI樹脂であっても、数時間以上の長時間にわたる熱硬化が必要であり、基板とするプラスチックフィルムの熱寸法安定性が問題となってくる。次にトランジスタ性能の再現性が挙げられる。前述した絶縁膜の含水、及び、水分子の表面吸着によるためか、トランジスタ特性において著しくデータの再現がとりにくい。特に、電子をキャリアとするn-OTFTはその特性の変動が激しかった。6.2.2項に記載したトランジスタ特性も同じ条件でOTFTを作製しているにもかかわらず、その性能はばらついている。よって素子の動作安定性とデータの再現性のためにも、以後の研究ではできる限りトラップフリー、かつ、絶縁性の良好なゲート絶縁膜が必要とされる。

6.3 有機－無機ハイブリッド絶縁膜

トラップフリーといわれる絶縁膜では、PMMA,⁷² PS⁷³や、アモルファスフッ素樹脂であるCYTOP⁷⁴が挙げられる。PMMAやPSはトルエンや酢酸系溶媒等、比較的の低沸点溶媒に溶解し、熱硬化も溶媒を飛ばす程度で良いために成膜の利便性は良いが、単膜での膜強度や絶縁性に欠けるため、SiO₂上に薄く塗るなど、コーティング剤として用いられることが多い。^{72, 73, 75}最近では、PSとPMMAを組み合わせたランダムコポリマー(PS-r-PMMA)絶縁膜⁷⁶やトリクロロシランなどで架橋したCross-linked PMMA, PS(C-PMMA, C-PS)⁷⁷等、極薄で良好な絶縁性を示すゲート絶縁膜の報告もある。CYTOPはフッ素を含んでいるため、成膜後は撥水性が高く、ガスバリア性も高いことからOTFTのゲート絶縁層として用いるだけでなく、活性層の保護層としても用いられている。^{78, 79}このほか、注目すべき材料として有機-無機ハイブリッド材料⁸⁰というものがある。これは有機材料と無機材料の混合物であるが、その混ざり合いがナノオーダー、あるいは分子オーダーの場合を指す。このようなハイブリッド材料にはプラスチックのようにフレキシブルでありながら機械的強度や耐熱性に優れるといった、有機物(ポリマー)や無機物単体では見られない興味深い特性が期待できる。よって本研究では有機-無機ハイブリッド材料の一つであるアクリルシリカハイブリッド材料に着目した。PMMAの一部をシラン変性したシリカハイブリッドPMMA(Si-PMMA)は、PMMA単体に比べ、膜強度、耐熱性、透明性の向上が期待できる。⁸¹また、OTFTのゲート絶縁膜として用いることができれば、PMMA由来のトラップフリー性質をもち、かつ、シリカハイブリッド由来の機械的強度から絶縁性にも優れた良質なゲート絶縁膜を成膜できると考えた。そこで、以後の研究では、市販されているSi-PMMA(コンポセランAC601 荒川化学工業株式会社)を用いて、フレキシブルOTFTのゲート絶縁膜として適用することにした。

6.4 Si-PMMA ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル相補型インバータ

6.4.1 Si-PMMA ゲート絶縁膜によるフレキシブル OTFT の作製

Fig. 6.3 に Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT の素子構造を示す. 本研究から PI による平滑層を PEN 基板上に設けている. 主な理由として, PEN フィルムの表面粗さの低減と絶縁性, 耐薬品性の向上を意図し, PI 平滑層を導入した.³⁴ 素子の製作過程として, まず, 8 cm 角に切り取った PEN フィルムを 120 °C で一時間程プリベークした後, PI 前駆体溶液 (CT4112) を 8000 rpm の回転数で 5 秒間スピンコートし, 180 °C のオープン内で一時間熱硬化することで PI コートした PEN フィルム基板を得た. 熱硬化後は温度が室温まで下がってから基板を取り出し, 1 mm 幅のシャドーマスクを介して Ti/Au (5/50 nm) の順に真空蒸着を行い, ゲート電極を形成した. 次にゲート電極付き基板を Ar 雰囲気下のグローブボックスに写し, Si-PMMA 溶液を 4000 rpm の回転条件で 20 秒スピンコートした. スピンコート後は 100 °C のホットプレートで 30 分間ベークし, Si-PMMA の溶媒を完全に飛ばした. その後, 室温状態に基板温度を冷ましてから大気を経由し, 真空チャンバで有機半導体 (BHT-TT 及び CN-CF₃DSB) の蒸着を行い, トランジスタ活性層を形成した. そして, 最後に, シャドーマスクを介してソース・ドレイン電極 (Au) を 50 nm 蒸着することで, トップコンタクト型のフレキシブル OTFT を作製した. また, Si-PMMA のキャパシタンス測定のため, Si-PMMA 絶縁膜を 1 mm 幅の Au 電極で挟んだコンデンサも作製した.

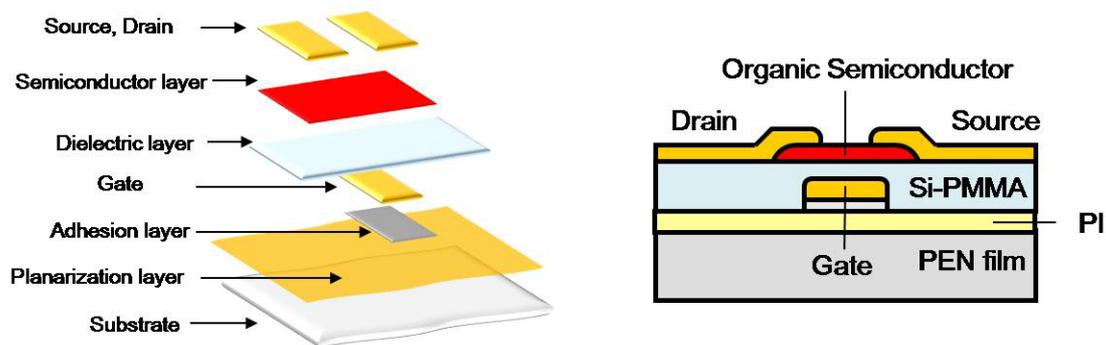


Fig. 6.3: Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT

6.4.2 Si-PMMA の絶縁性能

Si-PMMA 絶縁膜のキャパシタンス測定結果 (Fig. 6.4(a)) から単位面積当たりのキャパシタンスは 6.0 nF/cm^2 と求められた。また、本研究で用いた Si-PMMA の比誘電率 2.71 より、PI コート PEN フィルム上における Si-PMMA 絶縁膜の膜厚は式 (4.1) を用いて約 400 nm と求められる。また、同素子を用いて、電界強度と電流密度の関係を示したものを Fig. 6.4(b) に示す。Si-PMMA の比較対象として、PMMA 単膜のコンデンサを用意し、同様に測定を行った。Si-PMMA は 3.0 MV/cm まで絶縁性能を保持していることが分かった。また、PMMA 単膜では電圧がかかると同時にリーク電流が発生し、絶縁性は損なわれた。以上の結果から、Si-PMMA 絶縁膜の絶縁性は PMMA 単膜と比べ、極めて良好な絶縁性であることが示された。

