

ポリシルセスキオキサンゲート絶縁膜の表面処理による ペンタセン薄膜トランジスタのキャリア移動度向上

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 Treatment of Polysilsesquioxane Gate Dielectric Layers

by

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

We improved the carrier mobility of the pentacene thin film transistors (TFT), which were fabricated with polysilsesquioxane (PSQ) gate dielectric layers, from 0.082 to $0.31 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ by treating the PSQ surface with ultra-violet irradiation (UV)/ O_3 and 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS). It was found that the PSQ layers were flattened by the UV/ O_3 treatment, and the PSQ surface became hydrophilic at the same time because the organic functional groups on the PSQ surface were changed to hydroxyl groups. The grains of the pentacene films deposited on the UV/ O_3 -treated PSQ surfaces were found to be as large as a few microns. However, the carrier mobility of the pentacene TFTs was not so much improved as expected from the largely grown pentacene grains probably because the hydroxyl groups scattered the charged carriers. In addition, the off-current of the pentacene TFTs increased by 4 orders of magnitude. It is thus considered that the hydroxyl groups also worked as hopping sites for the increased off-current which flew without the gate voltage. On the other hand, the carrier mobility of the pentacene TFTs fabricated with the PSQ dielectric layers of which surfaces were treated with UV/ O_3 and HMDS became ~ 4 times larger than that without any surface treatment of the PSQ layers, and also the off-current decreased by 3 orders of magnitude because the hydroxyl groups were changed with silyl groups by the HMDS treatment.

Key words:

Polysilsesquioxane, Gate dielectric material, Pentacene, Thin film transistors, Surface treatment, UV/ O_3 , 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane

1 緒 言

有機半導体材料を用いたエレクトロニクスデバイスは、低コストで大面積にフレキシブルなデバイスを実現できるため、近年注目を浴びている。その代表例として有機薄膜トランジスタ(TFT)がある。この場合も基板に汎用プラスチックを用いることによって、低コストでフレキシブルなトランジスタを作製できるため盛んに研究が行われている。¹⁾

汎用プラスチックのガラス転移温度は一般的に 150°C 程度以下である。たとえば、ポリエチレンテレフタレート (PET) のガラス転移温度は約 80°C であり、ポリエチレンナフタレート (PEN) のそれは約 130°C である。²⁾ したがって、有機 TFT の有機半導体膜だけでなく、ゲート絶縁膜もそれ以下の低温で作製する必要がある。

これまでに報告されている有機 TFT の代表的な高分子ゲート絶縁膜材料であるポリイミドやポリビニルフェノールの重合温度は約 200°C 程度であるため、汎用プラス

チックの基板を使うことが難しい。^{3),4)} そのため、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。

われわれは低温プロセスで製膜できるフレキシブルな新規ゲート絶縁膜材料として、Fig. 1(a)にその構造を示すポリシルセスキオキサン (PSQ)を検討している。⁵⁾ PSQ は主鎖のシロキサン結合と側鎖の有機官能基から成る無機-有機ハイブリッド材料であり、主鎖のシロキサン結合による高い絶縁性が期待できるとともに、側鎖の有機官能

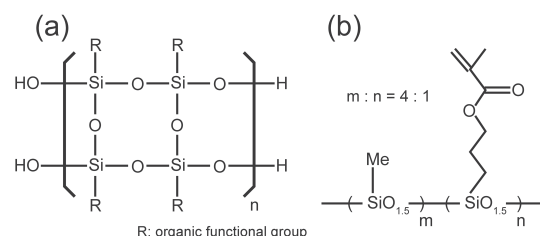


Fig. 1 The molecular structures of (a) PSQ, (b) the PSQ used in this study.

† 原稿受理 平成28年3月17日 Received Mar. 17, 2016 ©2016 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.

