MERIT 自発融合研究報告書

高周波有機トランジスタの創出に向けた接触抵抗のアルキル鎖長依存性の解明

刑部 永祥¹, 二階堂 圭²

1新領域創成科学研究科 物質系専攻 竹谷・渡邉・玉井研究室

2工学系研究科 物理工学専攻 長谷川研究室

要旨

近年、層状結晶性有機半導体の開発の進展により有機薄膜トランジスタの高性能 化が進み、高いキャリア移動度を示す有機半導体材料が多数開発されている。一方、 有機トランジスタの応答周波数の向上には半導体一電極間の接触抵抗の低減が不可 欠であるが、分子構造と有機トランジスタにおける接触抵抗との関連は明らかにさ れていない。そこで本研究では有機半導体に含まれるアルキル基の効果に着目し、 接触抵抗とアルキル鎖長の関連を系統的に評価した。

著者紹介

刑部永祥:専門は有機半導体電子デバイスに関する研究。本研究計画の考案を主導し、デバイス作製を担当した。

二階堂圭:専門は層状有機半導体の結晶構造制御と基礎物性に関する研究。本研究 では4端子測定による接触抵抗の評価を担当した。

1. 研究背景

有機半導体は軽量かつ柔軟な結晶の形成や、有機溶媒に可溶である性質から、従来のシリコンエレクトロニクスでは不可能なフレキシブルデバイス・ウェアラブルデバイスへの応用やプリンテッドエレクトロニクスの実現が期待される材料群である。近年、有機半導体材料の開発により有機トランジスタの高性能化が急速に進展し、特に分子材料としてはパイ電子骨格に対してアルキル基を置換することにより、有機溶媒に対する溶解度の増加に加え、アルキル基同士の分子間相互作用によって層状結晶構造が安定化し [1,2]、塗布プロセスによってウエハースケールの大面積な薄膜結晶の作製が可能となっている[3,4]。アルキル置換有機半導体を用いることで薄膜トランジスタにおける 2 次元的なキャリア輸送に適した半導体薄膜の塗布構築が可能になっている。その結果、2-alkyl-7-phenyl-[1]benzothieno[3,2b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C_n, 図 1) [5] や 3,11-didecyldinaphto[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithio-phene (C₁₀-DNBDT-NW) [6] の単結晶有機電界効果トランジスタ(FET)において、10 cm² V⁻¹ s⁻¹を超える高い正孔移動度が実現している。

また、これら有機 FET を用いた RFID タグ等への応用に向けた有機 FET の動作速

度の向上には半導体一電極間の接触抵抗の低減が不可欠であるが[7]、高い移動度を 示す有機半導体材料が得られつつある一方で接触抵抗と分子構造の関連は十分に明 らかにされていない。近年、Ph-BTBT-C_nなどの層状結晶性有機半導体ではパイ電子 骨格とアルキル基が独立な層構造を形成し(図1(b))、単結晶デバイスにおいてはアル キル鎖の層が絶縁層として作用することから、電極から半導体一絶縁膜界面のチャ ネル層へのキャリア注入効率が低下することが明らかにされた[8]。これらの効果は 有機 FET における半導体一電極間の接触抵抗に影響すると予想され、アルキル鎖長 が短いほどアルキル絶縁層のトンネル伝導効率が向上し、接触抵抗が低減されるこ とが予想される。

そこで本研究では高周波有機 FET の開発に向けた分子設計に関する知見を得るため、接触抵抗に対するアルキル鎖長の効果を検討した。ここで有機半導体のデバイス特性は結晶構造に敏感に変化するため [9]、異なるアルキル鎖長において同形の結晶構造を発現する Ph-BTBT-C_nに注目した。Ph-BTBT-C_n(n = 6, 8, 10) は結晶相において同形の2分子膜型層状へリンボーン構造を発現するため(図 1(b)) [1]、これら有機 半導体材料について、単結晶薄膜における有機 FET の接触抵抗の評価を行った。その結果、当初の予想に反して、アルキル鎖長が最も長い Ph-BTBT-C₁₀ において最も低い接触抵抗が得られることが分かった。

2. 研究目的

高周波有機トランジスタの構築においては電極一半導体界面の接触抵抗の抑制が 不可欠であるが、分子構造と接触抵抗の関連は明らかではない。本研究では塗布型 有機半導体の構成要素のうち、接触抵抗への寄与が予想されるアルキル基の層厚に 着目し、有機半導体 Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10)において接触抵抗のアルキル鎖長依存 性の解明を目指す。



Figure 1. (a) Chemical structure of Ph-BTBT-C_n. (b) Layered crystal structures of the series of Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10) projected on (100) plane. The crystal structures were reproduced from crystallographic information files obtained from Refs [1,10].

3. 結果·考察

3.1 薄膜結晶の作製と FET 特性

まず Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10)の各種材料について、1gL⁻¹の濃度でクロロベンゼンに溶解させ、室温・常圧下でのブレードコート法[6]によって単結晶薄膜を厚さ100 nm の SiO₂ 熱酸化膜付きのシリコンウエハー上に塗布構築した。その後、薄膜上にソース・ドレイン電極として Au 電極(膜厚 25 nm)を真空蒸着することでボトムゲートボトムコンタクト型有機 FET(図 2(a))を作製した。図 2(b-d)の偏光顕微鏡像に示すように、作製した有機 FET はいずれもチャネル内にドメイン境界を含まない単結晶ドメインで構成されており、また有機半導体層の膜厚は原子間力顕微鏡 (VN-8010; Keyence, Japan) (図 2(e-g)) で確認されるように、全ての材料について、2分子膜 2 層の膜厚に揃えたものを使用した。



Figure 2. (a) Schematic of the device geometry of organic FETs. (b-d) Polarized optical microscope images of the single crystalline films of Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10). (e) Atomic force microscope (AFM) topographic image of the periphery of the crystalline film of the Ph-BTBT-C₆. (f) AFM height profile along the cyan horizontal line in figure (e). (g) Schematic of the layered crystal structure of Ph-BTBT-C₆.

これらの単結晶有機 FET について、ソース・メジャーユニット (B2912A; Keysight Technology, USA) を用いてキャリア輸送特性を評価した。その結果、図 3(a-c)に示すように、いずれのサンプルについても典型的な p 型有機 FET の出力特性が得られた。また、図 3(d-f)に示す伝達特性から、今回作製した Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10)の単結晶薄膜の正孔移動度は、飽和領域においてそれぞれ 4.0 cm² V⁻¹ s⁻¹, 4.4 cm² V⁻¹ s⁻¹,

7.2 cm² V⁻¹ s⁻¹ と見積もられた。Ph-BTBT-C₁₀の正孔移動度は同様の単結晶デバイス において報告されている値(~ 10 cm² V⁻¹ s⁻¹) [5,9]より低い値を示したが、これはチャ ネルに対する結晶方位の違いに起因するデバイス間のばらつきによるものと考えら れる。また、同形の結晶構造にもかかわらず n = 6, 8 の場合に 4 cm² V⁻¹ s⁻¹ と、Ph-BTBT-C₁₀ より低い移動度が観測されたが、これは n = 10 の場合は n = 6, 8 の場合に 比べ、層内の格子定数が a 軸、b 軸ともに 0.05 Å 程度減少したことで隣接分子間の 分子軌道の重なりが増強され、トランスファー積分が増大していることによる[1]と 考えられる。

以上の結果から、アルキル鎖長に応じて移動度の違いが見られるが、いずれの材料についても良好な正孔輸送特性が得られることが明らかになった。



Figure 3. (a-c) Output characteristics and (d-f) transfer characteristics for FETs of Ph-BTBT- C_n (n = 6, 8, 10). The solid lines and the dashed lines represent the data curated from forward sweep and backward sweep measurements. The channel length (L) and channel width (W) are $L / W = 400 \mu m / 250 \mu m$.

3.2 4 端子測定による接触抵抗の評価

次に、Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10)の各種材料について、4端子測定による接触抵抗の 評価を行った。ここでは FET 特性の評価時に電圧端子(図 2(b))によってチャネル 内の電圧降下を同時に測定し、以下の式(1)で接触抵抗 R_cW を評価した。

$$R_{\rm c}W = \frac{LV_{\rm D} - D\Delta V}{I_{\rm D}} \tag{1}$$

ここで、*L*, *W*, *D*, *V*_D, Δ*V*, *I*_D はそれぞれチャネル長、チャネル幅、電圧端子間距離、 ドレイン電圧、電圧端子間の電圧測定値、ドレイン電流である。

式(1)によって接触抵抗のゲート電圧(V_G)依存性は図4のように得られた。ここ で、デバイス駆動に必要なしきい値電圧(V_{th})のデバイス間のばらつきの効果を除外 するため、 $V_G - V_{th}$ に対して接触抵抗を図示した。この結果から、Ph-BTBT-C_n(n = 6, 8,10)のいずれのサンプルについても、ゲート電圧の印加とともに接触抵抗は単調に 減少し $V_G - V_{th} \approx -10$ V で 5~10 kΩ cm 程度の接触抵抗を示した。また、図4から、 当初の予想に反して、アルキル鎖長の増加とともに単調に接触抵抗は減少し、アル キル鎖長が最も長い Ph-BTBT-C₁₀の場合に最も低い接触抵抗が得られることが分か った。

接触抵抗の起源がアルキル絶縁層におけるキャリアのトンネル伝導によるものと 仮定すると、アルキル鎖長の伸長に伴い、結晶相におけるアルキル絶縁層の層厚も 増加するため、キャリアの層間トンネル伝導効率が減少すると考えられる。そのた め、アルキル鎖長が短いほどキャリアの層間伝導効率が増加し、接触抵抗が減少す ると考えられる。一方、本研究で得られた実験結果はアルキル鎖長の伸長に伴い接 触抵抗が単調に減少していることから、アルキル鎖層の層間トンネル伝導は接触抵 抗に対する主な要因ではないことが示唆される。ここで、先行研究における量子化 学計算の結果 [1,2]から、アルキル鎖長の伸長に伴い、結晶相におけるアルキル基間 の分子間相互作用の増加によって分散力によるエネルギー利得が増加し、層状結晶 相が安定化することが明らかになっている。その結果、アルキル鎖長の伸長に伴い 電極蒸着時の熱ダメージ等による半導体一電極界面での有機半導体分子の配向乱れ 等が抑制され、接触抵抗が低減していることが考えられる。



Figure 4. Gate voltage ($V_{\rm G}$) dependence of the contact resistance for each FETs in the linear

regime. The horizontal axis represents the gate voltage relative to the threshold voltage (V_{th}). Only the data obtained from forward sweeps were plotted for clarity.

4. 結論及び展望

同形の結晶構造を示す有機半導体 Ph-BTBT-C_n (n = 6, 8, 10)の単結晶薄膜における 有機 FET の4端子測定から、アルキル鎖長が異なる各種材料について、接触抵抗を 系統的に評価することに成功した。その結果、当初の予想に反してアルキル鎖長の 伸長に伴い、接触抵抗が単調に減少することが明らかになった。電極蒸着時の有機 半導体薄膜のモルフォロジーへの影響等を詳細に検討する必要があるが、今後各種 物性のアルキル鎖長依存性をさらに系統的に評価することで、接触抵抗の低減に有 効な分子設計の理解が深まることが期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたって、指導教員である新領域創成科学研究科 竹谷純一先生、 工学系研究科 長谷川達生先生から多大なご支援・ご協力を賜りましたことを深く感 謝申し上げます。また、副指導教員である新領域創成科学研究科 岡本博先生、生産 技術研究所 福谷克之先生には本研究の提案にご快諾頂きましたことを深く感謝申し 上げます。工学系研究科 井上悟先生には Ph-BTBT-C_nの試料をご提供頂きましたこと を感謝申し上げます。また、貴重な機会を与えてくださった MERIT プログラムに深 く御礼申し上げます。

文献

- [1] S. Inoue et al., Chem. Mater. 27, 3809 (2015).
- [2] H. Minemawari et al., Chem. Mater. 29, 1245 (2017).
- [3] S. Kumagai et al., Sci. Rep. 9, 15897 (2019).
- [4] S. Arai et al., Adv. Mater. 30, 1707256 (2018).
- [5] H. Iino et al., Nat. Commun. 6, 6828 (2015).
- [6] C. Mitsui et al., Adv. Mater. 26, 4546 (2014).
- [7] T. Sawada et al., Nat. Commun. 11, 4839 (2020).
- [8] T. Hamai et al., Phys. Rev. Appl. 8, 054011 (2017).
- [9] O. D. Jurchescu et al., Phys. Rev. B 80, 085201 (2009).
- [10] H. Minemawari et al., Appl. Phys. Express 7, 091601 (2014).