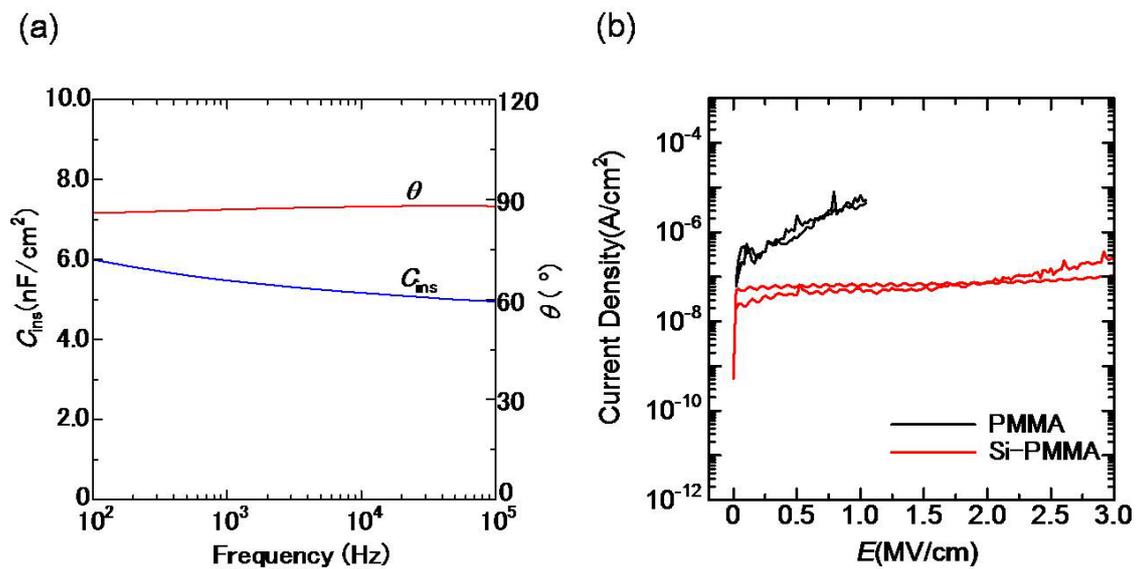


Fig. 6.4: (a) キャパシタンス測定結果, (b) Si-PMMA の絶縁性能

6.4.3 Si-PMMA ゲート絶縁膜によるフレキシブル OTFT と相補型インバータの評価

Fig. 6.5 に Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル p-, n-OTFT の特性を示す. p, n 型特性共に, 電流履歴の無い良好な輸送特性が得られた. p-OTFT において, μ_p は $0.014 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, V_{th} は -21.4 V であった. 一方, n-OTFT において, μ_n は $0.024 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, V_{th} は 26.4 V が得られ, 出力電流のオンオフ比は p-, n-OTFT 共に 10^4 以上の同等なトランジスタ性能が示された. また, これら OTFT から成るフレキシブル相補型インバータを作製し, 評価を行ったところ, $V_{DD}=30 \text{ V}$ から電流履歴のまったく無い良好なインバータ出力特性とゲイン 20 程を得た (Fig. 6.6). $V_{DD}=50 \text{ V}$ においても同様な出力特性が得られ, 最大ゲイン 40 を得た. 以上の結果から本研究で用いた Si-PMMA は OTFT のゲート絶縁膜として極めて有用であり, 電流履歴のまったくないトランジスタ特性が得られていることから, 界面トラップは発生せず, OTFT としての動作安定性は保証されていることがわかった.

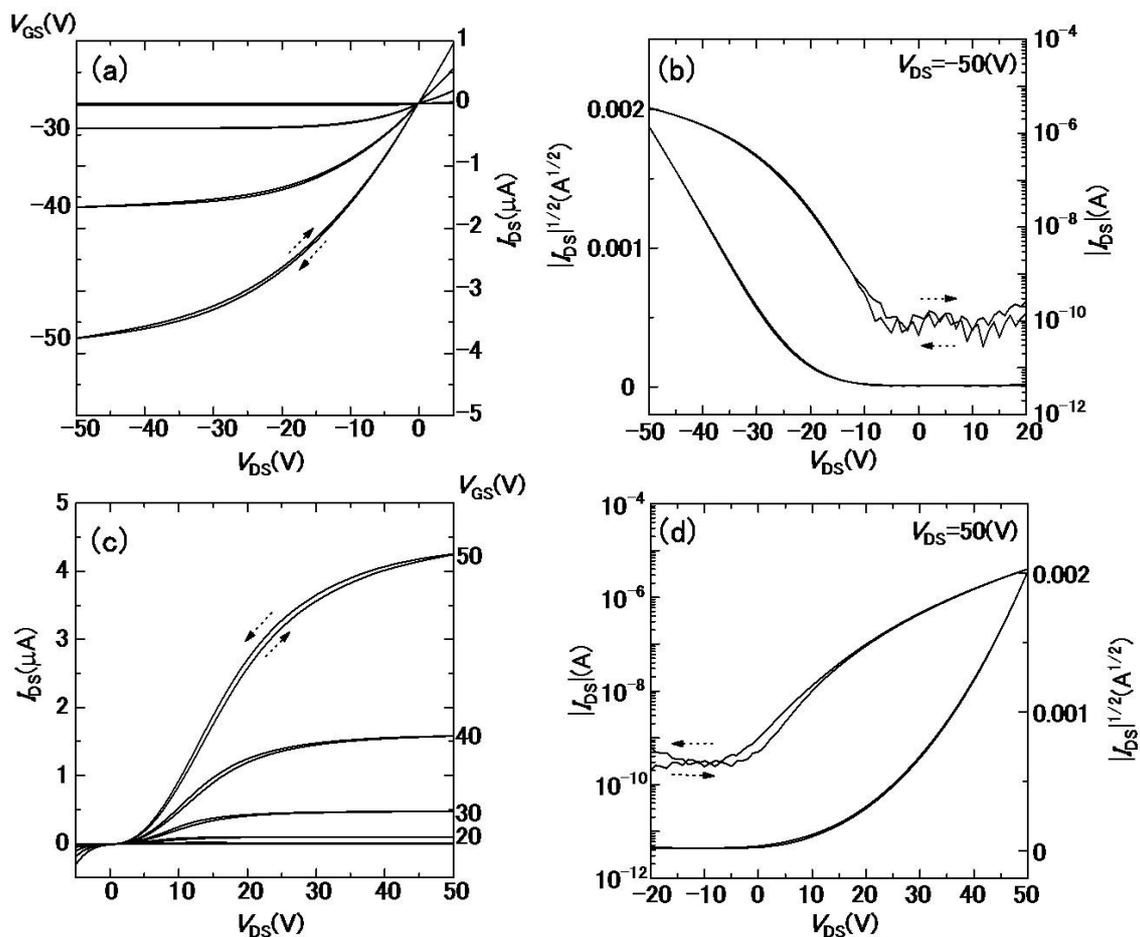


Fig. 6.5: Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT のトランジスタ特性
(a)p 型出力特性, (b)p 型伝達特性, (c)n 型出力特性, (d)n 型伝達特性

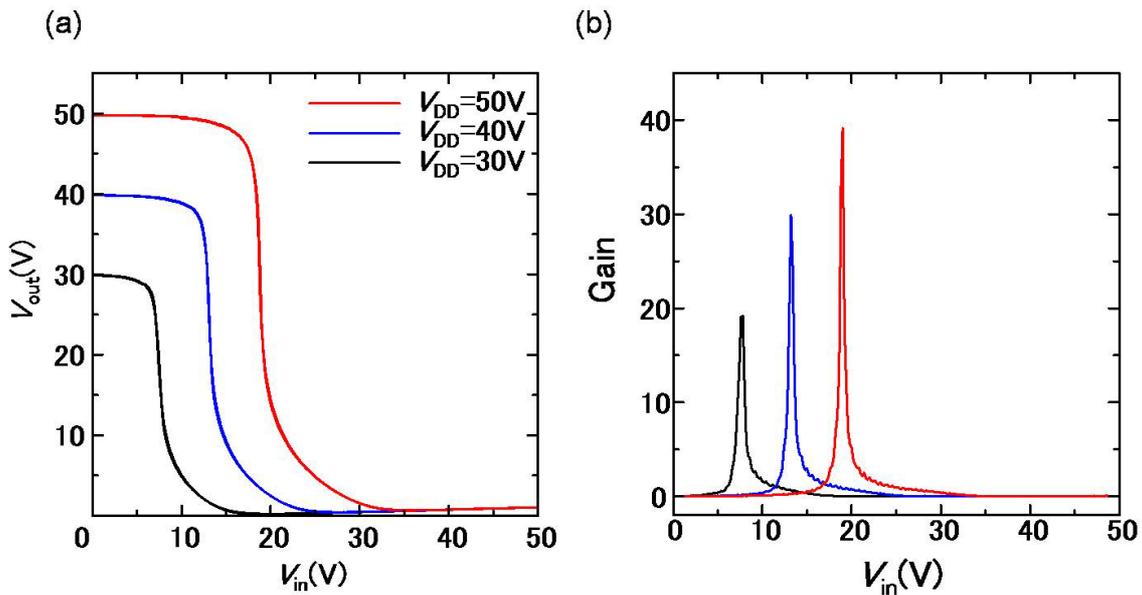
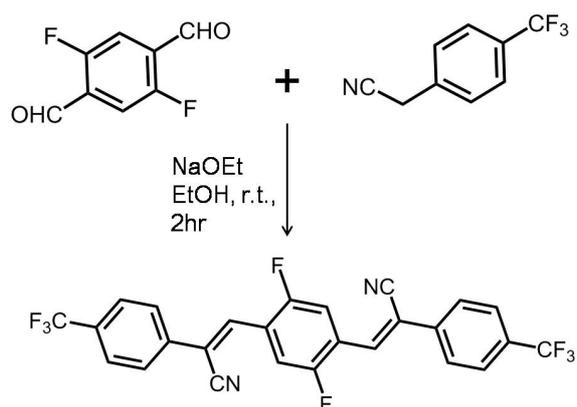
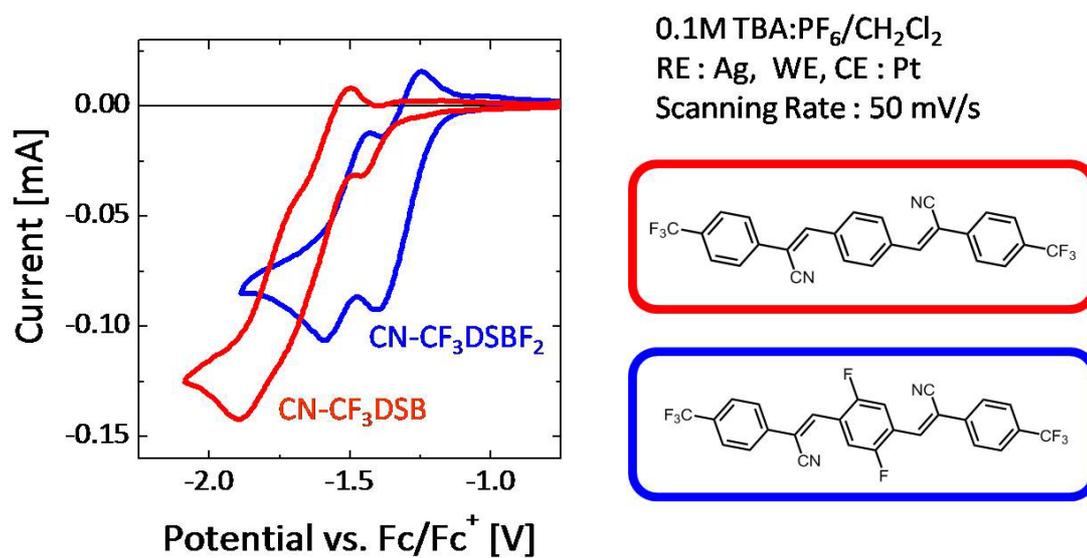


