

低分子有機強誘電体／有機半導体の積層化による強誘電体ゲート FET の作製

上村 洋平¹, 牧田 龍幸²

¹工学系研究科 物理工学専攻 長谷川・荒井研究室

²新領域創成科学研究科 物質系専攻 竹谷・岡本研究室

要旨

軽量・柔軟な有機エレクトロニクス的发展に向けて、有機分子性材料の開発が盛んに行われており、メモリやセンサに応用される強誘電体も数多く開発されている。特に水素結合型有機強誘電体は抗電場が小さいことから、不揮発メモリとして利用される強誘電体ゲート FET (FeFET) を低電圧駆動で実現できると期待される。しかし、半導体や金属との積層化において溶媒との接触や熱でダメージを受けやすいため、これまで FeFET の作製には至っていない。本研究では近年開発された薄膜の転写手法を用いて、水素結合型有機強誘電体薄膜の上に有機半導体薄膜および金属電極を転写した。下地にダメージを与えず積層構造を作製することに成功し、水素結合型有機強誘電体を用いた FeFET 動作を初めて観測した。

著者紹介

上村洋平：専門は有機強誘電体における基礎物性の研究。本研究では有機強誘電体薄膜の作製、ポリマー半導体薄膜の作製、電気特性評価の一部を担当した。

牧田龍幸：専門は有機半導体単結晶の電子デバイス応用に関する研究。本研究では有機半導体薄膜および金属電極の転写手法による積層構造作製、電気特性評価の一部を担当した。

1. 研究背景

有機分子を用いた電子デバイスは軽量・柔軟で印刷による簡易なデバイス製造が可能であるため、次世代のエレクトロニクス産業として注目されている。有機分子は多様な分子設計が可能であり、これまでに有機半導体や有機強誘電体が数多く開発されてきた。一方、電子デバイスは複数の材料を積層化して作られるが、分子間の結合が弱い有機材料は積層化において下地材料が溶媒や熱でダメージを受けやすい。そのため、有機材料の物性を最大限に活用して有機エレクトロニクスを发展させるには材料開発に加えてデバイス作製プロセスの開発が不可欠である。

エレクトロニクスで重要なデバイスの一つが不揮発メモリとして動作する強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET) である。強誘電体は反転可能な自発分極をもつ絶縁材料であり、FeFET のほかセンサなどにも利用される。図 1.1 に示すように FeFET はゲート電極、強誘電体、半導体、ソースおよびドレイン電極を積層させたデバイ

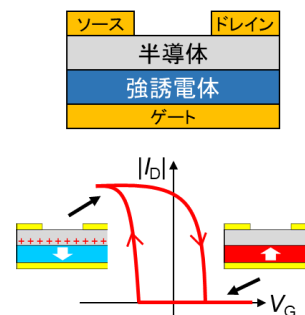


図 1.1 強誘電体ゲートトランジスタ(FeFET)の構造と I_D - V_G 特性の模式図。

すであり、強誘電体層の分極方向によって半導体 / 強誘電体界面のキャリア密度を制御する。半導体層に p 型を用いる場合、強誘電体層の分極が下向きの場合にはキャリアの誘起によりソースドレイン間に電流 (I_D) が流れ (オン状態)、分極が上向きの場合には I_D が流れない (オフ状態)。ソースゲート間の電圧 (V_G) で強誘電体の分極方向を制御することでオン状態とオフ状態の切り替えが可能である。また、自発分極は V_G がゼロでも保持されるため省電力で状態の保存が可能である。

FeFET 動作のオン/オフ比や駆動電圧は強誘電体の自発分極と抗電場に依存するため、実用的なデバイスの実現には優れた分極反転特性を示す強誘電体材料の開発が不可欠である。これまで有機分子で構成される有機強誘電体の開発が盛んに行われており、数多くの材料が報告されている [1]。特に水素結合型有機強誘電体の一種である 2-methylbenzimidazole (MBI) は小さな抗電場 (11 kV/cm @ 0.2 Hz) と大きな自発分極 (5.2 kV/cm) をもつため、低電圧駆動のデバイス開発に適した材料であると期待される [2, 3]。しかし、MBI の薄膜は溶媒でダメージを受けやすいため、印刷手法による他材料との積層化が困難であり FeFET の実現には至っていない。

