

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289095

研究課題名(和文) ナノヘテロ構造型自己組織単分子膜を用いた高移動度有機トランジスタの作製と回路応用

研究課題名(英文) High-performance organic transistors and circuits manufactured using nano-hetero self-assembled monolayer gate dielectrics

研究代表者

関谷 毅 (Sekitani, Tsuyoshi)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80372407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、自己組織化形成する単分子膜を酸化金属物であるアルミ酸化膜に緻密かつ多層膜に成膜する独自手法を開発することで、2V駆動において移動度 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える有機薄膜トランジスタを5マイクロメートルより薄い薄膜プラスチック上に作製することを目的に取り組んできた。さらにこの薄膜トランジスタを用いて、信号増幅器や発振回路を作製することで、この有用性を実証する取り組みを進めてきた。その結果、mV級の微小な生体信号を100倍以上増幅することができる信号増幅回路の作製に成功し、この成果がNature Communicationsに掲載された。薄膜回路技術の医療応用において大きな成果となった。

研究成果の概要(英文)：We have realized the manufacturing process of high-performance, high-yield organic field-effect transistors using nano-hetero structure based self-assembled monolayer gate dielectrics (SAM). The organic transistors manufactured on 5-micrometer flexible substrates exhibited mobility greater than $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ with low-operation voltages ($<2\text{V}$). Furthermore, taking full advantages of the transistors with very small device-to-device non-uniformity, we have developed signal amplifier and ring-oscillators. The proposed organic transistors with using nano-hetero structure based SAM were used for constructing an array of active matrix amplifier, whose amplifier gain is more than 55 dB, and amplified bio-signals, indicating excellent feasibility of the transistors developed in this work. This work has been published in Nature Communications.

研究分野：電子デバイス

キーワード：有機トランジスタ フレキシブルデバイス 自己組織化単分子膜

1. 研究開始当初の背景

【有機トランジスタとフレキシブルエレクトロニクス】

有機半導体を伝導層とする有機トランジスタの登場と高性能化に伴い、有機材料の軽量性・曲げやすさ・低コスト性を活かした新たな応用への期待が高まっており、大面積フレキシブルディスプレイの研究が行われている。

本研究の研究代表者である関谷らは世界に先駆けて有機トランジスタを用いた大面積センサ、アクチュエータの開発に成功してきた ([1] Science, 321, 1468 (2008)、Nature Materials, 6, 413 (2007)) が、更なる高性能化、高信頼性に向けて、有機材料が固有に持つ自己組織化能のデバイスへの応用は不可欠であった。

【自己組織化単分子膜の有機トランジスタ応用】

自己組織化単分子をゲート絶縁膜に用いた低電圧駆動の有機トランジスタは、関谷らの共同研究者である Hagen Klauk らによって世界で初めて報告された ([2] Nature 445, 745 (2007))。関谷らはこの SAM 技術を極薄膜プラスチック基板に用いる低温プロセスを開発し、世界に先駆けてフレキシブルかつ低電圧駆動可能な集積回路 (Nature Materials 9, 1015 (2010)) を実現し、医療用エレクトロニクスへの応用を切り拓いてきた。

その一方で、SAM 技術を有機半導体層の製膜に用いる試みがなされているが、分子の欠陥や配向の不完全性から高い歩留まりで 1.0cm²/Vs を超える高い移動度は報告されておらず、新しい技術開発が待たれていた。

2. 研究の目的

本研究では、関谷らが世界に先駆けて開発した自己組織化ナノヘテロ構造 (T. Sekitani, et al., Science, Vol. 326, 1516 (2009).) を応用したフレキシブル、高移動度、高信頼性の有機トランジスタ回路を作製することを目的として取り組んできた。開発当初である 2014 年以前から、自己組織化単分子 (SAM) 膜をゲート絶縁膜に用いた有機トランジスタの研究は行われてきた。その一方で、有機半導体層の分子配向は熱的平衡により形成されており、制御されていないため、これを用いて有機トランジスタを作製した場合には、特性不均一が見られていた。その結果、大規模な回路への応用が困難な状態にあった。

そこで本研究では、絶縁性を持つ SAM の

末端基に極めて高い配向性で形成される (パイ) 共役系有機半導体分子材料を見だし、独自の成膜プロセス技術により、有機半導体と絶縁体が極めて精緻な界面を作る構造「ナノヘテロ構造型 SAM」を目指した取り組みである。

特に、この SAM の配向・傾斜角度をプロセス温度、および SAM 成膜前の表面改質プロセスにより、人工的に制御することで、共役系分子の配向および結晶性を制御する取り組みである (図 1)。

