

平成23年度 修士論文

高機能性フィルムを用いた
形状適合型有機トランジスタの作製

指導教員

染谷隆夫 教授

関谷毅 准教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻 染谷・関谷研究室

学籍番号 37-106447 加藤裕

目次

第1章	序論	6
1.1	背景	6
1.2	本研究の目的	7
1.3	本論文の構成	8
第2章	フレキシブルエレクトロニクス	9
2.1	フレキシブルエレクトロニクスとその応用	9
2.2	有機トランジスタのフレキシブルエレクトロニクスへの応用	11
2.2.1	有機トランジスタの特徴	11
2.2.2	様々な基板を用いた有機トランジスタ	12
第3章	有機トランジスタ	13
3.1	基礎知識	13
3.1.1	構造	13
3.1.2	動作原理	13
3.1.3	有機半導体	16
3.2	本研究で用いた主な材料	17
3.2.1	ジナフトチエノチオフェン (DNTT)	18
3.2.2	自己組織化単分子膜 (SAM)	18
第4章	形状記憶フィルム上への有機トランジスタの作製	21
4.1	背景	21
4.2	作製プロセス	25
4.3	ポリイミド平滑化層を用いた高移動度化	27
4.3.1	平滑化	27
4.3.2	トランジスタ	28
4.3.3	CMOS インバータ	31
4.4	パリレン平滑化層・陽極酸化を用いた高移動度化	34
4.4.1	平滑化	34

4.4.2	陽極酸化	38
4.4.3	トランジスタ	44
4.4.4	擬 CMOS インバータ	46
4.5	まとめ	53
第 5 章	シルクフィブロン上への有機トランジスタの作製	54
5.1	背景	54
5.2	作製プロセス	57
5.3	結果	59
5.3.1	平滑化	59
5.3.2	トランジスタ	61
5.3.3	マトリクス	61
5.3.4	擬 CMOS インバータ	65
5.3.5	擬 CMOS リングオシレータ	70
5.3.6	擬 CMOS 増幅回路	73
5.4	まとめ	77
第 6 章	考察とまとめ, 今後の展望	78
6.1	考察	78
6.2	まとめ	78
6.3	今後の展望	80
付 録 A	形状記憶フィルムの実験に関する補足データ	81
A.1	プロセス最適化	81
A.1.1	アッシング	81
A.1.2	DNTT	83
A.1.3	SAM	85
A.1.4	陽極酸化	85
A.1.5	その他	86
A.2	マトリクス	88
A.3	サブフェムトリッターインクジェットを用いた微細化	88
付 録 B	シルクフィブロンの実験に関する補足データ	94
B.1	プロセス最適化	94
B.1.1	PDMS 保護層	94
B.1.2	パリレン・ポリイミド保護層	94

B.1.3	アッシング	97
B.1.4	SAMのスタンプ	99
B.2	擬CMOS補足データ	100
付録C	サブフェムトリッターインクジェット	102
C.1	背景	102
C.1.1	溶液プロセス	102
C.1.2	印刷手法	102
C.1.3	SIJの特徴	103
C.1.4	微細化のメリット	105
C.1.5	SIJを用いた有機トランジスタ	106
C.2	焼成プロセス最適化	111
C.2.1	印刷電極の焼成	111
C.2.2	焼成条件の最適化	111
C.3	安定性試験	115
C.4	抵抗値のモデリング	119
C.5	まとめ	121
実績リスト		125
参考文献		134
謝辞		134

第1章 序論

1.1 背景

今日の情報化社会は、シリコン系の無機半導体と共に発展してきた。現在ではパソコンや携帯電話、タブレット端末などの電子デバイスが我々の生活に欠かせないものとなっており、日本において半導体技術を基盤とする産業の GDP は、製造業全体の約 44 % を占める程になっている。半導体技術の歴史は 1947 年にベル研究所で点接触型トランジスタが開発されたことに始まり、トランジスタラジオや電子計算機、白黒テレビ等のアプリケーションに伴って進化を続けてきた。1970 年代には MOSFET がトランジスタの主役となり、DRAM や NAND 型フラッシュメモリの高速化・高集積化に向けた微細化技術が競って研究されるようになった。その微細化技術は「集積回路上のトランジスタ数は 18ヶ月ごとに倍になる」というムーアの法則に従って発展してきたが、近年技術的な微細化限界が近づき、微細化に見合った性能向上も期待できなくなりつつある。そこで「More than Moore」と呼ばれる微細化以外の手法で LSI を進化させる新たな研究も進められている。

一方で、高性能化を図る無機半導体とは異なり、フレキシビリティや低コスト性、大面積性など新たな付加価値を有する有機薄膜トランジスタ (OTFT) が注目されている。有機トランジスタの歴史は古く、1950 年頃まで遡る。その頃は有機分子が電気を流し半導体のような性質を示すことは知られていたが、シリコン系の無機半導体と比較して抵抗値が大きいことから絶縁体としての認識が根強く、有機半導体としての研究は進んでいなかった。しかし、1983 年に半導体としてポリアセチレンを用いた有機 TFT が報告されて以来研究が加速し [1]、1984 年には有機太陽電池の材料であるメロシアニン色素を用いて移動度 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を有する TFT が試作された [2]。近年では材料の開発が進み、単結晶ルブレンは移動度 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に迫る値が報告され [3]、ペンタセンに関しては単結晶で $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [4]、薄膜状態でも $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるような移動度が報告されている [5]。また、有機半導体は有機溶媒に溶かすことで、印刷プロセスを用いて成膜することができ、低コストかつ大面積にデバイスを作製できる。このような移動度の向上や印刷プロセスによる利点に加え、プロセス温度が低くプラスチック基板上に作製できることから、フレキシビリティという新たな付加価値を生み出すことができ、多くの電子デバイスが試作されるようになった。有機トランジスタを用いた代表的なアプリケーションの一つにフレキシブルディスプレイが

である．ソニーは有機 EL の TFT として有機トランジスタを用いることでディスプレイを曲げることを可能にし，さらにドライバ回路にも有機トランジスタを用いることでペンほどのサイズに巻き取れるディスプレイを実現した [6]．その他にも有機トランジスタを用いた応用として，RFID タグ [7] やセンサ [8] 等が試作されている．本研究室でも有機トランジスタを用いたアクティブマトリクスを構成することで曲面上のセンサ [9, 10, 11, 12, 13] やスキャナ [14]，ディスプレイ [15] を試作し，また，アクチュエータの駆動素子として用いることで点字ディスプレイ [16, 17] への応用を行ってきた．更に，有機トランジスタを位置検出用のセンサとして用いることにより，電力伝送シート [18] や，無線通信シート [19] の試作を行った．これらは有機トランジスタ特有の柔軟性や大面積性を活かしたアプリケーションであり，従来のシリコン系半導体と異なる新たな価値を有するアプリケーションだと言える．

1.2 本研究の目的

このように，有機トランジスタは低温プロセスであるためプラスチック基板上への作製が可能であり，その結果フレキシビリティを活かした応用が可能である．通常，有機トランジスタ作製に用いられるプラスチック基板としては，耐熱性の高いポリイミド (PI) や安価なポリエチレンナフタレート (PEN) などが一般的であるが，低温プロセスで作製できるという理由から用いる基板の自由度は高く，非従来型フィルムを基板として用いることで応用の幅を広げることが可能である．そこで本研究では新たな応用に向けて以下の 2 種類のフィルム上への有機トランジスタの作製を行った．

形状記憶フィルム

150 以上に加熱することにより，その形状を記憶するフィルム．伸縮性回路や，場所に合わせて形状を変えるセンサ等に応用可能．表面が粗いため，高い特性を得るためには平坦性の改善が必要．

シルクフィブロイン

水溶性の生体適合材料．生体内で基板を溶解させることにより，生体組織に密着する極薄センサへの応用が可能．熱や水，薬品等に弱く，変形しやすいという課題がある．

以上のような特徴を有するフィルム上に移動度の高い低電圧駆動有機トランジスタを製作すると共に、このような高機能性フィルム上への有機トランジスタの作製プロセスの確立を目的として研究を行った。

1.3 本論文の構成

本論文は6章で構成され、それぞれ以下のような内容である。

- 第1章 有機トランジスタの研究背景や本研究の目的について簡単に述べた。
- 第2章 本研究の背景であるフレキシブルエレクトロニクスについて詳しく述べた。
- 第3章 有機トランジスタの基本原理や本研究で用いた材料について述べた。
- 第4章 形状記憶フィルムを用いた研究について述べた。形状記憶フィルムに平滑化を行い、トランジスタ及び擬 CMOS インバータの作製を行った。
- 第5章 シルクフィブロインを用いた研究について述べた。トランジスタ及び擬 CMOS インバータ、リングオシレータ、増幅回路の作製を行った。
- 第6章 実験結果のまとめ、考察、今後の課題について述べた。

また、本論文では本編の他に付録を設け、本編の補足データやプロセス最適化の結果、本研究の一部で用いたサブフェムトリッターインクジェットに関する特性評価の結果を掲載した。それぞれ以下のような内容である。

- 付録 A 形状記憶フィルムを用いた実験に関する補足データやプロセス最適化の結果について述べた。
- 付録 B シルクフィブロインを用いた実験に関する補足データやプロセス最適化の結果について述べた。
- 付録 C サブフェムトリッターインクジェットに関する実験結果について述べた。

第2章 フレキシブルエレクトロニクス

2.1 フレキシブルエレクトロニクスとその応用

フレキシブルエレクトロニクスはフレキシブルディスプレイ [21] や電子ペーパー [22] , 有機太陽電池 [20] を初めとして, センサ [9-13] やRFID タグ [7] , OLED 照明, 有機二次電池など様々な機能を持つデバイスが存在し, インクジェットなどの印刷技術や金属インクなどの研究も相まって急速に発展してきた (図 2.1) . フレキシブルエレクトロニクスはアンビエントエレクトロニクス¹に向けての応用が多く, 実際に人が見たり触れたりするヒューマンインターフェースデバイスとしての役割を担う. そのため, 人と等身大の大きさを有するという特徴があり, 微細化を進めるシリコン系エレクトロニクスとは必要な機能が異なっている.

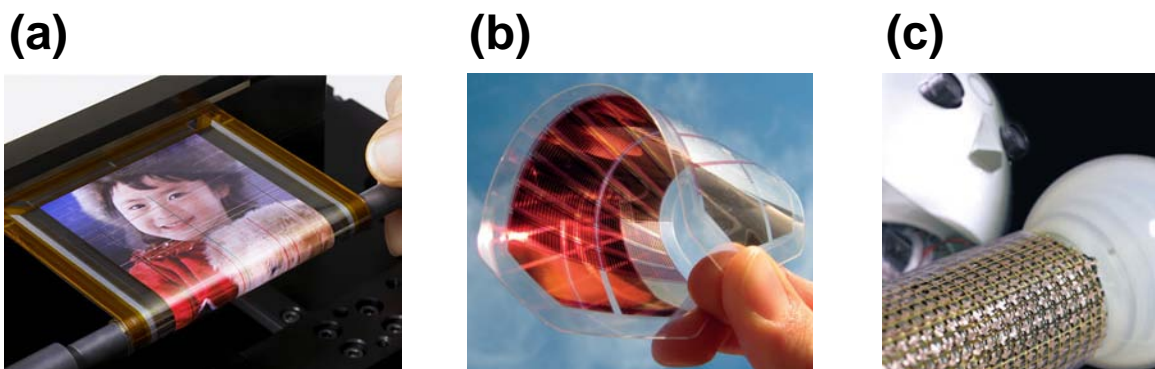


図 2.1 フレキシブルエレクトロニクスの例 . (a) フレキシブルディスプレイ [6] . (b) 有機太陽電池 [20] . (c) 圧力センサ [9] .

また, さらに人との親和性の高い応用へのアプローチとして, 伸縮性を有するエレクトロニクスの研究も行われている. 伸縮性の LED アレイ [15, 23] やセンサ [10, 24] , 撮像素子 [25] , 太陽電池 [26] など曲げられるだけでなく伸縮できるということにより, 球面や複雑な形状の曲面に対してもエレクトロニクスを構築することができる (図 2.2) . これらは

¹電子機器が周囲のあらゆる場所に存在し, いつでも必要なときに利用できる状態を実現するエレクトロニクス. シリコンテクノロジーと大面積デバイスとの融合により実現する.

デバイスを網の目状にする手法や [10, 24] 配線に弛みを持たせる手法 [27-29] , 基板にシワをよせる手法 [30] , 伸縮性導体を配線に用いる手法 [15] などにより実現することができる .

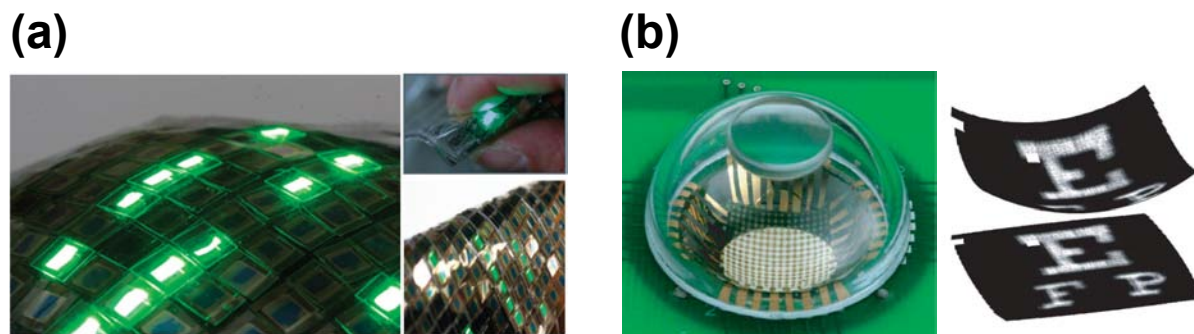


図 2.2 ストレッチャブルエレクトロニクスの例 . (a) ディスプレイ [15] . (b) 撮像素子 [25] .

また近年では , 医療分野にこれらのエレクトロニクスを応用する研究が行われている . 柔軟性のあるデバイスは , 人体の入り組んだ構造にも適合することができ , また , 生体への負担も少ない . そのような特徴を生かし , 生体信号や化学物質を検出するセンサ [31-34] や手術用のマーカー [35] , 螺旋状にすることでカテーテル内のセンサ [36] としての応用が報告されている (図 2.3) .

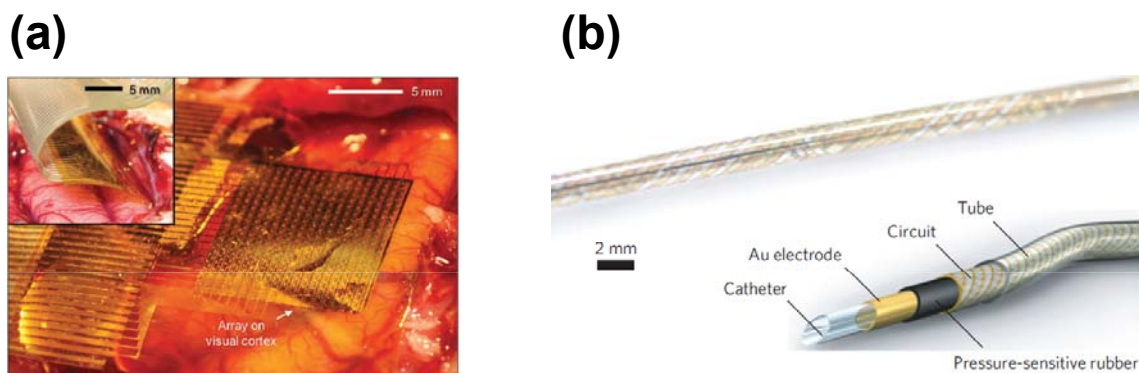


図 2.3 フレキシブルエレクトロニクスの医療応用 . (a) 生体信号検出用センサ [32] . (b) カテーテル内のセンサ [36] .

2.2 有機トランジスタのフレキシブルエレクトロニクスへの応用

2.2.1 有機トランジスタの特徴

このようなフレキシブルエレクトロニクスを構築する能動素子として不可欠なのが薄膜トランジスタ (TFT) である。有機トランジスタはその薄膜トランジスタの一つであり、この他にアモルファスシリコン (a-Si) や低温ポリシリコン (LTPS)、酸化物半導体などがフレキシブルエレクトロニクスの TFT として挙げられる。それぞれの特徴を表 2.1 にまとめた。表 2.1 からわかるように有機トランジスタの長所はフレキシビリティである。有機半導体は蒸着や印刷などの低温プロセスで成膜できるため基板選択の自由度が高く、薄いプラスチック基板を用いることで可撓性を向上させることができる。また、歪による移動度の変化が少なく、曲げながらも安定な動作が可能である [36]。一方で有機トランジスタは移動度が低いという短所がある。しかし、これはディスプレイなど高速動作を必要とする応用を考えた場合には重要な要素であるが、センサなどは必ずしも高速動作が必要であるとは限らず、有機トランジスタを応用することは可能である。また、リソグラフィ [40] や特殊な蒸着マスク [41]、サブフェムトリッターインクジェット [42] などを用いることでチャンネル長を小さくし、動作速度を速くする研究も行われている。

表 2.1 有機 TFT [36]・a-Si TFT [37]・LTPS TFT [38]・酸化物 TFT [39] の比較。

	有機TFT	a-Si TFT	LTPS TFT	酸化物TFT
駆動電圧	3 V	3 V	4 V	15 V
移動度	0.5 cm ² /Vs	1.6 cm ² /Vs	>10 cm ² /Vs	15 cm ² /Vs
基板	ポリイミド	ポリイミド	プラスチック	ポリイミド
曲げ半径	0.1 mm	1 mm	10 mm	3 mm
プロセス	真空蒸着	PECVD	レーザアブレーション	室温スパッタリング

その他にも、近年フレキシブルエレクトロニクス応用に向けた TFT として単層カーボンナノチューブやシリコンナノ薄膜の研究が進んでいる。単層カーボンナノチューブは潜在的に高い移動度を実現することができ [43]、かつプラスチック基板上に作製できるためフレキシビリティを持たせることが可能である [44]。またシリコンナノ薄膜に関しては、スタンプを用いた転写法によりプラスチック基板上に TFT を作製でき、移動度数百 cm²/Vs

のフレキシブル TFT を実現したという報告もある [45, 46] . しかし , どちらも有機トランジスタ以上のフレキシビリティを実現したという報告はなく , 高いフレキシビリティは有機トランジスタのアドバンテージであると言える .

2.2.2 様々な基板を用いた有機トランジスタ

前項で述べたような有機トランジスタの特有のフレキシビリティは低温プロセスに由来するものであり , 従来のポリイミドや PEN 等のプラスチック基板以外にも , 様々な材料を基板として有機トランジスタを作製することが可能である . 市販の紙 [47] や紙幣 [48] , 布 [49] などの上に作製することでアンビエントエレクトロニクスに向けた応用が可能であり , 生分解性ポリマーである乳酸・グリコール酸共重合体 (PLGA) [50] 上に作製することで低環境負荷な電子デバイスを作製することができる (図 2.4) .

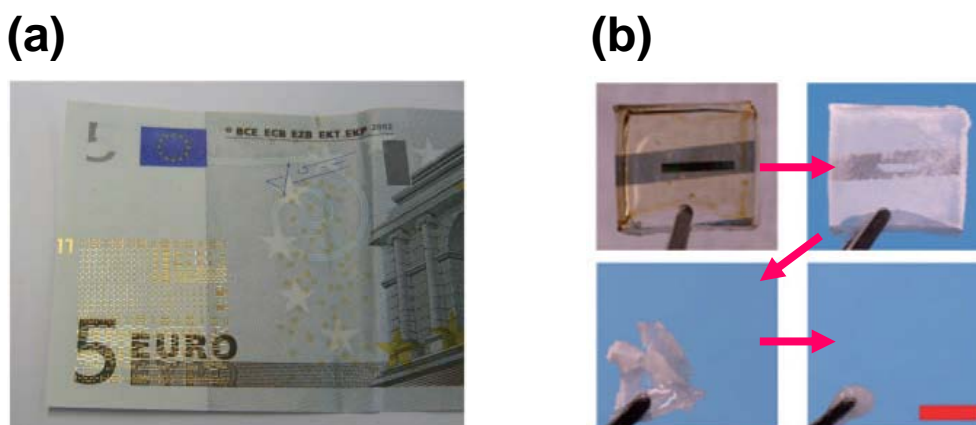


図 2.4 非従来型基板を用いた有機トランジスタ . (a) 紙幣上に作製された有機トランジスタ [48] . (b) PLGA 上に作製された有機トランジスタ [50] . 約 70 日間かけて分解される .

