ポリシルセスキオキサンゲート絶縁膜の表面平坦化によるペンタセン薄膜トランジスタのキャリア移動度の向上†

道浦 大祐* 中原 佳夫* 宇野 和行** 田中 一郎**

Improving the Carrier Mobility of Pentacene Thin Film Transistors by Surface Flattened Polysilsesquioxane Gate Dielectric Layers

by

Daisuke MICHIOURA*, Yoshio NAKAHARA*, Kazuyuki UNO** and Ichiro TANAKA**

The surface flatness of photo-curable polysilsesquioxane (PSQ) films for gate dielectric layers of pentacene thin film transistors (TFTs) was considerably improved by ultra-violet light (UV)/O₃ treatment; the root-mean-squared (RMS) roughness was improved from 0.35 to 0.23 nm after 40-minute treatment. However, the PSQ surfaces became hydrophilic because hydroxyl groups, which degraded transistor performances, replaced the organic functional groups such as methyl groups by the UV/O₃ treatment. Therefore, 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS) treatment was successively performed after the UV/O₃ treatment to replace the hydroxyl groups with hydrophobic silyl groups. It was found that four-hour HMDS treatment under dry nitrogen was enough to reduce off current of pentacene TFTs. As a result, the carrier mobility of the pentacene TFT fabricated with UV/O₃ and HMDS-treated PSQ layers became 0.59 cm²V⁻¹s⁻¹, which was more than seven times higher than that of the pentacene TFTs with untreated PSQ layers.

Key words:

Polysilsesquioxane, Gate dielectric layers, Surface flatness, Pentacene, Thin film transistors, UV/O₃, 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane

1 緒 言

有機エレクトロニクスは、有機材料の機械的柔軟性、軽量性や溶媒に可溶という性質から、低コストで大面積かつフレキシブルなデバイスが実現できるため注目されている。そのため、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機太陽電池などのいろいろな有機デバイスについての研究が近年盛んに行われている。有機薄膜トランジスタ(OTFT)もその一つである。OTFTは有機材料が持つ特徴を活かして、電子ペーパーやRFIDタグ、バイオセンサーへの応用が期待されている。¹⁾⁻³⁾

低コストでフレキシブルなOTFTの実現には、その基板に汎用プラスチックを用いる必要がある。しかし、汎

用プラスチックは熱に弱い。例えば、ポリエチレンテレフタートのガラス転移温度は約80℃である。⁴⁾そのため、OTFTを構成する材料は基板のガラス転移温度よりも低い温度で成膜できるものが必要である。

OTFTのポリマーゲート絶縁膜材料として、これまでにポリイミドやポリビニルフェノールが報告されている。しかし、これらの重合温度は約200℃であり、汎用プラスチック基板上への成膜は難しい。^{5),6)}そのため、より低温で重合できる新規のゲート絶縁膜材料が必要とされている。その候補として、われわれはポリシルセスキオキサン(PSQ)を検討している。⁷⁾ Fig. 1(a)にPSQの構造を示す。PSQはシロキサン結合から成る主鎖に側鎖の有機官能基が結合している構造を有する。このため、有機官能基の種類を用途に合わせて選択することで、新たな特徴を付け加えることができる。例えば、Fig. 1(b)のよう

Fig. 1 The molecular structures of (a) PSQ and (b) the PSQ used in this study, which is modified with 3-methacryloxypropyl groups.

Fig. 2 The model for UV/O₃ and HMDS treatment of the PSQ surfaces.

† 原稿受理 平成29年 2月10日 Received Feb. 10, 2017 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 和歌山大学 システム工学部 〒640-8510 和歌山市栄谷

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Sakaedani, Wakayama 640-8510.

** 正会員 和歌山大学 システム工学部 〒640-8510 和歌山市栄谷

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Sakaedani, Wakayama 640-8510.

