

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01855

研究課題名（和文）有機電界効果トランジスタの界面トラップの分類と低トラップ密度界面形成機構の解明

研究課題名（英文）Classifying the interfacial traps in organic field-effect transistors and revealing the mechanism of the formation of low-trap-density interfaces

研究代表者

松井 弘之（Matsui, Hiroyuki）

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：80707357

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：有機トランジスタを用いることで食品ラップのように薄い状態でも機能するフレキシブル電子デバイスを作製でき、パッチ型ヘルスマニタやシートセンサとしての応用が期待されている。しかしながら、有機トランジスタ内には不純物や格子欠陥などのトラップが存在し、ノイズや動作不安定性の原因となる。本研究では、デジタル印刷法で作製した有機トランジスタのノイズや動作不安定性の計測を通してその原因を明らかにするとともに、低ノイズ有機トランジスタを作製することで脈波や脳波、心電などが計測可能であることを示すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高齢化が進む現代社会において、医療や介護にかかる人的・経済的負担は拡大し続けている。本研究は、高齢者や入院患者の健康状態を把握する上で医療従事者や患者の負担を軽減するパッチ型ヘルスマニタの実現に繋がる基盤技術となるものである。実際に脈波や脳波、心電などを有機トランジスタの計測対象として想定し、開発した低ノイズ有機トランジスタがこれらの計測に有用であることを実証した。

研究成果の概要（英文）：Organic transistors can be used for realizing ultra-flexible electronic devices which are as thin as plastic wrap for food. One of the applications of such ultra-flexible devices is a patch-type health monitor. However, traps such as impurities and lattice defects in the organic transistors causes noise and operational instability. In this study, we investigated the noise and operational instability of printed organic transistors. In addition, we realized a low-noise organic transistors which can measure blood pulse waves, brain waves, and electrocardiograms.

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 プリントブルエレクトロニクス フレキシブルエレクトロニクス ノイズ トラップ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

シリコンを中心とした現代の半導体産業はその微細集積化技術と高速演算性能を生かし、これまでの情報化社会に貢献してきた。しかしながら、それらの技術が限界に近づきつつある現在、半導体産業は新たな方向性へとパラダイムシフトを求められている。そのような中、有機半導体は、①印刷法による成膜パターンニングが可能である、②150°C以下の低い熱処理温度で高い性能を発揮する、③分子を自由に設計・修飾できる、といったユニークな特徴を併せ持つことから、新たな産業分野として期待されている。塗布型酸化半導体と比較しても、室温～250°C程度の熱処理温度では塗布型有機半導体の方が高い移動度を示す。このような特徴から、熱に弱いプラスチックフィルムなどのフレキシブル基板上に低コストかつ大面積な電子デバイスを作製するには、有機半導体が最適な材料である。中でも有機半導体によって作られる有機電界効果トランジスタ (OFET) は、電子デバイスにおける信号処理や増幅、スイッチング、デジタル演算などを担う重要な素子である。