基によって物性を制御できるという利点がある。

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側鎖に炭素-炭素二重結合を有する有機官能基を導入することによって、紫外線(UV)照射によるラジカル重合をさせることができる。本研究では、Fig. 1(b)に示した側鎖にメチル基と 3-メタクリロキシプロピル基を 4:1 の割合で有する PSQ をペンタセン TFT のゲート絶縁膜に用いる検討を行った。その結果、PSQ ゲート絶縁膜の表面を UV/O₃ とヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理することによって、ペンタセン TFT のキャリア移動度を向上させることができた。

2 実験方法

Fig. 2に本研究で作製したペンタセンTFTの構造を示す。PSQは重量平均分子量が約3000のものを使用した。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 (TMPTA)と溶媒のプロピレングルコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を体積比1:4の割合で混合し、そこに重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルketonを2 wt.%加え、さらに33 wt.%のPSQ を溶解させた溶液を調整した。次にn⁺-Si基板をアセトンで超音波洗浄した後、自然酸化膜を除去するためにバッファードフッ酸に浸し、純水でリンスした。続いて基板を20分間UV/O₃クリーニングした。その後、PSQ溶液を孔径0.2 μmのフィルターを通して基板上に滴下し、30秒間7000 rpmでスピコートした。その後、窒素雰囲気下で60分間紫外線を照射してPSQを重合させた。その紫外線の強度は120 mW/cm²、中心波長は365 nmであった。この方法で作製したPSQ絶縁膜の膜厚は約1.0 μmで、抵抗率は約10¹⁴ Ωcm⁻¹であった。

次に、この PSQ 絶縁膜に波長 185nm および 254 nm の紫外線を大気中で 20 分間当て、UV/O₃処理を行った。さらにその後、PSQ 絶縁膜を HMDS 蒸気雰囲気下に約 16 時間置くことで HMDS 処理を行った。これらの表面処理の効果を確認するため、PSQ 絶縁膜の表面エネルギー測定、フーリエ変換赤外分光測定(FT-IR)、および原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察を行った。

続いて PSQ 絶縁膜上に厚さ 30 nm のペンタセン薄膜を真空蒸着した。蒸着時の真空度は約 10⁻⁵ Pa であり、蒸着レートは 0.1 Å/s であった。さらにその上に、ソース・ドレイン電極として厚さ 50 nm の金薄膜を、メタルマスクを

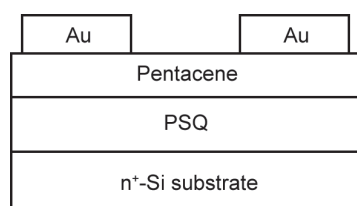


Fig. 2 Schematic illustration of the fabricated pentacene TFT with PSQ gate dielectric layers.

介して蒸着した。作製した TFT のチャネル長は 12~63 μm、チャネル幅は 2 mm であった。なお、比較のため表面処理をしていない PSQ 絶縁膜および UV/O₃ 処理のみを行った PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT も同様の条件で作製した。

ペンタセン薄膜の表面モフォロジーは AFM で観察し、ペンタセン TFT のトランジスタ特性は半導体パラメータアナライザ 4145B を用いて、~1 Pa の真空下で、かつ遮光した状態で測定した。測定によって得られた伝達特性の飽和領域から、キャリア移動度 μ を(1)式より算出した。

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

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_{gs} , V_{th} はそれぞれドレイン電流、ゲート電圧およびしきい値電圧を表す。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。本研究で用いた PSQ 絶縁膜の場合、表面処理を行っていないものと UV/O₃ 処理のみを行ったもの、UV/O₃ および HMDS で表面処理したものの C_i はそれぞれ、3.3 nF/cm², 6.3 nF/cm², 3.7 nF/cm² であった。

3 結果および考察

3・1 PSQ絶縁膜の表面処理の効果

PSQ 絶縁膜の表面処理前、UV/O₃ 処理後、さらに HMDS 処理後の表面エネルギー測定結果は、それぞれ 25.2 mJ/m², 42.8 mJ/m², 21.7 mJ/m² であった。表面処理前の PSQ 絶縁膜表面にはメチル基および 3-メタクリロキシプロピル基が多数存在しているために表面エネルギーが低いが、それらが UV/O₃ 処理によりヒドロキシ基に変化したために表面エネルギーが増加し、さらに HMDS 処理によってヒドロキシ基がシリル基に置換されたために再度表面エネルギーが低下すると考えられる。⁶⁾ この表面処理プロセスのモデルを Fig. 3 に示す。なお、UV/O₃ 処理をせずに HMDS 処理のみをしても PSQ 絶縁膜の表面エネルギーはほとんど変化しなかった。

