有機トランジスタの基本構造と動作特性

正会員 山本 敏 裕†

有機トランジスタは、柔軟性、軽量性、耐衝撃性に優れており、携帯型の機能デバイスに使用するトランジスタとして有望である。有機半導体としては、低分子系材料とともに低コスト化に有用な高分子系材料の開発も進んでいる。また、有機トランジスタの応用として、プラスチックを基板として用いたフレキシブルディスプレイが注目されている。本稿では、有機半導体材料、有機トランジスタの構造、特性、課題について概説した後、フレキシブルディスプレイへの応用例について紹介する。

キーワード：有機トランジスタ、有機半導体、低コスト、移動度、製作プロセス、フレキシブルディスプレイ

1. ま え が き

有機トランジスタは、柔軟性、軽量性、耐衝撃性に優れており、また、大面積に低コストで作製可能であるため、携帯型の機能デバイスに使用するトランジスタとして有望である。有機トランジスタの研究は1980年代に始まった。1983年にポリアセチレンを用いてトランジスタ特性が確認され¹⁾、1986年にはポリチオフェンを用いたトランジスタが開発されている²⁾。開発当初の有機トランジスタは、キャリア移動度 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電流On/Off比 10^2 と、実用的な特性が得られていなかったが、最近では移動度 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えるものも報告されている³⁾。移動度だけで見ると、アモルファスシリコン (a-Si) とほぼ同等の特性が得られてきており、電子ペーパーやRF (Radio Frequency) タグなどへの応用を視野にいたれた研究・開発が活発になってきている。

トランジスタは一般に、電極、ゲート絶縁層、半導体層からなり、半導体材料に有機物を用いたトランジスタを有機トランジスタとよぶことが多い。特に半導体層を薄膜形成したトランジスタは有機TFT (Thin Film Transistor: TFT) とよばれている。

本稿では、有機トランジスタの概要について解説した後、その応用として研究が進められている有機TFT駆動のフレキシブルディスプレイについて紹介する。

2. 有機半導体材料

有機トランジスタを構成する核となるのが有機半導体材料である。有機半導体材料は、大別すると分子の大きさによって低分子系と高分子系に分類される。主な半導体材料を図1に示す。

† NHK 放送技術研究所 (材料・デバイス)

"Fundamental Structure and Characteristics of Organic Transistors" by Toshihiro Yamamoto (NHK Science & Technical Research Laboratories (Materials Science & Advanced Devices), Tokyo)

図1 代表的な有機半導体と分子構造

低分子系半導体として代表的な材料はベンタセンである。ベンタセンは、図に示すようにベンゼン環が五つ繋がった構造をしており、高い移動度を示すp型半導体材料である。これまでに、ゲート絶縁膜表面の処理や成膜方法の改善により、 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超すキャリア移動度が報告されている⁴⁾⁵⁾。その他、p型の材料では、ナフタセンやa, ω-ジヘキシルセチチオフェンで比較的高い移動度が報告されている⁶⁾⁷⁾。

n型の材料はp型に比べて安定性が課題となっているが、フッ素系原子を導入した銅フタロシアニンやナフタレンテ

トラカルボン酸ジイミド誘導体 (NTCDI), ペリレン誘導体で高い電子移動度が報告されている⁸⁾⁹⁾。また、フルオロメチルベンゼンを分子両端に有する新しいn型有機半導体材料が開発され、移動度 $1.8\text{cm}^2/\text{Vs}$ が報告されている¹⁰⁾。これらの低分子系材料は、真空蒸着法で比較的良好な特性の薄膜を形成することができる。しかし、この方法は真空系を必要とし、成膜装置の規模が大きくなるため、作製コストが上昇するという課題を有する。そこで溶媒に溶かして塗布形成を可能とする低分子系材料の開発も進められている¹¹⁾。