さらにこの手法を用いて高均一かつ、高移動度のナノヘテロ構造型有機トランジスタを実現することを目標とした。この際、二次元性が極めて高いナノヘテロ界面でのキャリア輸送現象を解明し、この新型 SAM の基盤技術を確立すると共に、最終的には、このナノヘテロ構造型 SAM を用いた有機集積回路を実用レベルまで高めることを目的とした取り組みを行ってきた。

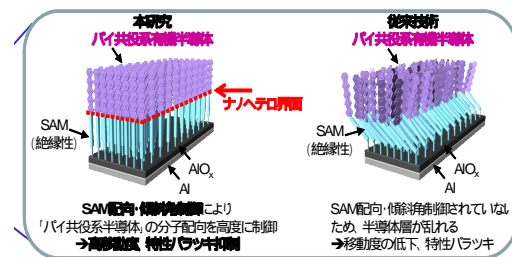
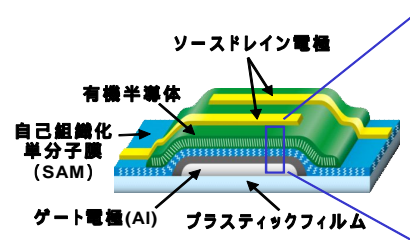


図 1 : ナノヘテロ型自己組織化単分子膜を用いた有機薄膜トランジスタの断面模式図 (上図) と本研究の目標を示す模式図 (下図) ナノヘテロ SAM 技術により緻密な分子膜を形成すると共に、その上に作製する有機半導体膜を精緻にすることで高移動度を実現する。

3. 研究の方法

(研究方法 1)

【自己組織化単分子膜上への均一成膜手法の開発】

初めに、絶縁性を持つアルキル系 SAM の末端

基にパイ共役系の広がった有機半導体分子を形成する。すなわち有機半導体と絶縁体が精緻な界面状態を形成した「ナノヘテロ構造型 SAM」を作製することを目的に、これを実現できる均一製膜プロセス技術を開発する。

次にナノヘテロ構造型 SAM により形成した有機半導体チャネルの伝導機構の評価と伝導キャリア密度の計測を目的とし、独自に開発した高精度 Hall 測定を行う。特に、ナノヘテロ構造型 SAM により形成された有機半導体・絶縁体界面は極めて高い二次元性を有しており、高い移動度と共に新規の二次元電子物性が期待され、この特異な SAM 接合界面でのキャリア輸送を明らかにする。

最終的には、自己組織化ナノ材料の機能を最大限に引き出し、有機トランジスタの特性ばらつきを抑制するとともに、移動度を飛躍的に向上させる。加えて、回路の基本となるインバータや、インバータを応用した信号増幅回路などを試作し、このトランジスタの有用性を示す。

(研究方法 2)

【自己組織化単分子膜とパイ共役系有機半導体を融合し、人工分子構造を持つデバイスを実現する】

「自己組織化」は、有機物特有の興味深い現象であるが、デバイス作製ではほとんど利用されてこなかった。これは、ナノ寸法の材料を大面積にかつ均一に製膜出来なかったこと、高い絶縁性が保てなかったことに由来する。近年、Klauk 博士らが、絶縁性の高い SAM 膜を報告して注目を集めた (Nature, 445, 745 (2007))。関谷らは、SAM 膜の末端基に有機分子、金属ナノ構造などの異種ナノ材料を結合させる手法 (自己組織化ナノヘテロ構造プロセス) を開発し、世界最小駆動電圧 2V の有機フローティングゲートメモリトランジスタを実現してきた。(Science, Vol. 326, 1516 (2009))。

本研究の「半導体と絶縁体の機能融合したナノヘテロ構造型 SAM を用いて、有機半導体分子を高度に制御することで、有機トランジスタの究極的な性能を引き出す試み」は独創的な点である。

(研究方法 3)

【SAM の傾斜角・配向技術によりパイ共役系分子の分子間距離を自在に制御する】

SAM のアルキル鎖末端に均一成膜された有機半導体を用いて有機トランジスタの作製を報告した事例があるが、多くの場合、移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を下回る (Adv.Mater. 23, 2689 (2011))。とりわけ特性の均一性が極めて悪く、大規模に集積するには不向きであった。これは、SAM の傾斜により共役分子軌道の重なりが小さくなることに由来する

と考えられている。関谷らは、SAM 製膜時の温度制御、プロセス制御により、SAM の傾斜と配向を制御する技術を開発してきた (Nature Communications 3, 723 (2012))。

さらに本研究では、SAM の官能基に働く分子間力を利用し、SAM の傾斜角および配向の高度制御に取り組む。数ナノの厚みしか持たない SAM の制御技術から、共役分子軌道の重なりを大きくし高移動度を実現する手法は過去に例がない新しい試みである。