一方、有機半導体薄膜や金属電極を他材料の上に転写する新しい手法を東京大学の牧田らが報告している [4, 5]。有機半導体薄膜転写手法の模式図を図 1.2(a) に示す。表面が超親水性を示す基板の上に有機半導体単結晶膜を塗布し、転写先基板に接するように設置する。二つの基板の接点付近に水を滴下すると、高撥水性表面を有する半導体単結晶膜表面と基板との表面エネルギー差により界面に水が浸入し、半導体膜が転写される。この手法により、これまで有機半導体膜の塗布が困難だった下地層の上に単結晶膜を積層することができる。電極の転写手法の模式図を図 1.2(b) に示す。剥離層付きの基板の上に電極を形成し、パターニングを行った後、厚さ 100 nm 程度の高分子薄膜を製膜する。さらに、ハンドリングを容易にするための層として 20-30 μm 程度の水溶性高分子厚膜を塗布する。これらを基板から剥離することで、電極が埋め込まれたフィルムを得る。転写先の基板を加温しながら電極フィルムを押し付け、水を滴下することで水溶性高分子層を溶解させ、高分子薄膜の静電気力によって電極を貼り付ける。これにより、転写先に対して電極形成やパターニング時のダメージを与えずに電子デバイスを作製することができる。これら二種類の転写手法を用いることで、これまで積層化が困難だった材料を薄膜デバイスに組み込むことが可能になり、デバイス開発における材料やデバイス構造の選択の幅が大きく広がった。

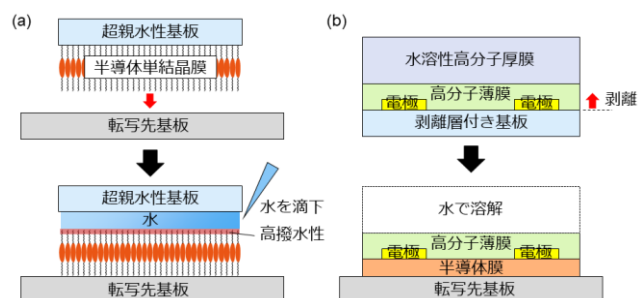


図 1.2 転写手法模式図。(a) 有機半導体単結晶膜の転写手法。(b) 電極の転写手法。

2. 目的

本研究では、MBI を強誘電体層に用いた FeFET の実現を目標とする。そのために、溶液プロセスでダメージを受けやすい MBI 薄膜上に有機半導体や金属電極を転写する手法を確立する。また、作製した素子における分極反転特性および FeFET 特性を測定する。

3. 実験手法

3.1. ボトムゲート構造の作製

ドーパされた Si 基板と撥水処理したガラス板の間に MBI (図 3.1 (a)) の N,N-ジメチルホルムアミド溶液(0.75 wt%)を挟み、溶媒を自然乾燥させることで MBI 単結晶薄膜を作製した。さらに下記の通り別基板に製膜した有機半導体単結晶薄膜を転写して MBI 上に積層した。

表面を UV/O₃ 処理により親水化したガラス基板上に、DNBDT 誘導体[6]の一つである低分子有機半導体 C9-DNBDT-NW (図 3.1 (b)) の単結晶薄膜を連続エッジキャスト法[7]により製膜した。連続エッジキャスト法は、図 3.1 (c)に示すように、ブレードに対して半導体溶液を連続的に供給しつつ基板を移動させることで、半導体単結晶薄膜を大面積に塗布可能な手法である。半導体膜転写手法[4]を利用することで、得られた単結晶薄膜を MBI 単結晶上に積層した。