Fig. 6.6: Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル相補型インバータ
(a) インバータ出力特性, (b) ゲイン

6.5 長期間大気安定な n 型有機半導体材料 (CN-CF₃DSBF₂)

6.5.1 CN-CF₃DSBF₂ について

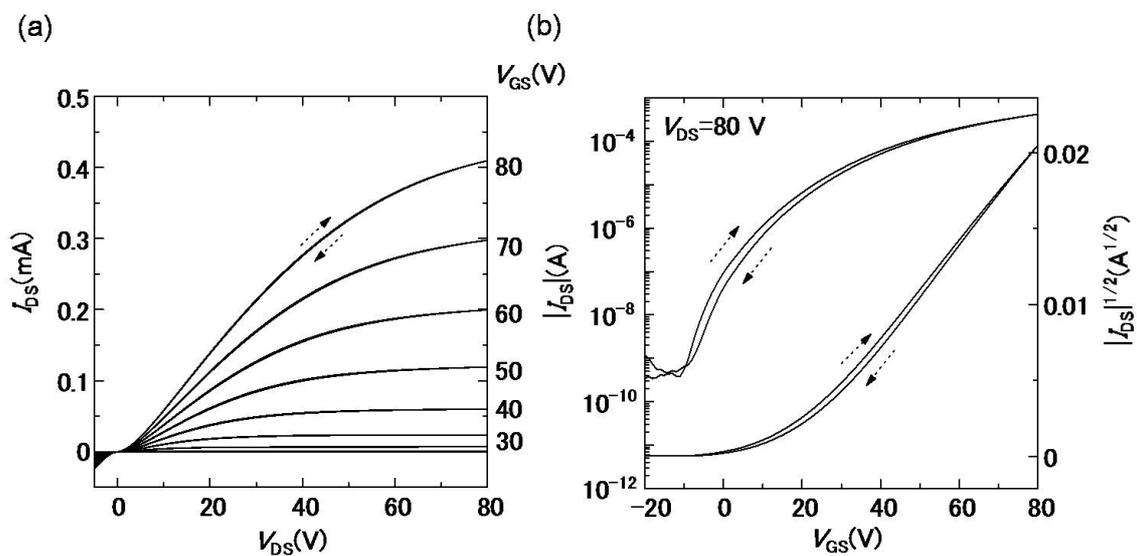
大気安定な新規 n 型有機半導体材料として, これまで CN-CF₃DSB を用いてきたが, 大気曝露に対する安定性はあるものの, 大気中での測定を継続して行くと酸化体の影響を受け, 徐々にトランジスタ特性は劣化していく傾向から, さらに堅牢な大気安定性をもつ n 型材料の開発が重要となる. その一つの提案として, CN-CF₃DSB の LUMO 準位は 4.0 eV 近傍に存在することが明らかになっているため, LUMO 準位をさらに深くすることで, 大気安定性の向上が期待できる. そこで, CN-CF₃DSB の中心ベンゼンにフッ素をさらに置換した CN-CF₃DSBF₂ を開発した. CN-CF₃DSB 同様, 合成にはクネーフェナーゲル縮合反応を用いて行われ, 室温にて容易に合成可能である (Fig. 6.7). また, CN-CF₃DSBF₂ において, サイクリックボルタモグラム (CV) から酸化・還元電位を測定し, CN-CF₃DSBF₂ のエネルギー状態を予測した. CV 測定の結果, CN-CF₃DSBF₂ は CN-CF₃DSB と比較して相対的に LUMO の位置が深くなっていることが推察される (Fig. 6.8).

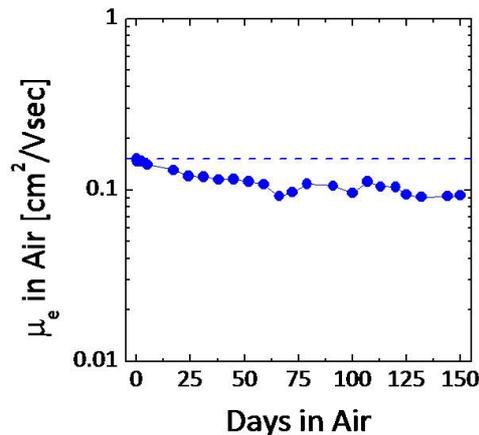
Fig. 6.7: $\text{CN-CF}_3\text{DSBF}_2$ の合成スキームFig. 6.8: $\text{CN-CF}_3\text{DSBF}_2$ の CV 測定

6.5.2 長期大気安定な n-OTFT の作製と評価

Fig. 6.9 に作製した n-OTFT のトランジスタ特性を示す. 真空中による測定の結果, 出力特性及び伝達特性において電流履歴のない典型的な n 型特性が得られた. 伝達特性の傾きから $V_{DS} = 80V$ における電子移動度は $0.12 \text{ cm}^2/Vs$, 最大で $0.4 \text{ cm}^2/Vs$ が得られた. また, 出力電流のオンオフ比は 10^6 と CN-CF₃DSBF₂ は CN-CF₃DSB と同等以上の電子輸送性能を示すことが分かった.

Fig. 6.10 に CN-CF₃DSBF₂ OTFT 大気中測定結果を示す. 真空中で測定後, 大気曝露し, 大気中で断続的に測定を行った. まず, 真空中で移動度 $0.153 \text{ cm}^2/Vs$ が得られた素子を大気曝露直後に測定したが, 移動度はほとんど変化せず真空中と同じ特性が得られた. その後, 断続的に1ヶ月間大気中で測定を行った結果, $0.120 \text{ cm}^2/Vs$ まで低下したが, その変化量はたった 20 % ほどであった. その後も断続的に大気中で測定を続けた結果, 約5か月後の移動度は $0.1 \text{ cm}^2/Vs$ であり, 移動度 $0.1 \text{ cm}^2/Vs$ 以上を保ち続けた. さらに驚くべきことに, 測定期間中の大気湿度は 60~80 % の高温多湿環境であった. このことから, CN-CF₃DSBF₂ は CN-CF₃DSB の中心ベンゼンにフッ素を導入したことで相対的に LUMO 準位が深くなり, 非常に優れた大気安定性をもつ n 型有機半導体材料であることが判明した.