4. 研究成果

平成 25 年度

(1) ナノヘテロ型 SAM の均一製膜プロセスの確立

本研究では、初年度に、SAM 成膜時の低温成膜条件、および SAM 成膜時の酸素プラズマ条件を精密に調べ最適化することで、絶縁性を持つ SAM の末端基に共役系有機半導体分子を緻密に成膜し、有機半導体と絶縁体が界面において高い均一性で融合した「ナノヘテロ構造型 SAM」を実現することができた。この均一な製膜プロセスを確立することに成功した。さらに高い 2 次元性を持つ有機半導体チャネルを実現することに成功した。

この際特に重要であったのは、SAM を AlOx 表面に形成する前に、酸素プラズマ照射プロセスであった。酸素プラズマの照射強度と照射時の基板温度が、SAM の配向と傾斜角度に大きな影響を与えることがわかり、これを改善できるように装置そのものの改良を行った。装置改良前は、SAM が基板に対して 20 度傾斜した形で膜形成しており、結果的に有機半導体層において共役系の重なりが小さい状態であり、これが移動度を低下させていることを突き止めた。

本研究課題では初年度に、SAM 製膜時の酸素プラズマ強度、基板温度、SAM の持つ官能基の静電引力(材料の分子間力)を最適化し、SAM 傾斜角度を低減することで、無欠陥の均一膜を製膜することが可能となった。

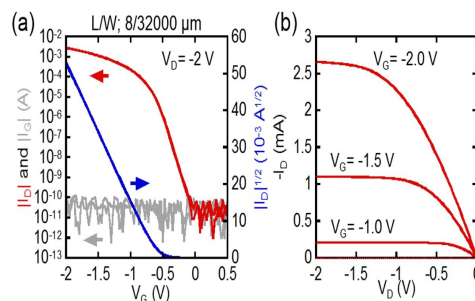


図 2 : ナノヘテロ構造型 SAM を利用した有機トランジスタの典型的なトランジスタ特性

さらにナノヘテロ界面において有機半導体分子間の 共役電子雲の重なりを大きくすることで、目標移動度であった移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することができた。(図 2)

平成 26 年度

(2) ナノヘテロ界面におけるキャリアの高精度 Hall 測定と伝導機構の解明 1 (電気的計測)

2 年目には、ナノヘテロ界面の有機半導体チャネルにおけるキャリア密度を精密に測定し、高移動度トランジスタの背後にあるキャリア輸送のメカニズムを詳細に調べた。ここでは、高インピーダンスである有機トランジスタの Hall 測定を高精度に行うため、独自に開発した有機 Hall 効果計測装置を用いてこれを実現した。

有機半導体内には、キャリアトラップ要因が多く存在し、ゲート電界によって誘導されたキャリアが全て伝導に寄与するかは自明ではない。伝導に寄与するキャリア密度の決定には、Hall 測定が欠かせない。関谷らは、世界で初めてフレキシブル有機トランジスタの Hall 測定に成功している (Applied Physics Letters, 88, 253508 (2006))。独自の Hall 測定技術を応用し、ナノヘテロ界面でのキャリア密度および伝導特性を精密に測定し、伝導機構、動作原理の解明をめざし、その道筋をつけることができた。

(3) ナノヘテロ界面の微細分子構造の評価と伝導機構の解明 2 (SAM 構造解析)

数ナノメートルの絶縁体 SAM と有機半導体分子が織り成すナノヘテロ界面では、量子トンネル効果、熱的拡散、有機分子の歪みによる誘電率の変化など、複雑な伝導機構が関係し、従来の 2 次元伝導とは異なる物性を示すと考えられる。このような新規のキャリア伝導を、試料水平型 X 線回折装置、電気化学計測手法を用いて詳細に調べ、ナノヘテロ構造型有機半導体トランジスタの物性物理を明らかにしてきた。

平成 27 年度

(4) ランダムテレグラフノイズ (RTS) 計測によるキャリアトラップの評価

ナノヘテロ界面における分子欠陥はキャリアの伝導機構と密接に関係しており、定量的な評価が欠かせない。欠陥や不純物に由来するキャリアトラップ現象は、電流密度の揺らぎを生み出すが、これはランダムテレグラフ信号として計測できる。関谷らのグループでは、世界に先駆けて高インピーダンスな有

機半導体トランジスタの微弱なランダムテレグラフ信号を 100kHz 帯域、電流ノイズ密度まで計測できる高精度測定手法を確立し、これを用いて精密なランダムテレグラフノイズ計測を行った。

この際に、絶縁体 SAM の傾斜角度、配向性の違いがもたらす、ナノヘテロ界面の伝導界面形成をキャリアトラップの観点から精密に評価した。

その結果、自己組織化ナノヘテロ構造を用いた有機トランジスタのノイズレベルは、他のフレキシブル絶縁膜と比べて 2 桁近く低く、ノイズレベルは数マイクロボルト程度であることを確認した。これは、脳波など生体が放つ最も小さい信号を計測できるレベルである。

