

修士論文

パリレン絶縁膜を用いた
高性能有機薄膜トランジスタの
低電圧駆動と閾値電圧制御

平成25年2月6日 提出

指導教員 関谷 毅 准教授
染谷 隆夫 教授

東京大学 大学院 工学系研究科
電気系工学専攻 関谷(毅)研究室

37-116468 徳原 健富

目次

1 章 序論	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 エレクトロニクスを支えるトランジスタ	1
1.1.2 有機エレクトロニクスと有機薄膜トランジスタ	2
1.2 研究目的.....	3
2 章 有機薄膜トランジスタ	4
2.1 薄膜トランジスタ.....	4
2.1.1 薄膜トランジスタの特徴と半導体材料	4
2.1.2 a-Si:H.....	6
2.1.3 LTPS.....	6
2.1.4 酸化物半導体	7
2.1.5 SW-CNT.....	8
2.1.6 有機 TFT の特徴と課題.....	9
2.2 有機薄膜トランジスタの構造.....	10
2.3 有機薄膜トランジスタの動作原理.....	13
2.4 有機半導体.....	16
2.4.1 キャリア密度と伝導型	16
2.4.2 高移動度有機半導体結晶の分子設計	17
2.4.3 有機半導体の結晶性と分子設計	19
2.4.4 有機半導体の安定性	24
2.4.5 n 型有機半導体.....	26
2.5 表面処理.....	29
2.6 ポリマー絶縁膜による低電圧駆動.....	32
2.7 閾値電圧制御.....	35
3 章 パリレン絶縁膜を用いた有機薄膜トランジスタ	39
3.1 本研究で使用した材料.....	39
3.1.1 有機半導体: DNTT	39
3.1.2 ポリマー絶縁膜: diX-SR (poly(p-xylylene)-SR, DSK & KISCO)	40
3.2 有機薄膜トランジスタの作製プロセス.....	41
3.3 パリレン絶縁膜の評価.....	43
3.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面画像	43
3.3.2 原子間力顕微鏡(AFM)による表面画像.....	45
3.3.3 パリレン絶縁膜表面の水の接触角	48

3.3.4	分光エリプソメトリー法による膜厚と密度の評価.....	50
3.3.5	パリレン絶縁膜のインピーダンス測定.....	56
3.3.6	パリレン絶縁膜の電流密度-電圧特性.....	58
3.4	典型的なトランジスタの電気特性.....	65
3.5	パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の歩留りとばらつき評価.....	70
3.6	パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の安定性試験.....	74
3.6.1	DC バイアスストレス安定性試験.....	74
3.6.2	耐熱性試験.....	76
3.6.3	機械的安定性試験.....	80
3.7	近接場光によるパリレン表面平坦性の改善.....	101
3.8	表面修飾による移動度の改善.....	106
3.8.1	表面修飾材料.....	106
3.8.2	パリレン膜上へのトリプチセン誘導体成膜条件.....	107
3.8.3	トリプチセン誘導体による表面修飾効果.....	114
3.9	表面修飾を行った有機薄膜トランジスタの安定性評価.....	119
3.9.1	DC バイアスストレスに対する安定性.....	119
3.9.2	熱安定性.....	123
3.9.3	大気安定性.....	126
4 章	有機薄膜トランジスタの閾値電圧制御.....	128
4.1	フローティングゲート構造の動作原理.....	128
4.2	デバイス構造と作製プロセス.....	132
4.3	フローティングゲート構造による閾値電圧制御.....	134
4.4	容量結合型フローティングゲート構造による閾値電圧制御.....	139
5 章	考察.....	144
6 章	まとめと今後の展望.....	148
6.1	まとめ.....	148
6.2	今後の展望.....	149
	実績リスト.....	150
	参考文献.....	153
	謝辞.....	161

1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 エレクトロニクスを支えるトランジスタ

このわずか 100 年程の間で急速に発展してきたエレクトロニクスは、それまでの人々の生活様式とは大きく異なる現代の高度情報化社会を実現し、今や我々が日常生活を送るうえで不可欠な科学技術の1つとなっている。その発展を支えてきたのは、真空管に代わって登場し、現在も活躍し続けているトランジスタである。

1857年、Heinrich Geissler が発明したガイスラー管は真空管技術の先駆けとなり、1897年の Joseph John Thomson による電子の発見[1]をもたらした。この成果によって J. J. Thomson がノーベル物理学賞を受賞した 1906年、Lee De Forest により 2端子間の電子の動きを外場によって制御することのできる初めてのデバイスとなる 3極真空管が発明された[2]ことで、その後真空管は電気信号を増幅できる能動素子として利用されるようになり、通信機や電子計算機などの信号処理を目的とした様々な電子デバイスが登場し始めた。しかしながら、真空管は小型化が難しく、熱電子放出効果を利用するので、発熱、消費電力、デバイス寿命などに問題があった。そのため、多数の真空管を集積するデバイスが登場し始めると、真空管の代替素子としてトランジスタが注目を浴びるようになった。

トランジスタとして初めて報告されたものは、1947年に John Bardeen, Walter H. Brattain らによって発明された点接触型トランジスタ[3]だが、安定性に問題があったため、真空管の代替素子として注目されたのは 1948年に William Shockley によって発明された接合型トランジスタ[4]であった。さらに、半導体材料に関しても、1954年にシリコンを半導体に用いたトランジスタが報告された[5]ことで、それまで用いられていたゲルマニウムから、より安価で手に入り、酸化物が優良な絶縁膜となるシリコンに置き換えられるようになった。接合型トランジスタはトランジスタの中でも高い電流増幅率をもっていたが、電流駆動型であるために常時電力が必要であり、さらなる微細化も困難であったため、1962年に Metal-Oxide-Semiconductor(MOS)電界効果トランジスタ(Field-Effect Transistor: FET)が発明される[6]と、計算機のような集積回路に用いられるのは MOSFET が主流となった。MOSFET は電流増幅率こそ低かったが、電圧駆動型であるために低消費電力であり、非常に高いスケールビリティをもっていたため、微細化による大きな性能向上、高集積化、低消費電力化が可能であった。このため、MOSFETの集積度は1年半で2倍になるというムーアの法則に従って現在に至るまで増え続けており、2012年5月には世界人口を超える約71億個のトランジスタが1チップに搭載された GPU が公開され[7]、微細化についても既に個人向けの製品レベルで 22 nm プロセスでの製造が行われている[8]。

このように、大規模集積回路に用いられ、低電圧で高速演算処理が可能な MOSFET は最も代表的なトランジスタ構造としてあらゆる電子機器に用いられているが、それ以外にも鉄道や一般車両に用いられているような、高耐圧で高い電力制御能力をもつ絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(Insulated Gate Bipolar Transistor: IGBT)や、液晶ディスプレイの画素駆動回路

などに用いられ、単結晶基板を必要としない薄膜トランジスタなど、我々の身の回りは用途に合わせた様々な種類のトランジスタであふれている。トランジスタは最も基本的な素子であるからこそ、現代社会を支えるエレクトロニクスにおいて最も重要な存在であると言える。

1.1.2 有機エレクトロニクスと有機薄膜トランジスタ

エレクトロニクスでは、多くの有機材料が絶縁体、または保護材料として広く用いられてきた。一方で、半導体材料としては MOSFET に用いられるシリコンや、レーザのような光学素子に用いられる化合物半導体材料など、無機材料が中心であった。しかし、1977年に白川英樹らによって、ドーピングを行ったポリアセチレンが導電性を示すことが報告された[9]ことで、1986年に有機物であるポリアセチレンを半導体層に用いた薄膜トランジスタが初めて報告されることとなった[10]。電界効果移動度はわずか $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、これをきっかけに、有機薄膜トランジスタという新たな研究領域が誕生した。1997年にはペンタセンを半導体層に用いて、薄膜トランジスタの代表的材料である水素化アモルファスシリコンの電界効果移動度 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度を初めて達成したという報告がされた[11]ことで、有機薄膜トランジスタは盛んに研究されるようになった。

有機薄膜トランジスタとは、一般にペンタセンに代表されるような拡張 π 共役系電子化合物を基本骨格とする有機半導体を、半導体層に用いた薄膜トランジスタである。有機半導体材料は、ファンデルワールス力を中心とする分子間力によって結晶が構成されているため、垂直、せん断ひずみに対しても簡単に結晶が壊れることなく柔軟に変化できるといった、伸縮性、可撓性に富んだ材料である。また、共有結合によって構成される Si などの無機半導体に比べて結合力が弱いため、 150°C 以下の低温プロセスで結晶成長させることができる。従って、容易にプラスチックフィルムや紙などのフレキシブル材料を有機薄膜トランジスタの基板に用いることができるため、フレキシブルで軽量、耐衝撃性に優れ、低コストな電子デバイスを実現することができる。さらに、有機半導体は様々な有機溶剤に分散することができるため、環境への負荷が小さく、生産性に優れた印刷などの溶液プロセスを利用してデバイスを作製することもできる。このような従来の無機材料にはない利点から、有機半導体を利用した有機薄膜太陽電池[12], [13]や、有機薄膜トランジスタを利用した大面積センサ[14], [15]、フレキシブルディスプレイ[16]-[19]など、多くの魅力的な応用例が既に報告されている。

有機半導体に限らず、電荷移動錯体や導電性ポリマー、有機強誘電体なども含めた導電性を示す有機材料を電子デバイスに応用する流れは有機エレクトロニクスと呼ばれている。有機エレクトロニクスは、そのフレキシビリティや伸縮性、生体親和性、大面積性を生かして、身の回りのありとあらゆる環境に溶け込んだ電子デバイスを我々が無意識の内に利用することで、より安全で快適な生活を送ることができるようなアンビエントエレクトロニクス[20]の実現に向けた基幹技術として、近年大きな期待が寄せられている。そのような次世代エレクトロニクスが実現する社会において、有機薄膜トランジスタは、現代の高度情報通信社会におけるエレクトロニクスの中心的存在がシリコン MOSFET であるように、シリコン MOSFET などの無機材料では難しい領域を補うための核心技術となると考えられている。

1.2 研究目的

有機薄膜トランジスタの最大の課題は移動度と安定性である。移動度については有機半導体材料によるところが大きく、材料の開発状況次第で今後大きく向上する可能性があるが、安定性については根本的に解決することは難しく、どのような有機半導体材料でも有機材料である限り付きまとう本質的な課題である。

そこで、本研究では特にこの安定性の課題について着目し、比較的耐熱性能が高く、絶縁性能の高いポリマー材料を有機薄膜トランジスタの絶縁膜に用いることで、熱や機械的刺激などに対して報告のある中でも非常に安定性の高い有機薄膜トランジスタを作製する。また、ポリマー絶縁膜では駆動電圧が高いことが従来課題となっていたが、成膜プロセスの最適化によって絶縁膜を薄膜化することで、5 V 以下の低電圧駆動と、95%以上の高い歩留まりを両立させる。さらに、それらの絶縁膜を表面処理することにより、得られる有機薄膜トランジスタの電界効果移動度を $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上に向上させる。最後に、有機薄膜トランジスタの特性ばらつきの低減や、集積回路の性能を向上させるために、有機薄膜トランジスタにフローティングゲート構造を導入し、絶縁膜や半導体材料などに依らず、任意の値への閾値電圧制御を可能にする。以上を本研究の目的とした。

以下に本研究の目的を箇条書きで示す。

- ✓ ポリマー絶縁膜による安定性の高い有機薄膜トランジスタの作製
- ✓ ポリマー絶縁膜薄膜化による低電圧駆動と高歩留まりの両立
- ✓ 絶縁膜の表面処理による移動度の改善
- ✓ フローティングゲート構造を用いてデバイス作製後に任意の値への閾値電圧制御を実現

これらが達成されることで、報告されている有機 TFT の中でも非常に高い信頼性・汎用性をもつ有機 TFT が実現される。特に、ポリマー絶縁膜は印刷プロセスをはじめとする大面積作製プロセスと相性が良く、印刷電極をゲート電極として用いることができるため、溶液プロセスを利用した有機 TFT の作製技術やそれらの実用化に向けて、本研究は大きく貢献することができる。さらに、ポリマー絶縁膜は総じて低ヤング率であり、特に本研究で用いた材料は生体内でも反応不活性であるため、先述したアンビエントエレクトロニクス社会において、生体の表面、あるいはその内部に至るような電子デバイスの実現にも大きく貢献できると考えられる。

2章 有機薄膜トランジスタ

2.1 薄膜トランジスタ

2.1.1 薄膜トランジスタの特徴と半導体材料

薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor: TFT)では、一般的に、キャリアが流れるチャンネルを形成する活性層をスパッタリング、化学気相成長(Cheical Vapor Deposition: CVD)、真空蒸着法、原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)、パルスレーザ堆積法(Pulse Laser Deposition: PLD)などの堆積法を用いて、基板上に数百 nm 以下の膜厚になるように堆積して成膜する。従って、Si-MOSFET のように非常に純度の高く、高価な単結晶基板を必要とせず、原理的にはどのような材料でも基板に用いることができる。

しかしながら、堆積法では単結晶のように非常に品質の高い結晶を得ることが難しいため、活性層は一般的に多結晶や非晶質状態となり、バルク Si の電子移動度 $\sim 1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [21]のような高いキャリア移動度を得ることはできない。さらに、TFT では MOSFET のようにチャンネル長が数十 nm オーダーになるような微細化ができておらず、数 μm オーダーに留まっている。これらの理由から、TFT はキャリア移動度や高周波数応答を始めとするトランジスタの性能、集積度、面積効率などにおいて MOSFET を超えることはできないが、TFT は MOSFET よりも面積あたりの製造コストが低いため、液晶ディスプレイのように、比較的面积が大きく、人が変化を認識できない程度の周波数で動作すればよいデバイスにおいては MOSFET よりも有利である。実際に、高精細ディスプレイに用いられている高移動度ポリシリコントランジスタであっても、その動作速度は高々数十 MHz であり[22]、ディスプレイの駆動回路としては大幅に余裕がある。これに対し、GHz オーダーで動作する Si-MOSFET を液晶ディスプレイの画素駆動回路に用いたとすれば、研磨済みの一般的な単結晶シリコンウェーハが 1 m^2 あたり \$1,600 程度の価格である[23]ため、基板だけで市場価格に近いコストがかかることになる。以上のように、TFT は MOSFET が不得意な大面積電子デバイス応用において相補的な役割をもつトランジスタとして、主にディスプレイ応用を中心に活躍している。

TFT に用いられる半導体材料として代表的なものは、本研究で扱う有機半導体以外に、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)、低温ポリシリコン(Low Temperature Poly-Silicon: LTPS)、酸化物半導体、単層カーボンナノチューブ(Single Wall Carbon Nano Tube: SW-CNT)などがある。それらの TFT について、現在比較的高い電界効果移動度が報告されているものや、プラスチックフィルム基板上に作製されたものを中心に Table 2-1 (a), (b)にまとめた。ここではそれらの特徴や現状を比較することで、競合する代替半導体材料に対して有機半導体を用いた TFT の利点や今後解決すべき課題を明らかにしたい。

Table 2-1 (a): Comparison of the organic and inorganic TFTs.

Semiconductors	a-Si:H [24]	a-Si:H [25]	LTPS [26]	Metal oxides (a-InGaZnO) [27]
μ_{FE} (electron)	2.0 cm ² /Vs	0.9 cm ² /Vs	250 cm ² /Vs	~17 cm ² /Vs
μ_{FE} (hole)	0.1 cm ² /Vs	-	-	-
On/Off ratio	10 ⁵ - 10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁹
Semiconductor Deposition	PE-CVD	PE-CVD	PE-CVD (a-Si:H) then crystallized by Excimer laser	RF-sputtering
Max. Process Temperature	250°C	300°C	110°C	150°C
Operation Voltage	V _{DS} = 10 V V _{GS} : - 10~20 V	V _{DS} = 10 V V _{GS} : - 10~20 V	V _{DS} = 3 V V _{GS} : - 5~10 V	V _{DS} = 1 V V _{GS} : - 10~10 V
Insulator	SiO ₂ (125-150 nm)	SiN _x (300 nm)	SiO ₂ (300 nm)	Al ₂ O ₃ (100 nm)
Substrate	Glass	Clear Plastic (75 μm)	Clear Plastic (200 μm)	PEN (25 μm)

* μ_{FE} : field effect mobility

Table 2-1 (b): Comparison of the organic and inorganic TFTs.

Semiconductors	Metal oxides (a-IWO) [28]	Organic C ₁₀ -DNNT [29]	Organic DNNT [30]	SW-CNT [31]
μ_{FE} (electron)	18 cm ² /Vs	-	-	-
μ_{FE} (hole)	-	~7 cm ² /Vs	2.0 cm ² /Vs	~45 cm ² /Vs
On/Off ratio	10 ⁹	10 ⁵	10 ⁸	10 ² - 10 ⁴
Semiconductor Deposition	DC-sputtering	Solution stamping	Vacuum deposition	Solution dipping
Max. Process Temperature	100°C	100°C	60°C	200°C
Operation Voltage	V _{DS} = 40 V V _{GS} : - 40~40 V	V _{DS} = -100 V V _{GS} : 100~ - 60 V	V _{DS} = -1.5 V V _{GS} = 0~ - 3 V	V _{DS} = -5 V V _{GS} : 5~ - 5 V
Insulator	SiO ₂ (300 nm)	CYTOP (500 - 1500 nm)	AlO _x + SAM (3.6 + 1.7 nm)	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (20 + 15 nm)
Substrate	Si	PEN	PEN (125 μm)	PI (12 μm)

2.1.2 a-Si:H

a-Siはそのままでは不安定だが、水素をドーピングすることで結合手末端が水素になり、非晶質状態でも安定に存在できるため、不純物ドーピングによるキャリア密度制御が可能になる[32]。a-Si:Hは低電圧駆動でも良好なn型特性を示すため、液晶ディスプレイの画素駆動回路向けのTFTとして使用され続けてきた最も代表的な半導体材料である。

一方課題としては、a-Si:Hのキャリア移動度は高くても $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度[24]であるため、近年主流の高精細ディスプレイを駆動するには不十分とされていることや、最大のプロセス温度も 250°C 以上と高いことが挙げられる。また、a-Si:HのTFTでは、ゲート絶縁膜である SiN_x 中へのキャリアトラップや[33]、a-Si:H中でキャリアである電子とSiが反応を起こし、未結合手の欠陥を生じること[34]などが原因で、DCバイアスで長時間駆動させた際に閾値電圧が変化し、不安定動作することが知られている。

2.1.3 LTPS

LTPSはa-Si:Hに代わり、携帯電話やタブレット端末などで、高精細なディスプレイを低電圧で駆動できるTFTの半導体材料として現在主流となっている。LTPSとは、多結晶シリコントランジスタの中でも最大プロセス温度が基板ガラスの歪点である約 600°C よりも低いものを指し、その多くはドーピングを行ったa-Si:Hを成膜した後で、レーザーアニール処理により結晶化を行うことで低温プロセス化を実現している。このプロセスの例として、シリコンが効率良く吸収できる波長 308 nm (XeCl)のエキシマレーザを用い、レーザーエネルギーが $160 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度で数十ナノ秒間のパルスレーザを室温かつ真空環境下で照射することで、a-Si:Hはポリシリコンへと結晶化し、 $0.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった電界効果移動度が $102 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ というTFTの中では非常に高い値にまで向上するということが1989年に報告されている[35]。

その一方で、多結晶状態の半導体を得ることで、結晶粒界の欠陥や結晶粒の大きさ、均一性などがLTPSの特性や信頼性に大きく影響することになるため、結晶粒の制御のためにレーザー出力を安定化させることや、水素化雰囲気下でのアニール処理などによって、未結合手をもつシリコンを水素末端化させ、粒界における結晶欠陥を減らすことなどが信頼性向上のために重要となる。また、レーザーによる結晶化プロセスでは、工業的によく用いられるPE-CVD法によってa-Si膜を成膜した場合などにおいて、結晶化の際に水素が急激に脱離することによってLTPS膜の品質が下がることを防ぐため、a-Si膜中の水素濃度を数%以下まで減らすように $400\sim 450^\circ\text{C}$ で熱アニール処理するか、低エネルギー密度のレーザー照射などの脱水素行程が必要となる[36]。これらは高温プロセスであるから、研究レベルではプラスチックフィルム上に作製されたLTPS-TFTがいくつか報告されているが[26], [37]、このエキシマレーザによる結晶化法でプラスチックフィルムなどの耐熱性の低い基板上に作製されたLTPS-TFTは、現状で実用化に至っていない。さらに、エキシマレーザは大掛かりな装置を必要とし、レーザーガスの寿命の短さや、精密な光学系、イオンドーピングプロセスなどを必要とすることなどから比較的成本と時間がかかる[38]。従って、他種半導体材料と比べたときのLTPSの課題は、

大面積性や単位面積当たりのコスト、スループロットなどにあると考えられる。

このエキシマレーザに対して、波長 532 nm (Nd:YAG2 ω)の固体レーザによる結晶化プロセスは、より低コストでレーザ出力が安定し、大面積化に有利であるという特徴をもっているため[39], [40], 近年ではこのような結晶化プロセスも注目されている。

2.1.4 酸化物半導体

酸化物半導体を用いた TFT 自体は 1968 年の時点で既に報告があった[41]が、近年、酸化物半導体が注目されるようになったきっかけは、2004 年に報告された In-Ga-Zn-O で構成される酸化物半導体が、アモルファス状態であっても結晶状態のときとキャリア輸送特性に大差がなく、ホール移動度が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 実際に室温プロセスで作製されたプラスチックフィルム上の TFT の電界効果移動度が $6\text{-}9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すことが報告された[42]ためである。

酸化物半導体はイオン結晶であるため、一般的にその伝導帯下端と価電子帯上端はそれぞれ陽イオンとなる金属の最低非占有軌道と、陰イオンとなる酸素の 2p 軌道のエネルギー準位に由来しており、それらは各イオンによる静電ポテンシャルで安定化している。従って、空間的に対称性の良い球状に波動関数が広がっている s 軌道を最低非占有準位として持つ重金属を用いることで、結晶性が崩れたとしても伝導帯下端における各原子間の波動関数の重なりは変わらなくなるため、n 型動作させた際にアモルファス状態であっても結晶のときとほとんど同じキャリア輸送特性を示す[43]。さらに、このようなアモルファス膜を半導体層にすることで、多結晶で問題となっていた結晶粒界によるデバイス特性のばらつきも抑えることができる。また、酸化物半導体材料は比較的高い移動度を示し、透明で、低温プロセスによる成膜が可能といった利点があるため、中でも比較的安定な材料である a-InGaZnO(IGZO)を用いた TFT が液晶パネルの画素駆動回路に採用され、既に実用化されている[44]。

これに対して、酸化物半導体では酸素の 2p 軌道が主に価電子帯を構成するため、価電子帯上端のエネルギー分散は小さく、準位も深くなるので p 型動作させることが難しい。従って、酸化物半導体で p 型動作を実現するには、酸素の 2p 軌道に近い準位に被占有 s 軌道や d 軌道を持つような金属を用いることが必要となる。それでも n 型と比べると移動度は低く、現在報告されている p 型酸化物 TFT の電界効果移動度は高々 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である[45], [46]。

このような酸化物半導体の伝導型については、現在のところ、伝導帯下端が -4 eV よりも深いと電子の注入が可能となって n 型動作することができ、価電子帯上端が -6 eV よりも浅ければ正孔注入による p 型動作が可能になることが実験的に知られているが、酸素欠損が多いものは電子のトラップによりフェルミ準位が上昇するため、p 型動作させることができないなど、このような経験則にあてはまらない材料も多く存在している[47]。

また、このような酸素欠陥や水分などは酸化物 TFT で閾値電圧の変化を引き起こすため、フレキシブル基板上に低温プロセスで作製する際にこのような欠陥をいかにして減らすかということが課題となっている。これらの課題に対して、より安定で、酸素の影響を受けやすい亜鉛や、固体中の結合が不十分なガリウムを使用せず、 100°C という低温で熱処理するだけで成膜可能な材料(IWO)が近年開発されたとの報告があり[28], 注目されている。

2.1.5 SW-CNT

SW-CNT は電気伝導率や熱伝導率、機械的強度が非常に高いために、様々な分野で注目されている材料であり、TFT もその応用例の 1 つである。SW-CNT-TFT は、基本的には有機 TFT とほとんど同じ動作原理であり、バンドダイアグラムの関係から一般に p 型半導体材料として使用される。その特徴として、高い電気伝導率に起因する高い電界効果移動度と、低温プロセス、溶液プロセスによる作製が可能であることなどが長所として挙げられる。

SW-CNT の電子状態密度は、CNT の幾何学的構造を決定するカイラルベクトル($C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$)の係数であるカイラリティ(n, m)によって決まり、 $n-m$ が 3 の倍数であれば金属性、それ以外は半導体性の CNT となる[48]。従って、カイラリティの制御やそれらの分離が良好な TFT の作製に不可欠となるが、現在のところ作製プロセス中にカイラリティの制御を行うといった報告例はなく、CNT の作製後に分離するという方法が主流となっている。その方法としては、密度差を利用した超遠心分離法[49]や、アガロースゲルを利用する方法[50]などが有力な分離法として報告されているが、金属性と半導体性を 100%分離するには至っていない。また、カイラリティを完全に制御することができていないため、現在報告されている SW-CNT-TFT のほとんどは、様々な長さ、太さの SW-CNT を分散させた溶液を塗布して成膜することで、特性のばらつきを相対的に抑えている[31], [51], [52]。そのため、金属性の SW-CNT の混入や、元々高い電気伝導率などのためにオフ電流が高く、電界効果移動度や閾値電圧のばらつきが大きいといった特徴がある。これらは特に短チャネルになる程顕著になることが知られているが、半導体性 SW-CNT の純度を 99%程度にまで上げると、20 μm 程度までは 90%程度の TFT が 10^3 以上のオンオフ比を示すことが報告されている[51]。また、オンオフ比はソース・ドレイン間の電圧を上げることでも低下することが知られている[52]。

これに対して、近年では不要な場所に成膜された SW-CNT-TFT を酸素プラズマによりエッチングして取り除くことで、チャネル長 10 μm 程度でもオンオフ比が 10^3 以上あり、電界効果移動度が平均で 45 cm^2/Vs 、トランスコンダクタンスが 4 $\mu\text{S}/\mu\text{m}$ 、チャネル長 4 μm のときのトランジスタの遮断周波数が 170 MHz と非常に高性能で、12 μm の基板を用いたときの最小曲げ半径が 1.3 mm という TFT が報告されている[31]。

一方で、CNT はその毒性が問題視されており、人体への影響としてアスベストに似た症状を引き起こすことが知られている[53]。これらの原因として、CNT の合成プロセスにおける残留金属不純物が CNT の毒性に大きく影響しており、特に鉄の不純物は非常に高いレベルで生体細胞に悪影響を及ぼすということが近年報告されている[54]。

2.1.6 有機 TFT の特徴と課題

ここまでTFTの従来技術となったa-Si:Hと、有機半導体に競合する半導体材料であるLTFS、酸化物半導体、SW-CNT についての特徴と現状を述べた。これらに対して有機半導体材料が優れている点は何であろうか？

どの競合材料に対しても言うことができる強みであり、有機半導体の最大の特徴は、その材料の豊富さにある。有機半導体を構成する元素や官能基、その長さや位置関係が変われば、それらの電気伝導率やバンドラインナップなどの半導体特性だけでなく、熱・大気分子などに対する安定性、溶解性や結晶成長時の指向性なども変化するので、用途に合わせて材料を選択することができる。また、有機半導体の成膜は150°C以下の低温プロセスとなるので、耐熱性の低い基板上にTFTを作製する際でも、a-Si:HやLTFSなどと異なり、プロセス温度を下げるということが半導体特性の劣化に影響しない。そのため、基板選択の自由度がより高く、プラスチックフィルムよりも耐熱性の低い紙なども基板材料として用いることができる[55]、[56]。さらに、印刷のような溶液プロセスは、有機半導体であれば低温プロセスのまま容易に適用することができるが、SW-CNTを除く他の材料ではそれが難しく、a-Si:Hでは400°C[57]、酸化物半導体では230°C以上の温度[58]が、現在のところ、溶液プロセスを用いて良好なTFTを得るために必要となっており、LTFSに関しては、直接LTFSを溶液プロセスで作製したものは報告されていない。このように、有機TFTではプラスチックフィルムのような耐熱性が低い基板上での溶液プロセスによる作製において大きな強みがあるので、低コスト基板と生産性の高い溶液プロセスを組み合わせることによって、大面積のデバイスを最も低コストで作製できると考えられる。このような大面積展開に強いTFTは、次世代エレクトロニクスであるアンビエントエレクトロニクスが実現する社会において、至るところに配置されるセンサやディスプレイを実現するためのTFTとして有利である。また、このような社会においては、これまで以上に生体に近いところまで電子デバイスが存在するようになるので、生体に接触するデバイスを実現するために、可撓性、伸縮性に富んだ柔らかいエレクトロニクスが求められている。この点においても、ヤング率が170 GPa程度あるシリコン[59]や、バルクで140 GPa程度あるZnO[60]などの酸化物材料に比べ、高分子系材料であるP3HTで1.3 GPa、低分子系材料のペンタセンでも16 GPa[61]と、比較的低いヤング率を示す有機半導体は、柔らかいエレクトロニクスの実現において潜在的に有利な材料であると言える。

一方で、有機TFTの大きな課題としては他の材料と比べて移動度が低いことと、安定性が挙げられ、特にn型材料ではこれらを同時に改善することが難しく、p型材料に比べて開発が遅れている。また、安定性の課題については、大気や熱など、他の材料よりも懸念が多い。従って、有機半導体のTFT応用を考える際には、移動度の改善だけでなく、いかにして安定性の高い有機TFTを実現するかという点が重要であり、より高性能な有機半導体材料の開発と並行して、適切な材料選択や、デバイス構造や回路側からの工夫によって長期的な安定性・信頼性を向上させることが実用化に向けて非常に重要な技術になると考えられる。さらに、有機TFTの有機半導体層は多結晶で構成されることが多いため、デバイス特性のばらつき低減も実用化において次なる課題となるだろう。

2.2 有機薄膜トランジスタの構造

TFT は、ゲート、ソース、ドレインから成る 3 つの電極と、半導体層、絶縁膜層によって構成されており、キャリアはソース電極から絶縁膜上に堆積された半導体薄膜層を介してドレイン電極に流れ、その際の電流量をゲート電極に印加する電圧によって制御する点はこの構造でも同じである。

有機 TFT に用いられる構造は各電極と半導体層の成膜順序によって分けられる。半導体層を成膜する前にゲート電極を堆積させるものはボトムゲート構造、その逆はトップゲート構造と呼ばれる。また、基板に対してソース・ドレイン電極を半導体層より先に堆積するものはボトムコンタクト構造、半導体層を先に堆積する場合はトップコンタクト構造と呼ばれる。これらの代表的な構造を Figure 2-1 (a)-(d)に示した。

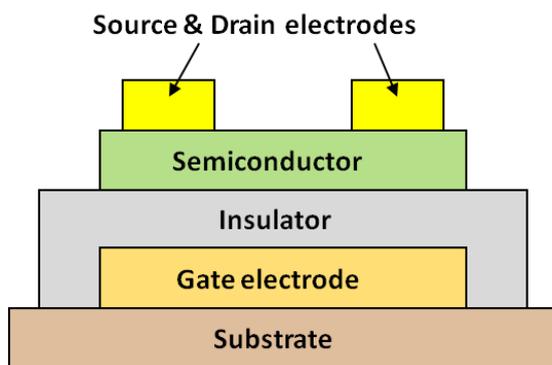


Figure 2-1 (a): Bottom gate & top contact structure.

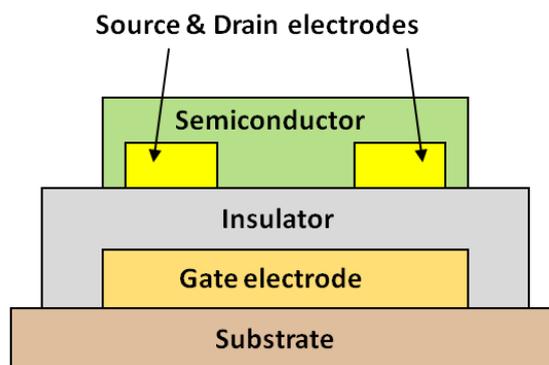


Figure 2-1 (b): Bottom gate & bottom contact structure.

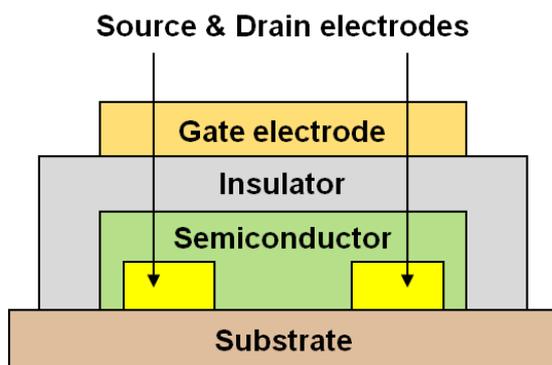


Figure 2-1 (c): Top gate & bottom contact structure.

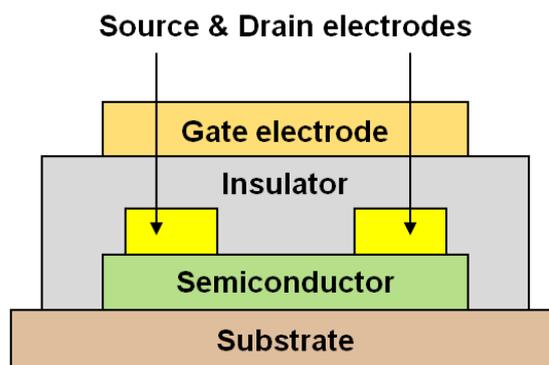


Figure 2-1 (d): Top gate & top contact structure.

ボトムゲート構造では、半導体層を成膜する前に絶縁膜層を形成する。そのためゲート電極に Al などを用いれば、酸化するだけで容易に絶縁膜層を得ることができる。また、高分子絶縁膜を用いる場合も、成膜時の有機溶媒やキュア処理時の熱が半導体層に影響を及ぼすことがないため、適応可能なプロセスが多いという利点がある。一方で、半導体の結晶成長過程は絶縁膜表面のラフネスや表面エネルギーの影響を大きく受ける[62]ので、絶縁膜形成時にはその絶縁性能だけでなく、これらのパラメータにも注意する必要がある。

それに対してトップゲート構造では、半導体層を成膜後に絶縁膜層を形成するため、 Al_2O_3 や HfO_2 などの high- k 絶縁膜を形成するプロセスが ALD などに限られ、高分子絶縁膜の形成時にも有機溶媒やキュア温度などが半導体層に悪影響を及ぼさないかどうかについて、注意する必要がある。また、既に成膜されているソース・ドレイン電極と半導体上に絶縁膜を形成するので、薄膜の絶縁膜層を得ることが難しく、ボトムゲート構造に比べて低電圧駆動に向かない。しかし、半導体を先に成膜することができるので、単結晶などの結晶性の高い半導体層を TFT に用いることができるという利点がある。

ボトムコンタクト構造では、ソース・ドレイン電極が半導体層と絶縁膜の界面に存在しているため、半導体層の膜厚による抵抗がトランジスタ特性に影響しない。また、ソース・ドレイン電極を半導体層よりも先に作製するため、電極形成時の半導体層へのダメージを考慮する必要がなく、様々な有機溶媒やレジストを使用することができる。このため、フォトリソグラフィなどを利用して容易に微細なチャンネル長、電極幅を実現することができる。一方で、半導体層の成膜時は、異なる表面エネルギーを持つ電極と絶縁膜上で結晶成長させるため、半導体の結晶配向が不均一になることや、金属と有機半導体の密着性が良くないことなどが理由となり、一般にトップコンタクト構造よりも接触抵抗が大きくなるという問題がある[63]。

トップコンタクト構造では、半導体層は一樣な表面エネルギーをもつ絶縁膜上に成膜することができるため、均一な半導体結晶を得ることができる。ボトムコンタクト構造と比較すると、ソース・ドレイン電極と半導体層中に形成されるチャンネルとの間で半導体層の膜厚分の抵抗が増加することになるが、トランジスタの特性には接触抵抗の方が大きく影響するため、適切な膜厚で半導体を堆積したトップコンタクト構造の方が、一般的にボトムコンタクト構造の TFT よりも良好な特性を示す[64], [65]。一方で、ソース・ドレイン電極の作製時には、既に成膜されている半導体層に悪影響を与えてしまうプロセスが使えないため、インクジェットなどの溶液プロセスで電極を形成する場合は使用可能な有機溶媒が制限される。また、フォトリソグラフィを利用した微細化も、レジスト塗布による半導体へのダメージを考慮すると難しいという欠点がある。

この他にも、サイドゲート構造[66]や縦型構造[67]などが TFT の構造として用いられる。サイドゲート構造は Figure 2-2 (a)に示したような構造で、イオン液体などを絶縁膜に用い、絶縁膜形成後にプロセスを行うことが難しい材料を用いる場合に使用される。しかし、面積効率が悪く、電気二重層キャパシタを使用しない場合は半導体と絶縁膜間の距離が電極のパターンによって制限されるので、キャパシタンスが下がるという欠点がある。縦型構造は Figure

2-2 (b)に示したような構造をとり、短チャネル化が容易であるため、トランジスタの遮断周波数を向上させる目的で使用される。問題点としては、基板に特殊な加工が必要であること、電極の成膜時に膜厚の制限があり、断線が起こりやすいこと、段差への絶縁膜、半導体の成膜が一般的な構造と比べて難しいこと、蒸着源からの位置ズレによってソース・ドレイン電極間が導通するなどの問題が起こることなどが考えられる。

本研究では、薄膜の高分子絶縁膜による低電圧駆動を可能にすることが目的の1つであるため、TFTの作製にはボトムゲート・トップコンタクト構造を採用した。

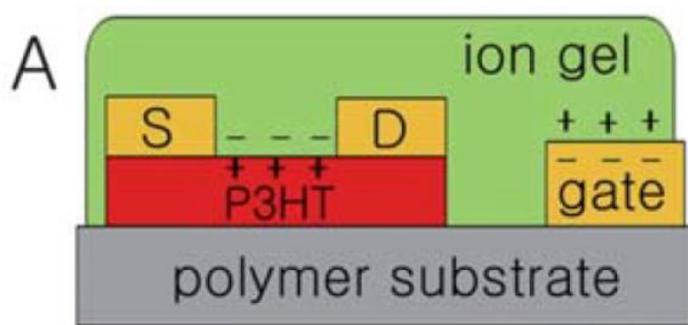


Figure 2-2 (a): Schematic of the side gate structure [66].

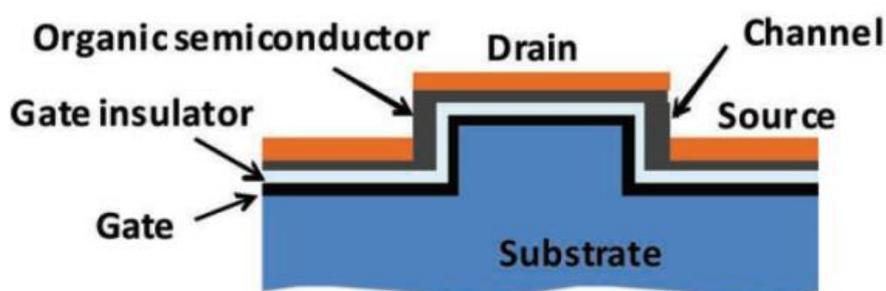


Figure 2-2 (b): Schematic of the 3D structure [67].

2.3 有機薄膜トランジスタの動作原理

有機 TFT のチャンネルは、ゲート電圧を印加したときの電界効果によって、絶縁膜と真性半導体である有機半導体層の界面に誘起される電荷で構成されており、一般的には有機半導体に対して不純物ドーピングを行わない。従って、MOSFET のように多数キャリアに対して少数キャリアの反転層を形成するわけではないので、トランジスタのオフ状態は、注入キャリアと多数キャリアの再結合によるものではなく、ソース電極と有機半導体の間に存在する注入障壁によって実現される。また、有機半導体層はソース・ドレイン電極を除いて、絶縁材料によって分離されるため、基板電位を考慮しない。これらの点が MOSFET における動作原理とは大きく異なる。しかしながら、ゲート電極に電圧を印加したときの電界効果によって半導体層と絶縁膜界面の電荷量を制御し、ソース電極から注入された伝導キャリアがある閾値を超えたときに半導体中のチャンネルを通り、ドレイン電極へと流れていく、という基本原理は同じである。それ故、注入障壁がキャリアを注入できる程度には小さく、寄生容量が無視できる程小さい場合には、有機 TFT のソース・ドレイン間を流れる電流(I_{DS})は長チャンネル MOSFET と同じ議論が可能である。従って、ここではそれらの議論を用いて n 型動作する有機 TFT の I_{DS} とゲート・ソース間に印加する電圧(V_{GS})の関係式を導出する。

まず、有機半導体は真性半導体であるので、有機半導体中の空乏層固定電荷密度は無視できるものとする。この時、チャンネルの面電荷密度 Q_C は、ゲート電圧を印加した時のチャンネル方向の電界の変化が半導体の深さ方向と比較して緩やかである、というグラジュアルチャンネル近似のもとで、電界効果により誘起される電荷の影響が出始めるゲート電圧(閾値電圧: V_{TH})を用いて以下の式に表わすことができる。

$$Q_C = -C_{\text{diel}} \{V_{GS} - V_{TH} - V(x)\} \quad (1)$$

ここで、 C_{diel} は絶縁膜に用いた材料の単位面積当たりのキャパシタンスであり、 $V(x)$ はソース電極の電位を基準としたチャンネル中の電位である。 x 軸はソース電極と半導体層の境界を原点とし、ドレイン電極の方向を正にとる。また、ある電界強度 E のもとで、半導体中のキャリアの平均速度 v は以下の式で与えられるものとし、このときの比例係数 μ_{FE} を有機半導体の電界効果移動度と定義する。

$$v = \mu_{FE} \cdot E \quad (2)$$

これら式(1)と式(2)を用いて、 I_{DS} は以下の式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} I_{DS} &= -vWQ_C \\ &= \mu_{FE} \frac{dV(x)}{dx} WC_{\text{diel}} \{V_{GS} - V_{TH} - V(x)\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで W はチャンネル幅である。 $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$ であると仮定し、式(3)をチャンネル長(L)とソース・ドレイン間の電圧(V_{DS})で積分すれば以下の式が得られる。

$$I_{DS} = \mu_{FE} \frac{W}{L} C_{\text{diel}} \left(V_{GS} - V_{TH} - \frac{1}{2} V_{DS} \right) V_{DS} \quad (\text{linear region}) \quad (4)$$

式(4)は $0 \leq x < L$ の範囲において、 $V(x) < V_{DS}$ が常に満たされるときに成立し、この領域は線形領域と呼ばれる。これに対し、 $V_{DS} > V_{GS} - V_{TH}$ のような条件では、 $0 \leq x < L$ の範囲で

$V(x) = V_{GS} - V_{TH}$ となる x が必ず存在するようになる. この時の x をピンチオフ点と呼び, L_p でおくと, $L_p \leq x \leq L$ の範囲ではゲート電圧による実効的な電界効果が閾値電圧を超えることがないため, 半導体中の絶縁膜界面は電荷が蓄積されることなく空乏化する. このため, V_{DS} をそれ以上高くしたとしても, チャンネルが形成されている領域でのポテンシャル勾配は $V_{GS} - V_{TH}$ で頭打ちとなり, パンチスルーによる破壊が起こるまで I_{DS} は V_{DS} に依存しなくなる. 空乏領域はドレイン電極のごく近傍に生じるため, 長チャンネルのトランジスタでは $L_p \approx L$ とみなすことができ, 界面に存在する電荷がわずかであっても, 伝導キャリアはドレイン電圧による電位ポテンシャルの急勾配によって高速でドレイン電極側に流れることができる. このような領域は飽和領域と呼ばれ, 式(3)において x を 0 から $L_p(\approx L)$ まで, $V(x)$ を 0 から $V_{GS} - V_{TH}$ まで積分することで以下の式が得られる.

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu_{FE} \frac{W}{L} C_{diel} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (\text{saturation region}) \quad (5)$$

これらの式(4), (5)は多くの有機 TFT の実験結果とよく一致することが認められており, そのため, 有機 TFT の電界効果移動度の算出に一般的に用いられる式となっている.

また, $V_{DS} \ll V_{GS} - V_{TH}$ の条件下では, 式(4)は以下の式(6)で近似することができ, I_{DS} はオームの法則のように V_{DS} に比例すると考えられるので, 有機 TFT の接触抵抗を見積もることができる.

$$I_{DS} \approx \mu_{FE} \frac{W}{L} C_{diel} (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} \quad (6)$$

電界効果移動度 μ_{FE} は印加された電界に対してどれだけキャリアが移動するかを意味し, トランジスタにおいて電流の流れやすさを示す重要な指標となる. 飽和領域で動作する有機 TFT の電界効果移動度と閾値電圧は, Figure 2-3 に示したように, 伝達特性において, ドレイン電流の平方根をとって縦軸にプロットし直したグラフから, その近似直線の傾きと x 切片を調べることで, 式(5)を用いて算出することができる.

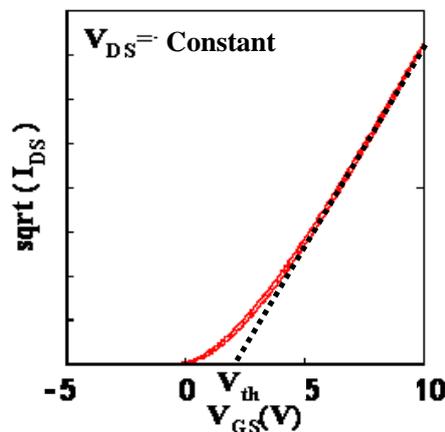


Figure 2-3: The field effect mobility and threshold voltage of the organic TFTs operated in the saturation region are extracted from this plot, whose y axis is square root I_{DS} in linear scale and x axis is V_{GS} .

Figure 2-4 (a), (b)には、ボトムゲート、トップコンタクト構造の有機 TFT で、それぞれ線形領域、飽和領域で動作させたときの半導体中の電位分布を示した。また、Figure 2-4 (c), (d)には、それぞれ線形領域、飽和領域で有機 TFT が動作する時の伝導電子に対するエネルギーを、ソース電極から半導体中のチャネルを介したドレイン電極までの間で図示した。

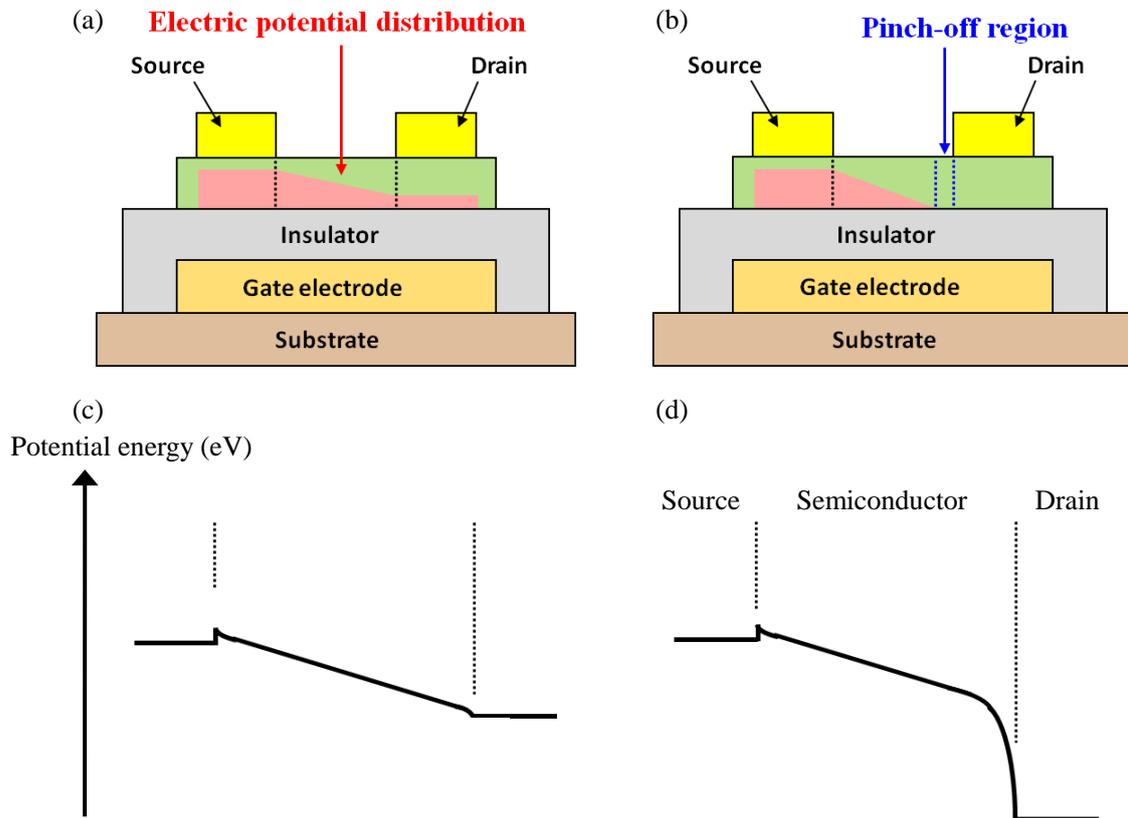


Figure 2-4: Schematic of the electric potential distribution in the semiconductor layer when organic TFTs whose structure is the bottom gate and top contact structure are operated (a): in the linear region and (b): in the saturation region, and the potential energy diagrams from source to drain electrodes when the TFTs are operated (c): in the linear region and (d): in the saturation region respectively.

2.4 有機半導体

2.4.1 キャリア密度と伝導型

有機半導体は π 結合をもつ化合物を基本骨格にもつため、分子内で非局在化している π 電子を介したキャリア輸送が可能となる。無機半導体のように不純物ドーピングを行わないため、有機半導体そのものは真性半導体であるが、有機 TFT ではゲート電極に印加した電圧の電界効果によって誘起される電荷が半導体層へのキャリアドーピングとなるので、有機半導体中のキャリア密度はゲート電圧によって制御することができる。従って、有機半導体のキャリア密度は、厳密な式ではないが一般的に以下の式(7)で表わすことができる[30]。

$$n = \frac{1}{e} C_{\text{diel}} (V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}}) \quad (7)$$

n : carrier density (cm^{-2}), e : elementary charge (C),

C_{diel} : capacitance of the gate dielectric per unit (F/cm^2), V_{TH} : threshold voltage (V)

このようにして絶縁膜界面に誘起された電荷によって、有機半導体中にチャンネルが形成される。有機半導体中を流れる伝導キャリアはこのチャンネルを介して、ソース電極から注入されてドレイン電極へと流れることができる。しかし、一般的に半導体と金属の間にはショットキー障壁が存在するように、有機半導体でも金属との接合において大きなエネルギー障壁が生じるため、この障壁の大きさが有機 TFT の伝導キャリアの注入障壁に大きく影響することになる。有機半導体では、伝導帯下端に相当する準位は最低非占有軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)、価電子帯上端に相当する準位は最高占有軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)であるから、これらの準位とソース・ドレイン電極に用いる金属の仕事関数とのエネルギー的な位置関係によって、有機半導体に注入されやすいキャリアが決まる。このため、有機半導体における伝導型は、ホールに対する注入障壁の方が低いものは p 型、電子に対する注入障壁の方が低いものは n 型と定義されており、どちらのキャリアに対しても同程度に低い注入障壁をもつ材料は両極性(ambipolar)型と呼ばれている。

また、有機半導体と金属との接合界面では、Mott-Schottky モデルで説明される一般的なショットキー障壁のようなエネルギー障壁ではなく、Figure 2-5 [68]に示したように、界面電気二重層が形成されることによって起こる真空準位のシフトが注入障壁となっていることが報告されている[69], [70]。このシフト量は有機半導体材料と金属の組み合わせによって決まるため、有機 TFT では単純に HOMO 準位や LUMO 準位の値と金属の仕事関数値から注入障壁を算出することはできないが、それらの位置関係から伝導型を予測することは多くの場合で可能である。

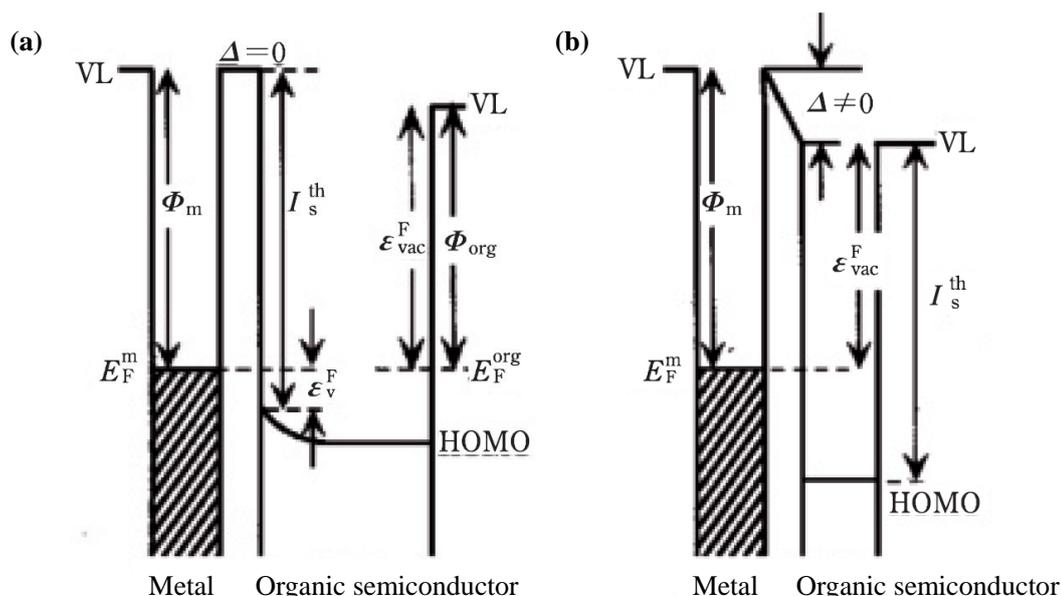


Figure 2-5: Two models for the interface between a thin organic layer and a metal layer [68].

(a): Mott-Schottky model and (b): energy diagram measured by ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS), Φ : work function, E_F : Fermi level, $\varepsilon_{\text{vac}}^F$: vacuum level with reference to the Fermi level of a metal layer, ε_v^F : injection barrier for the hole, Δ : vacuum level shift at the interface, I_s^{th} : ionization threshold.

2.4.2 高移動度有機半導体結晶の分子設計

有機半導体は構造の自由度が高く、様々な有機半導体の設計を可能にする。しかし、有機半導体の性能指標として挙げられるものは、ホール移動度、安定性、結晶構造、注入障壁、溶解性など非常に多いため、これらを同時に向上させるためには複雑な分子設計が求められる。そこで、まずはどのような有機半導体が高移動度を示すかを考えるとする。

有機半導体の分子内では、分子内を自由に動くことのできる π 電子を介することでキャリア輸送が行われるが、 σ 結合をもたない分子間では π 電子雲同士の波動関数の重なりが小さいために、大きなエネルギー障壁が生じる。このエネルギー障壁を超えて、分子間でキャリア輸送が行われる過程は、一般に熱励起を利用したホッピング伝導によるものだと考えられており、そのホッピング確率は式(8)に示したような Marcus 理論[71]-[74]によって説明されている。

$$k = \frac{t^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (8)$$

k : hopping rate, t : transfer integral, λ : reorganization energy

この式(8)から、有機半導体分子間のキャリア輸送には、各分子間の移動積分(t)と再配向エネルギー(λ)が大きく影響していることがわかる。

移動積分は、各分子から分子間に広がる電子雲同士の波動関数の重なり積分であるから、分子同士の相互作用の強さとも相関があり、それらは分子間の距離や傾きなどの幾何的な配置や、分子を構成する元素によって大きく変化する[72], [75]. 具体例として, Figure 2-6 (a), (b) に示したようなヘリングボーン構造を構成する p 型有機半導体の **dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b] thiophene(DNTT)**[76]を挙げると、各分子間の移動積分は Table 2-2 に示したように、分子同士の距離やオーバーラップする面積の大きさに従って変化している[73]. また、テトラシアフルバレン系の有機半導体では、このようなヘリングボーン構造で結晶が構成される材料の方が π スタック構造で構成されるものよりも最大の移動積分が大きく、実際に作製された単結晶 TFT で比較すると、移動積分が 0.019 eV の材料と 0.034 eV の材料とでは電界効果移動度が 450 倍程度異なることが報告されている[74]. 一方で, Figure 2-6 (c) に示した π スタック構造は 1 次元方向に強い相互作用を持つため、その方向に電流を流すことができるような単結晶 TFT をうまく得ることができれば、ヘリングボーン構造を構成する材料を用いた場合よりも高い電界効果移動度が得られることも報告されている[77].

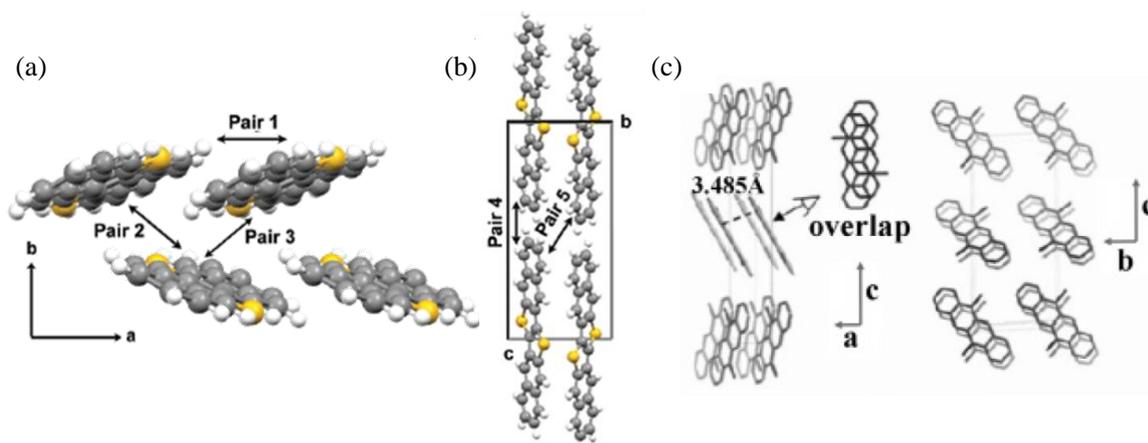


Figure 2-6: Crystal structure of DNTT, which is called herringbone-type structure, (a) in the ab plane and (b) in the bc plane ($a = 6.187$, $b = 7.662$, $c = 16.21$ Å; $\beta = 92.49$) [73]. (c): Crystal structure of 5,11-dichlorotetracene (DCT), which is called π stacked structure [77].

Table 2-2: DFT estimates of the transfer integral for molecular pairs in the DNTT crystal [73]
(see Figure 2-5 (a) & (b) for the labeling)

	hole (meV)	electron (meV)
t_a , pair 1	81	-27
t_{d_1} , pair 2	28	37
t_{d_2} , pair 3	-94	-45
t_{c_1} , pair 4	13	0
t_{c_2} , pair 5	0	8

また、再配向エネルギーとは、中性状態にあったものと、荷電状態にあったもの間で電荷が移動した際に起こる幾何学的な緩和に伴うエネルギーである。オリゴアセン系の材料では Table 2-3 にまとめたように、その共役長が長くなるにつれて再配向エネルギーが減少するため、移動度が向上することが報告されている[78].

Table 2-3: Relation between the reorganization energy and drift mobility of oligoacenes [78].

		naphthalene	anthracene	tetracene	pentacene
reorganization energy (eV)	calculation	0.1893	0.1441	0.1135	0.0993
	experiment	-	0.1394	0.1176	0.0992
drift mobility (cm ² /Vs)	calculation	1.32	1.84	4.24	5.37
	experiment	0.4-1	0.57-2.07	0.14, 0.4	3, 5-7

以上のように、Marcus 理論は多くの有機半導体結晶で、高移動化の指標として議論される。Marcus 理論では、有機半導体のドリフト移動度は式(8)とアインシュタインの関係式を用いて以下の式で表わされる[71]-[74].

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D$$

$$D = \frac{1}{2n} \sum_i r_i^2 k_i P_i \quad (9)$$

$$P_i = k_i / \sum_i k_i$$

D : diffusion coefficient, n : dimensionality, r_i : distance to neighbor i ,

k_i : hopping rate to the i th molecular neighbor,

P_i : relative probability for charge transfer to a particular i th neighbor

2.4.3 有機半導体の結晶性と分子設計

ここまでは有機半導体の単結晶における議論であったが、実際に TFT の有機半導体層として成膜される際は、多くの場合、多結晶状態のものが得られる。多結晶状態の有機半導体中には、その微結晶粒(グレイン)同士の間には大きなエネルギー障壁が存在するようになるので、TFT の電界効果移動度を向上させるには、その結晶性や粒界を制御することが求められる。

このような多結晶有機半導体 TFT の電界効果移動度とグレインサイズの関係は[79]で議論されており、半導体層の抵抗が単純に微結晶内とその粒界におけるそれぞれの抵抗の和で考えることができるとすれば、電界効果移動度は以下の式で表わすことができるとされている。

$$\frac{1}{\mu_{FE}} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_b} \quad (10)$$

μ_{FE} : field effect mobility of the organic TFTs,

μ_g : drift mobility in the grains, μ_b : mobility between grains

式(10)から、微結晶粒内のドリフト移動度がグレイン間での移動度よりも十分大きい場合 ($\mu_g \gg \mu_b$)には、有機 TFT の電界効果移動度は結晶粒界を超える際の移動度によって支配されることになる。その際の移動度はグレインサイズが大きくなるにつれて高くなり、実際に α -セキシチオフェンを半導体層に用いた有機 TFT のグレインサイズと移動度の測定結果から予測された式は、以下のようになることが報告されている[79].

$$\mu_b = \frac{e\langle v \rangle l}{8k_B T} \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (11)$$

(v): electron mean velocity, l : grain size, E_b : energy barrier between grain boundaries

しかし、式(11)の予測に用いられた α -セキシチオフェンのグレインサイズは 350 nm 以下と小さいものであった。その後、より大きなグレインサイズをもつペンタセンを用いた有機 TFT を用いて、シミュレーションと実験結果から、以下の式がより大きなグレインサイズを持つ有機 TFT でもあてはまるものとして報告されている[80]. (この式(12)で、 μ_0 は式(9)に近いものであると考えることができる.)

$$\mu_{FE} = \frac{1}{1 + n\beta \exp(E_b/k_B T)} \mu_0 \cdot \exp\left(\sqrt{E/E_0}\right) \quad (12)$$

n : the number of grain boundaries along the channel,

β : the ratio (l/L) between an effective grain boundary size (l) and the channel length (L)

μ_0 : intra-grain mobility, E : electric field, E_0 : a critical field [81]

このように、多結晶有機半導体を用いた TFT では、その微結晶のサイズ、粒界の数や距離などが電界効果移動度に大きな影響を与えることが知られている。これらは同時に有機 TFT の移動度に寄与するため、単純に有機半導体のグレインサイズだけで移動度を議論することは難しい。

最近では、半導体層が多結晶状態の有機 TFT における微結晶粒界を、電子スピン共鳴法 (ESR)により実際に観測する技術が報告されている[82]. そこでは PB16TTT と DNNT の2種類の有機半導体材料を用いて、各有機 TFT の活性化エネルギーを ESR スペクトルの温度依存性から求めている。Figure 2-7 に示したように、PB16TTT と DNNT の微結晶内部におけるキャリアの活性化エネルギーがそれぞれ 21 meV, 5 meV であるのに対し、微結晶粒界ではそれぞれ 86 meV, 45 meV となることから、有機 TFT の電界効果移動度は微結晶粒界でのポテンシャル障壁によって律速されていることが明らかにされている。このような方法によって得られた情報を、有機半導体材料の設計や有機 TFT の微結晶粒界を制御するプロセス開発などに生かしていくことができれば、多結晶有機 TFT の性能をさらに向上させることができると考えられる。

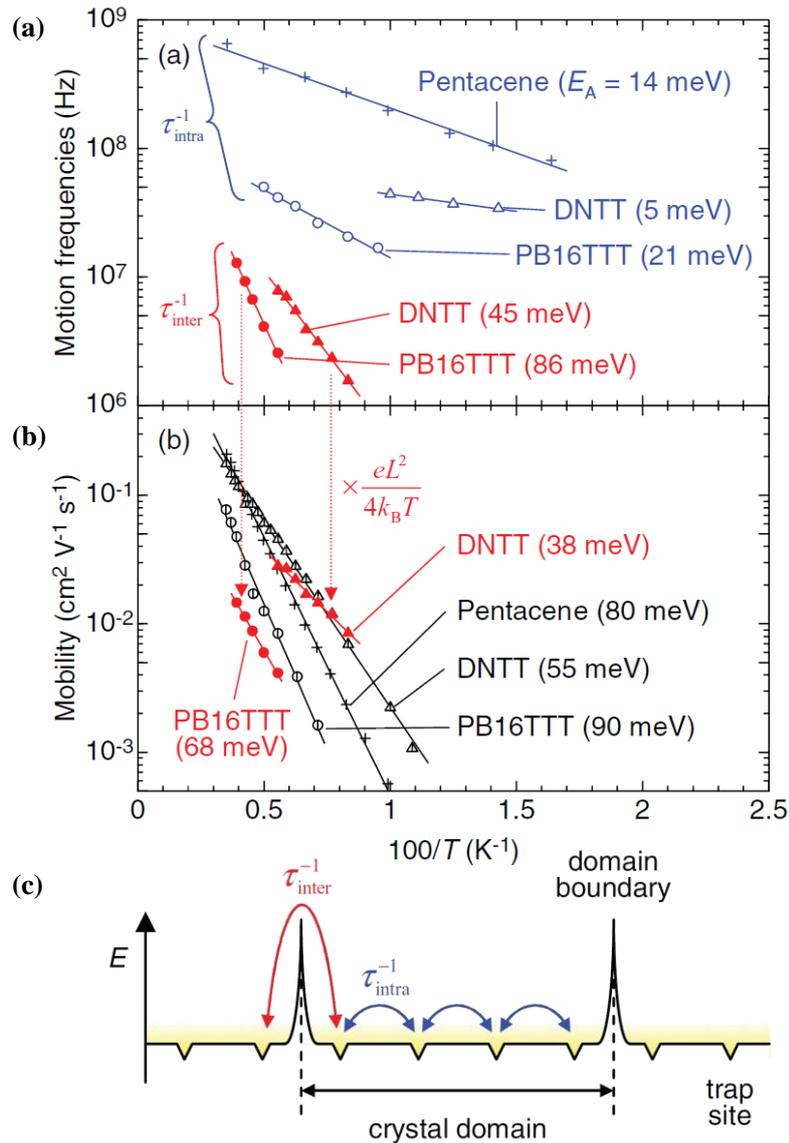


Figure 2-7 (a): Arrhenius plot of intra- and inter-domain motion frequencies, and the each activation energy was extracted from the slopes, (b): Arrhenius plot of the field-effect mobility of organic TFTs, and red colored data show the mobility calculated from inter-domain motion frequencies, (c): diffusion model in polycrystalline organic semiconductor films [82].

また、結晶性では式(11)、(12)で議論したグレインサイズだけでなく、微結晶同士の配向も重要であり、これらの配向を最も導電性が高くなる向きに揃えるように結晶成長させることで、同じ材料であっても、有機 TFT の電界効果移動度を大きく向上させることができる[75]. 微結晶の配向を揃えるためには、成膜プロセスだけでなく、分子構造も重要になる. その例として、[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT)系の有機半導体材料である C_8 -BTBT [83]は、トランス関係にある位置に 2 つのアルキル鎖が付加されている. これらのアルキル鎖は π 結合をもたないのでキャリア輸送の役割は主鎖に比べ小さいが、分子長が特定の方向に長くなるため、分子同士が揃ったときの分子間力がより強くなる. このため、分子同士の相互作用によって特定の方向に微結晶が揃いやすくなり、分子間距離も短くなる[84]. 液体のように分子

が自由に動くことができる状態ではこの影響力が特に促進される. 実際に C_8 -BTBT の溶液を用いて傾けた基板上で結晶成長させることで, TFT の電界効果移動度をそれまで報告されていた値の 2 倍程度向上させた例が報告されている[85]. また, 最近では, このような有機半導体の結晶薄膜における微結晶の配向を原子レベルで直接観察する方法が報告されており, ここでは Figure 2-8 に示したように, 走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)を用いて, 塩素化銅フタロシアニン結晶薄膜の微結晶配向や, 結晶粒界において大きなエネルギー障壁となり得る欠陥構造の観測に成功している[86].