Fig. 6.9: CN-CF₃DSBF₂ OTFT のトランジスタ特性

Fig. 6.10: CN-CF₃DSBF₂ OTFT の大気安定性

6.6 大気安定なフレキシブル有機相補型インバータ

6.6.1 大気安定なフレキシブル n-OTFT の作製と評価

非常に優れた大気安定性を持つ n 型有機半導体材料として、CN-CF₃DSBF₂ の開発に成功したことにより長期間大気安定な n-OTFT の実現に至った。よって、次なる試みとして CN-CF₃DSBF₂ を Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル基板に実装し、大気安定なフレキシブル n-OTFT の作製を行った。Si-PMMA 絶縁膜の成膜手法など、素子の具体的な作製手順は 6.4.1 項に記載したとおりである。作製したフレキシブル OTFT のトランジスタ特性と大気安定性について Fig. 6.11 に示す。真空中の出力特性、及び、伝達特性から電流履歴のまったく無い典型的な n 型特性が得られたことにより CN-CF₃DSBF₂ は Si-PMMA 上においても良好に動作していることが分かる。なお、真空中測定 of 伝達特性の傾きから電子移動度は 0.05 cm²/Vs、電流のオンオフ比は 10⁴ のトランジスタ性能が得られた。真空中測定後、大気曝露して大気中測定を行うが、フレキシブル OTFT のゲート絶縁膜と基板は有機物から成っており、大気中測定の際に酸化体が絶縁膜や基板に吸着し、トランジスタ特性を劣化させる可能性がある。よって、有機半導体材料の本質的な大気安定性を観察するためにも、大気曝露後のフレキシブル OTFT は、シリカゲルと一緒にガスクロバイアル瓶の中に封入し、その中で RH5 %以下の乾燥空気雰囲気下を作り出すことによって素子の保管と測定を行った。光の影響を受けさせないためにも、瓶の周りはアルミホイルで遮光している。Fig. 6.11(b), (c) に乾燥空気下で測定した伝達特性及び移動度、閾値電圧の変動を示した。21 日間の断続的な測定の結果、大気曝露直後から移動度は 55 %まで減少し、閾値電圧と V_{on} は増加する傾向にあったが、5 日以降は移動度、閾値電圧、及び、 V_{on} の変化はいずれも

収束する傾向にあった。以上のことから、CN-CF₃DSBF₂の大気安定性はSi-PMMA絶縁膜から成るフレキシブル基板上においても同様に発現し、フレキシブルn-OTFTが優れた大気安定性を示していることが分かった。

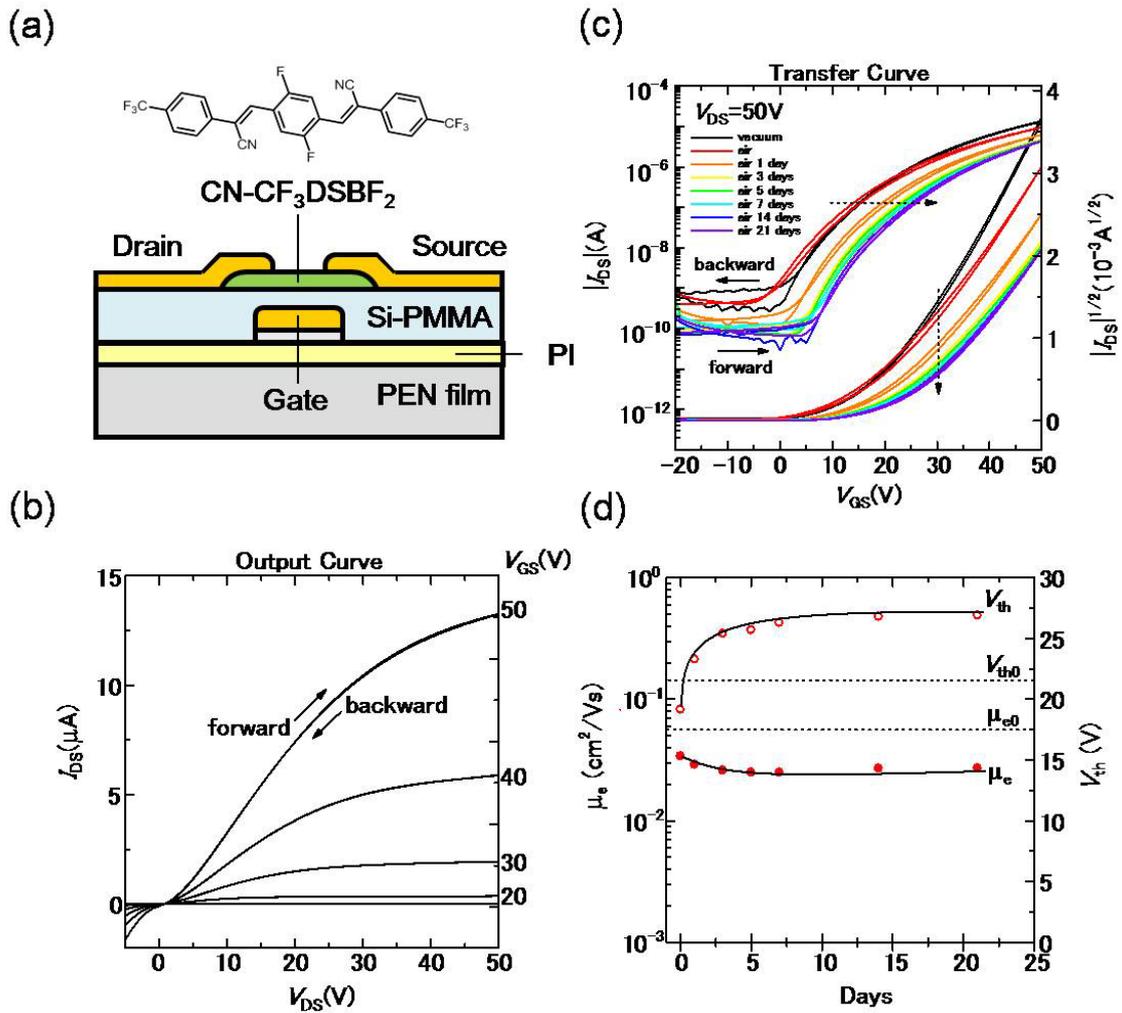


Fig. 6.11: 大気安定なフレキシブル n-OTFT のトランジスタ特性
 (a) 素子構造, (b) 真空中の出力特性, (c) 伝達特性, (d)n-OTFT の大気安定性

6.6.2 大気安定なフレキシブル p-OTFT の作製と評価

続いて大気安定なフレキシブル p-OTFT の作製と評価について記載する。本研究では大気安定な p 型有機半導体材料としてチオフェン系低分子半導体である BHT-TT について、これまで記述してきたが、BHT-TT を p-OTFT として用いると、移動度、出力電流の大きさ等で CN-CF₃DSBF₂ に比べ、一桁以上のトランジスタ性能差があるために、p-, n-OTFT の性能バランスが崩れ、良好な特性を示す相補型インバータを形成できないことが予測される。そこで、ここでは n 型と同じ DSB 誘導体の一つであり、大気安定な p 型有機半導体として良好な特性が報告されている CH₃DSB をフレキシブル p-OTFT の活性層として用いることにした。CH₃DSB の成膜は、180 °C で 1 時間蒸着しておこなった。Fig. 6.12 に作製したフレキシブル p-OTFT のトランジスタ特性を示す。真空中の出力特性、及び、伝達特性から電流履歴のまったく無い典型的な p 型特性が得られたことにより CH₃DSB は Si-PMMA 上においても良好に動作していることが分かる。なお、真空中測定の伝達特性の傾きから電子移動度は 0.07 cm²/Vs、電流のオンオフ比は 10⁵ のトランジスタ性能が得られた。n-OTFT 同様、RH5 %以下の乾燥空気下によって素子の保管と測定を断続的に 21 日間行った結果、移動度は大気曝露直後から 25 %減少したがすぐに集束化した。また、閾値電圧と V_{on} は増加する傾向にあったが、10 日以降はいずれも収束化した。以上のことから、CH₃DSB の大気安定性は Si-PMMA 絶縁膜から成るフレキシブル基板上においても同様に発現し、フレキシブル p-OTFT が優れた大気安定性を示していることが分かった。

