

高移動度、高安定性信頼性を有する短チャネル有機トランジスタ用材料の開発

福	田	貴 ^{*1}
奥		也 ^{*1}
李	慎	輝 ^{*1}
山	川	浩 ^{*1}
渡	辺	人 ^{*1}
田	摩	正雄 ^{*1}

Development of Short-Channel OTFT with High Mobilities and Stability

Takashi FUKUDA
 Oku SHINYA
 Junghwi LEE
 Hiroshi YAMAKAWA
 Makoto WATANABE
 Masao TANABIKI

Short-channel organic thin-film transistors with high performance and high reliability are widely required. Here we report a novel organic semiconductor formulation of dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b'] (DTBDT) and a planarization material PC300 for solution-processed transistors with an average mobility of $2.6 \pm 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (maximum of $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) at a channel length of $10 \mu\text{m}$.

1. はじめに

有機薄膜トランジスタ (OTFT) は溶液プロセスおよび低温プロセスでの製造が可能であることから、ポリエチレンナフタレート (PEN) やポリエチレンテレフタレート (PET) のような樹脂基板を用いることができるため、フレキシブルデバイスへの応用が期待されている。近年、OTFTの実用化に向けて、フォトリソグラフィ技術と溶液プロセスを用いた OTFT の製造方法が提案されている [1,2]

OTFT には短チャネル長 ($L 10 \mu\text{m}$ 以下) で高移動度、低バラつき特性、さらに、バイアスストレス

ス耐性などの信頼性が求められる。短チャネル長の OTFT が高い特性を発現するためには有機半導体の材料特性に加えて結晶性が重要となる。しかしながら、有機半導体の結晶性は周辺材料の影響を受けるため制御することが難しいことが知られている。我々はこれまでに、結晶性が高く、移動度 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高移動度を示す dithieno [2,3-d;2',3'-d'] benzo [1,2-b;4,5-b'] dithiophene (DTBDT) という低分子有機半導体を開発したことを報告している [3]。DTBDT は種々の芳香族系溶媒に室温で 1 wt% 程度溶解することから溶液プロセスへの適応性を有している。

そこで、短チャネル OTFT が安定して高い特性と信頼性 (バイアスストレス耐性) を実現するために、DTBDT の結晶性を制御する新規 DTBDT インク、お

*1 ファンクショナルポリマー研究所 有機電子材料グループ

よび、低極性表面を有する新規光硬化性平坦化材料 PC300 を開発したので報告する。

2. 実 験

[1] 材 料

Fig. 1 (a)に示すように、DTBDTとシクロオレフィンポリマー (COP) を芳香族溶媒に溶解して DTBDT インクを調製した。

開発した平坦化材料 PC300 を Fig. 1 (b)に示す。PC300 はトルエン、キシレン、アニソール、メチルエチルケトンなどの様々な溶媒に溶解することが可能であり、光架橋基としてビニルカルコン基を有することから、UV 照射 ($100\text{mJ}/\text{cm}^2 @ \lambda = 365\text{nm}$) により低温短時間で光硬化することができる。PC300 薄膜と平坦化材料としてよく知られている架橋ポリビニルフェノール (C-PVP) の表面特性を Table 1 に示す。PC300 は低い表面エネルギー (γ_s)、特に表面エネルギーの極性部分 (γ_s^p) が小さく、キャリアトラップが生じにくい設計となっている。また、RMS (Root

Mean Square) が 1.0 nm 未満と平坦性に優れている。これらの特徴が、DTBDT 薄膜の結晶性および OTFT のバイアスストレス耐性の向上に寄与する。

DTBDT に添加した COP は開発した平坦化材料 PC300 との界面エネルギーを算出すると $1\text{mN}/\text{m}$ と低く、DTBDT インクは PC300 への濡れ性および密着性が高い設計となっている。この設計により、COP は PC300 上に結晶性の高い DTBDT 結晶薄膜の形成を可能にし、高い移動度、安定した素子特性を発現する役割を有する。

[2] OTFT の作製

Fig. 2 にトップゲート/ボトムコンタクト型 OTFT の作製プロセスの概略図を示す。PC300 をガラス基板上にスピコートし、UV 照射により硬化した。次に、Ag をスパッタで成膜し、フォトリソグラフィ法によりチャネル長 (L) $10\text{ }\mu\text{m}$ のソース電極およびドレイン電極を形成した後、ペンタフルオロベンゼンチオールをスピコートし、リンスすることで、電極表面修飾をおこなった。その後、DTBDT インクを基板上にスピコートし、 90°C で 10 分加熱乾燥し、その上に CYTOP (AGC 社製) をスピコートしてゲート絶縁膜を形成した。最後に、CYTOP 層の上に Ag ゲート電極を形成した。すべてのプロセスは、 100°C 以下の温度で実施した。