に光重合性の 3-メタクリロキシプロピル基を側鎖に付与すれば、紫外線(UV)照射によって重合する PSQ を合成することができる。この PSQ は 120 °C 程度の加熱によるゾルゲル重合も可能であるが⁷⁾、UV 重合させればそれよりも低い温度でゲート絶縁膜を作製できる。そこでわれわれは、3-メタクリロキシプロピル基を側鎖に有する PSQ を UV 重合させたゲート絶縁膜を用いて有機 TFT を作製し、その評価を行ってきた。^{8),9)}

OTFT のゲート絶縁膜について研究する上で、その表面の性質を知ることは非常に重要である。特に、ゲート絶縁膜表面の凹凸はチャネルを流れるキャリアの散乱要因になるほか、真空蒸着法などで有機半導体薄膜を形成する際にその分子のマイグレーションを阻害するため多結晶有機半導体膜を構成するグレインが小さくなる、すなわちグレイン境界密度が増大することが知られている。¹⁰⁾ そのため、ゲート絶縁膜表面の平坦化は、OTFT のキャリア移動度向上に大きく貢献する。また、ゲート絶縁膜上のヒドロキシ基はキャリアを散乱するほか、オフ電流を増加させる。¹¹⁾ そのため、シランカップリング剤によるヒドロキシ基の除去が一般的に行われている。¹²⁾ Fig. 1(b)に示した PSQ をスピコートし、UV 重合させたゲート絶縁膜の表面凹凸の自乗平均平方根(RMS)は 0.4 nm 程度であり、研究室レベルでよく使用される熱酸化 SiO₂ ゲート絶縁膜の表面凹凸の RMS が 0.15 nm 程度であるのに比べると平坦性が悪い。そこで、われわれは、PSQ 絶縁膜の表面に UV/O₃ 処理とヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を施すことで、ペンタセン TFT のキャリア移動度を改善できることをすでに報告した。¹³⁾

その報告では、PSQ 絶縁膜表面の凹凸の RMS は 0.31 nm に改善され、ペンタセン TFT のキャリア移動度は未処理の PSQ 絶縁膜を用いた場合の 0.082 cm²V⁻¹s⁻¹ から約 4 倍に向上し、0.31 cm²V⁻¹s⁻¹ になったが、PSQ 絶縁膜の表面処理条件は、まだ最適化されたものではなかった。

そこで今回は、それぞれの表面処理についてより詳細に検討し、ペンタセン TFT のキャリア移動度をさらに向上させることを目的とした。

2 実験方法

UV/O₃ 処理は PSQ 絶縁膜表面を平坦化し、HMDS 処理は Fig. 2 に示すように UV/O₃ 処理によってできた PSQ 絶縁膜表面のヒドロキシ基をシリル基に置換して除去する効果がある。前回の報告では、20 分間の UV/O₃ 処理と 16 時間の HMDS 処理を大気中で行った PSQ 絶縁膜を用いてペンタセン TFT を作製した。今回は、UV/O₃ 処理についてはその処理時間の最適化を行い、これまでより表面平坦性の高い PSQ 絶縁膜を得る検討を行った。また、HMDS 処理については、水分の影響を減らすために乾燥素雰囲気下で処理を行うように変更し、さらにその処理時間の短縮について検討した。

本研究ではボトムゲートトップコンタクト型のペンタセン TFT を作製した。その作製方法は以下のとおりである。まず、低分子架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレートと溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを体積比 1:4 の割合で混合し、そこに重合開始剤として 2 wt% の 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを加えた。そこに、PSQ ($M_w \sim 3000$) を加え、33 wt% の PSQ 溶液を調整した。この PSQ 溶液をアセトンで超音波洗浄した n⁺-Si(001)基板上に滴下し、30 秒間 7000 rpm でスピコートした。その後、高圧水銀ランプを用い素素雰囲気中でピーク波長 365 nm の UV 光を 60 分間照射して PSQ を重合させた。このとき、UV 光の強度は 120 mW/cm² であった。この方法で作製した PSQ 絶縁膜の厚さは ~1.0 μm であり、また、抵抗率は ~10¹⁴ Ωcm であった。

重合した PSQ 絶縁膜の UV/O₃ 処理は、大気中で波長 185 nm および 254 nm の UV 光を照射することにより行った。また、HMDS 処理は乾燥素素に置換したグローブボックス内で PSQ 絶縁膜を HMDS 蒸気雰囲気中に置くことにより行った。