次に、UV/O₃ 処理前後の PSQ 絶縁膜の FT-IR スペクトルを Fig. 4 に示す。波数 3450 cm⁻¹ 付近のブロードなピークはヒドロキシ基の O-H 伸縮振動由来の吸収ピークであり、波数 2970 cm⁻¹ 付近の鋭いピークはメチル基の C-H 伸縮振動由来の吸収ピークである。⁷⁾ UV/O₃ 処理後の FT-IR スペクトルは、処理前のものに比べてメチル基由来の吸収ピークがわずかに減少し、また、ヒドロキシ基由来の吸収ピークは増加している。これは、PSQ 薄膜表面の有機官能基が UV/O₃ 処理によってヒドロキシ基に変化したた

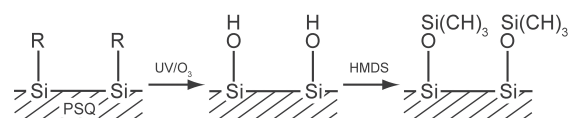


Fig. 3 The model for UV/O₃ and HMDS treatment of the PSQ surfaces.

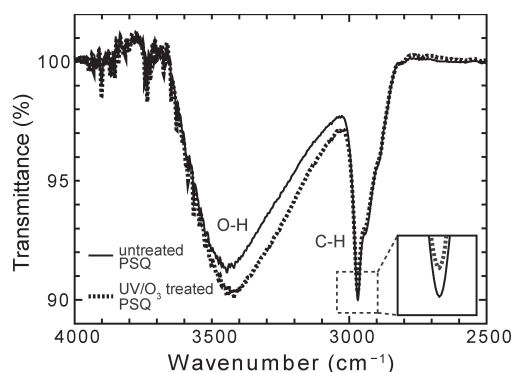


Fig. 4 FT-IR spectra of the PSQ dielectric layer before and after UV/O₃ treatment.

めと考えられる。

PSQ 絶縁膜の AFM による表面観察結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a), 5(b), 5(c) は、それぞれ表面処理前、UV/O₃ 処理後、さらに HMDS 処理後の PSQ 絶縁膜表面の AFM 像である。これらの AFM 像に大きな違いは見られないが、これらの像から計算した表面凹凸の自乗平均平方根(RMS)は、処理前の PSQ 絶縁膜では 0.42 nm、UV/O₃ 処理後は 0.31 nm、さらに HMDS 処理後も 0.31 nm であった。この結果より、UV/O₃ 処理によって PSQ 絶縁膜の表面が平坦化されることがわかった。その原因は嵩高い 3-メタクリロキシプロピル基が除去されるためではないかと考えられる。

以上の結果より、UV/O₃ 処理によって PSQ 絶縁膜表面は平坦化されるとともに親水性に変化するが、その後の HMDS 処理により平坦性が向上したまま疎水化されることが分かった。

3・2 ペンタセン薄膜の AFM 観察結果

PSQ 絶縁膜の表面処理によるペンタセン薄膜の変化を調べるために行った AFM 観察の結果を Fig. 6 に示す。表面処理をしていない PSQ 絶縁膜、UV/O₃ 処理のみを行った PSQ 絶縁膜、および UV/O₃ 処理と HMDS 処理の両方を行った PSQ 絶縁膜上に蒸着したペンタセン薄膜の AFM 像を Fig. 6(a), 6(b), 6(c) にそれぞれ示す。Fig. 6(a) に見られるペンタセンのグレインサイズは 0.2 μm 程度と小さいが、UV/O₃ 処理した PSQ 絶縁膜上に蒸着した場合はサイズが数 μm 程度の樹枝状に発達した大きなグレインが見られる。これは絶縁膜表面が平坦化されただけでなく、その表面エネルギーがペンタセンの表面エネルギー（約 45 mJ/m²）に近くなった効果が大きいと考えられる。^{5), 8)} さ

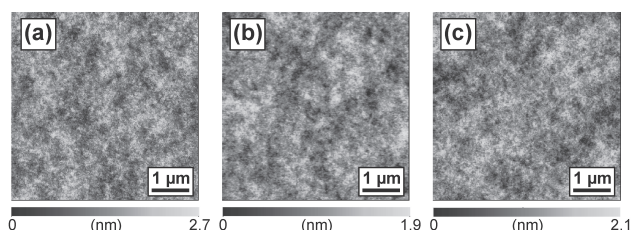


Fig. 5 AFM images of (a) untreated, (b) UV/O₃ treated and (c) UV/O₃, and HMDS treated PSQ dielectric layer.