一方、高分子系の材料は溶液プロセスにより容易に膜形成が可能である。スクリーン印刷法やインクジェット法などのいわゆる印刷プロセスによって低コストで大面積に形成することができるため、最近特に注目されている。高分子系は塗布により形成を行うため高い結晶性が得られにくく、低分子系に比べてキャリア移動度が小さいという課題がある。しかし、ゲート絶縁膜上の表面処理条件や成膜条件を最適化することによって、多結晶性と配向性を高めることが試みられ、比較的高いキャリア移動度が得られるようになってきている。高分子材料で高い移動度を示すものとしては、ポリヘキシルチオフェン (P3HT) の $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ や液晶性ポリチオフェン系材料 (PB16TTT) の $0.44\text{cm}^2/\text{Vs}$ が報告されている¹²⁾¹³⁾。

3. 有機トランジスタの構造と特性

3.1 基本構造

有機トランジスタの基本構造を図2に示す。図2 (a) はトップコンタクト型で、半導体上にソース、ドレイン電極を配置している。図2 (b) はボトムコンタクト型で、半導体下にソース、ドレイン電極を配置している。いずれも、チャンネル (ソース・ドレイン電極間) 部は、金属-絶縁体-半導体の構造となっている。

図2 有機トランジスタの基本構造

トップコンタクト型を作製する際には、ソース、ドレイン電極を有機半導体層の成膜後に形成するため、有機半導体の特性劣化を招く電極のエッチングプロセスが使用できない。そこで、マスクを用いた真空蒸着法によるソース、ドレイン電極の形成が一般的である。この方法では電極間距離 (チャンネル長) の制御性がそれほど良好ではなく、微細化が難しい。一方、ボトムコンタクト型では、ゲート絶縁膜上に作製する電極をフォトリソプロセスにより精密に加工することが可能であり、微細化に適している。しかし一般にボトムコンタクト型の有機トランジスタでは、ソース電極およびドレイン電極エッジ部に生じる結晶粒界の影響でコンタクト抵抗が高くなり、トップコンタクト型に比べてキャリア移動度が小さくなるという傾向がある。

これらの有機トランジスタでは、ゲート電極に電圧が印加されていない状態では有機半導体は高い絶縁性を示しているが、ゲート電極に電圧を印加すると、絶縁層と有機半導体との界面付近にキャリアが蓄積し、電気伝導度が上昇する。そして、ソース・ドレイン間に電圧を印加することによって、ドレイン電流が流れる。蓄積する電荷の種類が電子か正孔かによって有機半導体は前述のn型かp型に区別される。

3.2 基本特性

有機半導体の電気特性は無機半導体と同様の理論で説明することができる。有機トランジスタへ図3のような電圧印加を行った場合を考える。ドレイン電流が小さい領域では、有機トランジスタのドレイン電圧 (V_{ds}) とドレイン電流 (I_{ds}) の関係は次式で表され、 I_{ds} は V_{ds} に対して単調に増加する (線形領域)。

$$I_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_i \left\{ (V_g - V_t) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right\} \quad (1)$$

ここで、 W はトランジスタのチャンネル幅、 L はチャンネル長、 C_i はゲート絶縁膜の単位面積当たりの静電容量、 μ はキャリア移動度、 V_t はしきい値電圧、 V_g はゲート電圧である。

V_{ds} が大きくなると、チャンネルのピンチオフにより I_{ds} は飽和して一定の値となる (飽和領域)。このときの I_{ds} は、

図3 有機トランジスタ動作時の電圧と電流

図4 有機トランジスタの特性例

図5 ゲート電圧とドレイン電流の平方根との関係

$$I_{ds} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad (2)$$

で表される．有機トランジスタの特性例を図4に示す．ドレイン電圧 V_{ds} の増加とともにドレイン電流 I_{ds} は増加して行き、ゲート電圧 V_g で定まる一定の電流で飽和している．

飽和領域でのキャリア移動度 μ は、図5に示すように、式(2)の両辺の平方根をとった

$$\sqrt{I_{ds}} = \sqrt{\frac{W}{2L}} \mu C_i (V_g - V_t) \quad (3)$$

の両辺を V_g で偏微分して移項することにより、

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_g} \right)^2 \quad (4)$$

として求めることができる．一般有機トランジスタの特性としては飽和領域のキャリア移動度の大小で議論されることが多い．しかし、有機トランジスタをアクティブ駆動型ディスプレイの画素選択用電子スイッチとして用いるよ

図6 表面処理による特性の変化

うな場合には、トランジスタを線形領域で使用するようになる．そのため、線形領域での移動度も重要なパラメータとなる．線形領域での移動度は、式(1)の両辺を V_g で偏微分して移項することにより、

$$\mu = \frac{L}{WC_i V_{ds}} \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \quad (5)$$

で求めることができる．

また、トランジスタの動作速度を表す遮断周波数 (f_c) は次式により求められる．

$$f_c = \frac{\mu V_{ds}}{2\pi L^2} \quad (6)$$

ただし飽和領域では、 $V_{ds} = V_g - V_t$

これらの式から有機トランジスタの特性向上には、

- (1) キャリヤ移動度を大きくする
- (2) チャネル長を小さく、チャネル幅を大きくする
- (3) ゲート絶縁膜の誘電率を大きくする

などが有効であることがわかる．

このほか、有機トランジスタに求められる性能として、ドレイン電流の On/Off 比が大きい、しきい値電圧が低い、しきい値電圧の変動が小さいことなどが挙げられる．

3.3 有機トランジスタの性能向上

ペンタセンなどの半導体材料は多結晶体であり、この結晶粒の成長は下地であるゲート絶縁膜の表面状態に依存する．図6に半導体形成前のゲート絶縁膜上の処理によるトランジスタ特性の違いを示す．ここでは、ゲート絶縁膜に Ta_2O_5 、有機半導体にペンタセンを用いた場合に、未処理の場合(図6(a))と、 O_2 プラズマおよびUV洗浄処理を行った場合(図6(b))、 O_2 プラズマ、UV洗浄およびHMDS(Hexamethyldisilazane)の表面処理を行った場合(図6(c))の特性を比較して¹⁴⁾． O_2 プラズマおよびUV洗浄処理を用いたドライプロセスを施すことにより On 電流が向上し、さらに、HMDS処理を行うことで電流 On/Off 比やしきい値が改善している． O_2 プラズマやUV洗浄処理ではゲート絶縁膜上に残存する有機物など付着物が除去され、HMDS処

理では絶縁膜表面の水酸基の除去と表面エネルギー低減の効果が考えられる。

有機トランジスタの特性上の大きな課題として、安定性と信頼性、いわゆる寿命がある。有機トランジスタを真空中と大気中で動作させたところ、真空中では繰り返し動作させても特性の劣化はほとんどないのに対して、大気中では大きな特性の劣化が観測されている。これは、大気中の水分や酸素が有機半導体層に浸入することで特性劣化が生じていると考えられている。これを防ぐ方法としては、水分や酸素に対して影響の少ない特性を持つ有機半導体材料の開発がもちろん必要であるが、半導体層へのガスの浸入を防ぐバリア層や封止技術の開発も併せて検討していく必要がある。

3.4 縦型構造トランジスタ

前節で説明した一般的な有機トランジスタは、横方向に電流を流すのに対して、縦方向に電流を流す縦型構造のトランジスタも開発されているので紹介する。縦型構造を有する有機トランジスタは、横型の有機トランジスタと比べてチャネル長が縦方向（膜厚方向）に形成されるため、チャネル長を成膜時の厚みで制御することができ、短いチャネル長を形成しやすい。そのため、動作速度を向上させることができる。縦型構造トランジスタの構造例を図7、図8に示す^{15) 16)}。

