

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601
 研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2010 ～ 2012
 課題番号：22686036
 研究課題名（和文） 自己組織化単子膜を用いた有機フローティングゲートトランジスタ
 研究課題名（英文） Organic floating-gate transistors using a self-assembled monolayer
 研究代表者
 関谷 毅 (SEKITANI TSUYOSHI)
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
 研究者番号：80372407

研究成果の概要(和文)：

本研究では、我々のグループが世界に先駆けて開発に成功したフレキシブルな有機フローティングゲートトランジスタ (Science, Vol. 326 pp. 1516-1519 (2009)) に用いた自己組織化単分子ゲート絶縁膜の製膜プロセスを確立し、アンビエントエレクトロニクスに整合する大面積エリアメモリへ応用することを目的として取り組んできた。一連の研究を通し、フレキシブルな有機フローティングゲートトランジスタの伝導機構の解明とともに、それを用いた不揮発性メモリ現象を明らかにし、極めて信頼性の高いフレキシブル有機不揮発性メモリの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：

I have successfully developed the manufacturing processes of flexible organic floating-gate transistor (Science, Vol. 326 pp. 1516-1519 (2009)) which is applicable to large-scale area-memory compatible to ambient electronics. Through the research activity, I have unveiled the mechanism of the flexible organic floating-gate transistors and its non-volatile memory effect, and successfully developed the reliable and flexible organic non-volatile memory system using organic floating-gate transistors.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	6,600,000	1,980,000	8,580,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード:有機トランジスタ、フレキシブルトランジスタ、有機半導体、半導体、トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

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・低価格性を活かした新たな応用への期待が高まっており、近年、大面積ディスプレイの研究が盛んに行われている。申請者は世界に先駆けて大面積センサ、アクチュエータの開発に成功してきた (Science, 321, 1468 (2008)、Nature Materials, 6, 413 (2007)) が、更なる高性

能化、高機能化に向けて、有機メモリの開発は不可欠である。

有機メモリの研究は世界的に行われているが、そのほとんどは強誘電体 PVDF を用いており、駆動電圧が 30V を超える (Nature Materials 4, 243 (2005))。低電圧駆動メモリとして有機電場誘起抵抗メモリ (RRAM) の報告例があるが (Advanced Functional Materials, 16, 1001 (2006))、大気中での安定性や信頼性の観点か

ら、実用化されていなかった。

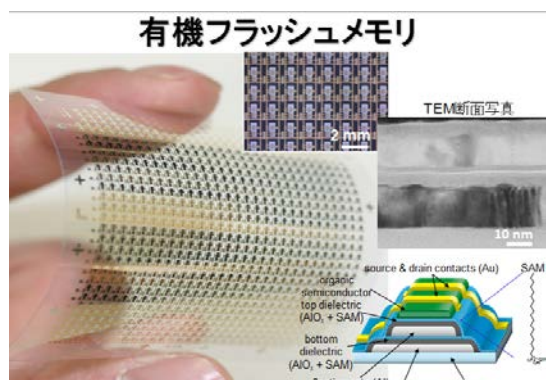


図1:我々のグループが世界に先駆けて開発に成功した有機フローティングゲート型不揮発性メモリ素子。ゲート絶縁膜内に埋め込まれた浮遊電極層に電荷を貯めたり、放出したりすることで、情報を不揮発に記憶させることが出来る。トランジスタ構造を有していることから、記憶させた情報は、トランジスタのチャネル電流もしくは閾値電圧として、記憶情報を破壊することなく読み出すことが出来る。

シリコンテクノロジーにより成し遂げられてきたメモリ技術は、今日の情報通信技術 (ICT) には不可欠であり、フォトリソグラフィ技術を用いて微細化、高度集積化、高機能化を同時に実現してきた。一方、社会生活の多様化に伴いエレクトロニクスに求められる機能も変化しており、機能性に加えて、その使いやすさが重要な要素となっており、ヒューマン・マシンインターフェース (ヒトとエレクトロニクスをつなぐ入出力電子デバイス、センサ) の重要性が増している。すなわち等身大 (メートル寸法) の大面積センサの開発が不可欠となっている。有機トランジスタは、シリコンの苦手とする大面積センサを作製することが出来、ここにメモリ技術を導入することで大面積センサの消費電力を2~3桁近く抑制することが出来るため、有機メモリの実現は、大面積センサを実現するためには不可欠な要素技術である。

2. 研究の目的

本研究では、我々が最近世界に先駆けて動作原理の確認に成功したフレキシブルな有機フローティングゲートトランジスタ (Science, Vol. 326 pp. 1516-1519 (2009)) の基盤技術を確認することを目的とした。より具体的には、不揮発性メモリとして用いられるフローティングゲート型トランジスタのゲート絶縁膜の製膜に自己組織化単分子膜を用いることで、2V 以下の低電圧駆動、大面積化、フレキシブル化を同時に実現し、大面積ヒューマン・マシンインターフェースに資する

