

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	窒素添加LaB6界面制御層を用いた単一有機半導体CMOSに関する研究
Title(English)	A Study on Single Organic Semiconductor-based CMOS utilizing Nitrogen-doped LaB6 Interfacial Layer
著者(和文)	前田康貴
Author(English)	Yasutaka Maeda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11133号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大見 俊一郎,筒井 一生,間中 孝彰,渡辺 正裕,飯野 裕明,石原 宏, 八瀬 清志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11133号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	電気電子 電気電子	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	前田 康貴		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	大見 俊一郎	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

有機材料を用いたデバイスは、従来の Si を用いたデバイスでは実現が困難であるフレキシブルな薄膜トランジスタ(TFT)などへの応用が期待されている。有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機半導体相補型トランジスタ(CMOS)についても検討が行われているが、有機半導体デバイスの微細化および高集積化においては、単一有機半導体 CMOS の実現が不可欠である。代表的な有機半導体であるペンタセンは p 型 OFET においてアモルファス Si に匹敵するホール移動度が報告されている。一方、電子移動度はホール移動度と比べて低く、ペンタセンを用いた単一有機半導体 CMOS を実現するためには、n 型特性の向上が必須である。ペンタセンの n 型特性改善について、仕事関数が 2.8 eV である Ca を用いた OFET が報告されているが、窒素雰囲気中での評価にとどまっている。

そこで、本研究ではペンタセンを用いた単一有機半導体 CMOS の実現および大気中動作を目的として、2.4 eV の低い仕事関数を有し、かつ酸化耐性に優れた窒素添加 LaB₆ を、有機半導体/SiO₂ ゲート絶縁膜界面に界面制御層として導入することにより、n 型 OFET の大気中動作および p 型 OFET の特性改善に関する検討を行った。

まず、窒素添加 LaB₆ 薄膜の基礎特性に関する検討を行い、窒素添加 LaB₆ が大気中において優れた酸化耐性を有していることを確認した。さらに、50 nm の窒素添加 LaB₆ 薄膜の深さ方向の組成解析より、薄膜最表面に形成された酸化膜が不動態のように働き、バルク内部の酸化が抑制され、低抵抗率が維持されたものと考えられる。また、窒素添加 LaB₆ の希釈硝酸により、SiO₂/Si(100)基板上におけるボトムコンタクト型ソース/ドレイン電極のパターニングプロセスを確立した。さらに、スパッタ条件の検討により、界面制御層として 1.2 nm に薄膜化する条件を抽出し、熱酸化により形成された SiO₂ 表面と同等の平坦性を有する窒素添加 LaB₆ 界面制御層の形成を実現した。次に、窒素添加 LaB₆ 上におけるペンタセンの堆積条件について検討を行った。堆積温度 100°C で堆積することにより、15 μm 以上の樹枝状のグレインが形成されることが分かった。さらに、堆積レートを 0.5 nm/min 以下に低減させることにより、異常成長であるラメラグレインの形成を抑制できることを明らかにし、15 μm 以上のグレインを有しながら、平坦なペンタセン薄膜の形成に成功した。ペンタセン薄膜の平坦性はトップゲート構造など、ペンタセン薄膜上に積層する構造に対しても有効である。

次に、窒素添加 LaB₆ を界面制御層として導入した、n 型 OFET に関して検討を行

った。仕事関数が 4.1 eV の Al および 2.7 eV の Yb をトップコンタクト電極に用いた場合、OFET の n 型特性は得られなかった。しかし、窒素添加 LaB₆ をボトムコンタクト電極に用いたチャネル長(L)/チャネル幅(W) = 70 μm/1000 μm の n 型 OFET においては、光照射下において増幅特性および飽和特性が観測され、大気中において電子移動度 $6.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ が得られた。さらに、n 型 OFET の微細化について検討を行った。リソグラフィプロセスを用いた窒素添加 LaB₆ のボトムコンタクト電極形成プロセスにおいて、SiO₂ ゲート絶縁膜表面にダメージが生じ、ペンタセン薄膜が島状に成長することが分かった。そこで、SPM (Sulfuric acid and hydrogen peroxide mixture) および DHF (Diluted hydrofluoric acid) による表面処理を室温で行い、窒素添加 LaB₆ 界面制御層を導入することにより、ペンタセン薄膜のグレイン形状を樹枝状に改善することに成功した。このプロセスを適用した SiO₂ ゲート絶縁膜 45 nm、L/W = 6.4 μm/240 μm の n 型 OFET により、大気中においてペンタセンへの電子注入を実現した。しかし、ソース/ドレイン間電流の実現には至っておらず、ペンタセンおよび窒素添加 LaB₆ 層の膜質改善が必要である。