図7(a)は静電誘導型トランジスタ(Static Induction Transistor: SIT)とよばれている埋め込み型ゲート構造を持つ縦型構造トランジスタである。この素子の動作機構はソースからドレインに流れるキャリアの量をゲート領域での印加電圧に依存したポテンシャルの変化により制御するものである。このトランジスタでは、ドレイン電極に電圧を印加するにつれてドレイン-ソース間に流れるキャリア量が指数関数的に増加し、不飽和特性を示す。課題としては、電流On/Off比が低いことが挙げられている。

図8(a)はメタルベーストランジスタ(Metal-Base Organic Transistor: MBOT)とよばれている縦型構造トランジスタである。透明電極をコレクタ電極とし、その上に有機半導体/金属/有機半導体を真空蒸着によって積層することにより作製でき、薄いベース電極を電子が透過するため、グリッドやストライプパターンなどの微細な電極パターンを形成する必要がない。特性としては、縦型トランジスタとしては珍しくコレクタ電圧の増加に対してコレクタ電流が飽和の傾向を示す。この現象は、ベース電極内の電子透過メカニズムから説明されている。

4. フレキシブルディスプレイへの応用例

有機トランジスタの応用の一つとして、有機TFTをフィルム基板上に形成したフレキシブルディスプレイが検討されている。ここでは、当所で研究を進めているフレキシブルディスプレイの概要について紹介する。

図7 静電誘導型トランジスタの基本構造

図8 メタルベース有機トランジスタの基本構造

4.1 低電圧動作有機TFT

トランジスタのゲート絶縁膜として使用されている典型的な材料としてSiO₂があるが、これを有機トランジスタに用いると一般に動作電圧が高くなる。特にモバイルディスプレイの回路に応用する場合、高移動度や大きな電流On/Off比に加えて、動作電圧やしきい値電圧の低減も大きな課題となる。そこで筆者らのグループでは図9に示すような比誘電率の大きな五酸化タンタル(Ta₂O₅)をゲート絶縁膜に用いることで駆動電圧の低減を試みた¹⁷⁾。Ta₂O₅の比誘電率は24であり、SiO₂の約6倍の値を持つ。これにより、(1)、(2)式におけるCiを大きくすることができ、低い電圧で大きなドレイン電流を得ることが可能となる。

このTa₂O₅は、図10に示すように、ゲート電極となるタンタル(Ta)を電解液(ホウ酸アンモニウム水溶液)中に浸し、陽極として電流を流すことにより表面を酸化する陽極酸化法により形成している。この陽極酸化法は室温でプラスチック基板上に容易に絶縁膜を形成することができる。

このゲート絶縁膜の上にソース、ドレイン電極となるCr/Au電極を形成し、その後有機半導体ペンタセンを真空蒸着法により形成するボトムコンタクト構造の有機トランジスタを試作した。このトランジスタの動作特性を、ゲート絶縁膜にSiO₂を用いたトランジスタの特性と比較して図11に示す。ゲート絶縁膜にTa₂O₅を用いたトランジスタは、SiO₂を用いたものに比べて大幅に動作電圧が低減しているのがわかる。

図9 試作した有機TFTの基本構造

図10 陽極酸化の概略図

図11 絶縁層による特性の違い

4.2 有機TFT駆動フレキシブルパネル

有機TFTを用いたディスプレイパネルとしては、電子ペーパー、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイが試作されている^{11) 18) 19)}。筆者らの研究グループにおいても基板にプラスチックを用いたフレキシブルディスプレイの実現を目指して、有機TFTを用いたフィルム液晶ディスプレイおよび有機ELディスプレイの研究を行っている^{14) 20)}。以下、このディスプレイパネルの概要を紹介する。