Table 1 Surface properties of the planarization films

Planarization	Surface energy (mN/m)			Roughness (RMS)
	γ_s^p	γ_s^d	γ_s	
PC300	1.2	29.6	30.8	$<1.0\text{ nm}$
C-PVP	11.2	34.7	45.9	$<1.0\text{ nm}$

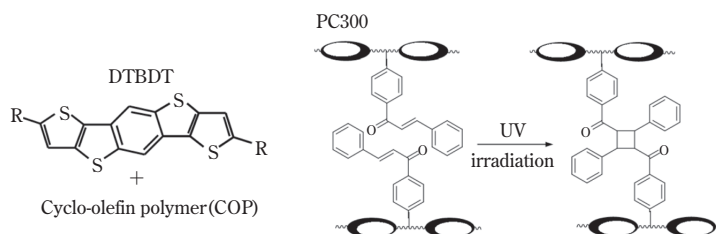


Figure 1 Structure of Tosoh materials ; (a) DTBDT ink formulation; (b) planarization material PC300

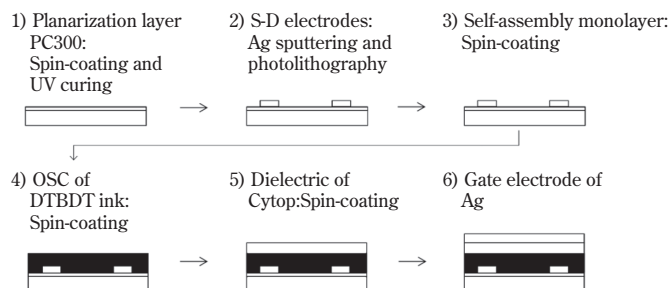


Figure 2 OTFT fabrication process using Tosoh materials.

3. 結 果

[1] OTFT の電気的特性

OTFT の電気的特性は大気下で測定した。デバイスの電界効果移動度は、ドレイン電流対ゲート電圧曲線の平方根から式(1)を使用して飽和領域から得た。 I_d はドレイン電流、 C は単位面積当たりの静電容量、 V_g はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧である。

$$I_d = \frac{C\mu_{sat}W}{2L}(V_g - V_{th})^2 \quad (1)$$

DTBDT に COP を添加したインクを使用して作製した OTFT の伝達特性図を Fig. 3 (a) に示す。移動度 $2.6 \pm 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (最大: $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、閾値電圧 (V_{th}) $-1.0 \pm 0.1 \text{ V}$ 、スレッシュホールド (SS) $0.4 \pm 0.1 \text{ V/dec}$ と高い性能と、高い均一性を示した。対照的に、DTBDT に COP を添加していないインクを用いて作製した OTFT の伝達特性図を Fig. 3 (b) に示すが、移動度 $1.1 \pm 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 V_{th} $-0.6 \pm 3.0 \text{ V}$ 、SS $1.9 \pm 0.6 \text{ V/dec}$ と特性が大きく低下した。開発した COP を添加した DTBDT インクおよび PC300 を組み合わせることで、高い特性を有する OTFT の作製に成功した。

[2] 結晶膜の観察

PC300 上に COP を添加した DTBDT インクを用い

て形成した結晶薄膜の偏光顕微鏡像を Fig. 4 (a) に示す。DTBDT 結晶膜は連続的で数百 μm にもなる大きな結晶グレインが均一に形成していることが分かる。一方で、Fig. 4 (b) に示すように COP を含まない DTBDT インクを用いた結晶膜ではグレインサイズは低下し、また、連続性も低い。本結果は、COP の添加が DTBDT インクの成膜性の向上、および、DTBDT の結晶性向上に寄与していることを示しており、OTFT が高移動度、高い均一性を発現する要因であると考えられる。

[3] バイアスストレス試験

Fig. 5 (a) および (b) は、DTBDT/COP インクを用いて作製した OTFT の正バイアスストレス試験 (PBST) および負バイアスストレス試験 (NBST) 前後の伝達特性図の変化をそれぞれ示す。大気中で $V_{gs} = +30 \text{ V}$ で 1 時間 PBST を行った結果、電流 - 電圧 ($I - V$) 特性はわずかにシフトしたが、移動度および V_{th} の変化はほとんど見られなかった。また、 $V_{gs} = -30 \text{ V}$ で 1 時間 NBST を行った結果、PBST の結果同様に $I - V$ 特性がわずかにシフトしたが、移動度、 V_{th} はほとんど変化しなかった。一方、平坦化層を PC300 の代わりに、C-PVP を用いた場合、素子の $I - V$ 特性は初期状態と比較して有意なシフトを示した。したがって PC300 の低い表面エネルギー極性成分がキャリア