このように有機トランジスタ作製に用いる基板を変化させることで応用の幅を広げることができる . しかし , これらの有機 TFT は移動度が $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs} \sim 0.5 \text{ cm}^2$ 程度と高いとは言えない . そこで , 本研究では新たな応用に向けて形状記憶フィルム及びシルクフィブロイン上に有機トランジスタの作製を行うと共に , 高機能性フィルム上への有機トランジスタの作製プロセスの確立を行った .

第3章 有機トランジスタ

3.1 基礎知識

3.1.1 構造

有機トランジスタを部位ごとに分けると，1. 基板，2. ゲート電極，3. ゲート絶縁膜，4. 有機半導体，5. ソース・ドレイン電極と5つの部位に分けることができる．ゲート電極がソース・ドレイン電極に対して上部にある場合をトップゲート，下部にある場合をボトムゲートと呼び，ソース・ドレイン電極が半導体に対して上部にある場合をトップコンタクト，下部にある場合をボトムコンタクトと呼ぶ(図 3.1)．ボトムコンタクト構造はプロセスに弱い有機半導体をソース・ドレイン電極作製後に成膜できるため，リソグラフィや印刷電極など半導体にダメージを与えやすいプロセスを用いる場合に利用される．しかし，ソース・ドレイン電極界面で半導体の成膜性が悪くなり，接触抵抗の増加につながる．本研究ではソース・ドレイン電極の成膜法として半導体へのダメージが少ない金の真空蒸着を用いたためトップコンタクト構造を採用した．また，トップゲート構造は半導体成膜後にゲート絶縁膜とゲート電極を成膜するため半導体にダメージを与えやすいという特徴がある．本研究では次節で述べるアルミ酸化膜とSAMのハイブリッド絶縁膜を用いたため，ボトムゲート構造を用いた．

3.1.2 動作原理

有機トランジスタは無機のMOSFETと動作原理が多少異なる．図 3.2 に無機のMOSFETとボトムゲート・トップコンタクト構造の有機トランジスタの動作原理の模式図を示した．MOSFETでは活性層がp型の場合，ソース・ドレイン電極をn型にドーピングすることでn-p-n構造を構成し，オフ状態を作る．ここにゲート電圧を印加することで少数キャリアが活性層に誘起され，オン状態となる．一方，有機トランジスタはソース・ドレイン電極に金属を用い，ゲート電極に電圧を印加することで多数キャリアを誘起する．p型・n型の特性は用いる有機材料で決まる．

p型有機トランジスタの出力特性の例を図 3.3 に示した．トランジスタのオン状態は大きく3つの領域に分けることができる．ドレイン電圧を V_{DS} ，ゲート電圧を V_{GS} ，閾値電

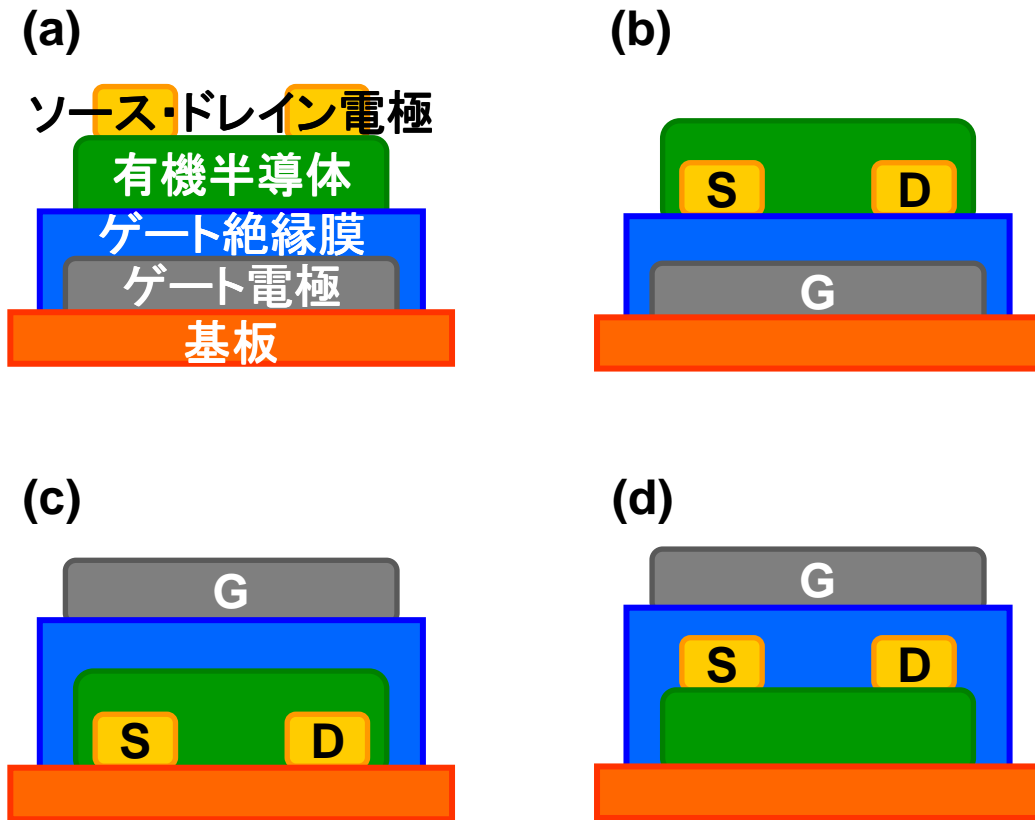


図 3.1 有機トランジスタの構造 . (a) ボトムゲート・トップコンタクト構造 . (b) ボトムゲート・ボトムコンタクト構造 . (c) トップゲート・トップコンタクト構造 . (d) トップゲート・ボトムコンタクト構造 . 本研究ではボトムゲート・トップコンタクト構造を用いた .

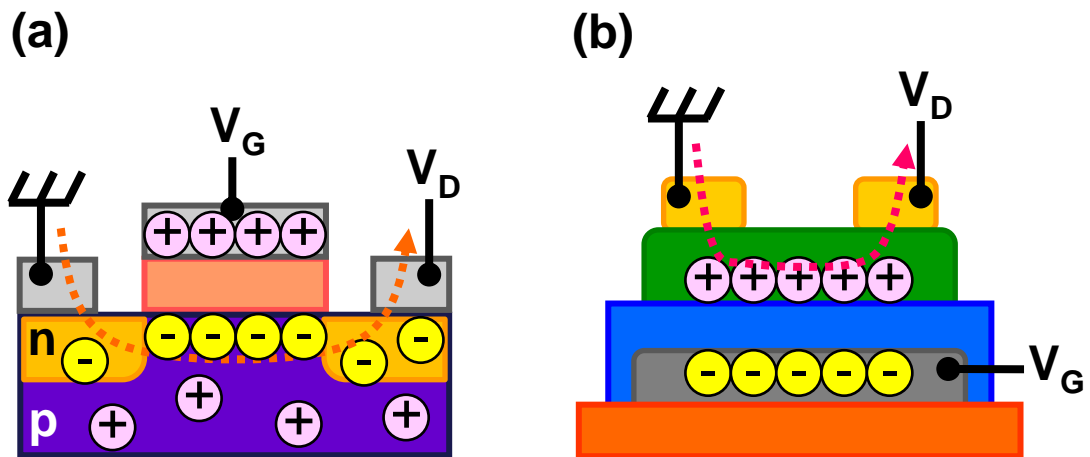


図 3.2 無機の MOSFET と有機トランジスタの動作原理の違い . (a) MOSFET . (b) 有機トランジスタ .

圧を V_{TH} , ドレイン電流 I_{DS} をと定義すると, $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$ の領域を線形領域と呼び, I_{DS} はオーム則に従い V_{DS} に比例する. ここで V_{TH} は閾値電圧のことであり, $V_{GS} > V_{TH}$ の領域でトランジスタがオン状態となる. $V_{DS} = V_{GS} - V_{TH}$ の領域をピンチオフ領域と呼び, ドレイン電極近傍のキャリアが消滅する. さらに V_{DS} を大きくし, $V_{DS} > V_{GS} - V_{TH}$ となる領域を飽和領域と呼び, 過剰に印加された V_{DS} の成分はピンチオフ点とドレイン電極間に形成されたキャリアのない領域によって消費される. そのためチャネル長が十分に大きい場合, V_{DS} を大きくしても実効的なチャネル長はほとんど変化しないため, I_{DS} が飽和する.

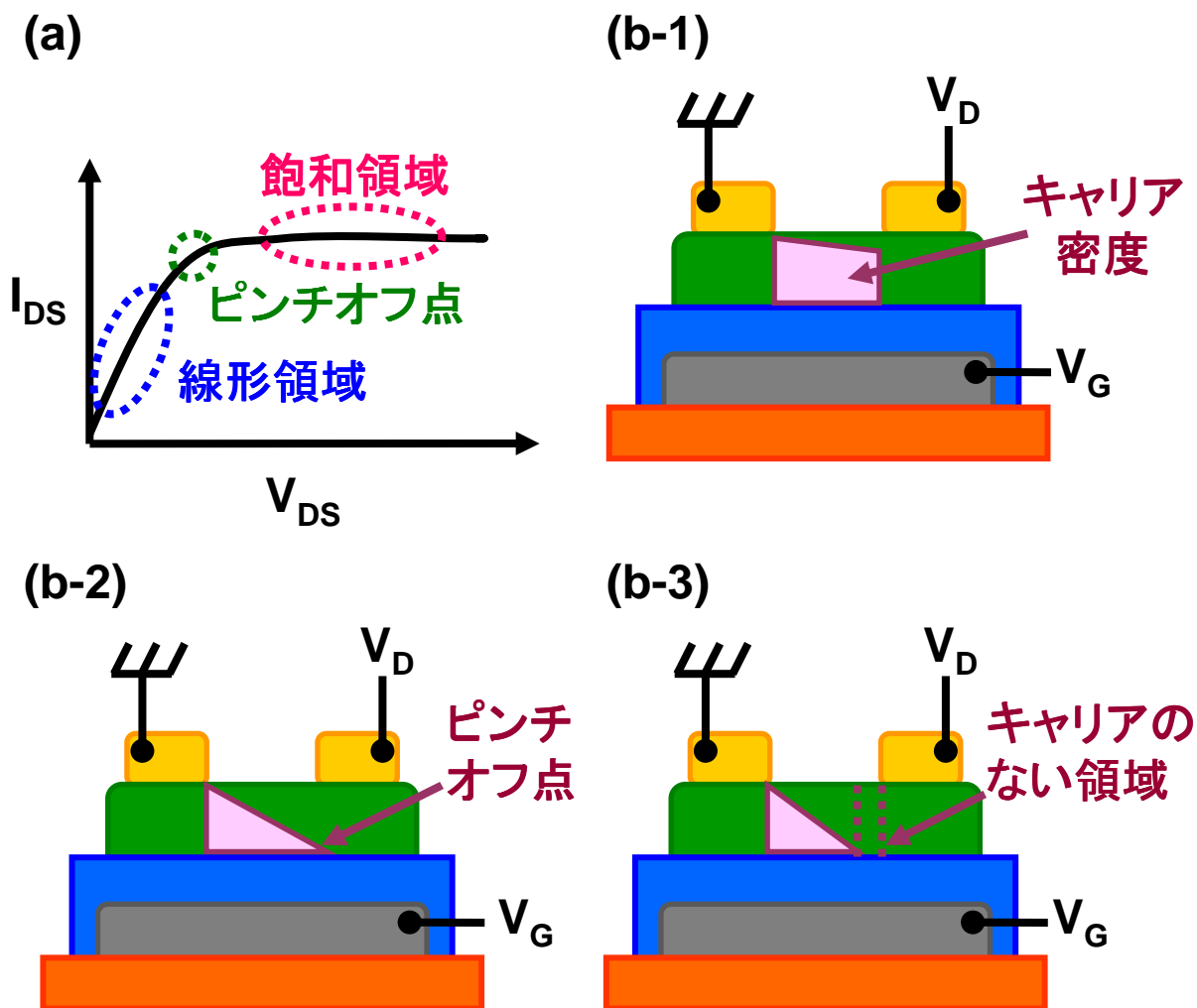


図 3.3 p 型有機トランジスタの出力特性と有機トランジスタの電位分布. (a) 出力特性. (b) 有機トランジスタの電位分布. (b-1) 線形領域. (b-2) ピンチオフ領域. (b-3) 飽和領域.

線形領域及び飽和領域での I_{DS} は, $Q = CV$ (Q : 電荷, C : キャパシタンス, V : 電圧) 及び $v = \mu E$ (v : ドリフト速度, μ : 移動度, E : 電界) よりそれぞれ以下のように近似できる.

$$\text{線形領域} \quad I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C \left((V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad (3.1)$$

$$\text{飽和領域} \quad I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (3.2)$$

W: チャンネル幅, L: チャンネル長, μ : 電界効果移動度, C: 単位面積当たりのキャパシタンス

本研究では伝達特性の飽和領域において, 式 3.2 の両辺の平方根をとった式でフィッティングを行い, 移動度及び閾値電圧を算出した (図 3.4) .

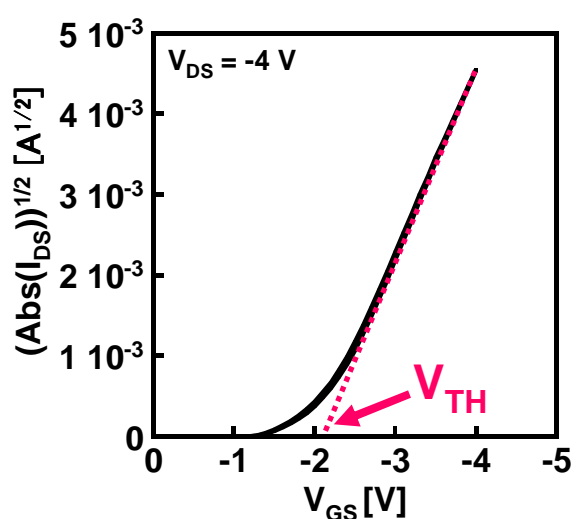


図 3.4 移動度算出手法 . 伝達特性の飽和領域において赤線のようなフィッティングを行い, 式 3.2 式の両辺の平方根をとった式から移動度及び閾値電圧を算出した .

3.1.3 有機半導体

有機半導体は有機分子の最高占有軌道 (HOMO) 及び最低非占有軌道 (LUMO) にキャリアを誘起することにより電気を流す . ゲート・ソース間に電圧を印加するとゲート端子のバンドが下がり (上がり) , それに引きずられるようにゲート絶縁膜やチャンネル領域のバンドも下がる (上がる) . するとゲート絶縁膜近傍で HOMO(LUMO) がフェルミ準位に近づき、そこにキャリアが蓄積される . p 型及び n 型の性質は HOMO・LUMO のどちらをキャリアが流れるかにより決まり, HOMO をホールが流れる場合 p 型, LUMO を電子が流れる場合 n 型となる . 有機半導体は本質的には真性半導体であり, 用いた電極との組み合わせ

せにより p 型または n 型が決まる。半導体にペンタセン，電極に金を用いた場合は，金のフェルミ準位がペンタセンの HOMO に近い位置にあるため，金からペンタセンの HOMO にホールが注入され，ペンタセンは p 型動作する (図 3.5)。また，仮に酸素を遮断してフェルミ準位が -2.9 eV のカルシウムを電極として用いると，電子が LUMO に注入され n 型トランジスタとして動作する。

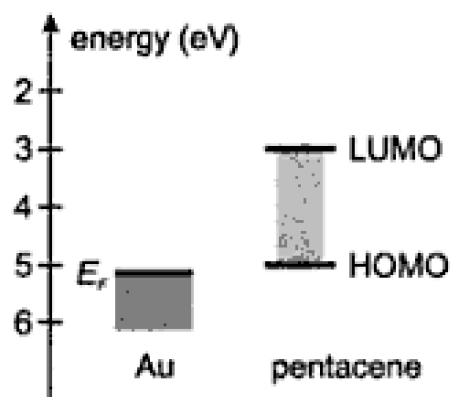


図 3.5 ペンタセンと金のエネルギー準位 [51] .

一般的に有機半導体は大気不安定である。特に n 型半導体は大気安定な材料が少なく，大気安定な材料では p 型半導体と比較して移動度が低い。これは有機半導体が大気中の酸素や水と反応しやすいためであり，酸化された有機分子が伝導のトラップとして働き，移動度の低下を招く。大気安定な p 型半導体の条件は，水及び酸素の酸化還元反応のポテンシャルである -5.2 eV より，HOMO が深い位置にあることとされている [52]。また，有機半導体のキャリア伝導のモデルとしてはバンド伝導とホッピング伝導の 2 つが挙げられる。バンド伝導は無機半導体のように分子が整然と配列した系で起きる伝導であり，ホッピング伝導は分子の不規則な構造による深さの異なる局在準位をホッピングするような伝導である。一般的に薄膜状態の有機半導体は，分子構造が変化しない限りでは高温の方が移動度が高いことが報告されており [53]，伝導機構はホッピング伝導が支配的であると言われている。

3.2 本研究で用いた主な材料

本研究では有機半導体とゲート絶縁膜に特徴的な材料を用いた。ここではその 2 つを取り立てて述べる。

3.2.1 ジナフトチエノチオフェン (DNNT)

DNNT は広島大学の瀧宮らによって開発された大気安定かつ高移動度な p 型有機半導体で、図 3.6(a) のような構造である [54] . 一部を硫黄で置換したフェン系の構造をとっており、結晶構造は分子がジグザグ状に重なった密なヘリングボーン構造を形成するため、電気伝導性が良く移動度が高い (図 3.6(b)) . オクタデシルトリクロロシラン (C18-OTS) 処理したシリコン基板上で $3.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [55] , 単結晶で $8.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [56] の移動度が得られている (図 3.6(c)(d)) .

また、HOMO が -5.44 eV と深いいため大気安定性の条件を満たしており、実際に大気安定であるという結果が得られている [57, 58] .

3.2.2 自己組織化単分子膜 (SAM)

SAM は基板を溶液等に浸すことにより自己組織化的に単分子の膜を形成する有機分子のことであり、通常は表面修飾等に用いられる . マックスプランク研究所の Klauk らは SAM でアルミ酸化膜を修飾したものをゲート絶縁膜とすることで、 3 V という非常に低電圧での有機トランジスタの動作を可能にした [59](図 3.7) . アルミ酸化膜と SAM のハイブリッド絶縁膜の利点としては、以下のものが挙げられる .

低電圧駆動 アルミ酸化膜が 3.6 nm , SAM が 2.1 nm の厚さで見積もられており、絶縁膜が薄いためにキャパシタンスが大きく、低電圧で駆動することができる .

高移動度 SAM 表面は平坦性が高く表面エネルギーが低いため、半導体の結晶成長を促し、高移動度が得られる .

高絶縁性 絶縁体である SAM がリーク電流を抑えるため、アルミ酸化膜のみに比べ絶縁性が 2 桁程高い . また、SAM のアルキル鎖同士が引きつけ合い、高密度な膜が成膜できるため歩留まりが高い .

簡便なプロセス アルミ酸化膜は酸素プラズマ処理で成膜し、SAM は浸漬法により成膜できるため、プロセスが容易 .

低電圧で駆動することは低消費電力化だけでなく、生体内のセンサとして用いる場合、安全であるというメリットもある .

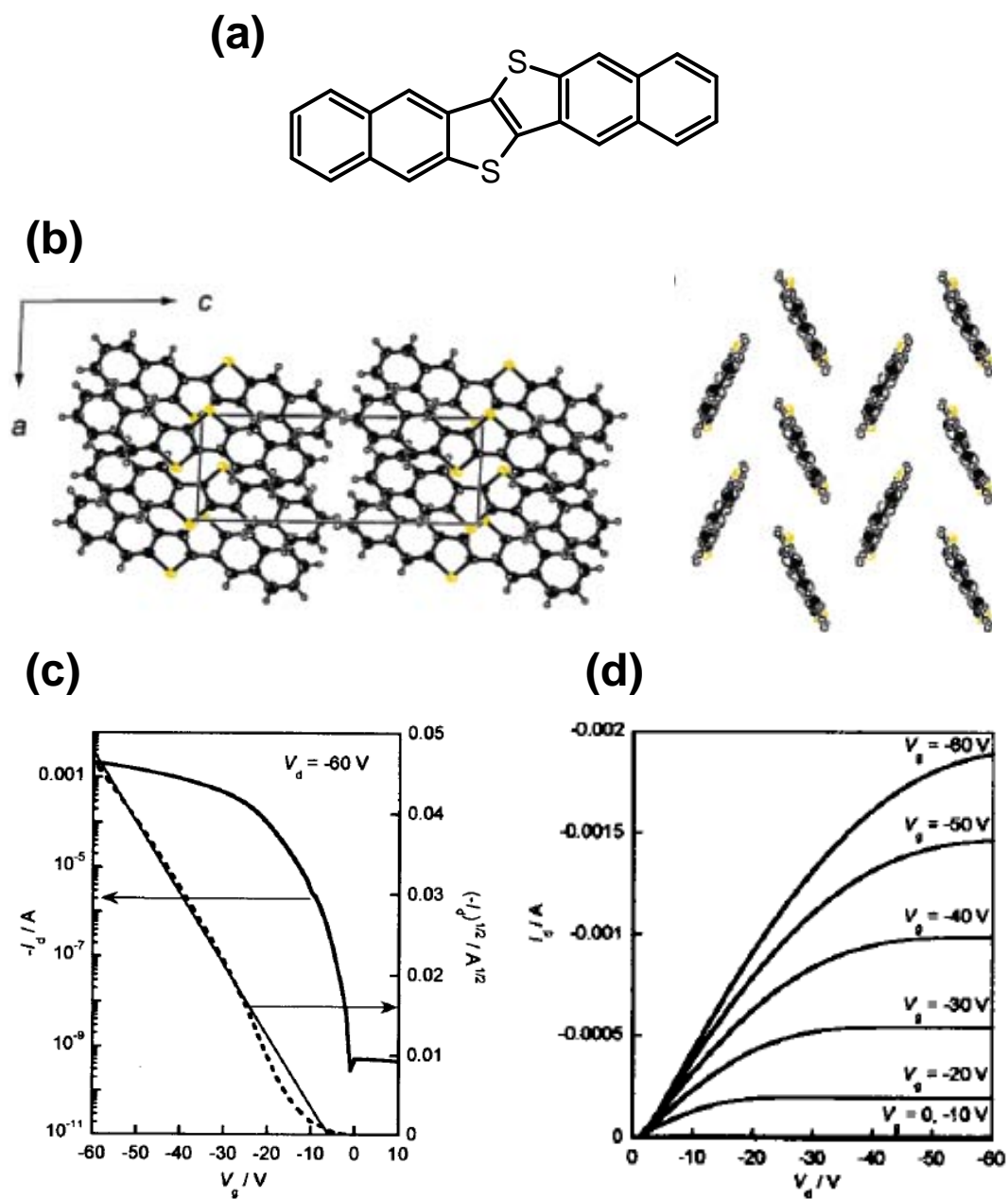


図 3.6 DNTT の構造と特性 . (a) 分子構造 . (b) 結晶構造 [54] . 分子がジグザグ状に重なったヘリングボーン構造をとっている . (c) 伝達特性 . (d) 出力特性 . シリコン基板の C18-OTS 上で $3.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に高い移動度が得られている [55] .

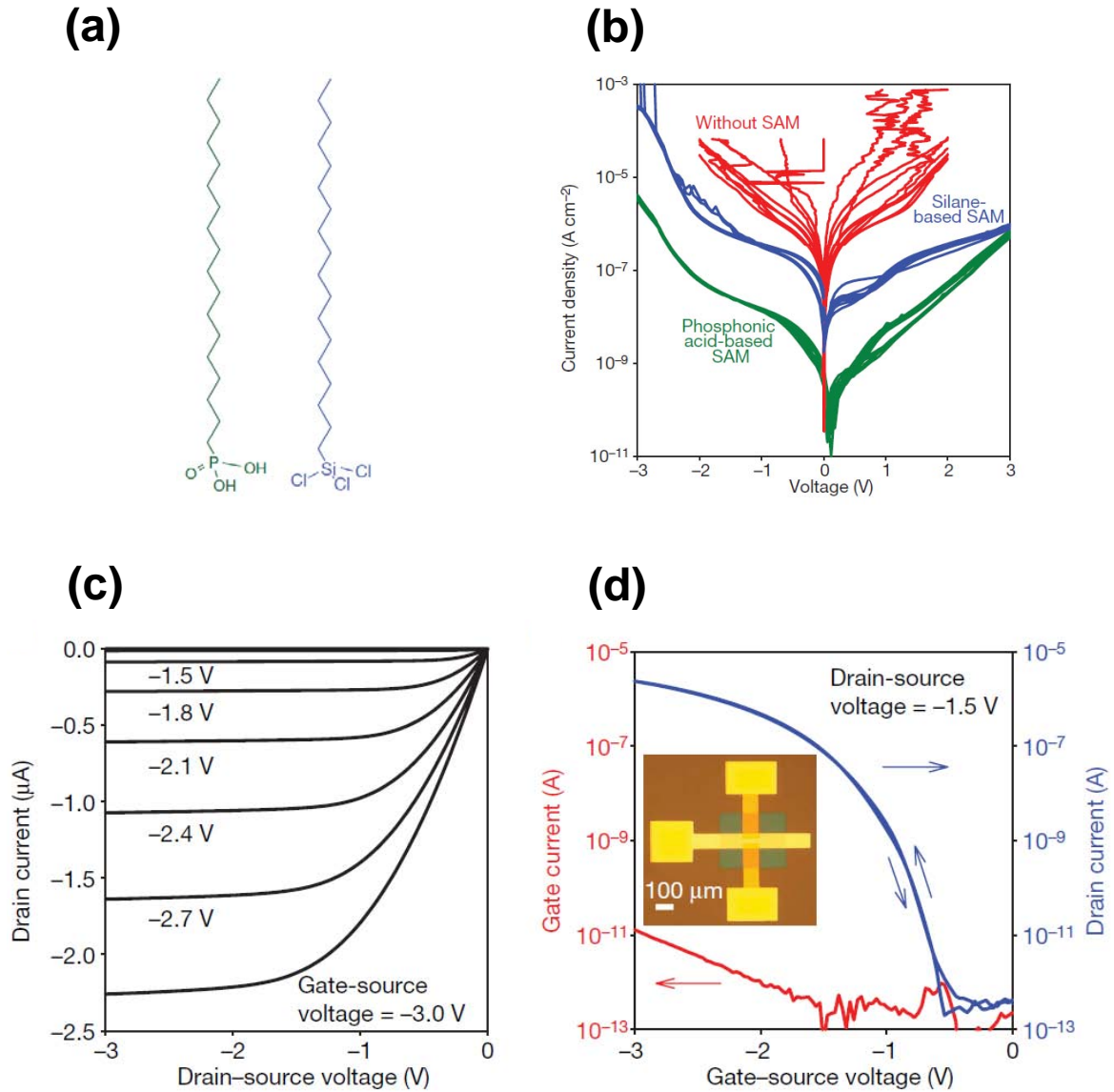


図 3.7 SAM の構造と特性 [59] . (a) 構造図 . 左がオクタデシルホスホン酸 , 右がオクタデシルトリクロロシラン . (b) 絶縁特性 . (c) ペンタセンを半導体に用いたトランジスタの伝達特性 . (d) 同トランジスタの出力特性 . $\mu = 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

第4章 形状記憶フィルム上への有機トランジスタの作製

4.1 背景

第2章で述べたように、有機トランジスタは低温プロセスで作製することができるため、基板の選択肢が広いという長所がある。そこで、本研究ではその長所を生かし、熱で形状を記憶する特殊なフィルム上への有機トランジスタの作製を行った。形状記憶フィルムは150℃以上に加熱することによりその形状を記憶するフィルムで、加熱中に保っていた形状を加熱後も維持することができる。図4.1に形状を記憶させる様子を示した。最初図4.1(a)のような状態であったフィルムを(b)のように固定し、150℃で3分間加熱することで(c)のような螺旋形に成形した。さらに、(d)のように固定し、同様に150℃で3分間加熱することで(e)のような状態に戻した。

この形状記憶フィルムは、デバイス作製後に螺旋状に成形することでバネのように伸縮する回路や、場所に合わせて形状を変えるセンサ等に応用可能である。本研究室では過去にポリイミド基板上に作製した有機トランジスタを熱接着シートを介して形状記憶フィルムに貼り合わせるにより伸縮性回路のデモンストレーションを行ったが(図4.2)、本研究では有機トランジスタを形状記憶フィルム上に直接作製することで、より簡便なプロセスでのデバイス作製を目指した。

しかし、従来と同様のプロセスを用いて形状記憶フィルム基板上にDNNTトランジスタを作製したところ、移動度が $0.0045 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、ポリイミド基板上に作製された同様の構造を持つトランジスタの $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [70]と比較して小さい値となった(図4.3)。これは図4.4に示したように形状記憶フィルム表面が非常に粗いことが原因として挙げられる。そこで本研究では、基板表面の平坦性の改善に力を入れ、移動度の向上を図った。

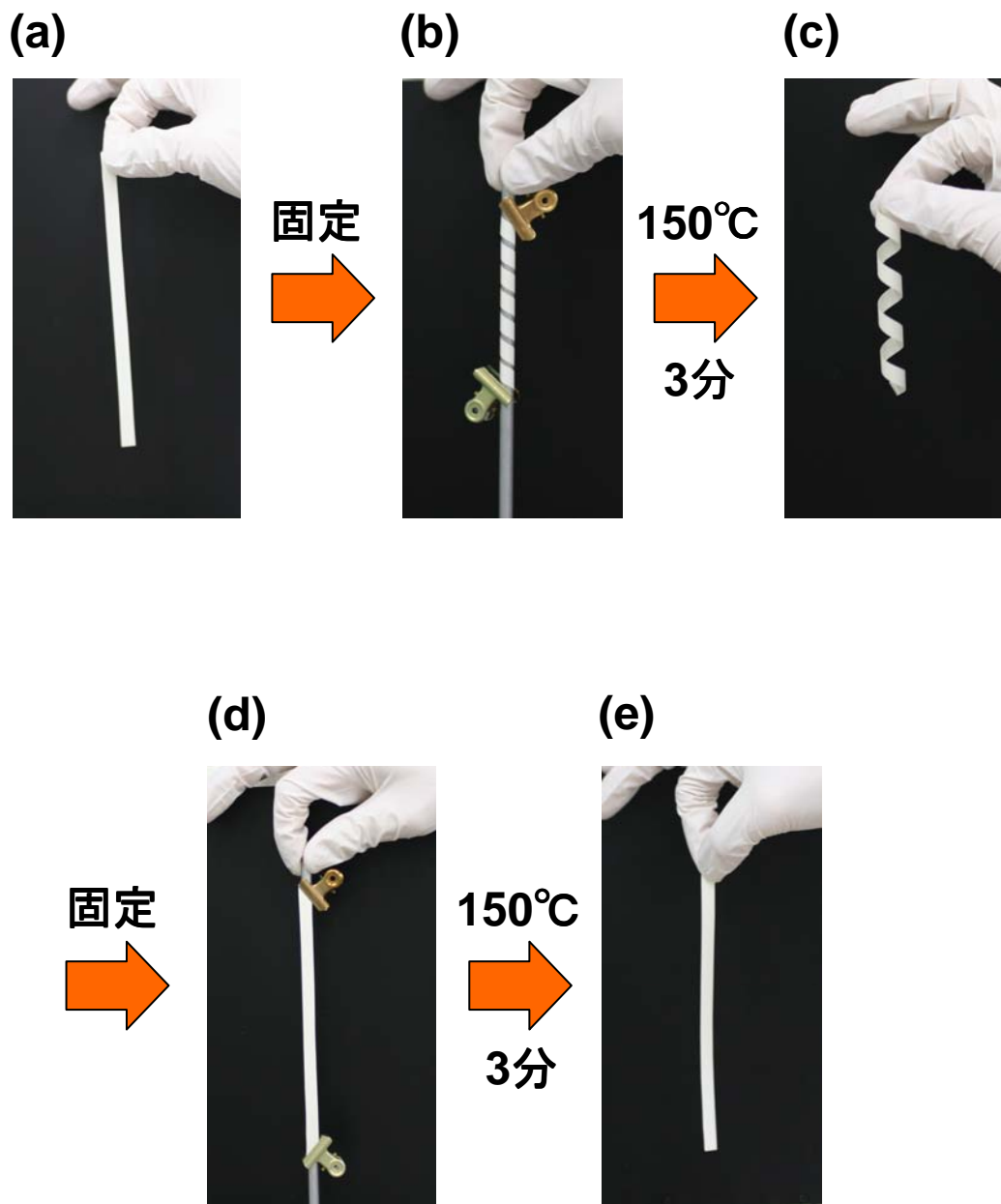


図 4.1 形状を記憶させる様子。(a) 初期状態。(b) 螺旋状に固定。(c) 150 で3分間加熱し、形状を記憶。(d) 伸ばした状態で固定。(e) 伸びた状態で形状を記憶。

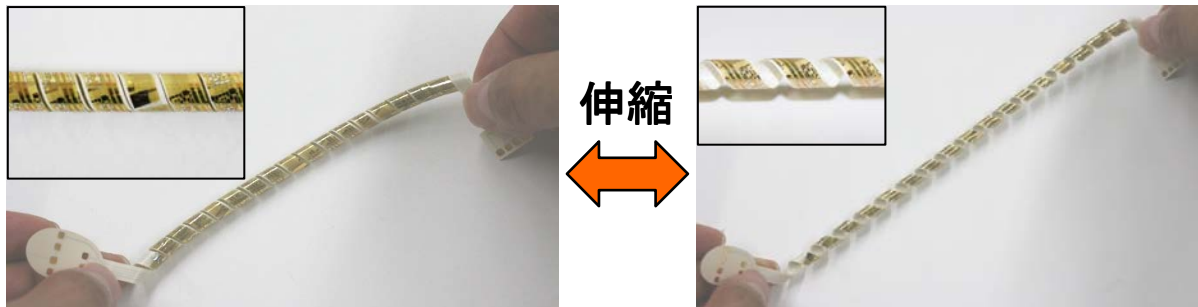


図 4.2 形状記憶フィルムの伸縮性回路への応用 [36] .

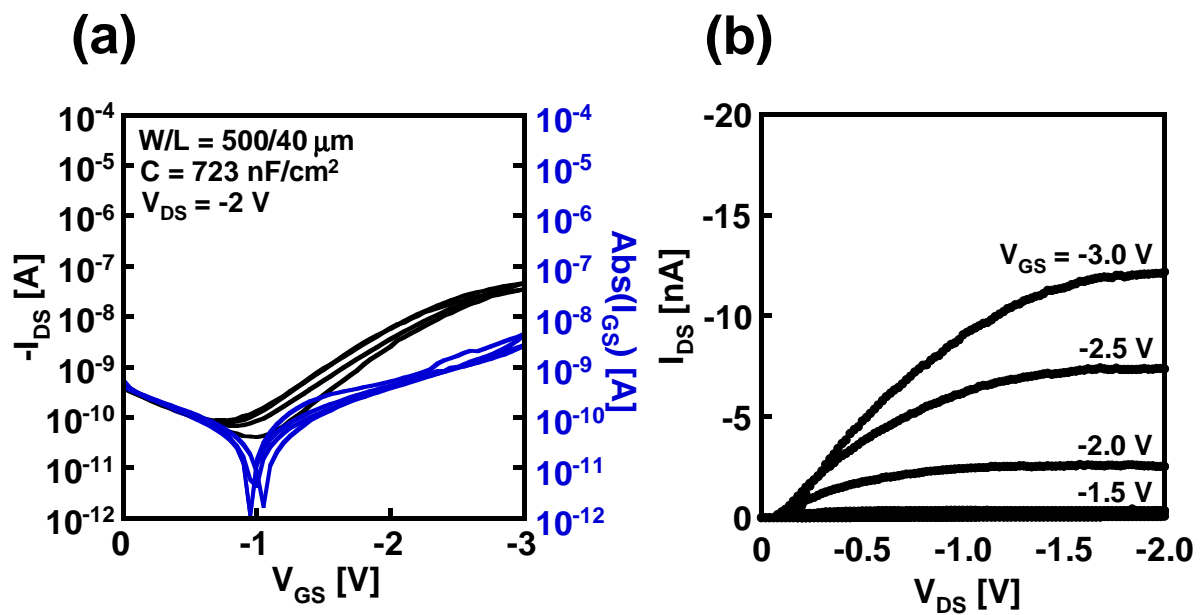


図 4.3 形状記憶フィルム上に作製したDNTTトランジスタの特性 . (a) 伝達特性 . $\mu = 0.0045 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -1.6\text{V}$. $\text{on/off} = 9.8 \times 10^2$. 移動度が低く , オンオフ比が小さい . (b) 出力特性 .

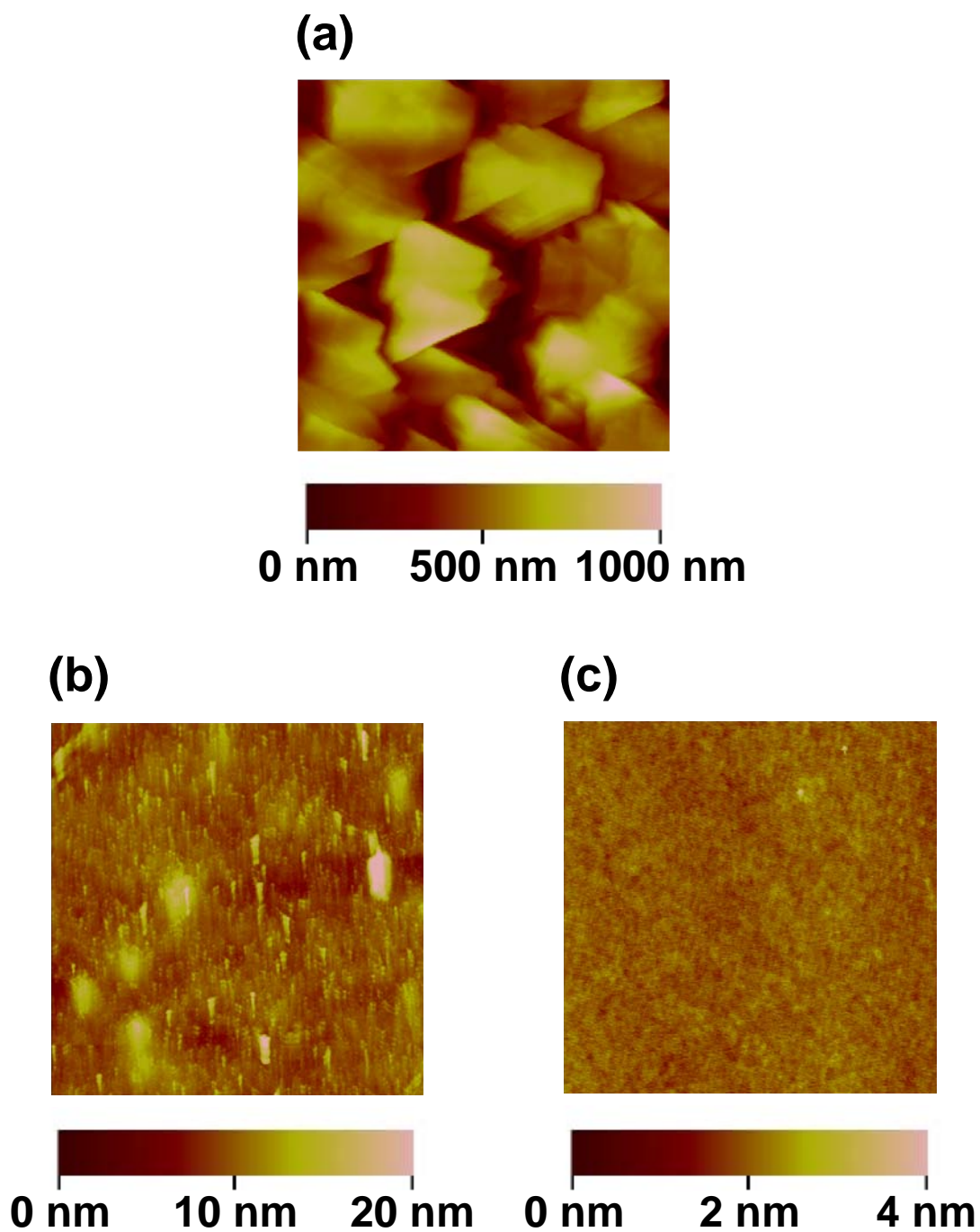


図 4.4 基板表面の AFM 像の比較 . (a) 形状記憶フィルム . スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. RMS(二乗平均平方根) 値: 190 nm . (b) 従来のポリイミド基板 (UPILEX-75S , 宇部興産) . スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. RMS 値: 1.6 nm . (c) Si/SiO₂ 基板 . スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. RMS 値: 0.17 nm . 形状記憶フィルムのラフネスがポリイミド基板と比較して 2 桁 , シリコン基板と比較して 3 桁大きい .