次に、窒素添加 LaB₆ を界面制御層として導入し、Au をトップコンタクト電極として用いた p 型 OFET に関する検討を行った。窒素添加 LaB₆ 界面制御層を導入することで、ペンタセンを 100°C で堆積した場合、p 型 OFET のサブスレッショルド係数(S 値)を 100 mV/dec.以下に低減することに成功した。この S 値の低減は、窒素添加 LaB₆ 界面制御層によりペンタセンの結晶性が向上し、SiO₂ ゲート絶縁膜との界面特性が向上するためであることを明らかにした。窒素添加 LaB₆ 界面制御層の膜厚依存性の検討より、膜厚を 1.2 nm とした L/W = 100 μm/1000 μm の OFET において、 $0.26 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ のホール移動度と 75 mV/dec. の S 値を動作電圧-3 V で実現した。また、窒素添加 LaB₆ 界面制御層により、しきい値電圧の制御が可能となり、p 型 OFET のノーマリーオフ特性を実現できることが分かった。そこで、窒素添加 LaB₆ 界面制御層を導入したノーマリーオフの p 型 OFET を駆動トランジスタ、窒素添加 LaB₆ 界面制御層を導入しないノーマリーオンの p 型 OFET を負荷トランジスタとした擬似 CMOS を提案し、インバータ回路を作製した。その結果、大気中において、ロジックスイング 4.3 V を動作電圧-5 V の低電圧で得ることに成功した。

以上の検討結果より、窒素添加 LaB₆ がペンタセンを用いた OFET の界面制御層として有効であることを明らかにした。また、n 型ペンタセン OFET の大気中動作の可能性を示した。さらに、p 型ペンタセン OFET の特性改善に成功し、窒素添加 LaB₆ 界面制御層によるしきい値電圧制御を用いた擬似 CMOS を実現した。以上の結果より、ペンタセンを用いた単一有機半導体 CMOS の実現および大気中動作に対する指針を示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	電気電子	系
Department of, Graduate major in	電気電子	コース
学生氏名：	前田 康貴	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	大見 俊一郎	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Organic field-effect transistors (OFETs) and organic complementary metal-oxide-semiconductor transistors (CMOSs) have attracted much attention because of their unique properties such as flexibility. It is necessary to realize a single organic semiconductor-based CMOS for the scaling and high integration. Pentacene is a well-known p-type organic semiconductor, and the high hole mobility comparable to amorphous Si has been reported. However, the electron mobility is low compared with hole mobility. Therefore, n-type characteristics must be improved to realize a single organic semiconductor-based CMOS. It has been reported that Ca top-contact (TC) electrode and interfacial layer (IL), which has a work function of 2.8 eV, realized n-type pentacene-based OFET, although the OFET worked only in N₂ ambient. Recently, it has been reported that nitrogen-doped (N-doped) LaB₆ has low work function of 2.4 eV and good oxidation immunity. In this study, back-gate (BG) pentacene-based OFETs utilizing N-doped LaB₆ IL were investigated to improve the n-type and p-type characteristics in air, and realize a single organic semiconductor-based CMOS with low voltage operation.

First, the basic property of N-doped LaB₆ and the effect on pentacene film were investigated. The patterning of a N-doped LaB₆ thin film was realized by a diluted nitric acid. Furthermore, a N-doped LaB₆ IL showed flat surface comparable to thermally grown SiO₂ surface. In addition, the grain size of pentacene larger than 15 μm was realized on a N-doped LaB₆ IL with deposition temperature at 100°C.

Next, n-type pentacene-based OFETs were fabricated with N-doped LaB₆ bottom-contact (BC) electrode and IL. The electron injection current into pentacene film was realized in air for the OFET with SiO₂ gate insulator of 45 nm, and channel length and width (*L*/*W*) of 6.4 μm/240 μm, respectively. Typical n-type characteristics would be realized by further improvement of pentacene film quality and N-doped LaB₆ electrode.

Next, p-type pentacene-based OFETs with Au TC electrode and N-doped LaB₆ IL were investigated. The *L*/*W* was 100 μm/1000 μm. The pentacene-based OFET with a 1.2-nm-thick N-doped LaB₆ IL showed a hole mobility of 0.26 cm²/(V·s) and a subthreshold swing of 75 mV/dec. at the operation voltage of -3 V. Furthermore, it was found that a N-doped LaB₆ IL controlled the threshold voltage (*V*_{TH}) and realized the enhancement-type OFET. The pentacene-based pseudo-CMOS utilizing *V*_{TH} control by N-doped LaB₆ IL was proposed. The fabricated pseudo-CMOS showed a logic swing of 4.3 V at low operation voltage of -5 V in air.

In conclusion, it was revealed that N-doped LaB₆ IL is effective for improvement of pentacene-based OFETs, and N-doped LaB₆ is promising material for realization of pentacene-based CMOS in air.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).