これまでの OFET に関する多くの研究により、トラップと呼ばれるギャップ内準位が素子特性に重大な影響を与えていることは疑う余地がない。OFET の物性研究には、長い間、専ら気相成長による有機半導体単結晶が用いられてきた (図 1 (a)) [M. E. Gershenson *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 973 (2006)]. 気相成長による有機半導体単結晶はトラップ密度が低く理想的な反面、その再現性や生産性の低さおよびパターンニングの難しさ故、小規模な回路さえ作製は困難であり、実用性に乏しい。近年では塗布法によって有機半導体単結晶を作製することも可能となりつつあるが、動作には 10 V 以上の高い電圧が必要であり、まだ実用に堪えるものではない [A. Yamamura, H. Matsui *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600456 (2017)]. そのような中、提案者らは 2017 年に、気相成長の有機半導体単結晶に匹敵する低いトラップ密度 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) を有する OFET を印刷法によって作製し (図 1 (b))、それを用いて僅か 0.3 V で駆動可能な印刷 OFET 回路を実現した [R. Shiwaku, H. Matsui *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600557 (2017)]. 0.3 V の超低電圧駆動は真空法や電気二重層を用いた OFET 回路を含めても世界最小である。このような超低電圧駆動 OFET 回路が印刷法によって作製可能となった背景には、低分子半導体/高分子絶縁体の相分離界面形成技術がある [T. Ohe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 053303 (2008)]. これは、低分子半導体と高分子絶縁体の混合溶液を塗布した時に、図 2 のようにそれぞれの材料が膜厚方向に相分離を起こす現象であり、TOF-SIMS などの質量分析法によって観察されている。特に、提案者らは最近、トルエンに可溶性高分子絶縁体を予め塗布し、その上に低分子半導体のトルエン溶液を塗布することにより、混合溶液の場合よりも積極的に相分離を引き起こし、更なるトラップ密度の低減 ($2.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) を達成した [塩飽、松井、他、2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、7p-A203-12 (2017)]. しかしながら、このような相分離が低トラップ密度界面を形成するメカニズムについてはまだ殆ど分かっていない。例えば、低分子半導体と高分子絶縁体の混合溶液を用いた場合でも、トラップ密度は半導体材料や絶縁材料の種類および塗布方法によって大きく異なる。また、一般に有機半導体/絶縁体界面のトラップの物理的な起源については様々な可能性が列挙されるだけでその実体は定かではない。

2. 研究の目的

本研究では最終的に以下の 3 つを目的とした。

第一に、半導体および電極を印刷法で作製した有機トランジスタのトラップ分布を正確に調べるため、温度を様々に変化させながら 2 端子法および 4 端子測定法を用いて有機トランジスタのトラップ解析を行う。

第二に、相分離界面におけるマイクロ構造を調べるために、G. Milano 教授と連携して分子動力学シミュレーションを行い、相分離の有無や配向に着目して解析を行う。

第三に、上記の知見を活かして低ノイズ有機トランジスタを作製し、ウェアラブルヘルスマニタを想定して脈波・脳波・心電などの生体信号を印刷型有機トランジスタによって計測可能か調べる。

3. 研究の方法

第一の 4 端子法によるトラップ分布解析においては、通常の印刷法では 4 端子測定法に十分

な微細パターンニングを行うことが困難なため、静電方式のスーパーインクジェット印刷装置またはレーザーエッチングによるパターンニングを検討した。それぞれの手法においてチャネル内電位の計測精度を詳細に調べた。

第二の分子動力学シミュレーションにおいては、トルエンと TIPS ペンタセン、ポリスチレンを含む系から徐々にトルエン分子を減らしていくことによって乾燥過程を模擬し、その際の膜構造の変化についてシミュレーションを行った。

第三の生体信号計測においては、脈波・心電の模擬信号を印刷型有機トランジスタのゲートに入力し、ドレイン電流における目的信号とノイズの大小関係を調べた。

4. 研究成果

トラップ分布解析においては、まず半導体と電極を印刷法で作製した有機トランジスタの伝達特性を2端子法で様々な温度で測定し、Fortunato らの方法でトラップ密度分布を解析した(図1)。半導体層として、DTBBDT-C6のみを用いた場合と、DTBBDT-C6:ポリスチレン混合溶液を用いた場合で比較したところ、ポリスチレンの混合によってトラップ密度が1桁以上低減された。また、蒸着法によるペンタセン多結晶薄膜と比べると、どちらの素子もトラップ密度が低く、印刷法によって高品質の有機半導体薄膜が形成可能であることが分かる。実際、蒸着法によるペンタセン多結晶薄膜の結晶サイズは1 μm程度であるのに対し、印刷法によるDTBBDT-C6多結晶薄膜の結晶サイズは100 μm程度と大きく、結晶粒界が少ないことがトラップ低減に寄与したと考えられる。