現在においても、ノイズレベルの評価を進めているが、最も状態の良いときで、ナノヘテロ界面をチャネルとする有機トランジスタで、世界最高性能の駆動電圧 2 V、移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現するとともに世界最小ノイズ (電流ノイズ密度 $10\text{-}26 \text{ A}^2/\text{Hz}$) を実現できた。

この成果を持って、脳波計測など微小信号を増幅可能な、生体信号増幅回路の作製に着手することができた。

平成 27 年度

(5) ナノヘテロ構造型有機トランジスタの高度集積化とフレキシブルエレクトロニクスへの応用

有機トランジスタは、有機半導体が大気不安定であるのに加えて、「絶縁膜や有機半導体の厚みの揺らぎ」、「キャリアトラップなどによる電荷密度の揺らぎ」のため、特性のばらつきが大きい (通常、電流ばらつき 50%以上、閾値ばらつき 30%以上) ことが知られている。そのため 1000 個を超えるトランジスタの高度集積化では論理回路が正しく動作しないことが課題であった。

本研究の提案である自己組織化されたナノヘテロ構造は、絶縁膜と有機半導体膜を一分子長で同時に自己形成し、各層の厚みの揺らぎ、およびキャリアトラップの無いチャネル層の形成を行うことが可能である。そのため、従来から課題とされてきた特性ばらつきを大幅に低減することができる。最終年度にナノヘテロ構造型有機トランジスタの大規模集積化を行い、論理回路 (リングオシレータ) やアナログ回路 (生体信号増幅器) の動作速度、論理正当性を通して、動作の安定性を実証する取り組みを行い、実際に様々なアプリケーションを作ること成功した。

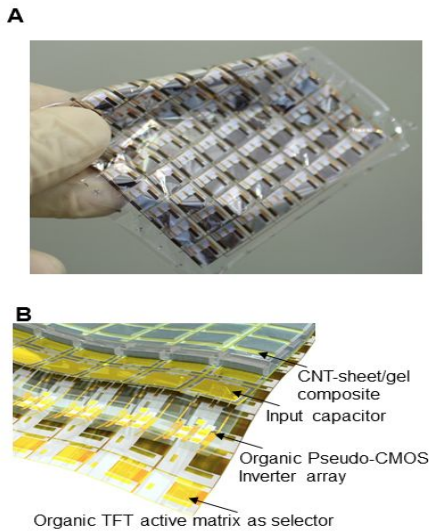


図3：ナノヘテロ構造型 SAM により作製した生体信号増幅アンプ。上図は、生体信号増幅回路アレイの写真。下図は、断面模式図。

また、キャリアの伝導層となる絶縁膜・半導体界面が高均一に融合されているため、機械的な特性にも優れていることが予想されていた。本研究では、ナノヘテロ構造型有機トランジスタの折り曲げ試験を行い、それを実証することができた。

図3に示すとおり、本技術を用いて作製した生体信号増幅機（薄膜アンプ）を用いて、動物実験によりその有用性を検証した。血栓障害により虚血したラットの心臓にシート型の薄膜アンプを貼り付け、鼓動時の心臓電位（心電）を計測した。その結果、図4に示すとおり、極めてきれいな心電位を計測することに成功した。

上記の成果は、本取り組みが進めてきた技術開発が、実応用においても有用であることを示す一例である。本内容は、2016年4月のNature Communications 誌に掲載され、大きな反響を得ることができた。

5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計4件)

〔学会発表〕(計10件)

〔図書〕(計3件)

〔産業財産権〕

実施例を増やした後、3件程度の出願を予定

している。

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/aed/index.html>

http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/organization/fir/fir_03/

6．研究組織

(1)研究代表者

関谷 毅 (Tsuyoshi Sekitani)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：80372407

(2)研究分担者

該当なし

研究者番号：

(3)連携研究者

植村 隆文 (Takafumi Uemura)
大阪大学・産業科学研究所・特任准教授
研究者番号：30448097

荒木 徹平 (Teppei Araki)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：10749518

吉本 秀輔 (Shusuke Yoshimoto)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：80755463

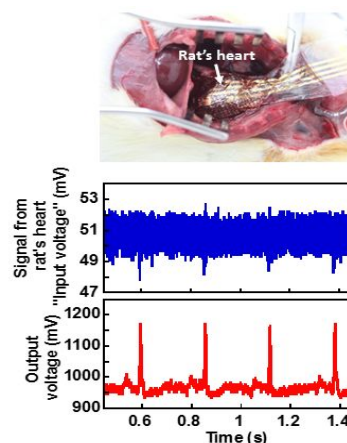


図4：アンプにより増幅されたラットの心臓電位を計測した一例。上図は、その写真。下図は、計測結果。ラットのこの薄膜アンプを用いることで、信号とノイズの比（SN比）が大幅に改善していることが見て取れる。