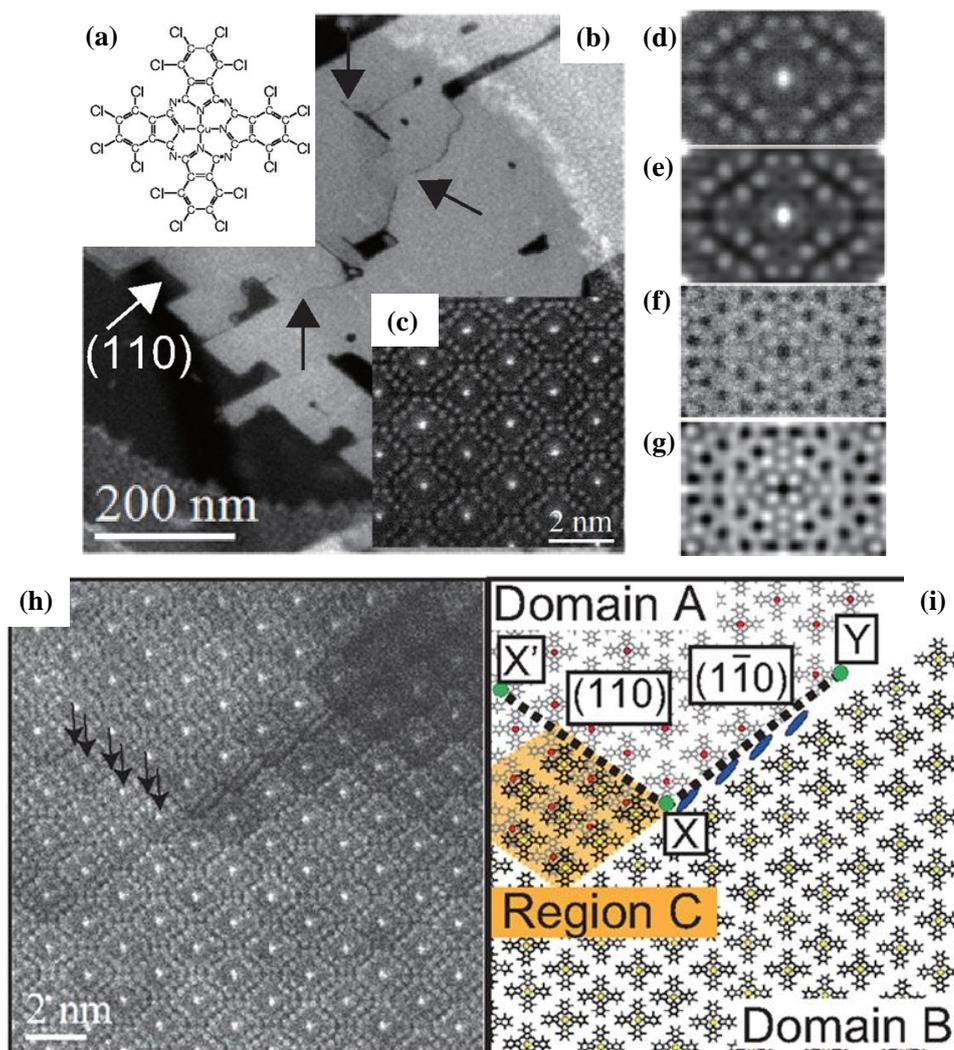


Figure 2-8 (a): Molecular structure of $Cl_{16}CuPc$, (b): low-magnification image of the crystal projected along the c -axis, (c): high-resolution low-angle annular dark-field (LAADF)-STEM raw image from a single crystal region, (d), (f): translationally averaged experimental and (e), (g): noise-filtered LAADF-STEM and annular bright-field (ABF)-STEM images of one molecular column, respectively. (h): LAADF-STEM image of complex defect region. The stacking fault was observed along the (110) plane and molecules with irregular orientation were identified in the grain boundary along the $(1\bar{1}0)$ plane, (i): Schematic diagram of molecular columns corresponding to (h). The molecules along the XY grain boundary are shown as blue ellipses [86].

有機半導体分子の側鎖は分子間力や配向だけでなく、その分子の有機溶剤に対する溶解性にも影響する。例えば p 型有機半導体材料の DNTT はそのままではほとんど溶解性をもたないが、側鎖にアルキル基が付加した材料は様々な有機溶剤に対して良好な溶解性を示す[29]。アルキル鎖は電子供与性の官能基であり、分子内の極性を変化させるため、材料の溶解性は著しく増大し、印刷などの溶液プロセスによる成膜が容易になる。このように、官能基を工夫することで、高移動度で溶解性が高い、結晶が配向しやすいといった、より機能的な有機半導体材料を実現することができる。その一方で、アルキル基などの電子供与性の官能基は材料の HOMO 準位を上昇させてしまう効果があることなども知られている[87]。

ここまでにとまとめたこと以外にも、高い移動度を実現できる有機半導体材料の設計指針が明らかになってきており、さらに、それらを合成する技術が進歩してきたことによって、現在では有機半導体の代表的材料であったペンタセンを超える移動度を示す有機半導体材料が多数登場するようになった。Figure 2-9 にはそれらの例として、近年比較的高い電界効果移動度が報告されている低分子系の p 型有機半導体材料を示した。

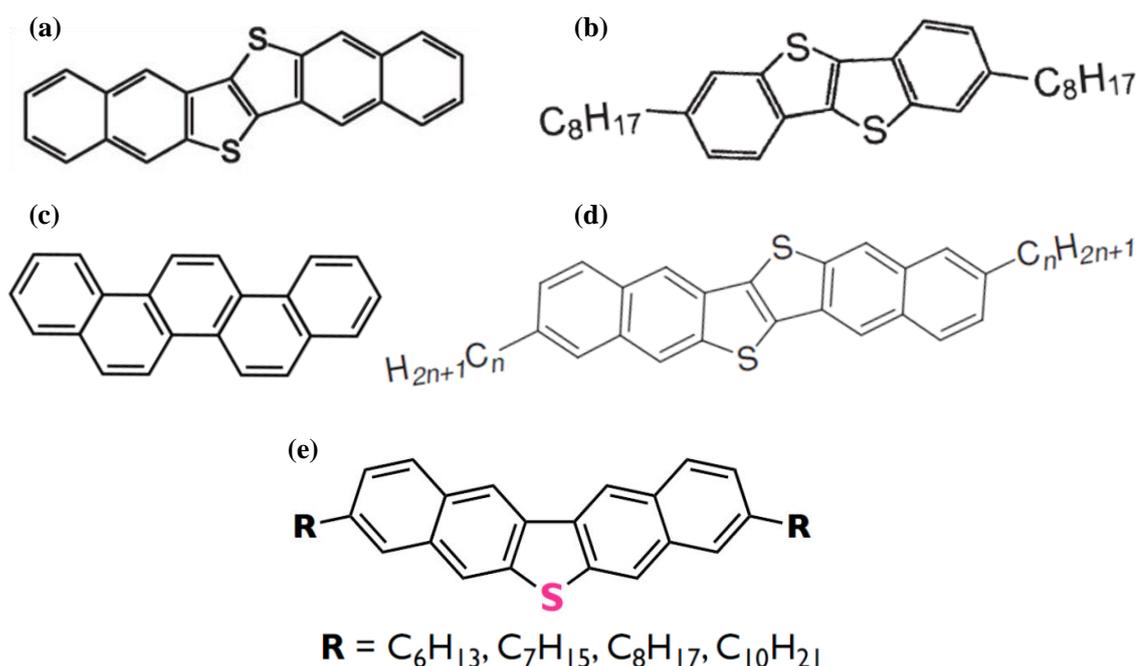


Figure 2-9 (a): The structure of DNTT, with a mobility of $2.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [76], (b): the structure of C_8 -BTBT, with a mobility of $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [83], (c): the structure of Picene, with a mobility of $3.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [88], (d): the structure of C_n -DNTT [89], with a mobility of $7\text{-}9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ using C_{10} -DNTT [29], (e): the structure of C_n -DNT-VW, with a mobility of $6.5\text{-}8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [90].

2.4.4 有機半導体の安定性

有機半導体の分子設計において、移動度と同様に重要になるのが有機半導体の安定性であり、そこでまず議論されるのが大気安定性である。

有機半導体は一般にイオン化ポテンシャルが低いため、酸化反応などの大気分子との化学反応が起こりやすい。先程例にも挙げたオリゴアセン系の有機半導体を例にとると、この材料系では、Figure 2-10 に示したように、その共役長が長くなるにつれてバンドギャップが小さくなり、結合性軌道である HOMO 準位が上昇する[91]。それに従って、イオン化ポテンシャルも下がるため、材料自体が不安定化していく。実際に、ペンタセンは大気不安定な材料であることが知られており、大気分子と化学結合を起こして Figure 2-11 に示したようなペンタセンキノンへと変化する[92]。このため、ペンタセンを半導体層に用いた有機 TFT は大気中で著しく特性が劣化する。さらに、ペンタセンより 1 つベンゼン環の多いヘキサセンに至っては、非常に不安定で合成自体も困難になる[93]。

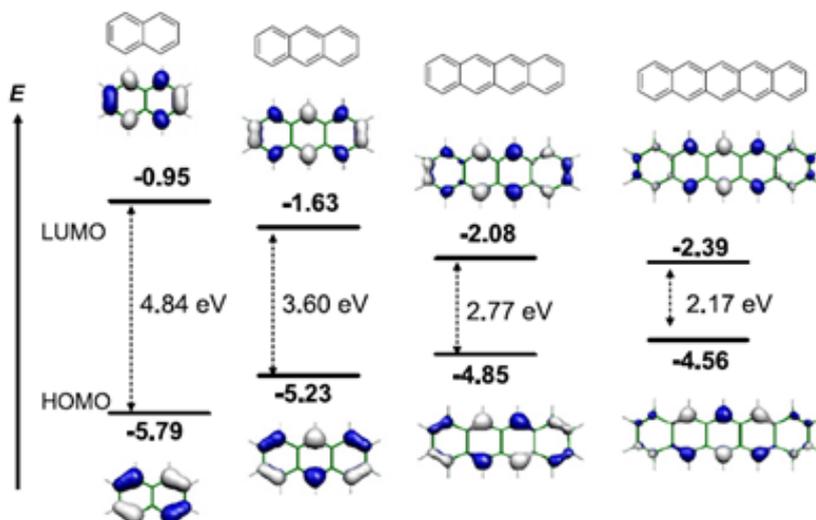


Figure 2-10: Calculated frontier orbitals of oligoacenes [91].

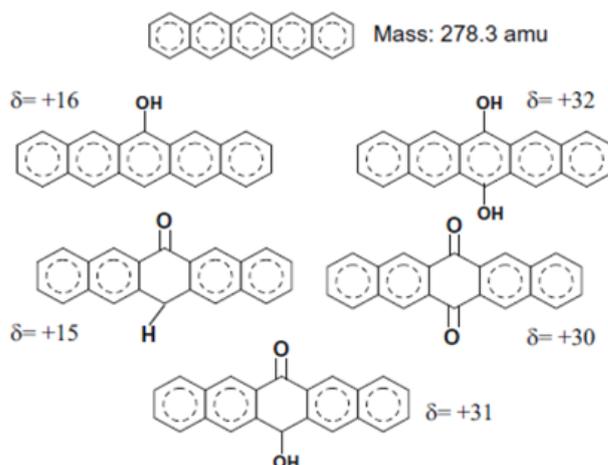


Figure 2-11: Chemical reaction of pentacene structure in the air [92].

このように、オリゴアセン系の有機半導体材料では、共役長が長くなるに従って、得られる移動度が高くなることは対照的に HOMO 準位が上昇することで大気不安定化してしまう。従って、大気安定性を改善するには、p 型の有機半導体材料の場合、イオン化ポテンシャルを上げる、即ち HOMO 準位を深くするということが必要になる。その際の基準値としては、酸素と水蒸気がある環境下で、以下の式(13)に示した酸化還元反応式が起こることを仮定した際に、HOMO 準位が-5.2 eV よりも低ければ大気安定な材料となり、この推定値が、実際に作製された 8 種類の p 型有機 TFT における HOMO 準位と大気安定性の関係によく一致していることが報告されている[94]。



式(13)では、酸素と水蒸気が同時にある程度存在している環境を仮定しているが、どちらか片方のみしか存在しないような状況では、HOMO 準位が-5.1 eV の材料でも電気特性に劣化が見られず[95]、また、酸素が存在する環境下で湿度を制御すると、湿度が低い程より劣化が遅くなり[96]、水分が全く存在しない環境になると、ペンタセンを用いた有機 TFT の移動度は酸素の存在に関わらず変化しない[97]ことなどが報告されていることから、妥当な仮定であると考えられる。従って、大気安定な p 型有機半導体材料を得るには、電子吸引性の側鎖や置換基などの導入によって-5.2 eV よりも HOMO 準位を深くする、ということが必要となる。このような指針が明らかになったことなどによって、近年では多くの p 型有機半導体が大気安定な材料として開発されており、Figure 2-9 に示した材料も全て大気安定であるとされている。

一方で、ソース・ドレイン電極には p 型有機半導体を用いる場合、~5.1 eV の仕事関数をもつ金が一般的に用いられるので、HOMO 準位が深くなりすぎるとソース電極との注入障壁が大きくなり、伝導キャリアの注入が難しくなる。従って、単純に HOMO 準位を深くするだけでは良好な安定性と高い伝導特性を同時に示す有機半導体を実現することは難しい。また、大気安定とは比較的大気安定であるという意味であり、どのような有機半導体材料を用いたとしても大気分子との反応は少なからず起こるため、大気分子による有機 TFT の電気特性の変化は避けられない課題であると考えられる。

さらに、有機半導体では無機半導体材料に比べて結合力が弱いために耐熱性が低く、加熱による半導体結晶の相転移や凝集、昇華などが容易に起こる。熱の影響がキャリアの熱励起や結晶中の格子振動による散乱だけであれば、デバイス特性の変化は可逆的であると考えられるが、このような材料自体に変化が起こるとその変化は不可逆なものになるため、材料そのものの耐熱性もある程度要求されることになる。これは有機半導体結晶を構成する結合力が弱いために低温プロセスで成膜できる、という利点と表裏一体となっており、難しい課題の 1 つであると言える。

このような材料学的な観点とは別に、デバイス構造からこのような安定性の課題を解決する方法についても報告がある。具体例として、ゲート絶縁膜に用いる材料を変更するだけで、同じ有機半導体材料を用いた TFT であってもその耐熱性を向上させることができ、実際に作製された有機 TFT に用いる絶縁膜材料の種類によって、成膜された有機半導体薄膜の結晶相転移温度が変化することが報告されている[98]。また、Figure 2-12 に示したような、酸素や水蒸気に対して良好なバリア特性をもつ封止膜を用いてデバイス全体を覆うことで、ペンタセンや、さらに大気不安定な n 型有機半導体材料を用いた有機 TFT の大気安定性を大きく改善することができることも報告されている[99]。さらに、これと同様の封止膜が有機 TFT の大気安定性だけでなく、耐熱性を向上させることも報告されている[100]。加えて、この様な封止膜を利用して、TFT のチャンネルがデバイス全体の膜厚方向に対して中心位置に来るように封止膜の厚さを調整すれば、折り曲げによって有機 TFT 素子に加わる負荷(歪み量)が緩和されるため、有機 TFT の機械的安定性を向上させることも報告されている[101]。このように、有機 TFT が本質的に抱える様々な安定性の課題を解決し、長期信頼性のあるデバイスを有機 TFT で実現するには、材料設計の観点からだけでなく、デバイス構造や回路などを工夫することで改善するといった観点が求められている。

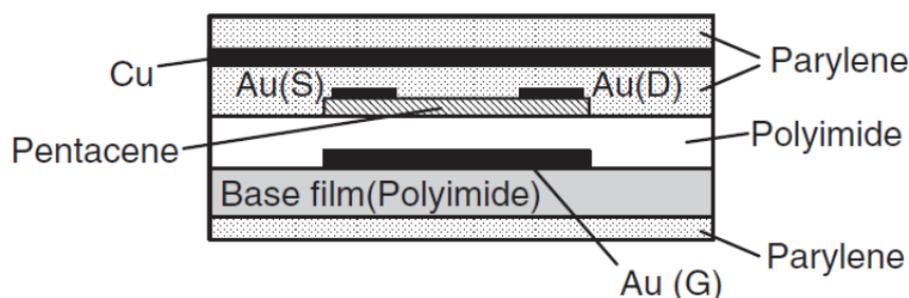
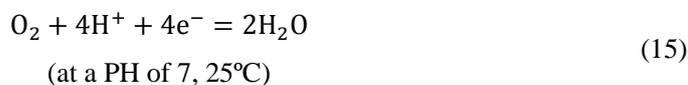


Figure 2-12: Cross-sectional illustration of organic transistors and passivation layers [99]

2.4.5 n 型有機半導体

有機半導体材料では p 型材料に比べ、n 型材料の開発が遅れている。その理由は n 型材料では高移動度と安定性を同時に実現することが困難であるからである。有機半導体を用いた TFT を n 型動作させる場合、伝導キャリアとなる電子は LUMO 準位を介して有機半導体中のチャンネルを流れるため、TFT としての安定性は HOMO 準位を下げることによる材料自体の安定性よりも、キャリアである電子が反応を起こさないようにするために LUMO 準位を下げるの方が重要となる。また、比較的浅い準位にある LUMO 準位は、たいていソース電極に用いられる金属の仕事関数との差が大きくなり、電極からのキャリアの注入障壁が p 型材料に比べて大きくなるため、こういった観点からも LUMO 準位を下げる必要があるということになる。しかし、反結合性軌道である LUMO 準位を引き下げることは容易ではないため、n 型有機半導体では大気安定性や高移動度化を実現することが p 型材料に比べて難しい。

有機半導体を n 型動作させる際の大気安定性を考えるとき、キャリアである電子が大気分子と反応を起こし、トラップされる過程は以下の酸化還元反応式によって議論される[102].



これらの酸化還元反応式より、半導体材料の酸化還元電位が標準カロメル電極(SCE)に対して-0.658 V 以上正に高ければ、式(14)に示した大気中の水分との反応を起こさなくなるが、式(15)に示したような酸素との反応を起こさないようにするためには、材料の酸化還元電位を SCE に対して+0.571 V 以上高くなるようにしなければならない[102]. このような条件を満たす材料はあまりないが、現在得られている大気安定な材料では、酸化還元反応に伴う過電圧が不足する酸化還元電位を補っていると考えられている. 実際に、ナフタレンジイミド(NDI)系の材料とペリレンジイミド(PDI)系の材料で、置換基を変更することで酸化還元電位を-0.46 V から+0.08 V まで変更した材料を用いて大気安定性を比較した結果では、SCE に対して-0.1 V 以上酸化還元電位が高ければ TFT の閾値電圧が大気に対して安定であるという結果が報告されており、同時に式(15)の酸化還元反応式に対応する過電圧が 0.6 V 程度は必要であることも報告されている[103]. この SCE に対する酸化還元電位は、以下の式(16)を用いて LUMO 準位に換算することができる[104]ので、SCE に対して-0.1 V の酸化還元電位は-4.34 eV の LUMO 準位に相当することになる.

$$\text{LUMO} = -4.44 - E_{\text{red1}} \quad (16)$$

式(15)の反応に必要な過電圧は材料やその結晶性にも依存するが、その後このような過電圧は 0.9 から 1.0 V 程度は必要であることが報告されており[105], この値と式(16)を用いて大気中で安定に n 型動作する半導体材料に求められる条件を求めると、LUMO 準位が-4.01 eV から-4.11 eV より深ければよいということになる.

一方で、このような議論だけではペリレンビスイミド(PBI)系の n 型半導体材料の安定性を説明することができず、実際に、この材料系のいくつかは-4.1 eV よりも浅い LUMO 準位をもつにも関わらず、大気安定な材料であることが報告されている[106]. この理由としては、基本骨格の構造が酸素の侵入に対して障壁となることなどが考えられているが、詳細については未だ不明瞭な点が多い. しかし、いずれにしても LUMO 準位が-4.1 eV よりも深ければ、少なくとも大気中でも安定に n 型動作するという点はおおよそあてはまると言える[103]-[111].

LUMO 準位を下げるには電子吸引性の置換基を導入することが有効な手段として知られており、たいいていの n 型有機半導体材料はこのような置換基が多く導入されているため、p 型材料よりも複雑な構造となる. Figure 2-13 には現在報告されている、大気中でも安定に動作し、比較的高移動度が得られている n 型有機半導体材料の例を示した.

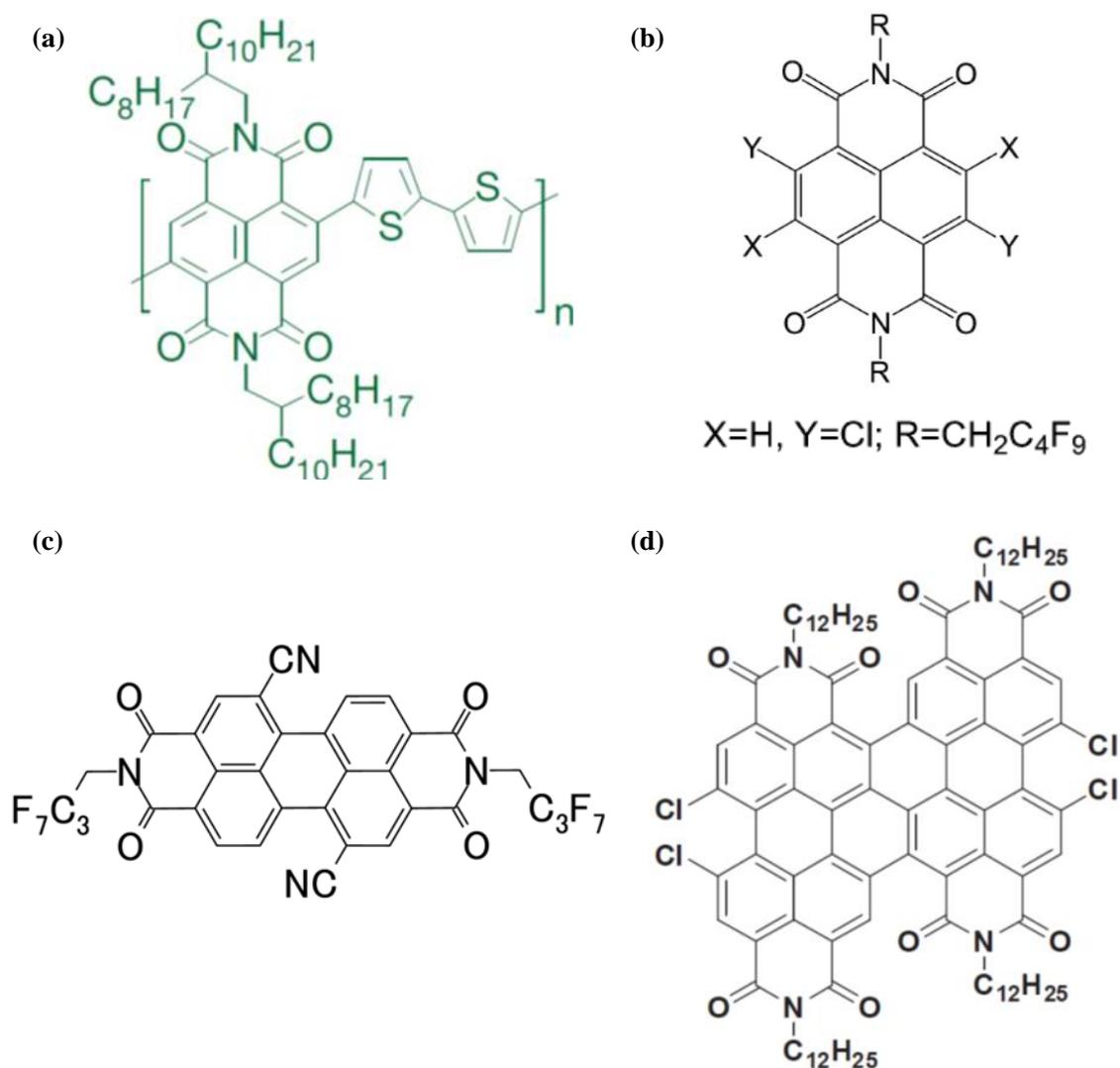


Figure 2-13 (a): The structure of poly-NDI2OD-T2 whose LUMO level of ~ -4.0 eV, and the maximum electron mobility of $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ under ambient conditions is reported [107]. (b): the structure of dichlorinated NDI whose LUMO level of ~ -4.0 eV, and the maximum electron mobility of $1.43 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in air is reported [108]. (c): the structure of PDI-FCN2 whose LUMO level of ~ -4.48 eV [109], and the maximum electron mobility of $\sim 3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in air is reported [110]. (d): the structure of C12-4ClDiPBI whose LUMO level of ~ -4.22 eV, and the maximum electron mobility of $4.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in air is reported [111].

2.5 表面処理

有機 TFT の電界効果移動度は、有機半導体材料だけではなくデバイス構造や他に用いる材料にも大きく依存する。特に、絶縁膜と半導体層の界面には有機 TFT の性能を左右するチャネルが存在するため、絶縁膜材料やその表面は非常に重要である。トラップ準位が絶縁膜表面に多く存在すると TFT の電界効果移動度は下がり、大きなヒステリシスが生じることになる。また、ボトムゲート構造を用いれば有機半導体は絶縁膜上で結晶成長するため、絶縁膜表面のラフネスは伝導キャリアの経路だけでなく、成膜される有機半導体の結晶性にも影響する。さらに、有機半導体の結晶成長は絶縁膜の表面エネルギーの影響を受け、表面エネルギーが低い程結晶性が高くなることも報告されている[62]。このように、TFT のゲート絶縁膜には絶縁性能やキャパシタンス(比誘電率)以外にも、表面のトラップ準位やラフネス、表面エネルギーなど、求められるパラメータが非常に多い。このような課題に対して良好な TFT 特性を得るには、絶縁膜形成後にその表面を非常に薄膜の材料によって改質する処理を行い、各層が担う役割を分担させることが有力な方法として知られている。

表面処理の方法には UV 光の照射やオゾンガス、プラズマによるエッチング処理や、自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)、その他の薄膜の絶縁膜形成による被覆処理などがある。中でも SAM による表面処理は数 nm 程度の単分子膜層による処理であるため、ゲート絶縁膜のキャパシタンスの低下が小さく、また、絶縁性能を向上させながら表面エネルギーを下げるため、有機 TFT の性能向上のために最もよく用いられる表面処理法である。

Figure 2-14 には代表的な SAM であるオクタデシルトリクロロシラン(OTS)-SAM が基板表面との化学反応により成膜される様子を示した[112]。OTS-SAM の結合基であるクロロシランは容易に加水分解され、その後、分子同士や基板表面の OH 基と、脱水縮合や脱プロトン反応を起こしながら共有結合を形成し、分子間力によって SAM となる。一般的な SAM はこのように基板表面、及び分子同士との化学反応・結合によって基板表面に吸着して成膜される。

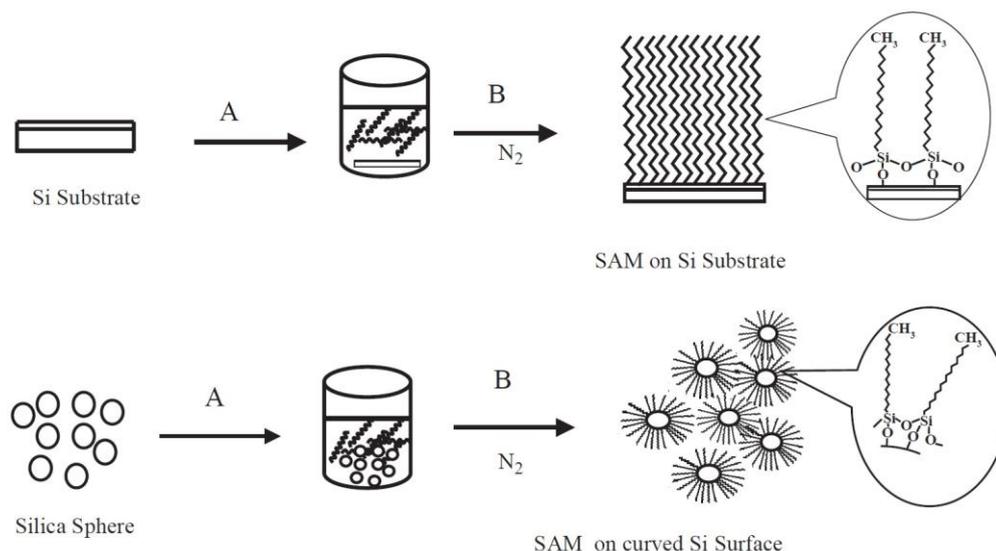


Figure 2-14: Schematic representation of the process involved in n-octadecyltrichlorosilane (OTS) SAM formation on Si/SiO₂ substrate and on silica particles. A: SAM formation, B: dipping/refluxing in OTS solution under N₂ atmosphere [112].

SAMの形成過程では、最初のわずか数秒から数分の間で基板表面が単分子膜で覆われることとなるが、その段階では鎖内に Figure 2-15 (a)に示した様なゴーシュ型欠陥[113]が多く含まれているため配向性が低く、それらの配向が分子間力に基づく自己組織化能力によって一様に揃うには、おおよそ12時間から2日程度の時間が必要とされている[114]。また、SAMの分子同士の結合や基板表面との結合状態によっては、Figure 2-15 (b)のように分子が傾くことも報告されており、ホスホン酸系のSAMでは、2つの酸素原子が結合に使用されると分子鎖が直立するように単分子膜が形成されるが、全ての酸素原子が結合に使用されると35°程度分子鎖が傾いた状態の単分子膜が形成される[115]。

SAMは基板表面を高密度にパッキングするため、長鎖アルキル基などが分子構造に含まれるものは単分子膜自体が絶縁膜として機能する。実際に、シリコンの上にOTS-SAMを成膜し、その上にさらにアルミを真空蒸着したMISキャパシタは、OTS-SAMがないショットキーダイオードに比べて電流値が4-5桁程度低下し、絶縁破壊を起こす電界強度は平均で9.5 MV/cmに相当することが報告されている[116]。そのため、Figure 2-16に示したようにSAMによってゲート絶縁膜の絶縁性能も向上させることができ、その性能はSAMの結合基にも依存することが報告されている[117]。

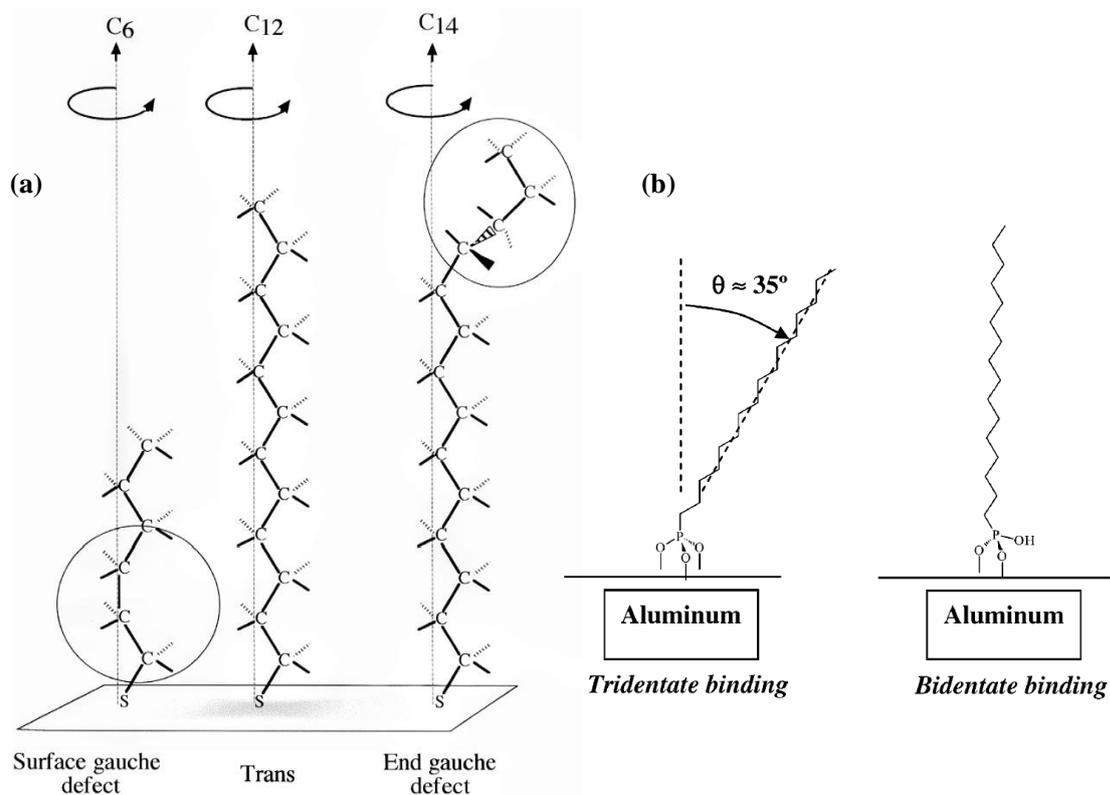


Figure 2-15 (a): Schematic representation of the conformation and defect of thiol derivatives with the alkyl chain length [113]. (b): Schematic illustration of dependence of alkyl group tilt angle on phosphonate binding mode [115].

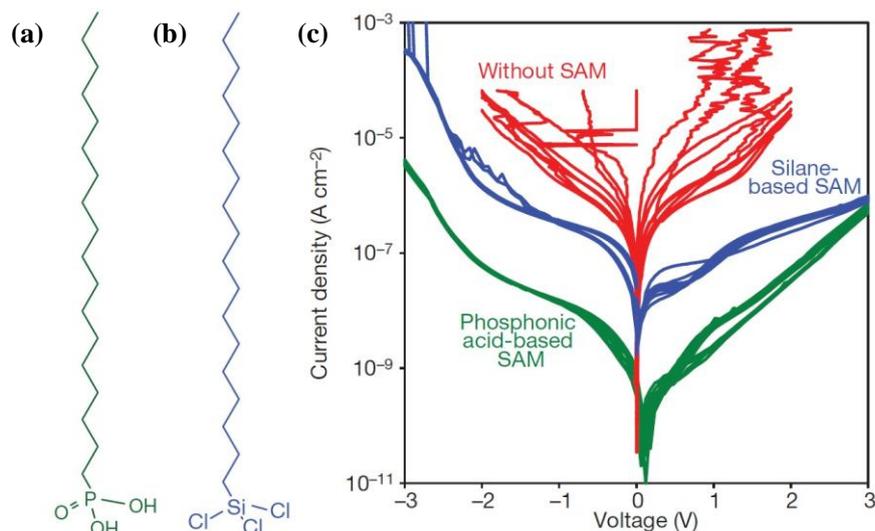


Figure 2-16 (a): Chemical structure of n-octadecylphosphonic acid SAM, (b): Chemical structure of n-octadecyltrichlorosilane SAM, (c): leakage current density as a function of applied voltage (without SAM means 1.8-3.8-nm-thick AlO_x) [117].

一般的に長鎖アルキル基やアルキルシリル基などは表面エネルギーを下げる官能基として知られており、それらが分子構造に含まれる SAM も表面エネルギーを下げる効果がある。アルキル鎖をもつホスホン酸系の SAM では、炭素数が 8 から 18 程度で水の接触角は 110° から 120° となっており、アルキル鎖が長くなるにつれて水の接触角が少しずつ大きくなる[118], [119]. また、アルキル鎖が長くなる程形成される単分子膜の密度も高くなり、傾けた基板上での接触角において、前方と後方のヒステリシスが小さくなる[119].

このような表面エネルギーの低い SAM 上で成膜されたペンタセンを用いた有機 TFT では、SAM が無いものに比べて電界効果移動度が向上する[120]-[123]. OTS-SAM による表面処理では、SAM で処理を行わなかった SiO₂ 上のものと比べると、電界効果移動度が 0.06 cm²/Vs から 1.6 cm²/Vs にまで上昇し、X 線回折による構造解析によって、この移動度の向上はペンタセン結晶の配向が揃ったことによるものであることが報告されている[120]. さらに、酸素プラズマ処理と 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS)-SAM, OTS-SAM を使い、それぞれ表面処理を行ったペンタセン有機 TFT の電界効果移動度は、表面エネルギーが低くなる処理を行ったもの程向上することが報告されている[121]. 従って、長鎖アルキル基をもつ SAM を用いたとき、先述したようにアルキル鎖が長くなる程表面エネルギーが下がるので、アルキル鎖が長いもの程高移動度になると単純には考えられる。しかし、実際にホスホン酸系の SAM を用いたペンタセン有機 TFT について、アルキル鎖長が 14 の SAM までは電界効果移動度が向上するが、16 より長いものからは移動度が減少しており、これらは SAM 表面のラフネスの大きさに起因しているということが報告されている[122]. 従って、SAM による表面処理では、表面エネルギーだけでなく表面のラフネスも同時に考慮しなければならないことがわかる。また、HMDS-SAM による表面処理を行ったペンタセン有機 TFT について、オフ電流値の評価から、表面処理によって界面のトラップ準位数が減少している可能性も示唆されている[123].

2.6 ポリマー絶縁膜による低電圧駆動

有機 TFT のゲート絶縁膜に用いられる代表的なポリマー絶縁材料には、ポリメタクリル酸メチル樹脂(poly(methyl methacrylate): PMMA), ポリスチレン(poly(styrene): PS), ポリビニルフェノール(poly(vinylphenol): PVP), ポリイミド(poly(imide): PI), サイトップ(Cytop®, AGC), パリレン-C (poly(p-xylylene)-C: Parylene®-C, SCS)などがある. 有機材料であるポリマー絶縁膜は, 金属酸化膜などの絶縁膜に比べて柔軟性に富み, 成膜対称を選ばず, 塗布や CVD などの大面積性の高いプロセスが適応可能などの点において有機薄膜トランジスタと相性が良い. しかし, ポリマー絶縁膜は一般的に low- k 材料であるため, 絶縁性能は高いがキャパシタンスが低くなり, ゲート絶縁膜として用いる際には得られる電界効果は小さくなる. また, 膜厚が薄くなる程ピンホールの発生確率が増える, 均一な成膜ができずに絶縁性能が下がるなどの問題により, 膜厚を薄くすることが難しい[124]. 従って, 有機 TFT のゲート絶縁膜として用いると多くの場合で低電圧駆動が難しく, 電流増幅率の小さい有機 TFT の駆動電圧はたいてい数十 V を超える高電圧となる. 従って, ポリマー絶縁膜の有機 TFT への応用を考える際には, いかに薄膜で高い絶縁性能を得るか, または絶縁性の高い high- k 材料を合成できるか, というところが大きな焦点となる.

薄膜のポリマー絶縁膜を得る方法の1つには, Figure 2-17に示したように, 様々な架橋剤を混ぜることで, ポリマー分子同士を互いに強固な共有結合によって結合させ, より高密度な網目構造の高分子膜を得る方法がある[125]-[128]. ポリマー分子としては溶液プロセスによる成膜が可能なものを使用され, 比較的高い比誘電率(6.4)をもつPVPや, 比較的薄膜化が容易で, 均一性の高い膜が得やすいPSがよく用いられる. また, Figure 2-17に示したものの以外に効果的な架橋剤として報告されている材料をFigure 2-18に示した[126]-[128].

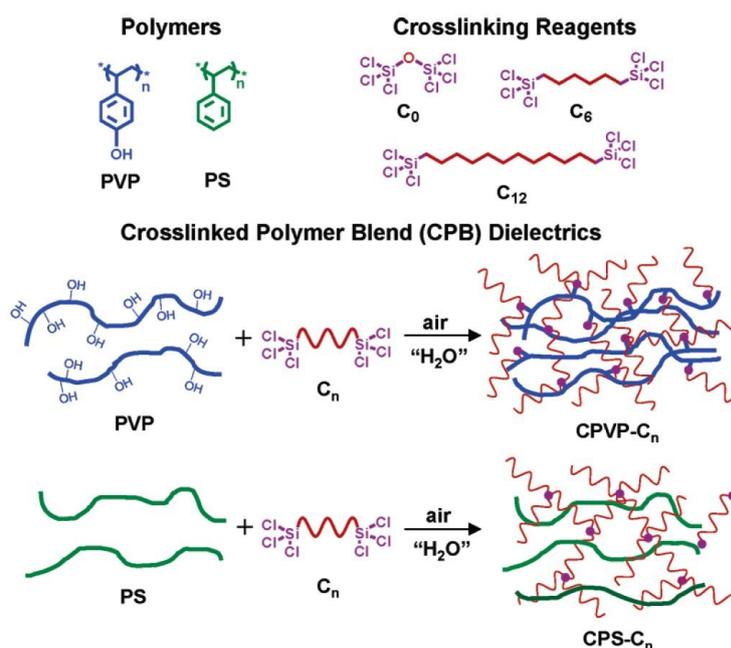


Figure 2-17: Chemical structures of the polymer and one of the cross-linkers and the crosslinked polymer blend dielectric fabrication process [125].

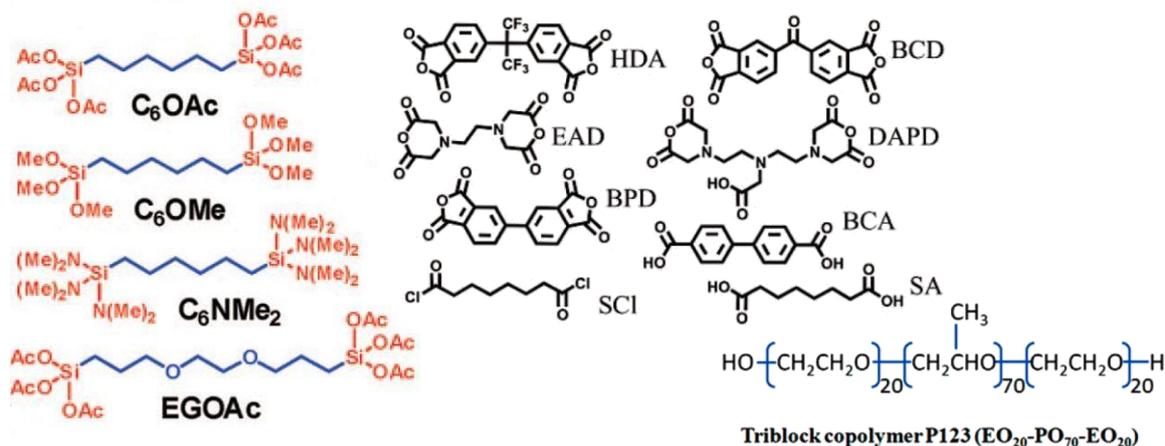


Figure 2-18: Molecular structures of the promising cross-linkers [126]-[128].

Table 2-4 (a), (b)にはこれらの架橋剤を用いて架橋されたポリマー絶縁膜の特性をまとめた。

Table 2-4 (a): Summary of the crosslinked polymer dielectrics for low voltage operating organic TFTs.

ref.	dielectrics	thickness (nm)	RMS (nm)	dielectric constant	water contact angle (deg.)	Substrate
[125]	CPVP-C _n	18 - 20	2 - 8	6.1 - 6.5	-	Si
	CPS-C _n	10 - 13	1.5 - 10	2.5 - 3.0	-	
[126]	CPVP- C ₆ NMe ₂	17	0.7 - > 2	~5.8		Si
	CPVP-C ₆ OAc	13	0.3 - 2	~5.1	-	
	CPVP-EGOAc	14	0.2 - 2	~5.5		
[127]	PVP-HDA	16	> 0.2	4.1	60 - 65	Si
	PVP-EAD	22	> 0.2	4.4	65 - 70	
[128]	P123-PS	28	0.86	2.7	92	PI (38 μm)

Table 2-4 (b): Summary of the crosslinked polymer dielectrics for low voltage operating organic TFTs.

ref.	dielectrics	breakdown electric field (MV/cm)	leakage current at 1.0 MV/cm (A/cm ²)	operating voltage (V)	μ _{FE} of pentacene TFTs (cm ² /Vs)
[125]	CPVP-C _n	3 - 6	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁷	-4	~0.1
	CPS-C _n				0.08
[126]	CPVP- C ₆ NMe ₂	3 - 3.5	~10 ⁻⁷	-3	0.12
	CPVP-C ₆ OAc	4 - 4.5			0.35
	CPVP-EGOAc	4 - 6	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁷		0.34 - 0.49
[127]	PVP-HDA	1.7 - 2.0	> 10 ⁻⁷	-2	0.35 - 0.7
	PVP-EAD		10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁷		0.43 - 1.23
[128]	P123-PS	~8.5	~10 ⁻⁹	-5	0.16

このような絶縁膜の薄膜化の他に、比誘電率の高い材料をゲート絶縁膜に用いて、厚膜でありながら有機 TFT の低電圧駆動を達成している例もある。絶縁膜材料には Figure 2-19 (a) に示した強誘電体材料の 1 つである P(VDF-TrFE-CFE) を用い、ガラス基板上にスピコート法で 160 nm 程度の膜厚に成膜して、比誘電率が 40 以上で、表面の RMS 値がおよそ 0.72 nm、絶縁破壊電界強度が 2.6 MV/cm の膜が得られており、これをゲート絶縁膜に用い、p 型有機半導体に pBTTT-C16 を用いたトランジスタは Figure 2-19 (d) に示したように、3 V 駆動でヒステリシスもほとんどなく、電界効果移動度としては 0.2-0.6 cm^2/Vs 程度のものが報告されている [129]。この材料は強誘電体でありながら、0.3 MV/cm 以下の電界であれば Figure 2-19 (b) のようにほとんど分極が起らないため、この範囲で駆動すれば、有機 TFT のゲート絶縁材料として使用できると主張されている。一方で、Figure 2-19 (c) のように半導体層に用いる材料によってはリーク電流が比較的大きくなることや、このような強誘電体材料の誘電率が温度や周波数に対して強い依存性をもっているため [130]、安定性に関しては絶縁膜の薄膜化によって作製したデバイスよりも大きな問題となると考えられる。

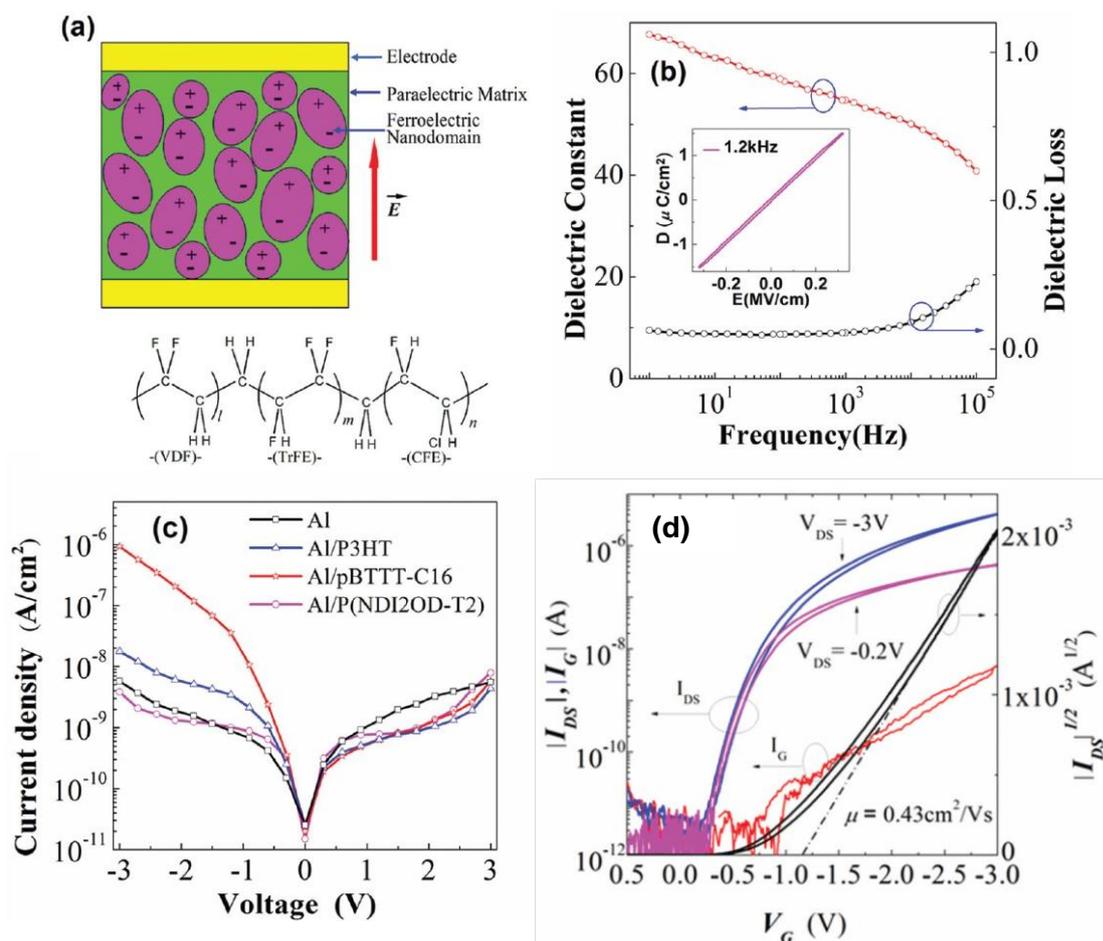


Figure 2-19 (a): Schematic of the molecular structure of P(VDF-TrFE-CFE) and a capacitor of relax ferroelectric polymer with ferroelectric nanodomains embedded in paraelectric matrix, (b): dielectric constant and loss of P(VDF-TrFE-CFE) films as functions of frequency, (c): J-V characteristics of P(VDF-TrFE-CFE) films, (d): transfer characteristics of organic TFTs with ~160-nm-thick P(VDF-TrFE-CFE) as insulator and pBTTT-C16 as semiconductor [129].

2.7 閾値電圧制御

閾値電圧制御は Si-MOSFET を用いた LSI では非常に重要な技術である。Si-MOSFET では既に駆動電圧が 1 V 程度となっており、これ以上スケールング則に従って下げることができない領域となっている。その理由は、MOSFET では室温のエネルギーで熱励起したキャリアによって拡散電流が OFF 領域でも流れるが、電源電圧を下げると閾値電圧も下がるため、閾値電圧の減少によりこのサブスレシヨルド電流が増大し、ON/OFF 比がとれなくなるからである。そのため、現在では閾値電圧を上げつつ、このサブスレシヨルド領域における立ち上がり (Subthreshold Slope) が急峻な MOSFET の開発に関連する研究が盛んとなっている。

また、論理回路において Static Random Access Memory (SRAM) を例に挙げると、SRAM では CMOS インバータによるラッチを構成し、{0/1} の情報を保存しているが、その情報へのアクセスにはパルセトランジスタ (PGT) が用いられる。ここで PGT を用いてラッチに保存されている情報を書き換える際には、インバータを反転させるために大電流を流す方が望ましいが、情報を読み出す際には、情報を変更させないために小電流が望ましいというトレードオフがある。近年では SRAM に使用される CMOS トランジスタが 40 nm プロセスまで微細化され、電源電圧が 1 V 程度まで低電圧化されているが、SRAM のような高集積回路では消費電力の増大が大きな問題となっており、消費電力を下げるために電源電圧を 1 V 以下に下げるとなると、閾値電圧のばらつきの影響が相対的に大きくなる。従って、この閾値電圧のばらつきによって ON 状態の各トランジスタで流れる電流値が大きく変化するため、読み出しや書き換えで不安定動作するセルが生じたり、あるいは駆動電圧が足りずに ON/OFF 比が稼げず、動作に寄与しないトランジスタが生じたりする。このような集積回路の性能は最も性能の悪いセルに依存するため、SRAM の低電圧駆動、及び安定動作を達成するためには各トランジスタの閾値電圧を制御する方法が求められている [131], [132]。

この閾値電圧制御技術の重要性は TFT においても例外ではなく、特にトランジスタ単体だけでなく、より高度な集積回路を考える際に重要となる。薄膜トランジスタの最大の応用先であるディスプレイを例に考える。ディスプレイの発光素子では、従来から用いられてきた液晶の他に、最近では有機 EL (Organic Light Emitting Diode: OLED) が注目を浴びている。OLED は、電圧駆動型の液晶と異なり電流駆動型であるため、電流値の調整次第でピクセルごとの発光強度の調整が可能であり、より繊細で鮮やかな色彩の表現が可能となる。また有機材料を用いるため、バンドギャップの異なる材料の選択次第で発光色の選択幅も広くなり、我々が感じる豊かな色域を再現し、高いコントラスト比を実現することができる。このような理由から、有機 EL を発光素子に用いたディスプレイは非常に注目を浴びており、既に Samsung などから有機 EL ディスプレイパネルを搭載した製品が流通するようになっている [133]。

一方で、OLED を発光素子に用いたディスプレイにおいて、問題になるのが閾値電圧のばらつきである。OLED を駆動したときの発光強度を以下の式に示す [134]。

$$L_{\max} = \frac{I_{DS} \cdot \eta}{A \cdot a^2} \quad (17)$$

L_{\max} : maximum luminance of OLEDs, η : efficiency of OLED, A : a constant, a : dot pitch

式(17)より、各ピクセルの OLED の発光強度はそれらを飽和領域で駆動する TFT の電流値に比例するため、式(5)より TFT の閾値電圧のばらつきは二乗で電流値のばらつきに影響し、そのまま OLED の発光強度のばらつきとなる。また、TFT が動作中に DC バイアスストレス効果などによって閾値電圧がシフトしてしまうことや、TFT にばらつきがなくても、OLED の発光効率にばらつきがあれば、それらを TFT 側で抑える必要があることなどからも、TFT の有機 EL ディスプレイ応用においては、閾値電圧の制御は非常に重要な技術である。特に、有機 TFT では他種半導体材料と比較して安定性や素子特性のばらつきの影響が相対的に大きいので、さらに重要度は増すと考えられる。

また、有機 TFT では p 型と n 型の有機半導体材料で得られる電界効果移動度に大きな差があるため、CMOS 構成でインバータのような論理回路を作製すると、W/L の差を非常に大きくしなければ電流値のつり合いがとれなくなり、インバータの伝達特性も移動度の低い n 型材料によって制限される。これに対して、近年では Figure 2-20 に示したような、移動度の高い p 型の有機 TFT だけを 4 つ用いて構成した Pseudo CMOS インバータが、一般的な CMOS 構成やダイオード接続などのインバータに比べ良好なインバータ特性(高ゲイン)が得られることが報告されており [135], [136], 有機 TFT において非常に有用な回路であると考えられる。

この回路では、出力電圧のプルダウンに p 型のトランジスタを用いているため、 V_{OUT} を GND レベルまで下げるためには、 M_{DP} のトランジスタの閾値電圧 V_{TDP} について、以下の条件を満たさなければならない。

$$V_{IM} < V_{TDP} \quad (18)$$

Pseudo-E 型では M_2 のトランジスタはダイオード接続されており、従ってノーモリーオンとなるため、入力が High (H) で V_{IM} は容易に VSS の電位となり式(18)を満たすことができるが、入力が Low (L) でも V_{IM} を VSS に引き下げようとするので、入力が L の状態で V_{IM} を H に安定させるのが難しい。そのため、インバータ閾値電圧を電源電圧の 1/2 にするだけでなく、出力電圧の急峻な電位変化を得るためには、各トランジスタの厳密な閾値電圧の制御が必要となる。また、Pseudo-D 型では、 M_2 のトランジスタのゲート・ソース間の電圧は 0 となるので、入力が H の状態で式(18)の条件を満たすためには、 M_2 のトランジスタは閾値電圧が 0 V より正の Depression 型でなければならない。同様に、 M_{DP} のトランジスタが Depression 型となればそれ

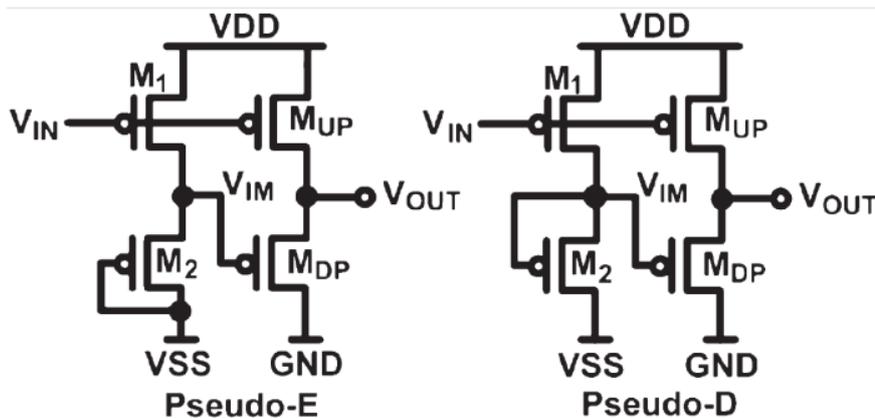


Figure 2-20: Circuit diagrams of Pseudo CMOS inverters using only p-type TFTs [135].

だけ式(18)を満たすことが容易となるので, Pseudo-E 型, Pseudo-D 型のどちらであってもプルダウンが容易となる. 即ち, いずれの構成であってもトランジスタの閾値電圧を制御することが, この回路の性能や安定性を向上させるために必要となる.

このように, 最も単純なインバータ回路を例に挙げて閾値電圧の制御はその回路の性能や安定性を向上させるために必要であり, これらは他の論理回路などにおいても同じであると考えられる.

有機 TFT の閾値電圧を制御する方法の 1 つとして, 2.5 節で述べたような表面改質による方法がある. 結合基は同じであるが, 末端基がアミノ基, アルキル基, 及び末端から 8 つのアルキル鎖の水素がフッ素置換された 3 種類の異なる SAM によってそれぞれ表面処理を行った有機 TFT では, Figure 2-21 のように p 型や n 型動作に関係なくその閾値電圧が変化することが報告されており, それらは SAM がもつ分子鎖方向の双極子の違いによって局所的に電界強度が変化するためであると説明されている[137]. さらに, このような双極子の異なる SAM 同士を混合して表面処理することで, その混合比によって有機 TFT の閾値電圧をより細かく制御する方法も報告されている[138]. 表面改質による閾値電圧制御は, このような SAM によるもの以外に, 酸素プラズマ[139]や UV オゾン[140]を絶縁膜表面に照射し, その照射時間によってトラップ準位数を増加させ, Depression 方向に閾値電圧を制御する方法などもある[139], [140]. 一方で, これらのような表面改質による方法は, 閾値電圧だけでなく, 有機 TFT の電界効果移動度やヒステリシス, 安定性まで変えてしまうため, 注意が必要である.

有機 TFT の閾値電圧制御は, このような材料からのアプローチによってデバイス作製中に制御する方法以外に, デバイス構造を工夫することで, デバイスを作製した後でも自由に何回でも閾値電圧の変更を可能にする技術がある. Figure 2-22 にはそのような方法の 1 つであるデュアルゲート構造と, 2 つあるゲート電極のうち 1 つに一定電圧を印加し続けることによって閾値電圧が制御されている様子を示した[141], [142]. この方法は MOSFET における基板バイアス効果に相当するものと考えられることができる.

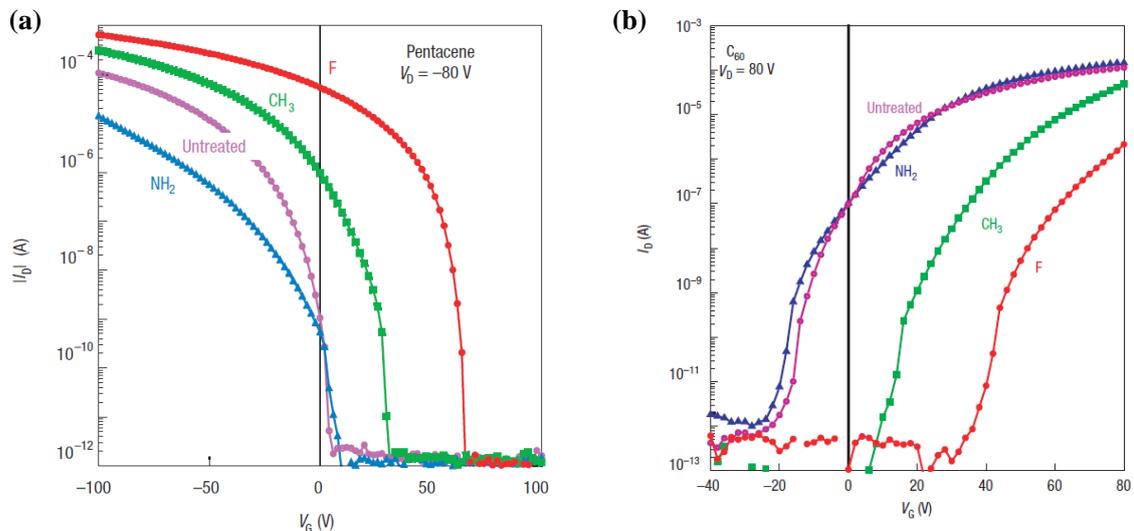


Figure 2-21: Threshold voltage control of (a) p-type and (b) n-type organic TFTs by surface modulation using SAMs [137].

また、別の方法には、Figure 2-23 に示したフローティングゲート構造[143]を用いた閾値電圧の制御方法がある[144]. この構造は、既に大きな市場を獲得しているフラッシュメモリなどに用いられており、絶縁膜中のフローティングゲートがキャリアのトラップ準位となるので、そこにトラップされる電荷量を制御することで、半導体層にかかる電界効果強度を変調し、トランジスタの閾値電圧を制御する. 先述したデュアルゲート構造が閾値電圧変調に一定電圧を必要とするのに対し、この方法ではトラップされた電荷が閾値電圧変調を維持し続けるため、消費電力が大幅に下げられるという特徴がある. 電荷の注入方法として、フラッシュメモリではドレイン電極に高電圧を印加した際に、ドレイン近傍のポテンシャル急勾配によって高速に加速されたホットキャリアが、トンネル効果によって絶縁膜の障壁を越えることで実現されるが、有機 TFT では半導体中のキャリア移動度が低いので、ゲート電極に高電圧を印加することにより絶縁膜中を流れるトンネル電流、またはリーク電流を利用して電荷を注入している. フローティングゲート構造を利用した閾値電圧制御技術は、Active Matrix(AM)方式の OLED ディスプレイ駆動回路に用いられる TFT の電流値のばらつきを補正するための技術[145]や、有機 TFT を利用した D/A 集積回路中の差動増幅回路を構成するトランジスタの閾値電圧のばらつきを補正し、集積回路の性能を向上させる技術[146], また、インバータ閾値電圧のばらつきを低減し、理想的な位置である電源電圧の半分に揃える技術[147]などに応用されており、有機 TFT の回路応用において重要な役割を担うことが期待されている.

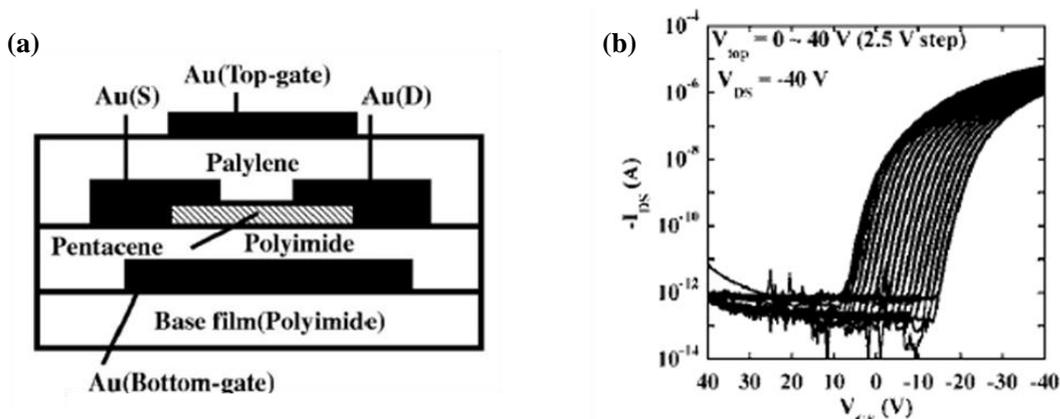


Figure 2-22 (a): Structure of dual gate organic TFTs, (b): controlled threshold voltage of p-type organic TFTs by applying extra constant voltage to the additional gate [141], [142].

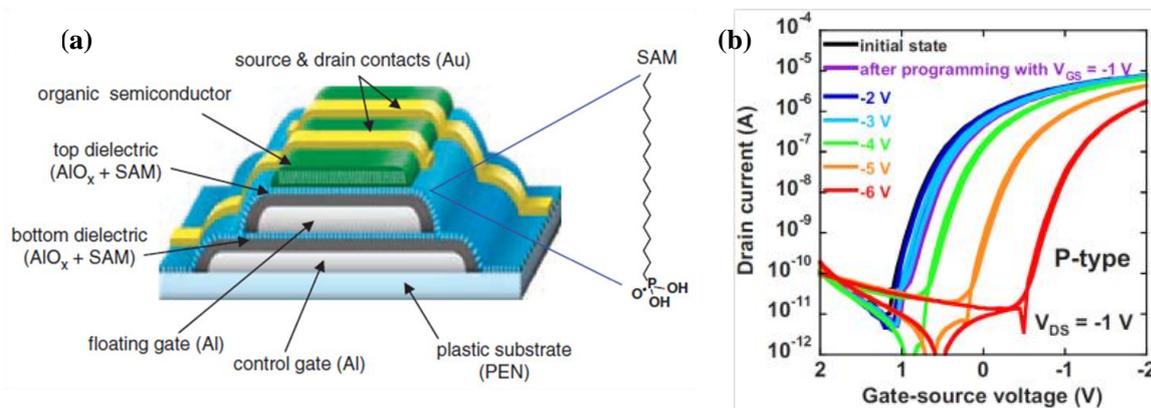


Figure 2-23 (a): Structure of floating gate organic TFTs [143], (b): controlled threshold voltage of p-type organic TFTs after applying programming voltage to the control gate for 1 second [144].

3章 パリレン絶縁膜を用いた有機薄膜トランジスタ

3.1 本研究で使用した材料

3.1.1 有機半導体: DNNT

本研究では, 2.4 節でも取り上げたように, 大気安定で比較的高い移動度が得られる DNNT を p 型有機半導体材料として使用した. 実際にこの材料を用いた TFT が非常に良好な大気安定性を示すことは既に報告されている[30]. DNNT の分子構造は 2-9 (a)に示した通りであり, 結晶構造は Figure 2-6 (a), (b)に示したようなヘリングボーン構造をとる. また, DNNT のバンド構造と状態密度は Figure 3-1 のようになることが計算されており, 電極からの正孔の注入が起こる価電子帯の端(HOMO 準位)は Γ 点に位置している[73]. Table 3-1 には, 比較のためのペンタセンと, DNNT の HOMO, 及び LUMO 準位や, 報告されている最大の電界効果移動度, Figure 3-1 から計算された各軸方向に対する正孔の有効質量をまとめた.

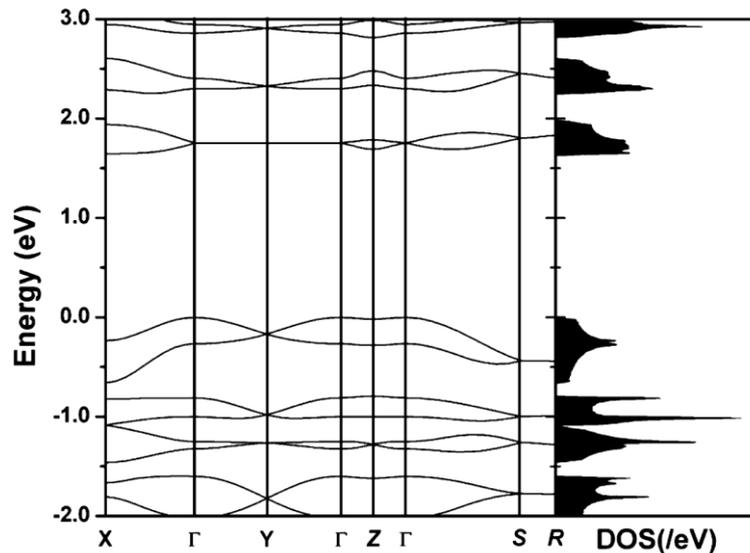


Figure 3-1: Calculated electronic band structure and density of state of the DNNT crystal [73].

Table 3-1: Comparison of material values between Pentacene and DNNT.

	Pentacene	ref.	DNNT	ref.
HOMO	-4.56 eV		-5.19 eV	
LUMO	-2.39 eV	[91]	-1.81 eV	[76]
band gap	2.17 eV		3.38 eV	
Maximum μ_{FE} that has been reported	5.5 cm^2/Vs	[148]	$\sim 8.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (single crystal)	[150]
hole effective mass				
along the a axis	$3.1 m_0$		$1.89 m_0$	
(at the valence				
along the b axis	$2.1 m_0$	[149]	$2.73 m_0$	[73]
band edge)				
along the c axis	$2.6 m_0$		$5.28 m_0$	

3.1.2 ポリマー絶縁膜: diX-SR (poly(p-xylylene)-SR, DSK & KISCO)

本研究では、一般的に使用されるパリレンである parylene-C (または diX-C)ではなく、有機 TFT の安定性を向上させるために、より耐熱性の高いグレードである diX-SR をゲート絶縁膜材料として使用した. Figure 3-2 (a)には diX-C のダイマーであるジクロロパラシクロファン分子の構造を示した. パリレンはこのダイマー状態で保管され、熱 CVD 法に従って、気化させた蒸気を 650-700 °C 程度でモノマーに熱分解させ、チャンバー内でラジカル重合することにより Figure 3-2 (b)に示した高分子膜を形成させる. 第三化成株式会社から購入している diX-SR には diX-C のダイマーでもあるジクロロパラシクロファンが 94%程度含まれているため、ほとんど diX-C と同じ分子構造となっていると考えることができる. Table 3-2 には、KISCO LTD.のホームページに記載されている、膜厚 25 μm の diX-C と diX-SR について、それぞれの物性値をまとめた. また、この diX-SR は特定有害物質の使用制限を定める RoHS 指令に準拠する環境負荷の少ない材料である[151].

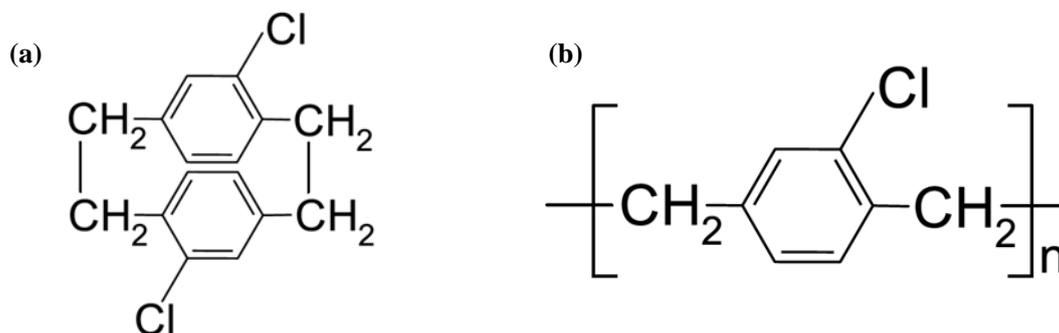


Figure 3-2: Molecular structure of (a): dimer phased diX-C and (b): polymerized diX-C.