らに HMDS 処理した PSQ 絶縁膜に蒸着した場合は、1 μm 程度のグレインとそれより小さなグレインが混在したやや不均一な構造になった。

3・3 ペンタセン TFT の評価

Fig. 7(a), 7(b), 7(c) は、それぞれ表面処理をしていない PSQ 絶縁膜、UV/O₃ 処理のみを行った PSQ 絶縁膜、および UV/O₃ 処理と HMDS 処理の両方を行った PSQ 絶縁膜を用いて作製したペンタセン TFT の伝達特性である。この特性から得られたキャリア移動度としきい値電圧を PSQ 絶縁膜の表面凹凸の RMS および表面エネルギーの値と共に Table. 1 に示す。表面処理を行っていない PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT のキャリア移動度は 0.082 cm²V⁻¹s⁻¹ であったが、これは表面を疎水化した熱酸化 SiO₂ ゲート絶縁膜を用いて作製したペンタセン TFT のキャリア移動度 0.3~0.5 cm²V⁻¹s⁻¹ と比べて低い値である。一般にキャリアが流れるチャネルは有機半導体層内に於いてゲート絶縁膜との界面付近に形成されるため、キャリア移動度はゲート絶縁膜表面凹凸の影響を強く受ける。^{9), 10)} また、本研究のように有機半導体層が多結晶膜の場合は、そのグレインサイズがチャネル長より小さければキャリアをトラップするグレイン境界がソース・ドレイン電極間に存在するためキャリア移動度が低下する。¹¹⁾ したがって、このようにキャリア移動度が低くなった原因としては、PSQ 絶縁膜の表面凹凸が大きいこととペンタセン薄膜のグレインが小さいことが考えられる。

それに比べて UV/O₃ 処理のみを行った PSQ 絶縁膜を用いた場合は、ペンタセンのグレインが大きく成長したがキャリア移動度は 0.14 cm²V⁻¹s⁻¹ でそれほど高くはならなかった。これは PSQ 絶縁膜表面に存在するヒドロキシ基によってキャリアがクーロン散乱され、グレイン境界が減少した効果を打ち消されたためと考えられる。また、伝達特性から分かるようにオフ電流は 4 けたも増加しオン/オフ比は 10² 程度に劣化した。これもヒドロキシ基がキャリアのホッピングサイトとなってゲート電圧に依存しないドレイン電流が多く流れたためと考えられる。¹²⁾

それに対して、UV/O₃ 処理と HMDS 処理の両方を行った PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT では、キャリア移動度は 0.31 cm²V⁻¹s⁻¹ と表面処理をしなかった場合に比べ 4 倍程度に大きく向上した。これは PSQ 絶縁膜の表面平坦性が向上してグレインも数倍程度大きくなった上に HMDS 処理によって表面のヒドロキシ基が大幅に減少し

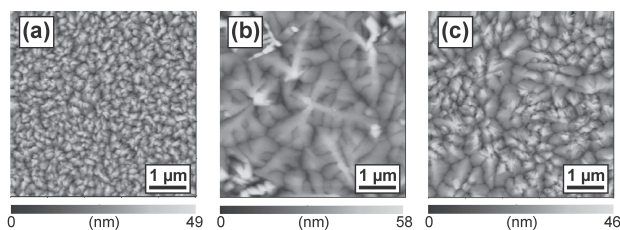


Fig. 6 AFM images of the pentacene layers deposited on (a) untreated, (b) UV/O₃ treated, and (c), UV/O₃ and HMDS treated PSQ dielectric layers.