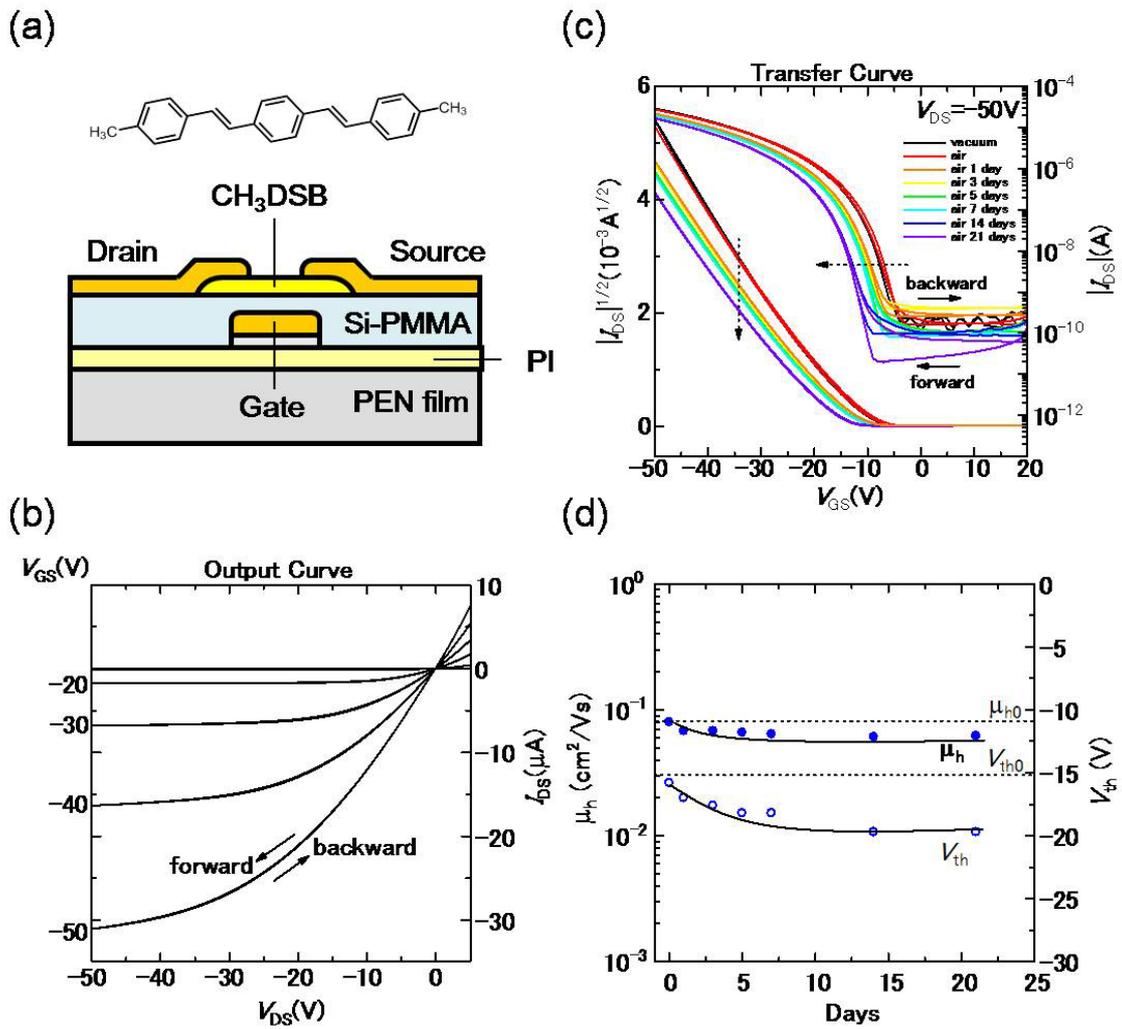


Fig. 6.12: 大気安定なフレキシブル p-OTFT のトランジスタ特性

(a) 素子構造, (b) 真空中の出力特性, (c) 伝達特性, (d) p-OTFT の大気安定性

6.6.3 大気安定なフレキシブル有機相補型インバータの評価

大気安定なフレキシブル p-, n-OTFT (Fig. 6.13(a)) の組み合わせから成る相補型インバータの性能を Fig. 6.13(b), (c), (d) に示す。はじめに、インバータの測定を真空中で行った。CH₃DSB と CN-CF₃DSBF₂ によるフレキシブル p-, n-OTFT の閾値電圧が ±20 V 近傍にあることから、V_{DD}=20~50 V まで、10 V おきにインバータの出力特性を確認した。V_{DD}=20 V の反転時にわずかな履歴が確認されたのみで、V_{DD}=30~50 V は履歴のまったく無い良好なインバータ出力を得ることができた。また、V_{DD}=30~50 V における出力信号反転時のゲインはいずれも 20 以上を示し、V_{DD}=40 において最大ゲイン 25 であった。真空中で測定が終了した後、すぐにフレキシブル p-, n-OTFT を大気曝露し、それぞれをシリカゲル入りのバイアル瓶に封入し、結線を行うことで、RH 5%以下の乾燥空気雰囲気下で相補型インバータの大気安定性評価を試みた。Fig. 6.13(c) は、V_{DD}=30 V 時のインバータ出力特性であり、真空中、及び、大気中での測定結果を示している。大気曝露直後の大気中測定では、真空中測定と同様、入力電圧 12 V 近傍で履歴の無い急峻な立下りを示し、ゲイン 20 以上が得られた。その後、断続的に大気中で測定を繰り返した結果、インバータの閾値電圧とゲインは徐々に増加し、出力特性もプラス側へシフトする傾向が確認できた。インバータの閾値電圧の増加は、大気中測定によって p-, n-OTFT の閾値電圧増加が原因であると考えられる。また、ゲインの増加も、大気中測定を繰り返すことによって p-, n-OTFT の性能バランスが変動し、それに伴ってインバータの出力特性が真空中測定時よりも急峻に立ち下がるようになったためと説明づけられる。しかしながら、大気中測定 7 日目でインバータの閾値電圧とゲインの変動は収束し、以降、14 日目では特性がほとんど変わらなかった。以上、大気中での測定を繰り返しても、インバータの出力特性では履歴がほとんど検出されなかったこと、また、閾値電圧の変動もわずか 3 V 程であり、ゲイン 40 以上の良好なインバータ出力特性を得られたことから、大気中でも 2 週間以上性能を保持できる大気安定なフレキシブル有機相補型インバータの開発に成功した。

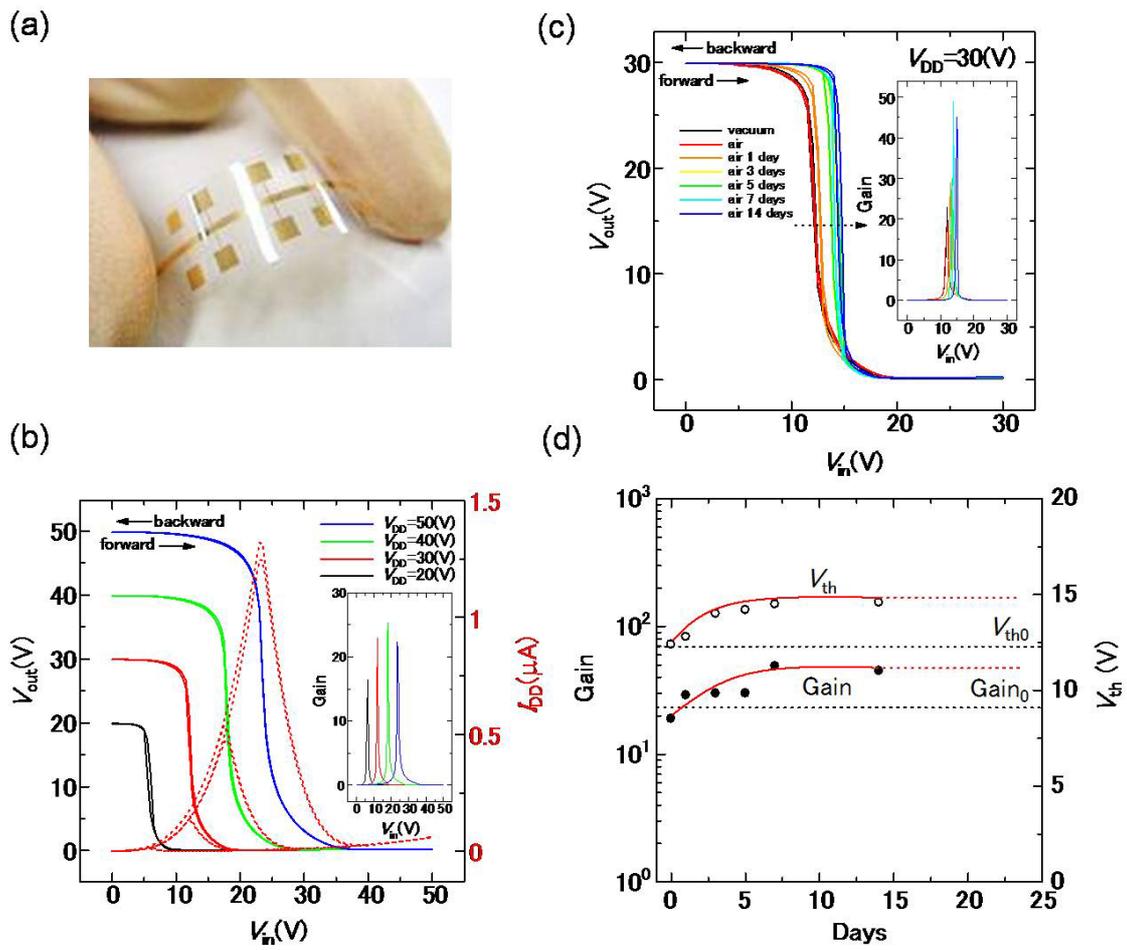


Fig. 6.13: 大気安定なフレキシブル相補型インバータの評価

- (a) フレキシブル OTFT の写真, (b) 真空中のインバータ出力特性,
- (c) 相補型インバータの大気中駆動, (d) 相補型インバータの大気安定性