4.2 作製プロセス

本研究では図 4.5(a) に示したようなボトムゲート・トップコンタクト構造を用いた。初めに、形状記憶フィルム基板上に平滑化層を成膜した。平滑化層の詳細については次節以降で述べる。次に、メタルマスクを通してアルミニウムを約 350 nm 真空蒸着し、ゲート電極とした。ゲート絶縁膜は低電圧化のため、第 3 章で述べたようなアルミ酸化膜と自己組織化単分子膜 (SAM) のハイブリッド絶縁膜を用いた。アルミ酸化膜は酸素プラズマでアルミニウム表面にアッシング処理を施すことで形成した。尚、形状記憶フィルムを用いた実験ではアッシング装置としてプラズマクリーナー (PC300, SAMCO 株式会社) を使い、チャンバー内圧力 7 Pa, 酸素流量 5 sccm の条件で、50 W, 15 分もしくは 300 W, 5 分のアッシング処理を行った。更に、アッシング処理をしたデバイスを 5 mmol/l の SAM 溶液に 16 時間以上浸漬することにより SAM 絶縁膜を成膜した。本研究では SAM として n-オクタデシルホスホン酸 (SAM-C18) を使い、SAM の溶媒としてイソプロパノールを用いた。溶液から取り出したデバイスはイソプロパノールでリンスをした後、分子定着のため 100 °C のオープン中で 10 分間アニール処理を行った。次に、p 型有機半導体として DNTT を、n 型有機半導体としてヘキサデカフルオロフタロシアニン ($F_{16}CuPc$, 図 4.5(c)) を 30 ~ 60 nm メタルマスクを通して真空蒸着した。 $F_{16}CuPc$ は大気安定性を有する n 型有機半導体である [60]。最後にソース・ドレイン電極として金を 200 nm メタルマスクを通して真空蒸着した。本研究ではトランジスタ単体を作製する場合、図 4.5(b) に示したような「シンプル」と呼ばれる型のマスクを用いた。尚、上述の各層の膜厚は全て最適化を行った値であり、最適化の詳細に関しては付録 A に示した。

このような構造の有機トランジスタに関しては既に 150 °C で 10 分間の耐熱性が確認されており、デバイス作製後の加熱による成形処理で特性が大きく劣化することはないと考えられる [61]。

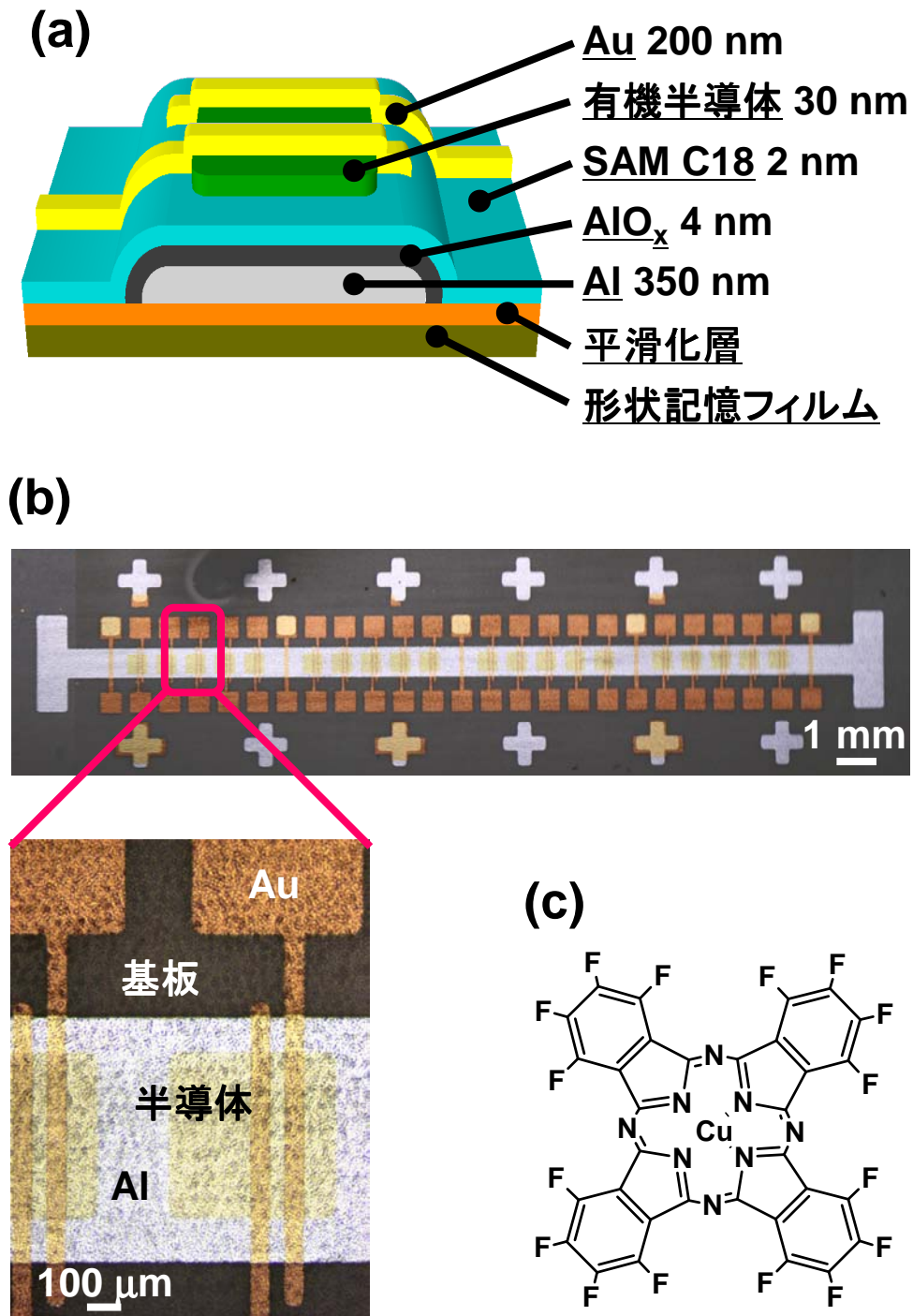


図 4.5 作製した有機トランジスタ . (a) 構造模式図 . (b) デバイスの写真 . マスクの型: シンプル . (c) F₁₆CuPc の構造 .

4.3 ポリイミド平滑化層を用いた高移動度化

4.3.1 平滑化

有機トランジスタを作製する場合の平滑化の手法としては、一般的にポリマーのスピコートが行われている。スピコートには平滑化の効果があるということ、溶液プロセスであるため有機トランジスタの作製プロセスとして適切であるということ、ボトムゲート構造の場合には平滑化層をゲート絶縁膜と兼用できることがその理由として挙げられる。平滑化に用いるポリマーとしてはポリメタクリル酸メチル (PMMA)[62] やポリビニルフェノール (PVP)[63, 64]、ポリイミド (PI)[36, 65] などがあるが、本研究では熱的・化学的に安定であるという理由からポリイミドを選択した。

ポリイミドは図 4.6 に示すような構造を有するポリマーで、芳香族同士がイミド結合を介して共役構造を取るため、分子構造が強固であるという特長がある。物理的・化学的に安定であるため、不溶不融であり、スピコートする場合にはイミド化前の前駆体を用いて、スピコート後に焼成によりイミド化を行う。本研究では、ポリイミドとして京セラケミカル製の KEMITITE CT4112 を用いた。CT4112 は 180 °C という低温でイミド化するという特長があり [66]、焼成時に形状記憶フィルムに与えるダメージを抑えることができる。

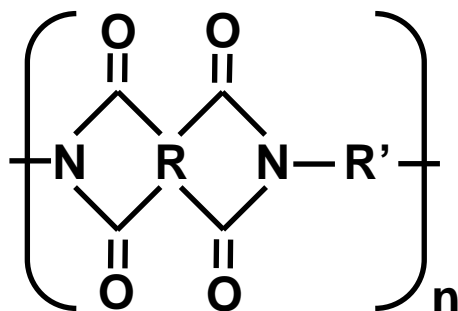


図 4.6 ポリイミドの構造図。

形状記憶フィルム上にポリイミドの前駆体を 2000 rpm の回転速度で 2 分間スピコートし、窒素雰囲気下で 180 °C、1 時間の焼成を行った。図 4.7 に平滑化後の形状記憶フィルムの AFM 像を示した。ポリイミドを形状記憶フィルム上にスピコートすることにより、フィルム表面が平坦化され、RMS 値が 190 nm から 41 nm まで減少した。レーザー顕微鏡を用いて測定を行うことにより、ポリイミドの膜厚は約 450 nm と見積もられた。

また、回転速度 4000 rpm でスピコートを行った場合の形状記憶フィルム表面の AFM 像を図 4.8(a) に、回転速度 2000 rpm で 2 回スピコートを行った場合の形状記憶フィルム表面の AFM 像を図 4.8(b) に示した。4000 rpm でスピコートした場合のポリイミドの

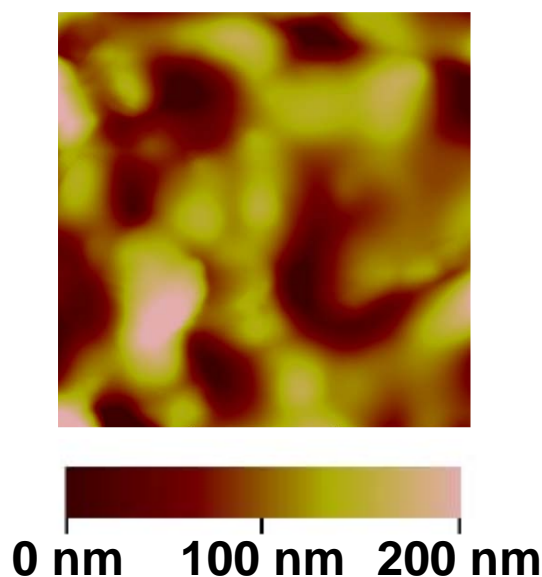


図 4.7 ポリイミドにより平滑化された形状記憶フィルムの AFM 像．回転速度 2000 rpm．スキャンサイズ: $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ．RMS 値: 41 nm．ポリイミドにより平滑化され，RMS 値が減少した．

厚みは約 350 nm と見積もられた．図 4.8(a) より，回転速度が速い場合には十分な膜厚が得られず，平滑効果が小さいことがわかる．また，一度平滑化したフィルム上に再度スピコートを行うことにより RMS 値がさらに一桁ほど下がると予想したが，図 4.8(b) より，2 回目のスピコートにはあまり平滑作用がないということがわかる．これ以外にも 1000 rpm の回転速度でスピコートを行ったが，2000 rpm の場合と特性があまり変わらなかったこと，膜の均一性を重視し再現性ある結果を得ることを優先するという理由から，以降回転速度は 2000 rpm で行うこととした．

4.3.2 トランジスタ

ポリイミドを 2000 rpm でスピコートした形状記憶フィルム上に有機トランジスタを作製した．アッシングはプラズマクリーナーを用いて 50W，15 分の条件で行い，半導体の膜厚は DNTT が 60 nm， F_{16}CuPc は 30 nm とした．図 4.9 に p 型，n 型それぞれのトランジスタの伝達特性，出力特性を示した．ポリイミドをスピコートすることにより，p 型トランジスタの移動度は $0.0045\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ から $0.51\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ まで向上し，さらにオンオフ比 4.6×10^4 と高い特性を得ることができた．また，n 型トランジスタの移動度は $0.0073\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった．これは，同様の構造でシリコン基板上に作製された場合の移動度 $0.02 \sim 0.03\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ [59, 67, 68] や，ポリイミドフィルム (UPILEX) 上に作製された場合の移動

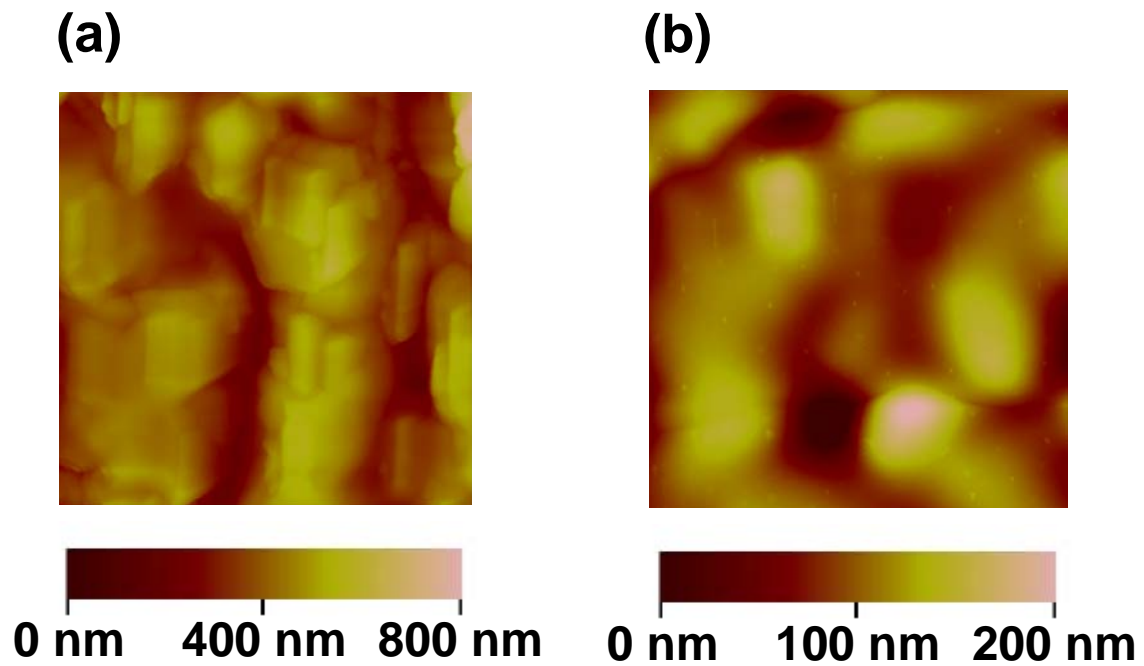


図 4.8 スピンコート条件の違いによる平坦性の変化．(a) 回転速度 4000 rpm．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 87 nm．回転速度が速いため，ポリイミドの膜厚が小さく，平滑効果も小さい．(b) 回転速度 2000 rpm，2 回スピンコート．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 31 nm．2 回目のスピンコートの平滑効果は小さく，RMS 値を下げることはできなかった．

度 $0.01 \sim 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [36, 69] に近い値であり，平滑化が有効であったということを示している．

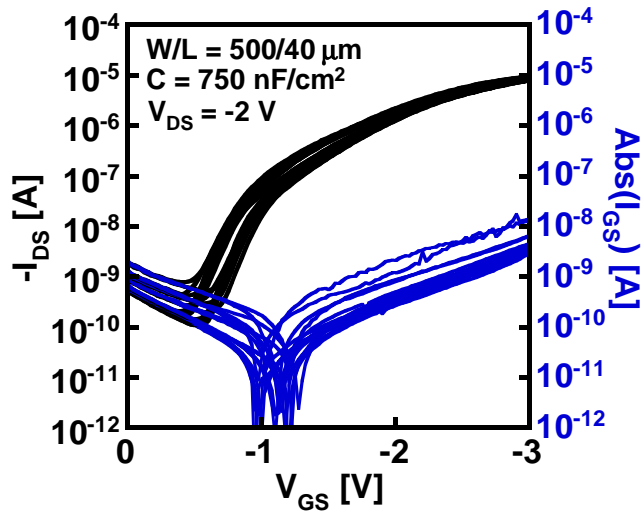
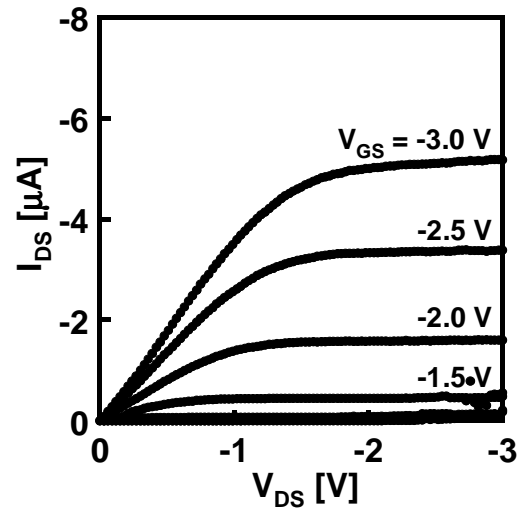
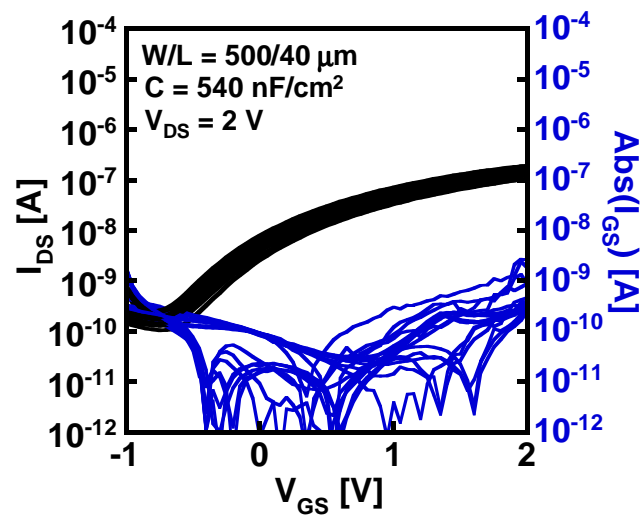
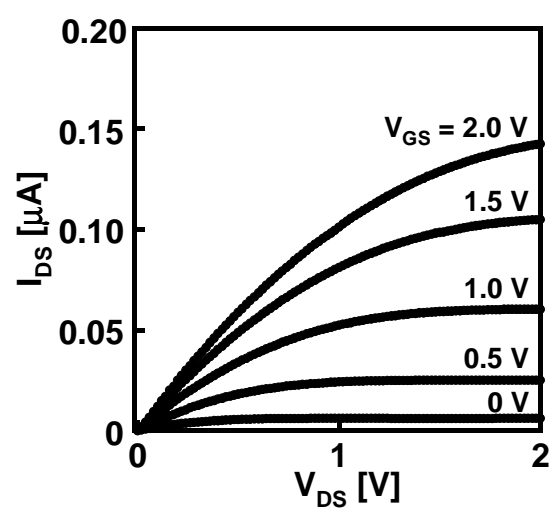
(a-1)**(a-2)****(b-1)****(b-2)**

図 4.9 ポリイミド平滑化層上に作製された有機トランジスタ . (a-1) p 型トランジスタの伝達特性 . $\mu = 0.51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -1.1 \text{ V}$. $\text{on/off} = 4.6 \times 10^4$. (a-2) p 型トランジスタの出力特性 . (b-1) n 型トランジスタの伝達特性 . $\mu = 0.0073 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -0.53 \text{ V}$. $\text{on/off} = 9.7 \times 10^2$. (a-2) n 型トランジスタの出力特性 .