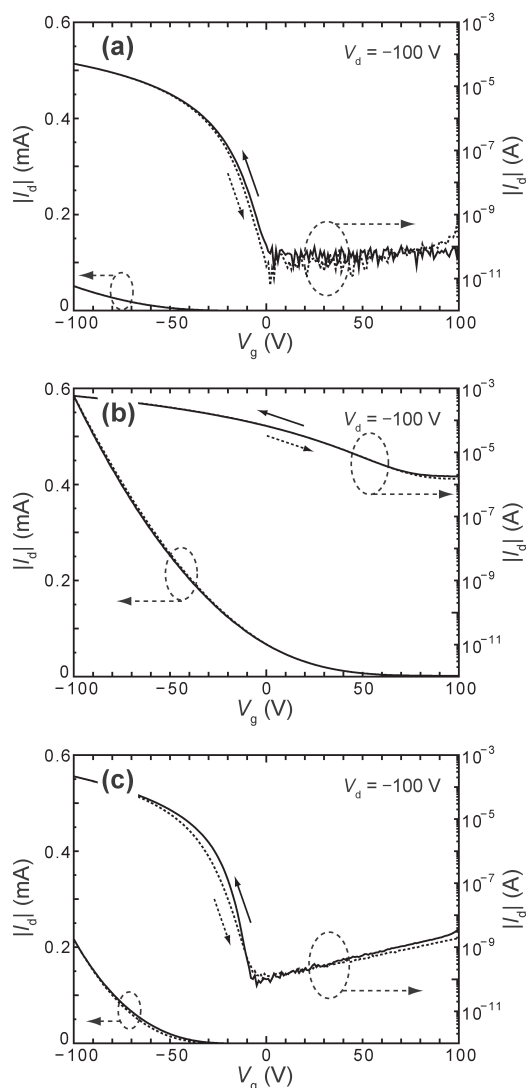


Fig. 7 Transfer characteristics of the pentacene TFT using (a) the untreated, (b) UV/O₃ treated, and (c) UV/O₃ and HMDS treated PSQ dielectric layer.

ためと考えられる。Fig. 7(c)に示す伝達特性でも Fig. 7(b)に比べてオフ電流が3けた程度減少しているが、これもヒドロキシ基が減少したことによる効果であると考えられる。

4 結 言

PSQ 絶縁膜を用いたペンタセン TFT のキャリア移動度を改善するため、PSQ 絶縁膜の表面を UV/O₃ および HMDS で処理する方法を検討した。UV/O₃ 処理により PSQ 絶縁膜表面の平坦性が向上したが、ヒドロキシ基が生じて表面エネルギーが増加した。それによってペンタセン薄膜のグレインが大きくなったが、TFT のキャリア移動度はそれほど高くなり、却ってオフ電流が大幅に増加した。そこで、HMDS 処理によって、ヒドロキシ基をシリル基に置換したところオフ電流は減少し、TFT のキャリア移動度も未処理のものに比べて約4倍に向上させることができた。

Table 1 The surface roughness and energy of the PSQ layers and the performance of the pentacene TFTs.

	PSQ dielectric layer		pentacene TFT	
	roughness RMS (nm)	surface energy (mJ/m ²)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V_{th} (V)
untreated PSQ	0.42 ± 0.02	25.2 ± 0.7	0.082 ± 0.026	-29.6 ± 5.4
UV/O ₃ treated PSQ	0.31 ± 0.02	42.8 ± 0.7	0.14 ± 0.09	-28.4 ± 18.2
UV/O ₃ and HMDS treated PSQ	0.31 ± 0.01	21.7 ± 1.2	0.31 ± 0.18	-30.2 ± 4.9

参 考 文 献

- 1) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, "Organic thin film transistors for large area electronics", *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 2, pp. 99-117 (2002).
- 2) Y. Yamaguchi, "Shinpan Purasuchikkuzairyou sentaku no pointo", Japanese Standards Association, Tokyo, Japan (1998).
- 3) 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, No. 19, pp. 3789-3791 (2004).
- 4) 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, No. 9, pp. 5259-5263 (2002).
- 5) 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).
- 6) I. Yagi, K. Tsukagoshi and Y. Aoyagi, "Modification of the electric conduction at the pentacene / SiO₂ interface by surface termination of SiO₂", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, Issue 10, pp. 103502-1~3 (2005).
- 7) M. Hesse, M. Meier, B. Zeeh and M. Nomura, "Spectroscopic methods in organic chemistry", Kagaku-Dojin Publishing Company, Kyoto, Japan (2005).
- 8) M. Yoshida, S. Uemura, T. Kamata, M. Matsuzawa and T. Kawai, "Surface potential control of an insulator layer for the high performance organic FET", *Synthetic Metals*, Vol. 137, Issues 1-3, pp. 967-968 (2003).
- 9) 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, No. 19, pp. 4400-4402 (2004).
- 10) S. E. Fritz, T. W. Kelley and C. D. Frisbie, "Effect of dielectric roughness on performance of pentacene TFTs and restoration of performance with a polymeric smoothing layer", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, No. 21, pp. 10574-10577 (2005).
- 11) A. D. Carlo, F. Piacenza, A. bolognesi, B. Stadlober and H. Maresch, "Influence of grain sizes on the mobility of organic thin-film transistors", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, Issue 26, pp. 263501-1~3 (2005).
- 12) 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).