ペンタセン薄膜は真空蒸着法によって PSQ 絶縁膜の上に形成した。蒸着時の真空度は ~10⁻⁵ Pa で、0.01 nm/s の蒸着レートで厚さ 30 nm 堆積した。さらに、メタルマスクを介して、このペンタセン薄膜上にソース・ドレイン電極として厚さ 50 nm の金薄膜を蒸着した。作製したペンタセン TFT のチャネル長は 12~58 μm であり、チャネル幅は 2 mm であった。今回の実験ではトランジスタ特性の違いを検討するために、未処理の PSQ 絶縁膜を使用したペンタセン TFT を 12 個、40 分間の UV/O₃ 処理に加えて 1 時間または 4 時間の HMDS 処理を行った PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT をそれぞれ 6 個ずつ作製した。

ペンタセン薄膜のグレイン構造は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。また、HMDS 処理によるヒドロキシ基のシリル基への置換を確認するために、PSQ 絶縁膜のフーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) を行い、シリル基に含まれる Si-C 結合による吸収ピーク強度を測定した。ペンタセン TFT のトランジスタ特性測定は半導体パラメータアナライザ 4145B を用いて行った。このとき、試料を ~1 Pa の真空下に置き、かつ遮光した状態で測定した。また、キャリア移動度 μ としきい値電圧 V_{th} は (1) 式から算出した。

$$I_{DS} = (W/2L)\mu C_i (V_G - V_{th})^2 \quad (1)$$

ここで L と W はそれぞれチャネル長とチャネル幅であり、 I_{DS} と V_G はそれぞれ飽和領域でのドレイン電流とゲート電圧を表す。また、 C_i はゲート絶縁膜の単位面積あたりの静電容量である。PSQ 絶縁膜の静電容量の測定は LCR メータ 4284A を用いて行った。

3 結果と考察

3・1 表面処理条件の検討

Fig. 3 (a) Surface roughness as a function of UV/O₃ treatment time. (b) IR absorption peak intensity of Si-C bonds as a function of HMDS treatment time.

Fig. 4 AFM images of the pentacene layers deposited on (a) the untreated PSQ layers, on the PSQ layers treated with UV/O₃ for 40 min and with HMDS for (b) 1 h, and (c) 4 h.

PSQ 絶縁膜の表面凹凸の RMS と UV/O₃ 処理の処理時間の関係を Fig. 3(a)に示す. UV/O₃ 処理時間が長くなるにつれて PSQ 絶縁膜表面が平坦になり, 40 分間の UV/O₃ 処理で RMS は 0.35 ± 0.02 nm から 0.23 ± 0.02 nm まで改善した. しかし, 処理時間が 40 分以上になるとそれ以上はあまり平坦化されなくなった. したがって, UV/O₃ 処理時間は 40 分間が適切と考えられる. また, PSQ 絶縁膜の UV/O₃ 処理をドライ酸素中で 40 分間行った場合の表面凹凸の RMS は約 0.30 nm であり, 大気中で処理した場合よりも平坦化の効果が小さかった. この結果から, 大気中の水分が平坦化に影響していると推測できる. われわれは, UV/O₃ 処理によって PSQ 絶縁膜表面が平坦化される理由は, 主に大気中に含まれている水分によって膜表面の PSQ の主鎖のシロキサン結合が加水分解されるためだと考えている.¹⁴⁾

次に, HMDS 処理の最適処理時間を調べるために, 乾燥窒素雰囲気下で HMDS 処理をした PSQ 絶縁膜の FT-IR スペクトルを測定した. なお, このとき UV/O₃ 処理を 40 分間行った PSQ 絶縁膜を用いた. Fig. 3(b)は, 波数 1270 cm⁻¹におけるシリル基の Si-C 結合由来の IR 吸収ピークの大きさと, HMDS 処理時間の関係を示す. HMDS 処理時間が長くなると, Si-C 結合由来の吸収ピークが増加することが分かる. この理由は, ヒドロキシ基が HMDS のシリル基に置換され, PSQ 絶縁膜表面に存在する Si-C 結合の数が増加したためだと考えられる. さらに, このピークの大きさは処理時間が 1 時間以上ではあまり変化しないことから, HMDS 処理は 1 時間程度で飽和していると考えられる.