6.7 結言

本章では、まず、第5章に記載した新規 p, n 型有機半導体材料である BHT-TT, 及び, CN-CF₃DSB を用いて PI 絶縁膜から成るフレキシブル OTFT, 及び, 相補型インバータの試作と評価について記載した。作製したフレキシブル p-, n-OTFT のトランジスタ特性において, p, n 型特性共に電流履歴のほとんどない良好なトランジスタ特性が得られ, いずれも, キャリア移動度 0.01 cm²/Vs, 閾値電圧 ±20V 程の同等のトランジスタ性能を有していることが分かった。また, それら OTFT を用いたフレキシブル相補型インバータにおいて, V_{DD}=50 V 時の出力特性では, V_{in}=25 V 近傍で急峻な立下りを見せゲインは 30 以上, かつ, 反転時に履歴の無い良好なインバータ特性が得られることを示した。また, p-, n-OTFT の移動度等, 性能バランスが悪いフレキシブルインバータにおいては, 高い閾値電圧と, 低いゲインを確認し, p-, n-両 OTFT の性能がインバータの性能に大きく影響を及ぼすことを示した。このことから, インバータ出力特性の違いは, それぞれの p-, n-OTFT 特性とどのように相関するかを判断するため, OTFT の出力特性をそれぞれ用いて解析を行った。その結果, OTFT のサブスレッショルド特性, 及び, 出力電流のバランスがインバータ出力特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

次に, 良好な相補型インバータ素子を開発するためにも, 以前よりデータの再現性等問題のあったフレキシブル OTFT の PI 絶縁膜について見直しを図ったことについて記載した。本章では新たに有機 - 無機ハイブリッド材料の一つである, Si-PMMA について, 3.0 MV/cm と高い絶縁性能と OTFT への応用性について述べた。BHT-TT, 及び, CN-CF₃DSB と Si-PMMA 絶縁膜を用いたフレキシブル OTFT と相補型インバータについて, p, n 型特性共に, 電流履歴の無い良好な輸送特性を確認し, p-OTFT において, $\mu_p = 0.014 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{th} = -21.4 \text{ V}$, n-OTFT において, $\mu_n = 0.024 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{th} = 26.4 \text{ V}$ の同等なトランジスタ性能が示された。また, V_{DD}=50 V において履歴のまったく無い良好なインバータ出力特性とゲイン 40 を得た。以上の結果から本研究で用いた Si-PMMA は OTFT のゲート絶縁膜として極めて有用であり, 電流履歴のまったくないトランジスタ特性が得られていることから, 界面トラップは発生せず, OTFT としての動作安定性も保証できることが示された。また, CN-CF₃DSB にフッ素を導入して改良された, 長期間大気安定な新規 n 型有機半導体である CN-CF₃DSBF₂ について, そのトランジスタ性能と大気安定性について記載した。SiO₂/Si 基板を用いた OTFT において移動度 0.1~0.4 cm²/Vs, 電流のオンオフ比 10⁶ の良好な n 型特性が得られた。また, 大気中での保管と測定においても, 5ヶ月以上トランジスタ性能を保ったことから, 極めて堅牢な CN-CF₃DSBF₂ の大気安定性が示された。

最後に, CN-CF₃DSBF₂ と同じく大気安定で p 型有機半導体材料の一つである CH₃DSB をトランジスタの活性層に用いて, Si-PMMA 絶縁膜から成るフレキシブル OTFT の作製を行い, そのトランジスタ性能, 大気安定性を調査したことについて述べた. さらに, それら OTFT を組み合わせて大気安定なフレキシブル相補型インバータの開発に成功したことについて記載した. フレキシブル p-, n-OTFT のトランジスタ特性共に, 電流履歴の無い良好な輸送特性が得られ, $\mu_p = 0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_n = 0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, の同等なトランジスタ性能が示された. また, これら OTFT の乾燥空气中測定において, 断続的な 21 日間の測定を行ったところ, p-OTFT は 25 %, n-OTFT は 55 % の移動度低下と閾値電圧の増加が確認されたが, いずれも 5 日程で収束化し, 極めて良好な大気安定性を示した. 相補型インバータについても同様に測定を行い, $V_{DD}=30 \text{ V}$ 時のインバータ出力特性において, 真空中, 及び, 大気中でも履歴の無い良好な出力特性を確認した. また, 大気曝露から 2 週間の断続的な測定を行った結果, インバータの閾値電圧とゲインは徐々に増加し, 出力特性もプラス側へシフトする傾向が確認できた. これは, 大気中測定による OTFT の閾値電圧増加と, 大気中測定を繰り返すことによって p-, n-OTFT の性能バランスが変動し, それに伴ってインバータの出力特性が真空中測定時より急峻に立ち下がるようになったためと説明づけられる. また, 大気中測定 7 日目でインバータの閾値電圧とゲインの変動は収束し, 以降, 14 日目では特性がほとんど変わらなかった結果より, 大気中でも 2 週間以上性能を保持できる大気安定なフレキシブル有機相補型インバータの開発に成功したと言える.

第7章

総括

本研究では、大気安定性をもつ、フレキシブルな有機相補型インバータの開発に成功した。プラスチックフィルム、及び、高分子絶縁膜から成るフレキシブル基板上にトランジスタを作製し、大気中でも安定な動作を実現させなければならないという非常に難しい課題であったが、目標達成までの研究過程で様々な知見と成果が得られたので以下に記載する。

Polyimide(PI) ゲート絶縁膜を用いたフレキシブル p-, n-OTFT

Pentacene と PTCDI-C₁₃ をトランジスタの活性層に用い、PI ゲート絶縁膜、及び、PEN フィルムを基板に用いたフレキシブル p-, n-OTFT の試作評価において、両 OTFT 共に移動度 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、出力電流のオンオフ比 10^6 が得られた。これら結果は、フレキシブル基板上に作製した OTFT としては高い性能であり、世界中で報告されている他のフレキシブル OTFT の性能と比較しても同程度以上である。^{82,83} しかしながら、作製した OTFT のデータ再現性は悪く、PI の吸水性やカルボン酸による電子トラップ等が原因と推察される。本研究では成膜作業を大気中で行ったが、脱酸素・脱水環境中での成膜作業を可能とすればさらにトランジスタ性能とデータの再現性の向上に期待できる。

新規有機半導体 BHT-TT, CN-CF₃DSB について

本研究において有機半導体の大気安定性発現を狙い、比較的深い位置に HOMO, LUMO をそれぞれもつ、チオフェン系化合物 BHT-TT とジスチリルベンゼン誘導体 CN-CF₃DSB を新規開発した。OTFT に実装したところ両材料共に堅牢な大気安定性が示された。また、CN-CF₃DSB の中心ベンゼンにフッ素を置換した CN-CF₃DSBF₂ については、5ヶ月以上の長期間にわたる堅牢な大気安定性を確認できた。この結果より、有機半導体材料の大気安定性発現において、材料自身の HOMO, LUMO の位置関係が重要であることが明確に示された。

大気安定なフレキシブル有機相補型インバータについて

良好な反転特性を示す相補型インバータ開発において、p, n型それぞれの OTFT の性能バランスが重要であることを本研究では示した。特に、フレキシブル OTFT の場合、電子、及び、ホール輸送性能は有機絶縁膜との界面トラップが OTFT の性能バランスに大きく影響されることが懸念される。そのため PI に代わり、トラップフリー絶縁膜といわれる PMMA の導入を考えたが単膜では絶縁性に乏しいという問題があった。そこで、本研究では有機 - 無機ハイブリッド材料である Si-PMMA をフレキシブル OTFT の絶縁膜として用いた結果、良好な絶縁性能を示し、上述した新規有機半導体材料と組み合わせることで電流履歴の全くない良好なトランジスタ性能を再現良く得ることができた。なお、Si-PMMA 絶縁膜を用いた OTFT の報告例は今のところ発見されず、本研究成果が新規となる。そのため、OTFT の絶縁膜として Si-PMMA の有用性が本研究結果から明らかとなった。さらに、大気安定性を持つジスチリルベンゼン誘導体を用いたフレキシブル p-, n-OTFT を組み合わせることによって、大気中駆動でも 2 週間以上性能を保持する大気安定なフレキシブル有機相補型インバータの開発に成功したことで、本研究の目的は成し遂げられた。

以上、本研究結果が今後の有機エレクトロニクス研究において重要な指針となり、OTFT の実用化に応用されることを強く望む。

参考文献

- 1) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDermid, C. K. Chiang and A. J. Heeger: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578, (1977).
- 2) C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo: *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 11, (2001).
- 3) S. E. Burns, K. Reynolds, W. Reeves, M. Banach, T. Brown, K. Chalmers, N. Cousins, M. Etchells, C. Hayton, K. Jacobs, A. Menon, S. Siddique, P. Too, C. Ramsdale, J. Watts, P. Cain, T. von Werne, J. Mills, C. Curling, H. Siringhaus, K. Amundson and M. D. McCreary: *J. Soc. Inf. Disp.*, **13**, 583, (2005).
- 4) T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi and T. Sakurai: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **102**, 12321, (2005).
- 5) M. Musherush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H. E. Katz and T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9414, (2003).
- 6) E. Cantatore, T. C. T. Geuns, G. H. Gelinck, E. van Veenendaal, A. F. A. Gruijthuisen, L. Schrijnemakers, S. Drews and D. M. de Leeuw: *IEEE J. Solid-State Circuits*, **42**, 84, (2007).
- 7) V. Subramanian, J. M. J. Fréchet, P. C. Chang, D. C. Huang, J. B. Lee, S. E. Molesa, A. R. Murphy, D. R. Redinger and S. K. Volkman: *Proc. IEEE*, **93**, 1330, (2005)..
- 8) 岩本光正, 他: 有機半導体の実用化技術, サイエンスフォーラム, (1993).
- 9) 赤木和夫, 田中一義: 白川英樹博士と導電性高分子, 化学同人, (2002).
- 10) 山本隆一, 他: 導電性高分子材料の開発と応用, 技術情報協会, (2001).
- 11) M. Satoh, K. Kaneto and K. Yoshino: *Synth. Met.*, **14**, 289, (1986).
- 12) E. Smela, W. Lu and B. R. Mattes: *Synth. Met.*, **14**, 25, (2005).
- 13) W. Takashima, M. Fukui, M. Kaneko and K. Kaneto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3786, (1995).
- 14) 宇佐美晶, 他: 電子デバイス物性, 日本理工出版会, (2002).