MBI の膜厚：550nm、C9-DNBDT-NW の膜厚：12nm。

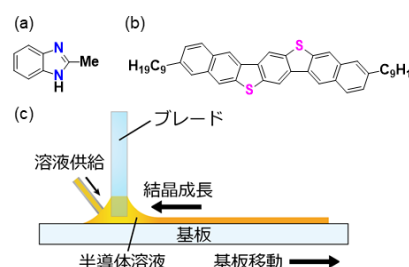


図 3.1 転写手法模式図。(a) MBI, (b) C9-DNBDT-NW の化学構造式。(c) 連続エッジキャスト法の模式図。

3.2. トップゲート構造の作製

まず蒸着でソースおよびドレイン電極をガラス基板の上に作製し、その上にスピコート法でポリマー有機半導体 P3HT を製膜した [8]。P3HT のクロロベンゼン溶液 (0.4 wt%) を用い、2,000 RPM でスピコートを行った。ソース、ドレイン電極のまわりに沿ってマイクロマニピュレーターで P3HT 薄膜をトリミングし、P3HT 上に MBI のエタノール溶液 (15 wt%)をスピコートで塗布し (1,000 RPM)、MBI の多結晶薄膜を得た。MBI 溶液は P3HT 表面に濡れ広がりにくい、P3HT をトリミングして溝を作り溶液を保持することで MBI のスピコート製膜を可能にした。ゲート電極は下記の通り別基板に作製したものを転写して MBI 上に積層した。

電極パターンニング基板としてガラス基板を用い、表面に剥離層として Decyltrimethoxysilane (DTS) の自己組織化単分子膜を気相法によって形成した (図 3.2 上)。その上に、

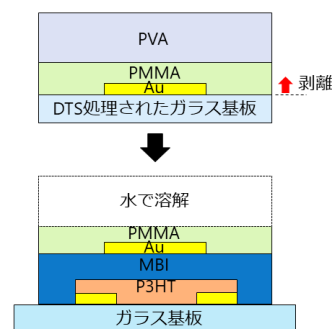


図 3.2 トップゲート構造の作製時の電極転写模式図。

Auを真空蒸着し、ポジ型フォトリソAZ 5214E (MicroChemicals) を用いてフォトリソグラフィによってパターンニングを行った。厚さ 100 nm 程度の Poly(methyl methacrylate) (PMMA) 薄膜を 5 wt%酢酸ブチル溶液を用いて 2000 RPM でスピコート法によって製膜し、80 °C で 30 分間乾燥させた。さらに、Poly(vinyl alcohol) (PVA) の 5 wt%水溶液を塗布することで、厚さ 20-30 μm 程度のハンドリング層を形成した。50 °C で 2 時間乾燥後、DTS 処理されたガラス基板から剥離することで、ゲート電極が埋め込まれたフィルムを得た。作製したフィルムを MBI の多結晶薄膜上に設置し、60 °C に加温しながら貼り付け、PVA 層を水に溶解させた (図 3.2 下)。30 °C で 2 時間水中に浸漬することで PVA を完全に除去し、MBI 上にゲート電極を積層した構造を得た。ソースおよびドレイン電極の厚さ : 32 nm (Cr: 2 nm, Au: 30 nm)、P3HT の膜厚 : 14 nm、MBI の膜厚 : 1,500 nm、ゲート電極の厚さ : 40 nm。

4. 結果と考察

4.1. ボトムゲート構造

まず MBI/C9-DNBDT-NW の積層化によるボトムゲート構造を作製した (図 4.1 (a))。MBI 薄膜の単結晶性をクロスニコル観察で確かめている (図 4.1 (b, c))。また、C9-DNBDT-NW の転写後も顕微鏡観察およびクロスニコル観察 (図 4.1 (d, e)) で MBI に変化がないことから、C9-DNBDT-NW の転写プロセスで MBI がダメージを受けないことが確認された。下地に溶媒が接触しない新しい転写プロセスによって MBI / 有機半導体単結晶の積層化に初めて成功した。

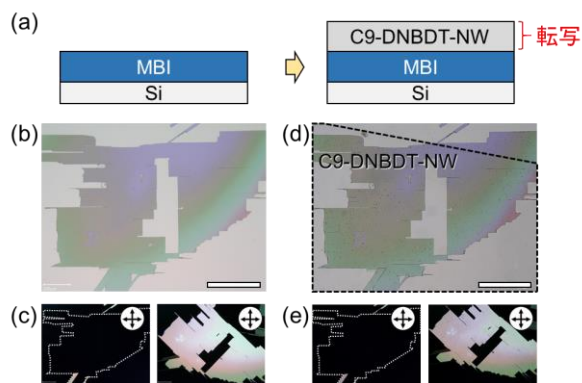


図 4.1 ボトムゲート素子の作製プロセス。(a) ボトムゲート素子作製プロセスの模式図。(b, c) Si 基板上に製膜した MBI 単結晶薄膜の(b)顕微鏡像と(c)クロスニコル観察。(d, e) C9-DNBDT-NW 転写後の(d)顕微鏡像と(e)クロスニコル観察。C9-DNBDT-NW は黒破線枠内。スケールバー: 400 μm 。