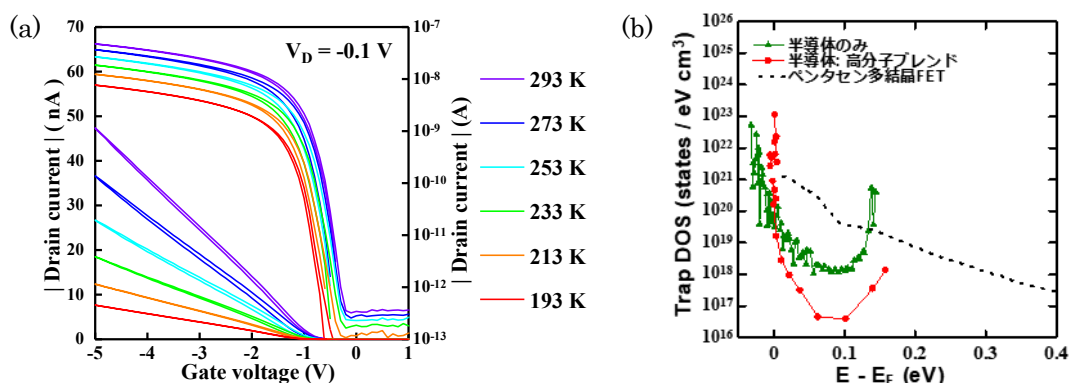


図1. (a)印刷法で作製したDTBBDT-C6有機トランジスタの伝達特性の温度依存性と(b)トラップ密度分布。

有機半導体とポリスチレンを混合することによってトラップ密度が低減されるメカニズムを調べるため、全原子分子動力学シミュレーションを行った。トルエンとTIPSペンタセン、ポリスチレンを含む系から徐々にトルエン分子を減らしていくことによって乾燥過程を模擬し、その際の膜構造の変化について調べた(図2a)。その結果、TIPSペンタセン分子は空気と接する表面に多く存在し、相分離の前兆と思われる濃度の偏りが見られた。このときにTIPSペンタセン分子の配向をオーダーパラメータ $P2 = [3(\cos^2 \theta) - 1]/2$ によって評価したところ、TIPSペンタセン分子は特性の配向を示さなかった。今回は計算コストのために平衡状態には至らなかったものの、有機トランジスタに重要な半導体/絶縁体界面形成の初期過程が再現できたと考えられる。今後、粗視化モデルの導入などにより、平衡状態に至るまでの長いシミュレーション時間も対応可能になると考えられる。

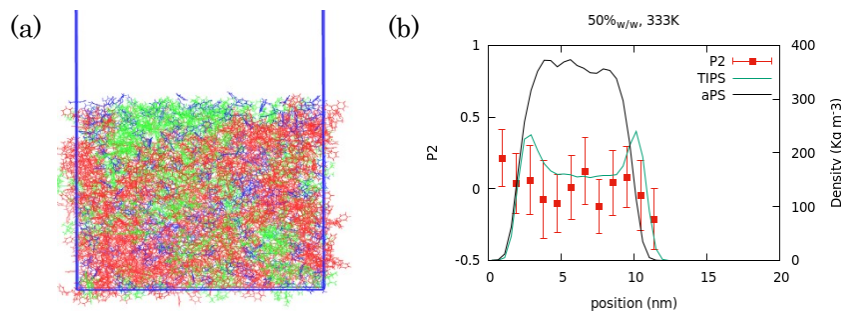


図2. (a)分子動力学シミュレーションの様子(緑:TIPSペンタセン、赤:ポリスチレン、青:トルエン)と(b)厚さ方向の各分子の濃度分布およびP2オーダーパラメータ。

最後に、上記の知見を元に低ノイズ有機トランジスタを印刷法によって作製した。その際、有機半導体層へのポリスチレンの添加、成膜条件の最適化の他、チャンネル長やチャンネル幅を大きくすることによってもノイズを低減した。得られたノイズのスペクトル密度を、用途別の要求性能と合わせて図3に示す。ノイズ密度は課題開始時に比べて2桁以上向上し、当初は難しかった脳波や心電を計測できると見込まれる性能となった。実際に生体信号を計測可能か調べるため、生体信号を模擬した電気信号を有機トランジスタのゲート電極に入力し、ドレイン電流の変化を計測した。その結果、図4に示すように最も難易度の高い心電においても波形が観測可能であることが実証された。