有機ELパネルでは、ベースとなるプラスチック基板にはポリエチレンナフタレート（PEN）基板を使用し、一つの画素には選択用と駆動用の二つのボトムコンタクト型トラ

図12 フィルム上に試作した有機TFT駆動有機ELパネル

図13 フィールド色順次法の概要

図14 フィルム上に試作した有機TFT駆動フィルム液晶パネル

ンジスタを形成している。これらのトランジスタには、前節で述べた Ta_2O_5 をゲート絶縁膜として用いている。この有機TFT上に有機EL素子を形成した 64×64 画素の有機TFT駆動有機ELパネルを試作した。有機EL素子には高効率のりん光材料であるイリジウム錯体 $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$ を用いている。このパネルの発光の様子を図12に示す。15V以下の低電圧動作を確認することができ、フレーム周波数60Hzの動画像を表示することができている。

フィルム液晶パネルでは、ベースとなるプラスチック基板にはポリエーテルサルフォン（PES）基板を使用している。液晶パネルでは有機ELとは異なり、画素に発光のための電

流を流す必要がないため、一つの画素には選択用のトランジスタを一つ形成している。このトランジスタにもゲート絶縁膜に Ta_2O_5 を用いている。この有機TFT上に高速応答性を有する強誘電性液晶を形成した 64×64 画素の有機TFT駆動フィルム液晶パネルを試作した。液晶部分ではプラスチックフィルム基板がポリマー（合成樹脂）の壁と繊維で接着されており、素子を曲げた状態でも基板間隔が一定に保持され、表示画像が乱れない構造となっている。

このパネルでは、3原色の間欠バックライト光に同期して液晶パネルを高速駆動するフィールド色順次方式を用いて画像表示を行っている。フィールド色順次方式の概要を図13に示す。1フィールド間に3回の書込と3回（3色）の表示を行うため、通常の駆動速度に対して約6倍の高速動作を行うこととなる。このパネルの表示の様子を図14に示す。15V以下での低電圧動作を確認することができ、フィールド色順次方式を用いた高速駆動により、パネル上にカラー動画像を表示することができた。

5. む す び

本稿では、有機トランジスタの概要と、有機トランジスタの応用として検討されているフレキシブルディスプレイを紹介した。

柔軟性、軽量性、耐衝撃性に優れた有機トランジスタの移動度が、最近a-Siと同程度まで向上してきたことにより、その研究・開発が活発となってきた。しかし、実用化のためには寿命の改善や電気的特性のさらなる向上など多くの課題が残されている。

これらの課題を解決していくためには、有機トランジスタの動作メカニズムの解析や製作プロセスの改善を行い、特性の向上を図っていくことが必要である。また、有機トランジスタの特徴を最大限に生かすためには、半導体材料だけではなく、電極、絶縁層および基板となるプラスチックを含めた材料開発を進めることが必要である。有機トランジスタを用いた新機能デバイスが近い将来登場することを期待したい。

(2007年10月9日受付)

〔文 献〕

- 1) F. Ebisawa, T. Kurokawa and S. Nara: "Electrical Properties of Polyacetylene/Polysiloxane Interface", Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 6, pp.3255-3259 (1983)
- 2) A. Tsumura, H. Hozeuka and K. Ando: "Macromolecular Electronics Device: Field-effect Transistor with a Polythiophene Thin Film", Appl. Phys. Lett., **45**, 18, pp.1210-1212 (1986)
- 3) C.D. Dimitrakopoulos and D.J. Maccaro: "Organic Thin-Film Transistors: a Review of Recent Advances", IBM J. Res. & Dev., **45**, 1, pp.11-27 (2001)
- 4) S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee and H. Park: "Effects of Hydroxyl Groups in Polymeric Dielectrics on Organic Transistor Performance", Appl. Phys. Lett., **88**, 162109 (2006)
- 5) C.D. Sheraw, L. Zhou, J.R. Huang, D.J. Gundlach and T.N. Jackson:

"Organic Thin-Film Transistor-Driven Polymer-Dispersed Liquid Crystal Displays on Flexible Polymeric Substrates", Appl. Phys. Lett., **80**, 6, pp.1088-1090 (2002)