Table 3-2: Comparison of material values between diX-C and diX-SR [151].

	diX-C (25 μm)	diX-SR (25 μm)
ϵ_r (60 Hz)	3.10	3.34
ϵ_r (1 kHz)	2.83	3.06
breakdown electric field (MV/cm)	2.71	2.50
resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6.9×10^{16}	2.5×10^{16}
sheet resistance (Ω)	2.2×10^{15}	1.2×10^{16}
melting point ($^{\circ}\text{C}$)	291	303.2
coefficient of thermal expansion	30.1	46.0
thermal conductivity (W/(m \cdot $^{\circ}\text{C}$))	0.14	0.13
density (g/cm^3)	1.31	1.28
refractive index	1.65	1.65
Young's modulus (GPa)	3.2	4.0
water contact angle (degree)	87	-

3.2 有機薄膜トランジスタの作製プロセス

本研究で作製した有機トランジスタの作製プロセスを以下に示す。

1. 基板材料

比較的表面の平坦性と耐熱性が高いプラスチックフィルムである、膜厚 75 μm のポリイミドフィルム(UPILEX®-75S), または, n ドープされた Si 基板表面に 300 nm の熱酸化膜が形成された Si/SiO₂ を基板材料とした. Si/SiO₂ 基板表面の RMS 値はおよそ 0.18-0.20 nm であり, UPILEX®-75S よりも平坦性が高いが, デバイスのフレキシビリティは失われる. そのため, 本研究ではパリレン絶縁膜の歩留り評価の際にのみ Si/SiO₂ 基板を使用し, それ以外では全てフレキシブルな UPILEX®-75S を基板材料とした.

2. ゲート電極

基本的には Au のみを電極材料とし, メタルマスクによるパターンニングを行って 10⁻⁴ Pa 程度の高真空下での蒸着法により 15-30 nm 程度の膜厚になるよう成膜した. ポリイミドフィルムを基板材料に用いた際にも Cr などによる密着層は一切利用していない.

3. ゲート絶縁膜

3.1.2 項で述べた diX-SR を絶縁膜材料として使用した. 成膜法は熱 CVD 法であり, 本研究では 2 種類の装置を使用した. 1 つは Figure 3-3 (a)に示した, 日本パリレン合同会社(A Specialty Coating Systems Company: SCS)から購入した LABCOTER PDS2010 (以降, LABCOTER)であり, こちらの装置を使用する場合, 分解炉の温度は 690°C で, ロータリーポンプのみを使用して数 Pa 程度の低真空下で成膜した. もう一方の装置は, Figure 3-3 (b)に示した, KISCO LTD. から購入した U-diX Coating Machine, DACS-0600V-HL (以降, U-diX)であり, この装置を使用する場合の分解炉の温度は 650°C で, ターボ分子ポンプを使用して 10⁻³ Pa 程度の高真空まで真空引きを行ってから, 段階的にダイマーを加熱して気化させ, 成膜時の真空度が 1.2 Pa を超えないように制御しながら成膜した. 前者の成膜法は 200 nm 以上の比較的厚い膜の場合に利用し, 後者の成膜法はそれより薄い膜厚の場合に利用した. 後者の成膜法でも真空引きにかかる時間は 2 時間程度であり, 成膜にかかる時間もほぼ同じであるため, 前者の成膜法と比べてもプロセス時間にそれ程大きな差異はない. 尚, 膜厚の値としては, 簡易に相対評価できる方法として, 単位面積当たりのキャパシタンスから, Table 3-2 の比誘電率の値を用いて計算したものを基本的に用いている. 正確な膜厚の評価については, 後述する分光エリプソメトリー法により測定したデータから解析を行って求めた. 後者の成膜法では一部を除き, 成膜後に窒素雰囲気下で 120°C, 1 時間の条件でアニール処理を行った.

4. 有機半導体

3.1.1 項で述べた DNNT を p 型有機半導体材料として使用し, メタルマスクによるパター

ニングを行って 10^{-5} Pa 程度の超高真空下で蒸着法によりおよそ 30 nm の厚さに成膜した。

5. ソース・ドレイン電極

ゲート電極と同じく, Au を材料に用い, メタルマスクによるパターニングを行って真空蒸着法により 50 nm 程度成膜した. チャネル長は 40 μm 程度, または 100 μm 程度である.

以上の手順で作製された有機 TFT のデバイス構造は Figure 2-1 (a)に示したボトムゲート・トップコンタクト型である.



Figure 3-3 (a): Parylene coater developed by SCS company, (LABCOTER).



Figure 3-3 (b): Parylene coater developed by KISCO LTD., (U-diX).

3.3 パリレン絶縁膜の評価

本節ではまず、パリレン絶縁膜の各特徴、特性について述べる。

3.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面画像

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)では、測定試料に電子ビームを照射し、その後方散乱電子や2次電子を観察することで測定試料の表面画像を得る。従って、測定試料が誘電体材料の場合、そのままでは誘電体に電荷が蓄積されてしまい、表面画像を得ることができないので、本研究ではパリレン膜表面に1.5 nmまたは3 nmの金を真空蒸着したものを測定試料として用意した。

まず、パリレン膜表面に1.5 nmの金を蒸着した試料のSEM画像をFigure 3-4 (a)に示す。この図から、パリレン膜上の金は小さなアイランド状に付着しており、アイランド間の距離は最大でも10 nm程度であることがわかる。

次に、パリレン膜表面に3 nmの金を蒸着した試料のSEM画像をFigure 3-4 (b), (c)に示す。Figure 3-4 (b)では、太さが15 nm程度の繊維状のものが高密度に結合しており、凹凸のある膜を形成している様子が確認できる。3 nmの金層は、蒸着レートにも依るが板状に成膜されるため、これらはパリレン膜表面を反映した画像であると考えられる。Figure 3-4 (c)ではいくつかの空孔が確認でき、これらはFigure 3-4 (a)に示したようなさらに薄い金のアイランド間隔と比べて大きいいため、パリレン膜の結合欠陥であると考えられ、パリレン膜を絶縁膜として利用した際のピンホールになっていると考えられる。

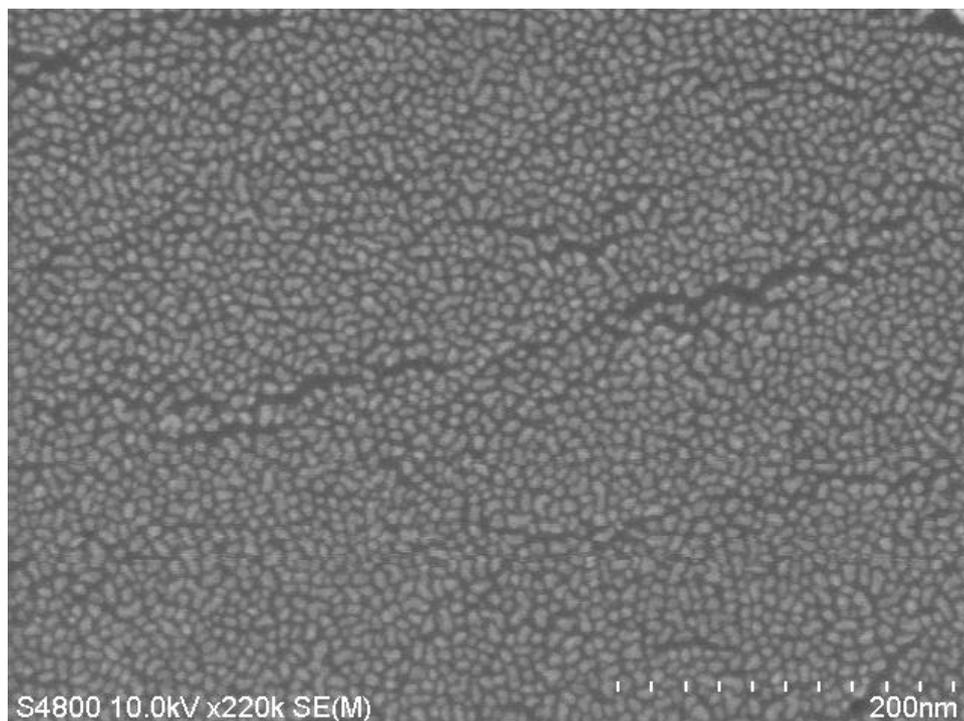


Figure 3-4 (a): SEM image of 1.5 nm Au clusters on Parylene surface.

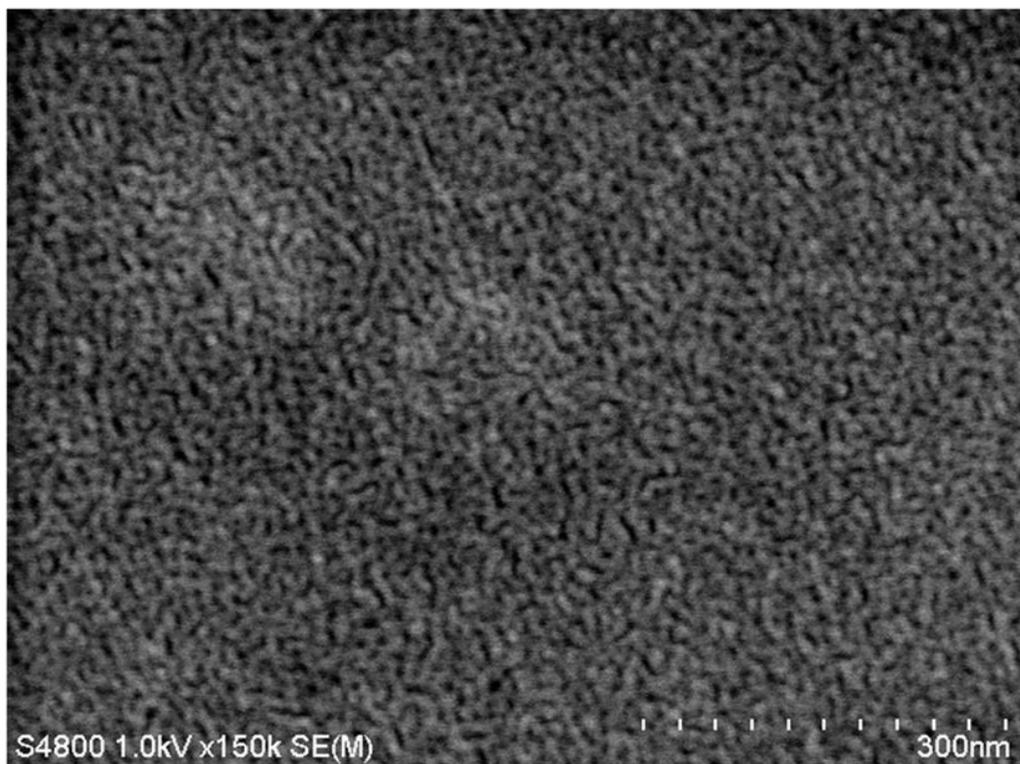


Figure 3-4 (b): SEM image of Parylene surface.

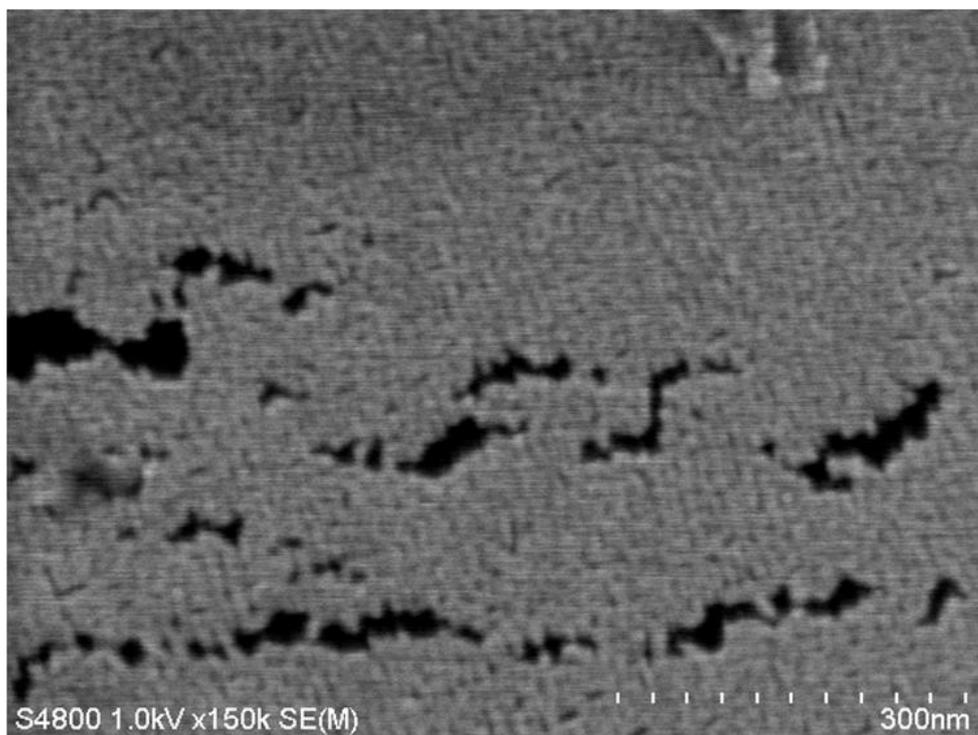


Figure 3-4 (c): SEM image of Parylene surface.

3.3.2 原子間力顕微鏡(AFM)による表面画像

本項では、パリレン膜表面の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)像、及びそれにより測定される表面粗さを示す。

測定試料は厚さ 75 μm のポリイミドフィルム(UPILEX®-75S)上に、金を 20 nm 程度真空蒸着し、その上にパリレンを成膜したものを使用した。評価する表面は金の上層に成膜されたパリレン表面で行っており、下層の金はトランジスタの構造をとったときのゲート電極を想定している。また、スキャンサイズは全て 5 μm × 5 μm である。

Figure 3-5 には U-diX により成膜されたパリレン膜表面の AFM 像を示した。Figure 3-5 (a) は本研究室の AFM で測定されたものであり、測定に用いたカンチレバーの種類は Si であり、測定モードは Dynamic Force Mode (DFM) である。Figure 3-5 (b) は東京大学工学系研究科、大津・八井研究室の太田悦子 学術支援専門職員のご協力の元、竹田先端知ビル内のクリーンルームで測定された AFM 像であり、測定モードは DFM-SIS (Sampling Intelligence Scan mode) である。前者の測定では、平均面粗さ(Ra)が 1.6-2.2 nm、自乗平均面粗さ(Root Mean Square: RMS)が 2.4-3.1 nm であり、後者の測定では Ra が 1.3-1.5 nm、RMS が 1.8-2.2 nm であった。後者による測定ではわずかに平坦性が高く見えるが、両者の測定で大きな差異はないので、以後は前者による測定結果のみを示すこととする。

Figure 3-6 には LABCOTER により成膜されたパリレン膜表面の AFM 像を示した。Ra は ~3.1 nm、RMS は ~4.0 nm であり、U-diX により成膜されたものに比べて粗いことがわかる。

また、Figure 3-5 及び Figure 3-6 の両方で、高さ 30 nm 以上のスパイクがいくつか見られた。これらは Figure 3-7 に示した基板であるポリイミドフィルム表面の AFM 像からもわかるように、基板の時点から存在するものであり、パリレンの成膜によって生じるものではない。このようなスパイクは RMS 値を増大させるので、測定されたパリレン膜表面の RMS 値は Ra よりも高い値となっている。ポリイミドフィルム表面の Ra は 1.2 nm、RMS は 2.4 nm であり、これらの値から、U-diX により成膜されたパリレン膜はほとんど表面粗さを増大させないことがわかった。Table 3-3 には異なる装置で成膜されたパリレン膜及び基板であるポリイミドフィルムの Ra と RMS 値をまとめた。

これらの測定結果より、表面粗さという観点において、U-diX によるパリレン成膜が LABCOTER による成膜よりも優れていることがわかった。また、基板の時点で存在するスパイクはその付近の均一なパリレン成膜を阻害し、絶縁性能の低下や膜厚ばらつきの原因となることが考えられる。従って、歩留まりや特性の改善等を考慮する場合、このようなスパイクの影響を取り除く必要があり、基板表面にポリイミドなどの高分子材料を数百 nm 程度スピコートするなどの平滑化処理や、基板材料の変更などが求められる。本研究では、このような表面処理は特に行っておらず、スパイクのある基板をそのまま用いて特性評価を行っており、パリレン膜の歩留まり評価の際にのみ、基板を Si/SiO₂ 基板に変更することでこれらのスパイクの影響を取り除くこととした。また、このようなスパイクを取り除く方法としては、後述する近接場光によるエッチング処理が、非常に簡易でスパイクのみを削るため、1 μm 程度に薄く、熱や有機溶剤に弱い基板などでも適用可能な方法として有望であると考えられる。

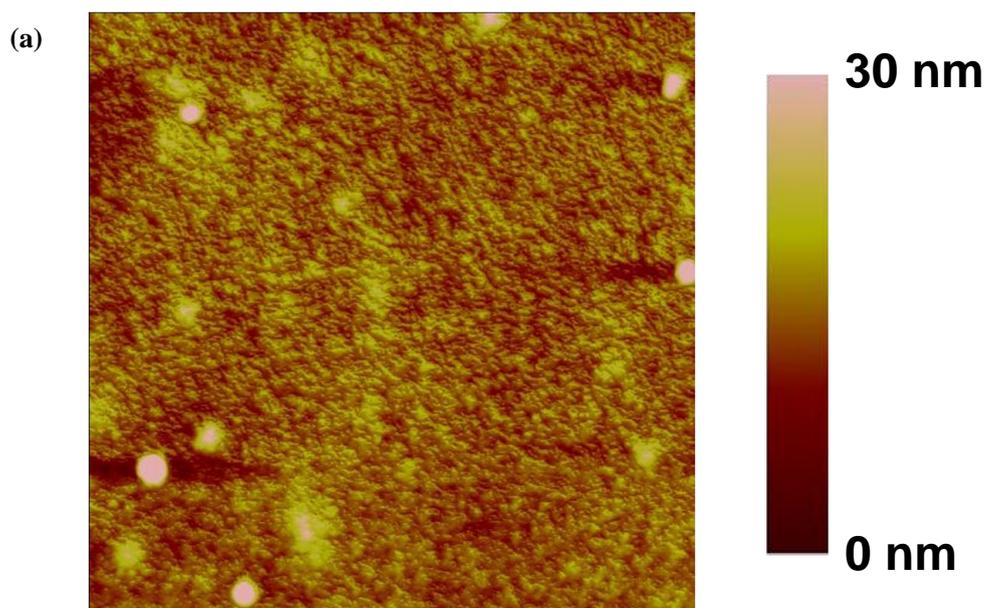


Figure 3-5 (a): $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM image of Parylene surface deposited by U-diX.

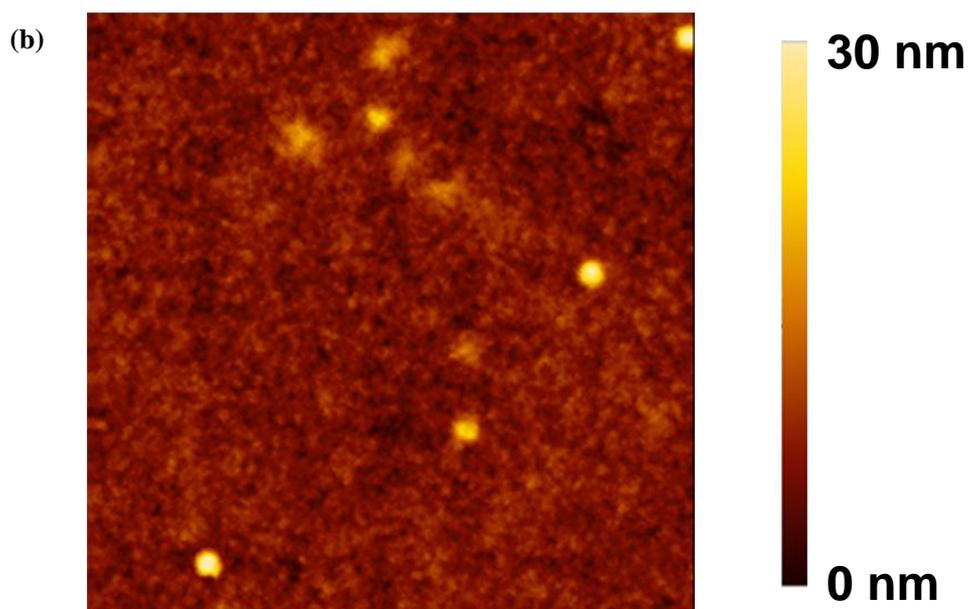


Figure 3-5 (b): $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM image of Parylene surface deposited by U-diX.

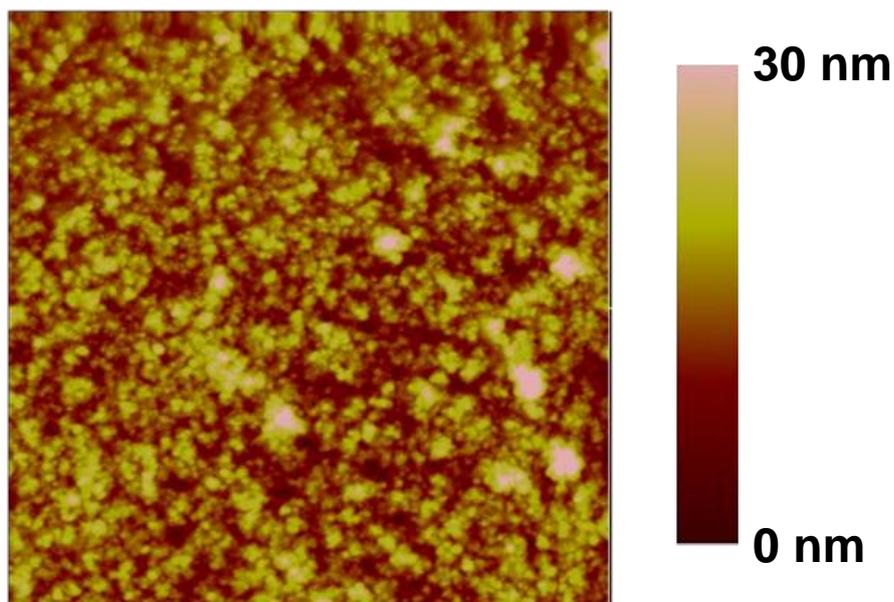


Figure 3-6: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM image of Parylene surface deposited by LABCOTER.

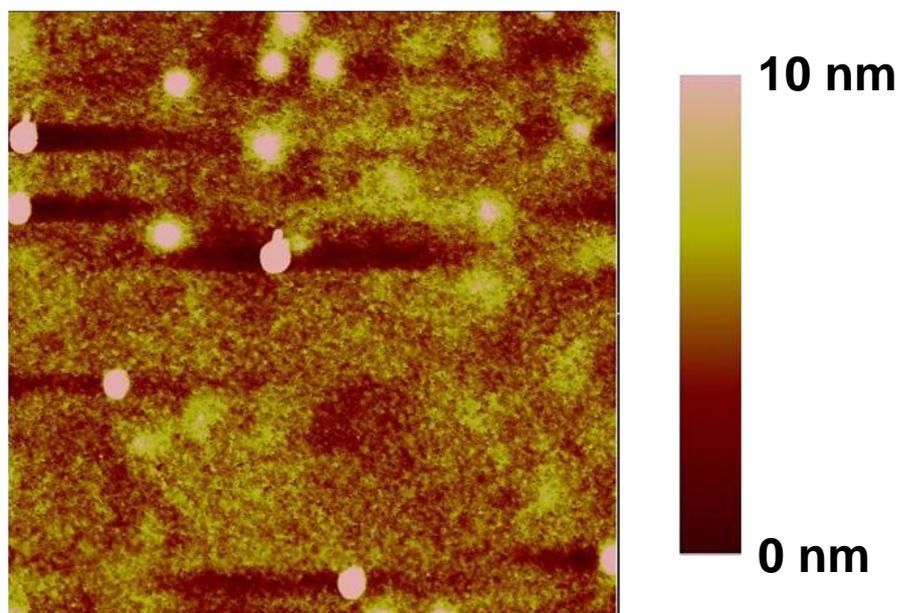


Figure 3-7: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM image of polyimide film (UPILEX®-75S) surface.

Table 3-3: Summary of Ra and RMS values of Parylene and PI substrates.

	Parylene (U-diX, Fig 3-5 (a))	Parylene (U-diX, Fig 3-5 (b))	Parylene (LABCOTER)	PI substrate (UPILEX®-75S)
Ra (nm)	1.6-2.2	1.3-1.5	3.1	1.2
RMS (nm)	2.4-3.1	1.8-2.2	4.0	2.4

3.3.3 パリレン絶縁膜表面の水の接触角

接触角は表面自由エネルギー(表面張力)と関連がある。表面自由エネルギーは、結晶を分割して新たな表面を形成するときに、単位面積当たりに増加する自由エネルギーと定義され、Figure 3-8 のように、液体、液体-固体界面、固体の表面自由エネルギーをそれぞれ σ_l 、 σ_i 、 σ_s とすると、それらと接触角 θ の間には以下の Young の式が成り立つ。

$$\sigma_s = \sigma_l + \sigma_i \cdot \cos\theta \quad (19)$$

この式(19)より、固体上での液体の接触角が大きい程、固体の表面エネルギーは低くなるということがわかる。固体の表面エネルギーを正確に求める方法としては、液体の表面エネルギーに対して $\cos\theta$ をプロットし、 $\cos\theta$ が 1 になる液体の表面エネルギーを固体の表面エネルギーとして求める Zisman の方法が広く用いられ、この方法では最低 2 種類以上の液体に対して接触角を測定する必要がある。固体の表面エネルギーと有機 TFT のトランジスタ特性との相関は 2.4 節、2.5 節で述べたように、表面エネルギーが低い程、高移動度なトランジスタが得られやすいというものであるため、本研究ではパリレン膜の表面自由エネルギーを正確な値として求めることはせず、パリレン膜上での水の接触角のみを測定し、相対的な表面エネルギーの評価を行った。

尚、表面エネルギーは温度に依存し、一般的な材料は温度の上昇と共に表面エネルギーが低下していくことが知られている。従って水の接触角も温度依存性をもつことになるが、本研究では水の接触角の測定は全て室温(22°C)で行った。また、参考までに水の表面自由エネルギーは 20°C で 72.75 mJ/m^2 [152]である。

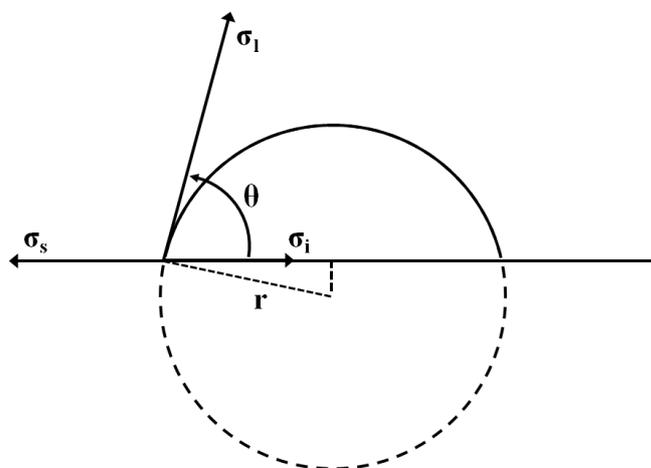


Figure 3-8: A model of the droplet contacting on the ideal liquid-solid interface.

水の接触角の測定に用いた試料は AFM での測定同様、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム (UPILEX®-75S) 上に、金を $20\ \text{nm}$ 程度真空蒸着し、その上にパリレンを成膜したものを使用した。Figure 3-9 には LABCOTER により成膜を行ったパリレン膜上での水の接触角を示し、Figure 3-10 には U-diX により成膜を行ったパリレン膜上での水の接触角を示した。これらの図から $1/2\theta$ 法により算出した水の接触角は、前者が 86.6 度、後者が 86.3 度であり、どちらの装置で成膜したとしても、水の接触角に大きな差異は見られなかった。また、この値は Table 3-2 に示した diX-C ポリマー表面での水の接触角の値 87 度とほぼ一致しており、本研究で用いた diX-SR と diX-C がほとんど同じ材料であることを反映した結果となった。

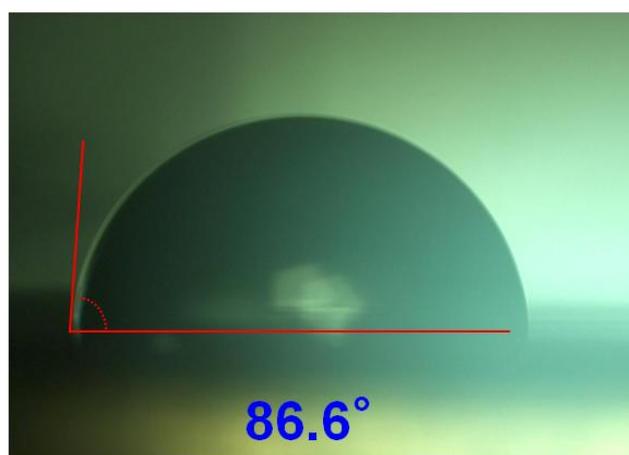


Figure 3-9: Water contact angle on Parylene surface deposited by LABCOTER.

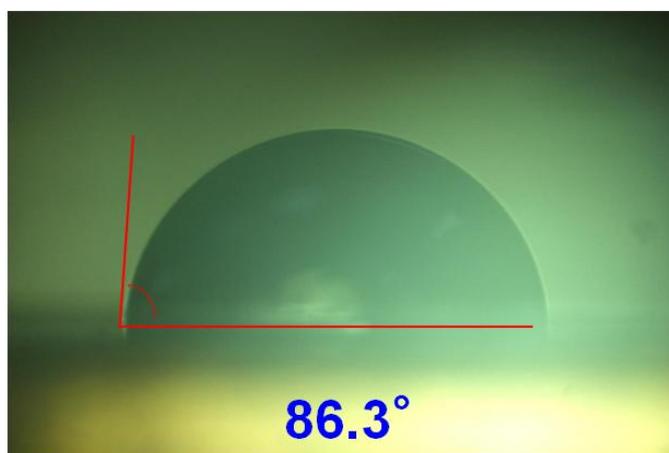


Figure 3-10: Water contact angle on Parylene surface deposited by U-diX.

3.3.4 分光エリプソメトリー法による膜厚と密度の評価

本研究では、パリレン絶縁膜の正確な膜厚の評価と、絶縁膜の相対的な品質の差を密度差として評価する目的で、武田先端知ビル3階303号室にあり、東京大学先端ナノ計測ハブ拠点の共用装置である J. A. Woollam 社の M-2000U 分光エリプソメータを使用した。

エリプソメトリー測定では、Figure 3-11 に示したように、直線偏光の光を測定試料に入射させ、反射した光の偏光状態を測定する。一般に、屈折率が異なる材料界面での反射率と透過率は p 偏光と s 偏光で異なるので、反射光の偏光状態は楕円偏光となる。測定により得られる偏光状態の情報としては、ある測定波長と入射角ごとに Ψ と Δ の2つのパラメータが得られ、それらは p 偏光と s 偏光の複素反射率(フレネルの反射係数)をそれぞれ r_p と r_s としたとき、以下の関係式で定義される。

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

$$r_p = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (20)$$

$$r_s = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

θ_1 : angle of incidence, θ_2 : angle of refraction, n: refractive index

このようにして得られた各測定波長と入射角ごとの Ψ と Δ のパラメータに対して、最適なモデルでフィッティングをかけて解析することで、薄膜の膜厚や屈折率、消光係数、表面、及び界面の粗さ、組成比、結晶度、異方性などの情報を知ることができる。通常、入射角はブリュースター角を中心に、p 偏光と s 偏光の反射率差が大きくなり、高い感度が得られる領域に設定するため、50 度から 80 度までの範囲となる。また、分光エリプソメトリーでは広い範囲の波長を用いて測定を行うため、それだけ多くのデータをもとにフィッティングをかけることができ、一義的な解を求めることができる。

1. linearly polarized light

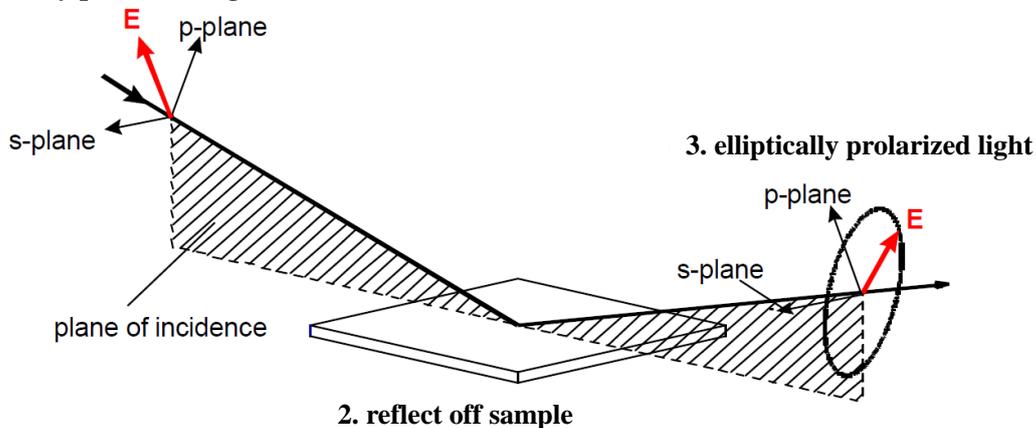


Figure 3-11: Basic configuration for reflection ellipsometry [153].

尚、本研究で使用した M-2000U の測定可能な薄膜の膜厚は 1 nm から 10 μm と非常に広く、測定波長は 193-1690 nm と非常に広い範囲での測定が可能である。

測定データの解析において、フィッティングに用いられるモデルには、物質の複素屈折率が波長依存性をもつことが考慮されていなければならない。物質中の双極子の距離を δ とすると、双極子に対する運動方程式は以下の式で表わせる。

$$m \cdot \ddot{\delta} + f \cdot \dot{\delta} = -q_e E_0 e^{i\omega t} \quad (21)$$

q_e : charge amount of electric dipole, m : mass of electric dipole, f : frequency

ここで、固有角振動数を ω_f とおくと、式(21)より δ は以下のように求められる。

$$\omega_f^2 = \frac{f}{m} \quad (22)$$

$$\delta = -\frac{q_e}{m(\omega_f^2 - \omega^2)} E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (23)$$

分極は以下の式(24)で表わすことができるので、式(23)と式(24)より、物質の複素誘電率は以下の式(25)で表わされることになる。

$$P = -Nq_e \delta \quad (24)$$

N : number of atoms per unit volume

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{P}{E} = \varepsilon_0 + Nq_e^2 \frac{1}{m(\omega_f^2 - \omega^2)} \quad (25)$$

従って、物質の複素屈折率は以下の式(Drude の式)で表わすことができ、物質の屈折率が波長分散をもつことがわかる。

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{Nq_e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_f^2 - \omega^2)} \quad (26)$$

本研究で用いたパリレン膜は可視光及び赤外領域で 90%以上の透過率をもつため、フィッティングに用いたモデルには、透明物質に対する標準的なモデルである Cauchy の分散モデルを用いた。このモデルでは、複素屈折率は以下の式で表わされる。

$$n = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (27)$$

測定データの解析では、膜厚は測定波長に対して常に一定なので、薄膜による光の吸収がない長波長側の領域で式(27)の Cauchy モデルを用いて膜厚と Cauchy の係数をフィッティングから求め、それらの値を用いて、吸収ピークが含まれる短波長側の領域まで拡張し、それまでの 3 点の平均値を初期値として各点ごとにフィッティングをかけて光学定数を求めている。

しかしながら、このように各点ごとにフィッティングをかける方法(Point by Point)では、以下の式(28)に表わされ、複素誘電率の実部と虚部の間に成り立つはずの Kramers-Kronig の関係式に関係なく光学定数を求めることができってしまうため、物理的に正しい値になるかどうかは不明確である。

$$\begin{aligned}\varepsilon_R(\omega) &= \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon_I(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_I(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \omega \cdot P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'\end{aligned}\quad (28)$$

“P” means Cauchy's principal values of integral

従って、上記の方法で光学定数を求めた場合、K-K 関係を満たすかどうかの確認が必要である。また、別のフィッティング法として、式(28)の K-K 関係を満たす吸収物質の振動子モデルを仮定して吸収ピークを再現させ、透明物質と吸収物質のモデルを組み合わせて測定データとのフィッティングを行う方法もある(General Oscillator Model: GOM)。この方法は、特に多層膜での解析において必須となる。吸収物質の振動子モデルには Drude, Lorentz, Gaussian, Harmonic, Tauc-Lorentz など様々であるが、本研究での解析には Gaussian のみを用いた。尚、Gaussian 振動子は以下の式で表わされる。

$$\begin{aligned}\varepsilon_I &= Ae^{-\left(\frac{E-E_n}{Br_n}\right)} + Ae^{-\left(\frac{E+E_n}{Br_n}\right)} \\ \varepsilon_R &= \frac{2}{\pi} P \int_{R_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_I(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi\end{aligned}\quad (29)$$

測定を行った試料は、熱酸化膜のない n ドープ Si 基板上に、U-diX 装置を用いて diX-SR を 0.5 g 気化させて成膜したサンプルと、LABCOTER 装置を用いて diX-SR を 1.0 g 気化させて成膜したサンプルの 2 種類を用意した。

Figure 3-12 (a), (b)には、まず前者の U-diX を用いて成膜したサンプルの測定結果を示した。図中の黒線は Point by Point によるフィッティングで求めた光学定数を示しており、赤と青の破線は 5 つの Gaussian 振動子モデルを仮定した GOM によるフィッティングで求めた光学定数を示している。この 2 つのフィッティングカーブがほとんど一致していることから、Point by Point により光学定数を求めた場合でも K-K 関係を満たしており、物理的に信用できる値が得られていることがわかる。従って、このパリレン膜のフィッティングでは Point by Point によるフィッティングのみで十分であると言えるので、今後は GOM を用いたフィッティングについては省略する。

U-diX を用いて成膜したパリレンの膜厚はフィッティングにより 164 nm であることが求められ、5.45 eV 付近にある吸収ピークはパリレンのバンドギャップによるものであると考えられる。また、求められた屈折率は吸収のない透明領域で 1.64 程度であることがわかった。

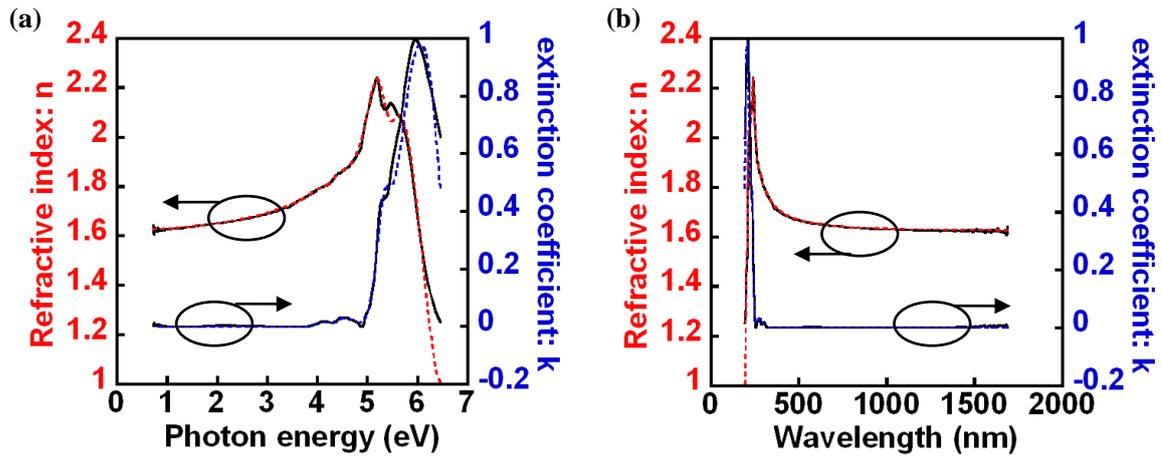


Figure 3-12 (a), (b): Refractive index and extinction coefficient of Parylene deposited by U-diX measured by spectroscopic ellipsometer. Red and blue dash lines shows fitting curves using GOM fitting method, and black lines shows fitting curves using Point by Point fitting method.

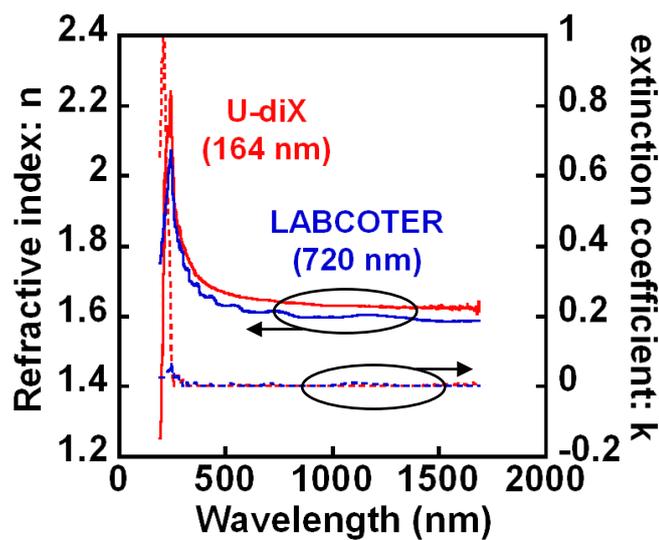


Figure 3-13: Comparison of n and k values of Parylene deposited by U-diX and LABCOTER.

次に, Figure 3-13 には同じく U-diX 装置で成膜したパリレンの光学定数の測定結果と, LABCOTER を用いて, 1.0 g の diX-SR を気化させて成膜したパリレンの光学定数の測定結果を示した. それぞれ実線が屈折率, 破線が消光係数を示す. 後者の LABCOTER を用いて成膜したサンプルの膜厚はフィッティングから 720 nm であることがわかり, 屈折率は 1.60 程度であった. このように, 2 つの異なる装置で成膜したパリレン膜には, わずかではあるが屈折率の違いが見られた.

このような屈折率の違いについて以下のように考える[154]. まず, 誘電体中の球形空孔内の電場(ローレンツ場)を考えると, 誘電体中の局所電界 E_{local} は分極 P を用いて以下の式で表わされる.

$$E_{\text{local}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (30)$$

分極率 α は以下の式(31)で表わせ, 分極 P は E_{local} と分極率を用いて以下の式(32)で表わせる.

$$\alpha = -\frac{q_e^2}{\epsilon_0 m(\omega_f^2 - \omega^2)} \quad (31)$$

$$P = N \cdot \epsilon_0 \alpha E_{\text{local}} \quad (32)$$

従って, 式(30)-(32)より, 物質の複素誘電率は以下の式で表わされる.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{P}{E} = \epsilon_0 + \frac{N\epsilon_0\alpha}{1 - N\alpha/3} \quad (33)$$

式(33)について, 式(26)を用いて整理すると, 以下の Lorentz-Lorenz の式が得られる.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3} \quad (34)$$

ここで, 材料の分子屈折[R]は以下の式(35)で表わすことができるので, 式(35)を用いて式(34)を変形すると, Lorentz-Lorenz の式は式(36)のように変形することができる.

$$\frac{N_A\alpha}{3} = [R] \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{\rho \cdot [R]}{M} \\ \Leftrightarrow \rho &= \frac{M}{[R]} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \end{aligned} \quad (36)$$

N_A : Avogadro's constant, ρ : density of molecule, M : molecular mass per repeating unit

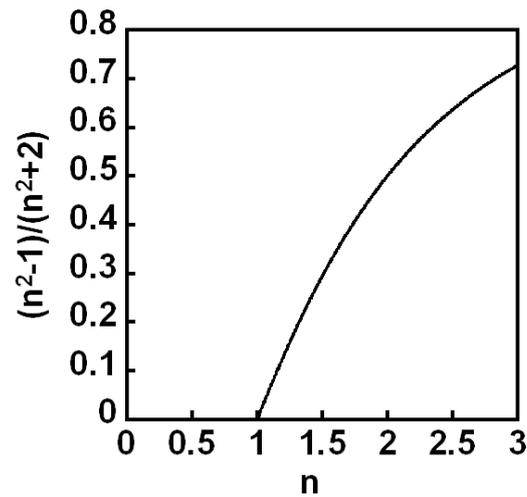


Figure 3-14: Value of $(n^2-1)/(n^2+2)$ plotted as a function of n .

式(36)から、ポリマー分子の繰り返し単位の密度は、屈折率の関数となっていることがわかる。この関数は、Figure 3-14 に示したように、屈折率に対して単調増加するので、屈折率の値が大きい薄膜程、密度が高いということになる。実際に Figure 3-2 (a)に示した diX-C について、ポリマーの繰り返し単位のモル質量 M は 138.586 g/mol であり、繰り返し単位の分子屈折[R]は、構成要素の原子屈折 C: 2.591 cm^3 , H: 1.028 cm^3 , Cl: 5.844 cm^3 , C=C: 1.575 cm^3 , 6C 環: -0.15 cm^3 [154]から 38.34 cm^3 と計算できるので、 $n = 1.65$ を仮定すると diX-C ポリマーの分子密度は $\rho = 1.328 \text{ g/cm}^3$ と求めることができる。これらは Table 3-2 の値とほぼ一致しているので、同じ分子構造での屈折率の値の違いは、分子密度の違いとみなすことができる。従って、Figure 3-13 に示した結果から、U-diX を用いて成膜した膜厚 164 nm のパリレン膜は、Table 3-2 に示した膜厚 $25 \mu\text{m}$ のパリレン膜と同等の分子密度を有しており、LABCOTER を用いて成膜した膜厚 720 nm のパリレン膜はそれよりも分子密度が低くなっていると考えられる。

3.3.5 パリレン絶縁膜のインピーダンス測定

本項では LCR メータによるパリレン膜のインピーダンス測定結果を示す。測定試料は厚さ 75 μm のポリイミドフィルム(UPILEX®-75S)上に、金を 20 nm 程度真空蒸着し、その上に U-diX 装置を使用して diX-SR を 0.5 g 程度気化させて成膜した後、金を 50 nm 程度真空蒸着して作製したキャパシタ構造のものを使用した。キャパシタの面積は $700 \times 100 \mu\text{m}^2$ であり、測定時に印加した AC 電圧は 100 mV, DC 電圧は 0 V である。

同一基板上の 5 つのキャパシタに対してインピーダンス測定を行い、Figure 3-15 (a)には測定周波数に対する静電容量(キャパシタンス)、(b)には誘電正接、(c)には等価並列抵抗、(d)にはインピーダンスの絶対値を示した。Figure 3-15 (a)に示した測定結果から、1 kHz の測定周波数に対するキャパシタンスの値は 29.7-30.3 nF/cm²であった。これより、Table 3-2 の 1 kHz における diX-SR の比誘電率の値 3.06 を用いて膜厚を計算すると 89-91 nm となる。この結果は、前項で同じ装置を用いて、同じ分量の diX-SR を気化させて成膜したサンプルに対して行った分光エリプソメトリー法によるパリレン膜の膜厚測定結果と大きく異なる。

この結果に対して、実際の膜厚とキャパシタンスから計算される膜厚との違いを明らかにするため、今度は同じく U-diX を用いて diX-SR を 1.0 g 気化させ、金を上に蒸着した同じポリイミドフィルム上と、Si/SiO₂ 基板上でパリレン膜を成膜し、前者については同様のインピーダンス測定を行い、後者に対しては AFM により実際の膜厚を測定した。インピーダンス測定の結果から、膜厚を計算すると 203-220 nm であった。これに対し、後者のサンプルに対して Reactive Ion Etching (RIE)でパリレンを完全に削ったサンプルの AFM による膜厚測定結果は、Figure 3-16 に示したように 280-320 nm であった。

以上の結果より、本研究で diX-SR を用いて成膜したパリレン膜の膜厚について、Table 3-2 に示した diX-SR の比誘電率を用いてキャパシタンスの値から計算した膜厚は実際よりも薄く見え、エリプソメトリーなどの光学測定による測定結果の方が確からしい値となることがわかる。これらの原因として、成膜プロセスごとの膜厚ばらつきや、場所による膜厚ばらつきの他に、本研究で得られたパリレン膜の比誘電率が 3.06 よりも高いことや、成膜対象となる材料によってパリレン成膜時の反応親和性が異なり、同じ分量の diX-SR を気化させたとしても膜厚が異なる可能性があることなどが考えられる。従って、パリレン膜のキャパシタンスから計算する膜厚は必ずしも正しい膜厚ではないが、FET に用いるゲート絶縁膜として考えた際に重要になるのは実際の膜厚ではなくキャパシタンスであるため、測定の容易さとキャパシタンスへ単純換算できることを考慮して、以後の膜厚の表記は、次項以降の正確な電界の計算や機械的安定性試験における歪み量の計算時を除き、キャパシタンスから求めた膜厚で表記することとする。

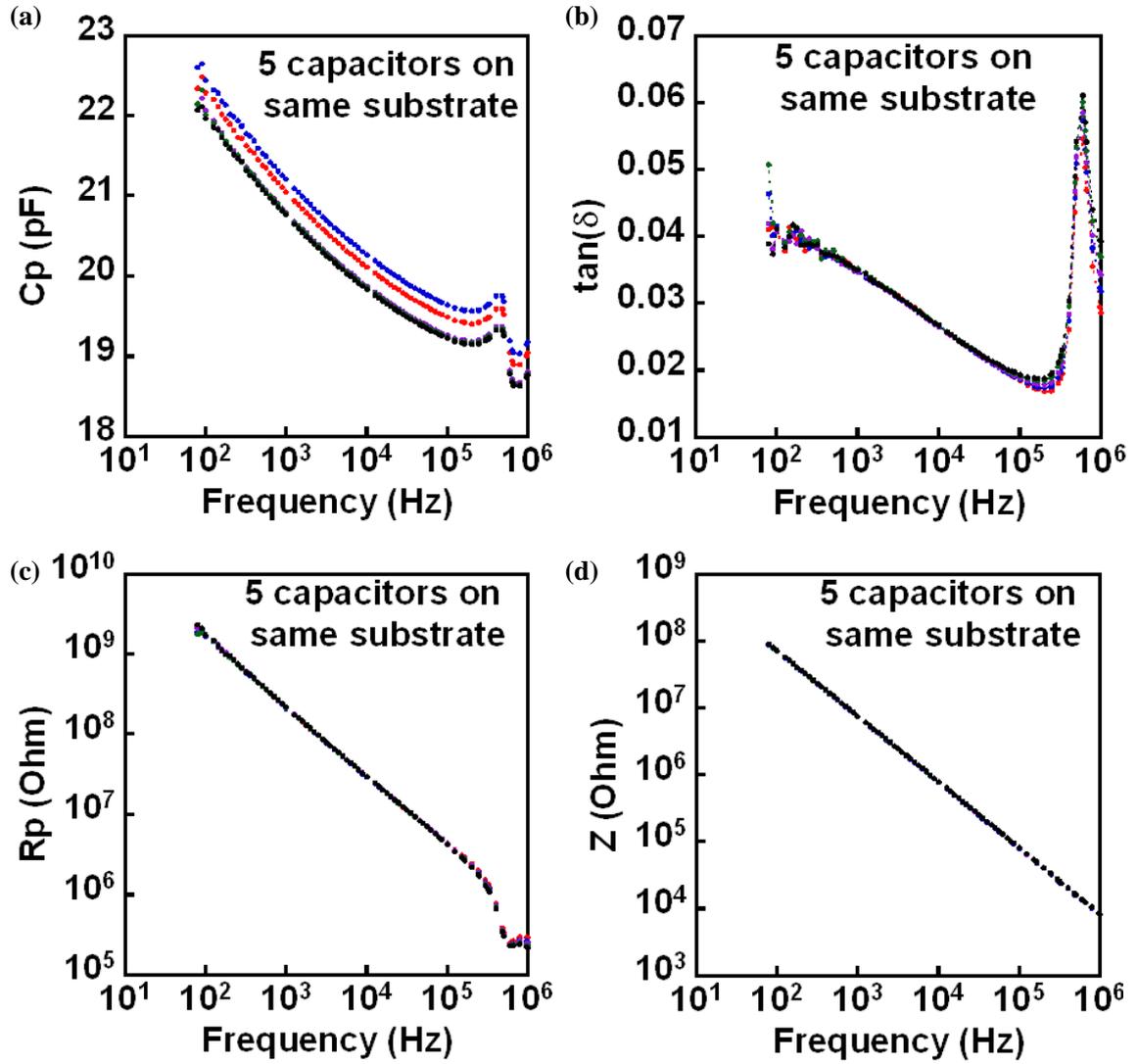


Figure 3-15 (a): Capacitance, (b): loss tangent, (c): parallel resistance, and (d): absolute value of the impedance of Parylene dielectrics as a function of measurement frequency.

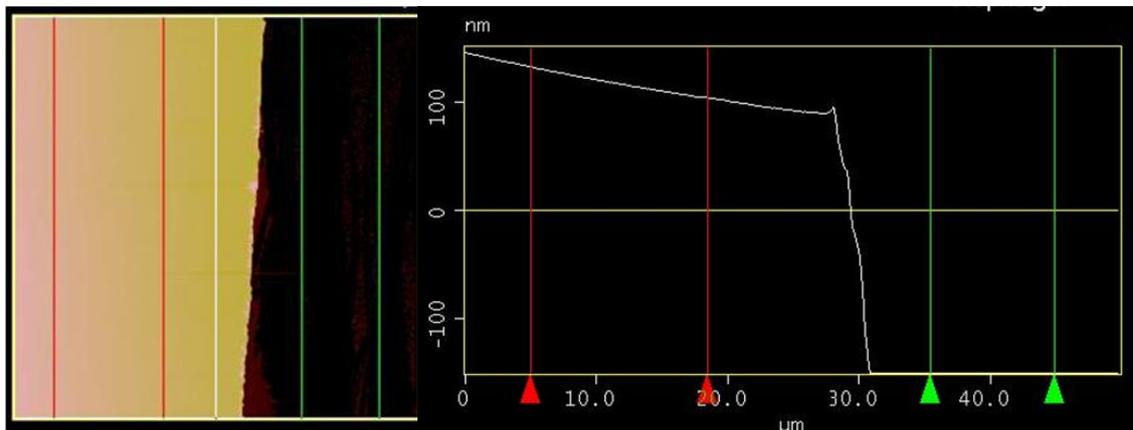


Figure 3-16: Thickness evaluation by AFM.

3.3.6 パリレン絶縁膜の電流密度-電圧特性

絶縁体・誘電体薄膜中を流れる伝導電流は、電界(電圧)の関数として考えるとき、10 kV/cm から 1 MV/cm 程度までの低電界領域において、絶縁体・誘電体材料のフェルミ準位が金属の仕事関数よりも深い(大きい)値であれば、金属と絶縁体・誘電体の接合界面はオーミックとなり[155]、電界に比例してオーム則に従うが、さらに高電界になると伝導電流は電界に対して非線形に応答するようになり、最終的に絶縁破壊に至る[156]。このような絶縁体・誘電体薄膜の非線形応答では、一般的に以下の5つの伝導モデルがよく用いられる[156], [157]。

1. 空間電荷制限電流(Space Charge Limited Current: SCLC)

SCLC は、絶縁体・誘電体薄膜内で熱励起などにより発生する電荷密度が小さく、電極から注入される電荷量によって絶縁体・誘電体薄膜内の電荷密度が決定される場合に考えられる。このとき、平行平板電極でトラップのない絶縁体・誘電体薄膜を挟んだ構造を仮定し、Poisson 方程式から電流密度を求めると以下の式が得られる。

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu V^2}{d^3} \quad (37)$$

ϵ : dielectric constant, μ : carrier mobility in the dielectrics, d : thickness of the dielectrics

絶縁体・誘電体薄膜中にトラップ準位が存在する場合、式(37)は伝導帯の状態密度とトラップ密度の比をかけて表わされる。

2. Hopping 伝導

Hopping 伝導はトラップ準位などのバンドギャップ内に存在する準位を介してキャリア輸送が行われるモデルであり、Figure 3-17 に示したように、一定の周期 a で並んだ準位があり、準位間のポテンシャル障壁の大きさを U とすると、電界が印加されたときに流れる電流はキャリア密度 n とキャリアの振動数 ν を用いて以下の式で表わすことができる。

$$J_H = 2qnav \cdot \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right) \quad (38)$$

U : potential height, E : electric field

式(38)は低電界と高電界でそれぞれ以下の式に近似でき、電流密度は低電界では電界に比例し、高電界になると指数関数的に増加する。

$$\begin{aligned} J_H &\approx qnav \cdot \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \cdot \frac{qaE}{k_B T} && \text{Low E} \\ J_H &\approx qnav \cdot \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right) && \text{High E} \end{aligned} \quad (39)$$

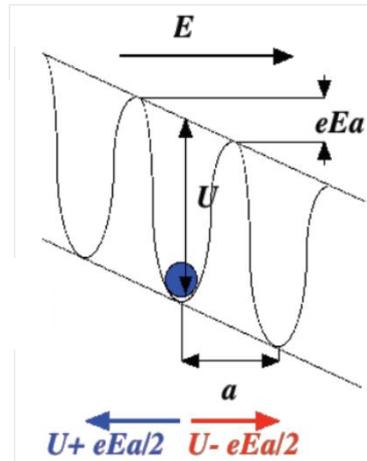


Figure 3-17: Energy level diagrams in the dielectrics of hopping conduction model [158].

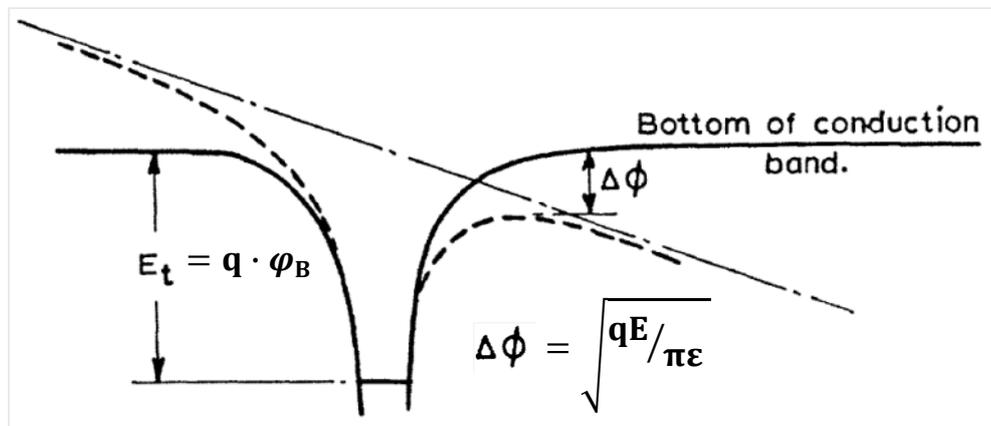


Figure 3-18: Mechanism of Poole-Frenkel effect, (the solid line represents the Coulombic barrier without an electric field, and the dashed line shows the effect of an electric field on the barrier. The slope of the dash-dot line is proportional to the electric field) [159].

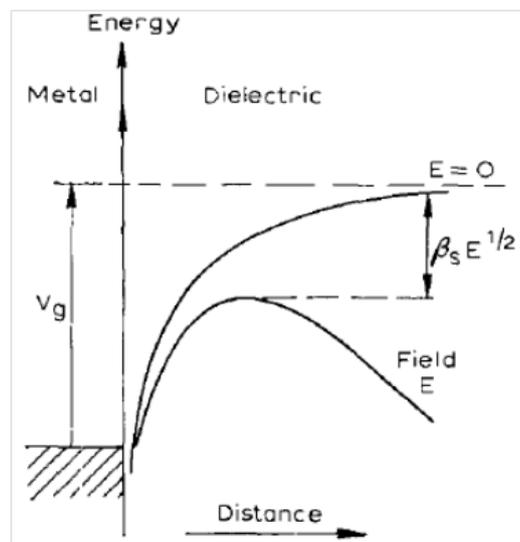


Figure 3-19: Schottky effect with a planar cathode [160].

3. Poole-Frenkel 効果

Poole-Frenkel 効果とは, Figure 3-18 に示したように, 絶縁体・誘電体薄膜中で正電荷の存在する深さ $q \cdot \varphi_B$ のエネルギー準位(Frenkel-Poole 障壁)から, 正電荷によるポテンシャルの影響を受けながら電子が伝導帯へ熱励起されるとき, 外部電界の印加によって熱励起に必要なポテンシャルが減少することで, 電流密度が増加する効果を指す. このとき, 絶縁体・誘電体薄膜を流れる電流密度は以下の式で表わすことができる.

$$J_{PF} = \sigma_0 E \cdot \exp \left[\frac{-q \left(\varphi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon} \right)}{k_B T} \right] \quad (40)$$

σ_0 : low field conductivity, q : elementary charge, φ_B : Frenkel-Poole barrier height

この効果により電流密度が決まるとき, 式(40)より, 電流密度と電界の比の自然対数を電界の平方根に対してプロットすれば直線が得られる. このプロットは Poole-Frenkel plot と呼ばれる.

4. Schottky 効果

Schottky 効果は, 電極から絶縁体・誘電体に注入された電子が自らの鏡像電荷によって電極に引き返す向きの力を受けることで, Figure 3-19 に示したように, エネルギー障壁の高さが低くなる効果を指す. このとき, 電極からの電荷注入による電流密度は以下の式で表わすことができる.

$$J_S = A \cdot T^2 \cdot \exp \left[\frac{-q \left(\varphi_S - \sqrt{qE/4\pi\epsilon} \right)}{k_B T} \right] \quad (41)$$

A : modified Richardson's constant ($120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$), φ_S : Schottky barrier height

式(41)より, 電界の平方根に対して電流密度の自然対数をプロットし, Poole-Frenkel plot の場合と同様に, その直線性や傾きの値から計算した材料の比誘電率などから, この効果が支配的であるかどうか判断できる. このプロットを Schottky plot と呼ぶ.

5. Fowler-Nordheim トンネル電流

Fowler-Nordheim トンネリングは, 印加した電圧により誘電体のバンドダイアグラムが傾き, 実効的な障壁の厚み, 即ちトンネル距離が短くなることでトンネル確立が上昇する

ことによるものである. この効果は特に 10 nm 程度以下の薄膜の電気伝導において顕著となり, そのとき電流密度は以下の式で表わされる.

$$J_{\text{FN}} = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \varphi_{\text{FN}}} \cdot \exp \left[\frac{-4\sqrt{2m^*}}{3qhE} (q\varphi_{\text{FN}})^{\frac{3}{2}} \right] \quad (42)$$

h : Planck's constant, φ_{FN} : tunneling barrier height, m^* : effective electron mass

この効果についても, 式(42)より, 電界の逆数に対して電流密度と電界の二乗の比の自然対数をプロットし(Fowler-Nordheim plot), 直線が得られるかどうかで Fowler-Nordheim トンネル電流の有無を判断することができる.

次に, 実験結果として, 半導体パラメータアナライザによるパリレン膜の電流密度-電圧特性測定結果を示す. 測定試料は前項と同様に, 厚さ 75 μm のポリイミドフィルム (UPILEX®-75S) 上に, 金を 20 nm 程度真空蒸着し, その上に U-diX 装置を使用して diX-SR を 0.5 g 程度気化させて成膜した後, 金を 50 nm 程度真空蒸着して作製したキャパシタ構造のものであり, Figure 3-20 (a)にはサンプルの光学顕微鏡写真, (b)には断面構造を示した. キャパシタの面積は $700 \times 100 \mu\text{m}^2$ である. Figure 3-20 (c)には絶縁破壊を起こしたサンプルの光学顕微鏡写真を示した. また, 測定は全て hold time が 1 sec, delay time が 100 msec で, 印加電圧が 100 mV 間隔となるような条件で行い, 測定電圧は Figure 3-20 (b)に示したように, 基板側の電極に印加するようにし, 上層の電極は GND とした.

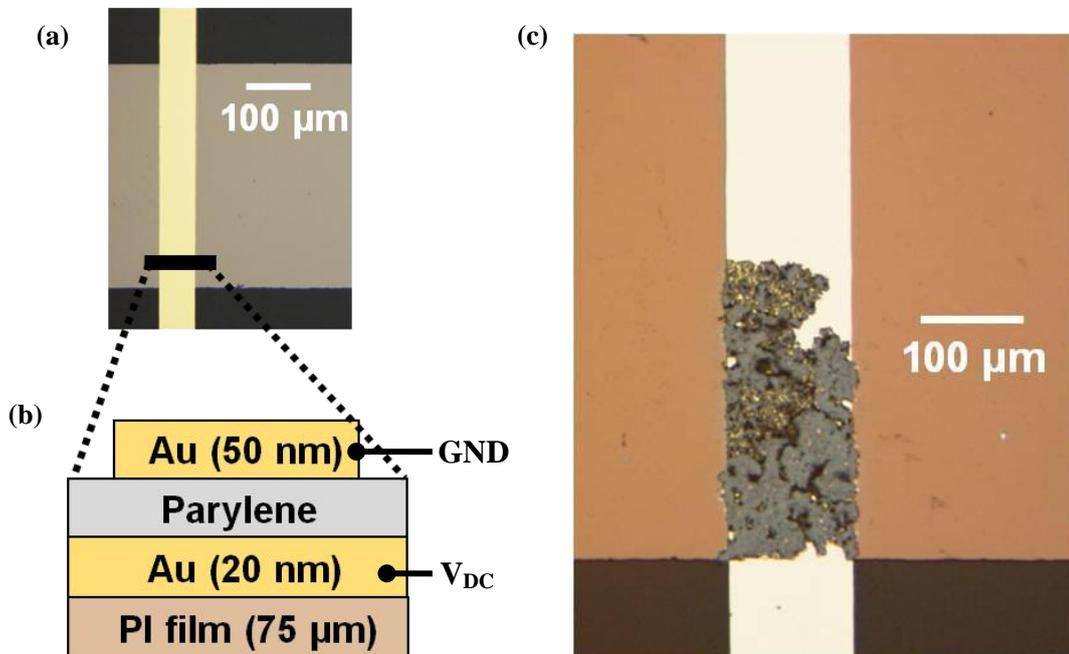


Figure 3-20 (a): Optical microscope image of the capacitor, (b): schematic of the capacitor, and (c): optical microscope image of the capacitor where the electrical breakdown occurred.

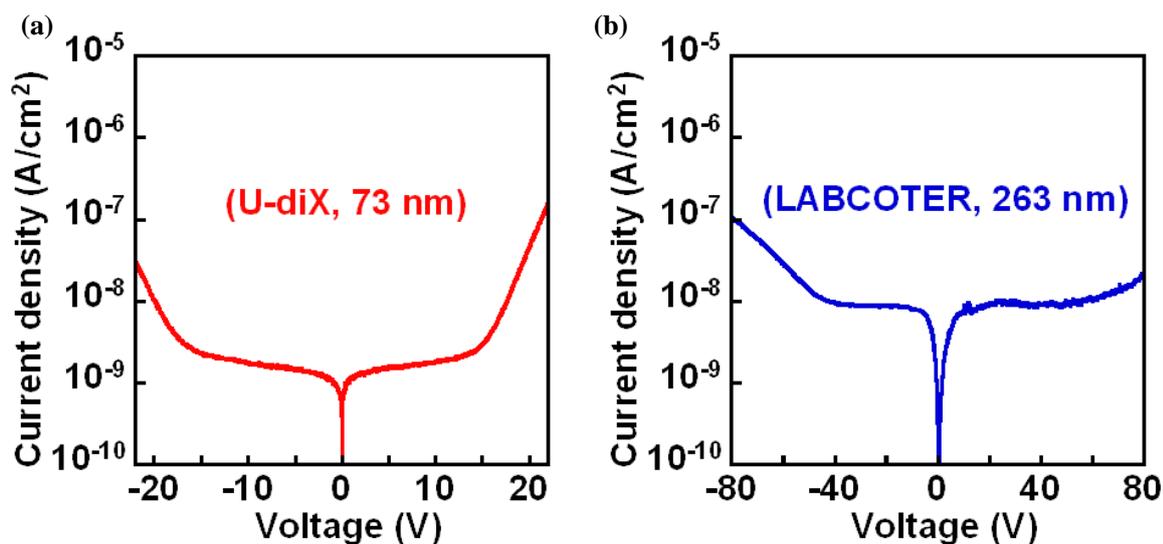


Figure 3-21: J-V characteristics of Parylene dielectrics deposited by (a): U-diX and (b): LABCOTER.

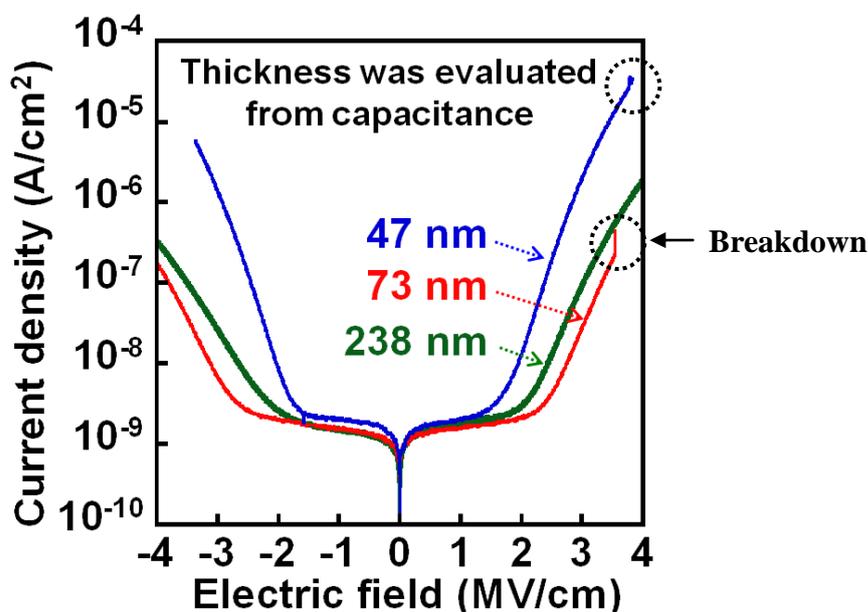


Figure 3-22: J-E characteristics dependence on the thickness of Parylene dielectrics deposited by U-diX.

Figure 3-21 (a)には U-diX を用いて成膜したパリレン膜の電流密度-電圧特性を、(b)には LABCOTER を用いて成膜したパリレン膜の電流密度-電圧特性を示した。これらの結果からわかるように、LABCOTER を用いて成膜したパリレン膜の方が厚い膜であるにも関わらず、U-diX を用いて成膜したパリレン膜よりも低電界領域の電流密度が高くなっている。これは 3.3.4 項で示した成膜装置(成膜プロセス)の違いによるパリレン膜の密度の違いに起因しているものと考えられる。それぞれの装置で成膜したパリレン膜の電流密度-電圧特性は、成膜プロセスごとのばらつきや、同一基板上の面内ばらつきにより変化するが、おおよそ LABCOTER で成膜したパリレン膜は低電界領域で 10^{-8} A/cm² 以上の電流密度を示すのに対し、U-diX で成膜したパリレン膜は低電界領域で 10^{-9} A/cm² から 10^{-8} A/cm² 程度の電流密度を示す。

この電流密度の大きさは、有機 TFT のゲート絶縁膜として使用したときのゲートリーク電流に直接影響し、特に W/L の大きなトランジスタを作製するにはさらにリーク電流が大きくなるため、オンオフ比を劣化させる原因となる。移動度の低い有機 TFT では、集積回路で大きな電流値を稼ぐために非常に大きな W/L をとることが多く、W が 10 cm となる TFT を用いた集積回路なども報告されている[161]。このように W が数 cm となるような場合でも良好な絶縁膜として使用するためには、駆動電圧付近における電流密度は 10^{-7} A/cm² 以下であることが望ましい。従って、本研究で得られたパリレン膜は、W が大きいような有機 TFT でも十分ゲート絶縁膜として使用できる範囲にあると言える。特に U-diX を用いて成膜されたパリレン膜は、Table 2-4 (b)に示した他の低電圧駆動向けのポリマー絶縁膜と比較しても非常に低い電流密度を示しており、良好な絶縁性能をもつ膜が得られていることがわかる。

Figure 3-22 には U-diX を用いて成膜したパリレン膜について、膜厚を変更した際の電流密度-電界特性の違いを示した。尚、この電界の算出に用いた膜厚はキャパシタンスの値から計算した膜厚を用いている。この結果から、膜厚を変更し、47 nm と非常に薄い膜となっても低電界領域の電流密度は大きく増大しないことがわかる。絶縁破壊を起こす電界は 3-4 MV/cm であるため、有機 TFT のゲート絶縁膜として使用する場合は、キャパシタンスから計算した膜厚換算で 2.0-2.5 MV/cm 以下の駆動電圧となるようにするのが適切であると言える。

次に、Figure 3-21 及び Figure 3-22 で見られた 2 領域の電流密度-電界特性の違いについて考える。Figure 3-22 の赤線で示した 73 nm のデータについて、分光エリプソメトリーによる測定結果を考慮し、膜厚を 135 nm とし電界を計算し、1.2 MV/cm までの低電界領域をリニアスケールでプロットしたものを Figure 3-23 (a)に示す。この図より、1.0 MV/cm よりも低い電界領域では電流密度は電界に比例し、赤の破線に示したように直線をフィッティングすると、その傾きの大きさは 8.67×10^{-10} となる。この値から体積抵抗率を計算すると 1.2×10^{15} Ω·cm となり、Table 3-2 に示した diX-SR の体積抵抗率と近い値となる。従って、これらの低電界領域はオーム性抵抗領域であると考えられる。また、Figure 3-23 (b)に示したように、U-diX を用いて成膜し、分光エリプソメトリーで評価した膜厚が 300 nm 程度のパリレン膜に対して、測定温度を 30°C, 60 °C, 90 °C と変更して電流密度-電界特性を測定すると、温度の上昇に伴って電流密度が増大する傾向が確認できた。これらは半導体と同様に、伝導キャリアが格子振動により散乱されてキャリア輸送を阻害される影響よりも、熱励起によりパリレン膜内にキャリアが増える影響の方が大きいためであると考えられる。尚、Figure 3-23 (b)中の電流密度の不連続性は加熱装置によるノイズのためである。

また、Figure 3-22 の 73 nm の測定データについて、膜厚を 135 nm とし電界を計算し直し、Poole-Frenkel plot したものを Figure 3-24 (a)に、Schottky plot したものを Figure 3-24 (b)に示した。これらの図から、どちらも 1.2 MV/cm 以上の高電界領域で高い直線性が得られていることがわかる。尚、Hopping 伝導や SCLC を考慮した plot や Fowler-Nordheim plot では直線が得られなかったため、これらのプロットについては省略する。さて、両図において赤の破線で示したフィッティング直線について、Figure 3-24 (a)の Poole-Frenkel plot の傾き 0.0168 から式(40)を用い

て材料の比誘電率を計算すると 3.06 となる. 一方で, Figure 3-24 (b)の Schottky plot の傾き 0.0183 より式(41)を用いて材料の比誘電率を計算すると 0.644 となる. これらより, 前者の値は実際のパリレン膜の比誘電率に対して非常に近い値となっており, 後者は現実的な値とならないことがわかる. 従って, Figure 3-21, 及び Figure 3-22 で見られたような, 高電界領域における電流密度の増大は Poole-Frenkel 効果によるものであると考えられる.

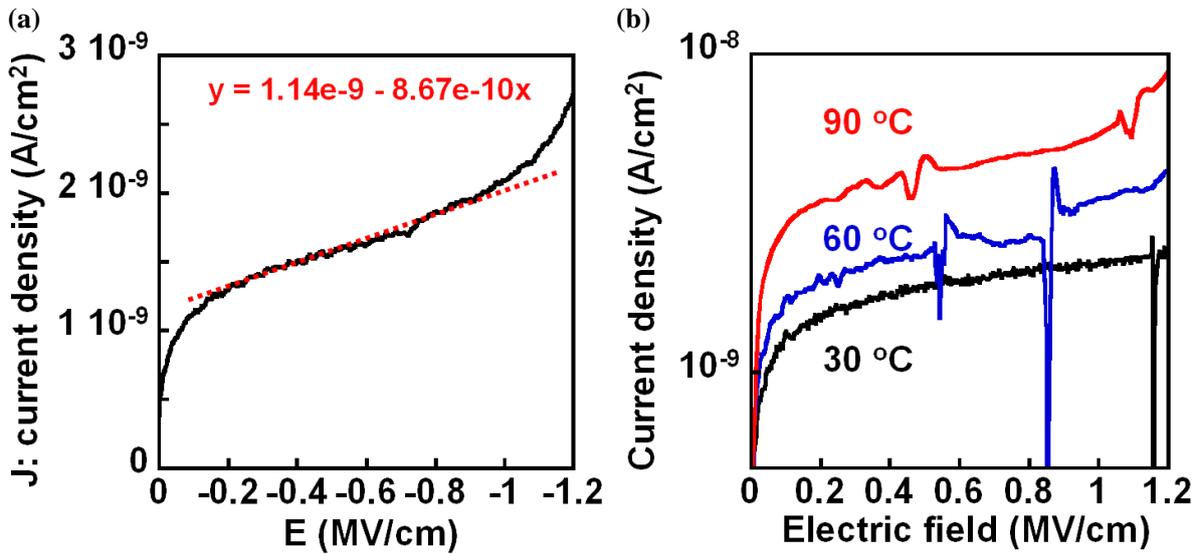


Figure 3-23 (a): J-E characteristics of Parylene dielectrics, whose thickness is 135 nm evaluated from ellipsometry and 73 nm evaluated from capacitance, in a low electric field (< 1.2 MV/cm) and (b): J-E characteristics of Parylene dielectrics, whose thickness is 300 nm evaluated from ellipsometry and 225 nm evaluated from capacitance, with different measurement temperature.

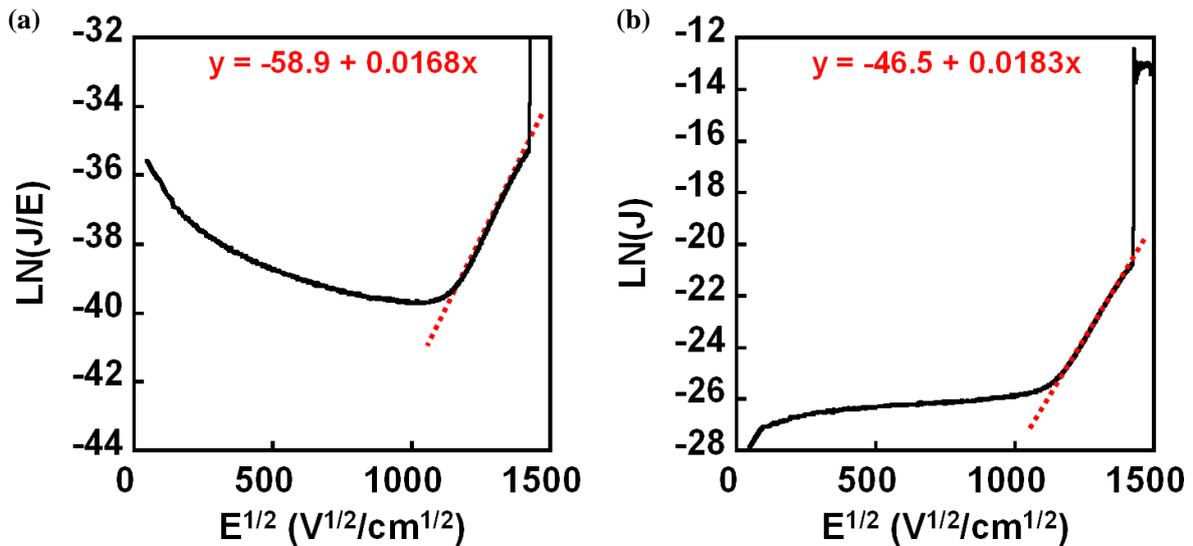


Figure 3-24 (a): Poole-Frenkel plot of Parylene dielectrics, whose thickness is 135 nm evaluated from ellipsometry and 73 nm evaluated from capacitance, and (b): Schottky plot of same thick Parylene dielectrics. Red dash lines show fitting curves.

3.4 典型的なトランジスタの電気特性

本節では、前節で評価したパリレン膜をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT の典型的なトランジスタ特性を示す。有機 TFT の作製プロセス、及びデバイス構造は3.2節で説明した通りであり、作製された有機 TFT の光学顕微鏡写真を Figure 3-25 に示した。トランジスタ特性の測定では、Agilent 社の半導体パラメータアナライザを使用して全て大気中かつ暗室内で測定し、測定時の hold time は 1.0 sec, delay time は 50 msec で統一した。

Figure 3-26 には LABCOTER を用いて成膜した膜厚 450 nm 程度(キャパシタンスは 1 kHz で 6.02 nF/cm^2 , 以降 $C_p = 6.02 \text{ nF/cm}^2$ と表記する)のパリレン膜をゲート絶縁膜として使用した有機 TFT の電気特性を示し、(a)にはその伝達特性を、(b)には出力特性を示した。同様に、Figure 3-27 には U-diX を用いて、成膜後に窒素環境下でアニール処理を行った膜厚 90 nm ($C_p = 30.0 \text{ nF/cm}^2$)のパリレン膜をゲート絶縁膜として使用した有機 TFT の伝達特性を(a)に、出力特性を(b)に示した。Figure 3-26 に示したトランジスタの W/L は $1000 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ であり、電界効果移動度は $0.62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は -0.28 V 、オンオフ比は 10^7 以上であった。また、Figure 3-27 に示したトランジスタの W/L は $500 \mu\text{m}/39 \mu\text{m}$ であり、電界効果移動度は $0.73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は -0.037 V 、オンオフ比は 10^7 以上であった。どちらも全ての電圧に対して 10 pA 以下のゲートリーク電流を示しており、電界効果移動度の値も同程度であり、出力特性はほとんど同じ傾向を示した。このように、U-diX を用いて成膜したパリレン膜は、膜厚が 90 nm (実際の膜厚としては 150-160 nm 程度)でも 450 nm 程度の厚膜と同等の良好なトランジスタ特性を示す。Table 3-4 にはこれらの典型的なトランジスタ特性についてまとめた。

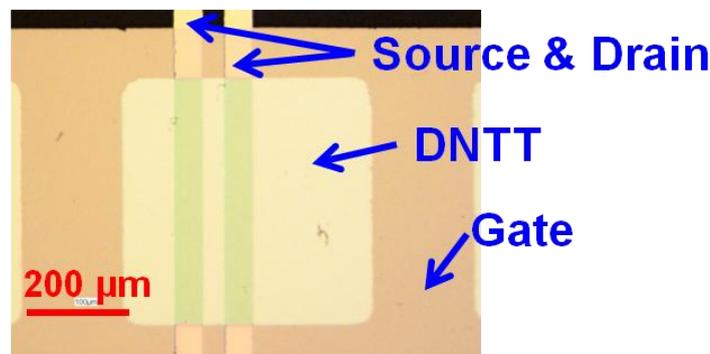


Figure 3-25: Optical microscope image of one of the organic TFTs fabricated in this study.

Table 3-4: Summary of typical characteristics of organic TFTs fabricated in this study.

	450 nm (LABCOTER)	90 nm (U-diX)
μ_{FE}	$0.62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,	$0.73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,
V_{TH}	-0.28 V	-0.037 V
On/Off ratio	$>10^7$	$>10^7$
Max. leakage current	$<10 \text{ pA}$	$<10 \text{ pA}$

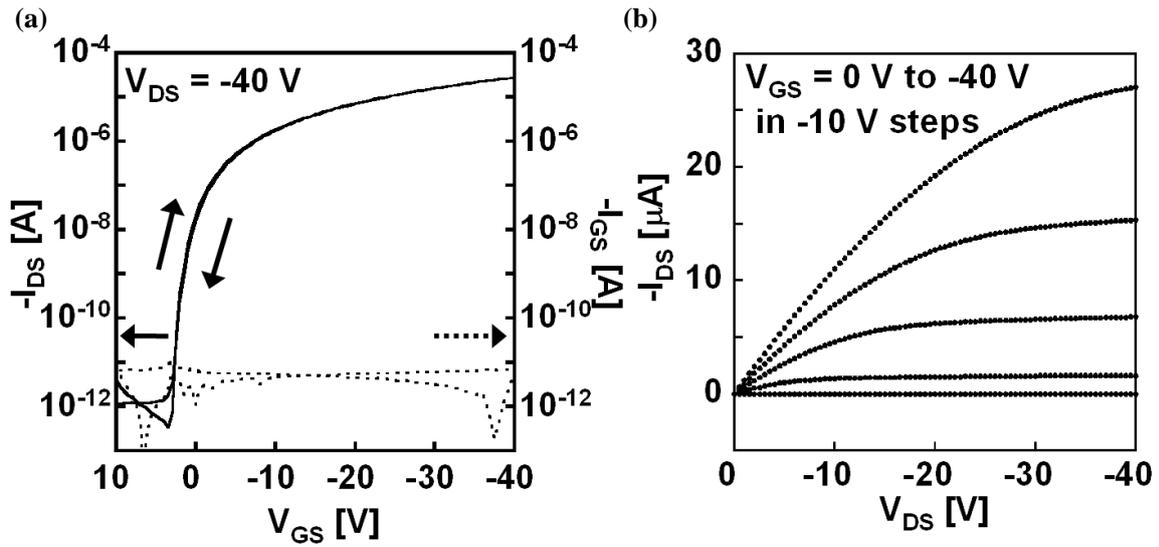


Figure 3-26 (a): Typical transfer characteristics and (b): output characteristics of the organic transistors with 450-nm-thick Parylene dielectrics deposited by LABCOTER.

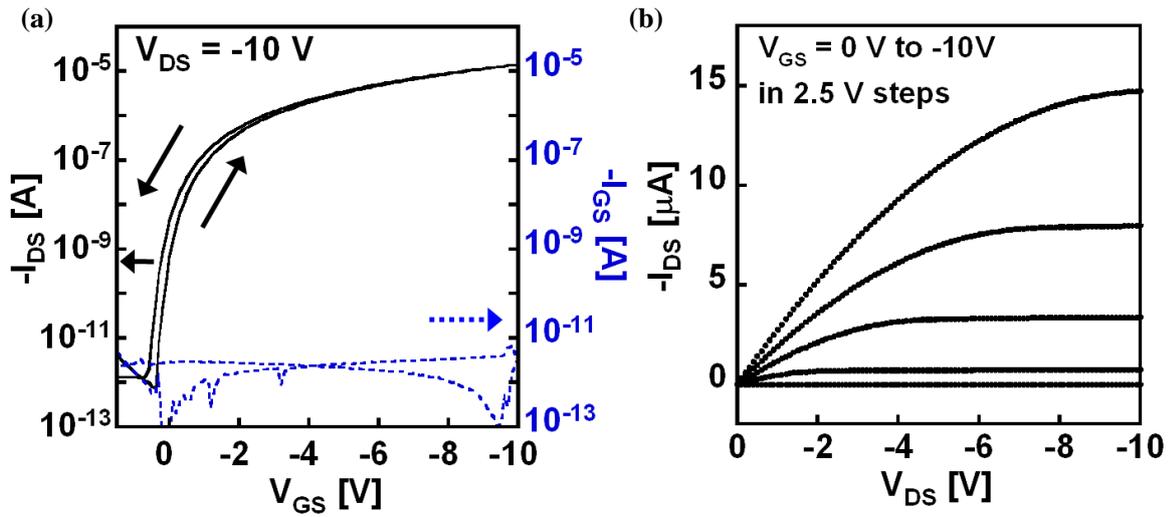


Figure 3-27 (a): Typical transfer characteristics and (b): output characteristics of the organic transistors with 90-nm-thick Parylene dielectrics deposited by U-diX with annealing process.

Figure 3-27 に示したトランジスタについて、駆動電圧($V_{GS} = V_{DS}$ とする)を変更して測定した伝達特性を Figure 3-28 に、それらから求めたトランジスタ特性の駆動電圧依存性を Figure 3-29 に示した. Figure 3-29 (a)より、飽和領域の電界効果移動度は駆動電圧の増加に伴って大きく増加し、閾値電圧も高くなる傾向が確認できる. また、Figure 3-29 (b)より、オン電流及びゲートリーク電流も駆動電圧の増加に伴って大きくなるのがわかる. W/L が大きな有機 TFT を作製する場合を考慮すると、ゲートリーク電流の大きさから、この有機 TFT の駆動電圧は 20 V 以下であることが望ましいと考えられる. この 20 V で駆動した場合、 W/L が $500 \mu\text{m}/39 \mu\text{m}$ で、電界効果移動度は $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は -2.7 V 、オン電流は $63 \mu\text{A}$ でゲートリーク電流は 100 pA 以下という特性が得られる. さらに、電界効果移動度については 3 V 駆動の場合でも $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示しているが、駆動素子としての動作やオンオフ比の大きさを考慮すると、この W/L で少なくともオン電流値が $1 \mu\text{A}$ 以上流れている方が望ましいので、膜厚 90 nm ($C_p = 30.0 \text{ nF}/\text{cm}^2$)のパリレン絶縁膜を用いた場合に適切な駆動電圧の下限は 4-5 V 程度と考えられる. これらはパリレン絶縁膜の膜厚をさらに薄膜化することで改善することが可能である.

一方で、U-diX を使用して膜厚 70 nm になるよう成膜したパリレン絶縁膜について、有機半導体の成膜前に熱アニール処理を行わなかったトランジスタも作製し、同様にトランジスタ特性の駆動電圧依存性を調べたところ、Figure 3-30 に示したように、Figure 3-29 の結果とは全く異なる結果が得られた. Figure 3-30 (a)では、飽和領域の電界効果移動度は駆動電圧の増加に対してわずかに増加するものの、ほとんど一定であり、閾値電圧も駆動電圧の増加に伴って低くなる傾向が確認できた. これらの違いは、パリレン膜の成膜後から有機半導体層の成膜までの間に熱アニール処理を加えることによって、明らかにチャンネル領域における有機半導体結晶の成長過程に大きな影響を与えることを示唆しており、この熱アニール処理によって、パリレン膜の絶縁性能は大きく変化しない一方で、有機 TFT の電界効果移動度は大きく向上させることができるのがわかる.

また、有機 TFT のゲート絶縁膜として使用できるパリレン膜の薄膜化可能な範囲としては、41 nm ($C_p = 66 \text{ nF}/\text{cm}^2$)の膜厚まで確認している. この膜厚で成膜したパリレン膜をゲート絶縁膜として使用した 15 個の有機 TFT について、それらの電気特性を Figure 3-31 に示した. いずれも駆動電圧 6 V に対して 100 pA 以下のゲートリーク電流を示しており、オンオフ比も 10^5 以上と良好な特性を示している. また、先程と同様の議論から、この膜厚では少なくとも 2-3 V 程度の低電圧駆動が可能となる.

以上のように、本研究では 41 nm ($C_p = 66 \text{ nF}/\text{cm}^2$)の膜厚まで薄膜化できるパリレン絶縁膜の成膜プロセスを確立し、2-3 V 程度の低電圧駆動も可能であり、適切な駆動電圧の範囲内で $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度を示し、ゲートリーク電流も W/L が $500 \mu\text{m}/40 \mu\text{m}$ 程度、電極線幅 $50 \mu\text{m}$ 程度で 100 pA 以下となるような有機 TFT の作製に成功した.

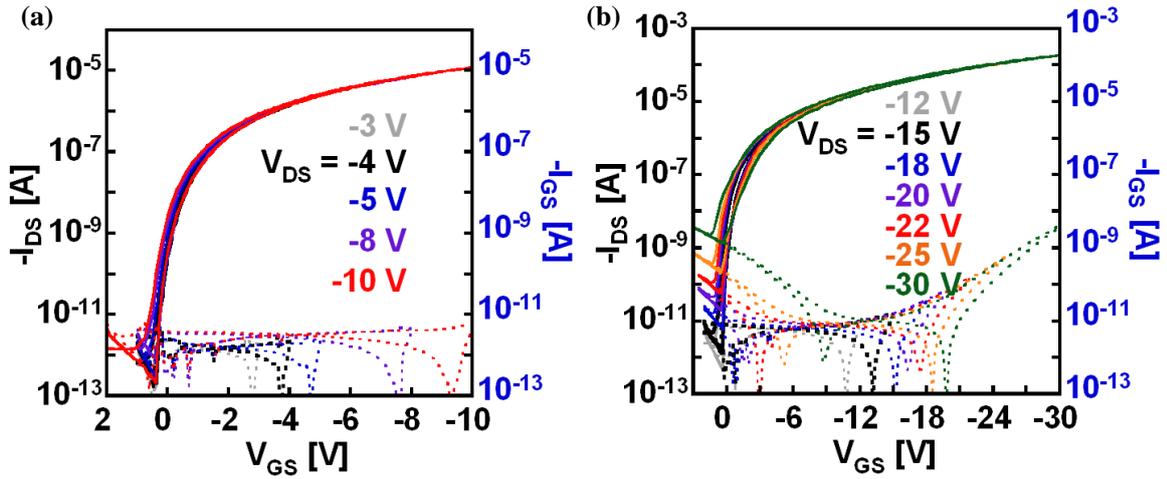


Figure 3-28: Transfer characteristics with various operation voltages ($V_{GS} = V_{DS}$) in a low electric field (a), and high electric field (b) using the organic transistors with 90-nm-thick Parylene dielectrics deposited by U-diX with annealing process.

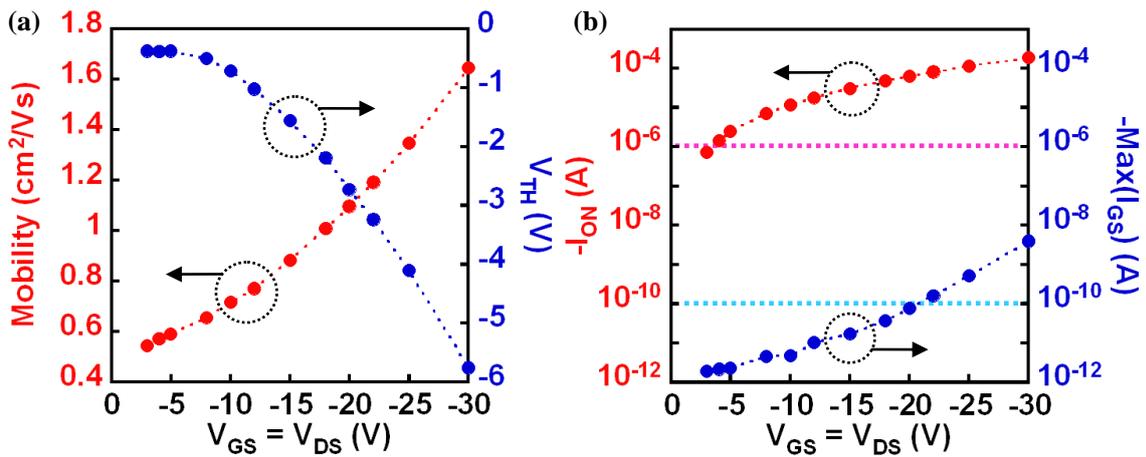


Figure 3-29 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and maximum leakage current of the organic transistors with 90-nm-thick Parylene dielectrics deposited by U-diX with annealing process as a function of operation voltage.

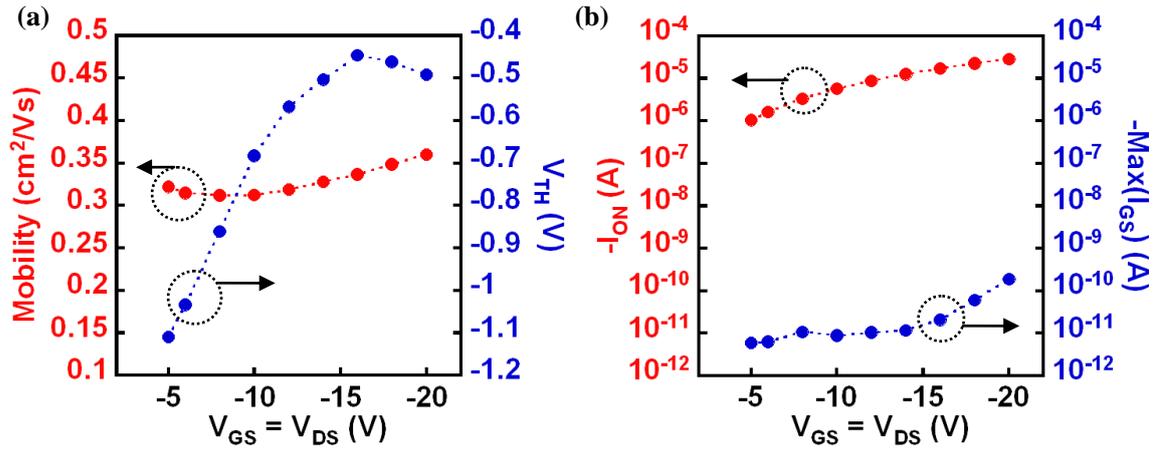


Figure 3-30 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and maximum leakage current of the organic transistors with 70-nm-thick Parylene dielectrics deposited by U-diX without annealing process before depositing DNTT as a function of operation voltage.

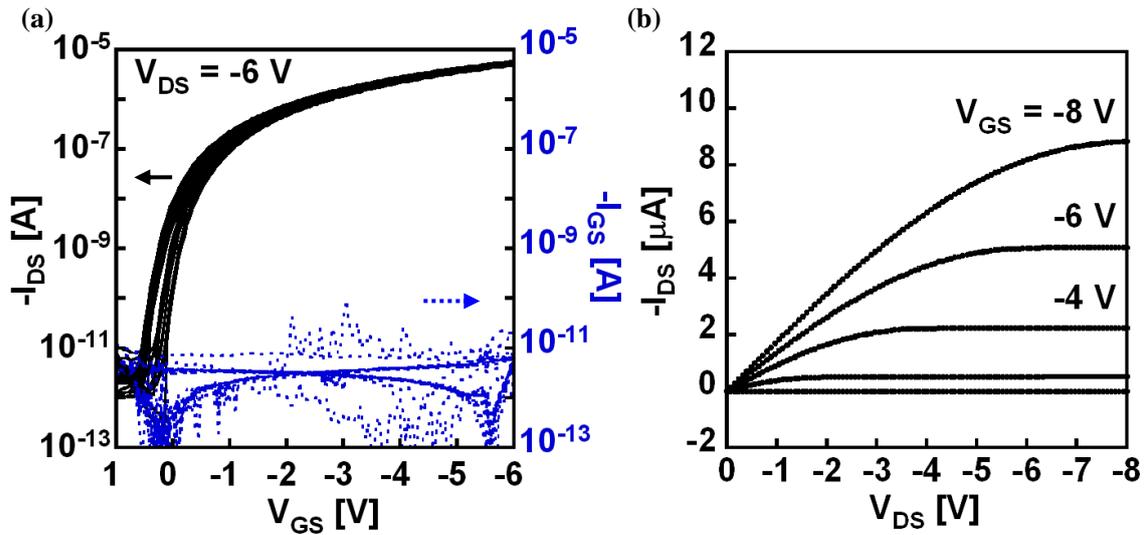


Figure 3-31 (a): Transfer characteristics of 15 organic transistors with 41-nm-thick Parylene dielectrics deposited by U-diX, and (b): typical output characteristics.

3.5 パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の歩留りとばらつき評価

本節では、前節で得られたパリレン膜をゲート絶縁膜に用いた有機 TFT について、その歩留まりとデバイス特性のばらつきを評価する。歩留まりの定義として、本研究では飽和領域における電界効果移動度が $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、オンオフ比が 10^3 以上、オン電流値が $1.0 \mu\text{A}$ 以上で、ゲートリーク電流が全ての電圧に対して 1 nA 以下という条件を全て満たしたトランジスタを、“動作したトランジスタ”として数えることとし、1 つでもそれらの条件を満たさなかったものについては欠陥として扱った。尚、本節での有機 TFT の作製においてのみ、Si/SiO₂ 基板を使用している。

まず、パリレン膜を成膜後に熱アニール処理を行わずにトランジスタを作製したものについて、500 個のトランジスタを作製し、歩留まりとデバイス特性のばらつきを評価した。W/L は $1000 \mu\text{m}/40 \mu\text{m}$ であり、パリレン膜の膜厚は 96 nm ($C_p = 28.2 \text{ nF}/\text{cm}^2$)、駆動電圧は $V_{GS} = V_{DS} = -10 \text{ V}$ とした。Figure 3-32 には、それらの電界効果移動度と閾値電圧のばらつきの測定結果を示した。動作したトランジスタは 269 個であり、歩留まりは 53.8% と非常に低い結果となった。一方で、デバイス特性のばらつきは小さく、電界効果移動度の平均値が $0.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に対して標準偏差が $0.018 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧の平均値が -1.1 V に対して標準偏差が 0.18 V であった。

次に、パリレン膜を成膜後に熱アニール処理を行ったトランジスタについて、400 個のトランジスタを作製し、同様に歩留まりとデバイス特性のばらつきを評価した。W/L は $500 \mu\text{m}/40 \mu\text{m}$ であり、パリレン膜の膜厚は 70 nm ($C_p = 38.7 \text{ nF}/\text{cm}^2$)、駆動電圧は $V_{GS} = V_{DS} = -8 \text{ V}$ とした。動作したトランジスタは 400 個中 389 個であり、歩留まりは 97.25% と、熱アニール処理を行わなかったトランジスタに比べて非常に高い値となった。また、本研究ではパリレン膜の成膜プロセスは一切クリーンルーム内で行っていないため、成膜前のパーティクルの混入が避けられず、それを考慮すると 97.25% はほとんど限界に近い値であると言える。

Figure 3-33 にはこれらのトランジスタについて、飽和領域における電界効果移動度、閾値電圧、オン電流値、及びオンオフ比のばらつきを示した。電界効果移動度の平均値は $0.49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり標準偏差が $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧の平均値は -1.4 V であり標準偏差が 0.29 V であった。また、飽和領域における電界効果移動度について、面内ばらつきを 3 次元プロットしたものを Figure 3-34 に示した。この図より、面内で端のデバイス程高い移動度を示し、中心に近づくにつれて移動度が下がるという明らかな傾向が見られた。これらについて、最も高い移動度を示したトランジスタと、最も低い移動度を示したトランジスタの比較を Figure 3-35 に示した。Figure 3-35 (a) に示した伝達特性から、ゲートリーク電流や閾値電圧、ヒステリシスなどに大きな違いは見られなかった。一方で、Figure 3-35 (b) に示した光学顕微鏡写真から、有機半導体層である DNNT の状態には違いが見られ、半導体層が全体的に薄くなっており、特に半導体層の端付近では DNNT がつながっていない部分が多数見られた。従って、Figure 3-34 に示したような傾向は、DNNT の成膜プロセスで生じたものと考えられる。

また、Figure 3-36 には熱アニール処理を行ったトランジスタにおいて、欠陥として扱われた

トランジスタの伝達特性の例を示した。Figure 3-36 (a)に示したトランジスタは、駆動電圧付近においてゲートリーク電流が 1 nA を超えたため、欠陥として扱った。このようなトランジスタは 400 個中 7 個あった。一方、Figure 3-36 (b)に示したように、ソース電極、またはドレイン電極のどちらかがゲート電極と導通しているものもあり、このようなトランジスタは 400 個中 4 個あった。

以上のように、パリレン成膜後の熱アニール処理は、デバイスの歩留まり向上という観点においても効果的であり、前節で述べた電界効果移動度の改善効果も踏まえ、以後は基本的に熱アニール処理を行ったものについての実験結果を示す。

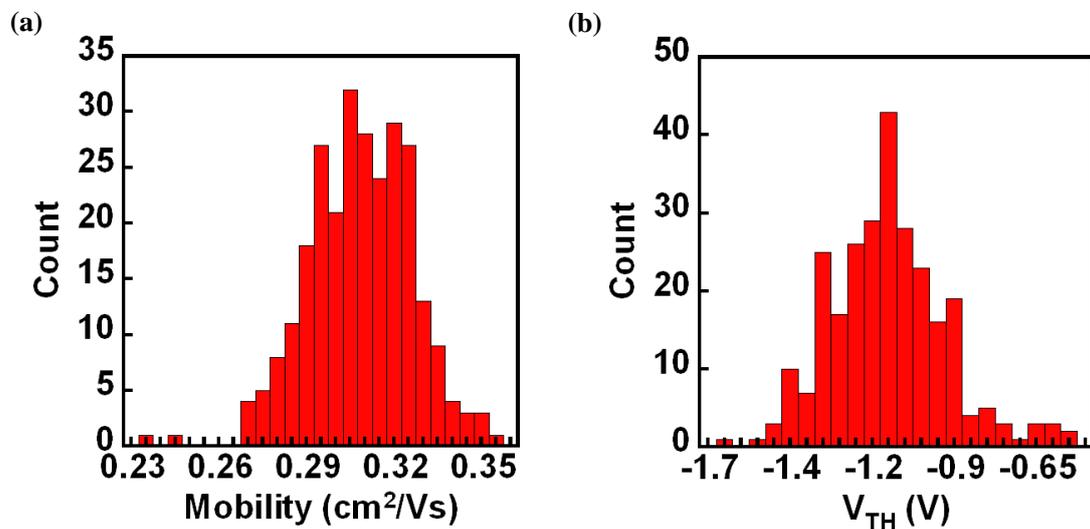


Figure 3-32 (a): Saturation mobility and (b): threshold voltage variation of the organic transistors with Parylene dielectrics without annealing process. 269/500 transistors worked.

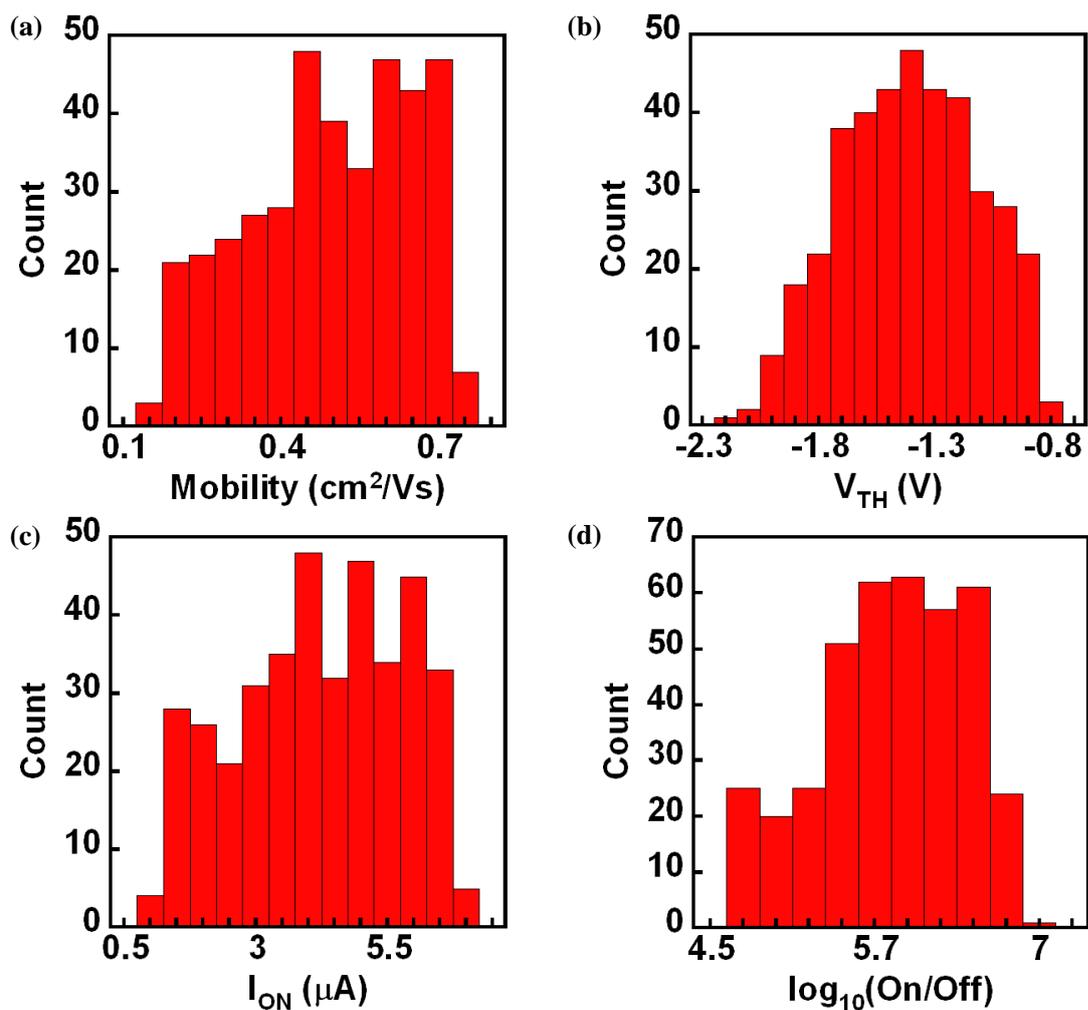


Figure 3-33 (a): Saturation mobility, (b): V_{TH} , (c): on current and (d): on/off ratio variation of the organic transistors with thermally annealed Parylene dielectrics. 389/400 transistors worked.

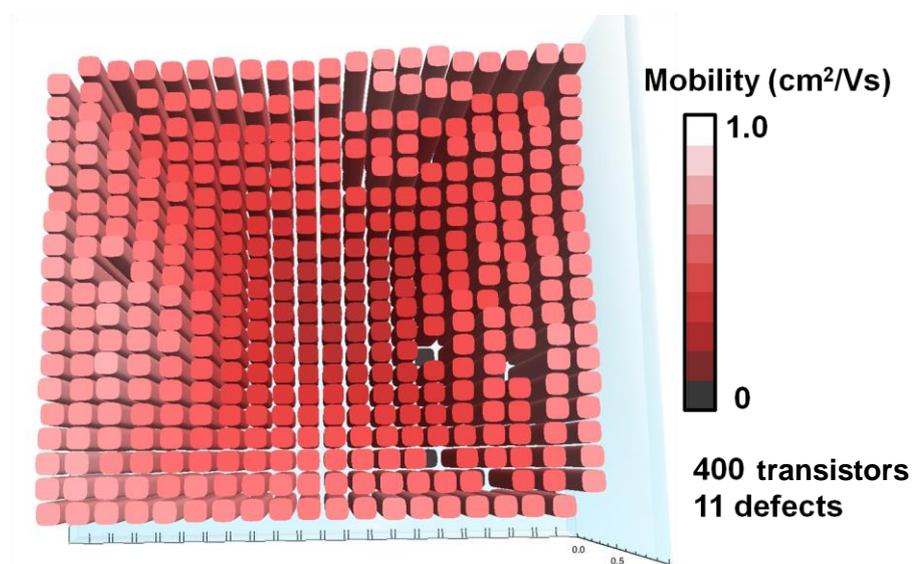


Figure 3-34: 3D plot of Saturation mobility distribution of the organic transistors with thermally annealed Parylene dielectrics.

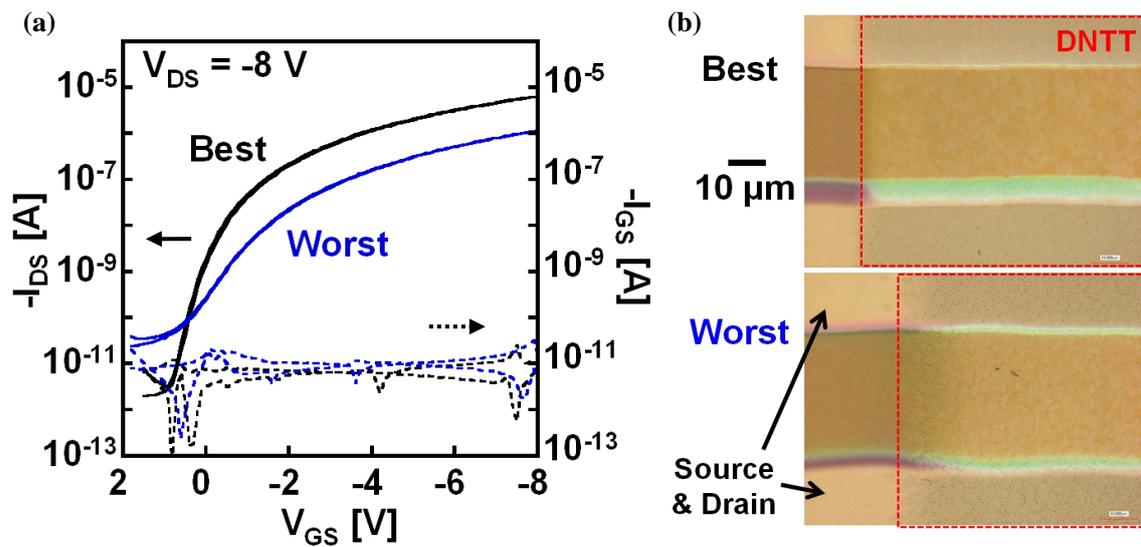


Figure 3-35: Comparison of (a): the transfer characteristics and (b): optical microscope images between the best transistor, which was in almost edge, and the worst transistor, which was in almost center.

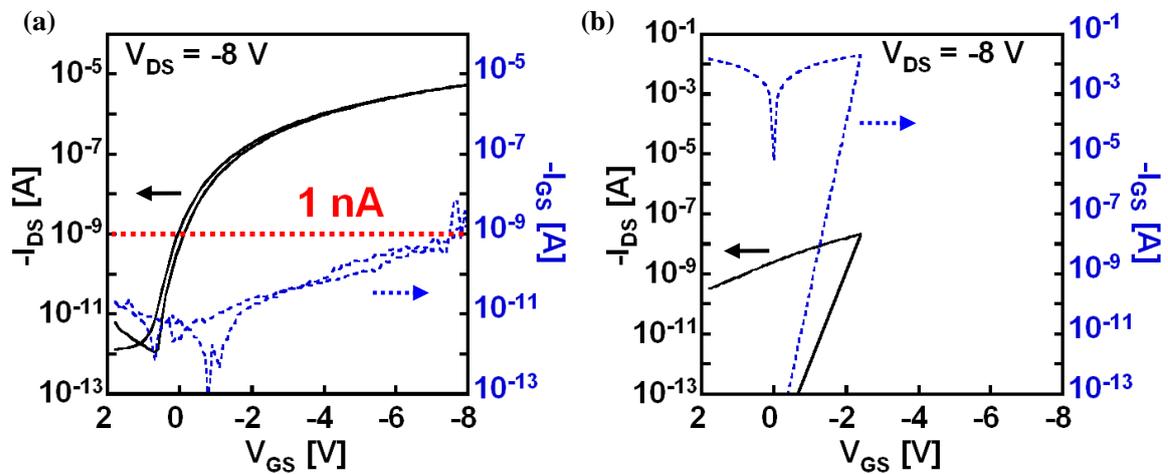


Figure 3-36 (a): Example of the defects, whose leakage current showed more than 1 nA, and (b): other example of the defects, whose source or drain electrodes made a short-circuit with the gate electrodes.

3.6 パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の安定性試験

3.6.1 DC バイアスストレス安定性試験

本項では、パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の安定性として、まず直流電圧で長時間駆動した際の安定性について述べる。測定に用いたトランジスタの W/L は $500\ \mu\text{m}/40\ \mu\text{m}$ で、パリレン膜の膜厚は $108\ \text{nm}$ ($C_p = 25.1\ \text{nF}/\text{cm}^2$) である。DC バイアスによる負荷をかける前の特性は、駆動電圧が $V_{GS} = V_{DS} = -12\ \text{V}$ で電界効果移動度が $0.66\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧が $-1.7\ \text{V}$ 、オンオフ比が 10^6 以上であった。このトランジスタについて、封止などを行わずに酸素分子や水分子による影響を防ぐため、窒素雰囲気中のグローブボックス内で可能な限り暗くした環境下で測定を行った。

Figure 3-37 には上記のトランジスタを $V_{GS} = V_{DS} = -12\ \text{V}$ で駆動し続けた際の、DC バイアスの印加時間に対するオン電流とゲートリーク電流の変化を示した。これらより、DC バイアスで 44 時間程度トランジスタを駆動させ続けても、ゲートリーク電流が増大することはないことがわかる。また、オン電流については Figure 3-37 (b) に示したように、3 時間程度の駆動まではほぼ線形に電流値が増大し、最大で初期値から 31% 電流値が増加した。このように、DC バイアスストレスの効果で電流値が増大するように閾値電圧がシフトするのは、一般的なゲート絶縁膜材料を用いた場合とは方向が逆であり [136]、ペンタセンと Parylene-C を用いたトランジスタの場合もこのような傾向を示すことが報告されている [162]。また、LABCOTER で成膜し、成膜後の熱アニール処理を行わなかったパリレン膜について、DNNTT や別の可溶性半導体でも同様に電流値が増大する傾向が確認されている [163]。このように、DC 駆動させた場合に電流値が変化してしまうような不安定性は望ましいものではないが、TFT の応用において多くの場合重要になるのは、これらの効果により変化した特性がいかに早く元に戻るか、という点である。この点について、Figure 3-38 には、44.5 時間の DC バイアスストレスを加える前後での伝達特性の変化、及び出力特性の変化を示した。実際の測定では、DC バイアスストレスを止めてから伝達特性の測定を開始するまでに数十秒程度経過しているが、これらはストレス時間に対して十分短いため、大きな差はないものと考えられる。Figure 3-38 (a), (b) より、DC バイアスストレスの印加前後でほとんどトランジスタの特性が変化していないことがわかる。Table 3-5 には、DC バイアスストレスの印加前後でのトランジスタ特性をまとめた。以上の結果から、本研究のパリレン絶縁膜を使用した有機 TFT は、非常に長い時間 DC 駆動させたとしても、短い時間で元の特性に戻ることがわかった。これらは、DC 駆動によるキャリアのトラップが非常に浅い準位にあるということを示唆しており、特に TFT 応用で最もよく使われる Active Matrix 駆動方式の TFT 集積回路を構成した場合に、TFT 特性が DC バイアスストレスにより変化しないことがないため、集積回路の安定性という観点において非常に有望であると言える。

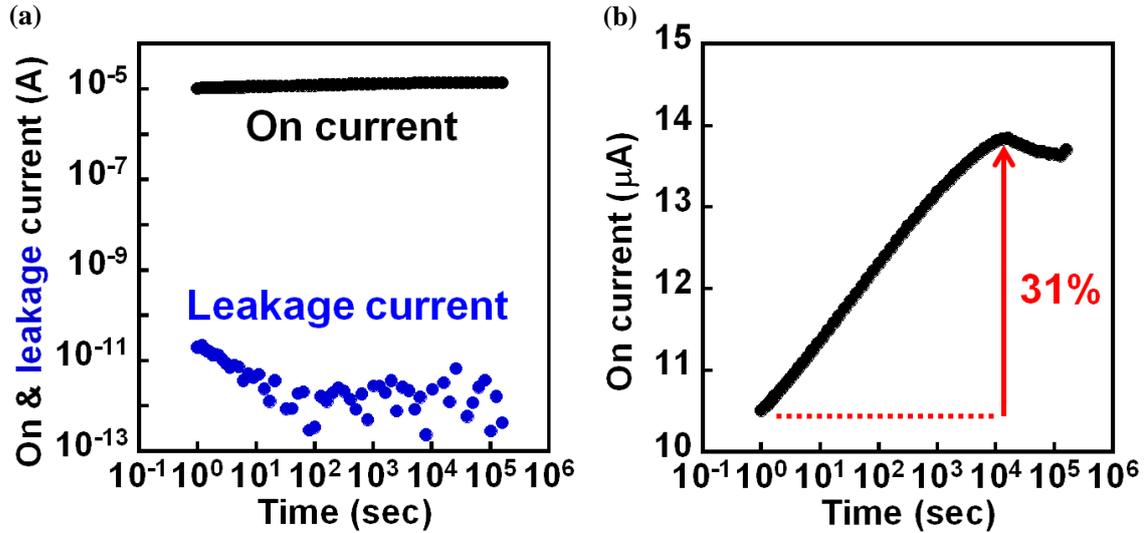


Figure 3-37 (a): On and leakage current dependence on the DC bias stress time plotted in log scale, and (b): on current dependence on DC bias stress time plotted in linear scale.

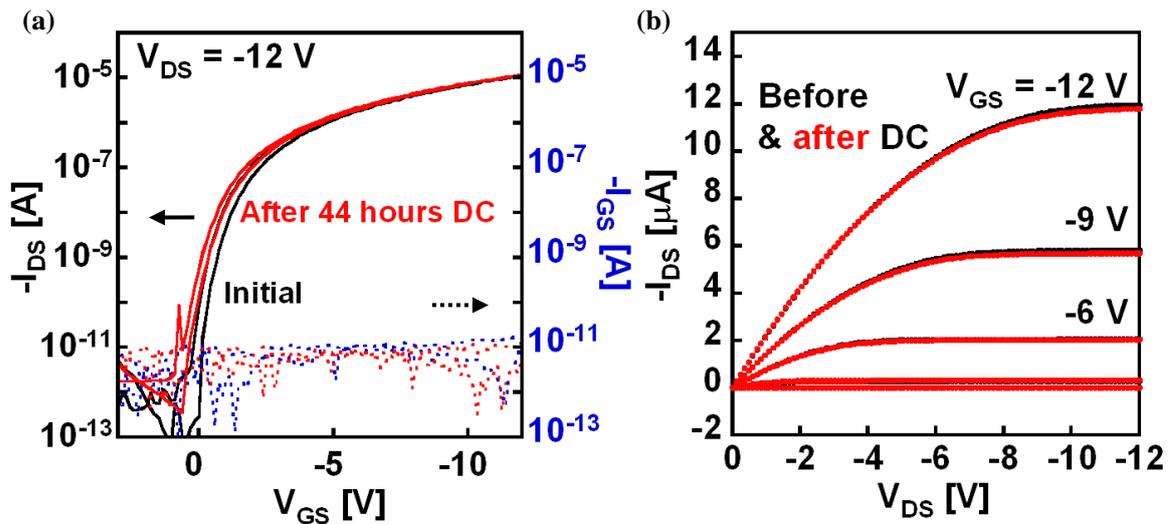


Figure 3-38 (a): Transfer and (b): output characteristics of the organic transistors fabricated in this study before and right after DC bias stress for 44 hours.

Table 3-5: Comparison of transistor characteristics before and after DC stress for 44.5 hours in N₂.

	Before DC stress	Right after 44.5 hours DC stress
μ_{FE}	0.67 cm ² /Vs	0.71 cm ² /Vs
V_{TH}	-1.74 V	-1.80 V
On/off ratio	>10 ⁷	~10 ⁷
Max. leakage current	22 pA	11 pA

3.6.2 耐熱性試験

次に、パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の耐熱性について述べる。測定に用いたトランジスタの W/L は $500\ \mu\text{m}/40\ \mu\text{m}$ で、パリレン膜の膜厚は $108\ \text{nm}$ ($C_p = 25.1\ \text{nF}/\text{cm}^2$) である。加熱前の室温での特性は、駆動電圧が $V_{GS} = V_{DS} = -15\ \text{V}$ で電界効果移動度が $0.49\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧が $-1.7\ \text{V}$ 、オンオフ比が 10^7 程度であった。このトランジスタを用い、封止を行わず、酸素分子や水分子による影響のない窒素雰囲気中のグローブボックス内で測定を行った。その際の加熱と測定の手順を Figure 3-39 に示す。まず、 30°C でトランジスタ特性の測定を行った後、 40°C まで温度を上げて 30 分加熱する。その後、 40°C の温度でトランジスタ特性の測定を行い、 30°C まで自然冷却させ、 30°C の温度で再び測定を行う。このようにして、加熱温度を 10°C ずつ上げながら同様の手順でトランジスタ特性の測定を行い、熱アニール効果によるトランジスタ特性の変化と、測定温度の違いによるトランジスタ特性の変化を同時に調べた。

Figure 3-40 (a)には各温度で加熱後、 30°C で測定を行った際の伝達特性の変化を、(b)には各温度で加熱中に測定を行った際の伝達特性の変化を示した。Figure 3-40 (a)より、アニール効果による特性の変化は 100°C から 120°C の間から大きくなるが、ゲートリーク電流やヒステリシスなどは 160°C で加熱した後でもほとんど変化していないことがわかる。一方で、Figure 3-40 (b)からは、 140°C 以降の加熱温度で大きくヒステリシスが增大しており、ゲートリーク電流も測定温度が上昇するにつれて増大していることがわかる。

このトランジスタは、 170°C の温度で測定を行った際にトランジスタ特性を示さなくなった。これについて、Figure 3-41には加熱前のトランジスタの光学顕微鏡写真と、 170°C の温度で加熱を行った後のトランジスタの光学顕微鏡写真を示した。これらより、有機半導体層に用いた DNNT が明らかな凝集を起こしていることがわかる。これが原因で、半導体中でキャリアが通ることのできるパスがなくなり、トランジスタ特性を示さなくなったと考えられる。

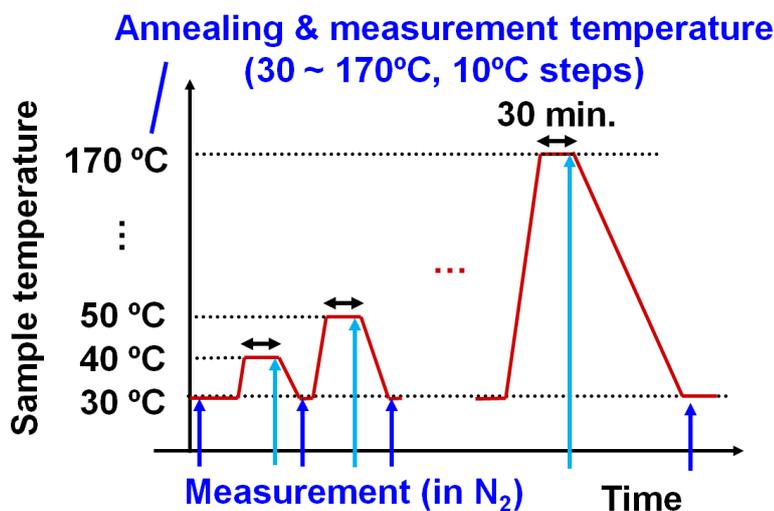


Figure 3-39: Heating and measuring procedure.

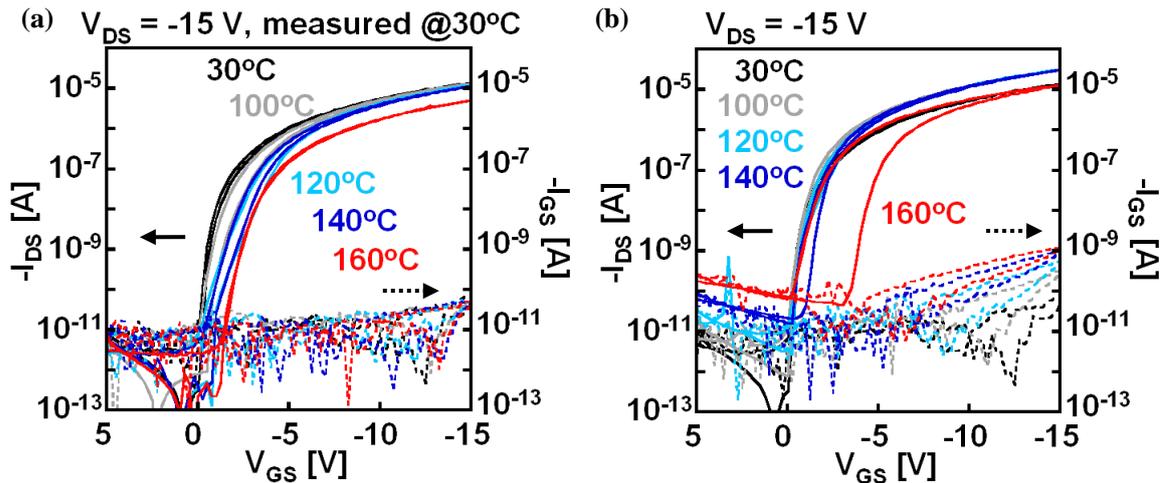


Figure 3-40 (a): Transfer characteristics after annealing in N_2 measured at $30^\circ C$, (b): transfer characteristics during heating in N_2 .

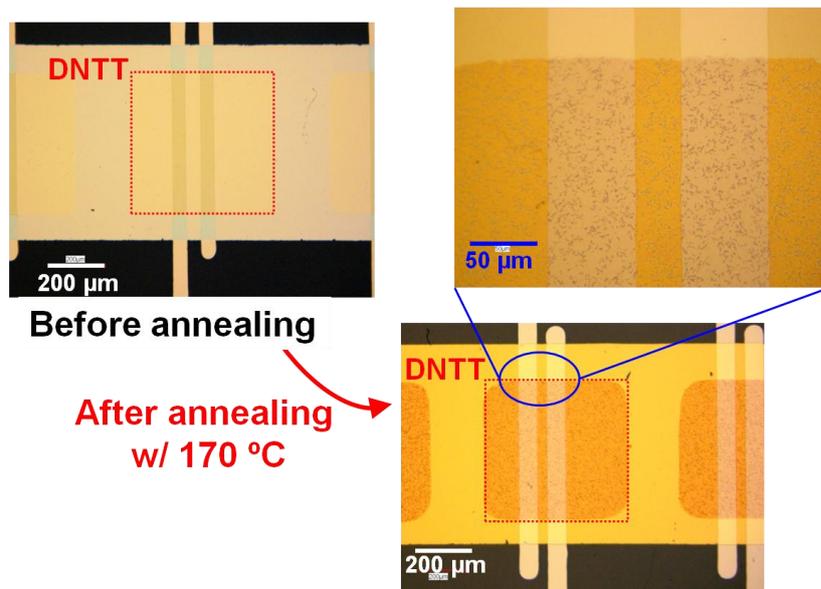


Figure 3-41: Optical microscope images of the transistors before and after annealing at $170^\circ C$ according to the procedure, which is shown in Figure 3-39.

この耐熱性試験において、飽和領域における電界効果移動度、閾値電圧、オン電流、及び駆動電圧におけるゲートリーク電流電流を、加熱後に $30^\circ C$ の温度で測定を行ったものについてまとめたものを Figure 3-42 に、各加熱温度で測定を行ったものについてまとめたものを Figure 3-43 に示した。

アニール効果による特性変化を示した Figure 3-42 (a)から、電界効果移動度は $120^\circ C$ の加熱温度まで緩やかに上昇し、それ以降は急激に減少することがわかり、この移動度の減少は、先述した有機半導体の凝集効果によるものであると考えられる。また、閾値電圧については

70°C の加熱後から高くなり始め、1.3 V 程度負方向にシフトした後、加熱に対してほとんど一定になる傾向が見られた。一方で、Figure 3-42 (b)に示したように、パリレン膜の絶縁性能は、170°C で加熱した後でも全く劣化するようなことはなかった。

測定温度に対するトランジスタ特性の依存性を示した Figure 3-43 (a)からは、120°C の温度まで電界効果移動度が大きく上昇する傾向が見られた。これは、多結晶有機半導体中の伝導キャリア輸送が熱活性ホッピングによって支配されていることを反映した結果となっており、有機半導体の微結晶間や分子間のエネルギー障壁を越えるキャリアが熱エネルギーによって増加したためであると考えられる。

最後に、Figure 3-44 には本研究の有機 TFT と同じ有機半導体材料である DNNT を用いながら、別のゲート絶縁膜材料として SAM による表面処理を行った AlO_x ($\text{AlO}_x+\text{C18-SAM}$)を用いた有機 TFT であり、近年滅菌処理が可能な程度に耐熱性の高い有機 TFT として報告のあったトランジスタの耐熱性[100], [164]と、本研究で作製されたパリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の耐熱性を比較した結果を示した。この図より、パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT は、一切デバイス封止を行っていないにも関わらず、 $\text{AlO}_x+\text{C18-SAM}$ をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT や、さらにそれを金属とパリレン膜によって封止した有機 TFT よりも高い耐熱性を示すということがわかる。また、これらの傾向からも、120°C より高い温度での加熱による移動度の低下は有機半導体材料である DNNT によって決まっていることがわかり、パリレン絶縁膜とより耐熱性の高い有機半導体材料を用い、デバイス封止を行えば、さらに耐熱性の高い有機 TFT を実現することができると考えられる。

以上のように、本項ではパリレン膜をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT が、他種のゲート絶縁膜材料を用いた場合に比べて非常に高い耐熱性を示すということを明らかにした。

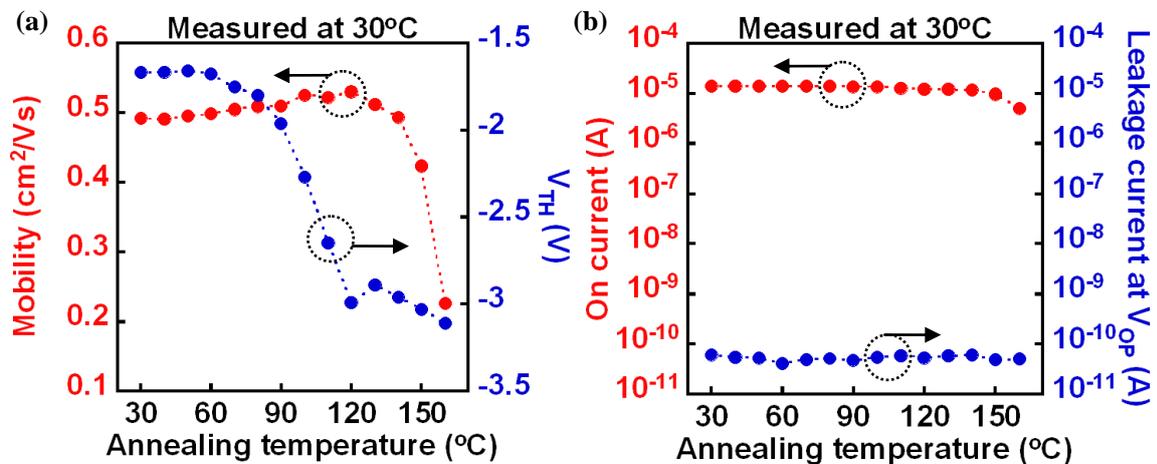


Figure 3-42 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and leakage current dependence on the annealing temperature. All transistors were measured at 30°C in N_2 .

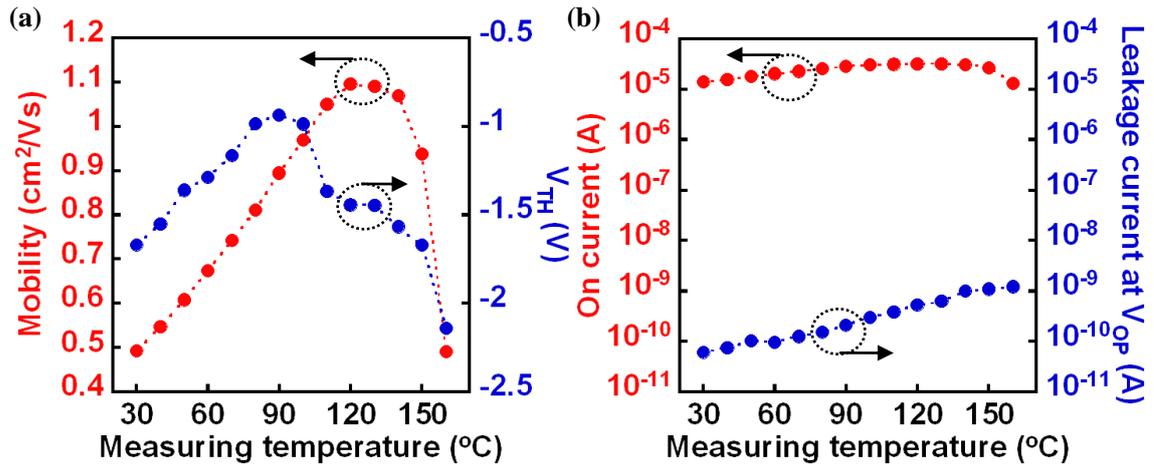


Figure 3-43 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and leakage current dependence on the measurement temperature in N₂.

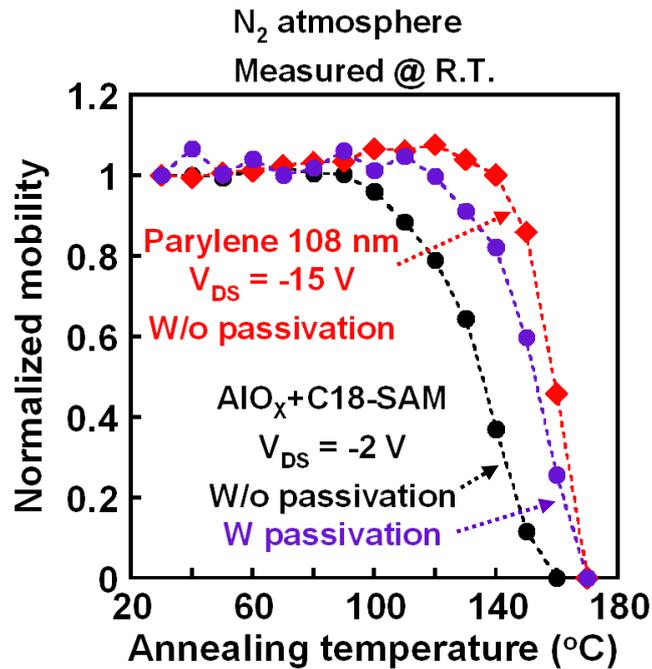


Figure 3-44: Saturation mobility of the DNTT plotted as a function of annealing temperature with different gate dielectric materials. AIO_x+C18-SAM results are referred from [100], [164].

