

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420276

研究課題名(和文)フレキシブル塗布型有機トランジスタメモリの実現に向けた基盤技術開発

研究課題名(英文)Development of fundamental technology for the fabrication of flexible solution-processable organic transistor memories

研究代表者

永瀬 隆(Nagase, Takashi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00399536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：可溶性低分子半導体をフローティングゲートとして利用することで、電荷蓄積層、有機半導体層及びゲート絶縁層の全有機層を簡易的な溶液プロセスで作製できる不揮発性有機トランジスタメモリを開発することに成功した。開発したメモリ素子は大きな閾値電圧シフトを示し、良好な書込/消去特性、比較的長い電荷保持特性が得られることが分かった。この様なメモリ動作が有機半導体のエネルギーバンドダイアグラムで説明できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We have developed nonvolatile organic transistor memories that enable to fabricate all organic layers by simple solution processes using soluble molecular semiconductors as floating gates. It is found that developed memory devices exhibit large threshold voltage shifts, good programming/erasing characteristics, and a relatively long charge retention time. We have shown that the operation mechanism of the memory devices can be explained on the basis of the energy band diagrams of organic semiconductors.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機トランジスタ 有機メモリ 塗布型有機半導体 フローティングゲート 溶液プロセス トップゲート構造

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜トランジスタ (有機 TFT) は、150°C以下の低いプロセス温度を有し、塗布や各種の印刷法を活用することで低コスト製造が可能である。この様な特長から、有機発光ダイオードを用いたディスプレイ、低コスト無線情報タグ、大面積センサー等のフレキシブル、ウェアラブルデバイスへの応用に向けた研究開発が近年、盛んに行われている。

有機 TFT の多様なデバイス応用においては、情報の読み出しや記録のための書き換え可能な不揮発性メモリが不可欠である。不揮発性有機メモリには、書込速度や消費電力の観点から、ポリフッ化ビニリデン共重合体等の有機強誘電体に大きな期待が寄せられているが、現状では実用化にはまだ多くの課題がある。一方、フラッシュメモリ等で広く普及しているフローティングゲートメモリを有機 TFT で作製する研究が近年注目されている。フローティングゲート型有機 TFT メモリでは、材料選択に大きく制約されることなく、比較的良好なメモリ特性を得ることが可能であるが、実用化には更なる特性改善に加えて、塗布や印刷法を用いた成膜プロセスの導入が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、塗布・印刷プロセスから作製可能な高い動作性能を有する書き換え可能なフレキシブル不揮発性有機 TFT メモリを実現することを目標とし、その作製法や動作機構の解明等の基盤技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

フローティングゲート型有機 TFT メモリの作製においては、制御ゲート絶縁層、フローティングゲート電極、トンネル絶縁層、有機半導体層等を積層させる必要がある。フローティングゲート電極には真空蒸着や塗布形成による金属や半導体のナノ微粒子、トンネル絶縁層には polystyrene や poly(methyl methacrylate) (PMMA) 等の絶縁性有機高分子が一般に用いられている。有機 TFT メモリは、制御ゲート絶縁層上にフローティングゲート電極と高分子絶縁体から成る電荷蓄積層を形成し、更に pentacene 等の有機半導体層を真空蒸着することで作製されている。しかしながら、一般的な高分子絶縁体は多くの可溶性の有機半導体に比べて有機溶剤に対する溶解度が高いため、電荷蓄積層上に有機半導体層を溶液プロセスで積層することが難しく、有機集積回路に通常用いられるボトムゲート構造で有機 TFT メモリを作製することが困難という問題がある。本研究では、可溶性有機半導体と高分子絶縁体の混合体の塗布膜で生じる相分離現象やトップゲート構造を利用することで、塗布プロセスで作製可能な不揮発性有機 TFT メモリを作製し、特性評価を行った。

4. 研究成果

塗布型有機 TFT メモリの開発に際して、塗布型電荷蓄積層の評価を行い、Si ナノ微粒子や [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)、TIPS-pentacene 等の可溶性低分子半導体をナノフローティングゲート電極として用いることで、塗布プロセスにより作製した有機 TFT メモリから、良好なメモリ特性を得ることに成功した。

Si ナノ微粒子を用いたメモリでは、SiO₂ ゲート絶縁膜上に Si ナノ微粒子をスピコートした後、新規開発した可溶性有機半導体 dinaphthothienothiophene precursor (DNNT 前駆体) と polystyrene との混合膜を塗布することで、ボトムゲート型有機 TFT メモリを作製した。DNNT 前駆体-polystyrene 混合膜の熱処理によって垂直方向に相分離が生じることで、有機半導体層とトンネル絶縁層が自発形成され、書込/消去特性や電荷保持特性等のメモリ動作が得られることが分かった。

可溶性低分子半導体をフローティングゲートとして用いたメモリでは、トップゲート構造を用いることで全ての有機層を塗布プロセスによって作製できる有機 TFT メモリが実現できることが分かった。

図 1 に本研究で開発した塗布型トップゲート有機 TFT メモリの素子構造を示す。有機半導体には、p 型高分子半導体の poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) を用い、スピコートにより成膜した。電荷蓄積層は PMMA 中に PCBM や TIPS-pentacene 等を分散させることで形成した。これらの電荷蓄積層は、多くの高分子半導体に対して直交溶媒となる酢酸ブチルを用いて成膜することが可能であり、P3HT 層上に塗布積層させることが可能である。制御ゲート絶縁膜には、多くの有機材料を溶解しないフッ素系溶媒からの塗布成膜が可能な CYTOP を用いた。

図 2(a) に電荷蓄積層に PMMA:TIPS-pentacene 混合膜 (重量比 85:15) を用いた有機 TFT メモリの伝達特性を示す。伝達特性は正ゲート電圧 V_G を印加することで正側に大きくシフトし、負ゲート電圧印加により負側にシフトすることで初期状態に戻る良好な書込/消去特性を示すことが分かった。図 2(b) に書込、消去後のドレイン電流 I_D 及び閾値電圧 V_{th} の保持特性を示す。両特性の外挿から見積った保持時間は 10^7 秒以上であり、長時間の保持が可能であることが明らかに

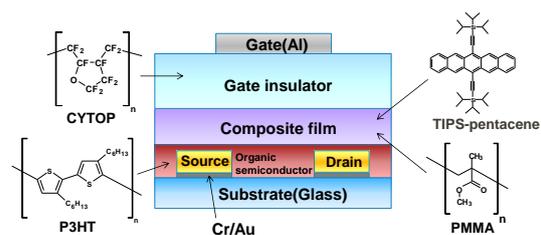


図 1. 分子フローティングゲートを有する塗布型トップゲート有機トランジスタメモリの構造。

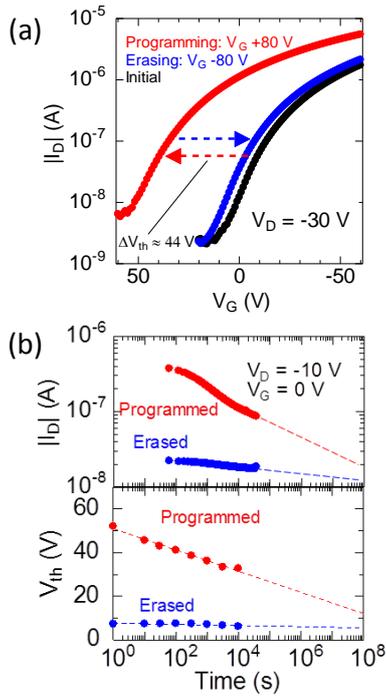


図 2. PMMA:TIPS-pentacene (重量比 85:15) 混合層を有するトップゲート P3HT 有機 TFT メモリの (a) 書込・消去特性及び (b) 電荷保持特性。CYTOP 層の厚さは 350 nm。

なった。このようなメモリ動作は PMMA:PCBM 混合膜を用いた有機 TFT も得ることが可能である。

得られたメモリ特性は図 3 に示す様なエネルギーバンドダイアグラムにより解釈できるものと考えられる。正ゲート電圧印加時に得られた伝達特性の正シフトは P3HT チャンネル層に過剰な正孔が誘起されていることを意味しており、チャンネル近傍の電荷蓄積層に

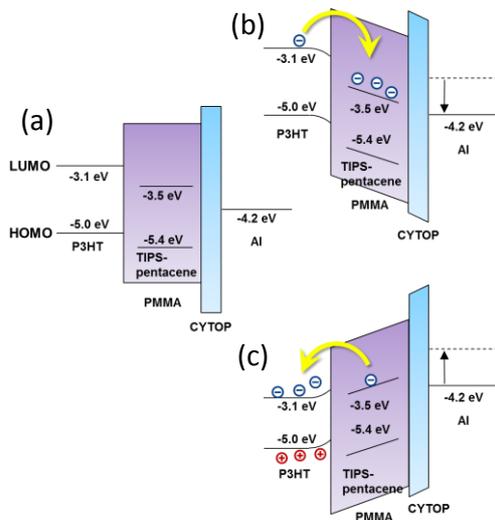


図 3. 有機 TFT メモリの (a) 初期、(b) 書込時 ($V_G > 0$ V)、(c) 消去時 ($V_G < 0$ V) のエネルギーバンドダイアグラム。

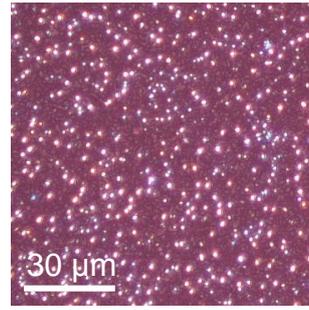


図 4. P3HT 層上にスピコートした PMMA:TIPS-pentacene (85:15) 混合膜の偏光顕微鏡写真。

電子が蓄積されていることを強く示唆している。TIPS-pentacene は P3HT よりも浅い LUMO 準位を有することで、注入された電子は TIPS-pentacene への捕獲が可能であり、P3HT 層への正孔を誘起したものと考えられる。負ゲート電圧印加時には TIPS-pentacene から P3HT の LUMO 準位を介して電子が離脱することでチャンネル層に過剰な正孔が誘起されなくなり、初期状態と同様の特性が得られることとなる。また、TIPS-pentacene は P3HT に比べて深い HOMO 準位を有することで、P3HT チャンネル層の正孔伝導に対して TIPS-pentacene がトラップ準位として機能しないことで、良好な TFT 特性が得られたものと考えられる。

図 4 に P3HT 層上に塗布成膜した PMMA:TIPS-pentacene (85:15) 混合膜の偏光顕微鏡画像を示す。P3HT 層上に TIPS-pentacene の

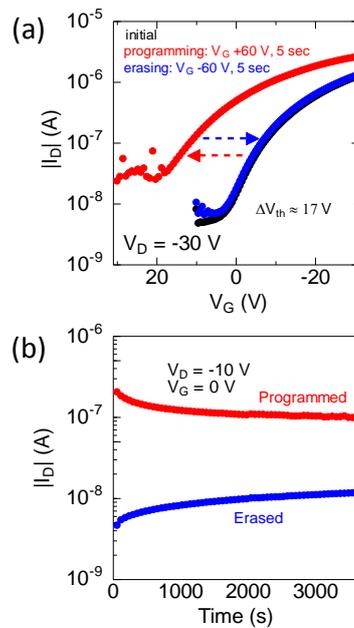


図 5. PMMA:TIPS-pentacene (重量比 80:20) 混合層を有するトップゲート P3HT 有機 TFT メモリの (a) 書込・消去特性及び (b) 電荷保持特性。CYTOP 層の厚さは 240 nm。

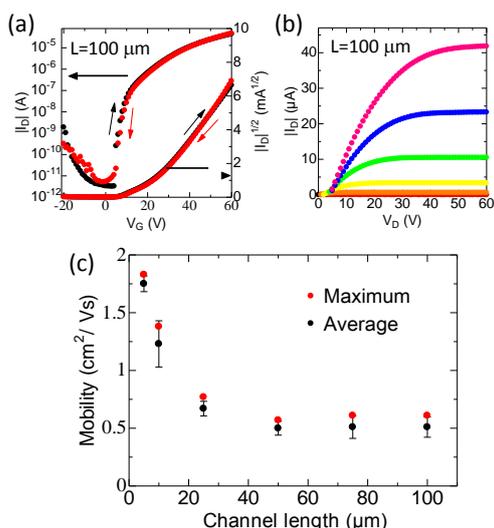


図 6. 塗布プロセスにより作製したトップゲート n 型有機 TFT (チャンネル長 100 μm) の (a) 伝達特性と (b) 出力特性。 (c) 電界効果移動度 (飽和領域) のチャンネル長依存性。

みを塗布した際には多結晶膜が形成されるが、PMMA に分散させることで自発的に TIPS-pentacene の凝集構造が形成されることが分かった。この様な構造の形成によって良好な電荷保持特性が得られたものと考えられる。

書込/消去特性に対する制御ゲート絶縁膜の薄膜化を検討した。図 5 に CYTOP 層を 350 nm から 240 nm に薄膜化した P3HT 有機 TFT メモリの書込/消去前後の伝達特性及びドレイン電流の変化を示す。書込/消去電圧を ± 60 V 程度まで低下させても、5 秒間での書込で約 17 V の閾値電圧シフト量を得ることが可能となった。外挿により見積った保持時間は 10^5 秒以上であり、オフ状態でのドレイン電流を低減させることで更なる保持特性の改善が期待できる。

また、塗布型 n 型有機 TFT メモリの開発に向けて、各種の n 型有機半導体を用いて塗布プロセスによるトップゲート n 型有機 TFT の作製を検討した (図 6)。その結果、長鎖アルキルを有する可溶性フラーレン誘導体 (C_{60} -fused *N*-methylpyrrolidine-*meta*- C_{12} phenyl) を用いることで、スピコート法を用いた簡易的な成膜プロセスから $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高い電子移動度、ヒステリシスの無い安定した動作特性が得られることが分かった。またチャンネル長を縮小した際に移動度が増加し、 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度を示すことが分かった。

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 8 件)

(1) F. Shiono, T. Nagase, T. Kobayashi, and H.

Naito, "Organic floating-gate transistor memory based on solution-processed organic films", Proceedings of the International Display Workshops, Vol. 23, pp. 1440-1441 (2016). 査読無

- (2) T. Nagase, K. Takagi, R. Nakamichi, T. Kobayashi, and H. Naito, "High mobility and operational stability of top-gate organic transistors based on solution-processable organic semiconductors", Proceedings of the International Display Workshops, Vol. 23, pp. 1380-1383 (2016). 査読無
- (3) T. Nagase, S. Abe, T. Kobayashi, Y. Kimura, A. Hamaguchi, Y. Ikeda, and H. Naito, "Solution-processed organic field-effect transistors based on dinaphthothienothiophene precursor with chemically modified electrodes", Journal of Physics: Conference Series (印刷中). 査読有
- (4) Y. Konishi, T. Nagase, M. Aono, T. Kobayashi, R. Ueda, T. Terui, A. Otomo, and H. Naito, "Fabrication of vertical molecular junction devices with conductive polymer contacts using a peeling method", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 16, pp. 3307-3311 (2016). 査読有
- (5) T. Nagase, M. Yoshikawa, S. Yamazaki, T. Kobayashi, Y. Michiwaki, S. Watase, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito, "Effects of silica nanoparticle addition on polymer semiconductor wettability and carrier mobility in solution-processable organic transistors on hydrophobic substrates", Journal of Polymer Science Part B, Vol. 54, pp. 509-516 (2016). 査読有
- (6) Y. Kimura, A. Hamaguchi, Y. Ikeda, T. Nagase, H. Naito, K. Takimiya, and T. Shiro, "Solution-processed dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene transistor memory based on phosphorus-doped silicon nanoparticles as a nano-floating gate", Applied Physics Express, Vol. 8, pp. 101601-1-101601-4 (2015). 査読有
- (7) K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, T. Kushida, and H. Naito, "High-performance electrically stable solution-processed polymer field-effect transistors using a top-gate configuration", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, pp. 011601-1-011601-5 (2015). 査読有
- (8) R. Nakamichi, T. Nagase, T. Kobayashi, Y. Sadamitsu, and H. Naito, "High-mobility solution-processed organic field-effect transistors with channel length of 5 μm ", Proceedings of the International Display Workshops, Vol. 21, pp. 706-709 (2014). 査読無

[学会発表] (計 33 件)

- (1) F. Shiono, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, “Development of organic floating-gate nonvolatile transistor memory based on solution-processed organic films”, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2016 年 12 月 14 日～16 日, 神戸国際会議場 (兵庫県神戸市).
- (2) F. Shiono, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, “Effect of light illumination on solution-processed top-gate organic transistor memory devices with soluble fullerene-polymer charge storage layers”, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2016 年 12 月 14 日～16 日, 神戸国際会議場 (兵庫県神戸市).
- (3) T. Nagase, K. Takagi, R. Nakamichi, T. Kobayashi, and H. Naito, “High mobility and operational stability of top-gate organic transistors based on solution-processable organic semiconductors”, The 23rd International Display Workshops, 2016 年 12 月 7 日～9 日, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市).
- (4) F. Shiono, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, “Organic floating-gate transistor memory based on solution-processed organic films”, The 23rd International Display Workshops, 2016 年 12 月 7 日～9 日, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市).
- (5) 塩野郁弥, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “可溶性ペンタセンを用いた塗布型有機フローティングゲート不揮発性有機トランジスタメモリ”, 2016 年 10 月 21 日～22 日, 薄膜材料デバイス研究会第 13 回研究集会, 龍谷大学校友会館 (京都府京都市).
- (6) 永瀬 隆, 中道諒介, 小林隆史, 貞光雄一, 内藤裕義, “塗布型トップゲート有機トランジスタの電界効果移動度に対する接触抵抗の影響”, 2016 年 10 月 21 日～22 日, 薄膜材料デバイス研究会第 13 回研究集会, 龍谷大学校友会館 (京都府京都市).
- (7) F. Shiono, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, “Solution-processed top-gate nonvolatile organic transistor memory devices with soluble fullerene-polymer composite as charge storage layers”, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2016 年 9 月 26 日～29 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市).
- (8) 塩野郁弥, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “塗布プロセスによる有機フローティングゲート不揮発性有機トランジスタメモリ”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13 日～16 日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市).
- (9) 永瀬 隆, 塩野郁弥, 小林隆史, 内藤裕義, “低分子分散膜を電荷蓄積層として用いた塗布型トップゲート有機トランジスタメモリ”, 第 35 回電子材料シンポジウム, 2016 年 7 月 6 日～8 日, ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県守山市).
- (10) 高木謙一郎, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “トップゲート構造を有する塗布型有機電界効果トランジスタの高動作安定性”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19 日～22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区).
- (11) 塩野郁弥, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義, “塗布型トップゲート有機トランジスタメモリの作製と評価”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19 日～22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区).
- (12) 木村 友, 濱口 梓, 池田吉紀, 永瀬 隆, 内藤裕義, 瀧宮和男, 城 尚志, “Si ナノ粒子をフローティングゲートとした塗布型 DNTT トランジスタメモリ”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日～16 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- (13) Y. Suenaga, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, “Solution-processed n-channel top-gate organic transistors with high mobility and high electrical stability”, 第 34 回電子材料シンポジウム, 2015 年 7 月 15 日～17 日, ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県守山市).
- (14) T. Nagase, K. Takagi, T. Kobayashi, and H. Naito, “Improvement of the field-effect mobility and electrical stability of solution-processable organic transistors using a top-gate configuration”, 第 34 回電子材料シンポジウム, 2015 年 7 月 15 日～17 日, ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県守山市).
- (15) T. Nagase, T. Hirose, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito, “Influence of gate electric field on the electrical characteristics of short-channel organic field-effect transistors”, The 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2014 年 12 月 17 日, 神戸国際会議場 (兵庫県神戸市).

[その他]

大阪府立大学工学研究科電子・数物系専攻
有機半導体工学研究グループ ホームページ
<http://pe3.pe.osakafu-u.ac.jp/publication/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永瀬 隆 (NAGASE TAKASHI)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00399536