Fig. 5 Transfer characteristics of the pentacene TFT using (a) untreated PSQ dielectrics, PSQ dielectrics treated with UV/O₃ for 40 min and with HMDS for (b) 1 h and (c) 4 h.

Table 1 The performance of the fabricated pentacene TFTs

Surface treatment of PSQ dielectric layers	Hole mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Threshold voltage (V)	On/off ratio
untreated	0.082 ± 0.026	-29.6 ± 5.4	$10^4 \sim 10^5$
40-min UV/O ₃ & 1-h HMDS treatments	0.59 ± 0.11	-42.8 ± 5.6	$10^4 \sim 10^5$
40-min UV/O ₃ & 4-h HMDS treatments	0.59 ± 0.14	-39.3 ± 3.2	10^5

3.2 ペンタセン薄膜のグレインサイズとペンタセン TFT のトランジスタ特性

Fig. 4(a)は未処理の PSQ 絶縁膜上に, Fig. 4(b)と 4(c)はそれぞれ 40 分の UV/O₃ 処理に加えて 1 時間または 4 時間の HMDS 処理をした PSQ 絶縁膜上に蒸着したペンタセン薄膜表面の AFM 像である. 未処理の PSQ 絶縁膜の上に蒸着した場合, グレインの大きさは数 100 nm 程度しかない. しかし, UV/O₃ 処理の後, HMDS 処理を 1 時間または 4 時間行った場合は大きさが 1 μm 前後の樹枝状のグレインが成長した. これは, UV/O₃ 処理によって PSQ 絶縁膜の表面凹凸の RMS が 0.35 nm から 0.23 nm に減少し, その平坦性が高くなったためであると考えられる.

Fig. 5(a) に未処理の PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT のトランスファ特性の例を示す. Fig. 5(b)と 5(c)は, 40 分間の UV/O₃ 処理に加えてそれぞれ 1 時間または 4 時間の HMDS 処理を行った PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT のトランスファ特性の例である. また, トランスファ特性から求めたキャリア移動度としきい値電圧の平均値, 並びにおおよそのオンオフ比を Table 1 に示す. HMDS 処理を 1 時間行った場合と 4 時間行った場合のキャリア移動度は同程度であり, その平均は共に 0.59 cm²V⁻¹s⁻¹である. これは, 未処理の PSQ 絶縁膜を用いた場合よりも 7 倍以上高い値であり, HMDS 処理した熱酸化 SiO₂ 絶縁膜を用いた場合と同程度である. このようにキャリア移動度が向上した理由は, PSQ 絶縁膜の平坦性

向上によりペンタセンのグレインが大きくなったことに加えて絶縁膜の凹凸によるキャリア散乱が減少したことが考えられる。

また、HMDS 処理を 4 時間行った場合は、処理時間が 1 時間の場合に比べて、オフ電流が平均で 40% 程度に減少してオンオフ比も向上し、ヒステリシスも小さくなった。これは 1 時間の HMDS 処理ではヒドロキシ基の除去が十分ではなく、その影響が残っていたためであると考えられる。FT-IR スペクトルの測定では 1 時間程度で Si-C 結合による吸収ピーク強度が飽和したが、その後も FT-IR 測定に反映されない程度の反応が進んだと考えられる。なお、HMDS 処理をこれ以上行ってもさらなるオフ電流の減少はみられなかったため、HMDS 処理は 4 時間以内に飽和していると考えられる。

しかし、表面処理を行った PSQ 絶縁膜を用いた TFT の方がしきい値電圧が 10 V 程度大きくなっており、まだヒステリシスも残っていることと併せて今後の検討が必要である。

4 結 言

われわれは PSQ 絶縁膜に 20 分間の UV/O₃ 処理と 16 時間の HMDS 処理を行うことで、未処理の PSQ 絶縁膜を使用した場合に比べてペンタセン TFT のキャリア移動度を約 4 倍に改善できることを以前に報告した。¹³⁾ そこで今回は、それらの表面処理時間を最適化する検討を行った。まず、UV/O₃ 処理時間と PSQ 絶縁膜表面凹凸の RMS の関係を調べた。その結果、処理時間が 40 分間までは平坦性が向上し、RMS が 0.23 nm に低下したが、それ以上処理時間を長くしても平坦化はあまり進まなかった。今回、40 分間の UV/O₃ 処理によって PSQ 絶縁膜の平坦性がさらに向上した結果、ペンタセン TFT のキャリア移動度は 0.59 cm²V⁻¹s⁻¹ に向上した。これは表面処理をしていない PSQ 絶縁膜を用いた場合の 7 倍以上である。