3.6.3 機械的安定性試験

本項では、有機 TFT の機械的安定性試験の1つとして、折り曲げによる圧縮、または伸長歪みを印加した際のトランジスタ特性の変化を測定し、作製された有機 TFT のフレキシビリティを評価した。尚、測定に用いたトランジスタのパリレン絶縁膜の厚さは 65 nm ($C_p = 41.7 \text{ nF/cm}^2$)程度であるが、分光エリプソメトリーによる膜厚測定結果を考慮して、歪み量の算出時には 120 nm で計算するものとする。

折り曲げによる歪みの印加モデルとして、各層が一様等方性材料であり、基板とフィルムの2層から成る積層フィルムを仮定すると、曲率半径 R で折り曲げたときのフィルム表面に印加される歪み量(strain)は、基板材料の膜厚 d_{sub} とヤング率 Y_{sub} 、及びフィルムの膜厚 d_{film} とヤング率 Y_{film} を用いて以下の式で表わすことができる[165]。

$$\epsilon_{\text{top}} = \frac{(1 + 2\eta + \chi\eta^2)}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \left(\frac{d_{\text{film}} + d_{\text{sub}}}{2R} \right) \quad (43)$$

$$\text{where } \eta = d_{\text{film}}/d_{\text{sub}} \quad \text{and } \chi = Y_{\text{film}}/Y_{\text{sub}}$$

ここで、まずゲート電極である金 30 nm と絶縁膜であるパリレン膜 120 nm について、平行平板モデルの複合材料を膜厚方向に対して垂直な方向に引っ張る場合に用いられる複合則である Voigt 則を用い、1層のフィルムとみなすものとする。このとき、金のヤング率は 78 GPa であり、Table 3-2 よりパリレン膜(diX-SR)のヤング率は 4.0 GPa であるから、この2層のフィルムを1層のフィルムとみなしたときのヤング率は以下のように計算される。

$$Y_{\text{film}} = \frac{30}{150} \times 78 \text{ GPa} + \frac{120}{150} \times 4.0 \text{ GPa} = 18.8 \text{ GPa} \quad (44)$$

本研究の有機 TFT で基板材料に用いた UPILEX®-75S のヤング率は 25°C で 6.9 GPa [166]なので、式(43)と式(44)より、本研究における有機 TFT に加わる折り曲げ歪みは以下のように計算できる。

$$\epsilon_{\text{TFT}} = 3.745 \times \frac{1 \text{ mm}}{R} \quad (\%) \quad (45)$$

また、曲率半径が小さくなると、フィルムの膜厚の影響が大きくなるため、式(43)の分母 $2R$ を $2R + d_{\text{sub}} + d_{\text{film}}$ とすると正確性が増す。2 mm 程度より小さな曲率半径においてこの差は顕著になる。そこで曲率半径 2 mm 以下の歪み量計算には以下の式を用いるものとする。

$$\epsilon_{\text{TFT}} = 3.745 \times \frac{1 \text{ mm}}{R + 0.03758 \text{ mm}} \quad (\%) \quad (46)$$

次に、有機 TFT に折り曲げ歪みを印加していく手順を述べる。実験系の概観は Figure 3-45 (a)のようになっており、この折り曲げ試験に用いたデバイス写真を Figure 3-45 (c)に示す。デバイスには Figure 3-45 (d)-(f)に示したように、歪みに対してソース・ドレイン間の電流が平行、及び垂直方向に流れるトランジスタと、キャパシタが配置されており、それぞれの素子が Figure 3-45 (c)の青の破線に示した 2 つの場所から等距離にあるように位置している。即ち、青の破線の位置まで両面テープで固定し、Figure 3-45 (a)の系においてデバイスを折り曲げた際に、真上から見ながら青の破線の位置同士を合わせることで、自動的に素子の位置する場所が最大の曲率半径となる。歪みの印加にあたって、測定の前に測定に用いるデバイスの基板材料だけを折り曲げた状態でアクリル板を下ろし、XYZ ステージの Z が 0 mm となるようにキャリブレーションを行った。次に、デバイスの両端を、デバイスの各電極が接続された変換基板(SUNHAYATO ICB016)と、XYZ ステージに接続されたアクリル板に両面テープで固定し、アクリル板を押し下げていくことで折り曲げ歪みを印加した。このようにして曲率半径 1 mm 程度まで折り曲げた時の側面写真を Figure 3-45 (b)に示す。尚、XYZ ステージの Z の値と曲率半径の関係については、予め Figure 3-45 (b)のような側面写真から各 Z の値に対してフィッティングを行い、曲率半径(R)を求めている。このようにして、Z = 30 mm (R = 18 mm)から測定を開始し、徐々に Z を小さくしていきながらトランジスタ特性の測定を行い、各曲率半径に対するトランジスタ特性の変化を測定した。

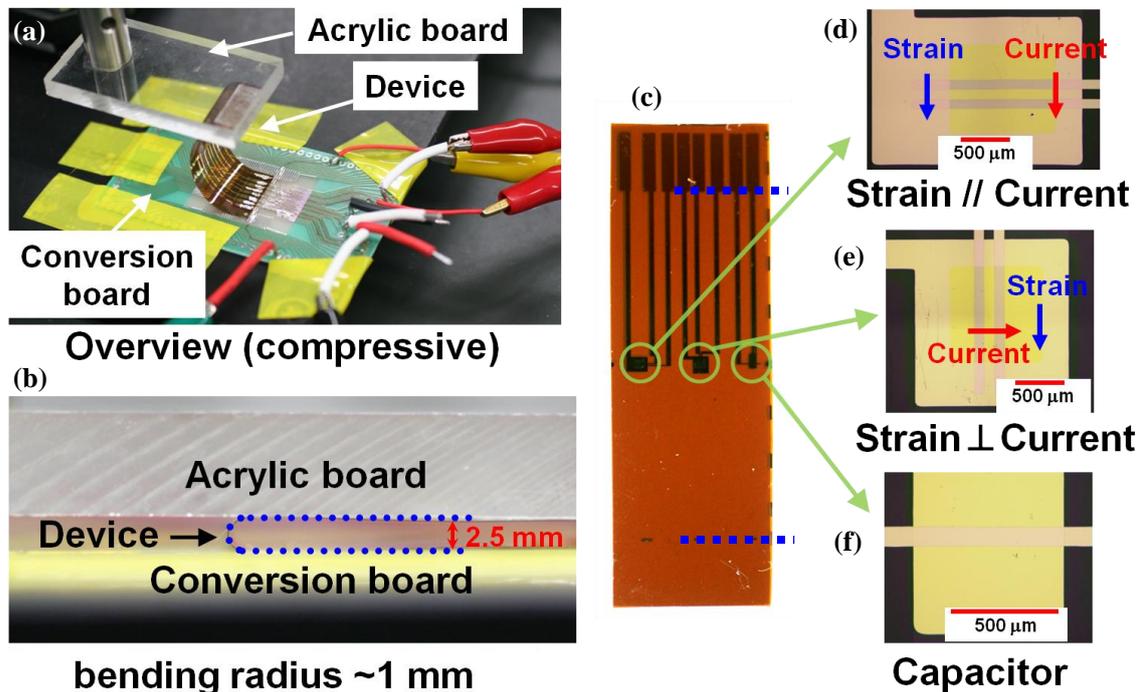


Figure 3-45 (a): Overview of bending experiments. (b): Side view of the device bent at the bending radius of about 1 mm. (c): Photograph of the device for the bending experiments. (d): Optical microscope image of the transistor in which the drain current flows parallel to the bending strain. (e): Optical microscope image of the transistor in which the drain current flows perpendicular to the bending strain. (f): Optical microscope image of the capacitor.

まず、有機 TFT に圧縮歪みを印加したときの特性変化について示す。測定に用いたトランジスタの W/L は 1000 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ であり、パリレン絶縁膜の膜厚は 63.5 nm ($C_p = 42.6 \text{ nF}/\text{cm}^2$) である。また、駆動電圧は $V_{GS} = V_{DS} = -8 \text{ V}$ とした。

Figure 3-46 には、トランジスタを曲げずに平らにした状態で測定した場合のトランジスタ特性と、曲率半径 18 mm ($Z = 30 \text{ mm}$) に折り曲げた状態で測定した場合のトランジスタ特性を示した。R = 18 mm のときにトランジスタにかかる歪み量は、式(45)より 0.2% と計算されるが、伝達特性に大きな変化は見られなかった。さらに、Table 3-6 には Figure 3-46 (a) より求めたトランジスタの各特性を示したが、この表より曲率半径 18 mm の折り曲げによる負荷では、本研究で作製された有機 TFT に対して全く特性の変化を及ぼさないことがわかる。従って、圧縮歪みに対する有機 TFT の安定性試験は R = 18 mm から開始し、このときの特性を初期特性とした。尚、Figure 3-45 (d) に示したトランジスタを Parallel と表記し、Figure 3-45 (e) に示したトランジスタを Perpendicular と表記している。

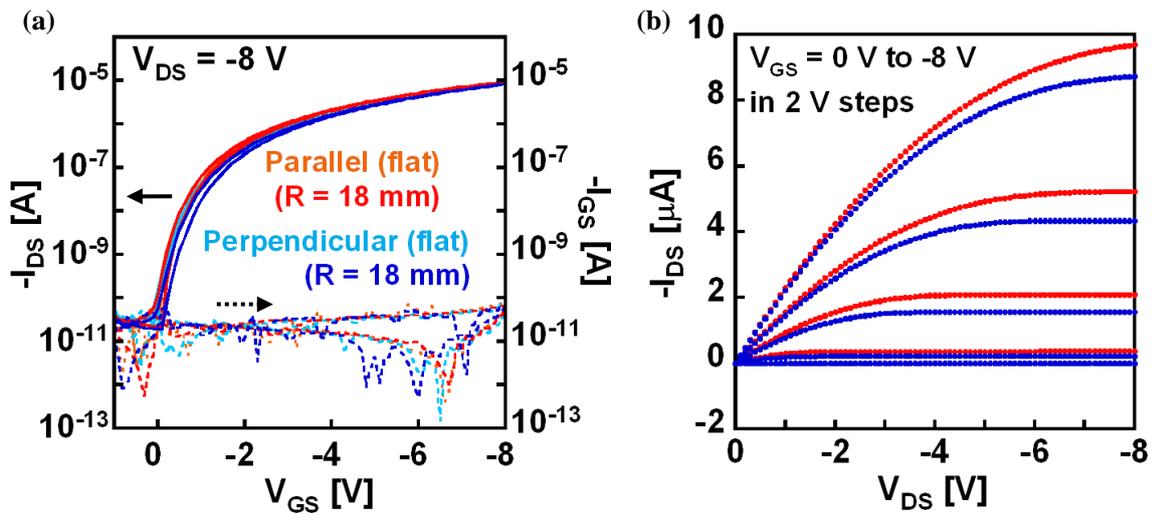


Figure 3-46 (a): Transfer and (b): output characteristics of the transistors with 64-nm-thick Parylene dielectrics measured at flat state and measured at the compressive bending radius of 18 mm.

Table 3-6: Comparison of the transistor characteristics before and during compressive bending at the bending radius of 18 mm.

	Parallel		Perpendicular	
	Flat state	R = 18 mm	Flat state	R = 18 mm
μ_{FE}	$0.66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0.66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0.78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0.78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
V_{TH}	0.12 V	0.10 V	-0.81 V	-0.91 V
On/off ratio	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$
Max. leakage current	82 pA	67 pA	74 pA	69 pA

トランジスタは測定系の限界である曲率半径 0.3 mm 程度の圧縮方向折り曲げ時でも壊れることなく動作した. Figure 3-47 には Parallel と Perpendicular の 2 種類のトランジスタについて、圧縮方向に $R = 18$ mm から 0.3 mm までの範囲で曲率半径を小さくしたときのオン電流、オフ電流、閾値電圧、ゲートリーク電流の変化を示した. Figure 3-47 (a)から、オンオフ比は各曲率半径の折り曲げに対して大きく減少することはなかったが、Figure 3-47 (b)に示したように、どちらのトランジスタについてもオン電流の値は曲率半径 1.2 mm 程度の折り曲げまで増加し、それより小さい曲率半径の曲げでは減少した. Figure 3-47 (c)に示したように、閾値電圧についても赤の破線で示した曲率半径 1.2 mm の折り曲げを境に、異なる変化の傾向が見られた. また、ゲートリーク電流については、Figure 3-47 (d)に示したように、小さな曲率半径において上昇するような傾向が見られた. これらの各特性の変化率は、常に Perpendicular のトランジスタよりも Parallel のトランジスタの方が大きく、これは Parallel のトランジスタでは圧縮歪みがチャネルを流れる電流に対して一様に加わるようになっているため、全ての電流パスに対して最大の圧縮歪み加わる場所が存在するのに対し、Perpendicular のトランジスタでは電流方向に対して不均一に加わるためであると考えられる.

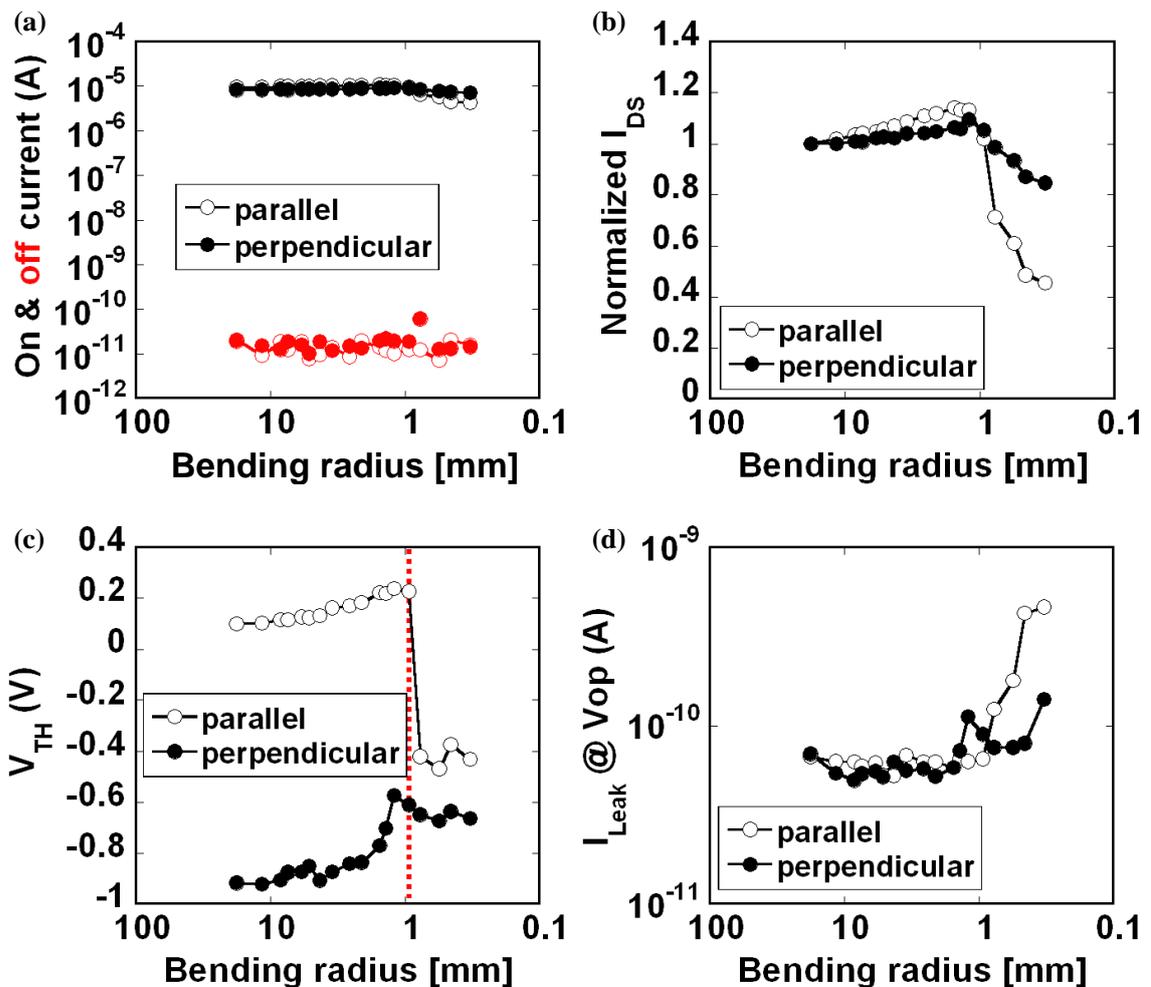


Figure 3-47 (a): On and off current, (b): normalized on current, (c): threshold voltage, and (d): leakage current dependence on the compressive bending radius using the organic transistors with 64-nm-thick Parylene dielectrics.

Figure 3-48 には一度 0.3 mm 程度の曲率半径まで折り曲げたとき、その後曲率半径 18 mm まで戻して測定したときの伝達特性の変化を示した。Figure 3-47 (d)では折り曲げによってゲートリーク電流の増大が見られたが、これらの図では曲率半径 18 mm に戻して測定したトランジスタのゲートリーク電流は初期特性とほぼ同じ値を示しているため、圧縮方向の折り曲げによってパリレン絶縁膜が破壊されたり、絶縁性能が低下したりすることはなく、Figure 3-47 (d)での変化は可逆的なものと考えることができる。

Table 3-7 には曲率半径 0.3 mm 程度の折り曲げの前後におけるトランジスタ特性の変化をまとめた。この表より、曲率半径 0.3 mm 程度の折り曲げによって、閾値電圧やオンオフ比、ゲートリーク電流などには大きな変化は起こらなかったが、トランジスタの電界効果移動度については大きく減少していることがわかり、特に Parallel のトランジスタではその変化が大きく、初期値の 44% 程度にまで低下していた。即ち、これらは曲率半径を 0.3 mm 程度まで折り曲げたときの圧縮歪みが、今回の測定に用いた有機 TFT の電界効果移動度に対して不可逆な劣化現象を引き起こすことを意味している。

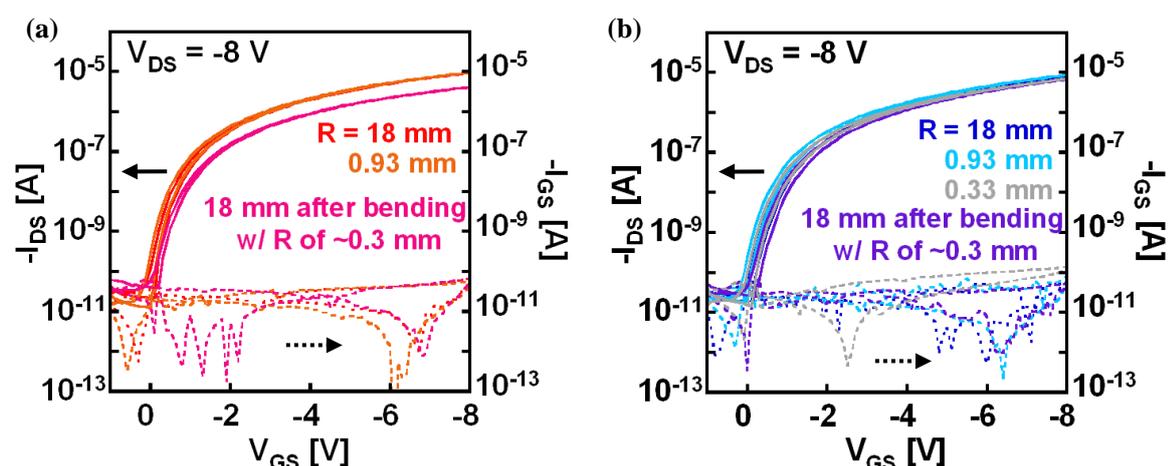


Figure 3-48: Transfer characteristics of the (a): parallel and (b): perpendicular transistors at the compressive bending radius of 18 mm, 0.93 mm, and measured after bending with the compressive bending radius of 0.3 mm.

Table 3-7: Comparison of the characteristics before and after compressive bending at the R of 0.3 mm.

	Parallel		Perpendicular	
	Before bending (R = 18 mm)	After bending w/ R of 0.3 mm (R = 18 mm)	Before bending (R = 18 mm)	After bending w/ R of 0.3 mm (R = 18 mm)
μ_{FE}	0.66 cm ² /Vs	0.29 cm ² /Vs	0.78 cm ² /Vs	0.65 cm ² /Vs
V_{TH}	0.10 V	0.19 V	-0.91 V	-1.0 V
On/off ratio	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵
Max. leakage current	67 pA	67 pA	69 pA	59 pA

この曲率半径 0.3 mm による折り曲げは、式(46)から 10%の圧縮歪みに相当することになるが、このような小さい曲率半径では歪み量の計算で大きな誤差が発生するため、あくまで参考程度の値となる。この折り曲げの前後で、測定に用いたトランジスタの光学顕微鏡写真の変化を Figure 3-49 に示した。これより、金電極に対して視認できる程大きなクラックが入っていることがわかる。また、Figure 3-50 には、異なる膜厚のパリレン絶縁膜を用いた有機 TFT に、圧縮歪みを加えた場合のオン電流値の変化を示した。この図より、各曲率半径における電流値の変化率はそれぞれ異なるものの、1.2 mm の曲率半径を境にして電流値の増減が変化するという点については、Parallel や Perpendicular のトランジスタやパリレン絶縁膜の膜厚の違いに関係なく共通している。さらに、有機半導体層が DNNT ではなく、300 nm 程度の膜厚の塗布成膜した多結晶半導体で、450 nm のパリレン絶縁膜と同じ基板材料を用いた場合も同様に 1.2 mm の曲率半径を境にして電流値の増減が変化する[163]ことから、この電流値の増減が切り替わる曲率半径の値はパリレン絶縁膜の膜厚や有機半導体層の種類、及び膜厚に依存しないことがわかる。これに対し、有機 TFT の基板に用いたポリイミドフィルムについて、一般にプラスチックフィルムは折り曲げによってクレーズと呼ばれる白いひび割れが不可逆的に入ることが知られている。Figure 3-48 や Table 3-7 で確認された不可逆な劣化現象は、Figure 3-49 に見られたクラックによるものと考えられるので、Figure 3-47 (b)及び Figure 3-50 において、曲率半径 1.2 mm よりも小さい折り曲げで起こるオン電流値の減少は、基板に用いたポリイミドフィルムに入ったクラックによって発生したと考えられ、その変化が起こり始める曲率半径は、基板フィルムの膜厚や材料の種類(ヤング率)によって決まると考えられる。この曲率半径 1.2 mm の折り曲げは、式(46)よりおよそ 3%の歪み量に相当し、このような大きな歪みが加わると、通常の有機 TFT では絶縁膜の絶縁破壊やソース・ドレイン電極の剥離などによってデバイスが破壊されることがわかっている[167]が、本研究で作製された有機 TFT について、圧縮歪みを加えた場合にはそのようなデバイスの破壊は確認されなかった。これらはパリレン絶縁膜自体の高い絶縁性能と、有機材料であるが故の高いフレキシビリティ、さらに、他種材料との高い密着性を裏付ける結果であると言え、ゲート絶縁膜にパリレン膜を用いることで、他種の絶縁膜を用いる場合よりもフレキシビリティの高い有機 TFT を実現することができるということを示唆している。

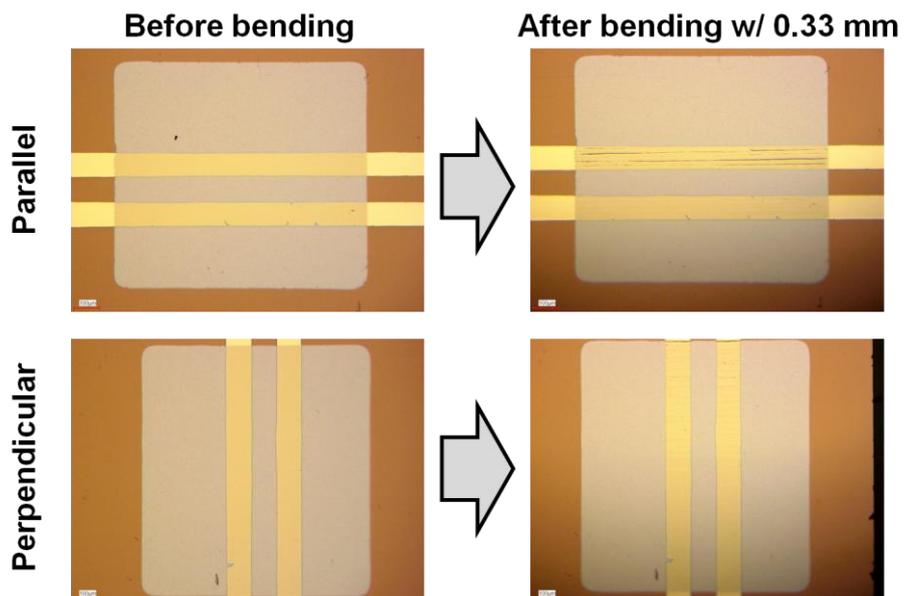


Figure 3-49: Optical microscope images of the parallel and perpendicular transistors before and after bending with the compressive bending radius of 0.33 mm.

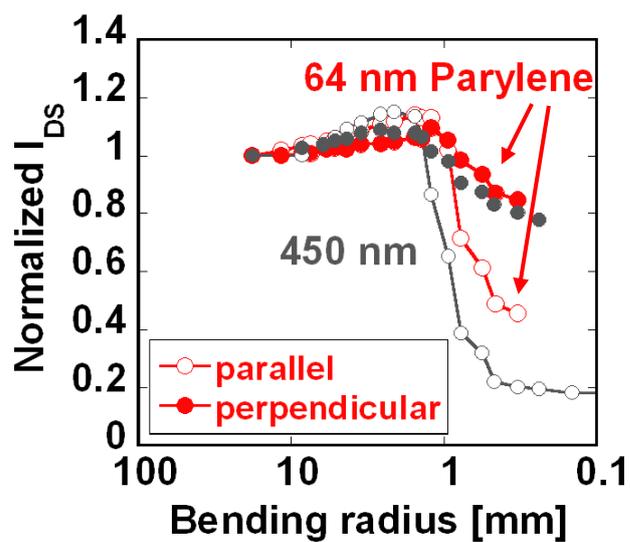


Figure 3-50: Normalized on current of the organic transistors with different thickness of Paylene dielectrics plotted as a function of compressive bending radius.

次に、有機 TFT に伸長歪みを印加したときの特性変化について示す。測定に用いたトランジスタの W/L は 1000 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ であり、パリレン絶縁膜の膜厚は 63 nm ($C_p = 42.8 \text{ nF}/\text{cm}^2$) である。また、駆動電圧は $V_{GS} = V_{DS} = -8 \text{ V}$ とした。

Figure 3-51 には、圧縮歪みを加えたときの折り曲げ実験と同様に、トランジスタを曲げずに平らにした状態で測定した場合のトランジスタ特性と、曲率半径 18 mm ($Z = 30 \text{ mm}$) に折り曲げた状態で測定した場合のトランジスタ特性を示し、Table 3-8 には Figure 3-51 (a) より求めたトランジスタの各特性を示した。これらより、圧縮歪みのときと同様に、伸長歪みに対しても曲率半径 18 mm の折り曲げによる負荷では、本研究で作製された有機 TFT に対して全く特性の変化を及ぼさないことがわかる。従って、先の実験と同様に伸長歪みに対する有機 TFT の安定性試験は $R = 18 \text{ mm}$ から開始し、このときの特性を初期特性とした。

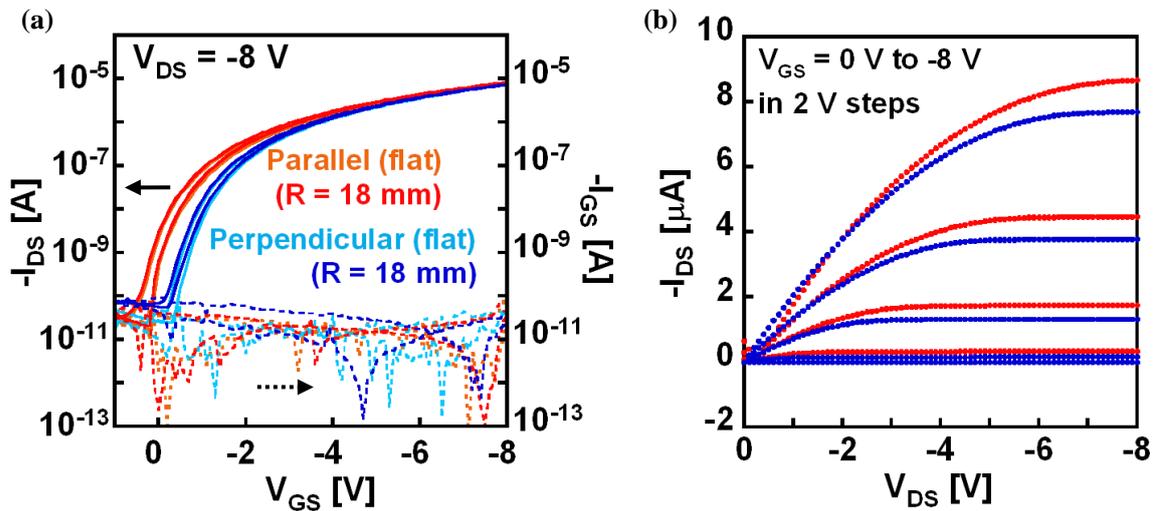


Figure 3-51 (a): Transfer and (b): output characteristics of the transistors with 63-nm-thick Parylene dielectrics measured at flat state and measured at the tensile bending radius of 18 mm.

Table 3-8: Comparison of the transistor characteristics before and during tensile bending at the bending radius of 18 mm.

	Parallel		Perpendicular	
	Flat state	R = 18 mm	Flat state	R = 18 mm
μ_{FE}	0.72 cm^2/Vs	0.71 cm^2/Vs	0.73 cm^2/Vs	0.73 cm^2/Vs
V_{TH}	-0.72 V	-0.64 V	-1.16 V	-1.13 V
On/off ratio	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$
Max. leakage current	68 pA	70 pA	47 pA	94 pA

伸長方向の折り曲げでは, Parallel のトランジスタは曲率半径 0.25 mm 程度の折り曲げ時にゲートリーク電流が増大したが, Perpendicular のトランジスタは壊れることなく動作した.

Figure 3-52 には Parallel と Perpendicular の 2 種類のトランジスタについて, 伸長方向に $R = 18$ mm から 0.24 mm までの範囲で曲率半径を小さくしたときのオン電流, オフ電流, 閾値電圧, ゲートリーク電流の変化を示した. Figure 3-52 (a) から, オンオフ比については圧縮歪みを加えたときと同様に, 各曲率半径の折り曲げに対して大きく減少することはなかったが, Figure 3-52 (b) に示したように, どちらのトランジスタについてもオン電流の値は曲率半径が小さくなるにつれて単調減少した. 一方で閾値電圧については, Figure 3-52 (c) で変化の傾向が変わる位置に示した赤と青の破線によって, 3 つの領域に分けられることがわかる. これらについて, 赤の破線は曲率半径が 1.2 mm となる場所に位置し, これは先述した基板であるポリイミドフィルムに入るクレーズによる劣化現象が原因であると考えられる. また, 青の破線は曲率半径が 5.2 mm となる位置にあり, Figure 3-52 (b) においても, 曲率半径が 5.2 mm となることからオン電流の減少が起こっていることがわかる. これらは伸長歪みの影響による特性の変化であると考えられる. 多結晶有機半導体のキャリア輸送について熱活性ホッピング伝導を仮定した場合, 圧縮歪みを加えたときは有機半導体の微結晶間, または微結晶内の分子間の距離が短くなるためにチャネル内の移動度が向上し(2.4 節を参照), 逆に伸長歪みを加えたときは微結晶間, または分子間の距離が広がるために移動度が減少することになる. 即ち, 歪みの影響下における熱活性ホッピング伝導を仮定することで, Figure 3-47 (b), 及び Figure 3-52 (b) におけるそれぞれの歪みに対するオン電流の変化を矛盾なく説明することができる.

また, ゲートリーク電流については, Figure 3-52 (d) に示したように, 圧縮歪みのときと同様の小さな曲率半径において上昇する傾向が見られた. また, Parallel のトランジスタについては曲率半径 0.24 mm において 1 nA 以上のゲートリーク電流が流れたため, 破壊モードとして扱い, 測定を終了した.

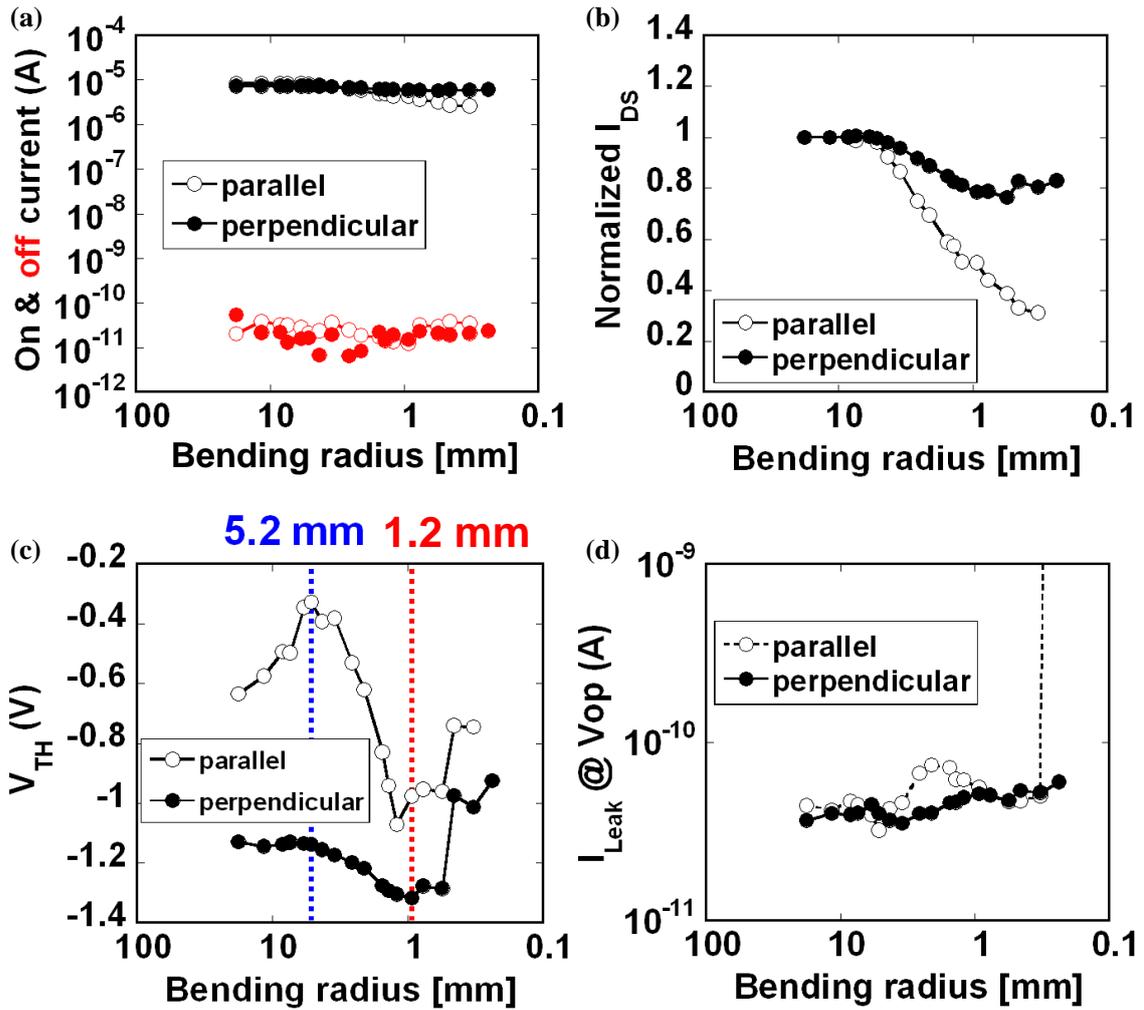


Figure 3-52 (a): On and off current, (b): normalized on current, (c): threshold voltage, and (d): leakage current dependence on the tensile bending radius using the organic transistors with 63-nm-thick Parylene dielectrics.

Figure 3-53 には, Parallel と Perpendicular の各トランジスタに対して 0.24 mm の曲率半径まで折り曲げたとき, その後曲率半径 18 mm まで戻して測定を行ったときの伝達特性の変化を示した. Parallel のトランジスタについては 0.24 mm の曲率半径まで折り曲げた際に破壊モードに至ったが, Perpendicular のトランジスタは動作し, 基板のクレーズによる劣化は Table 3-9 に示した通りとなった. これらのトランジスタについて, 折り曲げ後の光学顕微鏡写真を Figure 3-54 に示したが, 伸長方向の折り曲げでは視認できるような大きな変化は見られなかった.

伸長方向の折り曲げ実験の最後に, Figure 3-55 にはパリレン絶縁膜の膜厚を変更したときの曲率半径に対するオン電流値の変化を示した. これについても圧縮歪みのときと同様に, オン電流の変化率は異なるものの, 減少していく傾向はほとんど同じであった.

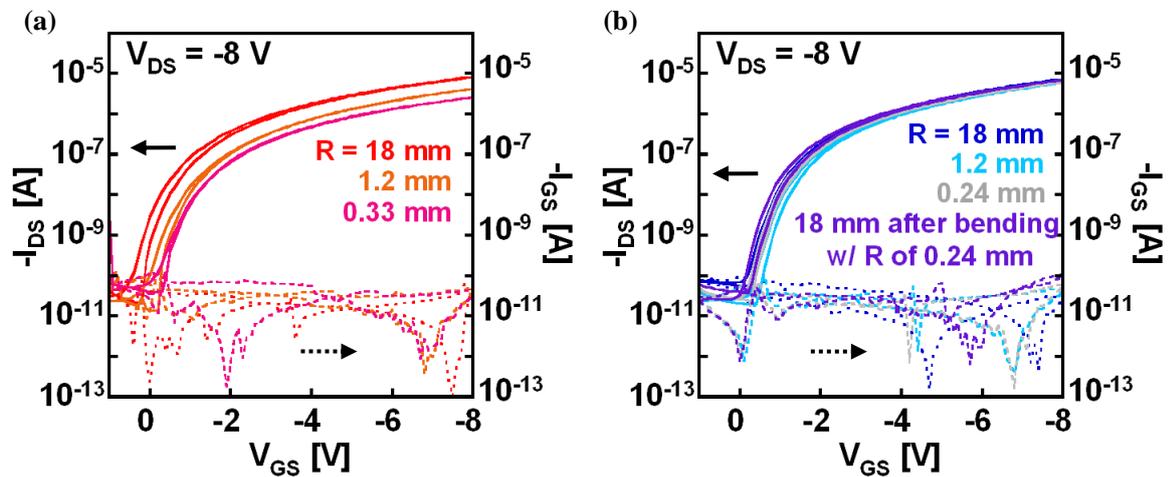


Figure 3-53: Transfer characteristics of the (a): parallel and (b): perpendicular transistors at the tensile bending radius of 18 mm, 1.2 mm, 0.33 mm, 0.24 mm and measured after bending with the tensile bending radius of 0.24 mm.

Table 3-9: Comparison of the characteristics before and after tensile bending at the R of 0.25 mm.

	Parallel		Perpendicular	
	Before bending (R = 18 mm)	After bending w/ R of 0.25 mm (R = 18 mm)	Before bending (R = 18 mm)	After bending w/ R of 0.25 mm (R = 18 mm)
μ_{FE}	0.71 cm ² /Vs	-	0.73 cm ² /Vs	0.63 cm ² /Vs
V_{TH}	-0.64 V	-	-1.13 V	-0.81 V
On/off ratio	>10 ⁵	-	>10 ⁵	>10 ⁵
Max. leakage current	70 pA	-	94 pA	100 pA

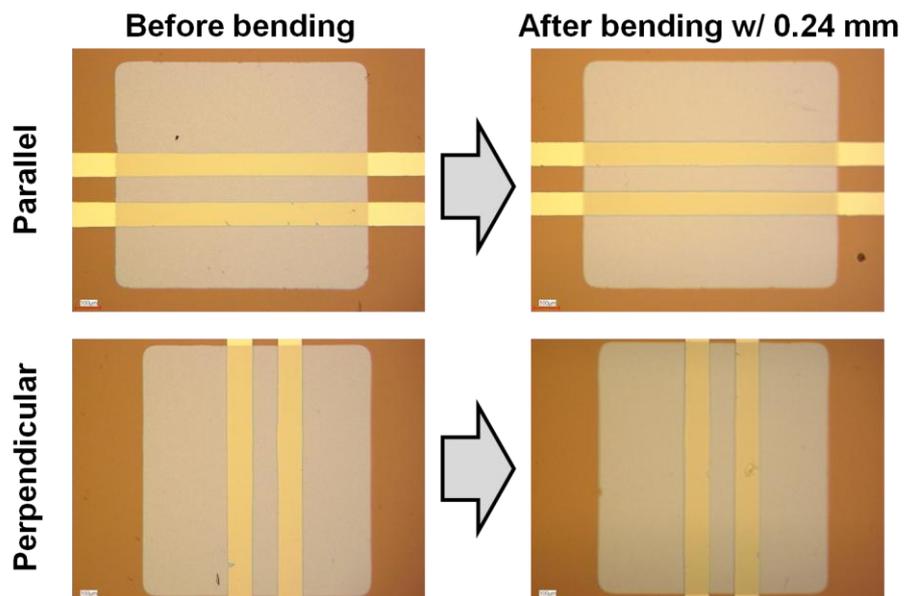


Figure 3-54: Optical microscope images of the parallel and perpendicular transistors before and after bending with the tensile bending radius of 0.24 mm.

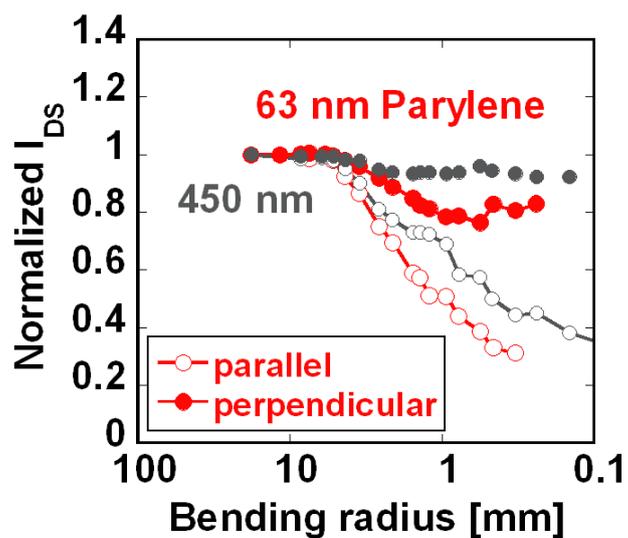


Figure 3-55: Normalized on current of the organic transistors with different thickness of Parylene dielectrics plotted as a function of tensile bending radius.

次に、折り曲げに対する有機 TFT の耐久性試験として、Figure 3-56 に示したように同じ曲率半径 1.5 mm までの折り曲げを繰り返した後の、曲率半径 18 mm におけるトランジスタ特性の変化を示す。測定に用いたトランジスタの W/L は 1000 μm /100 μm であり、パリレン絶縁膜の膜厚は 67.5 nm ($C_p = 40.1 \text{ nF/cm}^2$) である。また、駆動電圧 $V_{GS} = V_{DS} = -8 \text{ V}$ における飽和領域の電界効果移動度は $0.64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は -0.69 V であり、測定には歪みの影響を最も受ける Parallel のトランジスタのみを用いた。尚、折り曲げの方向は歪みの影響による特性の変化と基板材料により起こる特性劣化を判別しやすい圧縮方向のみとした。

Figure 3-57 には、平らな状態で測定したとき、曲率半径 18 mm まで曲げて測定したとき、その後 1 回曲率半径 1.5 mm まで折り曲げた後と、20 回折り曲げた後の伝達特性をそれぞれ示した。これらより、どの特性もヒステリシスがほとんどなく、折り曲げによるゲートリーク電流の増大なども全く見られないことがわかる。Figure 3-58 には、20 回まで繰り返し折り曲げたときの電界効果移動度、閾値電圧、オン電流、ゲートリーク電流の変化を示した。移動度やオン電流はわずかに変化したが、どちらも最大の変化があるところでせいぜい 1% 程度の変化率であり、大きな劣化現象は確認されなかった。従って、本研究で作製された有機 TFT は、2.4% 以下の折り曲げ歪み(基板の厚さが 75 μm のとき、曲率半径 1.5 mm の折り曲げ)で繰り返し折り曲げたとしても、デバイス特性の劣化がなく、歪みによる特性の変化は全て可逆的であると言える。

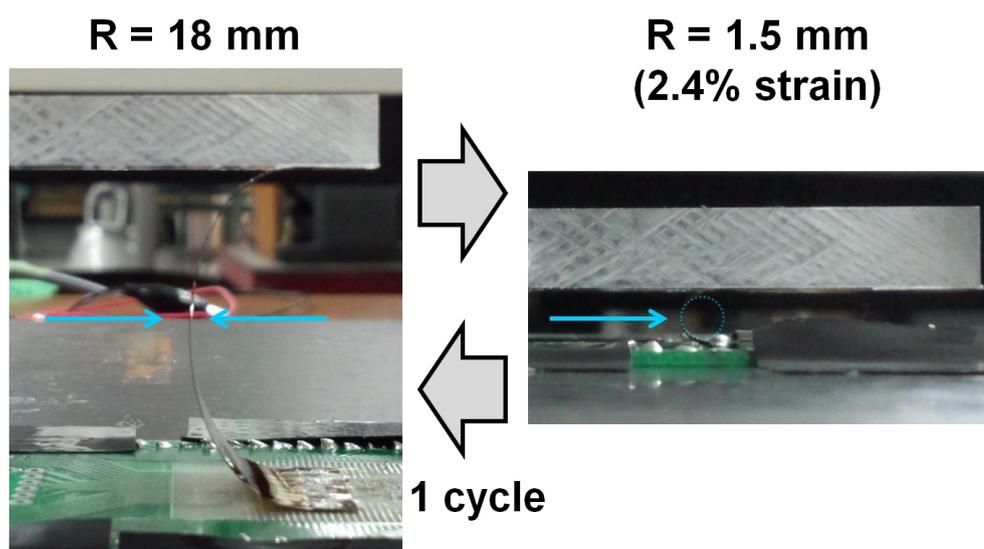


Figure 3-56: Procedure of the bending durability test by applying the cyclic bending strain of 2.4% to the organic TFTs.

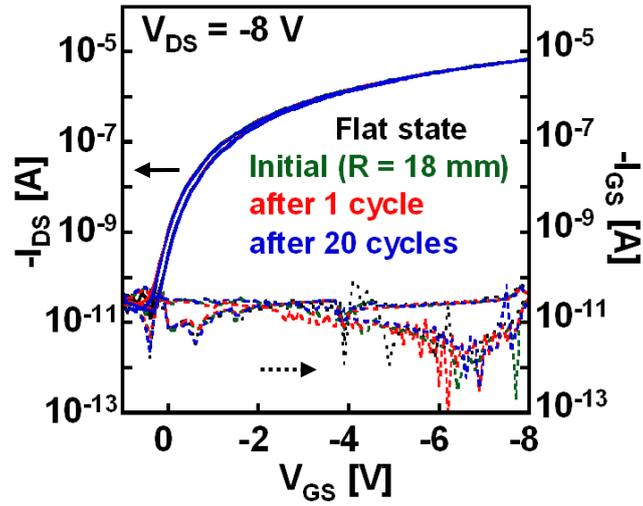


Figure 3-57: Transfer characteristics before and after bending with the bending radius of 1.5 mm cyclically.

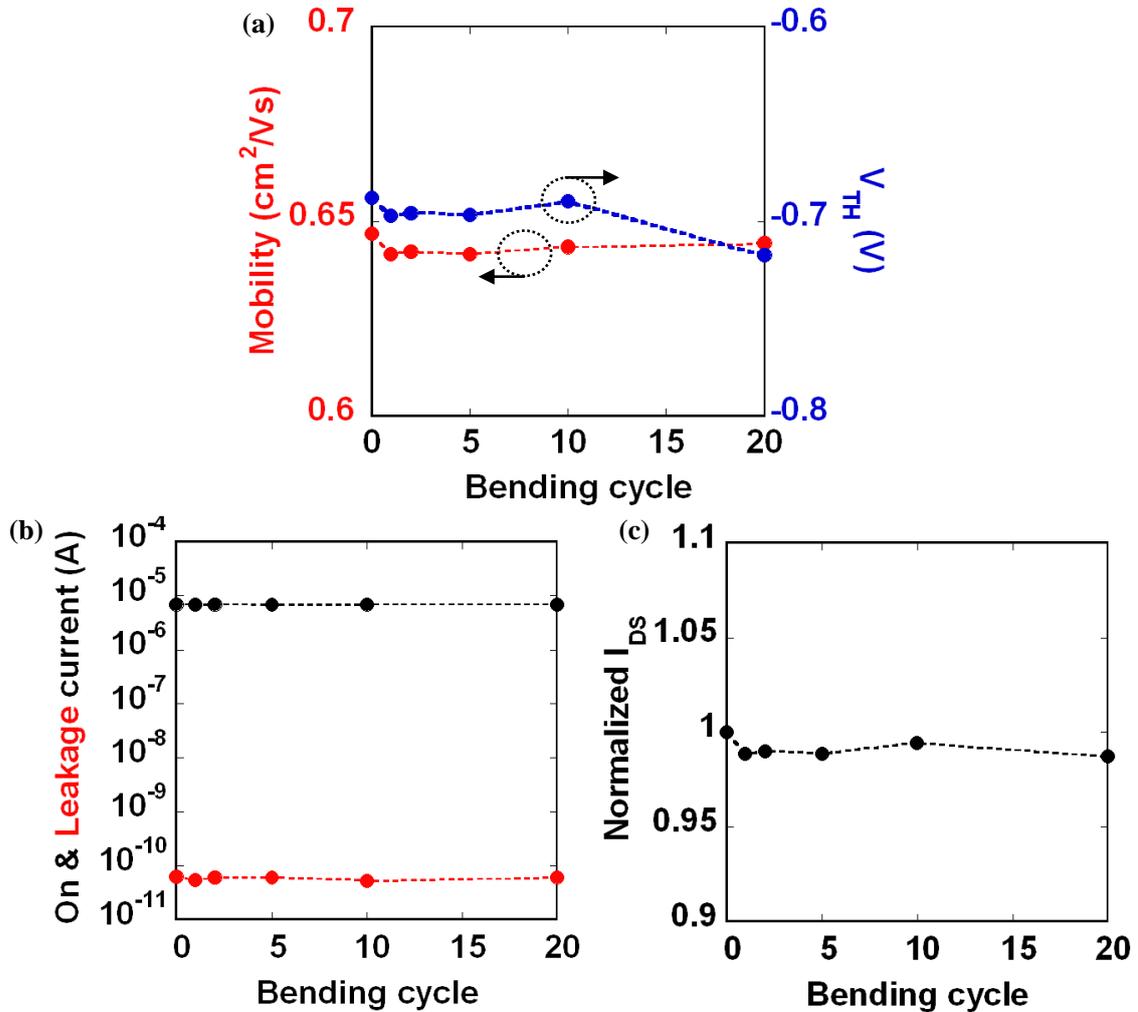


Figure 3-58 (a): Saturation mobility and threshold voltage, (b): on and leakage current, and (c): normalized on current dependence on 2.4% strain bending cycle.

実際に、本研究で作製された有機 TFT が 2.4%以下の折り曲げ歪みに対して特性劣化せず、歪みによる特性の変化が可逆的であるということを示すため、次にトランジスタを Figure 3-59 に示したように曲率半径 1.5 mm で折り曲げた状態で長時間負荷をかけ続け、その後曲率半径 18 mm まで戻して測定を行い、特性の変化を調べた。測定に用いたトランジスタは先程のものと同一である。尚、DC バイアスストレスの効果を排除するため、測定はログスケールで一定時間おきに行った。

Figure 3-60 (a)には、トランジスタを曲率半径 1.5 mm に折り曲げた状態で測定したときの伝達特性を示しており、折り曲げ直後と、折り曲げた状態で 50 分経過したとき、1500 分経過したとき、1500 分経過後に 1 度曲率半径 18 mm まで戻して負荷から解放し、もう 1 度曲率半径 1.5 mm まで折り曲げたときの特性がプロットされている。一方 Figure 3-60 (b)には、全て曲率半径 18 mm に折り曲げた状態で測定した伝達特性が示されており、曲率半径 1.5 mm に折り曲げる前と、曲率半径 1.5 mm に折り曲げた状態で 1500 分経過した後、曲率半径 18 mm に戻したときの特性がプロットされている。Figure 3-60 (b)から、トランジスタに折り曲げ歪みを加える前後の特性変化を求めた結果を Table 3-10 にまとめた。これらより、有機 TFT の移動度や閾値電圧を始めとする電気特性は、2.4%の折り曲げ歪みが 25 時間加えられたとしても全く変化しないことがわかる。これは、先述したように、2.4%の折り曲げ歪みに対して本研究の有機 TFT が劣化現象を起こしておらず、歪みによる特性の変化が可逆的であることを裏付ける結果であると言える。

R = 1.5 mm (2.4% strain)

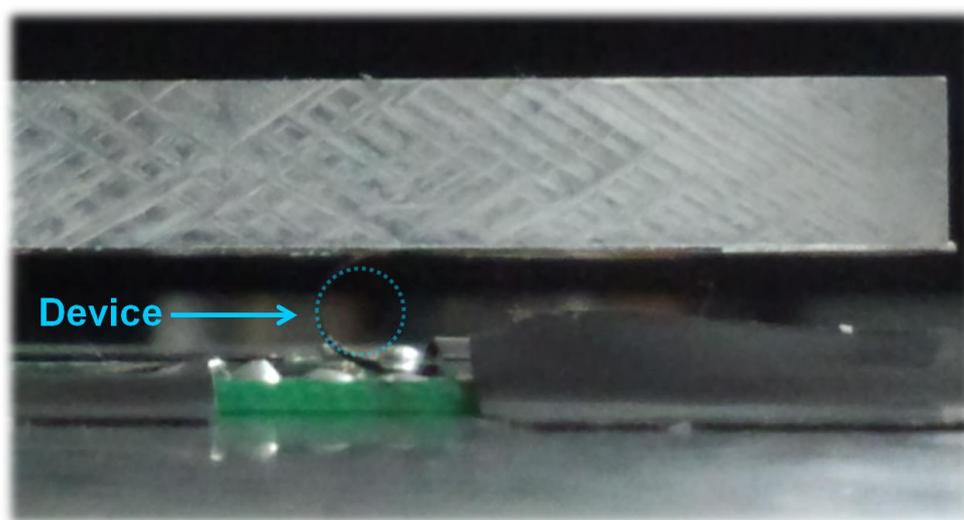


Figure 3-59: Bending durability test by applying the compressive bending strain of 2.4% continuously to the organic TFTs.

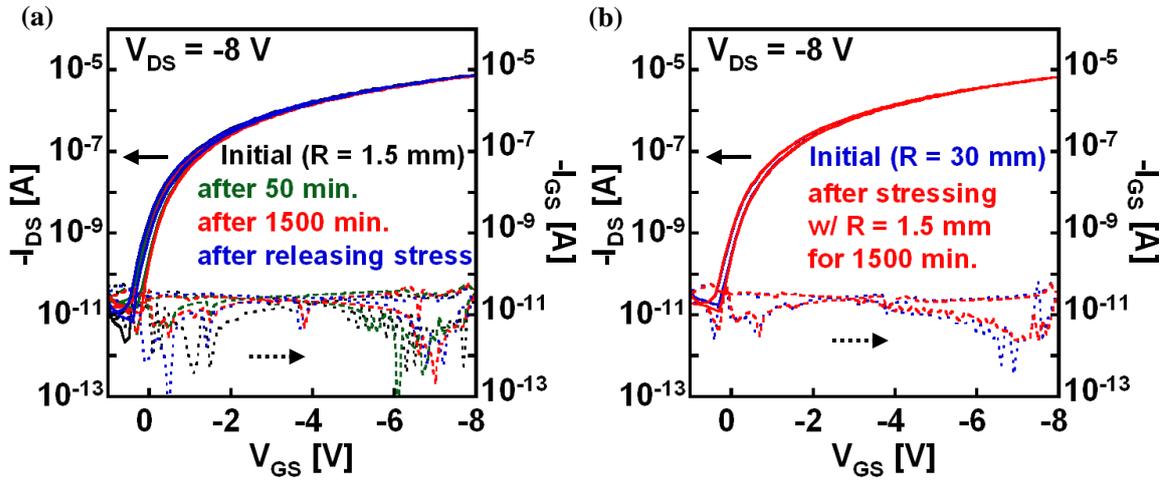


Figure 3-60 (a): Transfer characteristics measured at the bending radius of 1.5 mm. 4 curves show right after bending with the bending radius of 1.5 mm, 50 minutes, 1500 minutes after bending, and after bending once the bending strain is released to 0.2% (R = 18 mm). (b): Transfer characteristics measured at the bending radius of 18 mm. Blue curve shows before bending, and red curve shows after bending with the bending radius of 1.5 mm for 1500 minutes.

Table 3-10: Comparison of the characteristics measure at the bending radius of 18 mm before and after applying the bending strain of 2.4% for 1500 minutes.

	Initial characteristics (measured at R = 18 mm)	After applying 2.4% strain for 1500 min. (measured at R = 18 mm)
μ_{FE}	0.64 cm ² /Vs	0.64 cm ² /Vs
V_{TH}	-0.72 V	-0.72 V
On/off ratio	>10 ⁵	>10 ⁵
Max. leakage current	61 pA	64 pA

Figure 3-61 には、曲率半径 1.5 mm で折り曲げ続けたときのオン電流とゲートリーク電流の変化を示した。Figure 3-61 (a)では折り曲げ直後の電流値で規格化している。これらの図から、圧縮方向に折り曲げた直後から時間が経過するにつれてオン電流が減少していく傾向が確認された。圧縮方向の折り曲げでは、先述したように歪みの影響によってオン電流値は増大するので、折り曲げた直後は歪みの影響を受けてオン電流が増大したが、その後オン電流が減少することは時間経過で歪みが緩和されているということを意味する。

Figure 3-62 には、曲率半径 1.5 mm の折り曲げにおける有機 TFT の耐久性試験について、実験手順に対するオン電流値の変化を示した。この図は、曲率半径 18 mm における初期状態から、曲率半径 1.5 mm の折り曲げ歪みによって電流値が上昇し、時間経過によって歪みが緩和されることで電流値の変化が軽減され、曲率半径 18 mm に戻すと特性が劣化することなく初期値と全く同じ電流値を示し、再度曲率半径 1.5 mm に折り曲げることで歪みの影響により再

び電流値が上昇する, という耐久性試験の一連の結果を示している.

以上をまとめると, 本研究で作製された有機 TFT は封止膜がないにも関わらず, 曲率半径 1.5 mm で何度折り曲げたとしても特性が一切劣化せず, 折り曲げによる特性の変化は全て可逆的な変化であると結論付けることができる.

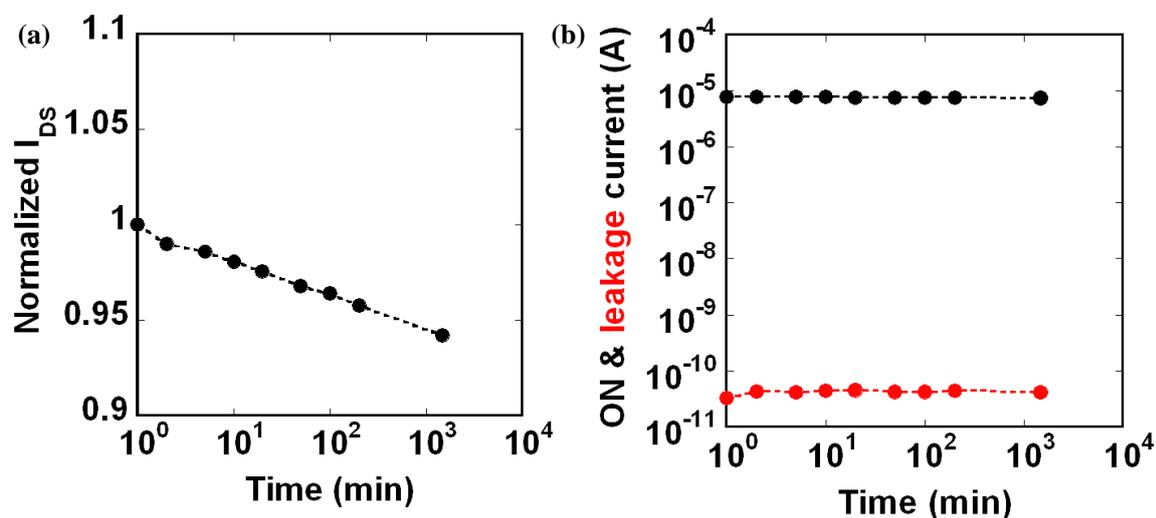


Figure 3-61 (a): Normalized on current and (b): on and leakage current changes as a function of bending time at the bending radius of 1.5 mm.

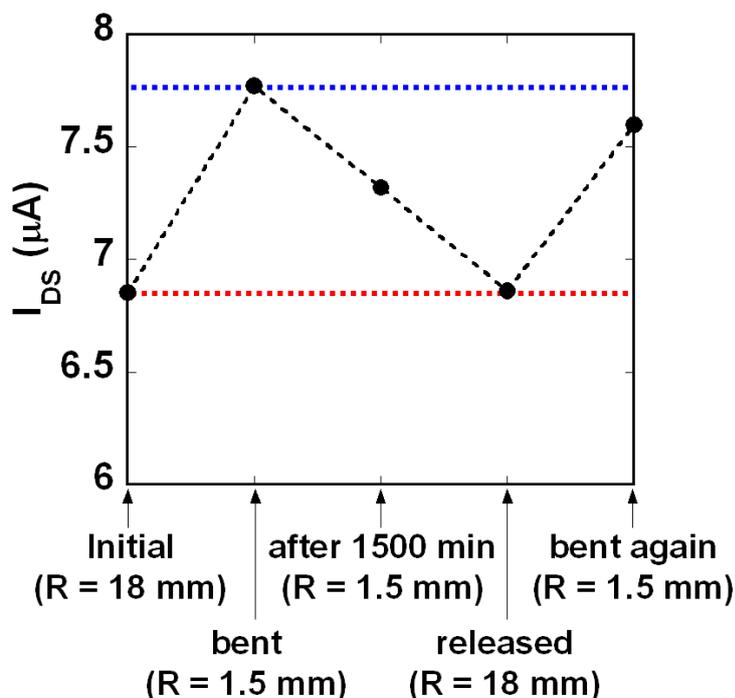


Figure 3-62: On current changes through the bending durability test with the continuous bending strain of 2.4%.

次に、曲率半径 1.5 mm よりも小さい曲率半径で折り曲げたときの耐久性について示す。測定にもちいたトランジスタは先程のものと同じものであり、測定方法も 1.5 mm の曲率半径から、Figure 3-63 に示したように 1.0 mm の曲率半径(3.6%の圧縮歪み)にするだけで、それ以外は全く同じである。

Figure 3-64 (a)には、トランジスタを曲率半径 1.0 mm に折り曲げた状態で測定したときの伝達特性を示しており、折り曲げ直後と、折り曲げた状態で 1300 分経過したとき、1300 分経過後に 1 度曲率半径 18 mm まで戻して負荷から解放し、もう 1 度曲率半径 1.0 mm まで折り曲げたときの特性がプロットされている。一方 Figure 3-64 (b)には、全て曲率半径 18 mm に折り曲げた状態で測定した伝達特性が示されており、曲率半径 1.0 mm に折り曲げる前と、曲率半径 1.0 mm に折り曲げた状態で 1300 分経過した後、曲率半径 18 mm に戻したときの特性がプロットされている。Figure 3-64 (b)から、トランジスタに折り曲げ歪みを加える前後の特性変化を求めた結果を Table 3-11 にまとめた。これらより、トランジスタが破壊されるようなことはないが、3.6%の折り曲げ歪みが 21.6 時間加えられると有機 TFT の電界効果移動度はわずかに減少していることがわかる。従って、3.6%の圧縮歪みに対しては、大きく特性が劣化することはないものの、基板フィルムに入るクレーズの影響が大きくなるため、ある程度特性が劣化することとなる。以上より、本研究で作製された有機 TFT の最小限界曲げ半径は 1.5 mm 程度であり、歪み量が 2.4%程度までの折り曲げであれば特性が劣化しないと結論付けられる。

R = 1 mm (3.6% strain)

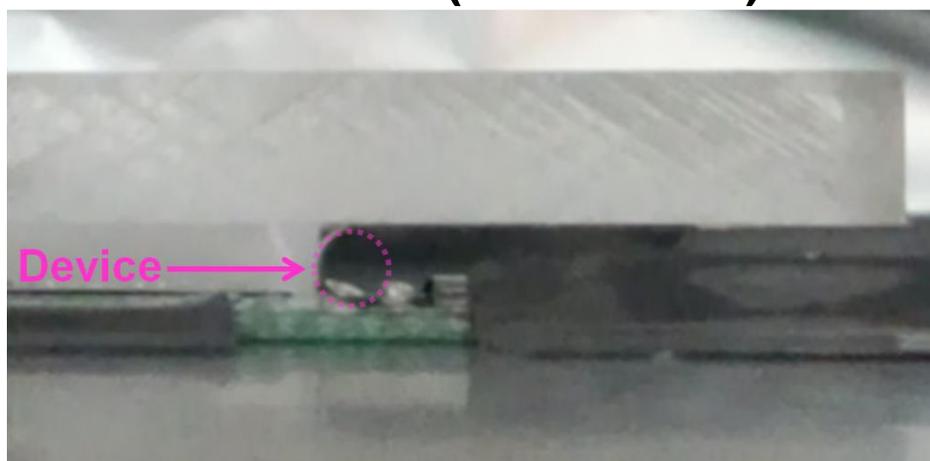


Figure 3-63: Bending durability test by applying the compressive bending strain of 3.6% continuously to the organic TFTs.

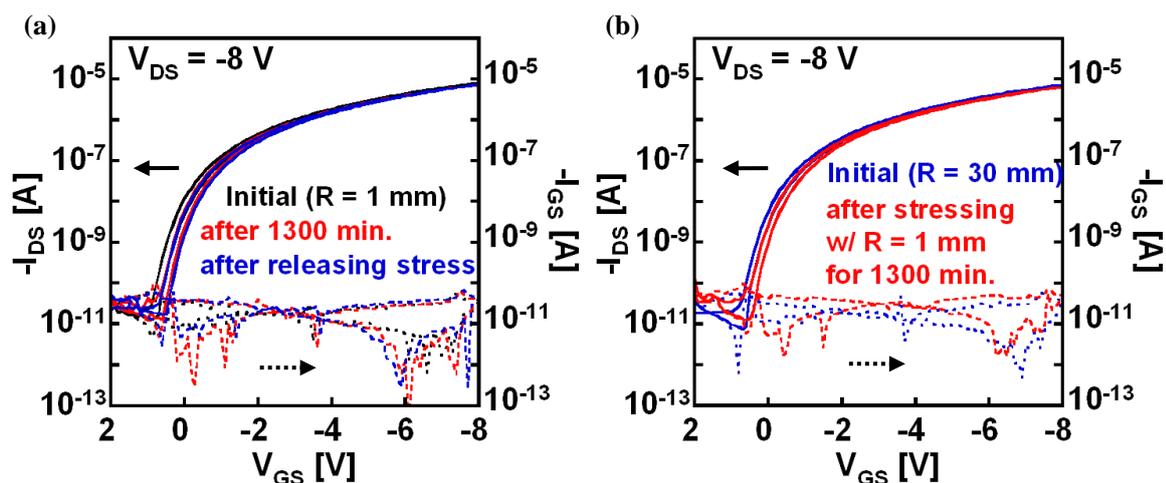


Figure 3-64 (a): Transfer characteristics measured at the bending radius of 1.0 mm. 3 curves show right after bending with the bending radius of 1.0 mm, 1300 minutes after bending, and after bending once the bending strain is released to 0.2% ($R = 18$ mm). (b): Transfer characteristics measured at the bending radius of 18 mm. Blue curve shows before bending, and red curve shows after bending with the bending radius of 1.0 mm for 1300 minutes.

Table 3-11: Comparison of the characteristics measure at the bending radius of 18 mm before and after applying the bending strain of 3.6% for 1300 minutes.

	Initial characteristics (measured at $R = 18$ mm)	After applying 3.6% strain for 1300 min. (measured at $R = 18$ mm)
μ_{FE}	$0.64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0.58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
V_{TH}	-0.46 V	-0.57 V
On/off ratio	$>10^5$	$>10^5$
Max. leakage current	62 pA	71 pA

Figure 3-65 には、曲率半径 1.0 mm で折り曲げ続けたときのオン電流とゲートリーク電流の変化を示した。ここからも、曲率半径 1.5 mm の折り曲げ時と同様に、歪みが緩和されてオン電流値の変化が減少する傾向が確認できる。また、Figure 3-66 には先程と同様に、実験手順ごとのオン電流値の変化を示した。

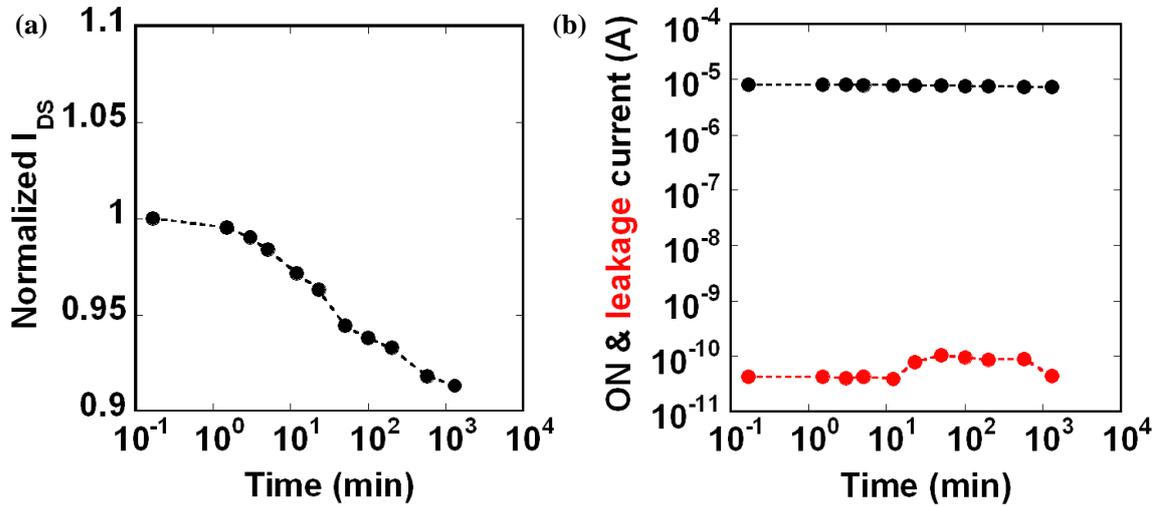


Figure 3-65 (a): Normalized on current and (b): on and leakage current changes as a function of bending time at the bending radius of 1.0 mm.

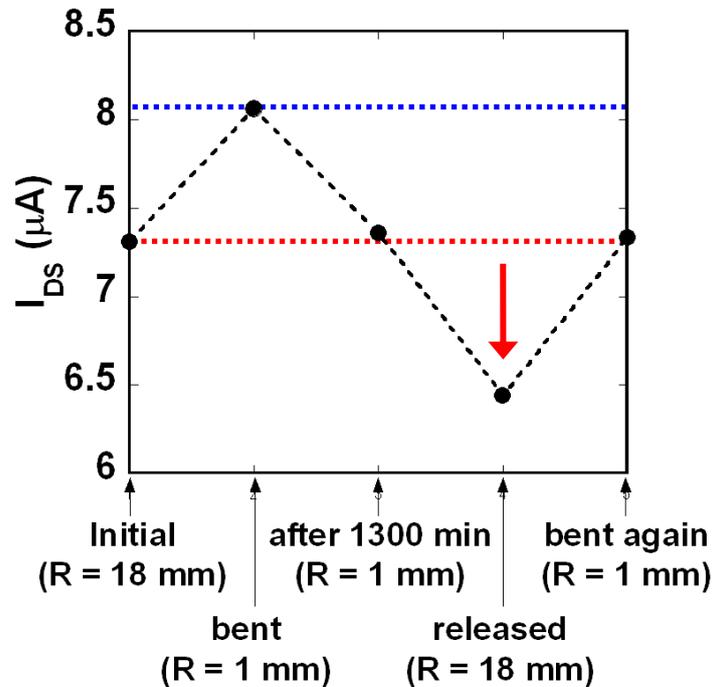


Figure 3-66: On current changes through the bending durability test with the continuous bending strain of 3.6%.