大面積エリアメモリの開発を目的とした。近年、有機材料を用いた大面積ディスプレイやセンサ、アクチュエータの研究が盛んに行われているが、これらに不可欠な有機メモリマトリックスは実現されていないため、有機材料を持ちいた新しい構造、原理に基づく不揮発性メモリとして、フローティングゲート構造と、自己組織化単分子膜が固有に持つ特異な絶縁特性、高電圧印加時に見せる特異なトンネル電流に注目したデバイス作製を実施した。

我々のグループでは、自己組織化単分子膜に金属電極を埋め込む手法を開発し、世界最小駆動電圧2Vの有機フローティングゲートトランジスタとそれを用いたフラッシュメモリマトリックスを実現してきた。しかし、「自己組織化単分子膜の不均一性によりメモリ保持時間が短いこと」、「動作機構の解明」、「高速化」など幾つかの課題が残った。本研究では、この作製プロセスを確立し、動作原理を解明するとともにメモリ性能を実用レベルまで高めるための基盤技術の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究では、有機フローティングゲートトランジスタの作製プロセスの確立と動作原理を解明するとともに、メモリ性能を実用レベルまで向上させることを目的とし、そのための研究方法を下記の通り提案し実行してきた。

初年度は、自己組織化単分子の均一製膜プロセスに取り組むことによって、有機フローティングゲートトランジスタの作製プロセスを確立する。このとき、さまざまな自己組織化単分子絶縁膜内に金属電極を埋め込み、トンネル電流やキャリア保持能力についても検討を始める。次年度以降は、フローティングゲートの上下で異なる自己組織化ゲート絶縁膜を製膜し、構造解析やキャリアの出し入れが行われる経路を評価すると共に、Hall 測定を用いた伝導キャリア密度の評価を行う。期間後半には、アトリットルインクジェットを最大限に活用し、有機フローティングゲートトランジスタの微細化に取り組む。

4. 研究成果

世界に先駆けてフレキシブルな有機フローティングゲートトランジスタの基盤技術を確認し、アンビエントエレクトロニクスに整合する大面積エリアメモリへの応用が可能な不揮発性メモリの開発に成功した。フローティングメモリの高速動作化、高信頼性化への取り組みについては、ゲート絶縁膜の選定と絶縁性と均一性を目指した最適化を行った。特に低電圧駆動 (2V 以下) 可能な自己組織化単分子とプラズマ酸化によるアルミ酸化膜を併用した極薄膜ゲート絶縁膜の製膜

の際に、プラズマ酸化条件を最適化することで、室温環境で極めて高密度かつ高信頼性のゲート絶縁膜を作製し、フローティングゲートトランジスタをプラスチックフィルム上に、大規模に作製できることを見出した。

フローティングゲート型有機メモリは過去にほとんど例がなく、その駆動原理が明確でなかった。本研究では、フレキシブル有機メモリ有機半導体チャネルを有するフローティングゲートトランジスタのキャリア数、キャリア伝導機構、フローティングゲートへのキャリア注入機構(不揮発性メモリ効果)に関する研究を行った。その結果、高移動度有機半導体ジナフトチエノチオフェンを半導体層に用いたフローティングゲートトランジスタは、通常のトランジスタ構造と同様に室温においてはバンド伝導に由来する伝導機構を有していることを確認した。また、不揮発性メモリ効果は、高電圧印加時(プログラム電圧:通常駆動電圧2V)に対して、プログラム電圧は6V)にチャネルに誘起されたホールが、自己組織化単分子ゲート絶縁膜が特有に持つトンネル効果によりフローティングゲートへ注入されている可能性が高いことを明らかにした。一連の研究を通し、フレキシブルな有機フローティングゲートトランジスタの伝導機構の解明とともに、それを用いた不揮発性メモリ現象を明らかにし、極めて信頼性の高いフレキシブル有機不揮発性メモリの開発に成功した。この構造を利用することで、トランジスタが駆動を始める電圧、閾値電圧を動的に制御することが可能になった。そのため、有機トランジスタの本質的な課題であった特性バラツキを改善できる技術としても注目をされ始めている。

自己組織化単分子膜のみならず、異なる絶縁膜で同様なトンネル現象により不揮発性メモリの作製が可能であるかの検討を行った。その結果、化学気相成長できる高分子膜、ジクロロパラキシリレン(通称、パリレン)において、自己組織化単分子膜と同様に、高電圧印加時(プログラム電圧印加時)に浮遊ゲート層への電荷の出し入れが可能であることを見出した。実際に、我々の研究室では、パリレンによりゲート絶縁膜を系瀬下フローティングゲート構造を利用して特性のバラツキを低下させ、大規模なアナログ回路およびデジタル回路といった集積回路を動作させることにも成功した。