次に、乾燥室素雰囲気下での HMDS 処理時間とシリル基の IR 吸収ピークの大きさの関係を調べた。その結果からは、HMDS 処理は 1 時間程度で飽和していると考えられる。しかし、実際にペンタセン TFT を作製したところ、HMDS 処理を 1 時間以上行くとさらにオフ電流が低減され、4 時間以内に飽和することが分かった。したがって、HMDS 処理時間は 4 時間以下に短縮できると考えられる。

このように、PSQ 絶縁膜の平坦性向上によりキャリア移動度が大幅に改善されたことに加えて、オフ電流値の比較から HMDS 処理の時間も大きく短縮できることが分かり、以前より効果的かつ効率的に PSQ 絶縁膜の表面処理を行うことができるようになった。

参 考 文 献

1) C. D. Dimitrakopoulou and P. R. L. Malenfant, "Organic thin film transistors", *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 2, pp. 99-117 (2002).

2) J. Zaumseil and H. Sirringhaus, "Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors", *Chemical Reviews*, Vol. 107, No. 4, pp. 1296-1323 (2007).

3) P. F. Moonen, I. Yakimets and J. Huskens, "Fabrication of transistors on flexible substrates: from mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies", *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 2, pp. 5526-5541 (2012).

4) H. Ohi, "Purasuchikku katsuyou noto", Chap. 2 (2006) Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd.

5) Y. Kato, S. Iba, R. Teramoto, T. Sekitani, T. Someya, H. Kawaguchi and T. Sakurai, "High mobility of pentacene field-effect transistors with polyimide gate dielectric layers", *Applied Physics Letters*, Vol. 84, Issue 19, pp. 3789-3791 (2004).

6) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik and W. Weber, "High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors", *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, Issue 9, pp. 5259-5263 (2002).

7) M. Kawamura, Y. Nakahara, M. Ohse, M. Kumei, K. Uno, H. Sakamoto, K. Kimura, and I. Tanaka, "Investigation of polysilsesquioxane as a gate dielectric material for organic field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, Vol. 101, Issue 5, pp. 053311-(1-4) (2012).

8) H. Shibao, Y. Nakahara, K. Uno, and I. Tanaka, "Investigation of ultraviolet light curable polysilsesquioxane gate dielectric layers for pentacene thin film transistors", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16, No. 4, pp. 3327-3331 (2016).

9) Y. Matsuda, Y. Nakahara, D. Michiura, K. Uno, and I. Tanaka, "High-mobility 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene transistors using solution-processed polysilsesquioxane gate dielectric layers", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16, No. 4, pp. 3273-3276 (2016).

10) S. Steudel, S. D. Vusser, S. D. Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe and P. Heremans, "Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors", *Applied Physics Letters*, Vol. 85, Issue 19, pp. 4400-4402 (2004).

11) S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park and H. Kim, "Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, Issue 16, pp. 162109-(1-3) (2006).

12) A. Salleo, M. L. Chabinyc, M. S. Yang and R. A. Street, "Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces", *Applied Physics Letters*, Vol. 81, Issue 23, pp. 4383-4385 (2002).

13) D. Michiura, Y. Nakahara, K. Uno and I. Tanaka, "Improving the carrier mobility of pentacene thin film transistors by surface treatment of polysilsesquioxane gate dielectric layers", *Journal of the Society of Materials Science Japan*, Vol. 65, Issue 9, pp. 652-655 (2016).

14) M. Cypryk and Y. Apeloig, "Mechanism of the acid-catalyzed Si-O bond cleavage in siloxanes and siloxanols. A theoretical study", *Organometallics*, Vol. 21, No. 11, pp. 2165-2175 (2002).