- 6) D.J. Gundlach, J.A. Nichols, L. Zhou and N. Jackson: "Thin-Film Transistors Based on Well-Ordered Thermally Evaporated Naphthalene Films", Appl. Phys. Lett., **80**, 16, pp.2925-2927 (2002)
- 7) C.D. Dimitrakopoulos, B.K. Furman, T. Graham, S. Hegdw and S. Purushothaman: "Field-Effect Transistors Comprising Molecular Beam Deposited α - ω -Di-hexyl-hexathienylene and Polymeric Insulators", Synth. Met. **120**, pp.47-52 (1998)
- 8) H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin and A. Dodabalapur: "A Soluble and Air-Stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility", Nature, **404**, 30, pp.478-481 (2000)
- 9) P.R.L. Malenfant, C.D. Dimitrakopoulos, J.D. Gelorme, L.L. Kosbar and T.O. Graham: "N-type Organic Thin-film Transistor with High Field-effect Mobility Based on a N,N'-dialkyl-3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic Diimide Derivative", Appl. Phys. Lett., **80**, 14, pp.2517-2519 (2002)
- 10) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito and Y. Yamashita: "n-Type Organic Field-effect Transistors with Very High Electron Mobility based on Thiazole Oligomers with Trifluoromethylphenyl Groups", J. Am. Chem. Soc. **127**, 43, pp.14996-14997 (2005)
- 11) M. Kawasaki, S. Imazeki, S. Hirota, T. Arai, T. Shiba, M. Ando, Y. Natsume, T. Minakata, S. Uemura and T. Kamata: "High Mobility Solution-Processed Organic Thin-Film Transistor Array for Active-Matrix Color Liquid Crystal Displays", SID07 Dig., **36**, 4L, pp.1761-1764 (2007)
- 12) 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: "Two-dimensional Charge Transport in Self-organized, High-mobility Conjugated Polymers", Nature, **401**, 14, pp.685-688 (1999)
- 13) T. Umeda and S. Tokito: "High-mobility and Air-stable Organic Thin-film Transistors with Highly Ordered Semiconducting Polymer Films", J. Appl. Phys., **101**, 054517 (2007)
- 14) 藤崎, 新井, 大竹, 丸山, 井上, 藤掛, 時任, 栗田: "ボトムコンタクト型有機TFTの特性改善とそれを用いたフレキシブル液晶パネルの試作", 映像学誌, **60**, 9, pp.1428-1434 (2006)
- 15) 田中, 家地, 飯塚, 中村, 工藤: "ペンタセンを用いた有機LED駆動用トランジスタの作製", 信学論, **J85-C**, 12, pp.1083-1089 (2002)
- 16) K. Nakayama, S. Fujimoto and M. Yokoyama: "High-current and Low-voltage Operation of Metal-base Organic Transistors with LiF/Al emitter", Appl. Phys. Lett. **88**, 153512 (2006)
- 17) Y. Fujisaki, Y. Inoue, T. Kurita, S. Tokito, H. Fujikake and H. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 372 (2003)
- 18) I. Yagi, N. Hirai, M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto and T. Urabe: "A Full-Color, Top-Emission AM-OLED Display Driven by OTFTs", SID07 Dig., **63**, 2, pp.1753-1756 (2007)
- 19) H. Maeda, M. Matsuoka, M. Nagae, H. Honda and H. Kobayashi: "Active-Matrix Backplane with Printed Organic TFTs for QR-LPD", SID07 Dig., **63**, 1, pp.1749-1752 (2007)
- 20) S. Tokito: "Flexible Organic Light-Emitting Diode Displays", 2006 IEEE LEOS Annual Meeting Conf. Proc., TuEE2, pp.426-427 (2006)

やまもと としひろ
山本 敏裕 1984年、大阪大学大学院修士課程修了。同年、NHK入局。1987年より、同放送技術研究所、プラズマディスプレイパネル、冷陰極ディスプレイ、有機トランジスタの研究に従事。正会員。