- 15) 工藤浩一, 他: 有機トランジスタ材料の評価と応用, シーエムシー出版, (2005).
- 16) H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura and K. Kudo: thin solid films, **398**, 464, (2004).
- 17) J. H. Burroughes, C. A. Jones and R. H. Friend: Nature, **335**, 137, (1988).
- 18) H. Sherringhaus, N. Tessler and R.H. Friend: Science, **280**, 1741, (1998).
- 19) H. Sherringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo: Science, **290**, 2123, (2000).
- 20) K. Kudo, M. Yamashina, T. Morizumi: Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 130, (1984).
- 21) H. Sherringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes and N. Feeder: Appl. Phys. Lett., **71**, 3871, (1997).
- 22) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa: Appl. Phys. Lett., **90**, 102120, (2007).
- 23) F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan and J. Alstrup: J. Mater. Chem., **19**, 5442, (2009).
- 24) W. Takashima, T. Murasaki, S. Nagamatsu, T. Morita and K. Kaneto: Appl. Phys. Lett., **91**, 071905, (2007).
- 25) M. Shiba, T. Morita, W. Takashima and K. Kaneto: Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L123, (2007).
- 26) J. Veres, S. Ogier and G. Lloyd: Chem. Mater., **16**, 4543, (2004).
- 27) 横山正明, 鎌田俊英: プリントブルエレクトロニクスの最新技術, シーエムシー出版, (2008).
- 28) M. Yoon, H. Yan, A. Facchetti and T. J. Marks: J. Am. Chem. Soc., **127**, 10388, (2005).
- 29) 岩佐義宏, 竹延大志: 応用物理, **77**, 432, (2008).
- 30) W. L. Kalb, T. Mathis, S. Haas, A. F. Stassen and B. Batlogg: Appl. Phys. Lett., **90**, 092104, (2007).
- 31) L. Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro, E. Peron, F. Perissinotti, G. Tallarida and S. Ferrari: Org. Electron., **9**, 198, (2008).
- 32) C. Bartic, H. Jansen, A. Campitelli and S. Borghs: Org. Electron., **3**, 65, (2002).

- 33) H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum and M. Halik: *Nature*, **445**, 745, (2007).
- 34) T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk and Someya: to be published in *Nat. Mater.*[DOI: 10.1038/NMAT2896], (2010).
- 35) 時任静士:フレキシブル有機 EL ディスプレイ, *高分子*, **57**, 827, (2008).
- 36) W. Kern and D. A. Puotinen: *RCA Review*, **31**, 187 (1970).
- 37) L.-L. Chua, J. Zaumseil, J. Chang, E. Ou, P. Ho, H. Sirringhaus and R. Friend: *Nature* **434**, 194, (2005).
- 38) H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang and K. Cho: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10556, (2008).
- 39) A. Kubono, Y. Minagawa and T. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 020211 (2009).
- 40) K. Fukao, H. Kawamoto, T. Horiuchi, and K. Matsushige: *Thin Solid Films*, **197**, 157, (1991).
- 41) R. Jones, R. H. Tredgold, Z. Ali-Adib, A. P. L. Dawns and P. Hodge: *Thin solid Films*, **200**, 375, (1991).
- 42) 久保野敦史:第 47 回応用物理学会スクール有機デバイス研究のための有機薄膜学入門, 6, (2010).
- 43) K. Kaneto, D. Tanimura and W. Takashima: *Curr. Appl. Phys.*, **4**, 584, (2004).
- 44) D. Tanimura, W. Takashima and K. Kaneto: *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 159, (2005).
- 45) T. Kakubate, N. Yoshimoto and Y. Saito: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 081903, (2007).
- 46) 吉本則之:第 47 回応用物理学会スクール有機デバイス研究のための有機薄膜学入門, 21, (2010).
- 47) T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki and K. Saco: *J. Appl. Phys.*, **72**, 5220, (1992).
- 48) S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park and H. Kim: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 162109, (2006).
- 49) H. S. Tan, N. Mathews, T. Cahyadi, F. R. Zhu and S. G. Mhaisalkar: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 263303, (2009).
- 50) T. Minakata and Y. Natsume: *Synth. Met*, **153**, 1, (2005).

- 51) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos and T. L. Breen: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8812, (2002).
- 52) J. E. Anthony: *Chem. Rev.*, **106**, 5028, (2006).
- 53) P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni and W. Andreoni: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2517, (2002).
- 54) S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama and Y. Taniguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112108, (2006).
- 55) S. Oku, T. Nagase, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 01AB14, (2010).
- 56) K. Takimita, T. Yamamoto, H. Ebata and T. Izawa: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8**, 273, (2007).
- 57) T. Yamamoto and K. Takimiya: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2224, (2007).
- 58) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15732, (2007).
- 59) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney: *Nat. Mater.*, **5**, 328, (2006).
- 60) S. Oku, K. Takamiya, D. Adachi, S. Ishikawa, S. Nagamatsu, W. Takashima, S. Hayase and K. Knateto: *Chem. Lett.*, **39**, 1315, (2010).
- 61) T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, H. Sitter, M. Cölle and D. M. de Leeuw: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 213504, (2006).
- 62) X.-H. Zhang, B. Domercq and B. Kippelen: *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 092114, (2007).
- 63) H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin and A. Dodabalapur: *Nature*, **404**, 478, (2000).
- 64) Z. Bao, A. J. Lovinger and J. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 207, (1998).
- 65) S. Handa, E. Miyazaki, K. Takimiya and Y. Kunugi: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11684, (2007).
- 66) Y. Fujisaki, Y. Nakajima, D. Kumaki, T. Yamamoto, S. Tokito, T. Kono, J. Nishida and Y. Yamashita: *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 133303, (2010).

- 67) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, and M. R. Wasielewski: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6363, (2004).
- 68) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski and T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15259, (2007).
- 69) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes: *Nature*, **365**, 628, (1993).
- 70) T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura, T. Tsutsui: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 182108, (2006).
- 71) S. Nagamatsu, T. Moriguchi, T. Nagase, S. Oku, K. Kuramoto, W. Takashima, T. Okauchi, K. Mizoguchi, S. Hayase and K. Kaneto: *Appl. Phys. Express.*, **2**, 101502, (2009).
- 72) K. Noda, S. Tanida, H. Kawabata and K. Matsushige: *Synth. Met.*, **160**, 83, (2010).
- 73) Y. Lu, W. H. Lee, H. S. Lee, Y. Jang and K. Cho: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 113303, (2009).
- 74) T. Umeda, D. Kumaki and S. Tokito: *Org. Electron*, **9**, 545, (2008).
- 75) S. Tanida, K. Noda, H. Kawabata and K. Matsushige: *Thin Solid Films*, **518**, 571, (2009).
- 76) T.-H. Huang, H.-C. Huang, Z. Pei: *Org. Electron*, **11**, 618, (2010).
- 77) Y.-Y. Noh and H. Sirringhaus: *Org. Electron*, **10**, 174, (2009).
- 78) X. Cheng, M. Caironi, Y.-Y. Noh, J. Wang, C. Newman, H. Yan, A. Facchetti and H. Sirringhaus: *Chem. Mater.*, **22**, 1159, (2010).
- 79) K. Reuter a, H. Kempa, K. D. Deshmukh, H. E. Katz and A. C. Hubler: *Org. Electron*, **11**, 95, (2010).
- 80) J. Pyun, S. Jia, T. Kowalewski, G. D. Patterson and K. Matyjaszewski: *Macromolecules*, **36**, 5094, (2003).
- 81) Y.-Y. Yu, C.-Y. Chen and W.-C. Chen: *Polymer*, **44**, 593, (2003).
- 82) Y. Kato, S. Iba, R. Teramoto, T. Sekitani, T. Someya, H. Kawaguchi and T. Sakurai: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3789, (2004).
- 83) M. P. Walser, W. L. Kalb, T. Mathis, T. J. Brenner and B. Batlogg: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 053303, (2009).