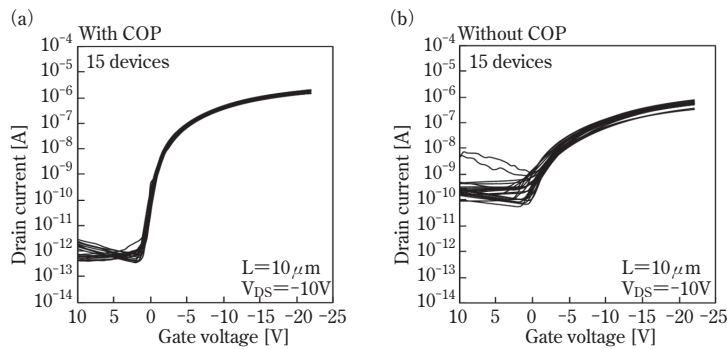


Figure 3 Transfer characteristics of 15 OTFT using DTBDT ink (a) with COP and (b) without COP

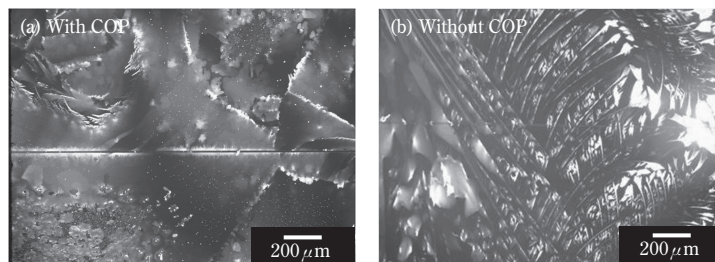


Figure 4 Polarization microscope images of DTBDT crystal thin films (a) with COP and (b) without COP

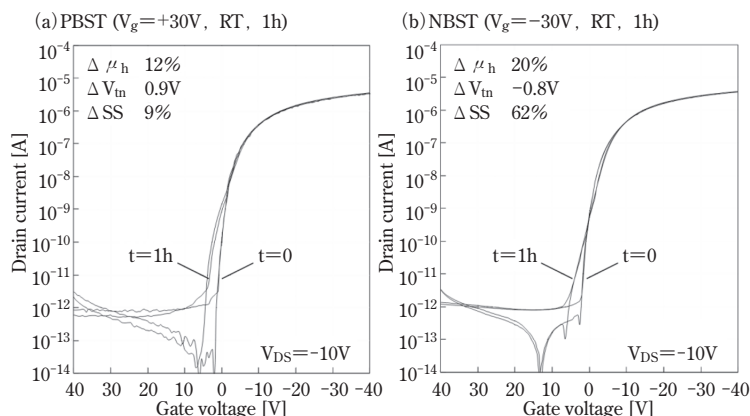


Figure 5 Transfer characteristics before and after bias stress testing. (a) PBST; (b) NBST.

のトラップを抑制し OTFT のバイアス耐性向上に寄与していると考えられる。

4. まとめ

高性能な短チャネル OTFT を実現するために、新規な DTBDT インクおよび平坦化材料 PC300 を開発した。DTBDT への COP 添加は、DTBDT 薄膜の結晶性の向上およびインクの濡れ性向上に寄与することが明らかとなった。PC300 は低極性かつ平坦性の高い表面を形成でき、光架橋基としてビニルカルコン基を有しているため短時間の UV 照射によって容易に硬化することができる。これらの材料を用いて短チャネル OTFT ($L = 10 \mu\text{m}$) を作製した結果、 $2.6 \pm 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (最大 $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の高移動度および高い特性均一性を示した。さらに、大気中でバイアスストレステストを実施した結果、PBST、NBST のどちらにおいても移動度および V_{th} の変化は小さく、信頼性の高さを示した。

5. 参考文献

- [1] S Bain, P. Miskiewicz, I. Afonina, T. Backlund. "Photolithographic Integration of High Performance Polymer Thin-Film Transistors" SID 2013 Display Week
- [2] D. Kaelblein, T. Musiol, D. Bahl, F. G. Brunetti, R. Pretot, P. Hayoz, Z. Mi, J. Brill, O. Ossó, K. Exner, "New Organic Semiconductors for Improved Processing – Direct Photo-Patterning and High Mobility Materials for Flexible TFTs" SID 2016 Display Week
- [3] T. Fukuda, S. Hamura and M. Watanabe, "A Soluble Thermally-Stable Organic Semiconductor Material for Field-Effect Transistors", SID 2013 Display Week.
- [4] R. Shiwaku, Y. Takeda, T. Fukuda, K. Fukuda, H. Matsui, D. Kumaki and S. Tokito, *Scientific Reports*. 6. 34723 (2016)
- [5] R. Shiwaku, H. Matsui, K. Hayasaka, Y. Takeda, T. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito, *Adv. Electron. Mater.*, 3. 160057 (2017)