本研究では封止膜を使用せず、75 μm の膜厚のポリイミドフィルムを基板に用いて、特性の劣化を起こさない最小限界曲率半径が 1.5 mm の有機 TFT の作製に成功した。この有機 TFT について、例えば 15 μm , 1.5 μm の膜厚のプラスチックフィルムを基板に用いた場合、最小限界曲率半径は、式(43)よりそれぞれ 307 μm , 33 μm の曲率半径まで小さくすることができることになる。また、歪みは折り曲げる物質の膜厚方向に対して中心に近づく程小さくなるため、2.4節で述べたように、基板材料と同じ膜厚の封止膜を行うことで有機 TFT のフレキシビリティを向上させる方法も報告されている[101]。従って、本研究で作製されたパリレン絶縁膜を用いた有機 TFT について、より薄膜のプラスチックフィルムを基板に用い、同じ膜厚の封止膜を付加することによってさらなるフレキシビリティの向上も期待できる。これにより、“曲げられる”、“丸められる”というこれまでのフレキシブルエレクトロニクスから、新たに”折り曲げられる”という領域への進展も期待される。

最後に、以下の Table 3-12 に各種 TFT で報告されている中で最も良いフレキシビリティを示しているものと、本研究で作製された有機 TFT のフレキシビリティを比較した結果を示す。この表からも、本研究の有機 TFT が非常に高い水準のフレキシビリティを有していることがわかる。

Table 3-12: Flexibility of other TFTs that have been reported & the TFTs fabricated in this study.

Reference	[101]	[31]	[168]	[169]	[170]	This work
Semiconductor	Organic* ¹	SW-CNT	a-Si	ZnO	InGaZnO	Organic
Thickness of substrate film	75 μm (PI)	12 μm (PI)	50 μm (PI)	50 μm (PI)	10 μm (PI)	75 μm (PI)
Min. bending R	3.5 mm	1.3 mm	1.0 mm	0.5 mm	3 mm	1.5 mm
Max. strain which doesn't cause degradation	1.1%* ²	0.46%* ²	2.5%	3.17%	0.17%* ²	2.4%

*¹without encapsulation layer*²Bending strain was estimated from $d_{\text{sub}}/2R$

3.7 近接場光によるパリレン表面平坦性の改善

この節では、近接場光を用いてパリレン膜表面のラフネスを低減し、トランジスタ特性を改善することを目的とした実験結果について示す。この実験は、東京大学 工学系研究科 電気系工学専攻 大津・八井研究室の八井崇準教授と、太田悦子学術支援専門職員のご協力の元進められた。

光はその波長よりも短い直径の導波路中を伝搬することができず、例えば先端の径が徐々に小さくなっているような光ファイバーの中を光が伝搬しているとすると、光は先端付近までしか伝搬されなくなり、光を取り出すことができなくなる。しかし、実際にはその先端から伝搬しない光が漏れだすことが知られている。これは、光が全反射するとき、その境界面で **Goos-Hänchen** シフトと呼ばれる入射光路と反射光路のズレが波長程度の長さで発生し、導波路の外側にはエバネッセント光と呼ばれる光の染み出しが発生するためである。このエバネッセント光の侵入深さは導波路の屈折率の比(>1)と波長の積程度の長さであり、境界面から離れるにつれて指数関数的に減衰する。この光は波長よりも小さいナノ寸法の物質に対して光を照射した場合にも、そのナノ構造表面で局所的に発生し、発生した光は物質に当たることによって伝搬光へと変化することができる。このような非伝搬光は近接場光とも呼ばれ、近年ではその正体が物質中の電子と強い相互作用によって結合した光子(**Dressed Photon**)であることがわかっている。このため、**Dressed Photon** は入射光に比べて高いエネルギーをもつことになり、さらに物質の格子振動とも結合した **Dressed Photon-Phonon** は、入射光に比べて遙かに高いエネルギーをもつことになる。このような近接場光の高いエネルギーは、ナノスケールの凹凸構造のエッチングに応用することができる[171]-[173]。この技術を本研究ではパリレン膜表面の平坦化に使用した。

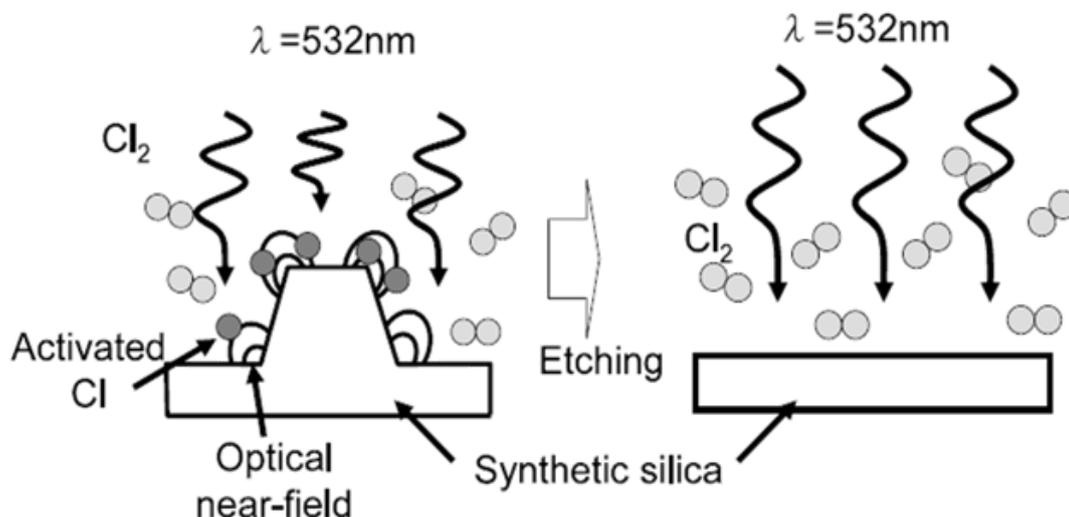


Figure 3-67: Schematic of the near-field etching [171].

Figure 3-67 には、近接場光による自律的エッチングの原理を図で示した[171]. Figure 3-67 では塩素ガス雰囲気中で、塩素ガスが吸収しない波長 532 nm の光を照射したとき、ナノ構造付近で発生する近接場光のエネルギーによって塩素ガスが励起され、塩素原子のラジカルが発生する。これが物質と化学反応することでナノ構造が削られていき、表面が平坦になると近接場光が発生しなくなるので塩素原子のラジカルが発生しなくなり、自動的に反応が終了する。即ち、平坦化のプロセスとしては、特定のガス中で光を一定時間照射するだけという非常に簡便なプロセスであり、大面積展開も可能である。また、光を照射する環境も、塩素ガス中だけでなく大気中でも行うことができ、今回はより大面積展開しやすい大気中の条件でパリレン表面のエッチングを行った。

エッチングの対象は、ポリイミドフィルム(UPILEX®-75S)上に金を 15 nm 蒸着し、その上に U-diX を用いて diX-SR を 0.5 g 気化させて成膜したパリレン表面とし、最初のエッチングの条件は室温かつ大気中で、波長 325 nm の半導体レーザを 35 mW の強度で直径 2 mm のスポットに集光させて照射し、照射時間を 4 分、または 10 分と変更してエッチングを行った。

Figure 3-68 にはエッチング前後でのパリレン表面の AFM 像を示した。Figure 3-68 (b) は 10 分照射後のパリレン表面であり、 $89 \times 89 \mu\text{m}^2$ の AFM 像では Ra は 1.64 nm から 1.49 nm に減少し、RMS も 2.54 nm から 2.25 nm に減少した。また、Figure 3-68 (d) の 4 分照射後のものについても、 $89 \times 89 \mu\text{m}^2$ の AFM 像で Ra が 1.58 nm から 1.33 nm に減少し、RMS も 2.56 nm から 2.26 nm に減少した。これらより、パリレン表面についても近接場光による平坦化効果が確認できる。

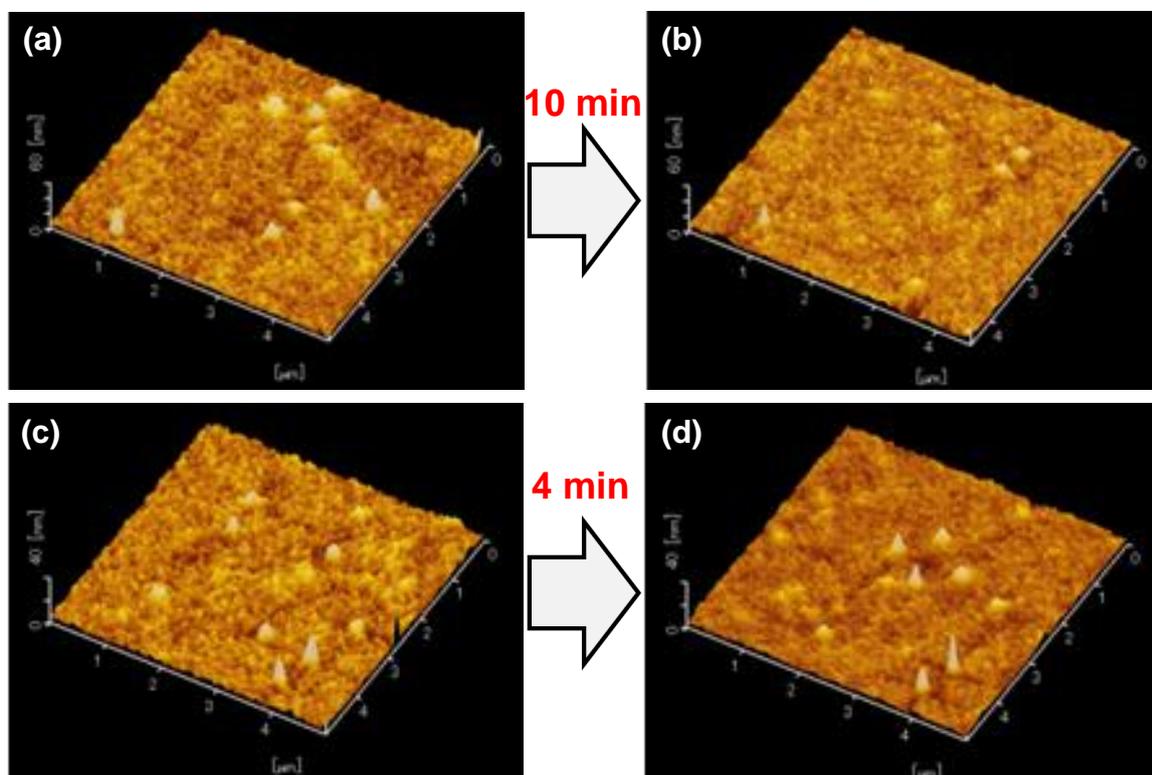


Figure 3-68: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images of Parylene surface (a): before and (b): after near-field etching for 10 minutes, and (c): before and (d): after near-field etching for 4 minutes.

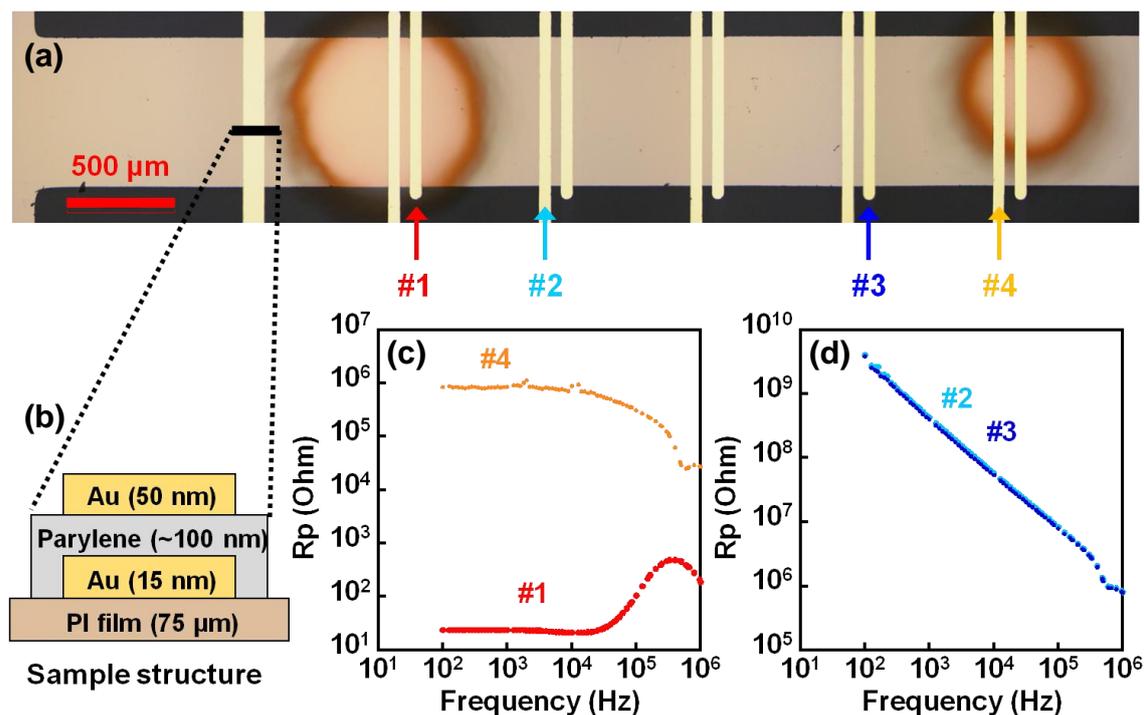


Figure 3-69 (a): Optical microscope image of the sample after near-field etching with the laser power of 35 mW. The spots where the surface was exposed to the laser changed color. (b): Cross-sectional view of the capacitor structure. (c), (d): Impedance measurement result of the capacitor (c): with and (d): without near-field etching.

一方で、レーザー強度が 35 mW でスポットの直径が 2 mm の場合、レーザーを照射したところは Figure 3-69 (a)の光学顕微鏡写真に示したように、パリレン表面が変色していた。Figure 3-69 (a)で左側が 10 分間エッチングしたところであり、右側が 4 分間エッチングしたところである。この部分を含むように、Figure 3-69 (b)のようなキャパシタを構成するよう金電極を上層に形成し、インピーダンス測定を行うと、レーザーが当たった場所の等価並列抵抗は Figure 3-69 (c) のようになり、Figure 3-69 (d)に示したレーザーが当たらなかった場所の等価並列抵抗に比べて低くなっていた。従って、この条件ではパリレン膜に対してレーザーによるダメージが入っていたことになる。

このようなダメージを避けるため、レーザー強度を 2.0 mW まで落とし、スポットの直径を 16 mm まで広げ、60 分間エッチングを行ったパリレン膜表面の AFM 像を Figure 3-70 に示した。この条件のエッチングによって、パリレン膜表面の Ra は 1.60 nm から 1.16 nm に減少し、RMS も 2.68 nm から 1.50 nm まで減少した。また、このパリレン膜について先程と同様のインピーダンス測定を行った結果を Figure 3-71 に示した。これらの図より、この条件であればパリレン膜に対してダメージを与えたり、膜厚を削ったりすることなく表面を平坦化できるということがわかる。

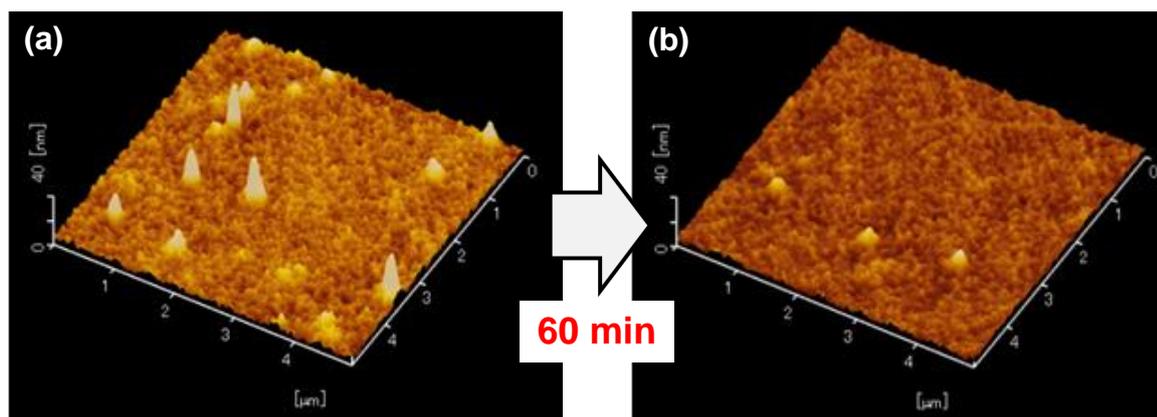


Figure 3-70: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images of Parylene surface (a): before and (b): after near-field etching with the laser power of 2.0 mW for 60 minutes.

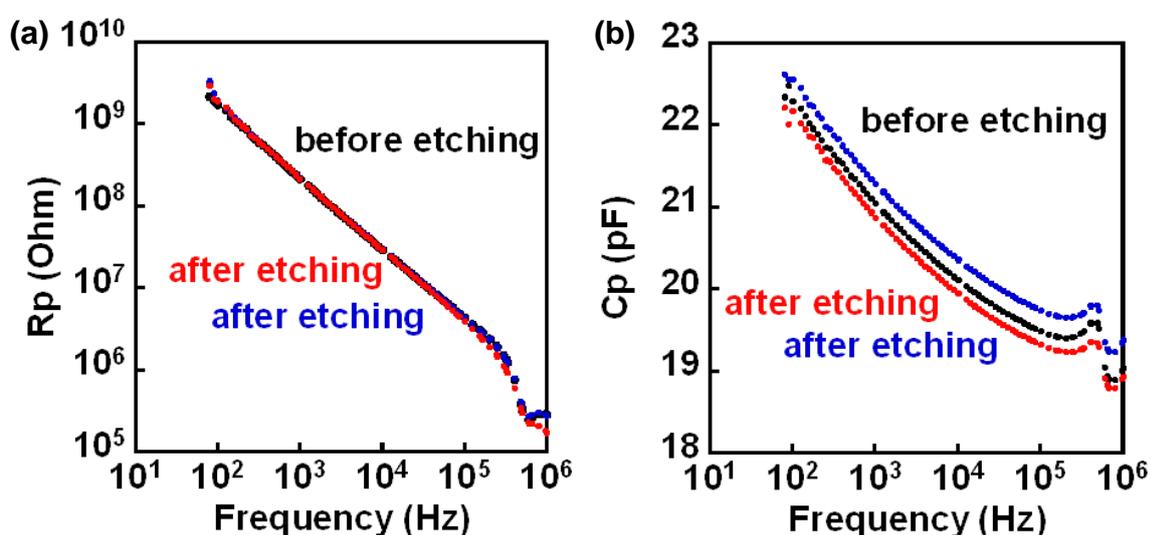


Figure 3-71 (a): Parallel resistance and (b): capacitance as a function of frequency before and after near-field etching with the laser power of 2.0 mW.

この 2.0 mW, $\phi 16 \text{ mm}$, 60 分の条件でエッチングを行ったパリレン膜をゲート絶縁膜に用い、作製した有機 TFT の光学顕微鏡写真と伝達特性を Figure 3-72 に示した。また、伝達特性から求めたトランジスタの特性について Table 3-13 にまとめた。これらから、今回の実験では表面平坦化によるトランジスタ特性の改善効果は確認できなかった。この理由としては、 R_a の改善が十分でなかったことに加え、今回有機半導体材料として用いた DNIT が他種の有機半導体材料に比べて絶縁膜表面のラフネスに強いこと[56]や、表面ラフネスよりも表面エネルギーの方が有機 TFT の特性に影響していることなどが考えられる。

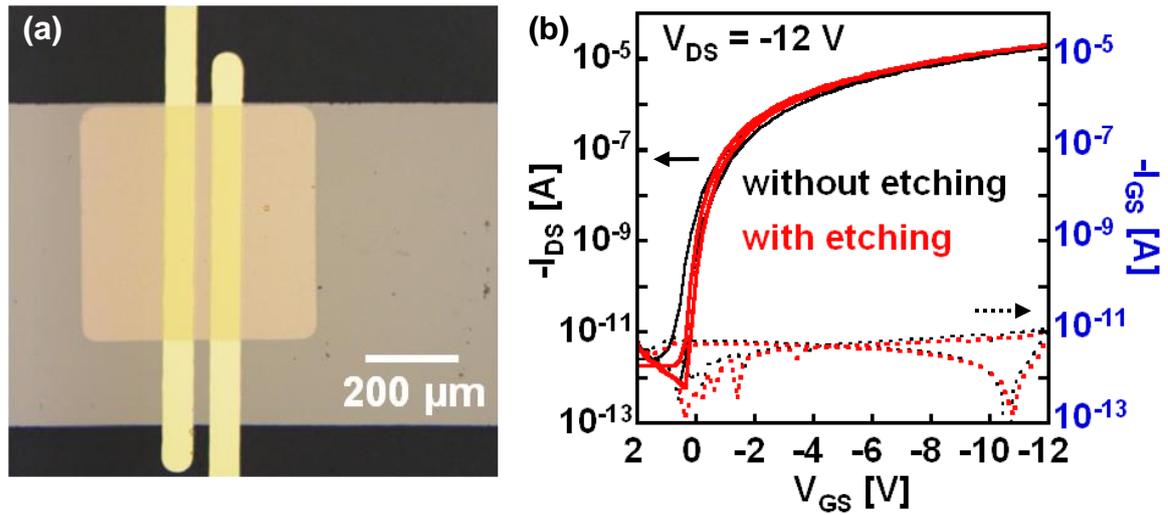


Figure 3-72 (a): Optical microscope image of the transistors after near-field etching with the laser power of 2.0 mW, (b): transfer characteristics before and after near-field etching.

Table 3-13: Flexibility of other TFTs that have been reported & the TFTs fabricated in this study.

	Without near-field etching	With near-field etching
μ_{FE}	0.76 cm ² /Vs	0.76 cm ² /Vs
V_{TH}	-0.94 V	-0.66 V
On/off ratio	>10 ⁷	>10 ⁷
Max. leakage current	12 pA	9.2 pA

今回の実験では、近接場光によるパリレン表面の平坦化効果を確認し、適切なエッチング条件を探ることができた。トランジスタ特性の改善までには至らなかったが、さらにエッチングの時間をかけるか、レーザ強度を少し上げる程度でさらなる平坦化も期待でき、トランジスタ特性の改善に至る可能性がある。また、この平坦化技術は、絶縁膜-有機半導体界面の改善だけでなく、数 μm 程度に薄膜だが表面の粗い基板フィルム[174]を用いた場合や、印刷電極をゲート電極に用いた場合などの歩留まり及びトランジスタ特性改善に効果的であると考えられる。

3.8 表面修飾による移動度の改善

3.8.1 表面修飾材料

この節の実験では、東京工業大学 資源化学研究所 無機資源部門 福島研究室で開発されたトリプチセン誘導体を用いた。この材料は、有機溶媒に溶かしてキャストすることで、分子が自己組織化能力によって2次元集合化することが明らかになっている。このため、基板材料と化学的な結合を形成しなくとも、密な分子の膜で基板表面をパッキングすることができる。また、分子の長さは2.6 nm程度であり、キャストして多層膜になった場合も180-200°C程度で熱アニール処理することで単分子膜となることが明らかになっているため、TFTのゲート絶縁膜の静電容量を下げることなく表面改質が可能な材料である。

本研究では、パリレン絶縁膜を用いたトランジスタ特性の改善を目的とし、特に Figure 3-73 に示した炭素数12のアルキル鎖をもつトリプチセン誘導体を表面修飾材料に用いた。アルキル鎖をもつSAMは2.5節で述べたように、有機TFTの電界効果移動度を向上させる効果があることが知られているため、この材料を用いてトリプチセンがパリレン膜側になるように分子膜が形成されれば、本研究で作製された有機TFTについても移動度の改善効果が期待できる。また、本研究で用いた diX-SR の高分子膜は、2.5節で示したような一般的な表面修飾材料である OTS やホスホン酸系の SAM などと化学反応による結合を形成しないので、この膜に対して確実な表面修飾効果を得ることができれば、トリプチセン誘導体によってあらゆる絶縁膜表面の改質が可能になると言える。

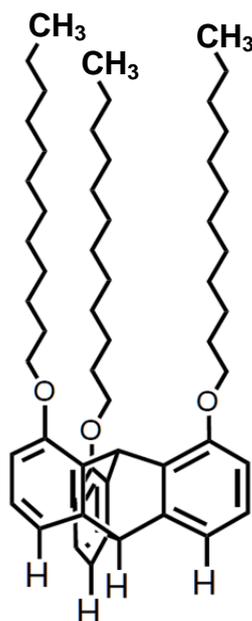


Figure 3-73: Molecular structure of the triptycene derivative with C12 alkyl-chain.

3.8.2 パリレン膜上へのトリプチセン誘導体成膜条件

最初に、トリプチセン誘導体をパリレン膜表面に成膜するための条件について述べる。用いた有機溶媒は、トリプチセン誘導体を容易に溶かすことができ、パリレン膜に与えるダメージが比較的少ないメシチレンを用いた。メシチレンは高沸点溶媒であるが、基板全体がぬれるように塗布したとしても、室温かつ大気中で 30 分程度放置することで乾燥する。この実験では溶媒が残ることによる影響をできるだけ取り除くため、乾燥後に窒素環境下で熱アニール処理を行った。また、塗布対象となるパリレン膜は 63-67 nm ($40.4\text{-}43.0\text{ nF/cm}^2$)の膜厚のものを用いた。尚、デバイス特性の測定は、作製後大気中で数日保管してから行った。

まず、トリプチセン誘導体 1.4 mg をメシチレン 60 ml に溶かした溶液を用い、パリレン膜に塗布して乾燥させた後、有機 TFT を作製し、その特性を評価した。

Figure 3-74 には、トリプチセン誘導体を塗布成膜する際に基板を 30 度程度傾けた状態で 10-20 μl の溶液をキャストして乾燥させた後、窒素雰囲気下 150°C で熱アニール処理してから作製した有機 TFT の光学顕微鏡写真とその電界効果移動度を示した。この条件で作製した有機 TFT の大部分は、DNTT が茶色に変色しており、半導体層の上に成膜された金も黒く変色していた。これらのトランジスタを測定したところ、全てがトランジスタとして動作せず、その多くについてはゲートリーク電流が増大してパリレン膜の絶縁性能が低下している傾向が確認された。また、Figure 3-47 の写真で上の左側 3 つのように、基板を傾けたときに上方に位置していたところでは一部変色していないトランジスタも確認され、それらを測定したところ動作はしたが、電界効果移動度はむしろトリプチセン誘導体の塗布前よりも低下していた。

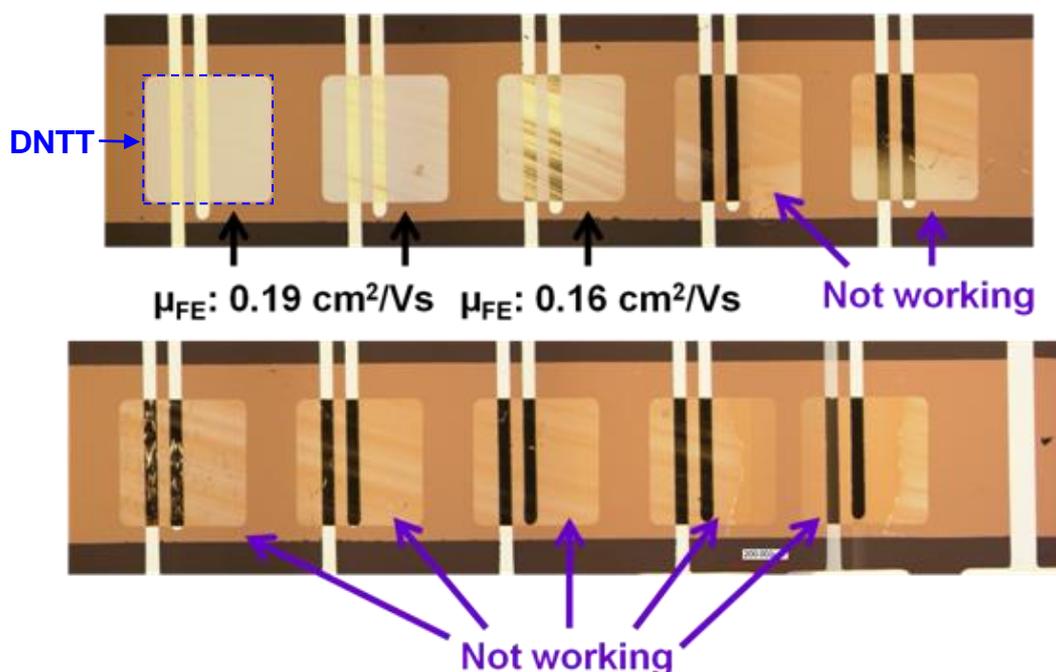


Figure 3-74: Optical microscope images of the transistors and their field-effect mobility with triptycene derivative. During the coating process, substrate was inclined at a 30 degree angle.

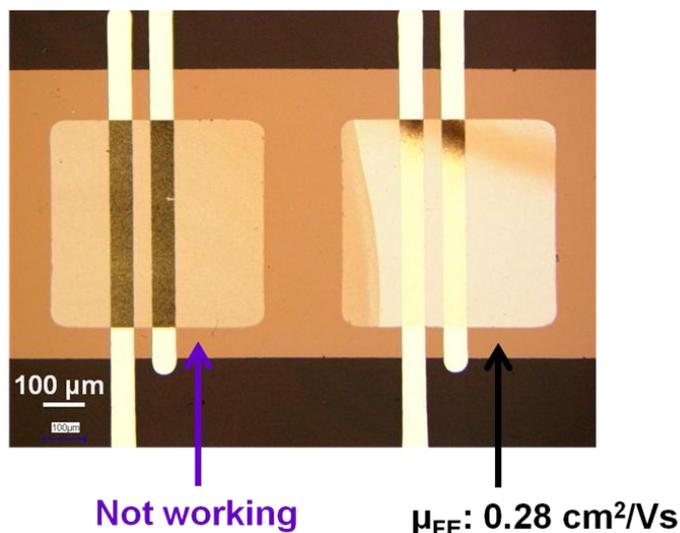


Figure 3-75: Optical microscope images of the transistors and their field-effect mobility. Before the deposition of DNNT, only the solvent (mesitylene) was casted on inclined substrate and annealed.

これらの理由としては、溶媒によるパリレン膜へのダメージが考えられる。Figure 3-75 には、先程と全く同じプロセスで、パリレン膜上に溶媒のメシチレンのみを塗布し、完全に乾燥させてから有機半導体層とソース・ドレイン電極を形成して作製した有機 TFT の光学顕微鏡写真を示した。これより、溶媒を塗布しただけであっても有機半導体層の変色が起こり、トランジスタとして動作しなくなる程のダメージがパリレン膜に入っていることがわかる。

これに対し、基板を傾けずに平らにした状態で、乾燥を早めるために基板を 80°C で加熱し、基板全体が一樣にぬれるように 3 箇所 10 μl ずつ (10 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 程度) 溶液をキャストして作製した有機 TFT の光学顕微鏡写真及び電界効果移動度を Figure 3-76 に示した。ここからもわかるように、この条件で塗布した場合には Figure 3-74, 3-75 で見られたような有機半導体層の変色は 1 つも見られず、全てのトランジスタが動作した。これらより、メシチレン溶媒によるパリレン膜へのダメージは、基板を傾けた状態で溶液を塗布し、パリレン膜表面に着弾した溶液が重力に従って下方に流れることで発生したと考えられる。基板を傾けた状態で塗布する方法は、2.4 節で述べた分子配向を揃える効果の他に、溶液の滴下量が少なくても基板全体を薄くぬらすことができるため、より薄膜の層を形成させることができ、乾燥も早くなる利点がある。スピコート法も同様の利点に加えて均一な成膜が可能であるという利点があるが、今回の結果から、メシチレン溶媒を用いてパリレン膜上へトリプチセン誘導体を成膜する場合に、これらの成膜法はパリレン膜へダメージを与えるため、使用できないということがわかる。一方で、基板を平らな状態にして溶液を塗布し、乾燥させることでこれらのダメージを完全に避けられることもわかった。

さらに、Figure 3-76 に示した一部のトランジスタは、他のものに比べて高い電界効果移動度を示しており、1.4-1.5 cm^2/Vs という移動度はパリレン膜のみをゲート絶縁膜に用いた場合では得られない値であった。これは明らかにトリプチセン誘導体の分子膜による表面修飾効果

であると考えられる. この $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度を示したものと, トリプチセン誘導体を塗布したが, 電界効果移動度が向上していないトランジスタについて, 高倍率での光学顕微鏡写真における違いを Figure 3-77 に示した. これより, 電界効果移動度が上昇していたものは, 顕微鏡で視認できる程度の縞模様がパリレン膜表面に見られたが, 移動度がむしろ下がっていたものについては, そのような縞模様は一切見られず, トリプチセン誘導体を塗布しなかったトランジスタの光学顕微鏡写真と大差がなかった.

以上より, トリプチセン誘導体によってパリレン膜の表面修飾が可能であり, 有機 TFT の電界効果移動度を向上させられることがわかった. 同時に, トリプチセン誘導体による表面修飾効果を確実に得るためには, Figure 3-77 右の写真のような縞模様を表面に形成させることが重要であることもわかった.

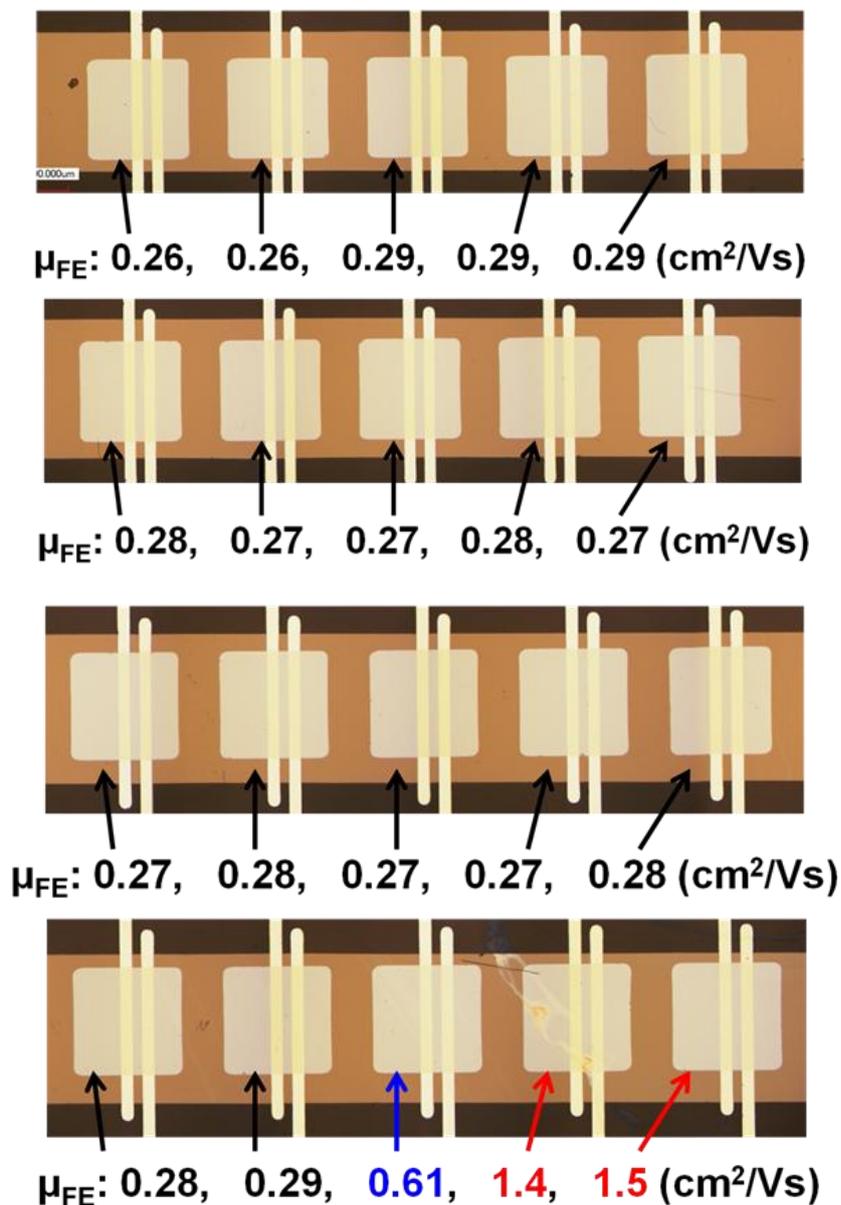


Figure 3-76: Optical microscope images of the transistors and their field-effect mobility with triptycene derivative. Solution was casted on flat substrates, and the substrate was heated at 80°C .

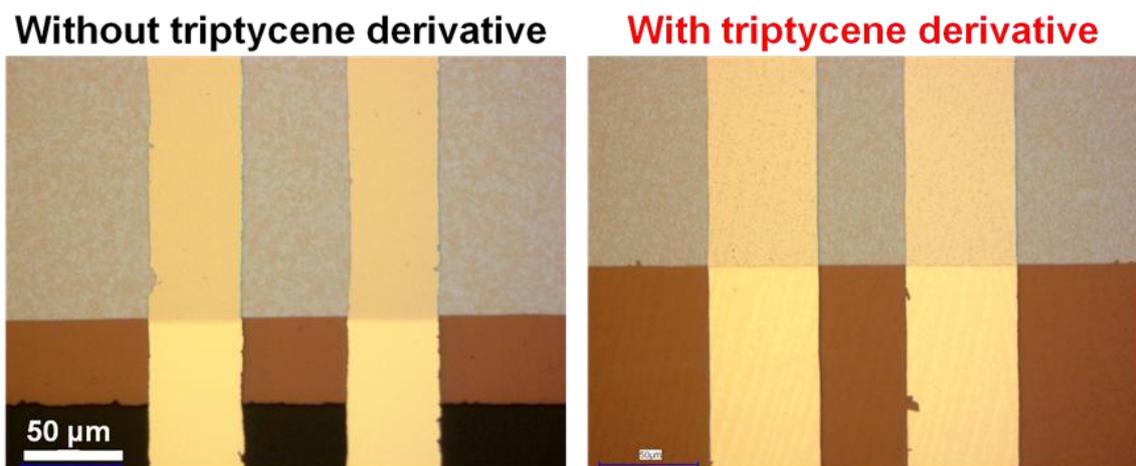


Figure 3-77: Optical microscope images of the transistors without and with triptycene derivative. Solution was casted on flat substrates, and the substrate was heated at 80°C.

次に、溶液の濃度は同じ(1.4 mg/60 ml)で、塗布成膜時の基板温度を室温(22 °C)から 150°Cまでの範囲で変更してパリレン膜上にトリプチセン誘導体の分子膜を形成させ、各温度に対してそれぞれ 20 個の有機 TFT を作製した。基板の加熱は溶液の揮発が完了するまでとし、その後室温まで一度冷ましてから窒素雰囲気中で 1 時間程度 120°C の温度でアニールした。それらのトランジスタを測定し、ゲートリーク電流が 1 nA を超えなかったものについて、飽和領域における電界効果移動度と閾値電圧をトリプチセン誘導体の分子膜成膜時の各基板温度に対してプロットした結果を Figure 3-78 (a), (b) に示す。この結果より、溶液塗布時の基板温度はトリプチセン誘導体の分子膜形成に大きく影響することがわかり、100°C 以上の温度で成膜したものについては、全て電界効果移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも低く、移動度の改善が見られなかった。一方で、60°C より低温にしてトリプチセン誘導体を塗布成膜したものは、多くのトランジスタで移動度の改善が見られ、特に室温で成膜したものについては、平均の電界効果移動度が $1.58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と最も高い値を示した。また、デバイス特性のばらつきも比較的小さく、移動度の標準偏差が $0.225 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、閾値電圧の標準偏差が 0.125 V であった。さらに、動作した 17 個のトランジスタの最大ゲートリーク電流は全て 35 pA 以下であり、オンオフ比も全て 10^7 以上を示した。

基板を加熱する効果としては、乾燥速度を早める他に、基板の表面エネルギーを変化させる効果がある。一般に、物質の表面エネルギーは温度が上昇するにつれて減少することが知られている。そのため、有機 TFT の作製プロセスでは有機半導体層の成膜時にその結晶性を向上させる目的で、基板加熱による真空蒸着法がよく用いられている。今回の実験結果だけではトリプチセン誘導体の分子膜形成プロセスにおいて、乾燥速度と表面エネルギーのどちらがより支配的だったかを判別することはできないが、少なくとも塗布成膜時の条件として、基板の温度はできるだけ低温の方が良いということが言える。

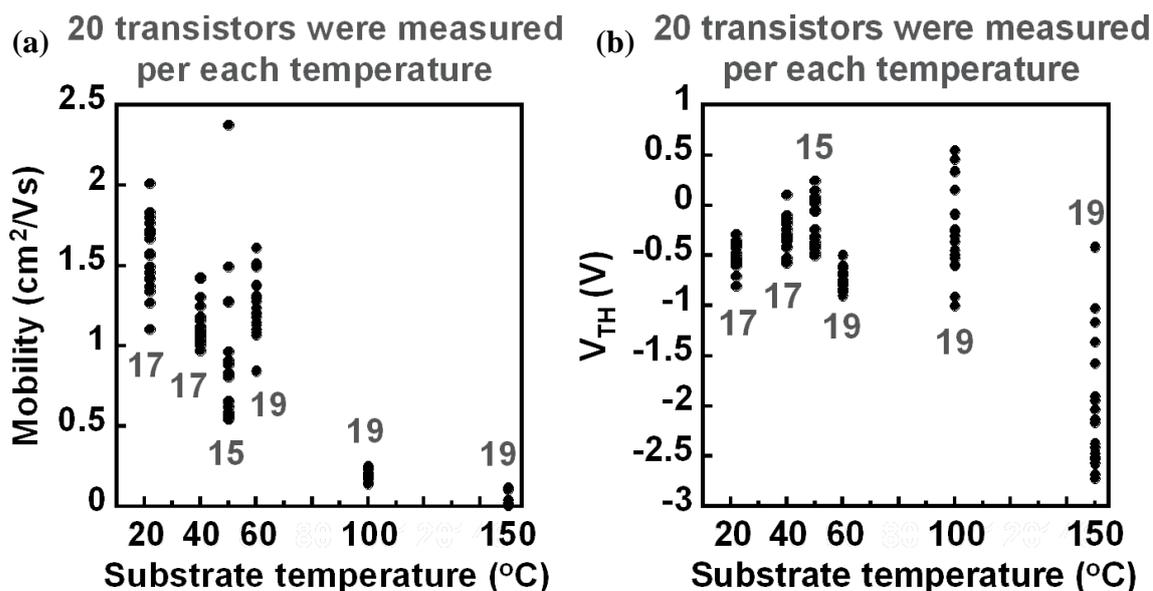


Figure 3-78 (a): Saturation mobility and (b): threshold voltage of the transistors with triptycene derivative as a function of substrate temperature during the coating process.

最後に、溶液の濃度を変更した場合の影響について述べる。先程よりも濃度が濃い条件として、トリプチセン誘導体 5.0 mg をメシチレン 50 ml に溶かした溶液を用意した。トリプチセン誘導体の分子膜は、基板を平らにした状態で $10 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ 程度を目安に基板全体がぬれるよう室温(22°C)でパリレン膜上に塗布成膜した後、窒素環境中で 1 時間 100°C の温度でアニール処理することで成膜した。その後、有機半導体と金電極を蒸着し、38 個の有機 TFT を作製して測定したところ、37 個のトランジスタが良好に動作した。これら 37 個のトランジスタ全ての伝達特性を Figure 3-79 に示す。ゲートリーク電流は最大でも 55 pA であり、電界効果移動度の平均値は $1.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、先程の濃度が薄い条件よりも高い移動度を示した。一方で、濃度が薄い条件でトリプチセン誘導体分子膜を成膜したときの、成膜前後でのキャパシタンスの違いは $42.6 \text{ nF}/\text{cm}^2$ から $43.1 \text{ nF}/\text{cm}^2$ に変化した程度であり、薄い濃度で成膜された分子膜の膜厚がキャパシタンスに影響しない程度にパリレン膜の膜厚に比べて十分薄かったのに対し、今回の濃い条件では $42.1 \text{ nF}/\text{cm}^2$ から $38.6 \text{ nF}/\text{cm}^2$ へと明らかに減少方向へ変化していたため、トリプチセン誘導体分子膜の膜厚が厚くなってキャパシタンスへ影響していると考えられる。即ち、溶液の濃度が濃い程より高い表面修飾効果が得られるが、トリプチセン誘導体分子膜の膜厚も全体的に厚くなるということである。

今回の濃い濃度の条件では、キャパシタンスの変化はそれ程大きいものではなく、移動度の改善効果の方がキャパシタンスの減少よりも影響力が強いと、適用可能な範囲の濃度であると考えられる。一方で、これより濃い濃度では移動度の改善効果よりもキャパシタンスの減少効果の方が大きくなることが予想されるため、適切な溶液の濃度は 1.4 mg/60 ml から 5.0 mg/50 ml の範囲内であると考えられる。この 2 種類の濃度でトリプチセン誘導体分子膜を成膜し、作製された有機 TFT のトランジスタ特性について、Table 3-14 にまとめた。

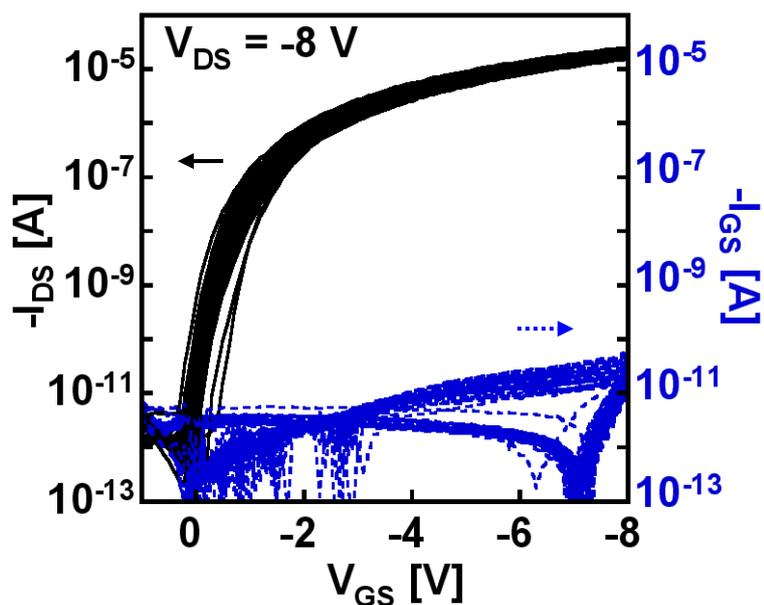


Figure 3-79: Transfer characteristics of the organic transistors with triptycene derivative. 38 transistors were measured and 37 transistors worked. Concentration of the solution was 5.0 mg/50 ml, and the solution was casted on flat substrate at the room temperature.

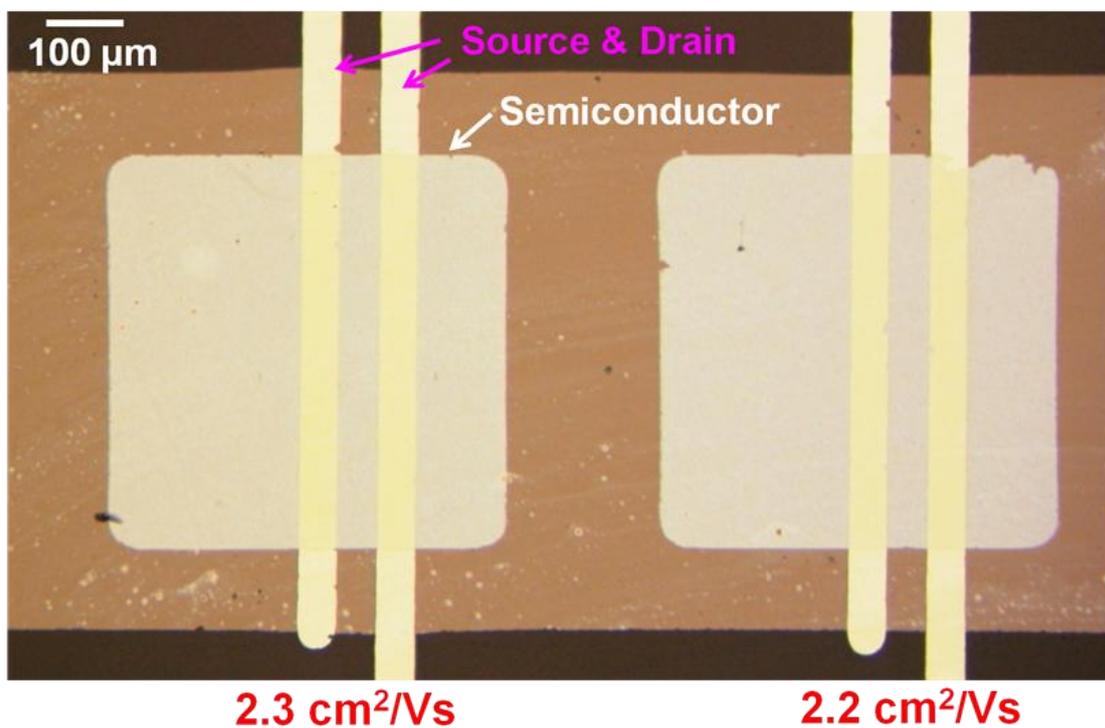


Figure 3-80: Optical microscope image of the organic transistors fabricated with the optimized process for the triptycene derivative coating.

Table 3-14: Summary of the transistor characteristics with the triptycene derivative fabricated with different concentration of the solution.

		Thin concentration (1.4 mg/60 ml) 19 transistors	Thick concentration (5.0 mg/50 ml) 37 transistors
μ_{FE}	Average	1.58 cm ² /Vs	1.89 cm ² /Vs
	Standard deviation	0.225 cm ² /Vs	0.212 cm ² /Vs
V_{TH}	Average	-0.52 V	-0.52 V
	Standard deviation	0.12 V	0.17 V
Log ₁₀ (On/off ratio)	Average	7.66	7.60
	Standard deviation	0.204	0.221
Max. leakage current		-34 pA	-32 pA
Capacitance change (initial: 42.1-42.6 nF/cm ²)		+0.5 nF/cm ²	-3.5 nF/cm ²

Figure 3-80 には、濃い濃度の条件でパリレン膜上にトリプチセン誘導体分子膜を成膜したもののについて、2.0 cm²/Vs を超える電界効果移動度を示した有機 TFT の光学顕微鏡写真を示した。トリプチセン誘導体分子膜の存在によって、やはりパリレン膜表面に視認できる程度の白い縞模様が形成されていることが確認できる。

以上の結果をまとめると、パリレン膜上へトリプチセン誘導体膜を効果的に形成させるための条件は下記の通りとなる。

- ✓ 溶媒がパリレン膜に与えるダメージを取り除くため、基板は平らな状態で塗布し、スピコート法は用いずキャスト法、または浸漬法で成膜する。また、溶液が完全に揮発するまでは故意に溶液を動かさないようにする。
- ✓ 溶液の乾燥はなるべく低温で行う。溶液が完全に揮発した後であれば、熱アニール処理を行っても特性が大きく下がることはない。
- ✓ 溶液の濃度は 10 μl/cm² の割合でキャストする場合、トリプチセン誘導体 1.0 mg に対して溶媒の量が 10 ml から 45 ml 程度の範囲に収まるようにするのが望ましい。
- ✓ 表面修飾効果が期待できるトリプチセン誘導体の分子膜が形成された場合には、光学顕微鏡で視認できる程度の白い縞模様も形成されているため、適度な範囲で確実にこのような縞模様を形成させるよう、上記 3 つの条件の範囲内で柔軟性をもって塗布する。

3.8.3 トリプチセン誘導体による表面修飾効果

この節では、パリレン膜上にトリプチセン誘導体分子膜を表面修飾することによって、どのような効果が得られるかを述べる。

まず、Figure 3-81 にはパリレン膜表面にトリプチセン誘導体分子膜を成膜したものに対して水の接触角を調べた結果を示す。パリレン膜のみの場合、水の接触角は Figure 3-9, 3-10 で示したように、86-87度であったが、トリプチセン誘導体膜で表面修飾したものは102.9度となっており、表面の状態が親水性から疎水性へと変化していることがわかる。

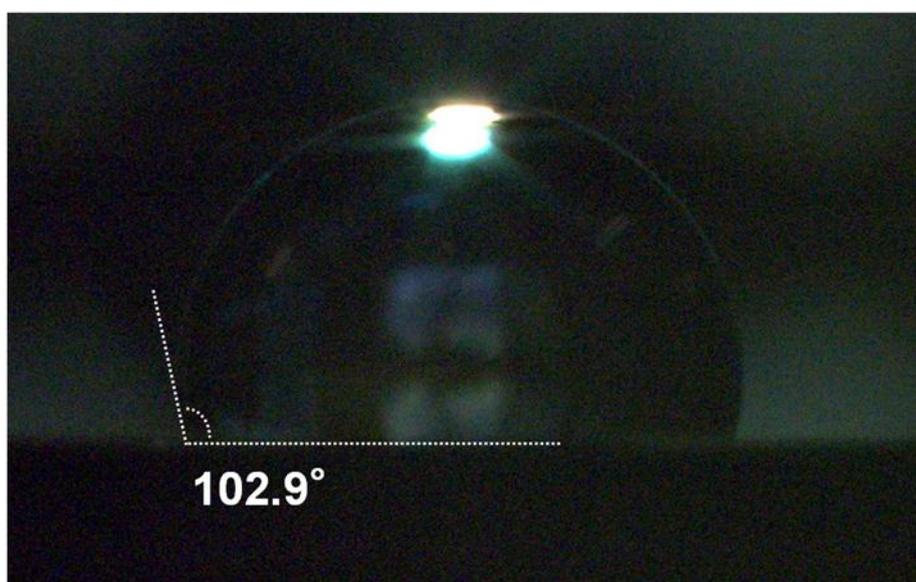


Figure 3-81: Water contact angle on Parylene whose surface was treated by triptycene derivative.

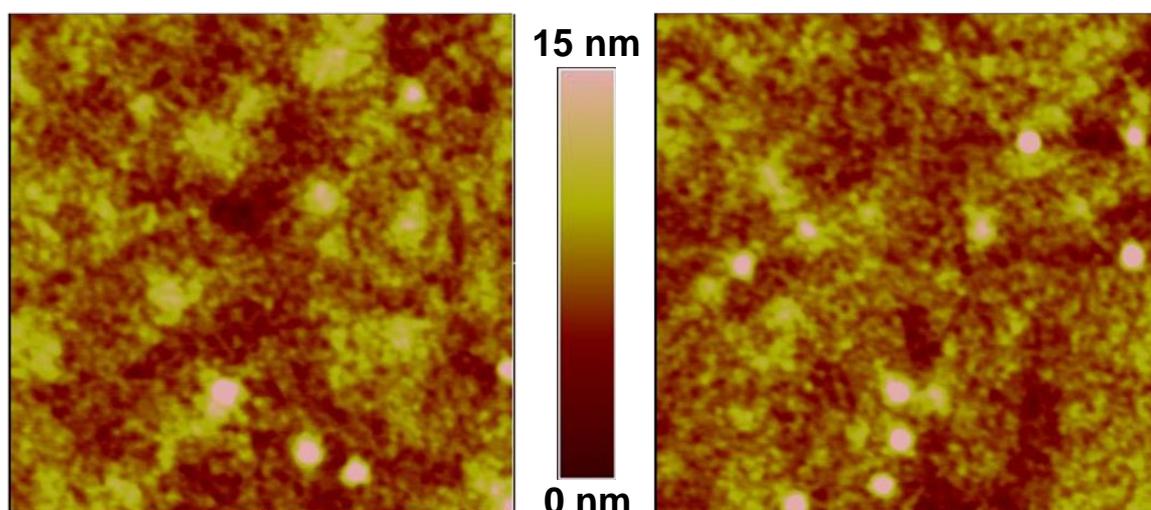


Figure 3-82: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images of Parylene whose surface was treated by triptycene derivative.

また、Figure 3-82 にはパリレン膜表面にトリプチセン誘導体分子膜を成膜したサンプル表面の AFM 像を示した。測定した位置は、電界効果移動度が $1.35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した有機 TFT の近辺とした。表面粗さは Ra が $1.30\text{-}1.37 \text{ nm}$ であり、RMS が $1.85\text{-}1.94 \text{ nm}$ であった。これらの値は Table 3-3 に示したパリレン膜表面のラフネスよりも低い値となっており、トリプチセン誘導体の分子膜によって、表面の平坦化効果が得られていると考えることができる。

次に、パリレン膜のみをゲート絶縁膜として用いた有機 TFT と、トリプチセン誘導体膜をパリレン膜上に付加した有機 TFT の典型的な伝達特性、及び後者の出力特性を Figure 3-83 に示した。Figure 3-83 (a)より、トリプチセン誘導体膜による表面処理を行っても、閾値電圧やヒステリシス、閾値電圧、ゲートリーク電流、オフ領域の特性や立ち上がり特性などに大きな変化がなく、オン電流値のみが大きく向上していることがわかる。Table 3-15 にはこれらのトランジスタ特性についてまとめた。トリプチセン誘導体膜の表面修飾効果によって、有機 TFT の電界効果移動度が大きく向上していることがわかる。尚、これらのデバイス特性は、作製後大気中で数日保管してから測定して得られたものである。

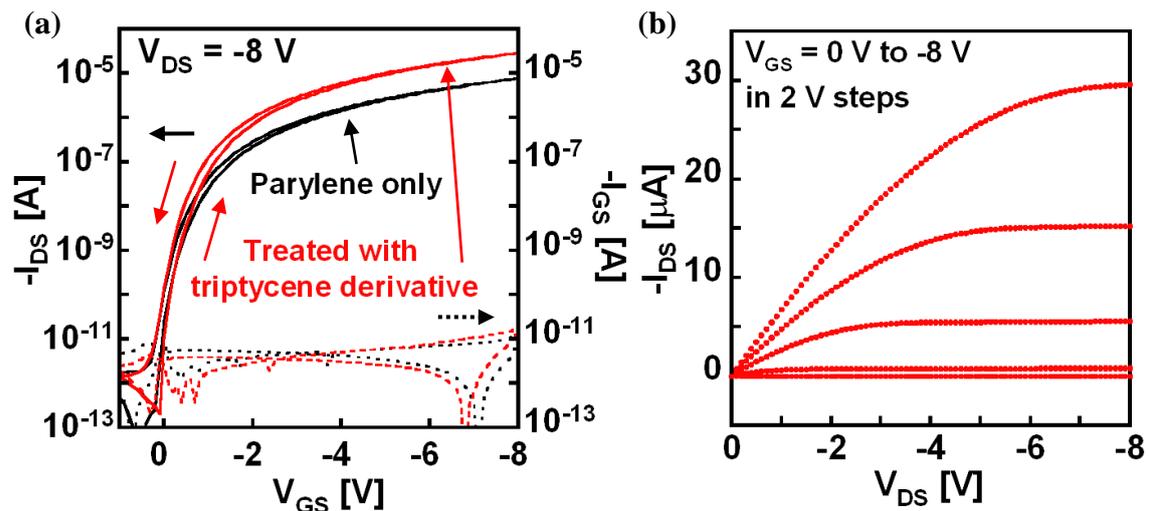


Figure 3-83 (a): Transfer and (b): output characteristics of the organic transistors with and without surface treatment by triptycene derivative.

Table 3-15: Summary of the transistor characteristics without and with the triptycene derivative.

	Without triptycene derivative	With triptycene derivative
Capacitance	42.6 nF/cm^2	43.1 nF/cm^2
μ_{FE}	$0.60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
V_{TH}	-0.80 V	-0.57 V
On/off ratio	$\sim 10^7$	$10^7 - 10^8$
Max. leakage current	-12 pA	-20 pA

また, Figure 3-84 には 63 nm (43.1 nF/cm²)の膜厚のパリレン膜上に, トリプチセン誘導体で表面修飾して作製した W/L が 500 μm/42 μm の有機 TFT を 2 V から 15 V の範囲で駆動したときの伝達特性を示した. さらに, このトランジスタ特性を駆動電圧に対してプロットしたものを Figure 3-85 に示す. これらより, 駆動電圧を変更してもオンオフ比は全て 10⁶以上を示し, ヒステリシスやオフ電流の増大は小さく, 飽和領域における電界効果移動度は 2 V で駆動した場合でも 1.5 cm²/Vs と高い値を示していることがわかる. また, ゲートリーク電流については 8 V の駆動電圧から Poole-Frenkel 効果により増大する傾向が見られたが, 15 V で駆動した場合でもその値は 1 nA 以下であった. このトランジスタの駆動電圧について, より大きな W/L で作製したときのことを考慮してゲートリーク電流は 100 pA 以下が望ましいとすると, 適切な駆動電圧は 2 V から 12 V 程度の範囲となる. 従って, トリプチセン誘導体による表面修飾によって, ポリマー材料であるパリレン膜をゲート絶縁膜に用いた場合でも, 2 V 程度の低電圧で駆動可能な有機 TFT が実現されたと言える.

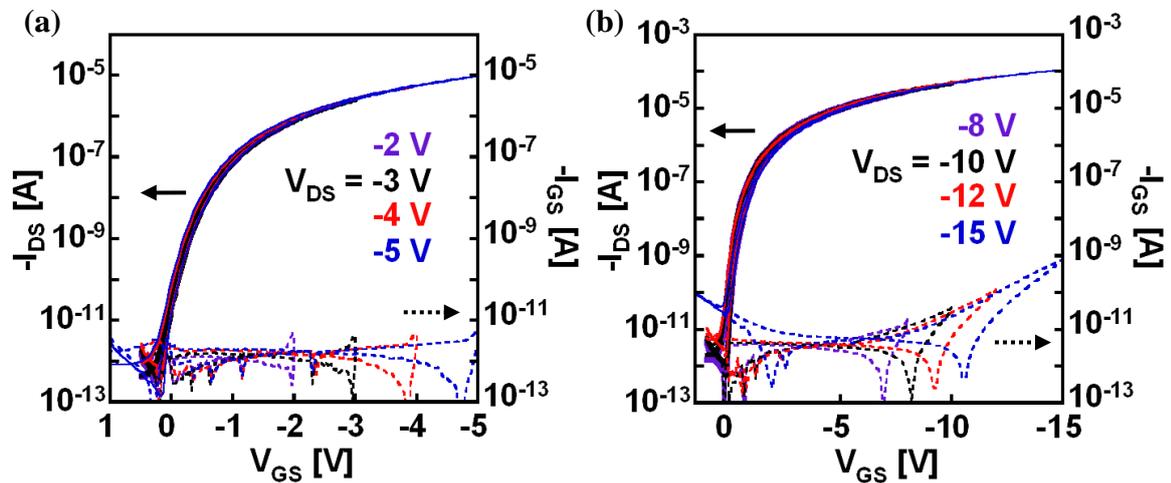


Figure 3-84: Transfer characteristics of the organic transistors with triptycene derivative operated (a): in a low electric field and (b): in a high electric field.

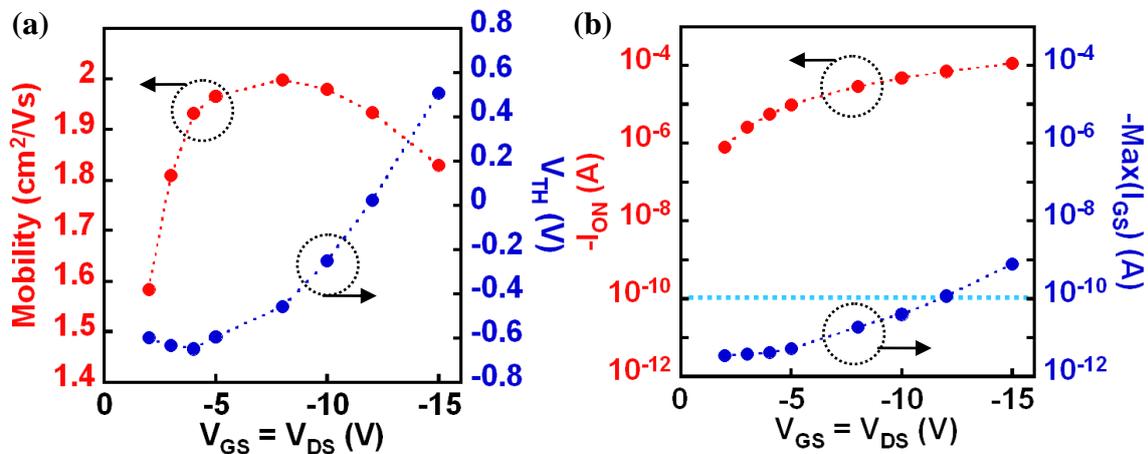


Figure 3-85 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and maximum leakage current of the organic transistors with triptycene derivative as a function of operation voltage.

さらに、トリプチセン誘導体膜をパリレン膜上に成膜することによって、パリレンのゲート絶縁膜としての特性がどのように変化するかについても示す。

Figure 3-86 には、Table 3-14 に示したような濃度が異なる条件でトリプチセン誘導体膜を成膜した場合のインピーダンス測定の結果を示した。Figure 3-86 (a)より、濃度が濃い条件では薄い条件で成膜した場合よりも明らかにキャパシタンスが低下しているが、誘電正接については Figure 3-86 (b)に示したようにどちらもほぼ同じ値を示し、Figure 3-15 (b)に示したパリレン膜だけの場合ともほとんど同じ値を示した。従って、トリプチセン誘導体膜は適切な膜厚の範囲内であれば、その周波数特性や誘電損失には影響せず、パリレン膜のキャパシタとしての性能を大きく変化させることはないと言える。

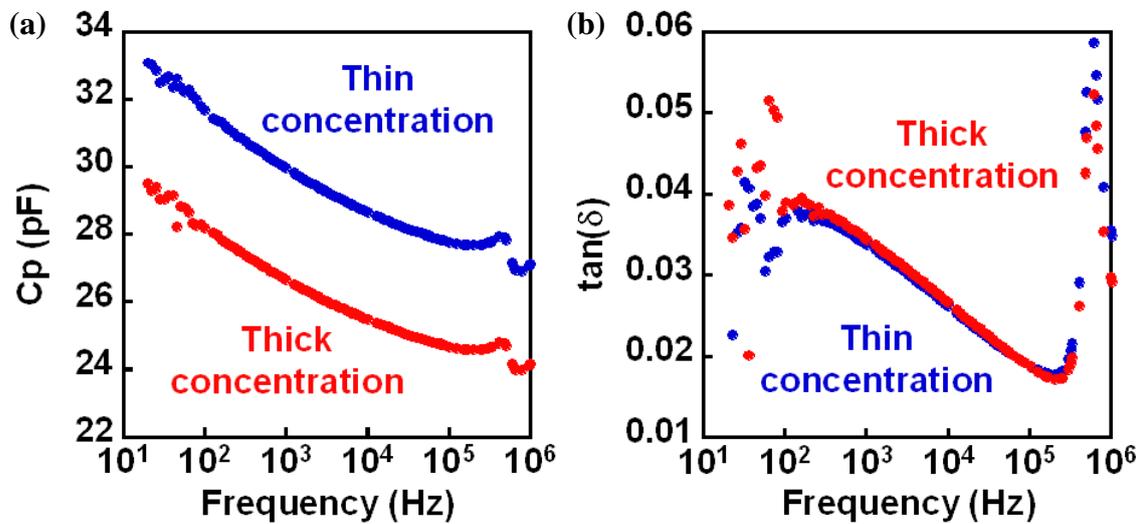


Figure 3-86 (a): Capacitance and (b): loss tangent of the Parylene dielectrics treated with triptycene derivative as a function of the measurement frequency. Size of the capacitor was $700 \times 100 \mu\text{m}^2$. See Table 3-14 about the concentration.

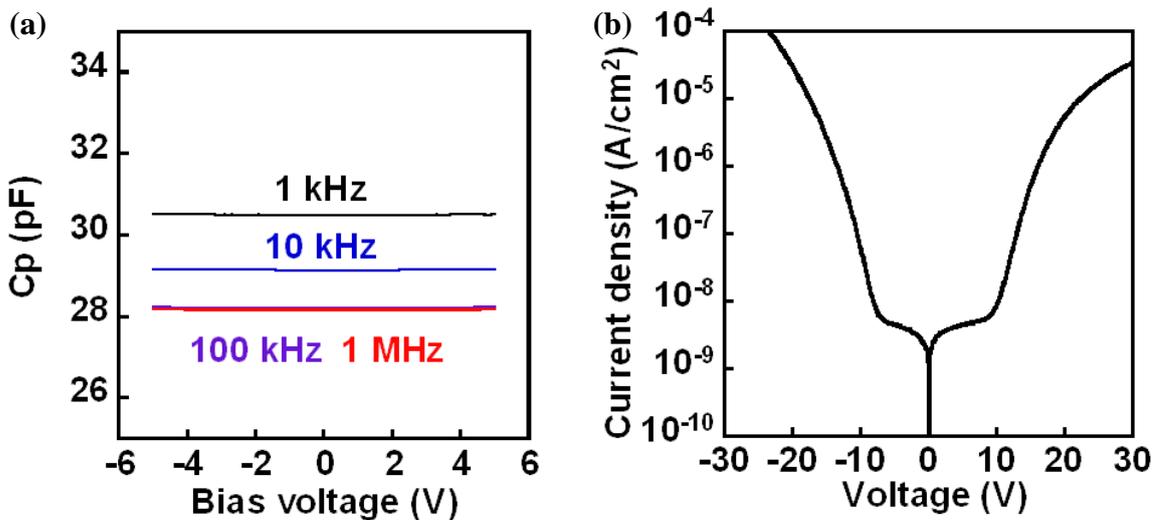


Figure 3-87: (a): C-V and (b): J-V characteristics of Au/Parylene dielectrics/triptycene derivative/Au capacitor. Size of the capacitor was $700 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Figure 3-87 (a)には金/パリレン膜/トリプチセン誘導体膜/金のキャパシタに対する C-V 特性を示したが、これよりトリプチセン誘導体膜を成膜することによる新たなキャリアの発生などはないことがわかる。また、2.5 節で述べたように、アルキル鎖をもつ SAM は比較的高い絶縁性をもち、ゲート絶縁膜の絶縁性能を向上させることが知られているが、Figure 3-87 (b)より、パリレン膜上に成膜したトリプチセン誘導体膜にはそのような効果は確認されなかった。この理由としては、パリレン膜自体が元々高い絶縁性能をもっており、トリプチセン誘導体膜を付加することによる効果が相対的に薄れてしまったためであると考えられる。

以上の結果から、トリプチセン誘導体膜によってパリレン膜を表面修飾することで得られる効果は以下のようにまとめられる。

- ✓ 表面を親水性から疎水性に変化させ、表面エネルギーを下げる。
- ✓ 表面粗さを抑える。
- ✓ 有機 TFT の電界効果移動度を向上させ、それ以外のパラメータには大きく影響しない。
- ✓ パリレン膜の厚みが 63 nm 程度で、少なくとも 2 V 程度の低電圧駆動を可能にする。
- ✓ ゲート絶縁膜の性能を低下させずに表面改質が可能である。

また、トリプチセン誘導体膜が化学結合を形成しないパリレン膜上でも確実に成膜されていることから、上記の表面修飾効果はパリレン膜以外のあらゆる材料に対しても有効であると言える。

3.9 表面修飾を行った有機薄膜トランジスタの安定性評価

本節では、トリプチセン誘導体膜によってパリレン絶縁膜上に表面修飾を行ったことにより、表面修飾前と比べて有機 TFT の安定性がどのように変化するかを述べる。

3.9.1 DC バイアスストレスに対する安定性

まずは直流電圧駆動に対する安定性について述べる。測定方法は 3.6.1 項のものと同じで全て窒素環境中で測定を行った。測定に用いたトランジスタは、パリレン膜の膜厚が 65 nm (42 nF/cm²) であり、その表面に濃度が薄い条件または濃い条件でトリプチセン誘導体膜を成膜したものを使用し、W/L は 500 μm/42 μm、駆動電圧は $V_{DS} = V_{GS} = -8$ V とした。

Figure 3-88 には、パリレン絶縁膜上に濃度の異なる条件でトリプチセン誘導体膜による表面処理を行ったトランジスタと、パリレン絶縁膜のみを用いたトランジスタの DC バイアス駆動中におけるオン電流値の変化を示した。これらより、どのトランジスタについても DC 駆動直後はオン電流値が上昇していくが、トリプチセン誘導体膜による表面処理を行ったものはやがて電流値が減少していき、特に濃度が濃い条件程その減少するタイミングが早まることわかる。これらは明らかにトリプチセン誘導体分子がキャリアである正孔をトラップしている効果によるものであり、その分子数が多くなる成膜条件程トラップの影響が早まると考えることができる。

Figure 3-89 には、濃度が薄い条件でトリプチセン誘導体膜を成膜したトランジスタについて、およそ 44 時間の DC バイアス駆動を行う前と、連続駆動後に DC バイアスの印加を止めた直後の伝達特性、及び出力特性を示した。パリレン絶縁膜のみのトランジスタでは、44 時間の DC バイアスストレス効果による閾値電圧の変化は Figure 3-38 に示したように DC バイアスの印加を止めることで直ちに小さくなり、ほとんど初期特性に戻ったが、トリプチセン誘導体膜により表面修飾を行ったトランジスタでは、DC バイアスの印加を止める直前の電流値が初期値とほぼ同じ値であるにもかかわらず閾値電圧が変化しており、さらにその閾値電圧の戻りがパリレン膜のみの場合に比べて遅いということが Figure 3-89 (a) よりわかる。これらから、トリプチセン誘導体膜がキャリアである正孔に対して比較的深いトラップ準位を形成していると考えられる。Table 3-16 には、44 時間の DC バイアス駆動前後におけるこのトランジスタの特性変化をまとめた。直流電圧による長時間駆動によって、トランジスタの電界効果移動度はわずかに上昇し、閾値電圧は正孔のトラップのために 0.7 V 程度負の方向にシフトしていることがわかる。

Figure 3-90 には、濃度が濃い条件でトリプチセン誘導体膜を成膜したトランジスタについて、およそ 21 分程度の短時間で DC バイアス駆動を行う前と、連続駆動後に DC バイアスの印加を止めた直後の伝達特性、及び出力特性を示した。Figure 3-88 に示したように、濃度が薄い条件のトランジスタと同様、オン電流の初期値に近い値となったところで DC バイアスの

印加を止めたにも関わらず、閾値電圧の変化は濃度が薄い条件のときよりも小さいことがわかる。同じ材料である以上トラップ準位の深さが大きく変わることは考えにくいので、この理由としては DC バイアスによる駆動時間の違いが妥当な理由であると考えられる。Table 3-17 にはこれらの特性の変化をまとめた。

以上より、Figure 3-88 に示した変化において、オン電流値が極大値を迎えるまでの範囲であればトリプチセン誘導体分子によるキャリアトラップの影響は小さく、それまでの閾値電圧の変化はパリレン絶縁膜によってほとんど決まると考えらる。従って、Figure 3-88 より、トリプチセン誘導体分子による表面処理を行ったトランジスタであっても、100 秒程度以内の直流電圧駆動であれば、変化した閾値電圧は直ちに初期特性に戻り得るため、トリプチセン誘導体分子による表面処理を行った TFT は、センサやディスプレイなどで使用されるアクティブマトリックス駆動方式のための TFT としても十分使用可能な範囲内であると言える。

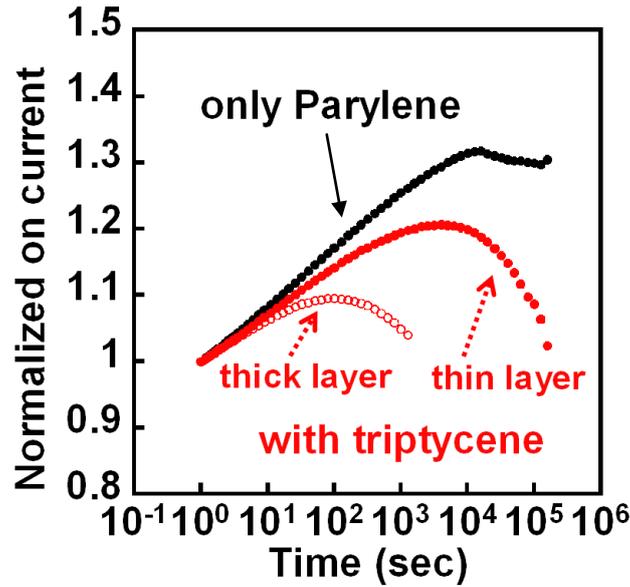


Figure 3-88: Comparison of DC bias stress effect on the on current of the organic transistors with and without triptycene derivative as a function of the stress time.

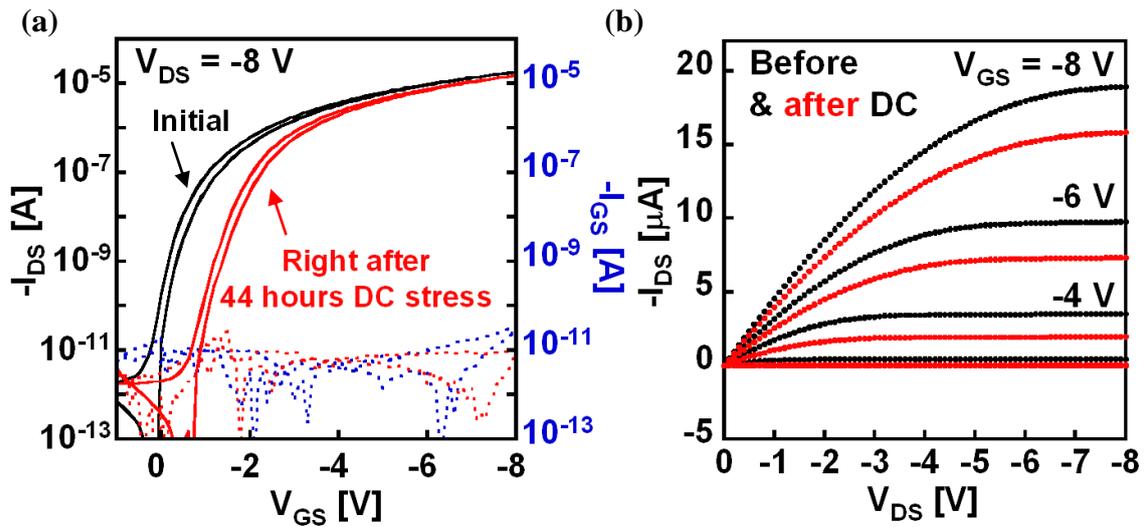


Figure 3-89 (a): Transfer and (b): output characteristics of the organic transistors treated by triptycene derivative before and right after 44 hour DC bias stress. The concentration of the solution was 1.6 mg/60 ml (thin), and the condition of DC bias was $V_{DS} = V_{GS} = -8$ V.

Table 3-16: Comparison of the transistor characteristics with the triptycene derivative before and after 44 hour DC bias stress in N_2 .

	Before DC stress	Right after 44 hour DC stress
μ_{FE}	1.32 cm^2/Vs	1.35 cm^2/Vs
V_{TH}	-0.52 V	-1.2 V

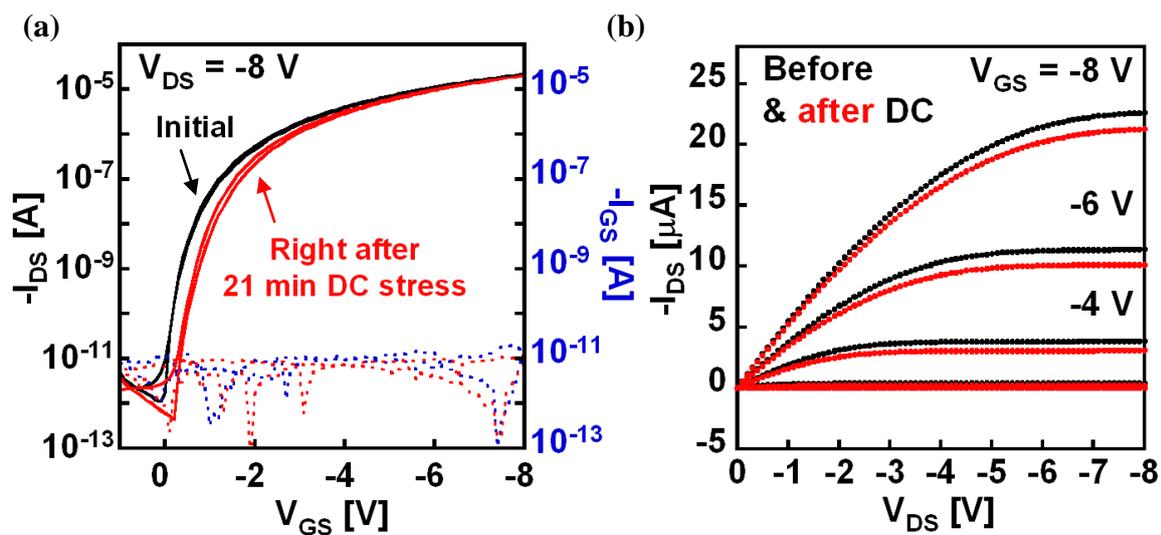


Figure 3-90 (a): Transfer and (b): output characteristics of the organic transistors treated by triptycene derivative before and right after 21 minute DC bias stress. The concentration of the solution was 5.0 mg/50 ml (thick), and the condition of DC bias was $V_{DS} = V_{GS} = -8$ V.

Table 3-17: Comparison of the transistor characteristics with the triptycene derivative before and after 21 minute DC bias stress in N_2 .

	Before DC stress	Right after 21 minute DC stress
μ_{FE}	$1.69 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1.72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
V_{TH}	-0.85 V	-1.23 V

3.9.2 熱安定性

次に、トリプチセン誘導体でパリレン絶縁膜上に表面処理を行ったトランジスタの熱安定性について述べる。測定方法は3.6.2項と同じであり、窒素環境中でFigure 3-39に示した手順に従って加熱、及び測定を行った。測定に用いたトランジスタは、パリレン膜の膜厚が65 nm (42 nF/cm^2)であり、トリプチセン誘導体で表面処理を行ったものを使用した。このトランジスタのW/Lは $500 \mu\text{m}/45 \mu\text{m}$ であり、駆動電圧 $V_{DS} = V_{GS} = -8 \text{ V}$ において、電界効果移動度は $2.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は -1.0 V であった。

まず、Figure 3-91 (a), (b)にはそれぞれ加熱後に 30°C で測定したときと、加熱中に測定したときの伝達特性の変化を示した。Figure 3-91 (b)から、 100°C 以上の加熱中に測定を行ったものはヒステリシスが非常に大きくなっているが、Figure 3-91 (a)より、その後 30°C に戻して測定を行うとヒステリシスの大きさは初期特性と同程度に戻っていることがわかる。

Figure 3-92には加熱後に 30°C で測定したときの各トランジスタ特性の変化を示した。このトランジスタは作製後に数日大気中で保管していたため、 80°C までの加熱ではアニール効果によって電界効果移動度が上昇した。一方で、 90°C 以上の加熱後はゲートリーク電流の大きさは変化しないものの、閾値電圧の変化する傾向が変わり、移動度も単調減少していることがわかる。これらより、トリプチセン誘導体によって表面処理を行ったトランジスタは、 80°C 程度までの加熱に対して安定であると言え、パリレン絶縁膜のみの場合に比べて 40°C 程度低い結果となった。

Figure 3-93には、同様に加熱中に測定したときの各トランジスタ特性の変化を示した。これらより、熱活性ホッピング伝導の影響によって 100°C 程度の温度までは電界効果移動度が上昇し、ゲートリーク電流についても高温になる程上昇した。これらもパリレン絶縁膜のみの場合と比較すると、ゲートリーク電流については全体的に下がっているが、移動度が減少し始める温度については低くなっている。

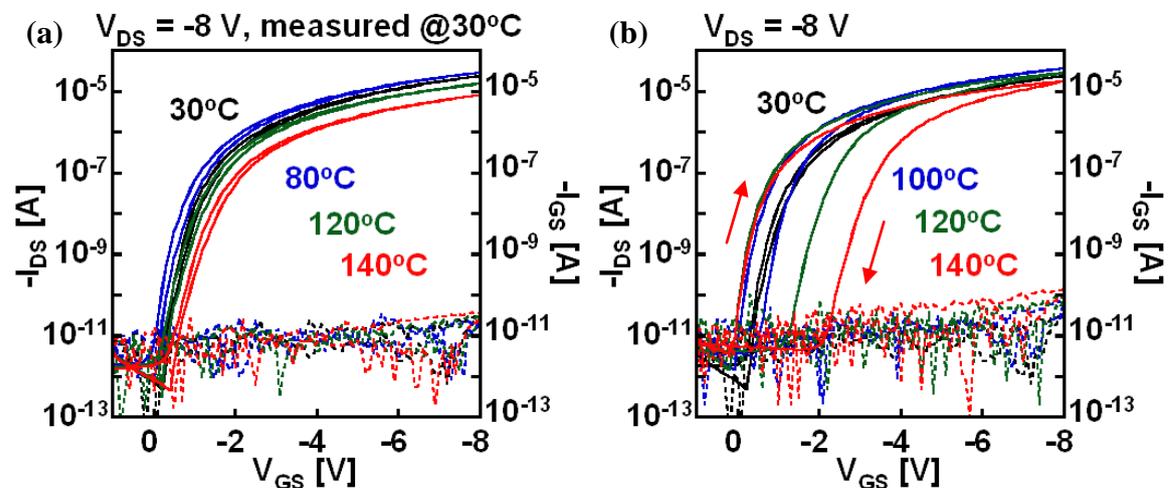


Figure 3-91: Transfer characteristics of the transistors with triptycene derivative (a): measured at 30°C after heating and (b): measured during heating.

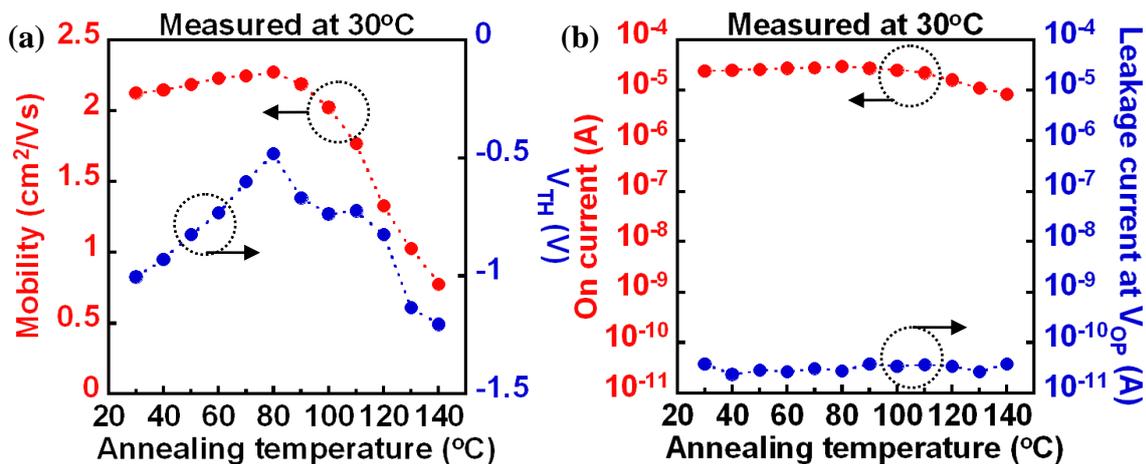


Figure 3-92 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and leakage current at the operation voltage changes of the transistors with triptycene derivative measured at 30°C after heating.

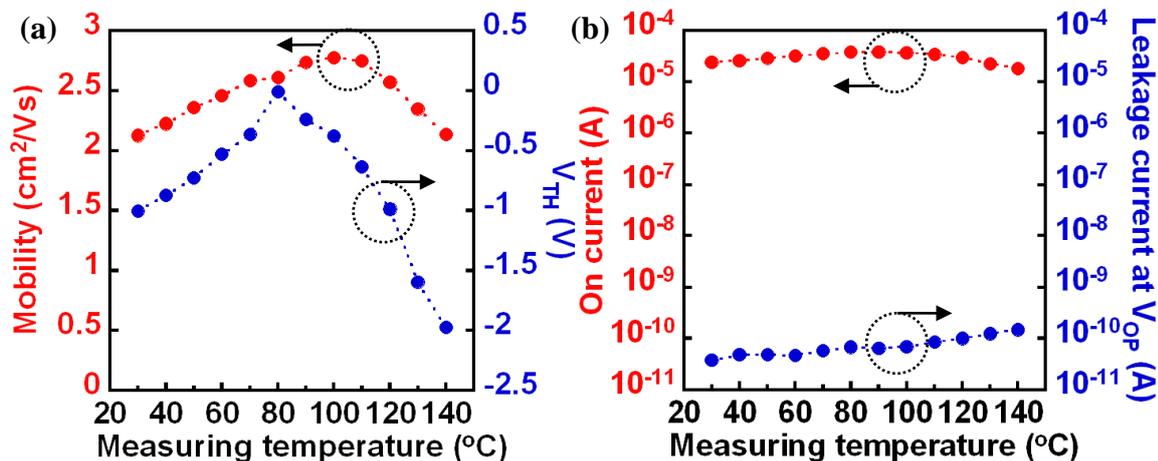


Figure 3-93 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and leakage current at the operation voltage changes of the transistors with triptycene derivative measured during heating.

最後に, Figure 3-94 には同じ有機半導体である DNNT を用い, ゲート絶縁膜材料がパリレン絶縁膜のみの場合とトリプチセン誘導体によって表面処理を行った場合, さらに, AlO_x をゲート絶縁膜としてアルキル鎖をもつ SAM によって表面処理を行った場合の3種類のトランジスタについて, 各温度で加熱後に 30°C で測定したときの電界効果移動度の変化を示した. これらより, トリプチセン誘導体によって表面処理を行ったパリレン絶縁膜と, 別のアルキル鎖をもつ SAM によって表面処理を行った AlO_x とでは, 異なる絶縁膜材料であるにも関わらず, 移動度の下がり始める温度がほとんど同じであるなど, 類似する傾向が見られた. 従って, トリプチセン誘導体膜の付加による熱安定性の低下は, トリプチセン誘導体のアルキル鎖そのもの, またはそれらによる有機半導体層の結晶性の変化に由来するものであると考えられる. また, AlO_x の場合と同様に封止膜で保護することによって, DNNT を用い, トリプチセン誘導体により表面処理を行ったトランジスタについても 120°C 程度[100]まで熱安定性が向上することも期待できる.

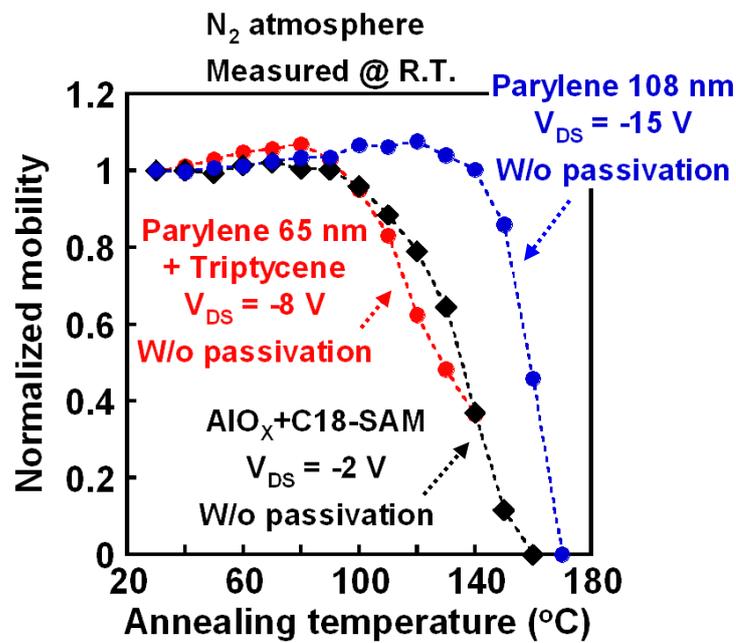


Figure 3-94: Comparison of the saturation mobility of the organic transistors with different gate dielectrics as a function of annealing temperature. $\text{AlO}_x + \text{C18-SAM}$ results are referred from [100], [164].

3.9.3 大気安定性

最後に、トリプチセン誘導体でパリレン絶縁膜上に表面処理を行ったトランジスタの大気安定性について述べる。測定に用いたトランジスタは、パリレン膜の膜厚が 65 nm (42 nF/cm^2) であり、トリプチセン誘導体で表面処理を行った後のキャパシタンスは 38.6 nF/cm^2 であった。このトランジスタの W/L は $500 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$ であり、作製後1日程度経過したときに測定したところ、駆動電圧 $V_{DS} = V_{GS} = -8 \text{ V}$ において、電界効果移動度は $2.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は -0.21 V であった。トランジスタは作製後大気中で保管され、測定も全て大気中で行った。

Figure 3-95 には作製後1日経過したときに測定した場合と、18日経過したときに測定した場合の伝達特性、及び出力特性を示した。これらより、18日経過したものはヒステリシスやゲートリーク電流が小さくなっているが、オン電流も減少していることがわかる。Figure 3-96 にはこのトランジスタの電界効果移動度、閾値電圧、オン電流、最大のゲートリーク電流を作製後から経過した日数に対してプロットした図を示した。これらからも、作製後から時間が経過するにつれて移動度が低下していき、18日経過したときには初期値の65%程度まで下がっていることがわかる。これらは、トリプチセン誘導体膜が大気中の酸素、または水蒸気と反応を起こしているためであると考えられる。

この大気中で18日経過したトランジスタについて、窒素環境中で 70°C 、3時間の条件で熱アニール処理を行う前後の伝達特性、及び出力特性の変化を Figure 3-97 に示した。また、大気中で1日経過したときと18日経過したとき、その後熱アニール処理を行ったトランジスタの各特性の変化を Table 3-18 にまとめた。この表より、熱アニール処理後の移動度が完全ではないものの、改善されていることがわかり、ある程度の大気分子を脱離させることは可能であると考えられる。一方で、これらの影響を取り除き、完全に初期特性に戻すためには長時間のアニール処理が必要になるので、トリプチセン誘導体膜による表面処理を行ったデバイスは、作製後数日以内にデバイス封止することが望ましいと考えられる。

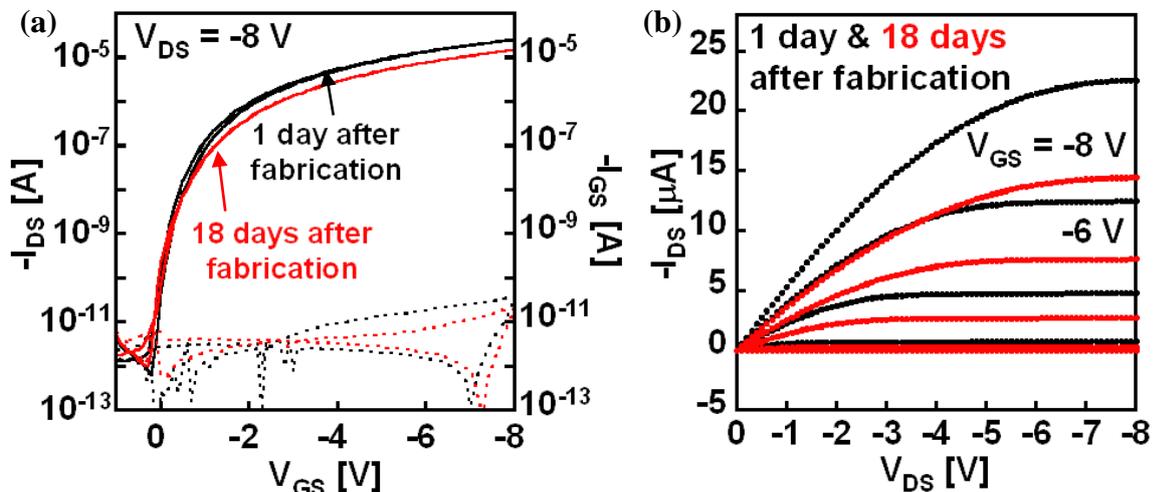


Figure 3-95 (a): Transfer and (b): output characteristics of the organic transistors with triptycene derivative 1 day and 18 days after fabrication.

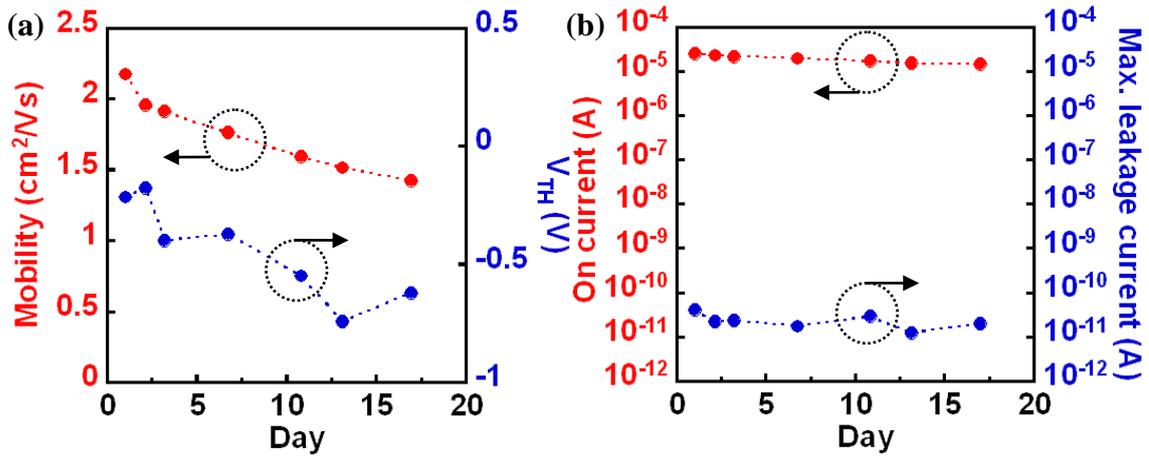


Figure 3-96 (a): Saturation mobility, threshold voltage, (b): on current and maximum leakage current changes as a function of the day passed after fabrication.

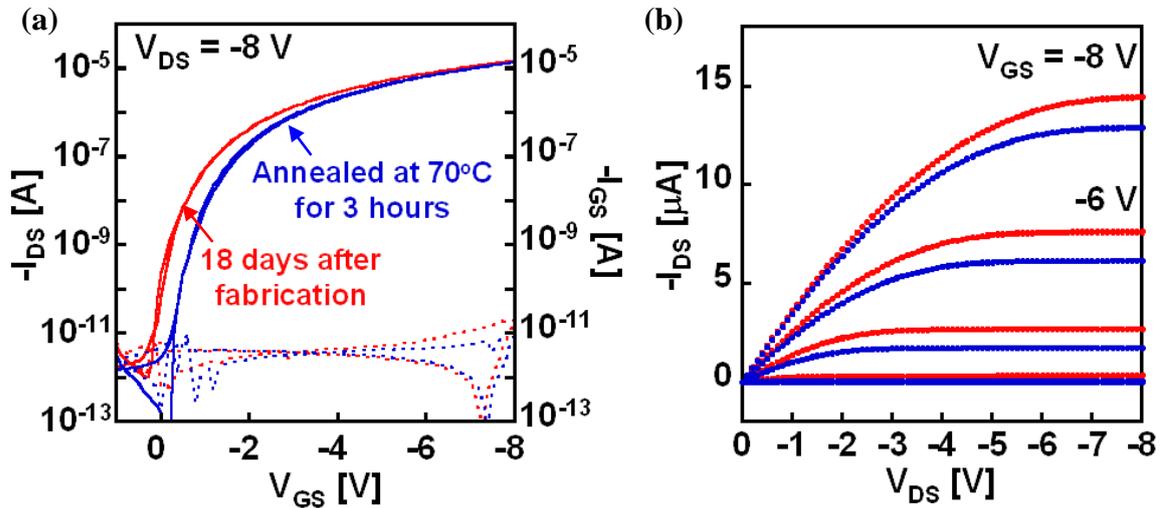


Figure 3-97 (a): Transfer and (b): output characteristics of the organic transistors with triptycene derivative 18 days after fabrication and annealed at 70°C for 3 hours in N_2 after that.

Table 3-18: Comparison of the transistor characteristics with the triptycene derivative 1 day and 18 days after fabrication and annealed at 70°C for 3 hours in N_2 after that.

	1day passed in air	18 days passed in air	Annealed at 70°C for 3 h.
μ_{FE}	2.18 cm^2/Vs	1.42 cm^2/Vs	1.52 cm^2/Vs
V_{TH}	-0.21 V	-0.52 V	-1.02 V
On/Off ratio	$>10^7$	$>10^7$	$>10^7$
Max. leakage current	41 pA	20 pA	11 pA

4章 有機薄膜トランジスタの閾値電圧制御

この章では、フローティングゲート構造を用いた閾値電圧制御に関する実験結果を示す。

4.1 フローティングゲート構造の動作原理

2.7 節でも少し触れたが、ここでは特にパリレン絶縁膜を用いたフローティングゲート構造の有機 TFT における閾値電圧変調の原理を述べる。

Figure 4-1 には p 型有機半導体を用いたとき場合のフローティングゲート構造の動作原理を示した。Figure 4-1 (a) のように、フローティングゲート構造のゲート電極に負の高電界を印加することで、バンドは Figure 4-1 (b) のように変化し、p 型有機半導体中には注入障壁の小さい正孔が進入できるようになる。それらの中で、パリレン絶縁膜界面まで到達したキャリアの一部は、熱励起や Poole-Frenkel 効果によって絶縁膜による電位ポテンシャルを飛び越えてフローティングゲート電極のフェルミ準位まで到達することができる。フローティングゲート電極まで到達したキャリアは、同様の効果でゲート電極まで到達するものも存在するが、ほとんどのキャリアは絶縁膜の高い電位ポテンシャルによって閉じ込められるため、ゲート電極への電界印加を止めた後もフローティングゲート電極に留まることになる。このようにして、フローティングゲート電極にトラップされた電荷は有機半導体層に電界を生むため、TFT の閾値電圧が変化するという原理である。従って、有機半導体層が p 型であれば、ゲートに正の高電界を印加したとしても、注入障壁が大きいため電極から有機半導体層中へは電子が注入されにくい。このため、フローティングゲート電極にトラップされる電荷は有機半導体の伝導型によって決まり、通常は閾値電圧を上げる方向へのシフトのみが実現される。

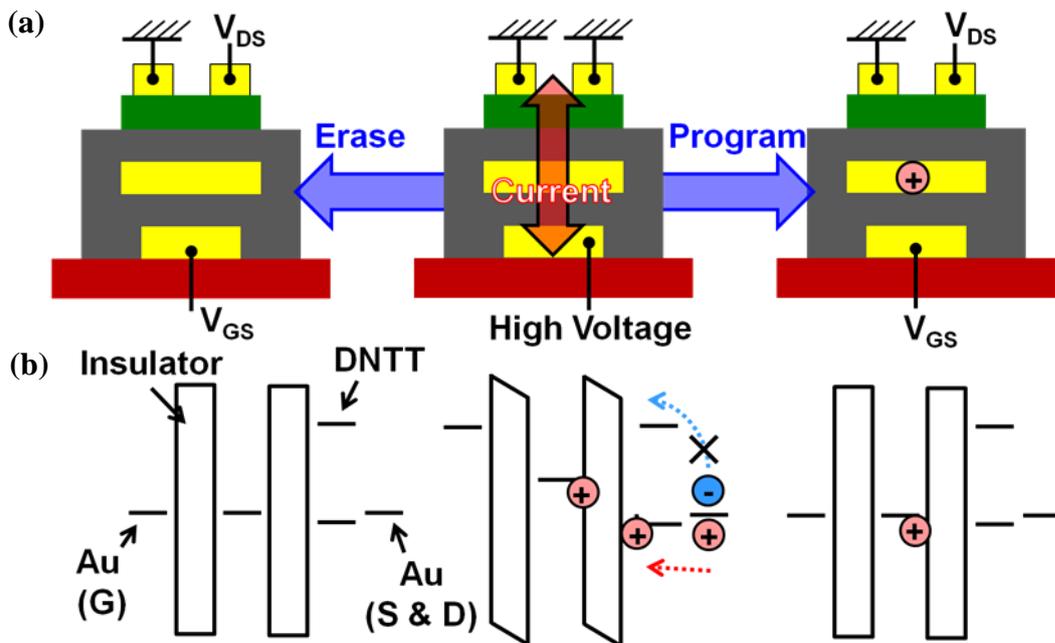


Figure 4-1: Mechanism of the threshold voltage shift using a floating gate structure with (a): schematic and (b): band diagram of the floating gate structure.

フローティングゲート電極への電荷注入の際に、ゲート電極に印加する高電界は短時間のパルス入力である。Figure 4-2 には、100 nm (27.1 nF/cm^2)程度の膜厚のパリレン絶縁膜を用いたキャパシタ(サイズは $700 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$)に、このような短時間の直流電圧を入力したときのパリレン膜を流れる電流の時間応答を示す。一般に、誘電体を用いたキャパシタに対して直流電圧を印加した場合、キャパシタに電荷が充電されるまでの短時間に流れる充電電流(容量性電流) I_C の他に、誘電吸収電流 I_A や、リーク電流 I_L などが流れることが知られている。誘電吸収電流は、低周波数領域における誘電損失や、特に high- k 材料の場合で顕著になる分子の分極や整列の遅れなどによって発生する電流であり、リーク電流はパリレン絶縁膜の場合、主に Poole-Frenkel 効果によって流れる電流である。パルス入力が入った直後はこれらの電流の合計が見えるので、Figure 4-2 のように瞬間的に大きな電流が流れるが、充電電流や誘電吸収電流は瞬時に減衰するため、数秒後にはほとんどリーク電流のみが見えるようになる。フローティングゲート構造における閾値電圧変調はこれらの電流を介して行われるため、短い時間の注入でも十分大きな閾値電圧のシフトが起こり、長時間のパルスを入力した場合はほとんどリーク電流だけが寄与するため、より大きな電界を印加したときのみ、電圧の印加時間に応じて大きな閾値電圧シフトが起こる。逆に、パルス入力を切った直後はリーク電流がなくなるが、誘電吸収電流などは逆方向に流れることになるため、この電流によって電荷の注入直後はフローティングゲート電極から電荷が抜けやすくなる。

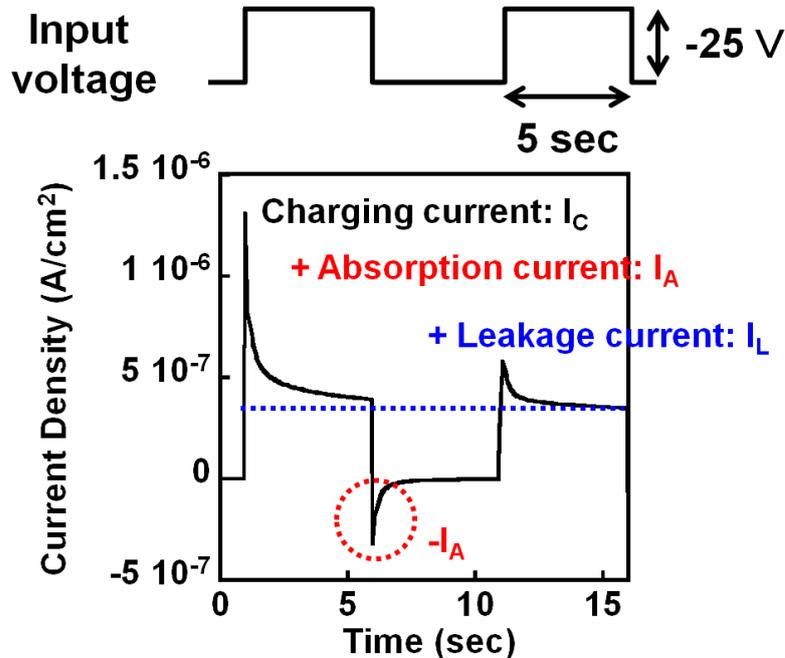


Figure 4-2: Current density which flows in Parylene dielectrics ($100 \text{ nm} = 27.1 \text{ nF/cm}^2$) as a response to the pulse voltage as a function of time.

また、電荷のトラップはフローティングゲート電極中だけでなく、パリレン絶縁膜中や、絶縁膜-有機半導体界面でも起こり、これらも閾値電圧シフトに影響する。その例として、Figure 4-3にはフローティングゲート電極のない通常のトランジスタ構造において、ゲート電極に高電界を3秒間印加する前後の伝達特性の変化を示した。パリレンの膜厚は230 nm (11.8 nF/cm^2)であり、このトランジスタに対して-60 V以上の電圧をかけることで、閾値電圧はFigure 4-3に示したように負方向にシフトした。これは、Poole-Frenkel効果によって非常に大きな電流がパリレン絶縁膜中を流れたことにより、キャリアである正孔が絶縁膜中にトラップされたためであると考えられる。実際に、ゲート電極に負の電圧を印加した時にDNTTの注入障壁を通過できるキャリアが正孔であり、伝達特性の読み出し時にゲート電極に印加する電圧を負に高くした後は閾値電圧のシフトが小さくなっていることも、ゲート電極にかかっている負の電界によって絶縁膜中にトラップされた正孔が抜け出ていると考えることで説明がつく。このように、絶縁膜中においても電荷がトラップされ、閾値電圧シフトを実現することは可能であるが、フローティングゲート構造と比べて、パリレン絶縁膜の耐圧に対して非常に高い電圧が必要になることや、トランジスタ特性の読み出しによって簡単に電荷が抜け出してしまうという欠点がある。実際に、Figure 4-3のトランジスタは、ゲート電極に-80 Vの電圧を3秒間印加した後は、パリレン膜が絶縁破壊を起こし、動作しなくなった。

従って、トランジスタ構造にフローティングゲート電極を導入する効果としては、絶縁膜のバンドギャップに基づく高いポテンシャル障壁によって、確実なトラップ準位を絶縁膜中に形成し、絶縁膜の耐圧に対して比較的小さな電圧で効果的に電荷を注入することで、閾値電圧シフトを実現することである。

また、Figure 4-4にはFigure 4-3に示したトランジスタ構造においてゲート電極に-70 Vを印加することで実現された閾値電圧シフトの保持特性、即ち、注入された電荷が注入後から経過した時間に対してどれだけ抜けていくかを示した。Figure 4-4 (a)より、2時間後でもある程度の閾値電圧シフトが保たれているが、Figure 4-4 (b)に示したように、注入直後は電荷が抜けやすく、それ以降も一定の割合で徐々に電荷が抜けていくことがわかる。

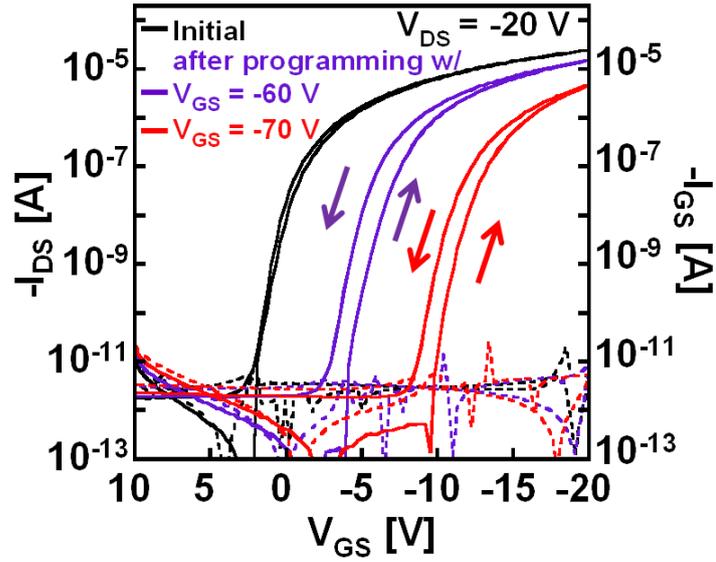


Figure 4-3: Transfer characteristics before and right after applying high voltage (-60 V and -70 V) for 3 seconds to the gate electrodes with the normal organic transistor.

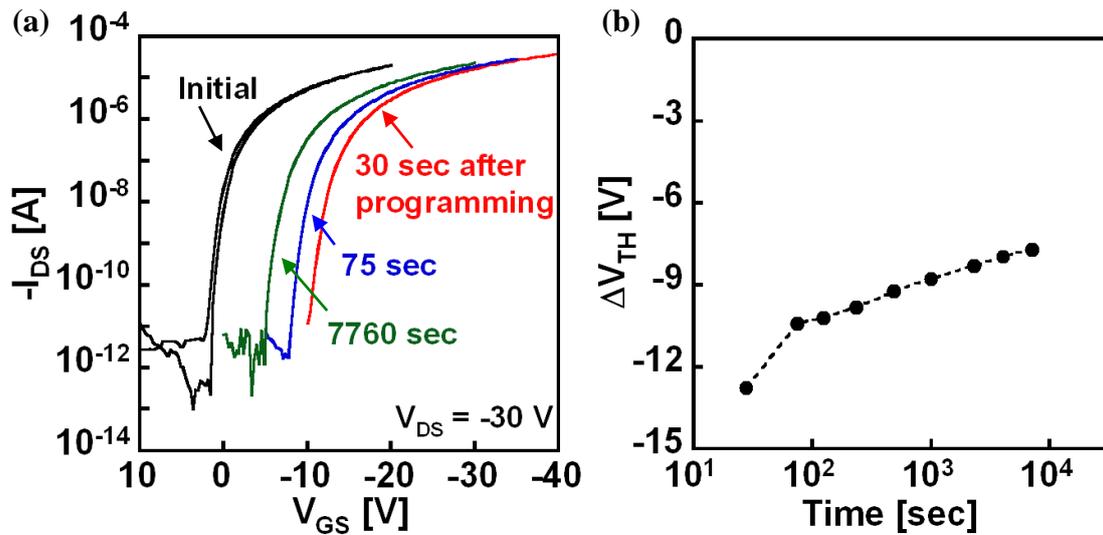


Figure 4-4 (a): Transfer characteristics before and 30, 75, and 7760 seconds after applying high voltage (-70 V) for 3 seconds to the gate electrodes with the normal organic transistor, (b): threshold voltage shift as a function of the time passed after programming.

4.2 デバイス構造と作製プロセス

本研究では 2 種類のフローティングゲート構造を作製した。まずはそれらのデバイス構造と作製プロセスについて述べる。Figure 4-5, Figure 4-6には本研究で作製した2種類のフローティングゲート構造の断面図, 及び光学顕微鏡写真を示した。Figure 4-5 のデバイス構造は, ソース・ドレイン電極からフローティングゲート電極に電荷を注入する従来型の構造であり, Figure 4-6 のデバイス構造は, それらとは別に有機半導体層のない電極からフローティングゲート電極に電荷を注入する構造である。便宜上, 後者の構造は容量結合型フローティングゲート構造と呼ぶこととする。この容量結合型フローティングゲート構造は, 従来型と比較したときに以下の違いが考えられる。

- ✓ 有機半導体層による注入障壁がないため, トランジスタ側の有機半導体の伝導型に依らず, 電子及び正孔のどちらであってもフローティングゲート電極に注入が可能となり, 正負両方向にトランジスタの閾値電圧が制御可能となる。
- ✓ ゲート電極と容量結合電極の間の電位ポテンシャルによって電流の大きさが決まるため, 相対的に電荷注入に必要なゲート電圧を下げるができる。
- ✓ TFT のソース・ドレイン電極を微細化したとしても, 閾値電圧の制御性が低下しない。
- ✓ 電荷注入時に流れる電流によって, TFT 側がダメージを受けない。
- 容量結合電極分の面積が増加する。
- 電極数が増えることによる消費電力の増加。

ここで, デバイス面積の増加については, 微細化限界がサブミクロンから数ミクロン程度であり, 元々大面積性に優れた有機 TFT においては大きな欠点になり得ないと考えられる。また, 消費電力の増加についても, 新たに追加した電極には電荷の注入時のみに電圧を印加するだけであり, 常時電力を消費するものではないため, デュアルゲート構造による閾値電圧制御と比較しても十分消費電力が低いと言える。

これらのデバイスの作製プロセスは, 基本的には3.2節で述べたトランジスタの作製プロセスと同じであり, 絶縁膜の成膜後にフローティング電極層として金を真空蒸着した後, 再度絶縁膜を成膜することでフローティングゲート構造を作製した。2層あるパリレン絶縁膜の膜厚はそれぞれ自由に設定できるため, この章ではゲート電極とフローティングゲート電極との間の絶縁膜層を 1 層目と呼び, フローティングゲート電極と有機半導体層の間の絶縁膜層を 2 層目と呼ぶこととする。

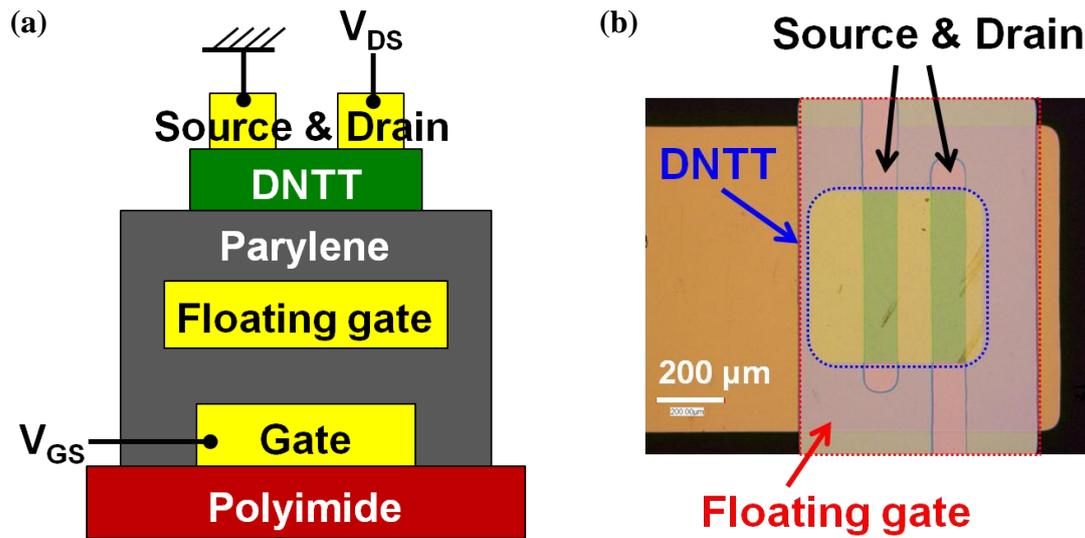


Figure 4-5 (a): Schematic and (b): optical microscope image of the organic transistors with floating gate structure.

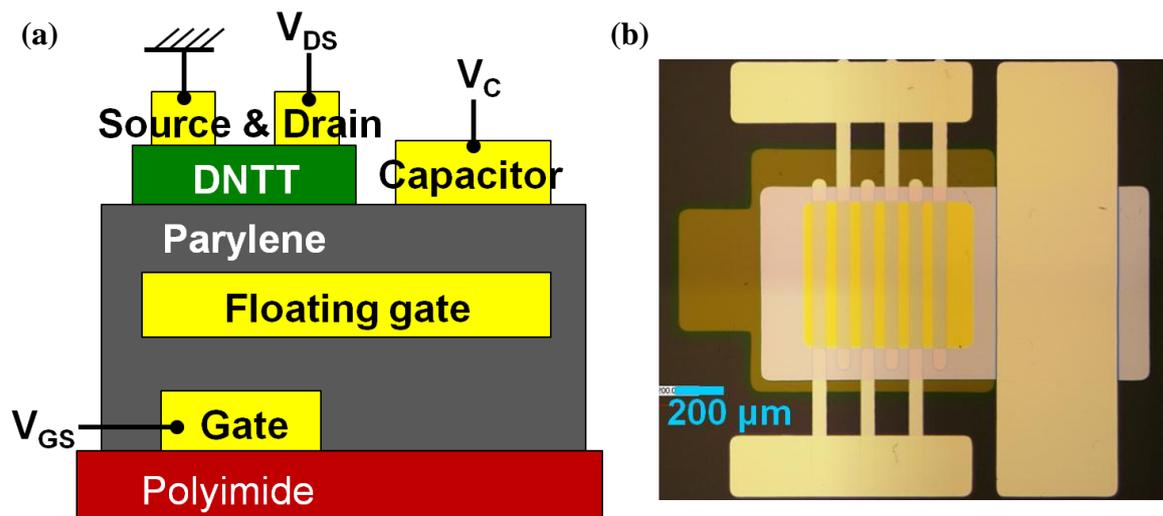


Figure 4-6 (a): Schematic and (b): optical microscope image of the organic transistors with floating gate structure integrated with a capacitor for the carrier injection.

4.3 フローティングゲート構造による閾値電圧制御

本節では、Figure 4-5 に示したフローティングゲート構造を用いた閾値電圧制御について述べる。Figure 4-7 には、パリレン絶縁膜の膜厚が1層目と2層目共に 230 nm (11.8 nF/cm^2)としたフローティングゲート構造を用いたときの、ゲート電極に各書き込み電圧を 3 秒間印加する前後の伝達特性と、3 秒間の書き込み電圧に対する閾値電圧の変化量を示した。これらより、-50 V 以上の書き込み電圧に対して閾値電圧が負の方向に移動しており、書き込み電圧が大きい程その変化量が増大していることがわかる。Figure 4-3 に示したトランジスタ構造の場合は閾値電圧のシフトに必要な電圧が膜厚 230 nm に対して -60 V 以上必要であったが、フローティングゲート構造を利用した場合は膜厚 460 nm に対して -50 V 以上の電圧で閾値電圧がシフトしていることになるので、電荷の注入に必要な電圧が減少していると言える。また、Figure 4-7 (a)から、伝達特性の読み出しによってヒステリシスが生じる程、移動した閾値電圧が戻らないことも確認できる。

Figure 4-8 にはゲート電圧に -80 V を 3 秒間印加して閾値電圧を移動させたとき、電荷注入後から経過した時間に対する変化した閾値電圧の保持特性を示した。これらより、閾値電圧の変化量は経過時間の常用対数に対して比例する形で徐々に戻っていくことがわかる。また、その比例係数は室内光が当たった状態と、暗室内で保管された場合とでは大きく異なり、光の照射によって明らかに保持時間が減少していることがわかる。これは、フローティングゲート電極中にトラップされたキャリアが、光などの外場からエネルギーを受け取ること絶縁膜のポテンシャル障壁を越える確立が上昇したためであると考えられる。

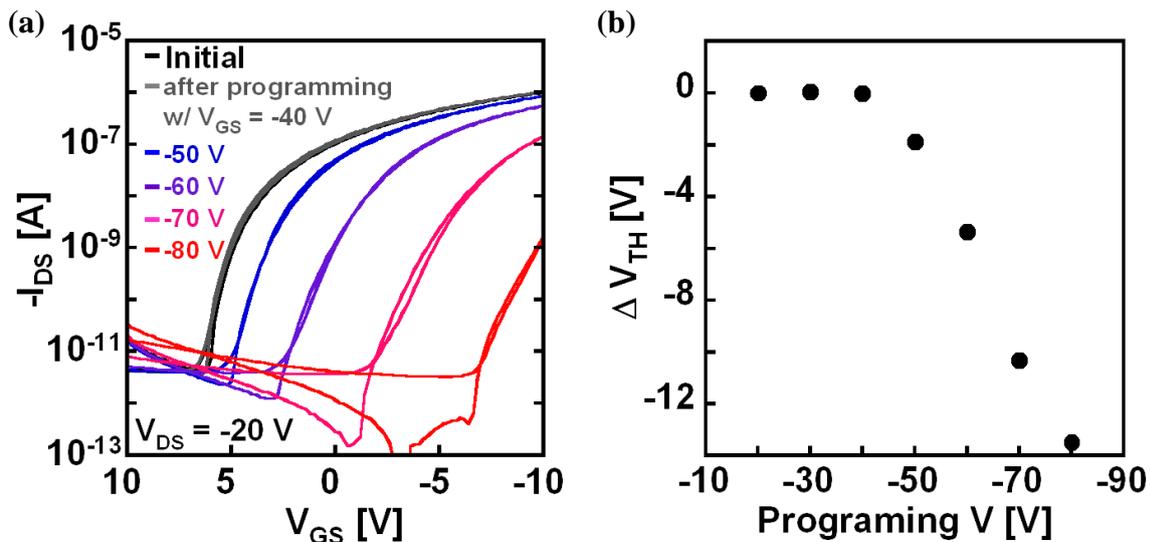


Figure 4-7 (a): Transfer characteristics before and right after applying high voltage (programming voltage) to the gate electrode, and (b): threshold voltage shift as a function of programming voltage using the floating gate structure.

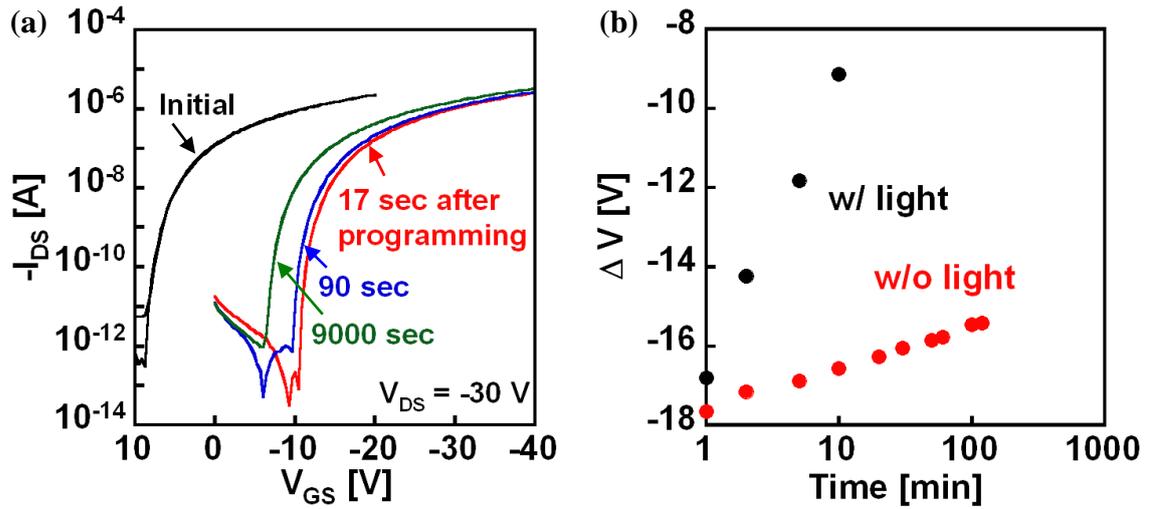


Figure 4-8 (a): Transfer characteristics before and 17, 90 and 9000 seconds after applying -80 V to the gate electrode, and (b): threshold voltage shift as a function of time passed after programming using the floating gate structure.

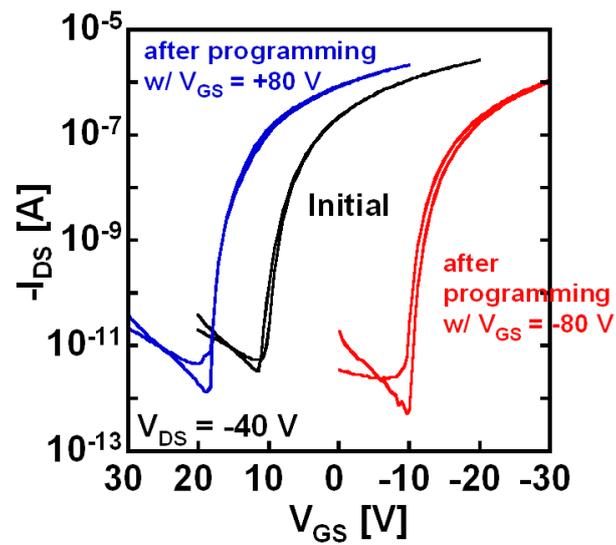


Figure 4-9: Transfer characteristics before and after programming with the programming voltage of -80 V or +80 V.

また, Figure 4-9 には, フローティングゲート構造でゲート電極に -80 V を3秒間印加した後と, ゲート電極に $+80\text{ V}$ を3秒間印加した後の伝達特性の変化を示した. ゲート電極に印加した電圧の大きさは同じであったが, -80 V を印加したときの閾値電圧の変化量は -20.3 V であるのに対し, $+80\text{ V}$ を印加したときは $+8.3\text{ V}$ と, 明らかな変化量の違いが確認できる. この理由は, Figure 4-5 (b)に示した光学顕微鏡写真において, フローティングゲート電極とソース・ドレイン電極がオーバーラップしている面積から説明することができる. 今回作製したフローティングゲート構造では, フローティングゲート電極とソース・ドレイン電極がオーバーラップする面積が全体で $100\times 1800\text{ }\mu\text{m}^2$ あるが, そのうちp型の有機半導体層の面積が $100\times 1000\text{ }\mu\text{m}^2$ 存在する. 従って, 正孔は有機半導体層を通過できるため, 正孔はソース・ドレイン電極の全ての場所からフローティングゲート電極に侵入し得るが, 電子は注入障壁のため有機半導体層を通過できないので, 電子にとってソース・ドレイン電極からフローティングゲート電極に侵入できる実効的な面積は $100\times 800\text{ }\mu\text{m}^2$ となる. また, ゲート電極は完全にフローティングゲート電極にオーバーラップしているわけではないので, これについても考慮すると, ゲート電極に電圧を印加したときに正孔と電子がフローティングゲート電極へ注入できる面積の比は2.25から2.67程度ということになる. よって, Figure 4-9でゲート電極に -80 V 印加したときと, $+80\text{ V}$ 印加したときの閾値電圧変化量の比は2.45程度であるので, 注入面積比の範囲内に収まっていることがわかる. 以上より, フローティングゲート電極へのキャリア注入はソース・ドレイン電極から起こり, p型有機半導体を用いたとしても, 有機半導体層がない場所からは電子の注入が起こるということがわかる. フローティングゲート構造では, これを利用して注入された電荷の消去を行っている.

また, Figure 4-10 には耐久性試験の1つとして, フローティングゲート電極へのキャリア注入を繰り返すことで, トランジスタ特性がどのように変化するかを示した. Figure 4-9 (a)には, ゲート電圧に -80 V を3秒間印加して閾値電圧をシフトさせた後, 初期状態の閾値電圧が戻るようにフローティングゲート電極の電荷を消去するというサイクルを100回繰り返した前後での伝達特性の変化を示した. これより, ゲートリーク電流やヒステリシスなどを含めたトランジスタの電気特性には大きな変化がないことがわかる.

Figure 4-10 (b)には, そのサイクル中で初期状態に閾値電圧を戻した後, 書き込みを行ったときの伝達特性の変化を示した. ここから, 書き込みによる閾値電圧の変化量は $-14.8\pm 1.1\text{ V}$ であり, ある程度のばらつきをもっていることがわかる. このばらつきの大きさは, 各回の書き込みを行う前のわずかな閾値電圧のズレや, 書き込み後から伝達特性読み出しまでのタイミングの差なども影響しているため, 実際はさらに小さい値であると考えられる.

Figure 4-10 (c)には, トランジスタの電界効果移動度, 及びオンオフ比が書き込み回数に応じてどのように変化するかを示した. ここから, 1回目の書き込み時に6%程度の移動度の低下があり, それ以降は特性の劣化はなく, 書き込みを繰り返しても安定であった.

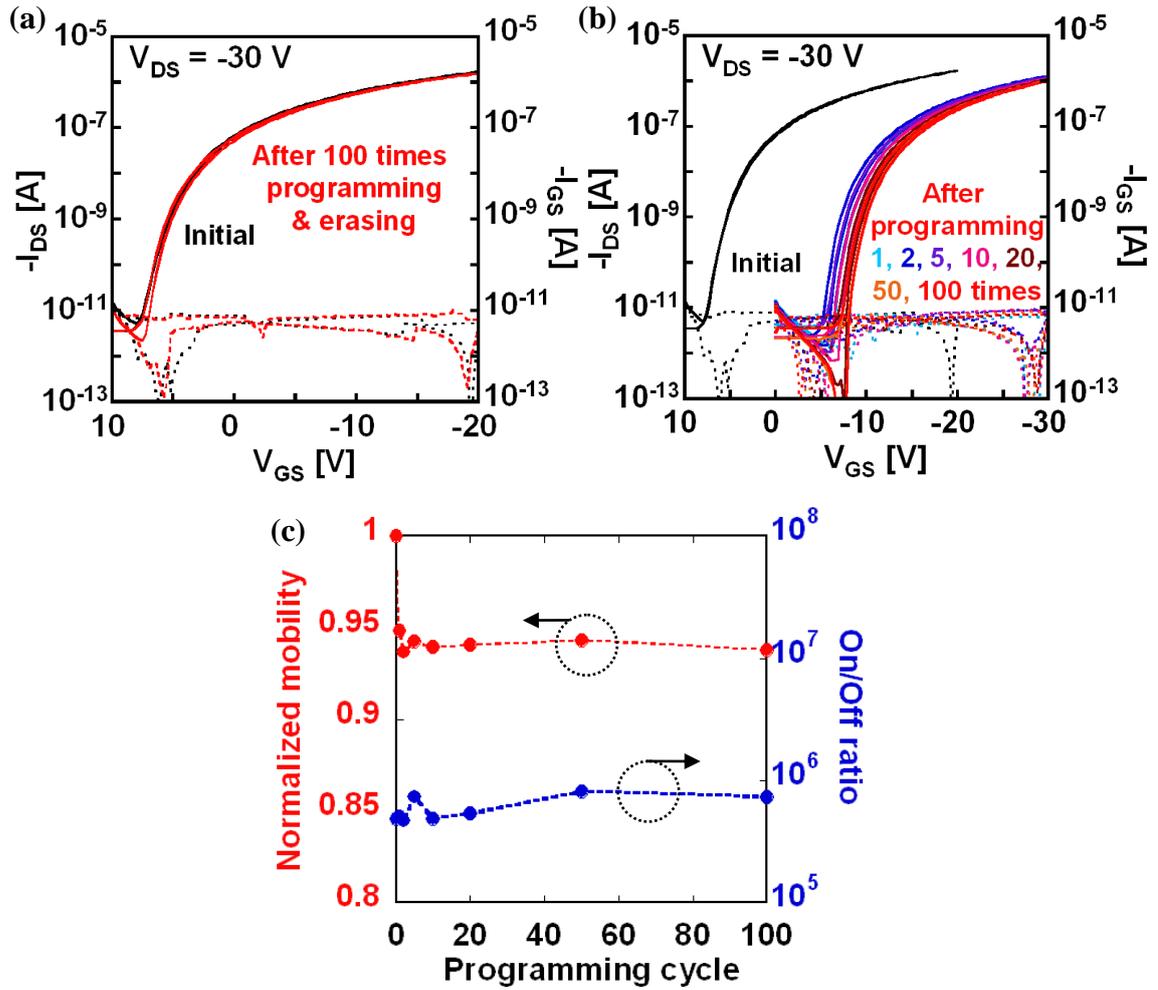


Figure 4-10 (a): Transfer characteristics before and after 100 times programming and erasing with the programming voltage of -80 V. (b): Transfer characteristics before and after programming with -80 V cyclically. (c): Mobility and on/off ratio as a function of the programming and erasing cycle.

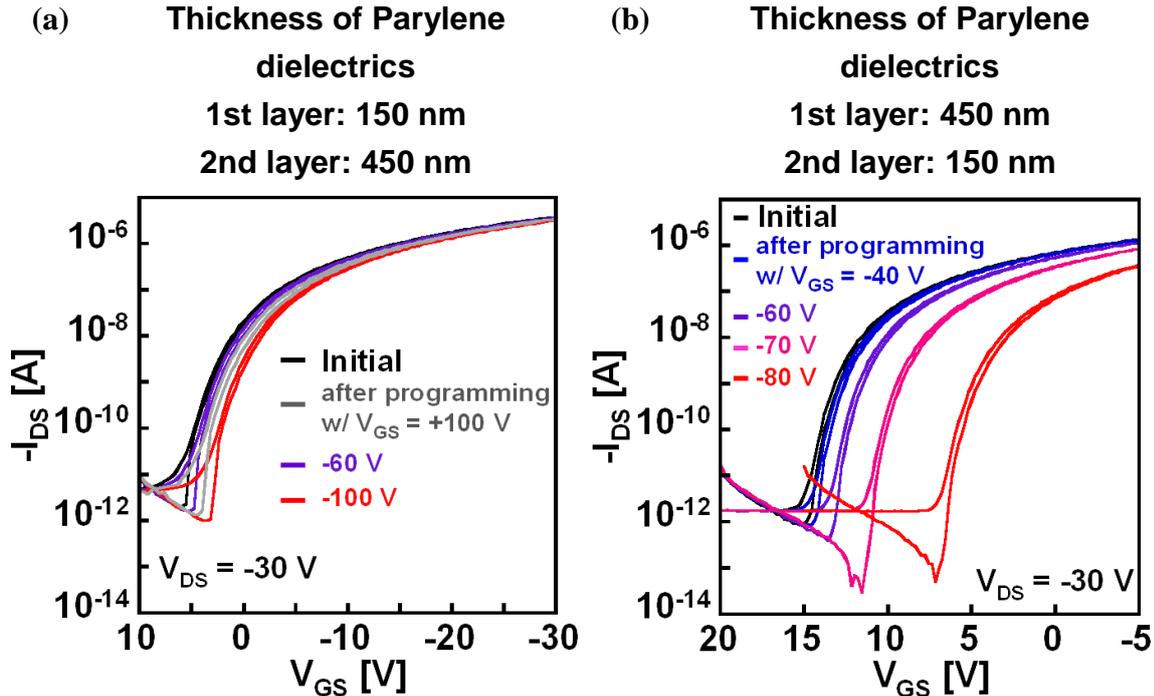


Figure 4-11: Transfer characteristics before and after programming with the asymmetric thickness of Parylene dielectrics.

Figure 4-11 にはフローティングゲート構造で2層ある絶縁膜層の厚みを非対称にしたときの、各電圧で書き込みを行った後の伝達特性を示した。Figure 4-11 (a)より、2層目の絶縁膜の膜厚を厚くしたときは、ゲート電極に大きな電圧を印加しても閾値電圧の変化は小さかった。この理由は、2層目の絶縁膜層が厚くなることで、電荷の注入が起こりにくくなるだけでなく、キャパシタンスが低下することによって、注入された電荷による電界効果が小さくなるためであると考えられる。一方で、2層目の絶縁膜層を薄くした場合は、全体の膜厚が同じでもより大きな閾値電圧の変化が得られていることが Figure 4-11 (b)よりわかる。

4.4 容量結合型フローティングゲート構造による閾値電圧制御

次に, Figure 4-6 に示した, フローティングゲート構造に電荷注入用の容量結合電極を追加した構造における閾値電圧制御について述べる. まず, 前節と同様に1層目と2層目の絶縁膜の膜厚を 230 nm としたときの結果を Figure 4-12 に示す. この図より, 容量結合電極からフローティングゲート電極に電子, または正孔の注入がされることで, 正負両方向への閾値電圧の制御が実現されていることがわかる.

Figure 4-13 にはこれら正負両方向への閾値電圧シフトについて, それぞれの変化量が経過時間に対してどの程度戻るかを示した. これらより, 3 時間程度経過すると閾値電圧の変化量はどちらの方向へのシフトに対しても 50% 程度まで戻ることがわかる.

Figure 4-14 には従来型のフローティングゲート構造と同様に, 書き込みと消去回数に対する耐久性試験の結果を示した. 尚, 電荷の注入は 3 秒間ゲート電圧に -40 V, 容量結合電極に +60 V 印加することで行った. Figure 4-14 (a) より, 100 回電荷の注入と消去を繰り返しても伝達特性に劣化の影響などは見られず, Figure 4-14 (c) から移動度の低下がほとんどないことがわかる. これらより, 容量結合電極を利用する電荷の注入・消去は, 従来型のフローティングゲート構造の場合よりもトランジスタの耐久性を向上させ, 特性を劣化させないということがわかる. また, Figure 4-14 (b) にはこの書き込みと消去のサイクル中で, 初期状態に閾値電圧を戻した後電荷の書き込みを行ったときの伝達特性の変化を示した. このときの閾値電圧の変化量は -14.3 ± 0.96 V であった.