研究業績

論文

1. S. Oku, K. Takamiya, D. Adachi, S. Ishikawa, S. Nagamatsu, W. Takashima, S. Hayase and K. Kaneto.
”Robust hole transport in a thienothiophene derivative toward low-cost electronics”
Chem. Lett., **39**, 1315, (2010).(Editor’s choice)
2. S. Oku, T. Nagase, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Comparative Study on Gate Insulators of Polymers and SiO₂ in Transport Properties of p- and n-Type Organic Field-Effect Transistors”
Jpn. J. Appl. Phys., **49**, 01AB14, (2010).
3. T. Morita, V. Singh, S. Oku, S. Nagamatsu, W. Takashima, S. Hayase and K. Kaneto.
”Ambipolar Transport in Bilayer Organic Field-Effect Transistor Based on Poly(3-hexylthiophene) and Fullerene Derivatives”
Jpn. J. Appl. Phys., **49**, 041601,(2010).
4. T. Morita, V. Singh, S. Nagamatsu, S. Oku, W. Takashima and K. Kaneto.
”Enhancement of Transport Characteristics in Poly(3-hexylthiophene) Films Deposited with Floating Film Transfer Method”
Appl. Phys. Express, **2**, 111502,(2009).
5. S. Nagamatsu, T. Moriguchi, T. Nagase, S. Oku, K. Kuramoto, W. Takashima, T. Okauchi, K. Mizoguchi, S. Hayase and K. Kaneto.
”A Steady Operation of n-Type Organic Thin-Film Transistors with Cyano-Substituted Distyrylbenzene Derivative”
Appl. Phys. Express, **2**, 101502, (2009).

国際会議

口頭発表

1. S. Oku, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Characteristics of Flexible Organic TFT Inverter Based on Thiophene and Distyrylbenzene Derivatives”
India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environmental Preservation (IJWBME 2009)
New Delhi, India, 17-20 December, 2009.
2. S. Oku, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Characteristics of All Polymer Flexible FET”
MRS Fall Meeting 2008
I1.7, Boston, MA, USA , 1-5 December, 2008.

ポスター発表

1. S. Oku, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Electric Characteristics of Complementary Inverter Consisted of p- and n-type Organic Thin-Film Transistors”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010)
8P-152, Kyoto, Japan, 4-9 July, 2010.
2. S. Oku, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Characteristics of Organic Thin-film Transistors Fabricated with Polymeric Substrate”
5th Japan-France Symposium on Molecular Materials:
Electronics, Photonics and Spintronics
Rennes, France, 28-31 October, 2009.
3. S. Oku, T. Nagase, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Electronic Characteristics of p- and n-type Flexible Organic FETs”
5th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics
A-P88, Miyazaki, Japan 15-18 March, 2009.

4. S. Oku, T. Morita, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto.
”Fabrication of All Polymer Flexible FET”
18th Iketani conference
P29, Awaji, Hyogo, Japan 21-23 October, 2008. (Excellent Student Poster Award)
5. S. Oku, W. Takashima and K. Kaneto
”Characteristics of Organic Field-Effect Transistors Using
Polyimide Gate Insulators”
2007 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers(13th)
and Fibers(11th)
PB27, Pusan, Korea, November 8-10, 2007.

国内学会

口頭発表

1. 奥 慎也, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
”チエノチオフェンとジスチリルベンゼン誘導体を用いた
フレキシブル TFT インバータの安定駆動”
平成 21 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会
5p-X-6, 富山大学, 富山, 9 月 8-11 日, 2009 年
2. 奥 慎也, 森田 壮臣, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
”ポリイミドゲート絶縁膜を用いた有機 FET の評価”
平成 20 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会
28p-ZE-2, 日本大学, 千葉, 3 月 27-30 日, 2008 年
3. 奥 慎也, 森田 壮臣, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
”ポリイミドゲート絶縁膜を用いた有機 FET の評価”
平成 20 年高分子学会九州支部特別講演会
サンメッセ鳥栖, 佐賀, 11 月 21 日, 2008 年 (招待講演)

ポスター発表

1. 奥 慎也, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
”Distyrylbenzene 誘導体を用いた p, n 型 OTFT から成る
フレキシブルインバータの大気中安定駆動”
平成 22 年度社団法人未踏科学技術協会
第 9 回飯綱・サイエンスサマー道場「有機半導体の科学」
P-05, ホテルアルカディア, 長野, 8 月 16-18 日, 2010 年
2. 奥 慎也, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
”有機トランジスタとインバータの出力特性の相関”
第 47 回化学関連支部合同九州大会
2.1.006, 北九州国際会議場, 福岡, 7 月 10 日, 2010 年
3. 奥 慎也, 長瀬 敏也, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
フレキシブル有機 p 型及び n 型 FET の作製評価
平成 21 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会
31a-C-7, 筑波大学, 茨城, 3 月, 2009 年
4. 奥 慎也, 森田 壮臣, 永松 秀一, 高嶋 授, 金藤 敬一
”ポリイミドゲート絶縁膜を用いた有機 FET の評価”
第 45 回化学関連支部合同九州大会
6.6.044, 北九州国際会議場, 福岡, 7 月 5 日, 2008 年 (若手奨励賞)

賞与

1. 2008 年 (平成 20 年) 10 月 Iketani Conference Excellent Student Poster Award
2. 2008 年 (平成 20 年) 11 月 第 45 回化学関連支部合同九州大会 若手奨励賞

書籍

1. 金藤 敬一, 森田 壮臣, 奥 慎也, 高嶋 授
次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, (第 III 編 第 1 章)
赤木 和夫 (編), シーエムシー出版, p.235-242., 2009.

その他特記事項

1. 2008年7月20日～8月17日
Mahidol University (Thailand)
Faculty of Science, Center for Surface Science and Engineering(SSE)
にて海外短期留学
文部科学省 平成19年度-21年度組織的な大学院教育課企画推進プログラム
”グローバル研究マインド強化教育プログラム”に参加
URL
<http://www.sc.mahidol.ac.th/inter/kyushu.htm>
<http://www.life.kyutech.ac.jp/gp07/>
2. 2009年10月26日～30日
独立行政法人日本学術振興会 (JSPS)
若手研究者インターナショナルトレーニングプログラム (ITP)
-分子素子へ向けた多重機能物質開拓の為に日米欧連携若手育成プログラム-
”3rd International Advanced School: Molecular Switching and Functional Materials”
”5th Japan-France Symposium on Molecular Materials:
Electronics, Photonics and Spintronics”
University Rennes 1, Beaulieu Campus, Rennes, France にて参加と発表
3. 2010年9月1～2日
大気安定なフレキシブルインバータの研究結果が日経エレクトロニクス (Tech-On!)
に掲載、また、本件は九州工業大学ホームページ上においても紹介された
このことから、九州工業大学有機エレクトロニクス研究グループ (KORG) の
研究業績に大きく貢献した
URL
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20100901/185383/>
<http://www.kyutech.ac.jp/info/id166.html>

4. 2010年11月13日
Chemistry Letters 投稿論文
”Robust hole transport in a thienothiophene derivative toward low-cost electronics”
が Editor’s choice 選定論文として掲載
5. 2011年3月14日～18日
JSPS 若手研究者インターナショナルトレーニングプログラム
-分子素子へ向けた多重機能物質開拓の為の日米欧連携若手育成プログラム-
”International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials”
Argonne National Laboratory, Chicago, IL, USA にて参加と発表予定

謝辞

本学位論文は九州工業大学 金藤敬一 教授, 高嶋授 准教授, 永松秀一 助教の懇切丁寧なるご指導の下に作成しました。多くのご意見, ご検討を頂きましたことに心から感謝申し上げます。

九州工業大学 金藤敬一 教授, 早瀬修二 教授, 安田隆 准教授, 高嶋授 准教授にはご多忙中の中, 本学位論文の審査を快諾して頂き, 論文に関する多くのアドバイスもいただきましたことに心から感謝申し上げます。

共同研究者である九州工業大学有機エレクトロニクス研究チーム (KORG) の溝口勝大 教授, 岡内辰夫 准教授, 森口哲二 助教, 蔵本晃士 氏に深く感謝いたします。研究費を援助していただきました財団法人 北九州産業学術推進機構 (FAIS) に心から感謝申し上げます。

研究資材について, サンプルの提供を快諾して頂いた京セラケミカル株式会社, 荒川化学工業株式会社, 帝人デュポンフィルム株式会社に心より感謝申し上げます。

本研究をサポートしてくれた金藤・高嶋研究室のメンバーや, 激励していただいた九州職業能力開発大学の佐藤数美 先生, 岡田正之 先生, 暖かく学生生活を見守っていただいた家族と心の支えとなってくれた友人たちにも心から感謝申し上げます。