4.3.3 CMOS インバータ

次に、ポリイミドにより平滑化された形状記憶フィルム上に、CMOS インバータを作製した。CMOS インバータは図 4.10(a) に示したような p 型と n 型のトランジスタを一つずつ組み合わせた回路で、高いゲインを得ることができる最も一般的なインバータである。本研究では p 型と n 型の両トランジスタの移動度が異なるため、n 型トランジスタの W/L の値を p 型トランジスタと比べて大きくすることで電流値のバランスを取った。作製したデバイスの写真を図 4.10(b) に示した。

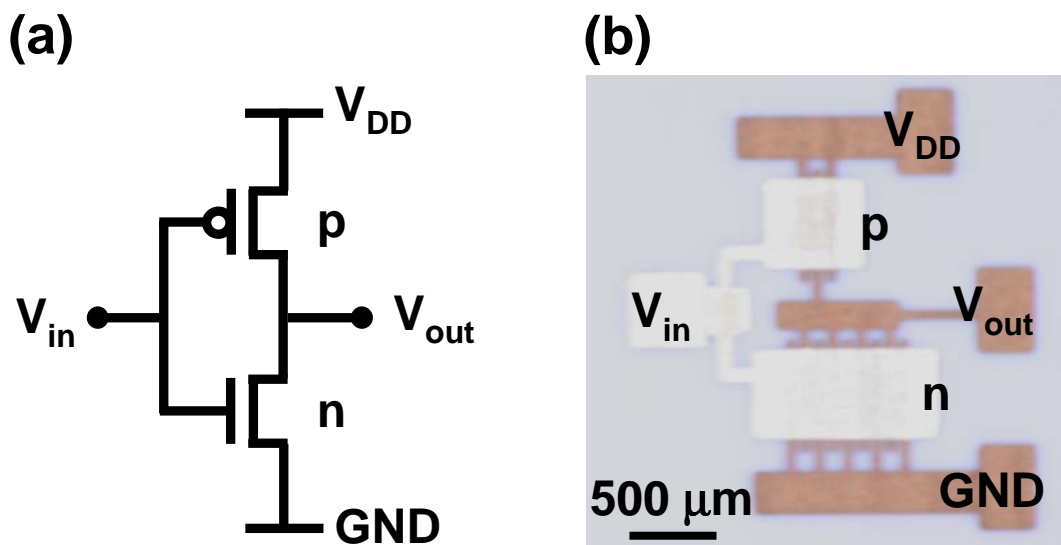


図 4.10 CMOS インバータの回路図とデバイスの写真。(a) CMOS インバータの回路図。(b) 作製した CMOS インバータの写真。p 型: $W/L = 800/30 \mu\text{m}$, n 型: $W/L = 3200/30$ 。電流値のバランスをとるため、 W/L の値を調整した。

また、作製した CMOS インバータを構成する個々のトランジスタの特性を図 4.11 に示した。図 4.11 より、CMOS インバータを構成するトランジスタは、それぞれを単体で作製した場合のトランジスタと比較して、移動度が低いということがわかる。主な原因としては、トランジスタ単体を作製する場合は約 $1 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ のフィルムを基板として用いるのに対し、CMOS インバータは約 $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ の通常より大きなフィルム上に作製されるため、付録 A に示したようにアッシング処理の質が落ちてしまうことがその理由として考えられる。このようなトランジスタにより構成された CMOS インバータは図 4.12 のようなインバータ特性を示した。CMOS インバータは $V_{DD} = 1 \sim 3 \text{ V}$ の範囲で反転特性を示し、 V_{out} は V_{DD} から 0 V まで落ちきっている。3V 駆動時には最大 92 のゲインが得られた。

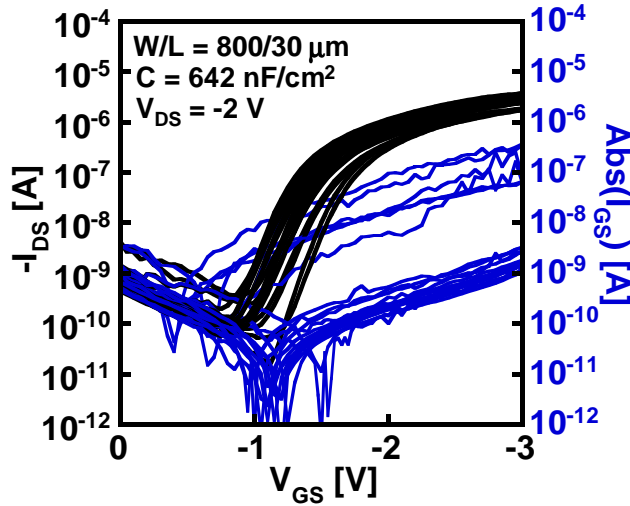
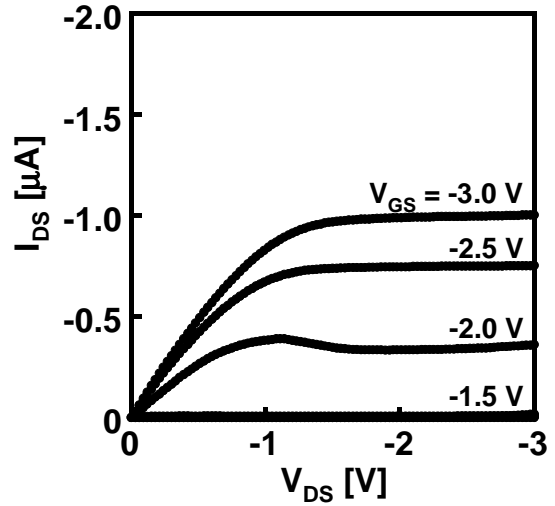
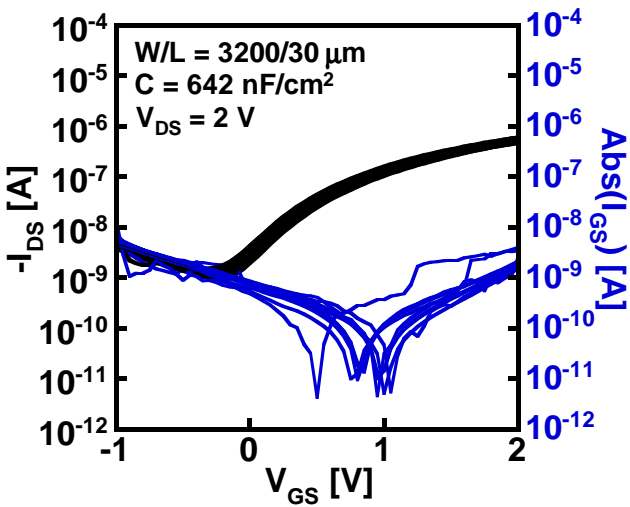
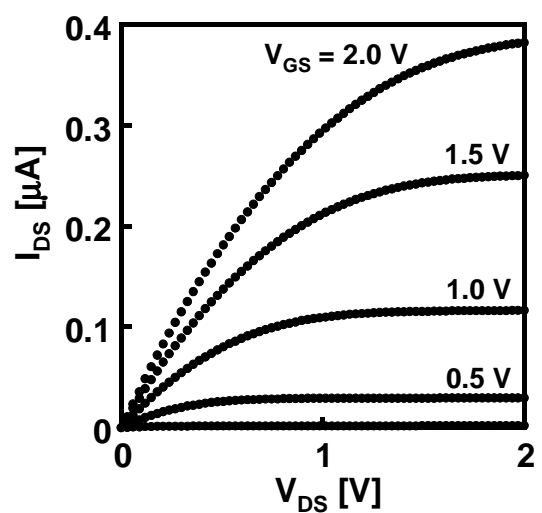
(a-1)**(a-2)****(b-1)****(b-2)**

図 4.11 CMOS インバータを構成する個々のトランジスタの特性 . (a-1) p 型トランジスタの伝達特性 . $\mu = 0.083 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -1.0 \text{ V}$. $\text{on/off} = 3.6 \times 10^4$. (a-2) p 型トランジスタの出力特性 . (b-1) n 型トランジスタの伝達特性 . $\mu = 0.0040 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -0.02 \text{ V}$. $\text{on/off} = 4.5 \times 10^2$. (a-2) n 型トランジスタの出力特性 .

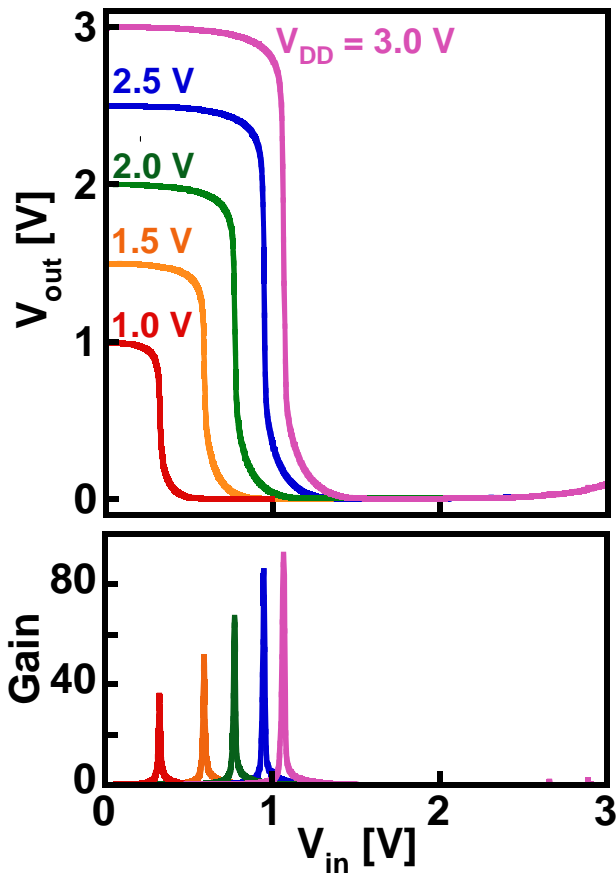


図 4.12 CMOS インバータの反転特性 . p 型: $W/L = 800/30 \mu\text{m}$, n 型: $W/L = 3200/30$.
 $V_{DD} = 1 \sim 3 \text{ V}$ の範囲で反転特性を示し , 3V 駆動時にゲイン 92 を得た .

4.4 パリレン平滑化層・陽極酸化を用いた高移動度化

このように，ポリイミドを用いて平滑化を行うことにより良好な動作をするトランジスタ及びCMOSインバータが得られたが，RMS値は41 nmと依然として高く，移動度もポリイミド基板上に作製された同様の構造のトランジスタと比較して低い[70, 61]．また，フィルム基板を用いているため十分なアッシング処理を施せないことから，リーク電流が大きく，耐圧が低いなどの課題が存在する．そこで更にプロセスを加え，特性の改善を試みた．

4.4.1 平滑化

前節で述べたようにポリイミドのスピンコートのみでは平滑化に限界があるため，別の材料を用いた平滑化層を1層加え，平滑化層を2層とすることで更なる平滑化を試みた．1層目の平滑化の材料としては，以降のプロセスに耐えられるという理由からパリレンを用いた．パリレンは図4.13に示すような構造を持つ熱的・化学的に安定な材料であり，化学気相成長(CVD)による独特の成膜メカニズムから，形状に関わらず均一かつ密な薄膜を形成することができる．また，塩素置換・フッ素置換等を行うことで，用途に応じて耐熱性や絶縁性を向上させることができるという長所がある．一般的には自動車や航空機のコーティング，電子デバイスの保護膜などに用いられている材料であり，本研究室でもデバイスの封止膜[61]やゲート絶縁膜[71]として利用している．

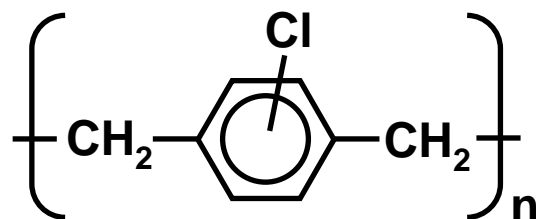


図 4.13 パリレンの構造図．diX SRの構造は公開されていないため，diX Cの構造を示した．

本研究ではパリレンとして diX SR(KISCO)を用いた．diX SRは耐熱性に優れたパリレンであり，大気中で150℃，無酸素下で260℃の耐熱性を有し，以降のポリイミドの180℃の焼成に耐えることができる．1層目の平滑化層として，形状記憶フィルム上にパリレンをパリレンコーター(ラボコータ PDS-2010，日本パリレン)を用いてCVDにより1 μm成膜した．このときの形状記憶フィルム表面のAFM像を図4.14(a)に示した．パリレンにより形状記憶フィルム表面が平滑化され，RMS値が33 nmまで減少した．

次に，パリレンにより平滑化された形状記憶フィルム上にポリイミドをスピンコートすることで，更なる平滑化を図った．ポリイミド成膜条件は前節と同様で，回転速度2000 rpm

でスピンコートを行った．パリレンとポリイミドにより平滑化された形状記憶フィルムの AFM 像を図 4.14(b) に示した．ポリイミドにより更に平滑化され，その RMS 値はパリレン平滑化層 1 層と比較して 1 桁，平滑化層がない場合と比較して 2 桁減少させることができた．

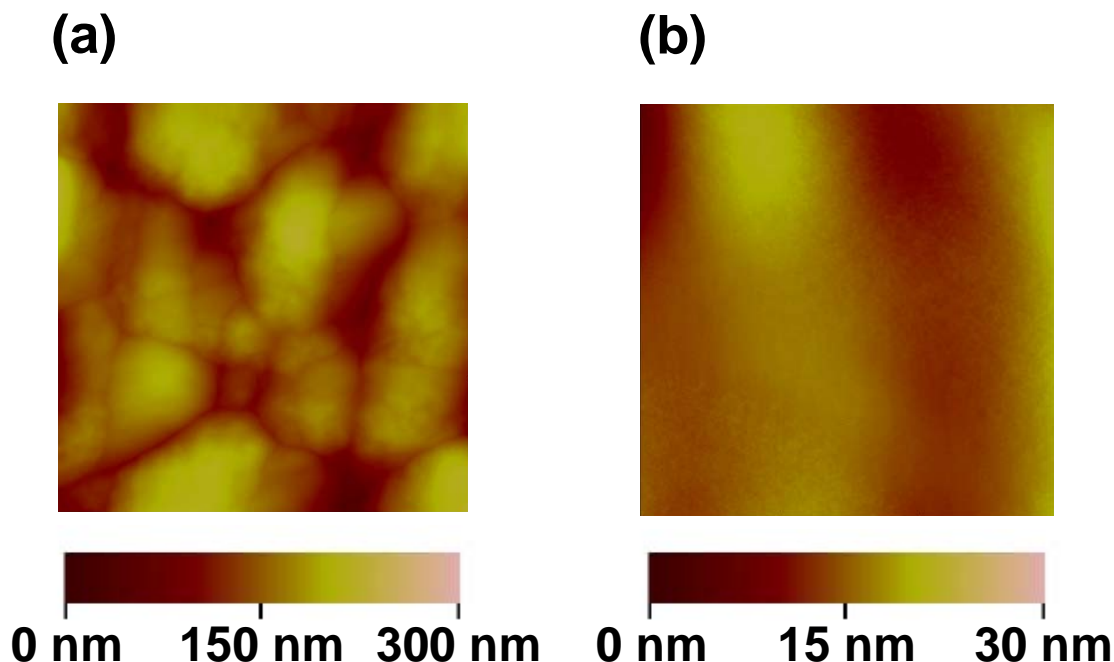


図 4.14 パリレンを用いて平滑化した形状記憶フィルムの AFM 像．(a) パリレン平滑化層．パリレンの厚み: $1 \mu\text{m}$ ．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 33 nm．パリレンにより RMS 値が約 1 桁減少した．(b) パリレン・ポリイミ平滑化層．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 2.5 nm．ポリイミドにより更に平滑化され，平滑化層がない場合と比較して RMS 値が 2 桁減少した．

また，ポリイミドとパリレンの順序を逆にした場合，すなわち形状記憶フィルム上にポリイミドを成膜し，さらにその上にパリレンを成膜した場合の平坦性は，ほとんどポリイミド一層の場合と同様であった (図 4.15(a))．これは CVD で成膜するパリレンは凹凸に合わせて膜が形成されるため，潜在的に平滑効果がないと考えられる．しかし，RMS 値が大きい場合に限り，数十 nm 程度までは RMS 値を下げる効果があるため，表面の粗い 1 層目として用いた場合には平滑効果があると考えられる．また，パリレンの膜厚に関しては，これ以上厚くしても平滑効果は期待できないと考えられる．図 4.15(b) に，パリレンの膜厚を 350 nm とした場合の平滑化層表面の AFM 像を示した．図 4.14(a) と比較して表面の状態はほとんど同じであり，350 nm の膜厚で十分平滑効果がある．必要以上に平滑化層を厚くすることは，平滑効果がないだけでなく形状記憶フィルムの可撓性を損なうと考え，本

研究ではパリレン平滑化層を $1\ \mu\text{m}$ とし、以降実験を進めた。

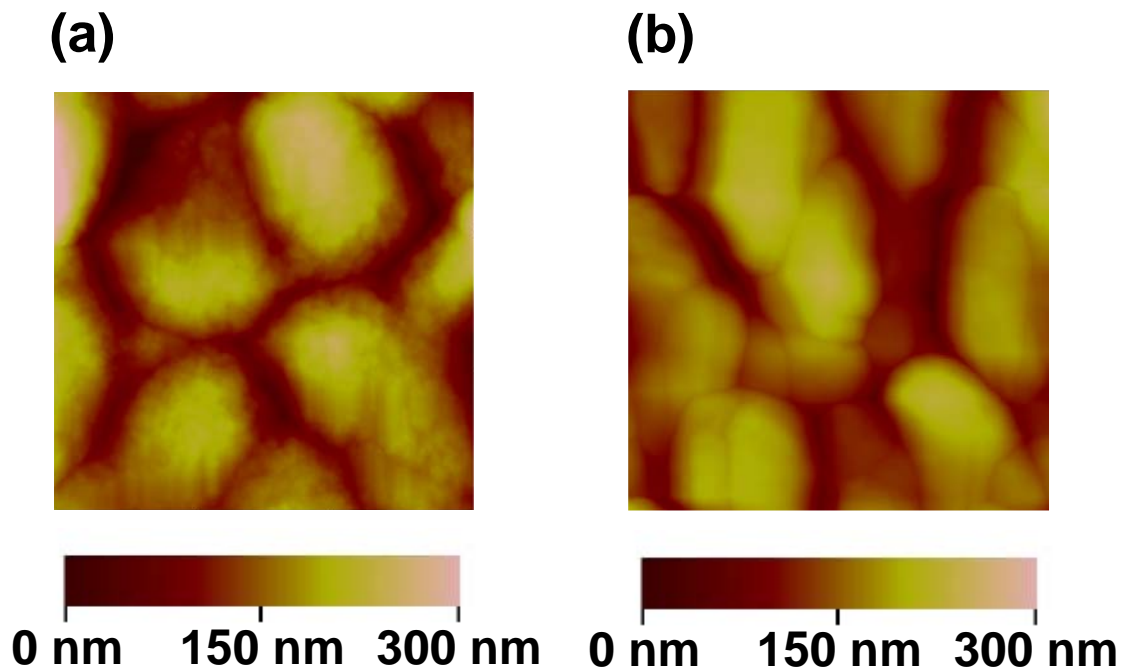


図 4.15 平滑化された形状記憶フィルムの AFM 像。(a) ポリイミド、パリレンの順で成膜した場合の平滑化層表面の AFM 像。スキャンサイズ: $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 。RMS 値: 35 nm。図 4.7 と比較して RMS 値の変化がほとんどないことから、2 層目のパリレンに平滑効果がないことがわかる。(b) 膜厚 350 nm のパリレンにより平滑化された形状記憶フィルム AFM 像。スキャンサイズ: $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 。RMS 値: 42 nm。図 4.14(a) と比較して表面の状態や RMS 値の変化がほとんどない。

最後にここまで行ってきた平滑化について表 4.1 にまとめた。パリレン上にポリイミドをスピコートすることにより RMS 値が 190 nm から 2.5 nm まで減少し、ポリイミド基板に近い値を示した。

表 4.1 平滑化層の RMS 値の一覧 .

1層目	2層目	RMS値 (nm)
なし	なし	190
ポリイミド (4000 rpm)	なし	87
ポリイミド (2000 rpm)	なし	41
ポリイミド (2000 rpm)	ポリイミド (2000 rpm)	31
ポリイミド (2000 rpm)	パリレン (1 μm)	35
パリレン (1 μm)	なし	33
パリレン (0.35 μm)	なし	42
パリレン (1 μm)	ポリイミド (2000 rpm)	2.5
UPILEX-75S		1.6
Si/SiO ₂		0.17

4.4.2 陽極酸化

ここまでは移動度向上のために平滑化層の改善を行ってきたが、前節の図 4.9 からわかるようにリーク電流が大きく、絶縁破壊が起きやすいという課題がある。これは付録 A に示したように、フィルム基板を用いた場合アッシング処理を十分に行うことができないことや、アッシングによりフィルムが削れてしまうことが原因として考えられる。そこで、本研究ではアッシングプロセス前にアルミゲート電極に陽極酸化 [72, 73, 74] を施し、アルミ酸化膜の膜厚を大きくすることで、絶縁性の強化を図った。

陽極酸化は図 4.16 に示したような手法で行った。1mM のクエン酸水溶液中にアルミゲート電極を陽極、プラチナ電極を陰極として浸し、直流電圧を印加した。陽極酸化開始時は図 4.16(b) に示したように電流値にコンプライアンスを設けることで、過剰な電流によるアルミニウムの断線や基板からの剥離を防ぐことができる。アルミ酸化膜の膜厚は印加電圧 V_{anod} に比例し、一定時間電圧を印加し続けるとアルミ酸化膜の膜厚は変化しなくなる。このとき微量の電流が流れるが、これはアルミ酸化膜表面が腐食・溶解し、その分アルミ表面が新たに酸化されることによる電流である [74]。つまり、アルミ酸化膜の位置が基板側にシフトしているということであり、アルミ酸化膜の膜厚は一定の状態を保つ。本研究では電流値が十分に下がる 10 分程度を電圧印加時間の目安としてプロセスを進めた (付録 A 参照)。

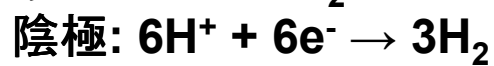
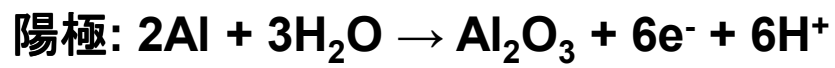
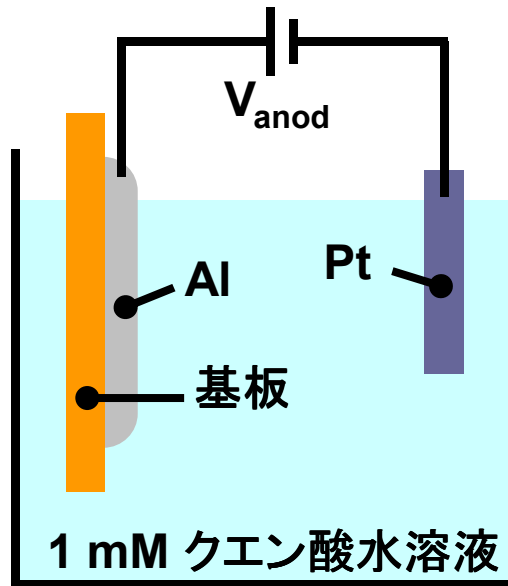
陽極酸化プロセスの導入による絶縁特性の変化を図 4.17 に示した。陽極酸化により絶縁特性が 4 桁ほど向上しているのがわかる。また、 V_{anod} の増加に伴ってアルミ酸化膜の膜厚が増加し、キャパシタンスが減少している。アルミ酸化膜の膜厚と V_{anod} の関係は以下の式 4.2 で表すことができる [72, 73]。

$$d = k_{Al}(U - U_{ox}) \quad (4.1)$$

$$= 1.3(U + 1.35) \quad (4.2)$$

ここで d はアルミ酸化膜の膜厚 (nm)、 k_{Al} はアルミニウムの陽極酸化定数 (nm/V)、 U は静電ポテンシャル (印加電圧)(V)、 U_{ox} は H_2O との自然反応によるアルミ酸化膜のポテンシャル (V) を指す。式 4.2 のように k_{Al} の値を 1.3、 U_{ox} の値を -1.35 とし、更に SAM のみのキャパシタンスを 1700 nF/cm^2 、アルミ酸化膜の比誘電率を 7 としたときの V_{anod} とキャパシタンスの関係を理論曲線として図 4.17(b) に示した。おおよそ近い値を示しているが理論曲線は測定点よりやや大きい値となっている。これは k_{Al} の値が実験条件により変化すること、SAM のキャパシタンスやアルミ酸化膜の比誘電率の見積もりが確かでないことが理由として挙げられる。実際には k_{Al} の値が大きいのか、SAM のキャパシタンスまたはアルミ酸化膜の比誘電率が小さい場合に測定点に近づく。

(a)



(b)

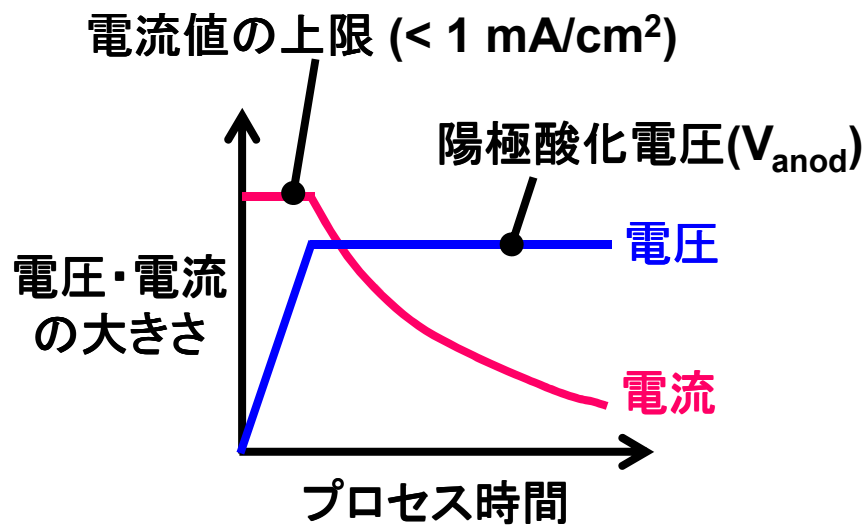


図 4.16 陽極酸化のプロセスの概要 . (a) プロセスの模式図 . (b) 印加した電圧と電流の大きさの略図 .

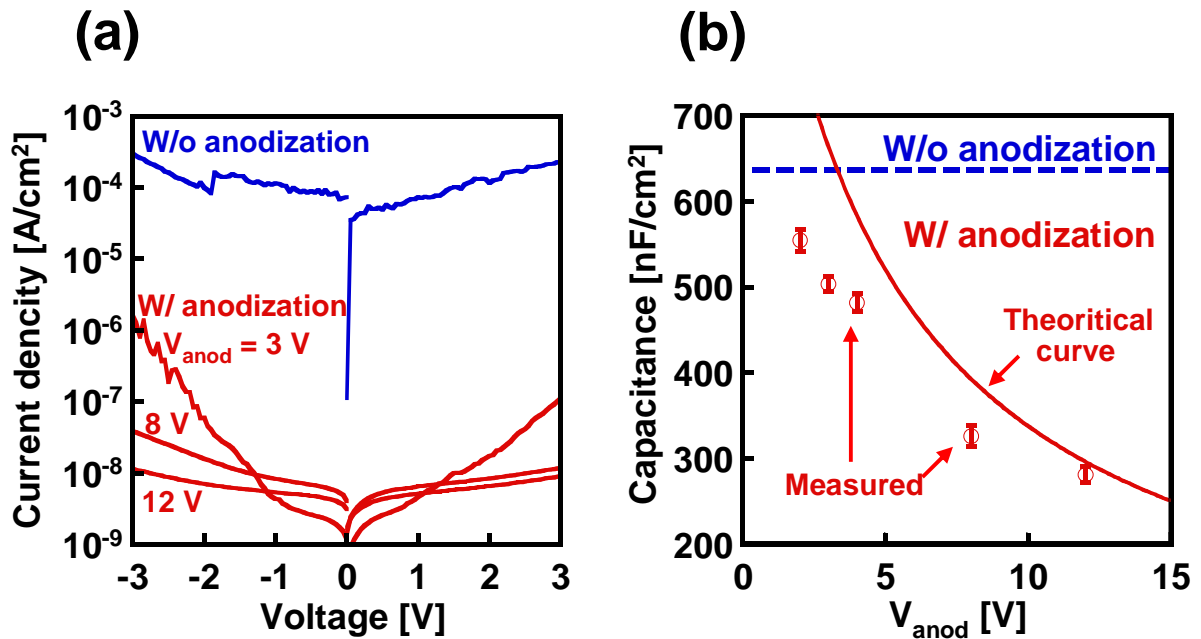


図 4.17 陽極酸化による絶縁特性の変化．陽極酸化を行った場合を赤，陽極酸化を行わなかった場合を青で表している．どちらも 300W，10 分のアッシング処理，更に SAM の浸漬を行っており，アルミニウム/アルミ酸化膜/SAM/金の構造をとっている．平滑化層は 2 層．(a) リーク電流．陽極酸化を行うことにより絶縁特性が 4 桁程度向上し， V_{anod} の増加に伴いリーク電流が低減していることがわかる．(b) キャパシタンス．プロットは測定点，曲線は理論線を表している． V_{anod} の増加によってアルミ酸化膜の膜厚が増し，キャパシタンスが小さくなっている．測定点と理論曲線はおおよそ一致し，式 4.2 からアルミ酸化膜の厚みを推測できると言える．

また，陽極酸化をプロセスに加える場合，陽極酸化後のアッシング処理の有無が移動度に大きな影響を与える．図 4.18 に陽極酸化後のアッシングによる特性の変化を示した．図 4.18 の (A) と (B) を比較すると，移動度の違いはあるがキャパシタンスは等しいことがわかる．これは SAM の成膜が不十分であり，アルミ酸化膜表面にほとんど SAM が成膜しないためと考えられる．また，図 4.18 の (B) と (C) を比較すると移動度が増加し，キャパシタンスが減少していることがわかる．これはアッシング処理を施すことで SAM の成膜性が向上したためと考えられる．このような陽極酸化とアッシングによるアルミ酸化膜表面の吸着性の違いは，酸化アルミの酸化数の違いであると考えている．通常酸化アルミは Al_2O_3 の組成式で表されるが，酸化法によって酸化数に違いがあり，例えば大気中での自然酸化では組成式が AlO_2 となる [75, 76]．本研究の場合，陽極酸化に比べアッシングの方が酸化数の大きいアルミ酸化膜が形成され，その分 SAM が吸着しやすくなったと考察している．

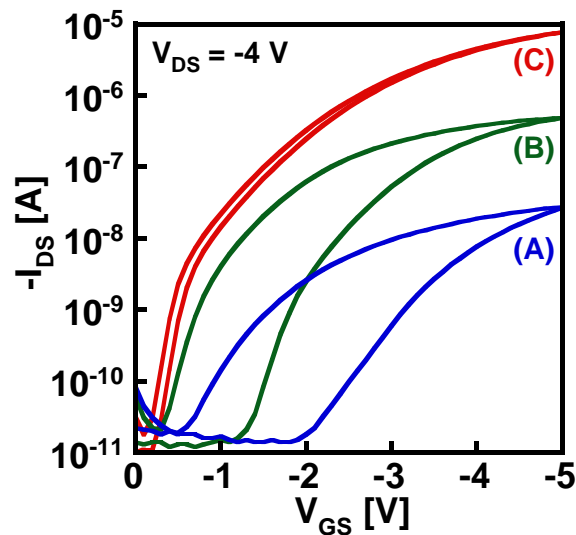


図 4.18 陽極酸化後のアッシング，SAM の浸漬の効果．全てのデバイスで $V_{anod} = 20 \text{ V}$ とした．(A) 陽極酸化のみの場合． $\mu = 0.0015 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $C = 326 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ．(B) 陽極酸化後，SAM の浸漬を行った場合． $\mu = 0.020 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $C = 326 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ．(C) 陽極酸化後，150W，3 分のアッシング処理を行い，更に SAM の浸漬を行った場合． $\mu = 0.28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $C = 295 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ．(A) と (B) でキャパシタンスの値が等しいことから，アッシング処理を行わない場合，SAM 膜の形成が不十分であることがわかる．アッシング処理を行うことにより SAM の吸着性が改善し，移動度が向上する．

図 4.19 に陽極酸化をプロセスに加えたトランジスタの特性を示した．図 4.9 のトランジスタ特性と比較してリーク電流とオフ電流が小さくなり，オンオフ比が向上した．また，絶縁特性だけでなく，移動度も向上しているということがわかる．これは図 4.20 に示したように陽極酸化をアッシング処理の前に行うことで，アッシング後のアルミ酸化膜の平坦性

がわずかに向上するからであると考えられる．すなわち，陽極酸化は絶縁性だけでなく移動度も向上させることができるプロセスであると言える．

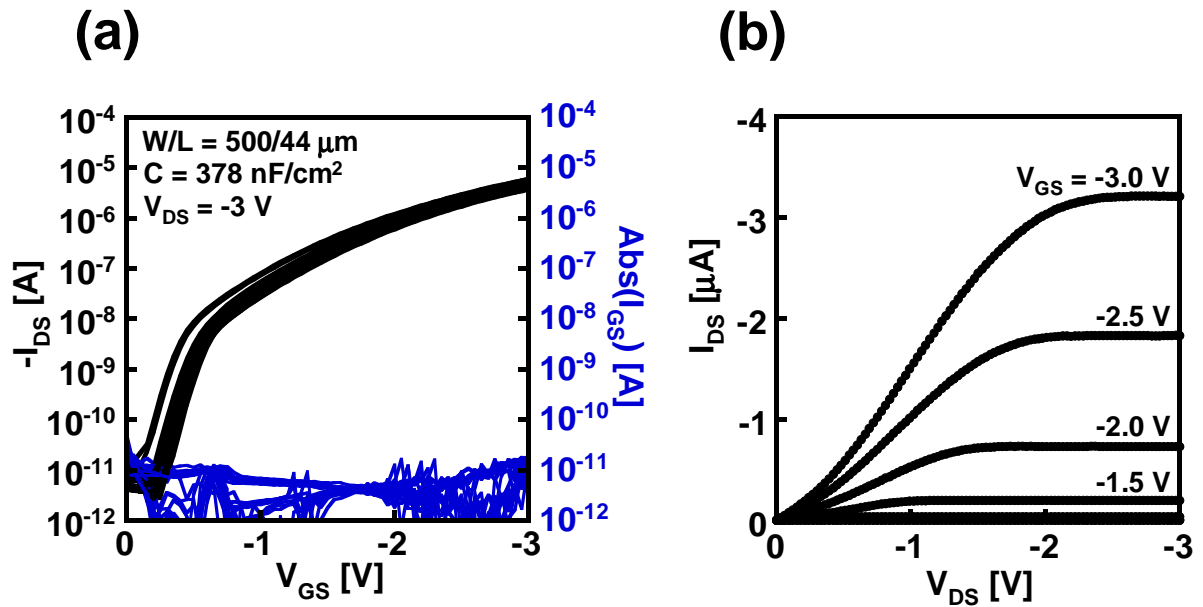


図 4.19 陽極酸化をプロセスに加えたトランジスタの特性． $V_{anod} = 12 \text{ V}$ とし，300W，10 分のアッシング処理を行った．平滑化層はポリイミド層．(a) 伝達特性． $\mu = 0.83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ． $V_{TH} = -1.4 \text{ V}$ ．on/off = 1.1×10^6 ．リーク電流が小さく，図 4.9 と比較して移動度 1.6 倍大きい．(b) 出力特性．

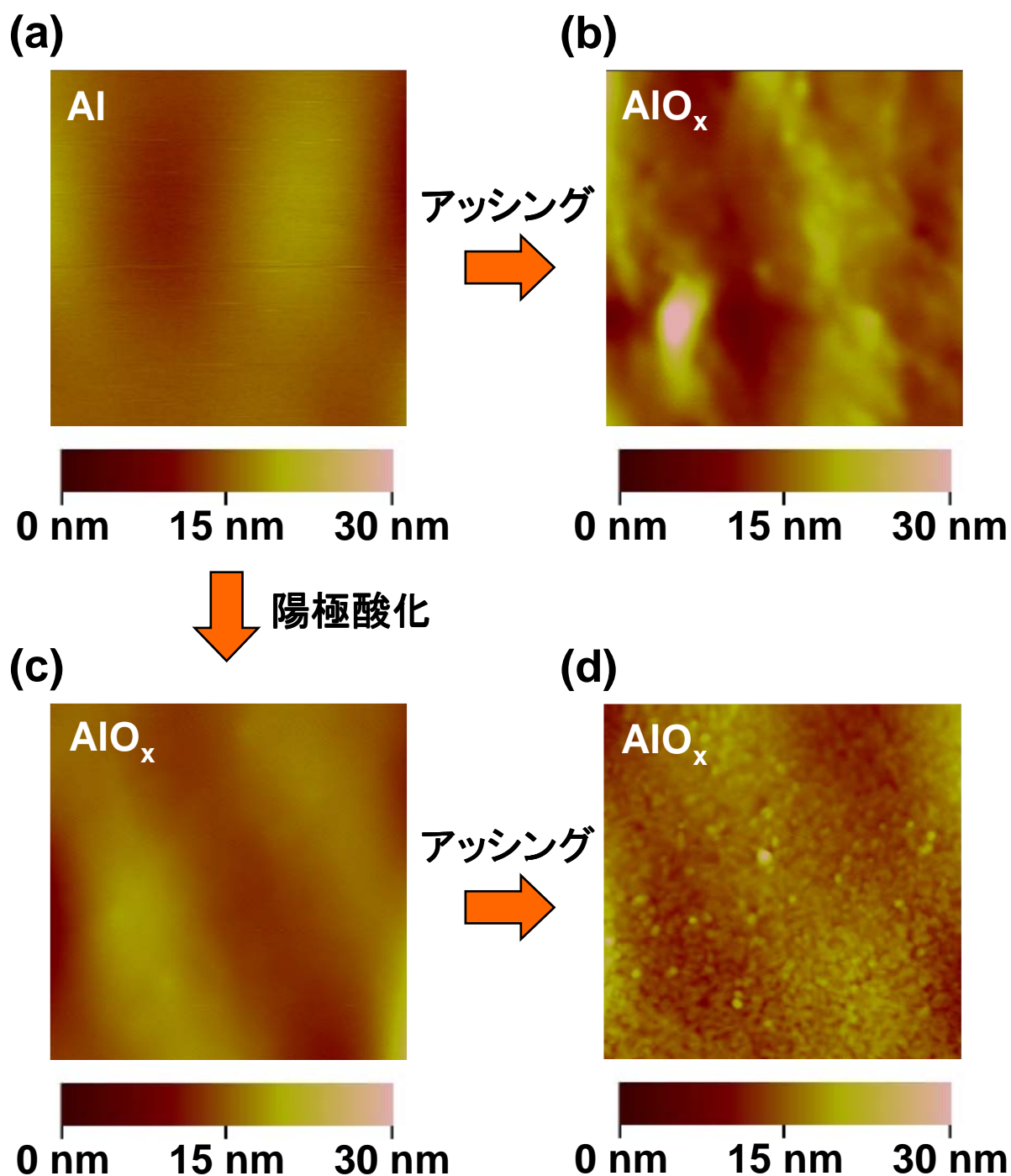


図 4.20 アルミ酸化膜表面の AFM 像の比較．ただし， $V_{anod} = 20 \text{ V}$ ，アッシングは 300W，10 分の条件で行った．(a) 蒸着後のアルミニウム表面．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 1.8 nm．(b) 陽極酸化せずにアッシング処理を行った場合のアルミ酸化膜表面．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 3.3 nm．(c) 陽極酸化後のアルミ酸化膜表面．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 2.0 nm．(d) 陽極酸化後にアッシング処理を行った場合のアルミ酸化膜表面．スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ．RMS 値: 1.9 nm．陽極酸化をアッシング前に行うことで，平坦性がわずかに改善される．

4.4.3 トランジスタ

以上のような2層の平滑化層，陽極酸化をプロセスに加え，トランジスタを作製した．プロセス条件は付録 A に示したような最適化を行い， V_{anod} は 12 V ，アッシング条件は 300W ，10 分 ，DNTT の膜厚は 30 nm とした．図 4.21 にプロセス改善後のトランジスタの特性を示した．移動度は図 4.21(c) に示したように $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで向上し，リーク電流の少ない良好な特性のトランジスタを得ることができた．この値はポリイミド基板上に作製した過去の報告の $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [70] に近い値であり，平滑化・陽極酸化により十分に特性が改善されたと言える．