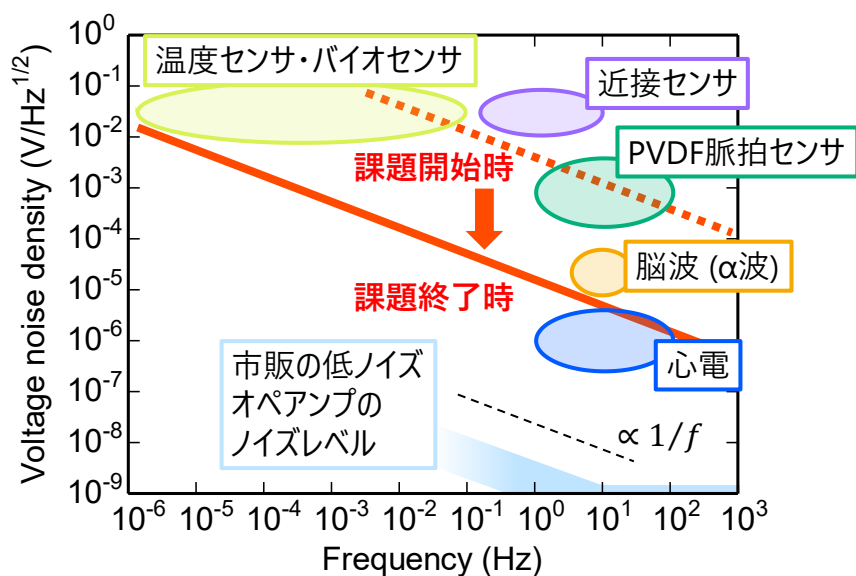


図3. ノイズ密度の実測値および用途別要求性能

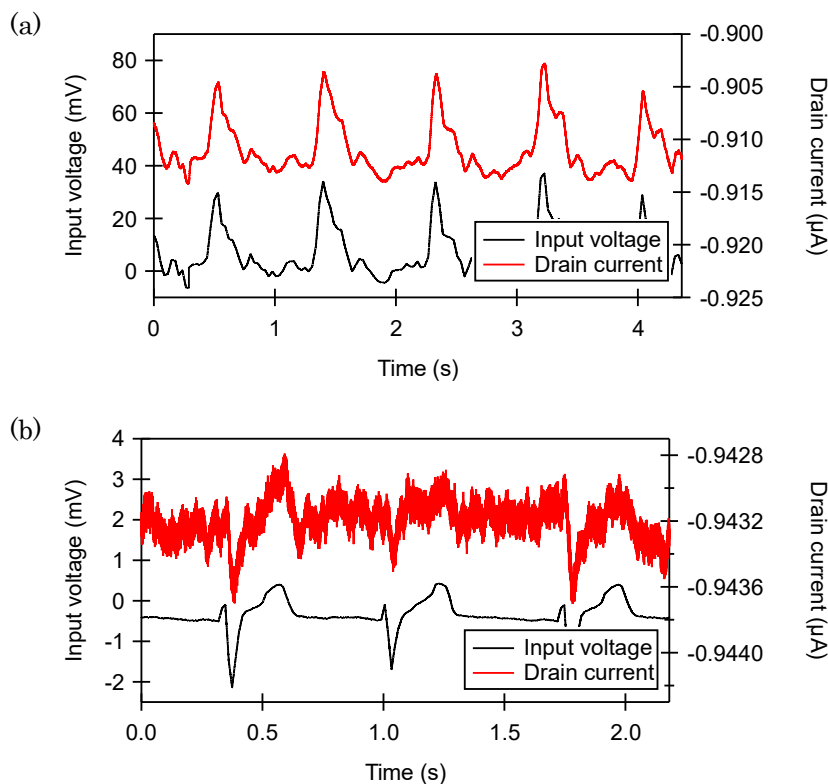


図4. 印刷法で作製した低ノイズ有機トランジスタに脈波/心電の模擬信号(黒線)をゲート入力した時のドレイン電流変化(赤線)。(a) 脈波信号の場合。(b) 心電信号の場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Matsui Hiroyuki、Takeda Yasunori、Tokito Shizuo	4. 巻 75
2. 論文標題 Flexible and printed organic transistors: From materials to integrated circuits	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105432 ~ 105432
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2019.105432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takeo Hoshi、Hiroto Imachi、Akiyoshi Kuwata、Kohsuke Kakuda、Takatoshi Fujita、Hiroyuki Matsui	4. 巻 36
2. 論文標題 Numerical aspect of large-scale electronic state calculation for flexible device material	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics	6. 最初と最後の頁 685 ~ 698
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s13160-019-00358-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Rei Shiwaku、Masataka Tamura、Hiroyuki Matsui、Yasunori Takeda、Tomohide Murase and Shizuo Tokito	4. 巻 8
2. 論文標題 Charge Carrier Distribution in Low-Voltage Dual-Gate Organic Thin-Film Transistors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1341
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/app8081341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 長谷川 賢美、上野 知英、福田 貴、時任 静士、松井 弘之
2. 発表標題 有機トランジスタのノイズとバイアスストレスの同時精密計測
3. 学会等名 第15回有機デバイス・物性院生研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川 賢美、上野 知英、福田 貴、時任 静士、松井 弘之
2. 発表標題 有機トランジスタのノイズとバイアスストレスの同時計測
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Matsui、Gaku Tsuburaoka、Wataru Fujiwara、Hiroshi Katagiri、Shizuo Tokito
2. 発表標題 Crystal Structure, Band Calculation and Crystal Orientation Imaging of Printed TMTES-Pentacene Thin-Film Transistors
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Gaku Tsuburaoka, Hiroyuki Matsui, Yasunori Takeda, Shizuo Tokito
2. 発表標題 Four-terminal measurement of organic transistors fabricated by reverse offset printing
3. 学会等名 The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPOMY) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Matsui, Rei Shiwaku, Kuniaki Nagamine, Shizuo Tokito
2. 発表標題 Inkjet-Printed Organic Transistor Circuits for Sensor Applications
3. 学会等名 The 25th International Display Workshops (IDW) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 圓岡岳, 松井弘之, 片桐洋史, 藤原渉, 竹田泰典, 時任静士
2. 発表標題 p型有機半導体TMTES-pentacene薄膜相の単結晶X線構造解析とバンド計算およびトランジスタ特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎錬, 竹田泰典, 圓岡岳, 村瀬友英, 熊木大介, 松井弘之, 時任静士
2. 発表標題 反転オフセット印刷電極を用いた高分子有機半導体トランジスタの四端子コンタクト抵抗測定
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松井弘之
2. 発表標題 三電極法によるウェアラブルバイオセンシングのためのフレキシブル&プリント回路の開発
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松井弘之
2. 発表標題 印刷型有機トランジスタの集積回路応用
3. 学会等名 フレキシブル有機エレクトロニクス研究会 第5回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松井弘之
2. 発表標題 印刷型有機集積回路の実現とバイオセンサ応用
3. 学会等名 分子系の複合電子機能第181委員会内講演 第31回研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村真貴, 塩飽黎, 竹田泰典, 村瀬友英, 松井弘之, 時任静士
2. 発表標題 デュアルゲート構造による高分子半導体トランジスタの実効移動度とスイッチング特性の向上
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上野知英, 塩飽黎, 和田英樹, 福田貴, 熊木大介, 時任静士, 松井弘之
2. 発表標題 温度可変測定による印刷型有機トランジスタのトラップ解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 H. Naito, K. Tanaka, J. Singh, M. R. Narayan, D. Ompong, T. Kobayashi, T. Nagase, M. Funahashi, A. Saeki, A. S. Mishchenko, T. Manaka, M. Iwamoto, H. Matsui, Y. Noguchi, H. Ishii, L. Jager, T. D. Schmidt, W. Brutting, L. Zhao, D. Kim, J. Ribierre, T. Komino, C. Adachi, M. Uno, I. Osaka, K. Takimiya, K. Okamoto	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 384
3. 書名 Organic Semiconductors for Optoelectronics	

〔産業財産権〕

〔その他〕

松井研究室
<http://matsui-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ミラノ ジュゼッペ (Milano Giuseppe)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
イタリア	フェデリコ2世・ナポリ大学		