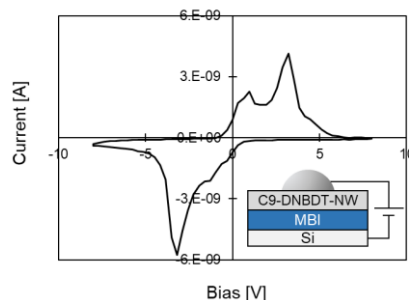


図 4.2 MBI / C9-DNBDT-NW 積層構造の分極反転特性。

作製した積層構造の電気特性を調べるために C9-DNBDT-NW 上に液体金属である共晶 Ga-In (EGaIn)の液滴を接触させ、Si-EGaIn 間に電圧を印加し電流を測定した (図 4.2)。±3

V 付近で MBI の分極反転に伴う変位電流が観測され、半導体を転写後も低電圧で分極反転が可能であることが示された。

EGaIn 液滴を 2 つ接触させてソース、ゲート電極を作製し FeFET 特性の測定を試みたが、ドレイン電流を観測することはできなかった。EGaIn の仕事関数 (4.2 eV) と C9-DNBDT-NW の HOMO 準位 (5.2 eV) [6] の差が大きいためキャリアが注入されにくいと考えられる。また、MBI 単結晶の表面を AFM (原子間力顕微鏡) で観察すると数 nm 程度の凹凸が観測されることから (図 4.3)、凹凸によって MBI / C9-DNBDT-NW 界面のキャリア伝導が阻害されることも考えられる。

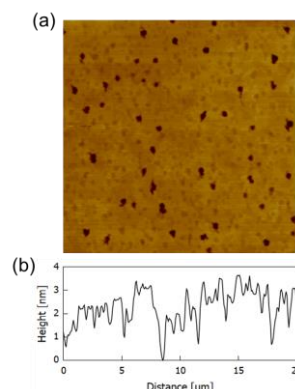


図 4.3 単結晶 MBI 薄膜の表面状態。(a) MBI 単結晶薄膜の AFM 像。(b) AFM 測定(a) の 1 次元プロファイル。

4. 2. トップゲート構造

ボトムゲート構造の検討から MBI 表面をチャンネルに用いることは難しいと考え、次にトップゲート構造を作製した (図 4.4 (a))。ポリマー半導体の表面をチャンネルに用いることで、MBI の表面を用いるボトムゲート型に比べて良好な電気伝導が期待される。P3HT / MBI 積層構造を簡便なスピコート法で作製することができた (図 4.4 (b, c))。ゲート電極の転写プロセスで MBI に損傷がないことが顕微鏡観察から確認され (図 4.4 (d))、転写手法を用いることで MBI と金属電極の積層化も可能になることが示された。

