

## 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24年 5月18日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850018

研究課題名（和文） 赤外・ラマン分光法を用いた有機トランジスタ型メモリーの動作特性解析

研究課題名（英文） Analysis of device characteristics of organic field-effect transistor based memories by infrared and raman spectroscopy

研究代表者

酒井 平祐（SAKAI HEISUKE）

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：30580401

研究成果の概要（和文）：

本研究では、顕微ラマン測定装置を用いることで、メモリー素子の駆動前後に微小領域での有機分子の配向の変化に関する知見を得ることを目指したが、配向の変化を示すような顕著な結果が得られなかった。そこで、より感度の高い赤外分光法を用いた評価に切り替えて実験を進めたところ、配向の変化を示唆するような結果が得られた。

また、研究の過程で得られた知見をもとにして、ナイロン11を有機トランジスタの絶縁層として適用したメモリー素子の駆動に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, by using micro-raman spectroscopy, we aimed to reveal the changes in microstructure of organic molecules in active layer after the operation of organic field-effect transistor based memories. However, the results were not sufficient to indicate the changes in microstructure. Thus, infrared spectroscopy was applied as more sensitive analysis, and this technique allowed for the analysis of the changes in microstructure.

And we reported the electrical properties of an organic memory device based on an organic field-effect transistor using a thin film of nylon 11 as a gate dielectric.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	950,000	285,000	1,235,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：有機エレクトロニクス

科研費の分科・細目：化学 分析化学

キーワード：有機トランジスタ、有機メモリー、有機絶縁体、ラマン分光法、赤外分光法

## 1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ (Organic Field-Effect Transistor, OFET) は電極(Source,

Drain, Gate)、活性層(有機半導体層)、絶縁層の3要素から構成される。Gate電圧( $V_G$ )を印加して活性層へキャリアを蓄積し、Drain

電圧( $V_D$ )によりキャリアを Source/Drain 電極間を流れる Drain 電流( $I_D$ )として読み取る。OFET 型メモリーとは絶縁層の双安定な分極状態を  $V_G$  により制御し、その分極状態に応じた双安定な  $I_D$  を  $V_D$  の印加によりそれぞれ読み取ることのできる OFET であり、絶縁層に強誘電体を用いた OFET 型強誘電体メモリーがよく知られている。

OFET 型メモリーは情報の保持を分極により絶縁層が担い、読み取りを活性層に印加する  $V_D$  が担うため、情報の保持と読み取りを 1 素子に集積できるという利点がある。それゆえ高い集積化が可能であり、実用化へ向けた期待が高まっている。しかし現状では OFET 型メモリーに関する研究は未だ黎明期であるため、報告例がまだ少なく、新概念・新動作原理に基づく素子の作製や性能の改善に関するものがほとんどである。

素子の実用化へ不可避である劣化の防止や寿命の向上といった性能改善のためには、素子の駆動中に  $I_D$  が流れる活性層のどのような変化が素子の劣化をもたらすのかについて明らかにする必要がある。そのために、素子を“その場”で測定し、評価する手法の確立が必要となる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者がこれまで携わってきた OFET 型メモリーの作製および素子特性評価の研究と赤外およびラマン分光法を用いた有機半導体材料の評価手法とを融合することで、駆動している OFET 型メモリーの電気特性変化とスペクトル測定による解析結果の相関を明らかにし、OFET 型メモリーの新たな評価方法を確立し、OFET 型メモリー研究の発展に寄与することである。

## 3. 研究の方法

(1) OFET および OFET 型メモリーの作成  
一般的な OFET の構造である top 電極型構造の OFET を作製する。Glass 上にパターニングされた Al または ITO 電極上に高分子膜を製膜し、Al 電極を Gate 電極、高分子膜を絶縁層とする。絶縁層の上に有機半導体層を真空蒸着法またはスピコート法により製膜し、次いで Au をトップ電極として蒸着する。活性層は OFET へ一般的に用いられている有機半導体の Pentacene 等を用いるが測定に合わせて、適宜その他の材料も適用する。絶縁層は絶縁層には  $\text{SiO}_2$  や PMMA (poly (methylmethacrylate)) などの OFET の絶縁層材料として報告のあるものやメモリー用の絶縁層として、報告例のあるイオン分散系や強誘電性ポリマーも検討する。

### (2) OFET の電気特性評価

作製した OFET の電気特性を評価する。こ

こで、OFET は大気への長時間暴露による劣化防止のための封止方法の確立、赤外やラマンの測定装置に着脱可能な治具の設計・作製といった実験系の最適化へ向けた検討も同時に進める。また治具のサイズにあった素子の構造やサイズを検討する。

### (3) 赤外分光法を用いた OFET の評価

作製した OFET と治具を用いて赤外吸収スペクトルを測定し、素子駆動前後の活性層の微少構造変化を評価した。特に本実験では評価上の問題点・困難な点の解決、ならびに評価に適する材料系の選択をおこなう。

### (4) ラマン分光法を用いた OFET の評価

作製した OFET と治具を用いて、素子駆動前後の活性層の微少構造変化を評価する。評価には顕微ラマン測定装置を用いることで、活性層の微少領域 ( $1 \mu\text{m}^2$  程度) を評価する。偏光を用いて素子の活性層のラマンスペクトルを測定し、活性層の分子間相互作用に起因するバンドの強度比を比較することで、活性層の微少構造の変化を評価する。特に本実験では評価上の問題点・困難な点の解決、ならびに評価に適する材料系の選択をおこない、本実験の系で過去にラマン分光法を用いた OFET の活性層を対象とした測定の報告と同様の結果が再現性良く得られることを確認する。