トランジスタの上部電極であるソース・ドレイン電極を微細化することで、トランジスタの性能、特に応答速度を格段に向上させることが出来る。一般的なメタルマスクを用いた蒸着法では、ソースドレイン電極の線幅は50ミクロン、電極間距離も50ミクロン程度が限界である。これ以下に微細化するためには特殊な工法を用いたメタルマスクを用いるが、これでも20ミクロン程度の微細化

が限界であるといわれている。そこで本研究では、世界最小の液滴 0.1fL を吐出できるサブフェムトリットルインクジェット装置を用いて、Agナノ粒子インクを微細にパターンニングし、1 ミクロン寸法のソース・ドレイン電極を作製した。移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ と通常の蒸着法で作製したトランジスタと比べると一ケタ近く低いが、これは印刷電極と有機半導体の接触抵抗が高いことに起因する効果と考えられる。今後、印刷金属電極・有機半導体界面の接触抵抗を低減する材料を導入することで移動度の向上を図る必要がある。

1- μm チャネルを持つ有機トランジスタ

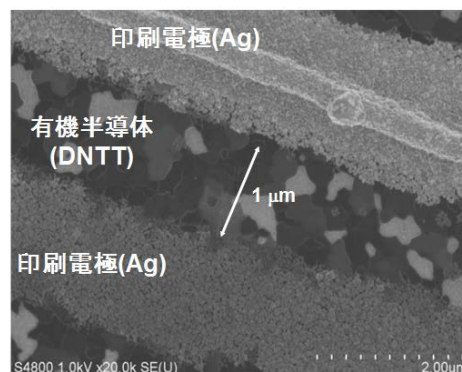


図2: 高移動度有機半導体、ジナフトチエノチオフェン上にサブフェムトリットルインクジェットにより作製したソース・ドレイン電極。電極幅1ミクロン、電極間距離1ミクロンを実現した。

一連の研究活動により、世界初となる有機フローティングゲート型メモリによるフレキシブル有機システムの開発を実現することが出来た。これは、材料の選定と製膜条件の最適化はもちろんのこと、Hall 測定を用いた精密なキャリア密度の測定、伝導機構の解明とその結果をプロセスにフィードバックさせることでプロセスの最適化に用いることが出来たことに由来する。

今後は、有機材料により作製してきた大面積センサやアクチュエータに、今回開発した有機エリアメモリを集積化することでその機能融合を図り、大面積センサの高機能化を実現することが課題であり、引き続きこれに取り組むことで、今回の成果をシステムレベルで実証する。

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(5)件
①

Tsuyoshi Sekitani、Ambient Electronics、Japanese Journal of Applied Physics、査読有、51巻、2012、1-13

DOI:10.1143/JJAP.51.100001

②

Tsuyoshi Sekitani、Stretchable organic integrated circuits for large-area electronic skin surface、Topics: Materials for Stretchable Electronics、MRS Bulletin、査読有、37巻、2012、236-245

③

Martin Kaltenbrunner、Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility、Nature Communications、査読有、3巻、2012、770

DOI:10.1038/ncomms1772

④

Kazunori Kuribara、Organic transistors for bio/medical applications、Nature Communications、査読有、3巻、2012、723

DOI:10.1038/ncomms1721

⑤

Koichi Ishida、A 100-V AC Energy Meter Integrating 20-V Organic CMOS Digital and Analog Circuits With a Floating Gate for Process Variation Compensation and a 100-V Organic p-MOS Rectifier、Journal of Solid-State Circuits、査読有、47巻、2012、301-309

[学会発表] 計(6)件

①

Tsuyoshi Sekitani、Organic transistors for bio/medical applications、7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics Electronics (M&BE7)(招待講演)、2013年03月17日~2013年03月19日、Fukuoka、Fukuoka International Congress Center

②

Tsuyoshi Sekitani、Large-area organic electronics for space applications、The 10th International Workshops on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Applications (招待講演)、2012年12月10日~2012年12月10日、Ibaraki、Tsukuba International Congress Center

③

Tsuyoshi Sekitani、All-printed organic transistors for large-area, flexible electronics、The 20th International Symposium on Semiconductor Manufacturing(招待講演)、2012年10月17日~2012年10月17日、Tokyo、Hyatt Regency Tokyo

④

Tsuyoshi Sekitani、Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya、“Ultra-flexible, ultra-sensitive organic pressure sensor system for bio-medical applications、Special session “Stretchable electronics”、2012 IEEE Sensors (招待講演)、2012年10月28日~2012年10月31日、Taipei international Convention center, Taipei, Taiwan

⑤

Tsuyoshi Sekitani、Large-area, ultraflexible electronics for ambient information technologies
9th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012)(招待講演)、2012年12月11日~2012年12月14日、Hyogo, Kobe Convention Center

⑥

Tsuyoshi Sekitani、Large-area, flexible energy harvesting systems using organic integrated circuits、8479-1, Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics V, SPIE meeting(招待講演)、2012年08月15日~2012年08月15日、San Diego, USA

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等
染谷関谷研究室
<http://www.ntech.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

関谷 毅 (SEKITANI TSUYOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号:80372407

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: