



Title	絶縁膜ナノ界面制御を用いた有機薄膜トランジスタの高性能化：超柔軟センサデバイスへの応用
Author(s)	近藤, 雅哉
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/76526">https://hdl.handle.net/11094/76526</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名（近藤雅哉）	
論文題名	絶縁膜ナノ界面制御を用いた有機薄膜トランジスタの高性能化： 超柔軟センサデバイスへの応用
論文内容の要旨	
<p>本論文は有機薄膜トランジスタの絶縁膜界面に着目した高性能化プロセス及びそれらを用いたデバイス応用研究についてまとめたものである。</p> <p>第1章では、有機薄膜トランジスタ研究の歴史的な概要とその課題について説明することで本論文の意義と目的を明らかにした。</p> <p>第2章では、有機薄膜トランジスタの研究を理解する上で重要となる基礎的な原理原則（駆動原理、解析法、有機半導体材料、作製プロセス、性能評価指標）についてまとめた。</p> <p>第3章では、ポリマー絶縁膜の1種であるパラボリキシリレン（パリレン）の薄膜化を可能にするゲート電極界面処理プロセスについての研究開発を行った。薄膜のポリマー絶縁膜を成膜するためには、下地となる材料界面状態を制御することでポリマーの粒径を緻密化する必要があることが本研究を通して明らかとなった。</p> <p>第4章では、薄膜パリレン絶縁膜を有する有機薄膜トランジスタを用いて移動度の向上、<math>1/f</math>ノイズの低減及び原因の解明に取り組んだ。有機薄膜自己組織化分子膜を用いた有機半導体/ポリマー絶縁膜の界面制御を行うことで、世界で最も低い<math>1/f</math>ノイズレベルを有する有機薄膜トランジスタを実現することに成功した。加えて、<math>1/f</math>ノイズの低減には絶縁膜/有機半導体界面状態の制御が重要であることが本研究を通して明らかとなった。</p> <p>第5章では、自己組織化分子膜を用いてより高移動度な有機薄膜トランジスタを実現するために、自己組織化分子膜の塗布成膜プロセスに関する研究を行った。その結果、最大で<math>2 \text{ cm}^2/\text{Vs}</math>を超える移動度を有する有機薄膜トランジスタを作製することに成功した。この有機薄膜トランジスタを5段のダイオード負荷型のリングオシレータに応用することで、ポリマー絶縁膜を有する有機薄膜トランジスタにおいて5V以下の駆動電圧では世界最速となる40kHz以上の発振周波数を得ることに成功した。絶縁膜/有機半導体界面に導入したわずか2分子層程度の分子膜の成長を制御することで、有機薄膜トランジスタの移動度及び回路の動作速度向上に役立つことが本研究を通して実証された。</p> <p>第6章では、開発した有機薄膜トランジスタ回路応用の1例として相補型の有機差動信号增幅回路の開発を行った。有機差動信号增幅回路は、わずか<math>1\mu\text{m}</math>厚のプラスチックフィルム上に作製された。作製した回路は3Vの低電圧で駆動した。加えて、信号増幅だけでなく差動信号除去まで実現することに成功し、高い同相信号除去比を持つ相補型の有機差動信号增幅回路を世界で初めて実現した。また、差動対有機薄膜トランジスタを模倣したバイアスストレス印加実験を行うことで、同相信号除去が実現した要因が有機薄膜トランジスタの高いバイアスストレス耐性に由来することを突き止めた。</p> <p>第7章では、有機薄膜トランジスタの回路応用のもう1つの例として、有機薄膜トランジスタ回路と巨大磁気抵抗素子をわずか<math>1.5\mu\text{m}</math>厚の同一プラスチックフィルム上に集積した世界最薄・世界最軽量の柔軟な磁気センサマトリクスシステムの開発を行った。開発した磁気センサマトリクスは巨大磁気抵抗センサマトリクスに加えて、センサスキャンドライバ用の有機シフトレジスタ、有機信号增幅回路及び回路に電流を供給する有機カレントミラー回路を一体化したシステムを備えており、自律的なセンサのスキーリングと検出信号の増幅を1枚の柔軟なシート上で行うことを可能とした。その結果、これまでに報告されているシート型の柔軟磁気センサの中で最も高機能な磁気センサが実現された。それだけでなく、シフトレジスタの回路構成を世界初のブートストラップ型構成とすることで、世界で最も低消費電力で駆動する有機シフトレジスタを開発することに成功した。最後に、開発した磁気センサマトリクスを用いて磁石磁場の2次元分布の可視化を行い、開発した磁気センサマトリクスの有用性を実証した。</p> <p>最後に第8章では、本論文のまとめと今後の展望について述べた。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (近藤 雅哉)			
	(職)	氏名	
論文審査担当者	主査	教授	関谷 毅 (産業科学研究所)
	副査	教授	民谷 栄一
	副査	教授	小林 康裕
	副査	教授	中山 健一