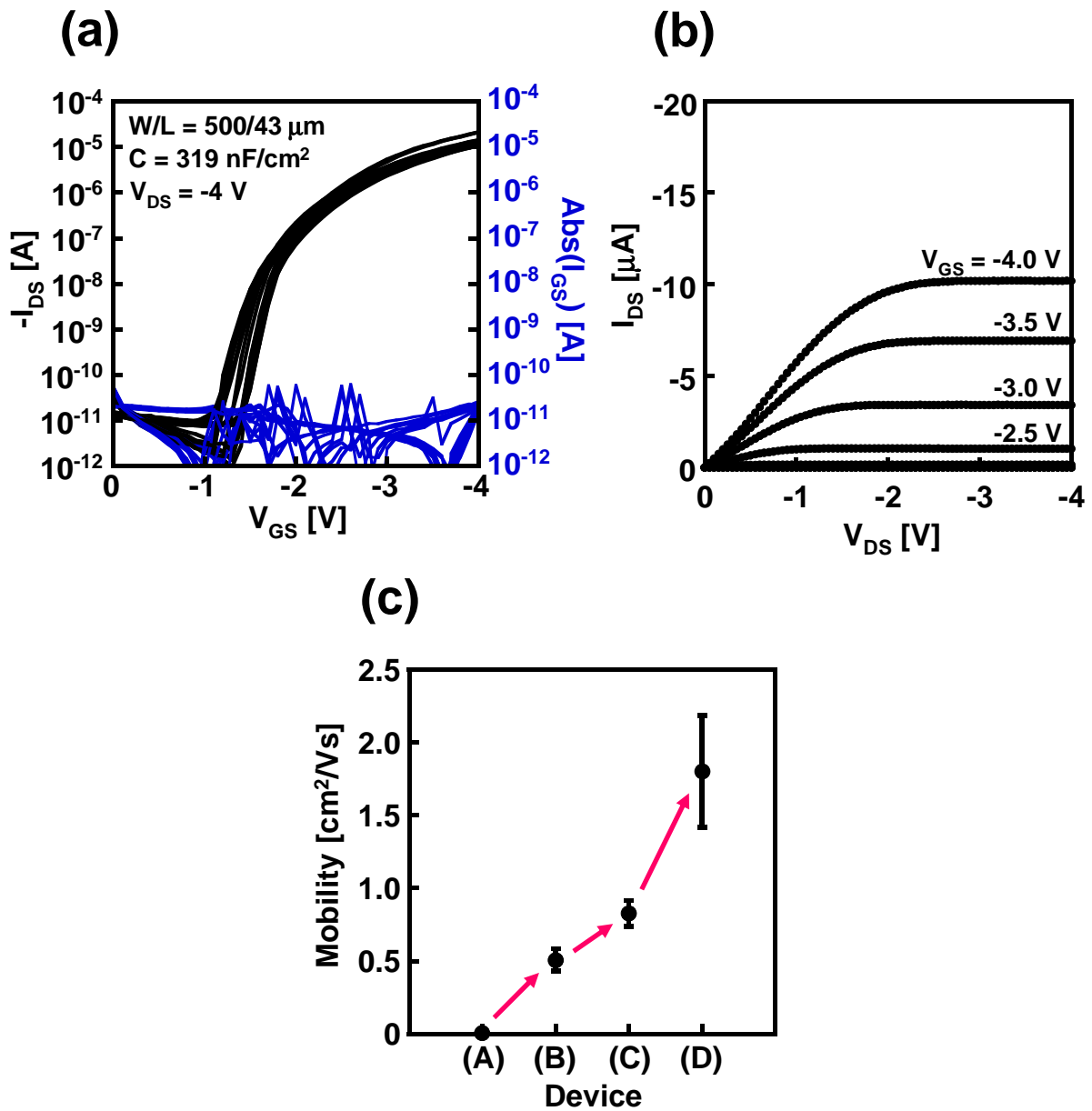


図 4.21 プロセス改善後のトランジスタの特性 . (a) 伝達特性 . $\mu = 1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -2.0\text{V}$. $on/off = 7.5 \times 10^6$. リーク電流が小さく , 移動度が高い . (b) 出力特性 . (c) プロセス改善による移動度の向上 . (A) 平滑化・陽極酸化なし . $\mu = 0.0045 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. (B) ポリイミドによる平滑化 . $\mu = 0.51\text{cm}^2/\text{Vs}$. (C) ポリイミドによる平滑化 + 陽極酸化 . $\mu = 0.83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. (d) パリレン・ポリイミドによる平滑化 + 陽極酸化 . $\mu = 1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

4.4.4 擬 CMOS インバータ

背景で述べたように、大気安定性を有する有機半導体は、n型半導体がp型半導体に比べて低移動度であるという課題がある。そのため、p型・n型の両トランジスタを用いてCMOSインバータを作製した場合、高いゲインが得られる一方で動作速度が遅くなる [59, 68, 36, 69]。また、p型トランジスタのみを2つ並べたPMOSインバータを作製した場合は、動作速度が速い一方でゲインが小さくなる [57, 77]。同様の課題を酸化物半導体も抱えており、電気陰性度の大きい酸素が価電子体を占有しているためn型半導体に比べてp型半導体の開発が困難である [78]。このような背景から Huangらによって4つのp型もしくはn型トランジスタのみで構成可能な擬CMOSインバータ回路が提唱された [79, 80, 70]。擬CMOSは単一の閾値を持つトランジスタで構成することができ、高ゲイン・高速動作を同時に実現できるという特徴がある (表 4.2)。また、p型のみで構成できるため大気安定性に優れるというのも長所である。

表 4.2 各インバータの特徴 [79, 80, 70]

	PMOS	CMOS	擬CMOS
絶縁膜 / V_{DD}	SAM / 3 V	SAM / 2 V	SAM / 2 V
半導体	DNTT	Pentacene / $F_{16}CuPc$	DNTT
移動度	0.6 cm^2/Vs	0.68 / 0.027 cm^2/Vs	1.8 cm^2/Vs
チャンネル長	10 μm	20 μm	7 μm
トランジスタ数	p-type: 2	p-type: 1 / n-type: 1	p-type: 4
ゲイン	2.3	430	300
応答速度	37 μs	\approx 3 ms	23.4 μs

図 4.22 に p 型トランジスタを用いた擬 CMOS 回路の回路図を示した。擬 CMOS 回路はトランジスタの閾値に合わせてエンハンスメント型回路 (図 4.22(a)) とディプレッション型回路 (図 4.22(b)) を使い分けることができる。

本研究で作製したトランジスタは図 4.21 に示したようなエンハンスメント型の閾値を持つため、エンハンスメント型擬 CMOS 回路を用いてインバータを作製した。作製プロセスは図 4.21 のトランジスタとアッシング条件を除いて同様である。アッシング条件に関してはアルミと基板の境界で金電極が断線するのを防ぐため (付録 A 参照)、300W、5 分の条件を用いた。作製した擬 CMOS の写真と、擬 CMOS を構成するトランジスタの特性を図 4.23 に示した。陽極酸化プロセス用にゲート電極同士をアルミニウムの配線で繋いでいた

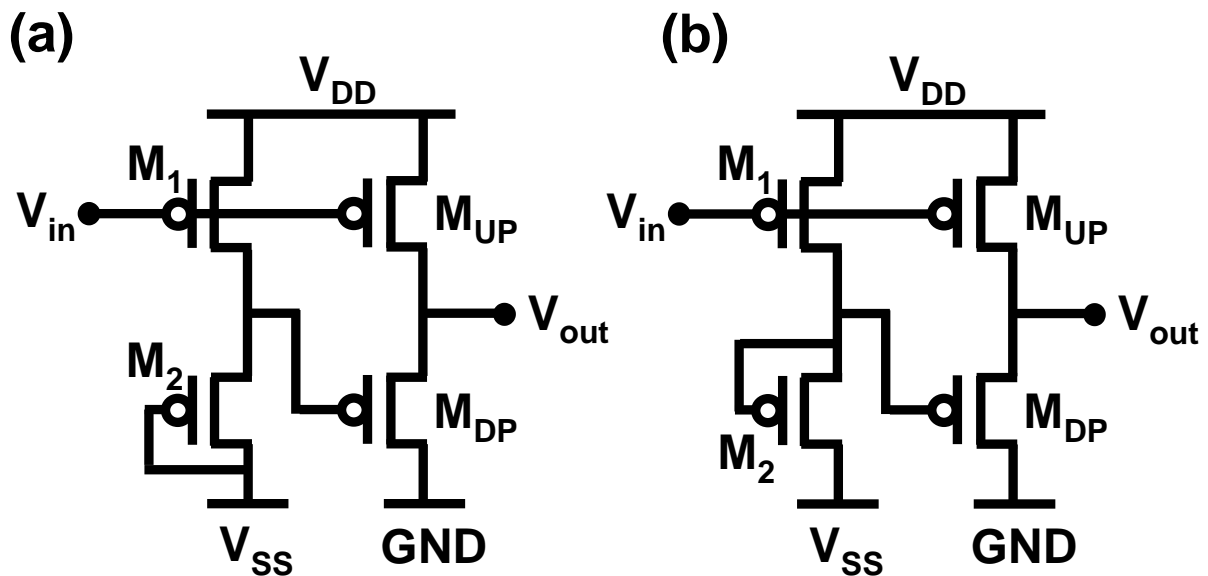


図 4.22 擬 CMOS 回路の回路図．(a) エンハンスメント型擬 CMOS 回路．W/L の比は $M_1:M_2:M_{UP}:M_{DP} = 3:1:3:3$ ．(b) ディプレッション型擬 CMOS 回路．W/L の比は $M_1:M_2:M_{UP}:M_{DP} = 1:3:3:3$ ．エンハンスメント型とディプレッション型で M_2 のトランジスタのゲートの配線が異なる．

が、酸化後に切断した．また、一部のディプレッション型擬 CMOS 回路用にある不要な金の配線も同様に切断した．トランジスタの閾値は負の値であり、エンハンスメント型のトランジスタが作製できているということがわかる．この擬 CMOS 回路の反転特性を図 4.24 に示した．ゲインが 15 に満たなく、 V_{out} が V_{DD} から 0 V まで落ち切っていない．他の報告でもディプレッション型回路のときに高いゲインが得られている [70] ことから、閾値電圧を正の方向にシフトさせ、ディプレッション型のトランジスタを作製することが重要である．

閾値を正方向にシフトさせる手法としてはアッシング時間の増加 [70] や、サブフェムトリッターインクジェットを用いた短チャネル化 [42]、DNNT の膜厚の増加や、フッ素置換された SAM を用いる手法 [67, 68, 81] などがある．付録 A に示したように、フィルム基板に長時間アッシング処理を施すことは特性や歩留まりの低下に繋がり、サブフェムトリッターインクジェットは絶縁体である形状記憶フィルム上での微細な描画が困難であった．フッ素置換された SAM を用いる手法では移動度が半減以下になってしまうため、本研究では移動度の下がりにくい DNNT の膜厚を増加させる手法を選択した．図 4.25 に作製した擬 CMOS 回路の写真と、構成するトランジスタの特性を示した．閾値電圧自体は負の値であったが、トランジスタのオフ電圧を正の値にシフトさせることができ、加えて高い移動度が得られた．この擬 CMOS 回路の反転特性を図 4.26 に示した．ゲインは 400 を超えており、0.2 V

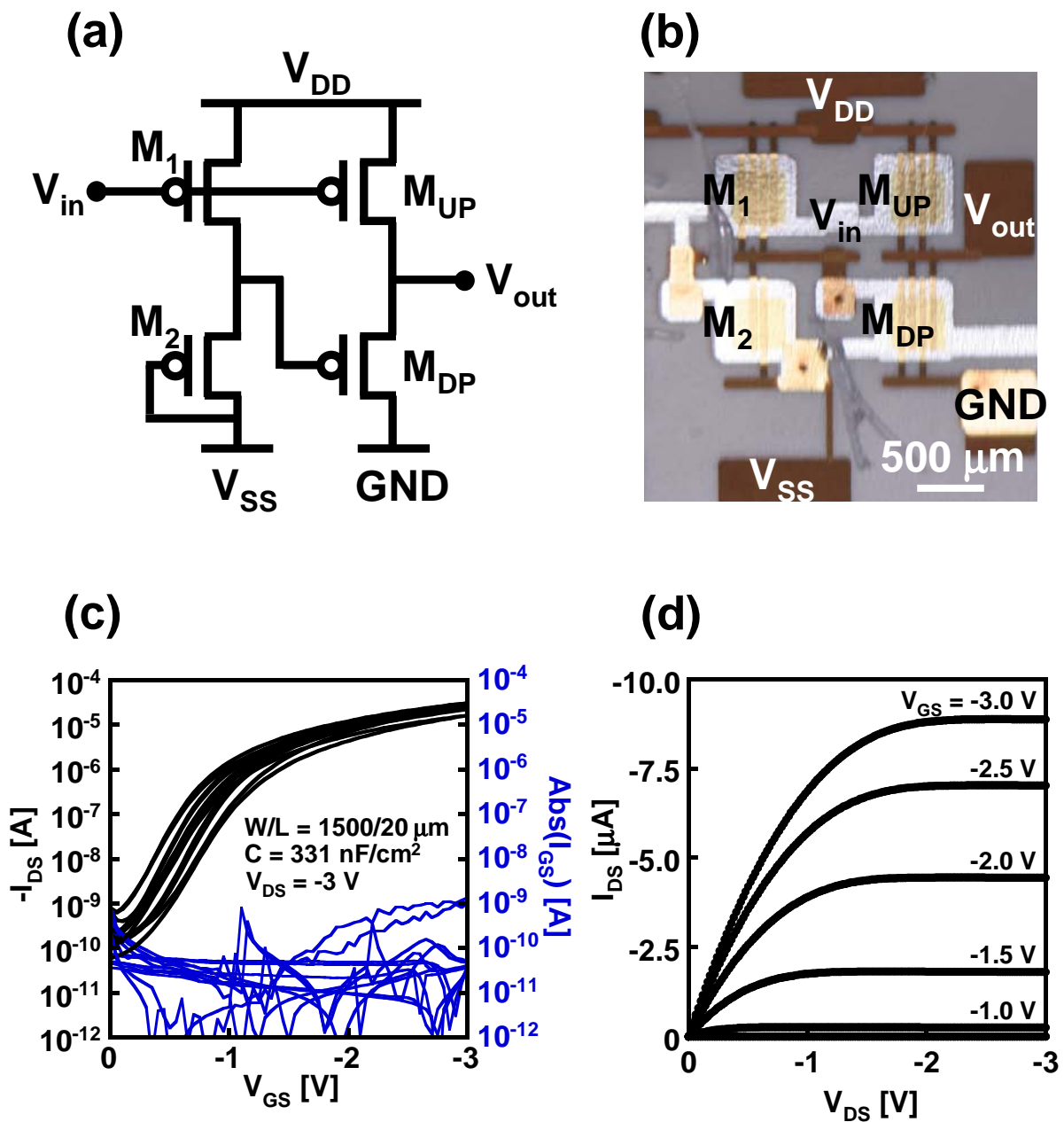


図 4.23 エンハンスメント型擬 CMOS 回路の写真と構成するトランジスタの特性。(a) 回路図。(b) デバイスの写真。陽極酸化用に繋いだアルミニウムの配線は酸化後に切断した。(c) 伝達特性。 $\mu = 0.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。 $V_{TH} = -0.58\text{V}$ 。 $\text{on/off} = 1.6 \times 10^5$ 。(d) 出力特性。

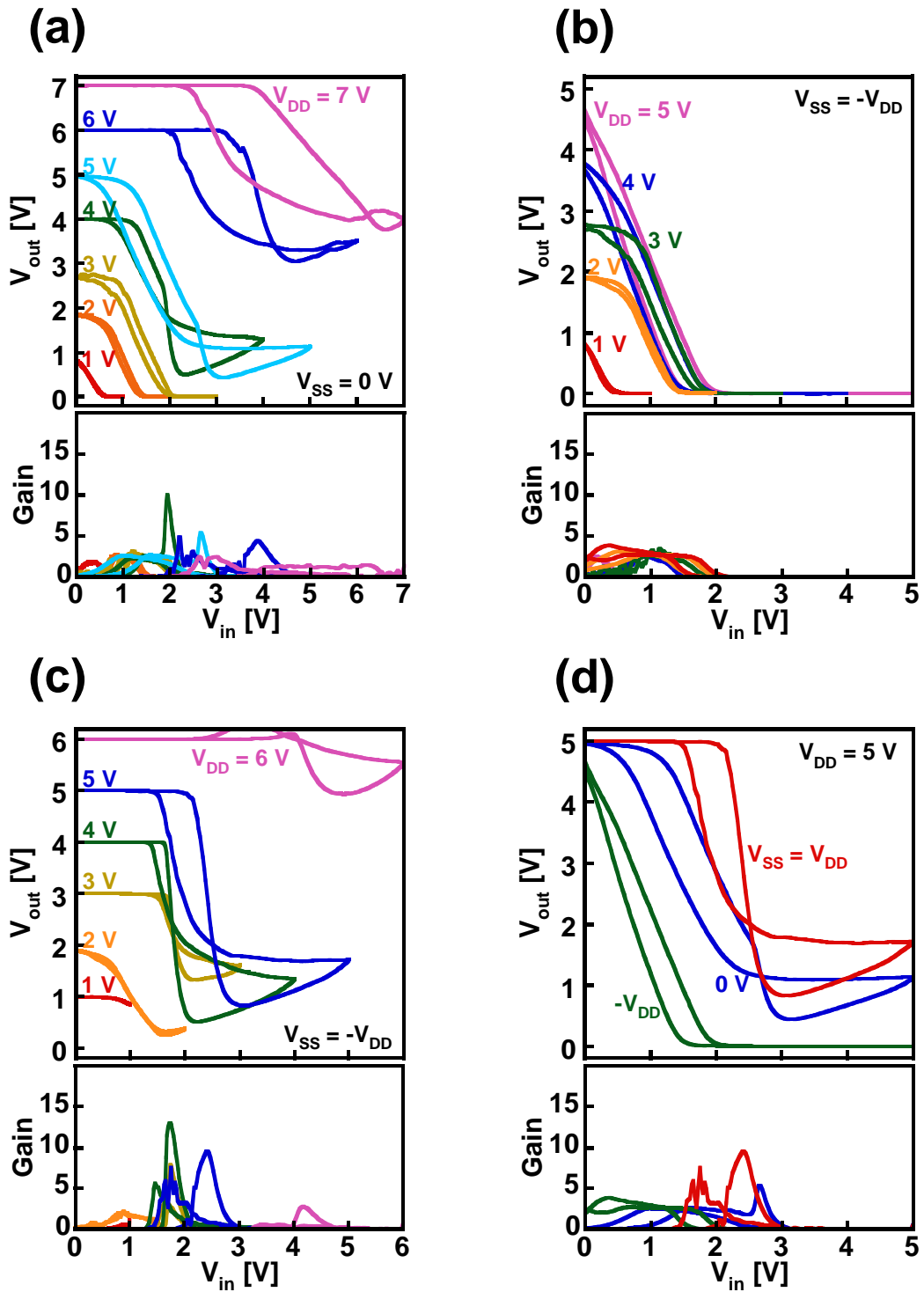


図 4.24 エンハンスメント型擬 CMOS 回路の反転特性． M_1, M_{UP}, M_{DP} : $W/L = 1200/20 \mu\text{m}$, M_2 : $W/L = 400/20 \mu\text{m}$ (a) $V_{SS} = 0 \text{ V}$ とした時の V_{DD} 変調．(b) $V_{SS} = -V_{DD}$ とした時の V_{DD} 変調．(c) $V_{SS} = V_{DD}$ とした時の V_{DD} 変調．(d) $V_{DD} = 5 \text{ V}$ とした時の V_{SS} 変調．ゲインが小さく， V_{DD} から 0 V まで落ち切っていない．

から 8 V までの幅広い範囲で反転特性を示している。 V_{DD} が大きい時にヒステリシスが大きくなり、 V_{DD} から 0 V に向かって掃引した場合に特に高いゲインが得られるという特徴があった。また、図 4.24 のエンハンスメント型擬 CMOS と図 4.26 のディプレッション型擬 CMOS を比較した場合、明らかにディプレッション型の擬 CMOS の方が良好な特性を示しており、エンハンスメント型のトランジスタを用いる場合でも閾値電圧を操作してディプレッション型にする必要があるといえる。

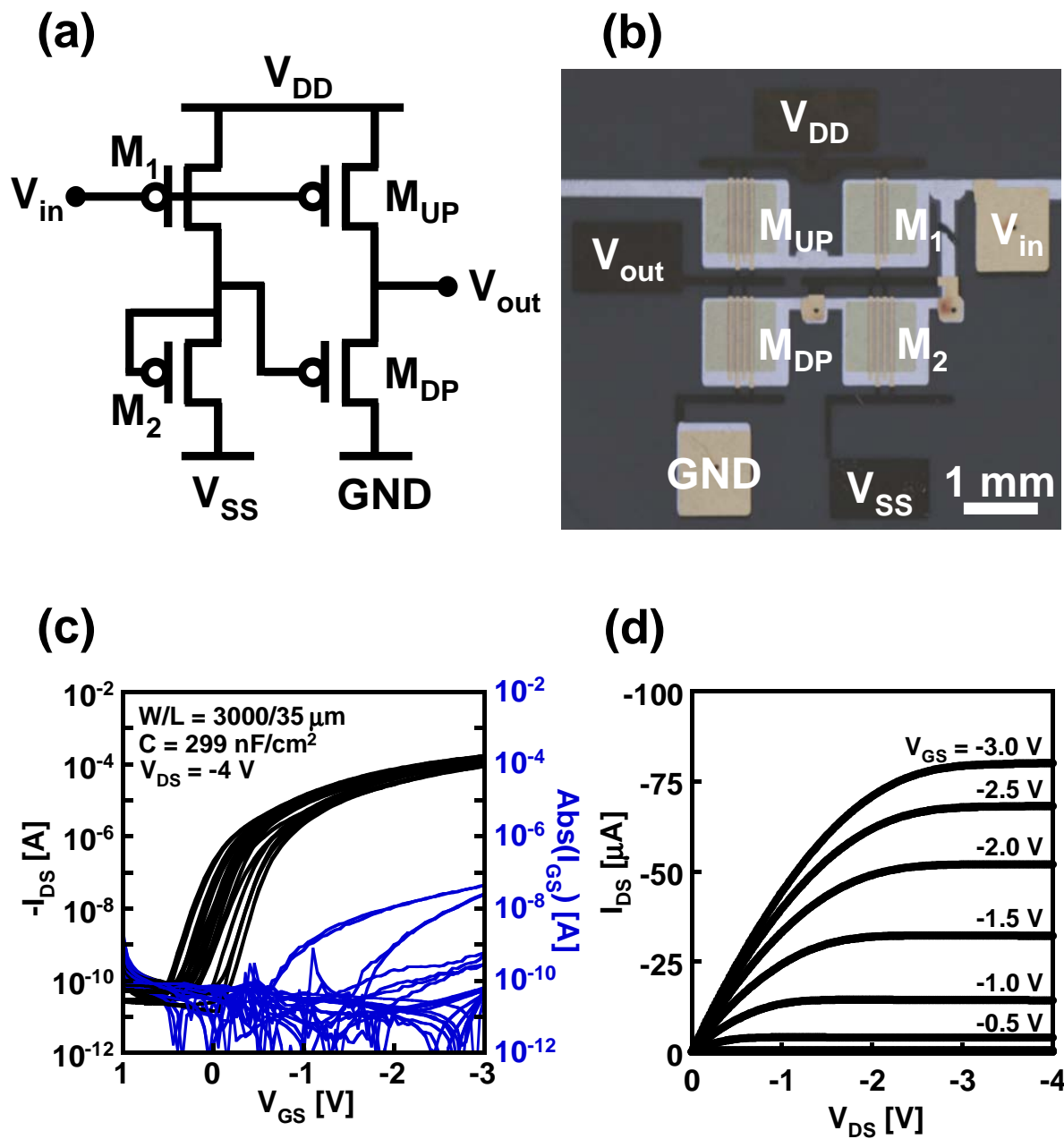


図 4.25 ディプレッション型擬 CMOS 回路の写真と構成するトランジスタの特性 . (a) 回路図 (再掲) . (b) デバイスの写真 . 陽極酸化用に繋いだアルミニウムの配線はプローブを用いて切断した . DNTT の膜厚は 60 nm とした . (c) 伝達特性 . $\mu = 1.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -0.31 \text{ V}$. on/off = 3.4×10^6 . 立ち上がり位置が正になっている . (d) 出力特性 .