また他の活性層材料でも試すことで、OFET 型メモリー評価に適用可能な材料選択の幅を広げる。

## 4. 研究成果

(1) ラマンおよび赤外分光法による OFET の評価

ラマン分光法を用いた評価では、顕微ラマン測定装置を用いて、OFET の活性層のスペクトルを測定した。素子の駆動前後に微小領域での活性層に用いた有機分子の配向の変化に関する知見を得ることを目指したが、配向の変化を示すような顕著な結果が得られなかった。

そこで、より感度の高い赤外分光法を用いた評価に切り替えて実験を進めた。具体的には、OFET の電気特性を赤外分光器中で測定できるような治具を製作し、電気特性の測定と赤外スペクトルが同時に測定できる測定系を立ち上げた。この同時測定の過程で、Pentacene の赤外スペクトルの面外成分がドレイン電流を流す時間に伴って変化することを見出した。すなわち、電流を一定時間流した後のスペクトルから初期スペクトルを引いた差スペクトルが微分形として現れた。この変化は活性層に用いた Pentacene の面外成分のスペクトルに幅の変化やシフトが生じていることを示唆して

いる。

(2) 新規強誘電材料を絶縁層に用いた有機電界効果トランジスタ型メモリーの作製

本研究における OFET 型メモリーの作製において、絶縁層材料の検討も実施した。ここで、既存の報告にはなかったナイロン 11 を絶縁層として OFET に適用したところ、OFET の絶縁層として機能することが分かった。(図 1)

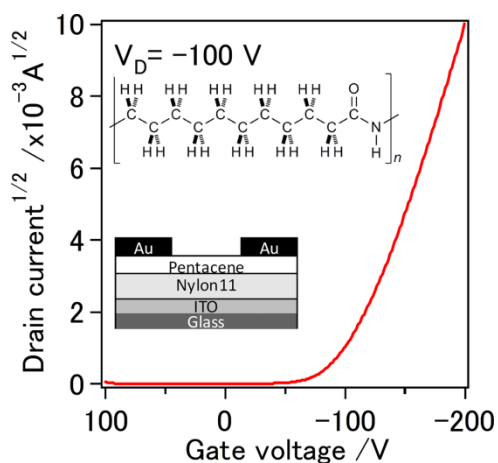


図 1 ナイロン 11 を絶縁層に用いた OFET の伝達特性 Inset: ナイロン 11 の構造と作製した素子の構造

さらにこの素子ではドレイン電流がゲート電圧に対してヒステリシス挙動を示し、この素子は絶縁層の強誘電生に基づくメモリーとしての駆動することが確認された。この素子の保持時間は約 1000 秒、伝達特性のシフトによるメモリーウィンドウは 37 V であった。(図 2)

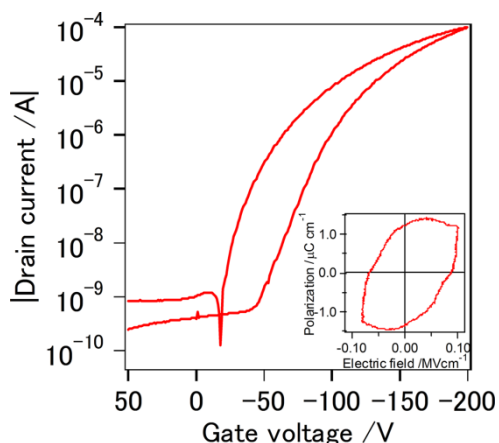


図 2 本研究で作製した OFET のヒステリシス Inset: ナイロン 11 薄膜の P-E ヒステリシス

## 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 2 件)

1. Heisuke Sakai, Hayato Isoda, and Yukio Furukawa

“Organic Field-Effect Transistor-based Memory with Nylon 11 as Gate Dielectric”

Jpn. J. Appl. Phys. Vol.51, 040210, 2012 査読有り

2. 酒井平祐、矢島覚、今野広大、松島敏則、村田英幸

“絶縁層中のイオンによる分極を用いた有機電界効果トランジスタのドレイン電流変調”  
応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 会誌、Vol.22、101、2011 査読無し

[学会発表] (計 4 件)

1. H. Sakai, H. Isoda, and Y. Furukawa

“Organic field-effect transistor-based memory with nylon 11 as gate dielectric”

2nd Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, February 10, 2012 (Tokyo, Japan)

2. 酒井平祐、磯田隼人、古川行夫

“ナイロンを絶縁層に用いた有機電界効果トランジスタ型メモリー”

第 72 回応用物理学会学術講演会、山形、山形大学 2011 年 8 月 30 日

3. 酒井平祐、矢島覚、今野広大、松島敏則、村田英幸

“絶縁層中のイオンによる分極を用いた有機電界効果トランジスタのドレイン電流変調”

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会 「有機分子・バイオエレクトロニクスの動向と展望、兵庫、神戸大学 2011 年 6 月 24 日

4. H. Sakai, Y. Furukawa, and H. Murata

“Modulating a drain current of organic field-effect transistors by polarization of gate dielectric”

The 2010 International Chemical Congress of  
Pacific Basin Societies, December 19, 2010  
(Honolulu, USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井平祐 (SAKAI, Heisuke)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：30580401

なし

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：