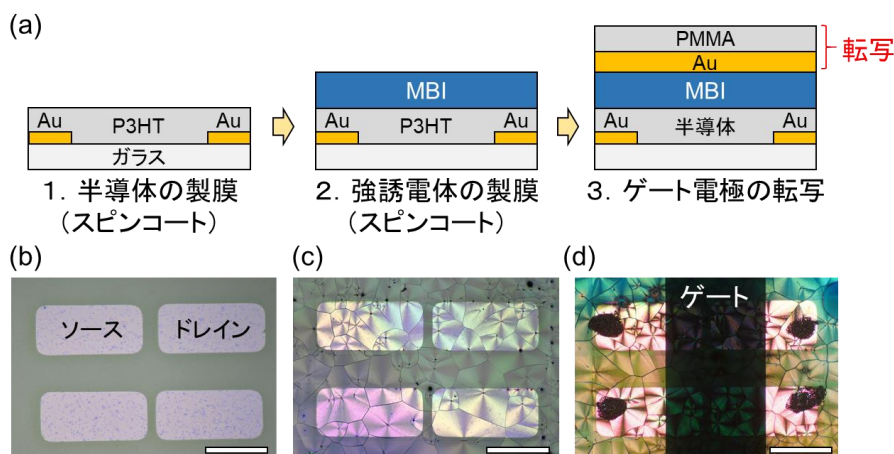


図 4.4 トップゲート素子の作製プロセス。(a) 素子作製プロセスの模式図。(b - d) 素子作製の各ステップにおける顕微鏡像。(b) ソース、ドレイン電極を蒸着したガラス基板上に P3HT を製膜した状態。(c) P3HT 薄膜上に MBI の多結晶薄膜を作製した状態。(d) MBI 上にゲート電極を転写した状態。スケールバー: 400 μm 。

作製したトップゲート型 FET の I_D - V_G 特性を測定した結果、MBI の分極反転によるヒステリシスが得られ、メモリ動作が観測された (図 4.5 (a))。また、 I_G - V_G 特性で変位電流によ

るピークが見られることから MBI の自発分極が反転していることが示されている (図 4.5 (b))。これにより、MBI を絶縁膜に用いた FeFET の実現に初めて成功したといえる。MBI は $1\ \mu\text{m}$ 以上の厚い膜を用いているにもかかわらず $\pm 15\ \text{V}$ の低電圧でメモリ動作が得られており、小さな抗電場をもつ MBI が低電圧駆動 FeFET の開発に有利な材料であることが示された。

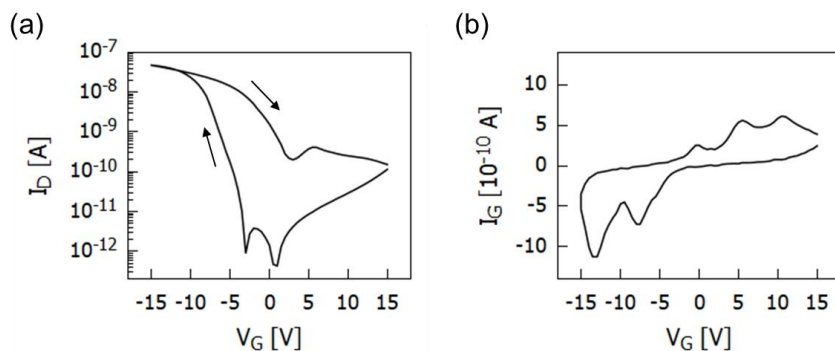


図 4.5 トップゲート素子の FeFET 特性。(a) I_D - V_G 特性と (b) I_G - V_G 特性。
 $V_D = -5\ \text{V}$, $L = 50\ \mu\text{m}$, $W = 340\ \mu\text{m}$ 。

5. 結論

新しい転写手法を用いることで、溶媒や熱で容易にダメージを受ける水素結合型有機強誘電体の上に有機半導体薄膜および金属電極を積層することに成功した。これにより、MBI 薄膜を絶縁層に用いた FeFET の作製に初めて成功し、低電圧駆動のメモリ動作を観測した。今後は分極状態の保持時間や分極反転に対する疲労耐性など実用化に不可欠な特性を評価していくことが必要である。また、より薄い MBI 層を作製することで、さらに低電圧で動作するデバイスを実現可能であると期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員である工学系研究科 長谷川達生教授、新領域創成科学研究科 竹谷純一教授から多大なご支援・ご協力を賜りましたことを深く感謝致します。副指導教官である、工学系研究科 川崎雅司教授、工学系研究科 幾原雄一教授には本研究の提案をご快諾頂いたことを感謝致します。工学系研究科 長谷川・荒井研究室の北原氏にはポリマー半導体の製膜について助言を頂き感謝致します。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. Horiuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**, 051009 (2020).
- [2] S. Horiuchi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 1308 (2012).
- [3] Y. Noda *et al.*, *Adv. Mater.*, **27**, 6475 (2015).

- [4] T. Makita *et al.*, *PNAS*, **117**, 80 (2020).
- [5] T. Makita *et al.*, *Sci. Rep.*, **10**, 4702 (2020).
- [6] C. Mitsui *et al.*, *Adv. Mater.*, **26**, 4546 (2014).
- [7] J. Soeda *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **6**, 076503 (2013).
- [8] Z. Bao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996).