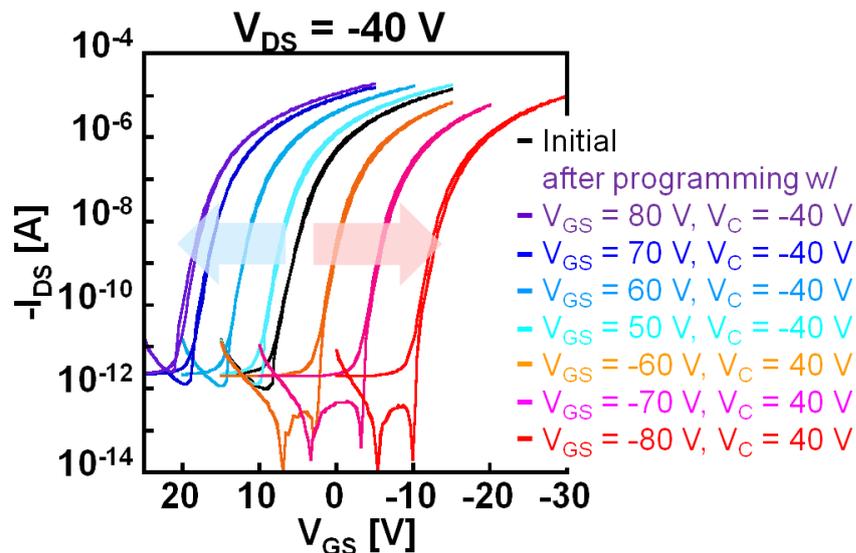


Figure 4-12: Transfer characteristics before and after programming using the floating gate structure integrated with a capacitor.

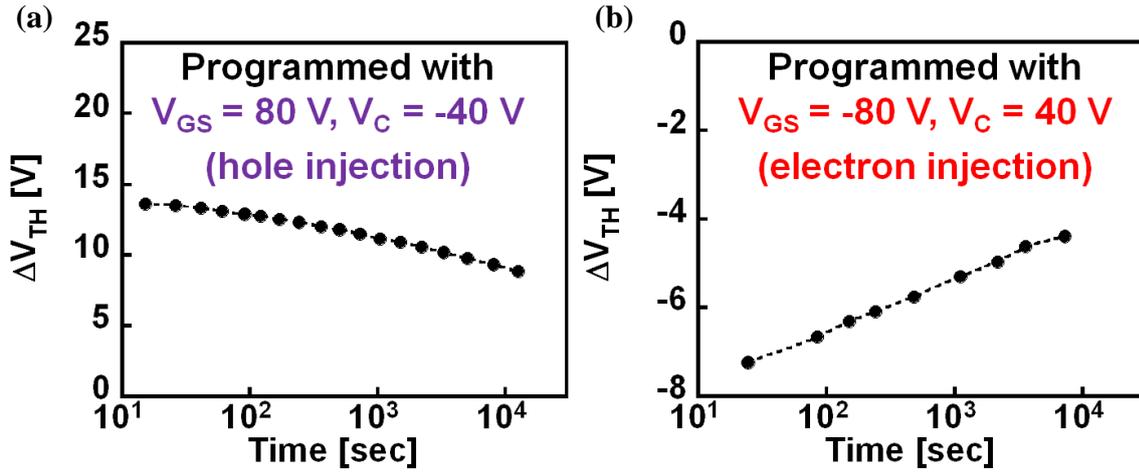


Figure 4-13: Threshold voltage shift as a function of time passed after programming.

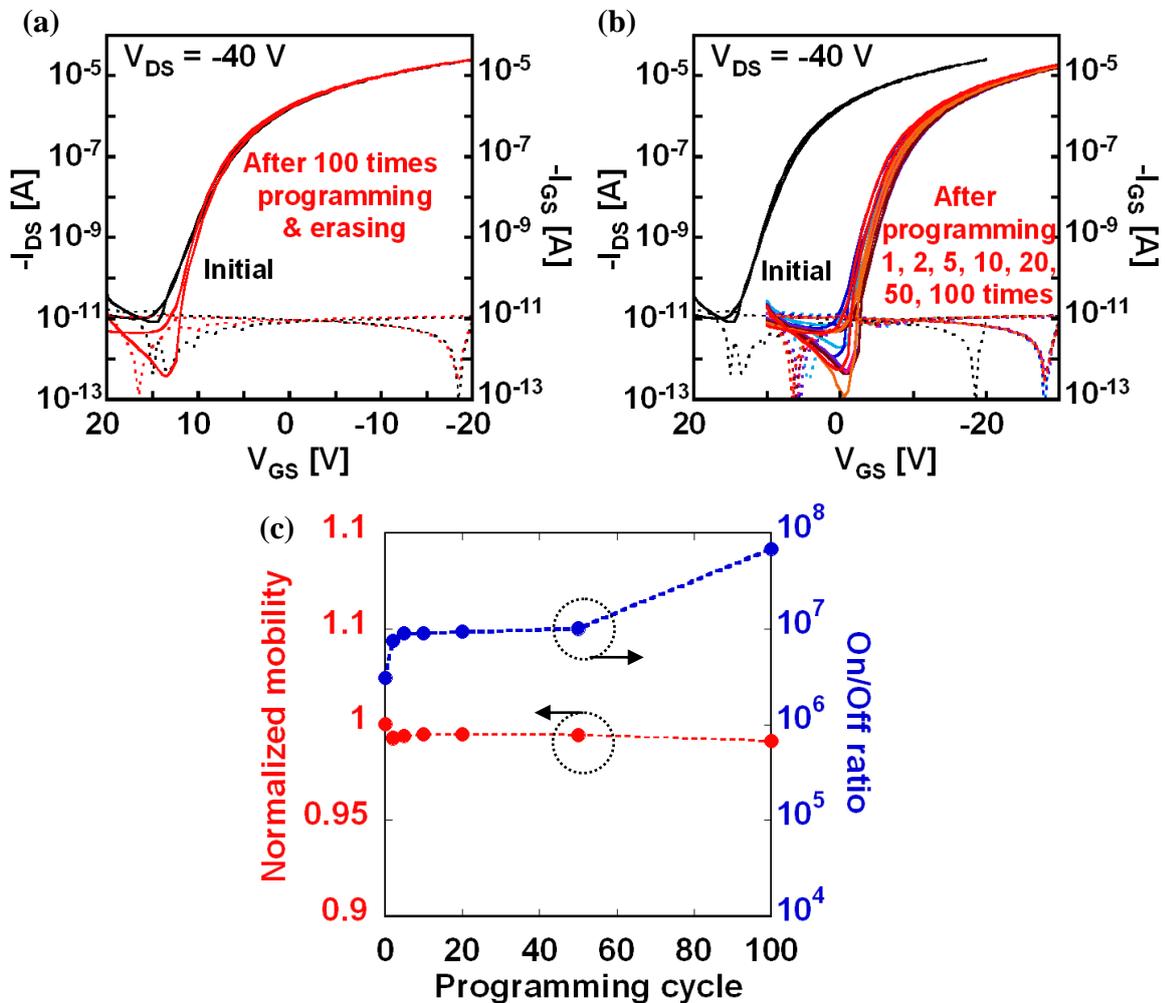


Figure 4-14 (a): Transfer characteristics before and after 100 times programming and erasing. -40 V was applied to the gate and +60 V was applied to the capacitor electrodes for the programming. (b): Transfer characteristics before and after the programming cyclically. (c): Mobility and on/off ratio as a function of the programming and erasing cycle.

次に、Figure 4-15, 4-16 には 1 層目の絶縁膜の膜厚を 93 nm, 2 層目の絶縁膜の膜厚を 80 nm とした場合について、ゲート電極と容量結合電極に印加する電圧をそれぞれ変更したときの伝達特性の変化を示した。

Figure 4-15 は電子の注入による正方向の閾値電圧シフトを行った場合の結果を示した。Figure 4-15 (a)はゲート電極には電圧を印加せず、容量結合電極のみに電圧を 1 秒間印加して電荷の注入を行ったときの伝達特性の変化を示した。このとき、容量結合電極に-40 V の電圧を印加したときは閾値電圧が+4.7 V シフトし、-50 V 印加したときは+11.2 V シフトした。一方で、Figure 4-15 (c)には、ゲート電極に+20 V の電圧を印加し、容量結合電極の電圧を変更して 1 秒間の電荷注入を行ったときの伝達特性の変化を示したが、この場合では容量結合電極に-20 V の電圧を印加したときは閾値電圧が変化せず、-30 V の電圧を印加したときは+6.9 V シフトした。これらより、ゲート電極に 0 V, 容量結合電極に-40 V (または-50 V)印加したときと、ゲート電極に+20 V, 容量結合電極に-20 V (または-30 V)印加したときでは、全体の電位差は等しいにも関わらず、閾値電圧の変化量が大きく異なることがわかる。また、これらの間の条件である、ゲート電極に+10 V, 容量結合電極に-30 V 印加したときは、Figure 4-15 (b)に示したように+3.1 V 閾値電圧がシフトした。これらより、この容量結合型フローティングゲート構造では、同じ電位ポテンシャルであっても容量結合電極に電圧を印加する方が閾値電圧の変化量が大きくなることがわかる。従って、容量結合電極を利用することで、電荷の注入に必要な電圧を相対的に下げることができると言え、Figure 4-15 (a)のように、ゲート電極に電圧を印加することなく、容量結合電極へ短時間の電圧を印加するだけでフローティングゲート電極の電荷量を制御し、トランジスタの閾値電圧を変調することも可能となる。

Figure 4-16 には正孔の注入による負方向の閾値電圧シフトを行った場合の結果を示した。この場合についても、電子の注入のときと同様に、容量結合電極に電圧を印加する方がより大きな閾値電圧のシフトが得られていることがわかる。

さらに、Figure 4-17 には容量結合電極だけに-40 V を印加し、その印加時間を変更したときの伝達特性の変化、及び電圧の印加時間に対する閾値電圧の変化量を示した。これらより、閾値電圧の変化量は電荷の注入時間が長くなる程大きくなるが、その時間は0.5秒程度であっても十分であることがわかる。

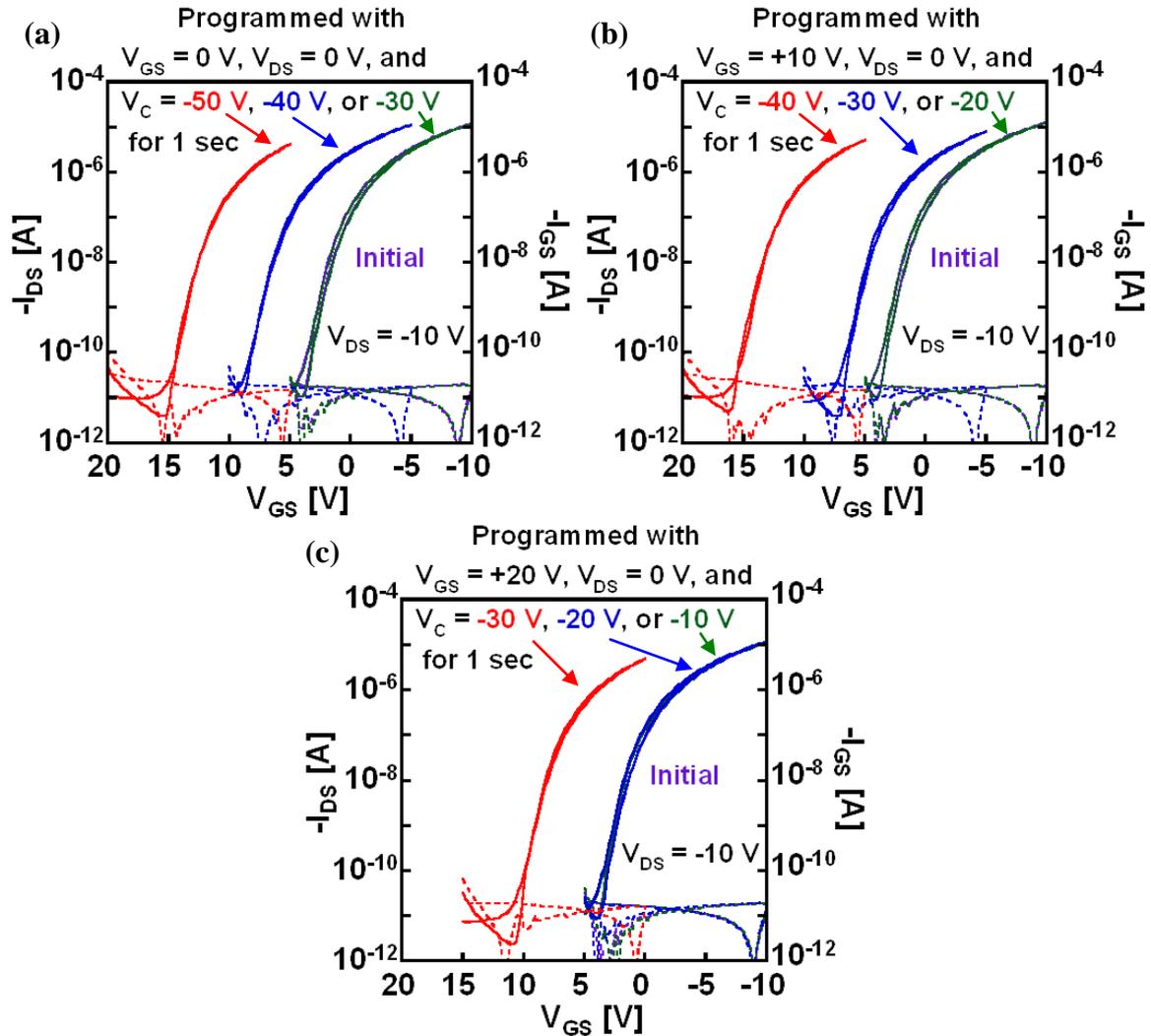


Figure 4-15: Transfer characteristics before and after programming with the different programming voltage condition for the positive threshold voltage shift.

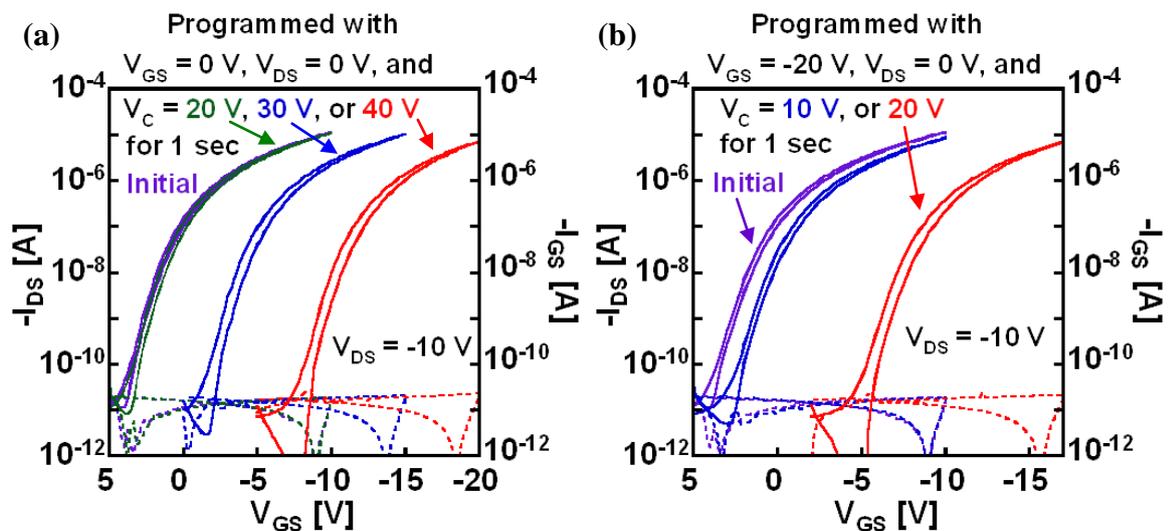


Figure 4-16: Transfer characteristics before and after programming with the different programming voltage condition for the negative threshold voltage shift.

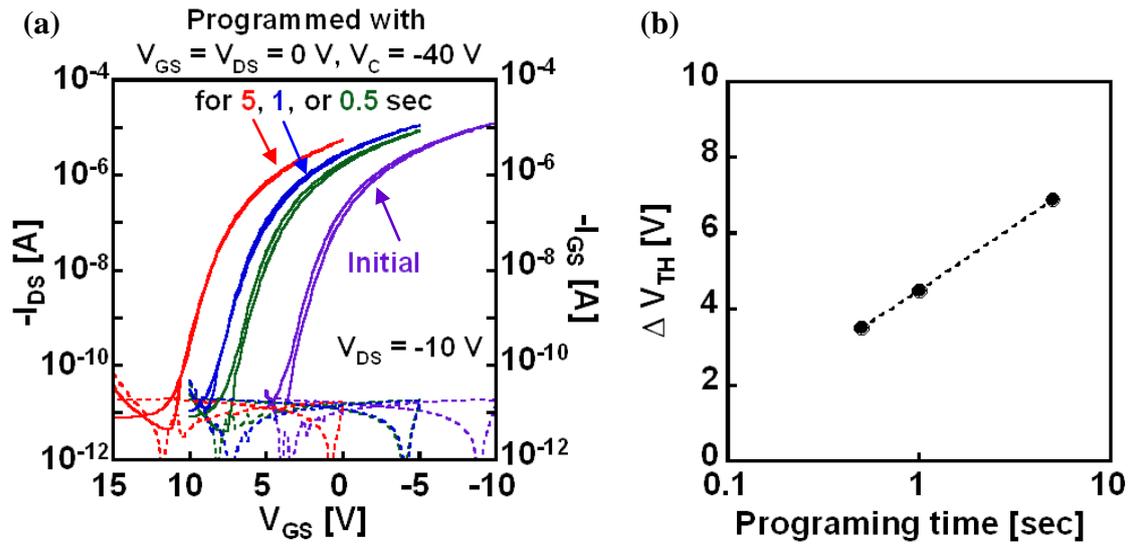


Figure 4-17 (a): Transfer characteristics before and after programming with the different programming time condition for the positive threshold voltage shift. (b): Threshold voltage shift as a function of the programming time.

以上の結果から、膜厚の厚いポリマー絶縁膜であっても、デバイスを劣化させることなくフローティングゲート構造を利用した閾値電圧制御が可能であることがわかった。さらに、フローティングゲート構造に容量結合電極を追加することで、電荷の注入に必要な電圧を減らし、正負両方向への自由な閾値電圧制御を実現できることを示した。この閾値電圧制御技術はデバイス構造によって得られる効果であり、ゲート絶縁膜材料や有機半導体材料などの種類に依らず実現されるものである。

5章 考察

有機 TFT の電界効果移動度は高い程良い，というのは確かに事実であるが，これは際限なく向上させられるものではないので，どのような応用を考え，そのためにはどの程度の値が必要かといった工学的な基準が必要である．有機 TFT の応用が期待されている主なアプリケーションとしてはセンサとディスプレイが挙げられる．従って，それらへの応用を目標とする場合に，有機 TFT に求められる移動度を考える．

まず，センサやディスプレイなどの応用例では，ある機能をもったセルを多点でアレイ状に配置し，マトリックス方式で動作させるという点で共通している．センサではセルごとに特定の刺激に対する感度をもっており，反応のないセルとの差を読み出して，反応があったセルやその強度を測定する．また，ディスプレイでは各セルがある色情報を示し，それが一定の面積内で多数配置され，全体として1つの画像を表わすような構成となっている．このようなマトリックス方式の駆動回路構成として，一般的に用いられるのは1つのセルがキャパシタのみで構成される **Passive Matrix: PM** 方式と，セルの選択に TFT を用いる **Active Matrix: AM** 方式の2つが挙げられる．しかしながら，PM 方式ではキャパシタ両端に加わる電位差によって駆動対象となる素子に加わる電圧が決まるため，走査線と信号線に電圧を印加した際に，本来選択されるべきセルの周囲まで容量結合され，**Figure 5-1 (a)**に示したようなクロストークが発生することで解像度が低下する．さらに，走査線を掃引する間にキャパシタに蓄積された電荷が抜けるので，走査線の数を増やすことが難しく，大面積化・高解像度化がさらに難しくなる．これに対し，**Figure 5-1 (b)**に示したような AM 方式のセルでは，各セルの選択に TFT を用いているため，PM 方式のような問題が発生せず，マトリックスの大面積化・高解像度化が比較的容易となる．これが液晶ディスプレイや有機ELディスプレイなどにおいて AM 方式が使われている理由であり，現在 TFT が欠かせない理由でもある．

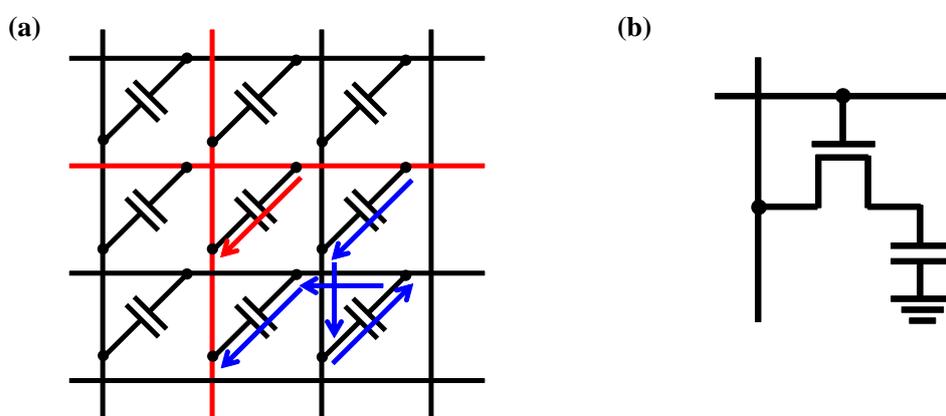


Figure 5-1 (a): 3×3 Passive Matrix, and an example of crosstalk, which is shown as the path of blue line, when the centered capacitor is selected. (b): An example cell structure of Active Matrix (1T1C cell).

このような AM 方式で TFT に求められる性能としては、走査線を掃引してセルを選択する際の周波数に反応できる応答速度をもつことがまず挙げられる。ある周波数に対してトランジスタが応答できるかどうかは、トランジスタの遮断周波数によって決まる。トランジスタの遮断周波数とは電流増幅率が 1 となり、それ以上の周波数では増幅効果が得られなくなる周波数と定義され、以下の式で表わせる。

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_g} = \frac{\mu_{FE} V_{DS}}{2\pi L(L + 2\Delta L)} \quad (\text{linear region})$$

$$= \frac{\mu_{FE}(V_{GS} - V_{TH})}{2\pi L(L + 2\Delta L)} \quad (\text{saturation region}) \quad (47)$$

$$\text{where } C_g = C_{\text{diel}} \times W \times (L + 2\Delta L)$$

TFT は式(47)に示した周波数を超える周波数に対してはオン動作しなくなるので、AM 方式の TFT アレイでは、高い遮断周波数、即ち高移動度が求められる。

ここで AM 方式の TFT アレイとして液晶ディスプレイのバックプレーンを考える。画面解像度が HD のディスプレイであれば走査線の本数は 720 本なので、リフレッシュレートを 60 Hz とすると、水平走査周波数は最低でも $720 \times 60 = 43.2$ kHz 必要であり、画面解像度が現在主流のフル HD であれば、 $1080 \times 60 = 64.8$ kHz 必要になる。従って、TFT の遮断周波数は最低でもこれらを上回る必要があるので、式(47)よりフル HD の場合の TFT に求められる電界効果移動度を計算すれば、フォトリソグラフィなどにより $5 \mu\text{m}$ 程度まで電極の微細化を行った場合は駆動電圧 10 V であっても $0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で十分となるが、本研究のように、トップコンタクト構造でメタルマスクにより電極のパターニングを行っている場合には、ラインアンドスペースは $20 \mu\text{m}$ 程度に限られるので、同じ駆動電圧でも $1.0\text{-}1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度は必要となる。

次に、TFT に求められる性能は表示素子の駆動力である。画素が液晶の場合には、液晶容量と蓄積容量の和である画素容量をセルの選択時間内に充電できる駆動力が求められる。画素容量を C_{PIXEL} 、水平走査周波数を f_H としたとき、飽和領域で動作する TFT に求められる電界効果移動度は以下の式で表わすことができる[134]。

$$\mu_{FE} \gg \frac{C_{\text{PIXEL}}}{\frac{W}{L} C_{\text{diel}}(V_{GS} - V_{TH})} \times f_H \quad (48)$$

画素容量はせいぜい数 pF であるので、式(48)より、画面解像度がフル HD の液晶ディスプレイを駆動する TFT に求められる電界効果移動度は、駆動電圧が 10 V、ゲート絶縁膜容量が $20 \text{ nF}/\text{cm}^2$ で、 $0.2\text{-}0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もあれば十分と考えられる。

これに対し、表示画素が OLED であれば、式(17)に示したように発光輝度が TFT の電流値に比例するので、より高い移動度が求められることとなる。実際は、典型的な値である $10 \text{ cd}/\text{A}$ の電流効率をもつ OLED を用いて $400 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度を得るためには、 $V_{DS} = 15 \text{ V}$ 、 $V_{GS} = 20 \text{ V}$ 、閾値電圧 5 V の a-Si:H TFT を用いた場合、 $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電界効果移動度で十分であるが、 V_{DS} が OLED の駆動電圧である 5 V よりも大きいことによる消費電力の増加、及びジュール熱に

よる OLED の劣化促進, さらに DC バイアスストレス効果によって a-Si:H TFT の閾値電圧がシフトすることにより, ゲートドライバ側の電圧には TFT の V_{GS} よりもさらに高電圧が求められるなどの理由により, AM-OLED ディスプレイのバックプレーンに用いられる TFT には 5-10 V 程度まで駆動電圧を下げるために高い移動度が求められるということである[175]. また, これらは同時に a-Si:H の DC バイアスストレス効果を抑える方向, 即ち閾値電圧を下げる方向に閾値電圧をシフトさせるような閾値電圧制御技術や, DC バイアスストレス効果による閾値電圧のシフトが, a-Si:H のように閾値電圧が上がる方向にシフトしないような TFT を用いることでも改善できると考えられる. これらが一般的な場合で, 上記の a-Si:H と同じ条件を満たすには, 駆動電圧(ゲート電圧)10 V の場合で $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度, 駆動電圧 5 V の場合では $6.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電界効果移動度が最低でも AM-OLED ディスプレイの駆動 TFT に必要であると考えられる.

別の例として, AM 駆動方式のセンサを考えると. セルの選択に対する議論はディスプレイの場合と同様の議論ができるが, センサでは素子の駆動力よりもオン状態とオフ状態の差が重要となる. ここで 100×100 の TFT アレイをセンサに用いることを考える場合, 1 点を刺激することで 1 つの TFT がオンしたとすると, ビット線を入力とするセンスアンプには残りの 99 個の TFT の電圧無印加時におけるオフ電流と, 1 個の TFT のオン電流が合計されて見えることになる. この違いを判別するためには 1 桁程度の電流値の違いがあることが望ましいので, この TFT アレイには 10^3 以上のオンオフ比が求められる. 従って, センサの感度を上げるには, TFT のオンオフ比と閾値電圧が特に重要であり, 電界効果移動度としてはセルの選択に必要な値を満たせば十分であると考えられる.

以上の議論から, 本研究で得られた結果を検討する. まず, 65 nm ($41.7 \text{ nF}/\text{cm}^2$)の膜厚のパリレン膜を用いた場合について, 駆動電圧 10 V に対しては電界効果移動度が $0.7\text{-}0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示す有機 TFT が本研究で作製されている. これらのチャンネル長は $40 \text{ }\mu\text{m}$ であり, チャンネル幅は $500 \text{ }\mu\text{m}$, 電極線幅は $50 \text{ }\mu\text{m}$ で, 閾値電圧は 0 V から -1.5 V 程度であるので, このまま式(47)から遮断周波数を求めると 18 kHz 程度となるが, 電極幅やチャンネル長はメタルマスクに依存しており, これらは $20 \text{ }\mu\text{m}$ 程度まで下げることが可能である. この場合, 遮断周波数は 84 kHz 程度となり, チャンネル長が短くなることによる有機 TFT の電界効果移動度が低下することを考慮しても 55 kHz 程度の遮断周波数は得られると考えられる. 従って, 先述した議論から, パリレン絶縁膜のみの場合でも画面解像度が HD の液晶ディスプレイを駆動電圧 10 V で駆動できる程度の性能は得られていると考えてよい. 駆動電圧が 20 V であれば画面解像度がフル HD の液晶ディスプレイの駆動さえも可能となり得る.

一方で表示画素が OLED の場合, 移動度だけ見れば本研究で作製されたパリレン絶縁膜のみの有機 TFT で高解像度のディスプレイを駆動させることは難しい. しかしながら, パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT の DC バイアスストレス効果は閾値電圧を下げる方向に働くため, TFT に印加するゲート電圧はむしろ下げるように制御することになり, さらに DC バイアス

ストレス効果の影響は短時間で消えるため、LSI 側を高電圧にする必要がなく、TFT の W/L を大きくしても問題がないと考えられる。これらの理由から、実際に本研究で作製された有機 TFT を駆動回路に用いた場合に求められる電界効果移動度は、a-Si:H の場合に比べて低くても済むことになるので、特にトリプチセン誘導体によって表面処理を行った場合の電界効果移動度があれば、画面解像度が HD 程度の AM-OLED ディスプレイを 20 V 程度で駆動することは可能であると考えられる。

また、本研究で作製された有機 TFT のセンサ応用を考えた場合、5 V 駆動する 100×100 の TFT センサアレイに求められる電界効果移動度は、チャンネル長が 40 μm 、電極線幅が 50 μm という本研究の条件であっても 0.3 cm^2/Vs 程度あれば十分であるため、移動度に関する条件は十分満たしていると考えられる。一方で、パリレン絶縁膜のみの場合では、ゲート電圧が 0 V のときには完全にオフしていないため、閾値電圧に関する条件は不十分であると考えられる。これに対し、トリプチセン誘導体によって表面処理を行った場合には、ゲート電圧が 0 V のときに完全にオフ状態にあるため、少なくとも 10^5 以上のオンオフ比が維持できるのでセンサ応用に向けて非常に有望であると言える。

以上のように、本研究で作製された有機 TFT は TFT 単体だけであってもディスプレイの駆動やセンサアレイへの応用が十分可能な程に高性能であると言える。さらに、4 章で述べたようなフローティングゲート構造を利用した閾値電圧制御技術は、特に AM-OLED ディスプレイ駆動回路での電流ばらつき低減や、DC バイアスストレス効果の緩和、さらに TFT センサアレイでは TFT のオンオフ比の調整などにおいて有利であることも先述した議論からわかる。また、現在では本研究で用いた有機半導体材料である DNNT よりも高移動度を示す材料も報告されている。従って、本研究で得られた、低電圧駆動で高い安定性と歩留まり、薄膜でも高い絶縁性を示すパリレン絶縁膜と、デバイスを作製後でも材料に依らず任意の値に閾値電圧を制御できる技術に加えて、より高移動度を示す有機半導体材料を利用することで、有機 TFT を用いたフレキシブルかつ軽量で、落としたり折り曲げたりしても壊れないディスプレイやセンサの実用化に大きく前進できると考えられる。

6章 まとめと今後の展望

6.1 まとめ

以下に本研究の結果をまとめる。

- ✓ diX-SR を用いた 70 nm 程度に薄膜のパリレン膜が，他に報告されている低電圧駆動向けのポリマー絶縁膜と比較しても，高い水準で良好な絶縁性能をもつことを示した。
- ✓ パリレン絶縁膜が 41 nm (66 nF/cm^2)まで薄膜化できることを示し，90 nm (30 nF/cm^2)の膜厚であっても 3 V 駆動で $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電界効果移動度を示す有機 TFT を作製し，3-5 V 程度で低電圧駆動できる有機 TFT を実現した。
- ✓ パリレン膜を成膜する際のプロセスを最適化することで，クリーンルーム内で成膜せず，70 nm 程度の薄膜であっても 97%を超えるデバイス歩留まりを実現した。
- ✓ diX-SR のパリレン絶縁膜を用いた有機 TFT は，DC バイアスストレス効果によって閾値電圧が下がって電流値が上昇するが，これらの効果が非常に短時間電圧を印加しないことで消えることを示した。これらは Active Matrix 駆動方式の TFT アレイへの応用に有望であると言える。
- ✓ パリレン膜をゲート絶縁膜に，有機半導体層に DNNT を用いた有機 TFT が，封止膜なしでも 120°C まで特性が変化せず，封止膜のある他種ゲート絶縁膜材料よりも高い耐熱性をもつことを示した。
- ✓ 75 μm 厚の基板フィルム上に作製したパリレン膜をゲート絶縁膜に用いた有機 TFT を，曲率半径 1.5 mm (strain = 2.4%)まで何度折り曲げたとしてもその特性が変化しないことを示し，現在報告がある有機 TFT の中で最も高いフレキシビリティをもつことを示した。
- ✓ トリプチセン誘導体による表面処理が，化学結合を形成しないパリレン膜表面であっても効果的であることを示し，成膜条件を最適化することで，有機 TFT の電界効果移動度を，表面処理前の平均値 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度から平均 $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度まで向上させることに成功した。
- ✓ 注入電荷量を制御するための電極を追加したフローティングゲート構造を提案し，絶縁膜や有機半導体材料によらず，デバイス作製後であっても任意の値に何度でも閾値電圧が制御できることを示した。この技術は，AM 駆動方式における TFT アレイの特性ばらつき低減や，TFT センサアレイ，インバータなどの論理回路の性能向上，ディスプレイの駆動回路における DC バイアスストレス効果の緩和などに効果的であると考えられる。

以上の結果より，本研究の成果は，特に有機 TFT のセンサやディスプレイなどへの実用化に向けて大きく貢献できたと言える。

6.2 今後の展望

本研究で作製された、パリレン絶縁膜を用いた有機 TFT は、大面積センサやディスプレイへの応用が期待できる。その際には5章でも述べたように、TFT の周波数応答性が重要な性能指標となるので、電界効果移動度の改善だけでなく、ソース・ドレイン電極の微細化も必要となる。フォトリソグラフィによる電極パターンの微細化では、レジスト塗布時などの有機半導体層へのダメージから、ボトムコンタクト構造で有機 TFT を作製する必要があるが、この構造では2.2節で述べたように、表面エネルギーの異なる材料上へ有機半導体を結晶成長させることになるので、高移動度が得られないのが一般的である。これらに対し、本研究の成果の1つであるトリプチセン誘導体による表面処理は、化学結合を形成しなくとも表面改質が可能であるため、絶縁膜成膜後にフォトリソグラフィによる電極のパターニングを行った後、トリプチセン誘導体によって表面処理を行うことで表面エネルギーを下げながら一様な表面を得ることができ、ボトムコンタクト構造であっても高移動度な有機 TFT を実現できる可能性がある。これが実現されれば、 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度と、 100 kHz を超える高周波数応答を併せ持つ有機 TFT が実現されると考えられ、センサやディスプレイへの応用が益々期待される。また、現在ではDNNTを超える安定性と高移動度をもつ有機半導体材料[176], [177]なども報告されており、これらの材料を使用することでさらに高移動度かつ高安定な有機 TFT の実現も期待できる。

実績リスト

投稿論文(共著)

1. Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Takeyoshi Tokuhara, Naoya Take, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Kazuo Takimiya, Tsung-Ching Huang, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya, “Sheet-type flexible organic active matrix amplifier system using pseudo-CMOS circuits with floating-gate structure”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **59**, 3434 (2012).
2. Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Kazuo Takimiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Flexible low-voltage organic transistors with high thermal stability at 250°C”, *Advanced Materials*, in press (2013).
3. Martin Kaltenbrunner, Tsuyoshi Sekitani, Jonathan Reeder, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, Michael Drack, Reinhard Schwödiauer, Ingrid Graz, Simona Bauer-Gogonea, Siegfried Bauer, Takao Someya, “An ultra-lightweight design of imperceptible plastic electronics”, submitted (2013).

国際学会(主著)

1. (Oral) Takeyoshi Tokuhara, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, and Takao Someya, “Bending test of organic TFTs with a soluble polycrystalline semiconductor”, 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), B-9-1, Aichi Industry & Labor Center (WINC AICHI), Nagoya, Japan, Sept. 28-30, (2011).
2. (Poster) Takeyoshi Tokuhara, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, and Takao Someya, “Characterization of organic transistors with a self-organizing polycrystalline semiconductor”, 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, P-4, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, Feb. 21-22, (2012).
3. (Poster) Takeyoshi Tokuhara, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Takao Someya, “Controlling the threshold voltage of organic TFTs using floating gate structure integrated with a capacitor”, Material Research Society (MRS) Spring Meeting, Symposium K, “Advanced Materials and Processes for Systems-on-Plastic”, K5.32, Moscone West Convention Center, San Francisco, U.S.A., Apr. 9-13, (2012).

国際学会(共著)

1. (Oral) Tomoyuki Yokota, T. Sekitani, T. Nakagawa, T. Tokuhara, N. Take, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Someya, “Reducing the device variation in 2-V operational organic pseudo-CMOS inverters using floating gate structure”, Material Research Society (MRS) Spring Meeting, Symposium K, “Advanced Materials and Processes for “Systems-on-Plastic”, Moscone West Convention Center, Moscone West Convention Center, San Francisco, U.S.A., Apr. 9-13, (2012).
2. (Oral) Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Takeyoshi Tokuhara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tsung-Ching Huang, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya “Sheet-type Organic Active Matrix Amplifier System using Vth-Tunable, Pseudo-CMOS Circuits with Floating-gate Structure”, 2011 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 335, Washington, DC, U.S.A., Dec. 5-7, (2011).
3. (Oral) Tsuyoshi Sekitani, Takeyoshi Tokuhara, Yasuyuki Kobashi, Tomoyuki Yokota, Kenjiro Fukuda, and Takao Someya, “High-definition screen printing for all-printed, large-area, flexible integrated circuits”, The 7th International Thin-Film Transistor Conference, Clare College, Cambridge, United Kingdom, Mar. 3-4, (2011).
4. (Oral) Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Takeyoshi Tokuhara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, and Takao Someya, “Control of switching voltage in organic pseudo-CMOS inverter comprising four p-type organic TFTs with large signal gain”, The 8th International Thin-film Transistor Conference, Lisbon, Portugal, Jan. 30-31 (2012).
5. (Poster) Miki Trifunovic, T. Yokota, Y. Kato, T. Tokuhara, I. Hirata, I. Osaka, K. Takimiya, T. Sekitani, T. Someya, and R. Ishihara, “OTFT with PNDT3BT-20 dispersed solution by drop casting method”, The 19th International Workshop On Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices – TFT Technologies and FPD Materials (AM-FPD’12), P-32, Kyoto, Japan, Jul. 4-6, (2012).
6. (Oral) Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Takeyoshi Tokuhara, and Takao Someya, “Large-area, ultraflexible printed organic circuits for bio-medical sensors”, S5-O4, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics ICFPE2012, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, Sep. 6-8, (2012).
7. (Poster) Jun Miura, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, and Takao Someya, “Organic TFTs on 1 μm -thick Parylene Substrate”, IpLP21, International Thin-Film Transistor Conference 2013, IpLP21, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, Mar. 1-2, (2013).

8. (Oral) Martin Kaltenbrunner, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Jonathan T. Reeder, Takeyoshi Tokuhara, Michael Drack, Reinhard Schwödianer, Ingrid Graz, Simona Bauer, Siegfried Bauer, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, “Large-scale, ultrathin and flexible organic active matrix tactile sensing arrays”, Material Research Society (MRS) Spring Meeting, Moscone West Convention Center, Sanfrancisco, U. S. A., April 1-5, (2013).
9. (Oral) Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Kazuo Takimiya, Yuji Sadamitsu, Masahiro Hamada, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya “2-V Operational Organic Transistors with High Thermal Stability of more than 250 °C” Material Research Society (MRS) Spring Meeting, Moscone West Convention Center, Sanfrancisco, U. S. A., April 1-5, (2013).

国内学会(主著)

1. (口頭発表) 徳原健富, 福田憲二郎, 横田知之, 関谷毅, 染谷隆夫, “多結晶半導体を用いた塗布型有機トランジスタの折り曲げ特性”, 2011年春季 第58回 応用物理学会学術講演会, 12.9 25a-BU-5, 神奈川工科大学, 2011年3月24-27日 (2011).
2. (口頭発表) 徳原健富, 横田知之, 中川隆, 山本達也, 瀧宮和男, 池田征明, 桑原博一, 関谷毅, 染谷隆夫, “共通フローティングゲートキャパシタを用いたフレキシブル有機トランジスタの閾値電圧制御”, 2012年春季 第59回 応用物理学会学術講演会, 12.9 17p-F9-4, 早稲田大学, 2012年3月15-18日 (2012).
3. (ポスター発表) 徳原健富, 横田知之, 武直矢, Martin Kaltenbrunner, 松久直司, 関谷毅, 染谷隆夫, “パリレン絶縁膜を用いた有機トランジスタの閾値電圧制御”, 2012年秋季 第73回 応用物理学会学術講演会, 12.9 13p-PB2-31, 愛媛大学・松山大学, 2012年9月11-14日 (2012).

国内学会(共著)

1. (ポスター発表) 横田知之, 栗原一徳, 徳原健富, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 瀧宮和男, 池田征明, 桑原博一, 関谷毅, 染谷隆夫, “DPh-DNTTを用いた低電圧駆動有機トランジスタの熱安定性”, 2012年秋季 第73回 応用物理学会学術講演会, 12.9 13p-PB2-15, 愛媛大学・松山大学, 2012年9月11-14日 (2012).

参考文献

- [1] J.J. Thomson, *Philosophical Magazine*, **44**, 293 (1897).
- [2] L. D. Forest, *U.S. Patent* 824,637 (1906).
- [3] J. Bardeen, and W. H. Brattain, *Physical Review*, **74**, 230 (1948).
- [4] W. Shockley, US2569347 (A) (1951).
- [5] M. Riordan, "The Lost History of the Transistor" *IEEE Spectrum* (2004).
<http://spectrum.ieee.org/biomedical/devices/the-lost-history-of-the-transistor>, accessed 2012/11/05.
- [6] S. R. Hofstein, and F. P. Heiman, *Proceedings of the IEEE*, **51**, 1190 (1963).
- [7] NVIDIA web page, this Kepler GK110 whitepaper (2012).
<http://www.nvidia.com/content/PDF/kepler/NVIDIA-Kepler-GK110-Architecture-Whitepaper.pdf>,
 accessed 2012/11/06.
- [8] Intel web page, Products (Formerly Ivy Bridge)
<http://ark.intel.com/products/codename/29902/Ivy-Bridge?wapkw=ivy+bridge>, accessed 2012/11/06.
- [9] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977 (16), 578 (1977).
- [10] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Applied Physics Letters*, **49**, 1210 (1986).
- [11] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, *IEEE Electron Device Letters*, **18**, 87 (1997).
- [12] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Advanced Materials* 2010., **22**, 135 (2010).
- [13] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Gtowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, *Nature Communications*, **3**, 770 (2012).
- [14] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 12321 (2005).
- [15] H. Kawaguchi, T. Someya, T. Sekitani, and T. Sakurai, *IEEE Journal of Solid-state Circuits*, **40**, 177 (2005).
- [16] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, and J. Rogers, *Applied Physics Letters*., **73**, 142 (1998).
- [17] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. E. Katz, K. Amundson, J. Ewing, and P. Drzaic, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **98**, 4835 (2001).
- [18] G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. V. Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B. H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. van Rens, and D. M. de Leeuw, *Nature Materials*, **3**, 106 (2004).
- [19] I. Yagi, N. Hirai, Y. Miyamoto, M. Noda, A. Imaoka, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto, and T. Urabe, *Journal of the Society for Information Display* 16, 15 (2008).

- [20] 関谷毅, 染谷隆夫, “アンビエントエレクトロニクス”, 応用物理, **80**, 461 (2011).
- [21] D. M. Caughey, and R. E. Thomas, *Proceedings of the IEEE*, **55**, 2192 (1967).
- [22] 原明人, 岡部正博, *FUJITSU*. **49**, **3**, 191 (1998).
- [23] M. G. Mauk, *JOM May 2003*, **55**, 38 (2003).
- [24] L. Han, P. Mandlik, K. H. Cherenack, and S. Wagner, *Applied Physics Letters*, **94**, 162105 (2009).
- [25] K. H. Cherenack, B. Hekmatshoar, J. C. Sturm, and S. Wagner, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **57**, 2381 (2010).
- [26] D. P. Gosain, T. Noguchi, and S. Usui, *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**, 179 (2000).
- [27] A. K. Tripathi, E. C. P Smits, J. B. P. H. van der Putten, M. van Neer, K. Myny, M. Nag, S. Steudel, P. Vicca, K. O’Neill, E. van Veenendaal, J. Genoe, P. Heremans, and G. H. Gelinck, *Applied Physics Letters*, **98**, 162102 (2011).
- [28] 独立行政法人物質・材料研究機構, 独立行政法人理化学研究所, “ディスプレイの制御に必要な金属酸化膜トランジスタの開発に成功”, プレスリリース (2012).
<http://www.nims.go.jp/news/press/2012/10/p201210170.html>, accessed 2012/11/09.
- [29] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, *Advanced Materials*. **2011**, **23**, 1626 (2011).
- [30] U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J. Blochwitz-Nimoth, and H. Klauk, *Organic Electronics*, **12**, 1370 (2011).
- [31] C. Wang, J.-C. Chien, K. Takei, T. Takahashi, J. Nah, A. M. Niknejad, and A. Javey, *Nano Letters*, **12**, 1527 (2012).
- [32] W. E. Spear, and P. G. Le Comber, *Solid State Communications*, **17**, 1193 (1975).
- [33] M. J. Powell, *Applied Physics Letters*, **43**, 597 (1983).
- [34] A. R. Hepburn, J. M. Marshall, C. Main, M. J. Powell, and C. van Berkel, *Physical Review Letters*, **56**, 2215 (1986).
- [35] K. Sera, F. Okumura, H. Uchida, S. Itoh, S. Kaneko, and K. Hotta, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **36**, 2868, (1989).
- [36] 鵜飼育弘, *THE CHEMICAL TIMES 2012*, No.3, 2 (2012).
- [37] S. Inoue, S. Utsunomiya, T. Saeki, and T. Shimoda, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **49**, 1353 (2002).
- [38] 浦岡行治, 三井造船技報 No. 189, FPD 製造装置小特集, 1 (2006).
- [39] Y. Sugawara, Y. Uraoka, H. Yano, T. Hatayama, T. Fuyuki, and A. Mimura, *IEEE Electron Device Letters*, **28**, 395 (2007).
- [40] 鵜飼育弘, Semiconductor Japan Net, “これが中小型ディスプレイの全貌 LTPS TFT の製造技術動向 -ブレークスルーの期待がかかる量産技術-”, <http://www.semiconductorjapan.net/serial/display/08.html>, accessed 2012/11/17.
- [41] G. F. Boesen, and J. E. Jacobs, *Proceedings of the IEEE*, **56**, 2094 (1968).
- [42] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).

- [43] 神谷利夫, 野村研二, 細野秀雄, 雲見日出也, 第 19 回(2005 年度)独創性を拓く 先端技術大賞 企業・産学部門 特別賞, “アモルファス酸化物半導体の設計と高性能フレキシブル薄膜トランジスタの室温形成”, <http://www.fbi-award.jp/sentan/jusyuu/2005/>, accessed 2012/11/18.
- [44] NTT docomo web page, “docomo NEXT series AQUOS PHONE ZETA SH-02E”, <http://www.nttdocomo.co.jp/product/next/sh02e/>, accessed 2012/11/18.
- [45] E. Fortunato, R. Barros, P. Barquinha, V. Figueiredo, S.-H. Ko Park, C.-S. Hwang, and R. Martins, *Applied Physics Letters*, **97**, 052105 (2010).
- [46] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Advanced Materials*, **23**, 3431 (2011).
- [47] 細野秀雄, “セラミックス素材の電子機能を探る: 透明酸化物の特徴と可能性”, 応用物理, **81**, 728 (2012).
- [48] 丸山茂夫, “こんなモノ! が電気を流す カーボンナノチューブ”, 化学と教育, **56**(12), 602 (2008), <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/Intro.html>, accessed 2012/11/19.
- [49] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, *Nature Nanotechnology*, **1**, 60 (2006).
- [50] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and H. Kataura, *Nano Letters*, **9**, 1497 (2009).
- [51] C. Wang, J. Zhang, K. Ryu, A. Badmaev, L. G. De Arco, and C. Zhou, *Nano Letters*, **9**, 4285 (2009).
- [52] D. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Y. Ohno, *Nature Nanotechnology*, **6**, 156 (2011).
- [53] C. A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynard, W. A. H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. Macnee, and K. Donaldson, *Nature nanotechnology*, **3**, 423 (2008).
- [54] C. Ge, Y. Li, J.-J. Yin, Y. Liu, L. Wang, Y. Zhao, and C. Chen, *Nature Publishing Group Asia Materials*, **4**, e32 (2012).
- [55] Y.-H. Kim, D.-G. Moon, and J.-I. Han, *IEEE Electron Device Letters*, **25**, 702 (2004).
- [56] U. Zschieschang, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, and H. Klauk, *Advanced Materials*, **23**, 654 (2011).
- [57] Japan Science and Technology Agency (JST) press release, 北陸先端科学技術大学院大学(JAIST), “世界で初めて液体シリコンを用いた塗布プロセスにより高性能の太陽電池の作製に成功”, (2011). <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110207-2/index.html>, accessed 2011/11/21.
- [58] K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, *Nature Materials*, **10**, 45 (2011).
- [59] J. J. Wortman, and R. A. Evans, *Journal of Applied Physics*, **36**, 153 (1965).
- [60] W.-J. Lee, J.-G. Chang, S.-P. Ju, M.-H. Weng, and C.-H. Lee, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 352 (2011).
- [61] D. Tahk, H. H. Lee, and D.-Y. Khang, *Macromolecules*, **42**, 7079 (2009).
- [62] S. Y. Yang, K. Shin, and C. E. Park, *Advanced Functional Materials 2005*, **15**, 1806 (2005).
- [63] 薄膜材料デバイス研究会, “薄膜トランジスタ”, コロナ社 (2008).
- [64] 岩佐義宏, 竹延大志, “有機トランジスタ”, 応用物理, **77**, 432 (2008).

- [65] 野口儀晃, 東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 博士論文 (2010).
- [66] S. W. Lee, B. S. Kim, J. J. Park, J. H. Hur, J. M. Kim, T. Sekitani, T. Someya, and U. Jeong, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 18804 (2011).
- [67] R. Nakahara, M. Uno, T. Uemura, K. Takimiya, and J. Takeya, *Advanced Materials*, **24**, 5212 (2012).
- [68] 多田博一, “基礎講座 有機半導体/金属電極 界面の問題 I”, 応用物理, **76**, 1284 (2007).
- [69] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, and Y. Hu, *Applied Physics Letters*, **73**, 662 (1998).
- [70] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Advanced Materials*, **11**, 605 (1999).
- [71] R. A. Marcus, *Journal of Chemical Physics*, **43**, 679 (1965).
- [72] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 16866 (2005).
- [73] R. S. Sanchez-Carrera, S. Atahan, J. Schrier, and A. Aspuru-Guzik, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2334 (2010).
- [74] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarres, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, and C. Rovira, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 8546 (2004).
- [75] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999).
- [76] T. Yamamoto, and K. Takimiya, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 2224, (2007).
- [77] H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, and Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 15322 (2004).
- [78] W.-Q. Deng, and W. A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8614 (2004).
- [79] G. Horowitz, and M. E. Hajlaoui, *Synthetic Metals*, **122**, 185 (2001).
- [80] A. Di Carlo, F. Piacenza, A. Bolognesi, B. Stadlober, and H. Maresch, *Applied Physics Letters*, **86**, 263501 (2005).
- [81] H. Bässler, *Physica Status Solidi B*, **175**, 15 (1993).
- [82] H. Matsui, D. Kumaki, E. Takahashi, K. Takimiya, S. Tokito, and T. Hasegawa, *Physical Review B*, **85**, 035308 (2012).
- [83] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 15732, (2007).
- [84] T. Izawa, E. Miyazaki, and K. Takimiya, *Advanced Materials*, **20**, 3388 (2008).
- [85] T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya, and J. Takeya, *Applied Physics Express*, **2**, 111501 (2009).
- [86] M. Haruta and H. Kurata, *Scientific Reports*, **2**, 252 (2012).
- [87] 電子情報通信学会, 電子情報通信学会「知識ベース」 S2 群-2 編-4 章 “有機ナノエレクトロニクス”, 瀧宮和男 著, “4-1 有機材料”, 2-10 (2011).
- [88] H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara, and M. Yamaji, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 10470 (2008).
- [89] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Kuwabara, *Advanced Materials*, **23**, 1222 (2010).
- [90] 岡本敏宏, 三津井親彦, 山岸正和, 松下武司, 広瀬有里, 中原勝正, 添田淳史, 佐藤寛泰,

- 山野昭人, 植村隆文, 竹谷純一, 第 73 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 12a-H2-9, p.p. 12-238 (2012).
- [91] K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata, and T. Izawa, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 273 (2007).
- [92] F. De Angelis, M. Gaspari, A. Procopio, G. Cuda, and E. Di Fabrizio, *Chemical Physics Letters*, **468**, 193 (2009).
- [93] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah, and D. C. Neckers, *Organic Letters*, **9**, 2505 (2007).
- [94] T. Ashimine, T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura, and T. Tsutsui, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 1760 (2008).
- [95] X. Yan, H. Wang, and D. Yan, *Thin Solid Films*, **515**, 2655 (2006).
- [96] 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, *Nature Materials*, **5**, 328 (2006).
- [97] D. Knipp, A. Benor, V. Wagner, and T. Muck, *Journal of Applied Physics*, **101**, 044504 (2007).
- [98] K. Fukuda, T. Sekitani, and T. Someya, *Applied Physics Letters*, **95**, 023302 (2009).
- [99] T. Sekitani, and T. Someya, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 4300 (2007).
- [100] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y.-L. Loo, and T. Someya, *Nature Communications* **3**, 723 (2012).
- [101] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, *Nature Materials*, **9**, 1015 (2010).
- [102] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, and R. E. F. Einerhand, *Synthetic Metals*, **87**, 53 (1997).
- [103] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 15259 (2007).
- [104] Y. Hu, X. Gao, C.-an Di, X. Yang, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, and D. Zhu, *Chemistry of Materials*, **23**, 1204 (2011).
- [105] H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Delimeroğlu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 5586 (2009).
- [106] R. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, and F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6215 (2009).
- [107] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti, *Nature*, **457**, 679 (2009).
- [108] J. H. Oh, S.-L. Suraru, W.-Y. Lee, M. Könemann, H. W. Höffken, C. Röger, R. Schmidt, Y. Chung, W.-C. Chen, F. Würthner, and Z. Bao, *Advanced Functional Materials*, **20**, 2148 (2010).
- [109] B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, and M. R. Wasielewski, *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 6363 (2004).
- [110] A. S. Molinari, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, and A. F. Morpurgo, *Journal of the American*

- Chemical Society*, **131**, 2462 (2009).
- [111] A. Lv , S. R. Puniredd , J. Zhang , Z. Li , H. Zhu , W. Jiang , H. Dong , Y. He , L. Jiang , Y. Li , W. Pisula, Q. Meng , W. Hu , and Z. Wang, *Advanced Materials*, **24**, 2626 (2012).
- [112] S. A. Kulkarni, S. A. Mirji, A. B. Mandale, and K. P. Vijayamohan, *Thin Solid Film*, **496**, 420 (2006).
- [113] L. Motte, and M. P. Pileni, *Applied Surface Science*, **164**, 60 (2000).
- [114] M. Boeckl, and D. Graham, “Self-Assembled Monolayers (SAMs)”, *SIGMA-ALDRICH Material Matters™ Molecular Self-Assembly*, **Vol. 1, No. 2, 3** (2006).
- [115] M. J. Pellerite, T. D. Dunbar, L. D. Boardman, and E. J. Wood, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 11726 (2003).
- [116] P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, and F. Rondelez, *Applied Physics Letters*, **62**, 2256 (1993).
- [117] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, *Nature*, **445**, 745 (2007).
- [118] E. Hoque, J. A. DeRose, G. Kulik, P. Hoffmann, H. J. Mathieu, and B. Bhushan, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 10855 (2006).
- [119] D. M. Spori, N. V. Venkataraman, S. G. P. Tosatti, F. Durmaz, N. D. Spencer, and S. Zürcher, *Langmuir*, **23**, 8053 (2007).
- [120] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **81**, 268 (2002).
- [121] S. C. Lim, S. H. Kim, J. H. Lee, M. K. Kim, D. J. Kim, and T. Zyung, *Synthetic Metals*, **148**, 75 (2005).
- [122] K. Fukuda, T. Hamamoto, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, *Applied Physics Letters*, **95**, 203301 (2009).
- [123] I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Applied Physics Letters*, **86**, 103502 (2005).
- [124] T. Liang, Y. Makita, and S. Kimura, *Polymer*, **42**, 4867 (2001).
- [125] M.-H. Yoon, H. Yan, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 10388 (2005).
- [126] C. Kim, Z. Wang, H.-J. Choi, Y.-G. Ha, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 6867 (2008).
- [127] M. E. Roberts, N. Queraltó, S. C. B. Mannsfeld, B. N. Reinecke, W. Knoll, and Z. Bao, *Chemistry of Materials*, **21**, 2292 (2009).
- [128] J. S. Meena, M.-C. Chu, Y.-C. Chang, C.-S. Wu, C.-C. Cheng, F.-C. Chang, and F.-H. Ko, *Applied Materials & Interfaces*, **4**, 3261 (2012).
- [129] J. Li, Z. Sun, and F. Yan, *Advanced Materials*, **24**, 88 (2012).
- [130] V. Bobnar, A. Levstik, C. Huang, and Q.M. Zhang, *Physical Review Letters*, **92**, 047604 (2004).
- [131] K. Miyaji, S. Tanakamaru, K. Honda, S. Miyano, and K. Takeuchi, *2010 Symposium on VLSI Circuits/Technical Digest of Technical Papers*, 41-42 (2010).
- [132] K. Honda, K. Miyaji, S. Tanakamaru, S. Miyano and K. Takeuchi, *Custom Integrated Circuits Conference*, 1-4 (2010).

- [133] au web page: <http://www.au.kddi.com/seihin/ichiran/smartphone/isw11sc/index.html>, 2012/12/03.
- [134] 古田守, 平尾孝, “映像ディスプレイからみた TFT 技術の今後の展望”, 三井造船技報, No. 194, (2008).
- [135] T.-C. Huang, K. Fukuda, C.-M. Lo, Y.-H. Yeh, T. Sekitani, T. Someya, and K.-T. Cheng, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **58**, 141 (2011).
- [136] 福田憲二郎, 東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 博士論文 (2011).
- [137] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nature Materials*, **3**, 317 (2004).
- [138] U. Zschieschang, F. Ante, M. Schlörholz, M. Schmidt, K. Kern, and H. Klauk, *Advanced Materials*, **22**, 4489 (2010).
- [139] A. Wang, I. Kymissis, V. Bulović, and A. I. Akinwande, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **53**, 9 (2006).
- [140] A. Wang, I. Kymissis, V. Bulović, and A. I. Akinwande, *Applied Physics Letters*, **89**, 112109 (2006).
- [141] S. Iba, T. Sekitani, Y. Kato, T. Someya, H. Kawaguchi, M. Takamiya, T. Sakurai, and S. Takagi, *Applied Physics Letters*, **87**, 023509 (2005).
- [142] K. Hizu, T. Sekitani, T. Someya, and J. Otsuki, *Applied Physics Letters*, **90**, 093504 (2007).
- [143] T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Someya, *Science*, **326**, 1516 (2009).
- [144] T. Yokota, T. Nakagawa, T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Fukuda, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Someya, *Applied Physics Letters*, **98**, 193302 (2011).
- [145] T.-C. Huang, K. Ishida, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, *Society for Information Display '11, Digest of technical papers*, 149 (2011).
- [146] K. Ishida, T.-C. Huang, K. Honda, T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, **47**, 301 (2012).
- [147] T. Yokota, T. Sekitani, T. Tokuhara, N. Take, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Takimiya, T.-C. Huang, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Someya, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **59**, 3434 (2012).
- [148] S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, and H. Kim, *Applied Physics Letters*, **88**, 162109 (2006).
- [149] J. E. Northrup, *Applied Physics Letters*, **99**, 062111 (2011).
- [150] S. Haas, Y. Takahashi, K. Takimiya, and T. Hasegawa, *Applied Physics Letters*, **95**, 022111 (2009).
- [151] KISCO LTD. webpage (2008), <http://www.kisco-net.co.jp/dix/dix/>, accessed 2012/12/21.
- [152] 東京化学同人, アトキンス 物理化学(上) 第4版, (1993).
- [153] J. A. Woollam, J. N. Hilfiker, T. E. Tiwald, C. L. Bungay, R. A. Synowicki, D. E. Meyer, C. M. Herzinger, G. L. Pfeiffer, G. T. Cooney, and S. E. Green, *Proceedings of SPIE*, **4099**, 197 (2000).
- [154] 安藤慎治, 東京工業大学 高分子物質科学特論(ソフトマテリアル構造特論) 講義資料 2, (2001). http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/sando/Syllabus/Soft_Mater.htm, accessed 2013/01/01.
- [155] J. G. Simmons, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **4**, 613 (1971).
- [156] シーエムシー出版, 有機絶縁材料の最先端 <普及版> 監修 岩本光正, (2012).

- [157] R. P. Ortiz, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Chemical Reviews*, **110**, 205 (2010).
- [158] 森竜雄, 名古屋大学 誘電体工学 講義資料 8, (2011).
<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/morilab/yudentai.html>, accessed 2013/01/09.
- [159] J. G. Simmons, *Physical Review*, **155**, 657 (1967).
- [160] A. K. Jonscher, *Thin Solid Films*, **1**, 213 (1967).
- [161] K. Fukuda, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Kuribara, T. Yokota, T. Sugino, K. Asaka, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yamamoto, K. Takimiya, T. Fukushima, T. Aida, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Someya, *Advanced Functional Materials*, **21**, 4019 (2011).
- [162] K. Fukuda, T. Suzuki, D. Kumaki, and S. Tokito, *Physica Status Solidi (A)*, **209**, 2073 (2012).
- [163] 徳原健富, 東京大学 工学部 電気電子工学科 卒業論文 (2011).
- [164] 栗原一徳, 東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 修士論文 (2011).
- [165] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, *Applied Physics Letters*, **74**, 1177 (1999).
- [166] 宇部興産株式会社 webpage, 製品情報 機能品・ファイン ポリイミド 機械的性質, (2012).
http://www.ube-ind.co.jp/japanese/products/fine/fine_01_01.htm, accessed 2013/01/14.
- [167] 高谷慎也, 東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 修士論文 (2009).
- [168] L. Han, K. Song, P. Mandlik, and S. Wagner, *Applied Physics Letters*, **96**, 042111 (2010).
- [169] K. Song, J. Noh, T. Jun, Y. Jung, H.-Y. Kang, and J. Moon, *Advanced Materials*, **22**, 4308 (2010).
- [170] J.-S. Park, T.-W. Kim, D. Stryakhilev, J.-S. Lee, S.-G. An, Y.-S. Pyo, D.-B. Lee, Y. G. Mo, D.-U. Jin, and H. K. Chung, *Applied Physics Letters*, **95**, 013503 (2009).
- [171] T. Yatsui, K. Hirata, W. Nomura, Y. Tabata, and M. Ohtsu, *Applied Physics B*, **93**, 55 (2008).
- [172] T. Yatsui, and M. Ohtsu, *Applied Physics Letters*, **95**, 043104 (2009).
- [173] T. Yatsui, K. Hirata, Y. Tabata, W. Nomura, T. Kawazoe, M. Naruse, and M. Ohtsu, *Nanotechnology*, **21**, 355303 (2010).
- [174] 寺川雄貴, 東京大学 工学部 電気電子工学科 卒業論文 (2012).
- [175] 服部励治, “[特別招待論文] TV 応用を目指す有機 EL ディスプレイの駆動方式 - 現状と課題 -” 電子情報通信学会技術研究報告. EID, 電子ディスプレイ. **107**, 21 (2007).
- [176] K. Niimi, M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka, and K. Takimiya, *Organic Letters*, **13**, 3430 (2011).
- [177] T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, and T. Someya, *Advanced Materials*, in press (2013).

謝辞

本研究は多くの方々からのご支援とご協力の元に成り立ちました。ここでは皆様に感謝の意を申し上げます。

指導教員である関谷毅准教授には、実験手順や今後の研究方針、実験結果の解釈、研究発表など、およそ全ての研究活動に関して非常に多くのご助言を頂きました。特に、私が研究に行き詰まって困っていた時、その状況を察して、先生の方からアドバイスしに来て下さったり、相談に乗って頂いたりしたことは、私にとってこれ以上ない程大きな助けとなりました。また、誰よりも忙しいにも関わらず、疲れや不満を一切見せず、全ての学生と研究員に気を配りながら指導して下さる姿や、知識に対して貪欲で、時間を見つけては多くの論文や書籍を読んで勉強している姿は人として尊敬し、私にとって大きな刺激となりました。心より感謝申し上げます。

染谷隆夫教授には、主に研究発表に関するご指導や、多くの経験と幅広い視野から私が見落としがちなところをご指摘して頂いたり、著名な方々を招いてのセミナーの開催や、学会参加などで多くの勉強する機会を与えて下さったりなど、私が研究者として成長するために多くのお力添えを頂きました。深く感謝申し上げます。

東京大学 工学系研究科 電気系工学専攻 大津・八井研究室の八井崇准教授、太田悦子学術支援専門職員には、近接場光を利用したパリレン膜表面のエッチングに関する実験について、研究の進め方に関する議論、実際のエッチングプロセスや、エッチング後の AFM 測定などにご協力くださいました。今回の共同研究における結果は、今後のデバイスの歩留りや性能の向上などに大きく貢献できるものと確信しております。心より感謝申し上げます。

東京大学大学院 工学系研究科 光量子科学研究センター 小西邦昭特任助教には、共用装置である分光エリプソメトリーの使用法をご教示して頂きました。心より感謝申し上げます。

東京工業大学 資源化学研究所 無機資源部門 福島研究室の福島孝典教授、庄子良晃助教、石割文崇助教には、トリプチセン誘導体材料の合成、材料のご提供、さらにそれらの物性に関する詳しい情報を共有させて下さいました。今回の共同研究のおかげで得られた結果は、本研究室の今後にとって非常に有望なものとなりました。心より御礼申し上げます。

KISCO 株式会社の古野和雄様には、diX-SR を用いたパリレン膜の成膜装置に関してメンテナンスに至るまでの細かい情報や、パリレン成膜時の各種パラメータに関する情報などをご教示下さり、装置トラブルなどにも親切に対応して下さいました。心より感謝申し上げます。

染谷・関谷研究室の先輩である福田憲二郎氏、横田知之氏、栗原一徳氏、外国人研究員の Martin Kaltenbrunner 氏の4名とは、最も多くの時間を過ごし、この方々がいなければ本研究の成果はあり得なかった程、非常に多くのご助言、ご協力を賜りました。福田憲二郎氏には、私が学部生時の1年間だけでしたが、研究に関連する知識、実験や研究発表の進め方といった研究活動を始めるにあたっての基礎を多く学ばせて頂きました。横田知之氏には、私が研究テーマを決める際の相談、研究の進め方に関する議論、実験装置の使い方の指導、研究活動における様々な基礎知識の共有、研究発表に関する指導などの点で、この3年間を通して最も多くのご協力を賜りました。栗原一徳氏には、装置の使用法の指導だけでなく、実験結果の物理

的な意味を解釈する際に頻繁に議論させて頂きました。Martin Kaltenbrunner 氏には、豊富な知識量からくる実験手順・実験結果の解釈、今後の研究方針などへの的確な助言、分野外を問わないあらゆる基礎知識の指導、数十年前から最新のものに至るまでの良質な論文の紹介、コミュニケーションを通じた私の英語力の向上など、多岐にわたって貢献して頂きました。皆様に心より御礼申し上げます。

染谷・関谷研究室の先輩である中川隆氏、平田郁恵氏、加藤裕氏、Amir Reuveny 氏、同期である小橋泰之氏、Mueed M. A.氏、三浦淳氏、後輩である松久直司氏、寺川雄貴氏、伊藤篤義氏、武直矢氏、北之迫浩輝氏、平井宏光氏、依田玲央奈氏、外国人研究員の Yiyang Zhao 氏、Sung Won Lee 氏、Chloé Bois 氏、外国人留学生の Soorathap Kheawhom 氏、Trifunovic Miki 氏、Darren Alvares 氏、Jonathan Reeder 氏、Pollawat Prisawong 氏らとは、お互いに切磋琢磨しあいながら共に楽しい時間を過ごすことができました。お陰様でとても快適な研究生活を送ることができました。また、研究に関することを問わず様々な知識を与えて下さったことや、研究内容・研究発表に関する多くの議論をさせて頂いたことなどについても大変感謝しております。皆様に深く御礼申し上げます。

染谷・関谷研 秘書の鷹野玲美様、松岡一代様、田代陽子様、山崎祥子様、千葉めぐみ様、三浦真帆様、今林文枝様、ERATO 研究推進主任の酒井真理様には、研究室の運営という裏からのサポートだけでなく、多くの事務手続きに関するご支援・ご協力を賜りました。お陰様でとても快適な研究生活を送ることができました。皆様に心より感謝申し上げます。

最後になりますが、私の染谷・関谷研での研究活動、及び本研究の関係者の皆様に改めて厚く御礼申し上げます。

2013 年 2 月 徳原健富