## 論文審査の結果の要旨

有機薄膜トランジスタ (Organic-thin film transistors: OTFTs) は半導体材料に有機半導体を用いた電界効果トランジスタであり、フレキシブルエレクトロニクスを実現する技術として注目を集めている。しかし、従来のトランジスタと比べて駆動電圧が高いこと、電気的性能が劣ること、本質的にノイズレベルが高いことなどの欠点があり、これを克服するための研究開発が世界的に進められている。

本論文は、ポリマー絶縁膜を有する OTFTs の抱える 3 つの課題である (i) 駆動電圧、(ii) 移動度、(iii)  $1/f$  ノイズの解決に取り組んでおり、そして開発した柔軟 OTFTs を応用した柔軟センサ回路アプリケーションの実証まで行ったものである。本論文は 8 章構成であり、1 章は序論、2 章は本論文を理解する助けとなる基本的事項が説明されている。そして、第 3 章から第 7 章においては本論文で行った研究についてまとめられており、第 8 章にて総括が行われている。

第 3 章では、ポリマー絶縁膜の 1 種であるパラボリキシリレン (パリレン) の薄膜化を可能にするゲート電極界面処理プロセスについての研究開発が行われた。ゲート電極界面への酸素プラズマ処理とアニーリングプロセスを組み合わせることでパリレン絶縁膜を 18 nm にまで薄膜化可能であることが示された。このプロセスにより、ゲート電極上のパリレンの粒径が緻密化することが明らかとなった。それを OTFTs に応用することで、2V 以下で駆動可能な OTFTs を作製することに成功した。作製した OTFTs は半径 700 μm の曲げや、手で潰されてもゲートリーコ電流は pA オーダーの値を示し、壊れることなく動作した。加えて、リングオシレータを用いた OTFTs の歩留まり試験が行われた。その結果、同一基板上に作製した 360 個の OTFTs の内 97% 以上を動作させることで、回路作製に耐えうる高い歩留まりを有することが示された。そして pseudo-CMOS と呼ばれるインバータに応用することでポリマー絶縁膜を用いた OTFTs では世界最高の値である 2000 倍の DC Gain を達成した。本章の結果を通して、低電圧駆動有機トランジスタを実現可能な薄膜ポリマー絶縁膜を成膜するためには、下地となる材料界面状態を制御することでポリマーの粒径を緻密化する必要があることが明らかとなった。

第 4 章では、薄膜パリレン絶縁膜を有する OTFTs における移動度の向上、 $1/f$  ノイズの低減及び原因の解明が行われた。OTFTs の移動度を向上させる為には、ゲート絶縁膜表面を自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayers: SAMs) と呼ばれる分子膜で改質する手法が用いられる。しかしながら、通常の SAMs プロセスはパリレン絶縁膜に適応することが困難であった。そこで本章では、SAMs のアナロジーとしてアルキル長鎖及びフッ化アルキル長鎖を有するトリプチセン誘導体 (TripOMe 及び TripOMeF と呼称する) の自己組織化分子膜による薄膜パリレン絶縁膜の改質が行われた。これにより、2 分子層程度のトリプチセン分子膜でパリレン絶縁膜表面を改質することで、TripOMe を用いた場合では  $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という改質前と比較して 5 倍程度の高い移動度が得られた。一方、TripOMeF では  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という改質前よりも極めて低い移動度が得られた。XRD 及び AFM を用いた半導体薄膜の解析により、TripOMe 上の有機半導体の結晶性及び結晶粒径の大きさが移動度向上に起因していることが明らかとなった。統いて、 $1/f$  ノイズの計測を行うことで TripOMe により絶縁膜表面を修飾した OTFTs が、従来の OTFTs と比較して 1 衡程度低い  $1/f$  ノイズレベル

を有することが判明した。一方 TripOMeF を用いた場合では、ノイズレベルは低減されないだけでなく 1 衍以上 1/I ノイズレベルが悪化することが判明した。TripOMe 及び TripOMeF を用いた OTFTs のキャリアトラップの状態密度及び接触抵抗の寄与を調べることで、OTFTs における 1/I ノイズの低減には shallow trap の低減が重要であることが示唆された。本章の結果を通して、自己組織化分子膜を用いた有機半導体/ポリマー絶縁膜の界面制御を行うことで、1/I ノイズの低減には絶縁膜/有機半導体界面状態の制御が重要であることが明らかとなった。

第 5 章では、TripOMe 分子膜を用いてより高移動度な OTFTs を実現するために、TripOMe の塗布成膜プロセスに関する研究が行われた。塗布成膜法の 1 種であるブレードコート法を用いて TripOMe を成膜することで、通常の真空蒸着法で TripOMe を成膜した場合と比較して OTFTs の移動度が 40% 以上向上することが判明した。その結果、最大で  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える移動度を有する OTFTs を作製することに成功した。さらに、移動度が向上した理由を突き止めるために、高輝度放射光を用いた微小角入射 XRD による詳細な半導体結晶の解析が行われた。解析の結果、ブレードコートで塗布した TripOMe で修飾されたバリレン表面上に成膜された有機半導体がより小さい配向性の揺らぎを持つために高い移動度を示すことがわかった。また有機半導体の結晶性が異なる原因を調べるために、AFM による TripOMe 分子膜の観察を行ったところ、ブレードコート膜の分子テラスが非常に大きくテラス境界が少ないことが判明した。AFM 像は、テラス境界が減少したことでの有機半導体膜の結晶成長に影響を及ぼし移動度に差をもたらした可能性を示した。またこの OTFTs を 5 段のダイオード負荷型のリングオシレータに応用することで、ポリマー絶縁膜を有する OTFTs において 5V 以下の駆動電圧では世界最速となる 40 kHz 以上の発振周波数を得ることに成功した。本章の結果を通して、絶縁膜/有機半導体界面に導入したわずか 2 分子層程度の分子膜の成長を制御することで、OTFTs の移動度及び回路の動作速度向上に役立つことが実証された。

第 6 章では、開発した OTFTs 回路応用の 1 例として相補型の有機差動信号增幅回路の開発が行われた。有機差動信号增幅回路は、わずか  $1 \mu\text{m}$  厚のプラスチックフィルム上に作製された。作製した回路は 3V の低電圧で駆動した。加えて、信号増幅だけでなく差動信号除去まで有する相補型の有機差動信号增幅回路が世界で初めて実現された。また、差動対 OTFTs を模倣したバイアストレス印加実験により、同相信号除去を実現した要因が、OTFTs の高いバイアストレス耐性に由来することを突き止めた。本章の結果を通して、同相信号除去機能を有する有機差動信号增幅回路を作製するために必要な条件が明らかとなった。

第 7 章では、OTFTs の回路応用のもう 1 つの例として、OTFTs 回路と巨大磁気抵抗素子をわずか  $1.5 \mu\text{m}$  厚の同一プラスチックフィルム上に集積することで世界最薄・世界最軽量の柔軟な磁気センサマトリクスシステムの開発が行われた。開発した磁気センサマトリクスは巨大磁気抵抗センサマトリクスに加えて、センサスキャンドライバ用の有機シフトレジスタ、有機信号增幅回路及び回路に電流を供給する有機カレントミラー回路を一体化したシステムにすることで、自律的なセンサのスキャニングと検出信号の增幅を 1 枚の柔軟なシート上で行うことを可能とした。これはこれまでに報告されているシート型の柔軟磁気センサの中で最も多機能な磁気センサである。それだけでなく、シフトレジスタの回路構成を世界初のブートストラップ型構成とすることで、世界で最も低消費電力で駆動する有機シフトレジスタを開発することに成功した。最後に、開発した磁気センサマトリクスを用いて磁石磁場の 2 次元分布の可視化を行い、開発した磁気センサマトリクスの有用性が実証された。本章の結果を通して、フレキシブルエレクトロニクスにおける磁気センサのさらなる可能性が示された。

以上のように、本論文は有機トランジスタのナノ界面制御を開拓し、安定性の高いフレキシブル有機エレクトロニクスシステムを実現しており、有機物性の基礎から応用までの広範な領域を網羅した論文である。そのため、本内容は学術界や産業界の発展に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。