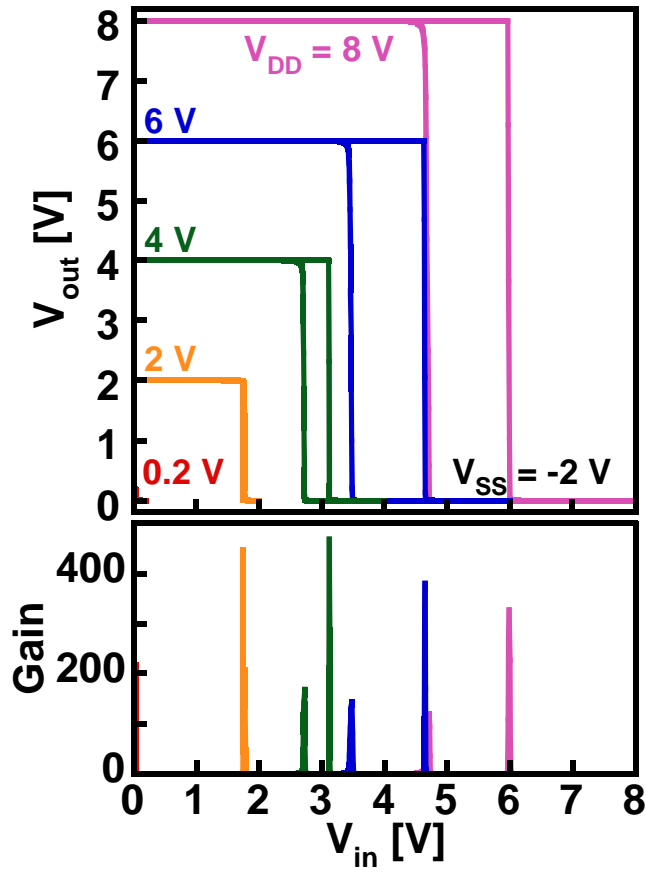


図 4.26 ディプレッション型擬 CMOS 回路の反転特性 . M_2, M_{UP}, M_{DP} : $W/L = 3000/35 \mu\text{m}$, M_1 : $W/L = 1000/35 \mu\text{m}$. ゲインは 400 を超え , 0.2 V から 8 V まで幅広い範囲で反転特性を示した .

4.5 まとめ

伸縮性回路等に応用可能な形状記憶フィルム上に有機トランジスタを作製し、その高移動度化を行った。形状記憶フィルムは基材表面が粗いことが課題であったが、平滑化や陽極酸化をプロセスに加えることで高移動度な有機トランジスタ及び高ゲインな有機インバータが得られた。その結果を以下にまとめた。

ポリイミド平滑化層を用いた高移動度化

- ポリイミドを形状記憶フィルム上にスピコートすることにより、RMS 値を 190 nm から 41 nm まで減少させた。この時、回転速度の最適値は 2000 rpm であった。
- 移動度 $0.51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 4.6×10^4 の p 型トランジスタ、移動度 $0.0073 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 9.7×10^2 の n 型トランジスタが得られた。
- 1 V から 3 V まで駆動し、ゲイン 90 を超える CMOS インバータが得られた。

パリレン平滑化層・陽極酸化を用いた高移動度化

- パリレンを平滑化層に用いることで RMS 値を 33 nm まで減少させることができ、さらにパリレン上にポリイミドをスピコートすることで RMS 値を 2.5 nm まで減少させることができた。パリレンとポリイミドを逆順で成膜した場合は平滑効果が小さかった。
- 陽極酸化により絶縁特性が 4 桁ほど向上し、さらに移動度が向上した。
- 陽極酸化後、アッシング処理を施すことで SAM の成膜性が向上し、移動度が 2 桁以上増加した。
- 移動度 $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 7.5×10^6 の p 型トランジスタが得られた。
- 0.2 V から 8 V まで駆動し、ゲイン 400 を超えるディプレッション型擬 CMOS インバータが得られた。また、エンハンスメント型擬 CMOS インバータはゲイン 20 を下回り、 V_{OUT} が V_{DD} から 0 V まで落ちきらなかった。

第5章 シルクフィブロイン上への有機トランジスタの作製

5.1 背景

第2章で述べたようにフレキシブルエレクトロニクスは医療分野への応用が進んでおり、生体信号をリアルタイムでマッピングできるようなセンサの開発が行われている [31, 32, 33] . そのようなセンサを開発する上で「センシング直後の増幅」と「フレキシビリティ」が重要な要素であると考えられる . 図 5.1 に示したように、センシングの段階で増幅を行わない場合、配線数の増加に伴ってクロストークやノイズの混入が起きてしまう . 一方、TFT を用いてセンシング直後に増幅を行うことで、クロストークやノイズに強いセンサが実現可能となる .

また、フレキシビリティに関しては単に曲げた時でも動作するというだけでなく、図 5.2 に示したように複雑な形状の生体にも密着するだけの薄さとやわらかさが必要である [33] . そこで本研究では、フレキシビリティに特長のある有機トランジスタを用いて、増幅回路を有する薄膜センサの作製を目指した .

本研究では有機トランジスタに高フレキシビリティを持たせる手法として、水溶性の生体適合材料であるシルクフィブロイン上への有機トランジスタの作製を行った . シルクフィブロインは絹糸の主成分であり、グリシンやアラニンなどのアミノ酸が交互に連なってできた高分子である . 従来シルクフィブロインは、創傷被覆材や美容品、健康食品などに用いられているものであるが、本研究では高フレキシブルなデバイスを支えるサポート基材としての役割を果たしている . 図 5.3 に示したようにシルクフィブロイン上にデバイスを作製し、生体内でシルクフィブロインを溶解させることにより、薄膜センサのみが生体組織上に密着した形で残る .

その他にも数 μm のフィルム上に直接センサを作製するという方法があるが、数 μm ほどの薄い基板は扱いが非常に難しく、作製後の取り扱いで無理な歪が加わったり、目的の場所にうまく貼り付けるのが困難であるということが考えられる . そこで、本研究ではシルクフィブロイン上にデバイスを作製することで、扱い易い薄膜センサの実現を目指した .

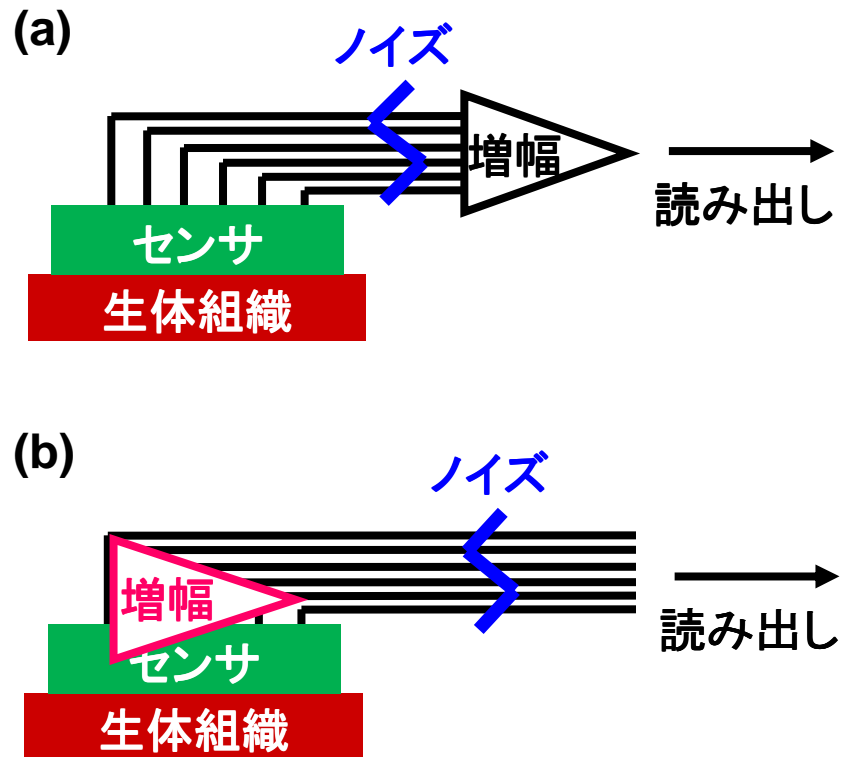


図 5.1 センサの比較 . (a) 従来センサ . (b) TFT を用いて増幅するセンサ . TFT を用いることでノイズの混入前に増幅が可能となる .

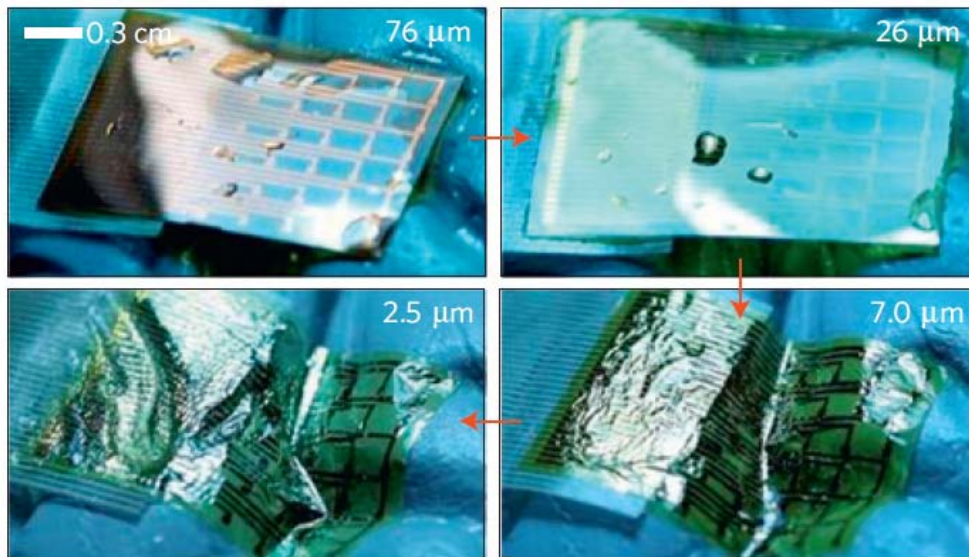
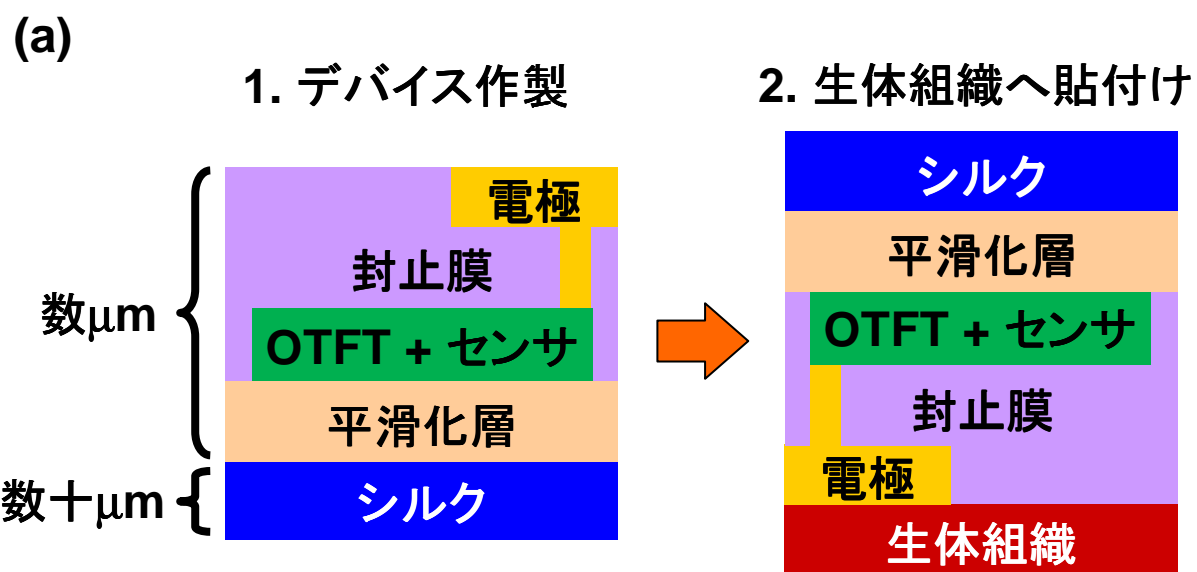


図 5.2 センサアレイの脳への密着性のデモンストレーション . 右上の数字は基板の厚さを表している . 基板を薄くすることにより密着性を向上させることができる [33] .



(b)

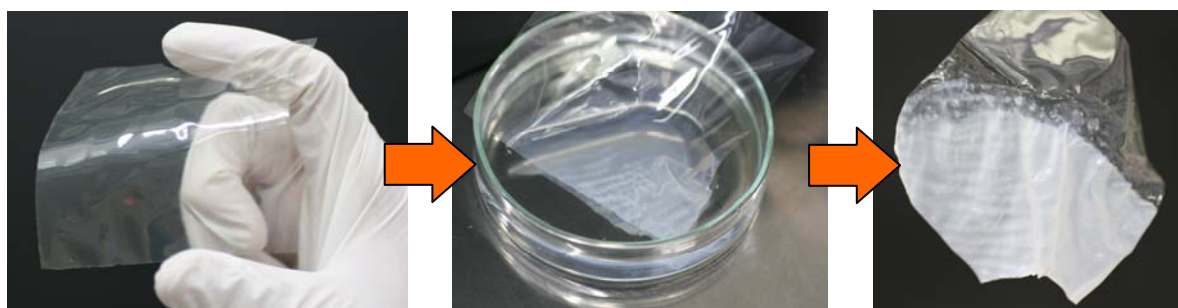
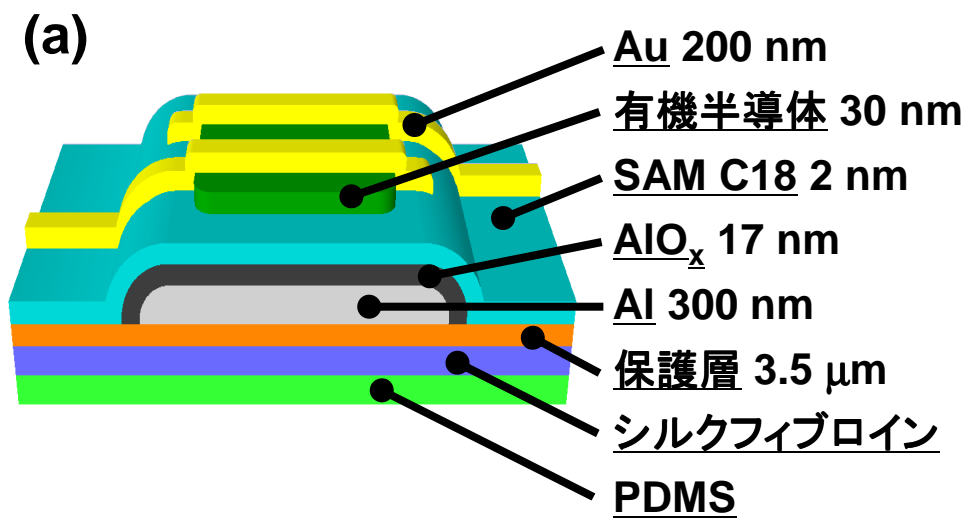


図 5.3 シルクフィブロインのセンサ応用 . (a) 応用のイメージ図 . (b) シルクフィブロインが水に溶ける様子 .

5.2 作製プロセス

本研究では第4章で得た知見を活かし、第4章と同様の構造を採った(図5.4(a))。用いたシルクフィブロイン(絹工房株式会社)は数十 μm の厚さを有している。初めに、シルクフィブロインの裏面にPDMSをスピコートにより成膜した。PDMSは以降のプロセスでのシルクフィブロイン裏面へのパリレンの付着や水分の吸収を防ぎ、また形状を保つためのサポート基材としての役割がある。PDMSはデバイス作製後に簡単に剥がすことができ、生体に貼り付ける前にシルクを露出させることができる。次にパリレン(diX SR)をCVD法で3 μm 成膜した。パリレンはシルクフィブロイン表面からの水分の吸収を防ぎ、シルクフィブロイン溶解後にデバイスの基板となる。また、パリレンは医療器具のコーティングにも用いられる生体適合材料であり、生体との適合性が高い。更に、平滑化層としてポリイミド(CT4112)を2000 rpmの回転速度でスピコートし、150 $^{\circ}\text{C}$ の窒素雰囲気下で3時間焼成を行った。ポリイミドは平滑化層としての役割と、陽極酸化中のアルミゲートの剥離を防ぐ役割を果たしている。次に、第4章と同様にゲート電極としてアルミニウムを成膜し、 $V_{anod} = 12\text{ V}$ で陽極酸化を行った。アッシング処理は第4章と異なり、反応性イオンエッチング(RIE)装置(RIE-10NR, SAMCO株式会社)を用いて、チャンバー内圧力7 Pa、酸素流量5 sccmの条件で、200 W、30秒のアッシング処理を行った。更に、1 mmol/lのSAM溶液に5分間浸漬したPDMSを用いてスタンプ法によりSAM絶縁膜(SAM-C18)を成膜した。スタンプ法はドライプロセスであるという利点があり、溶液プロセスである浸漬法と比較して基板へのダメージが少ないと考えている。スタンプは10分間行い、その後100 $^{\circ}\text{C}$ で10分間アニール処理を行った。次に、有機半導体としてDNNTを真空蒸着し、最後に、ソース・ドレイン電極として金を真空蒸着した。

本研究を行う上での課題は、水気に弱く、歪やシワにより従来通りの作製ができないシルクフィブロインをどう扱うかという点にあった。そこで、第4章で得た知見に加え、上述のようなPDMSやパリレンの膜厚を厚くするなどの工夫を行うことでそれらの問題を解決し、従来フィルムを扱うような感覚でトランジスタを作製することを可能とした(図5.4(b))。その最適化やプロセスの工夫の詳細については付録Bに示した。



(b)

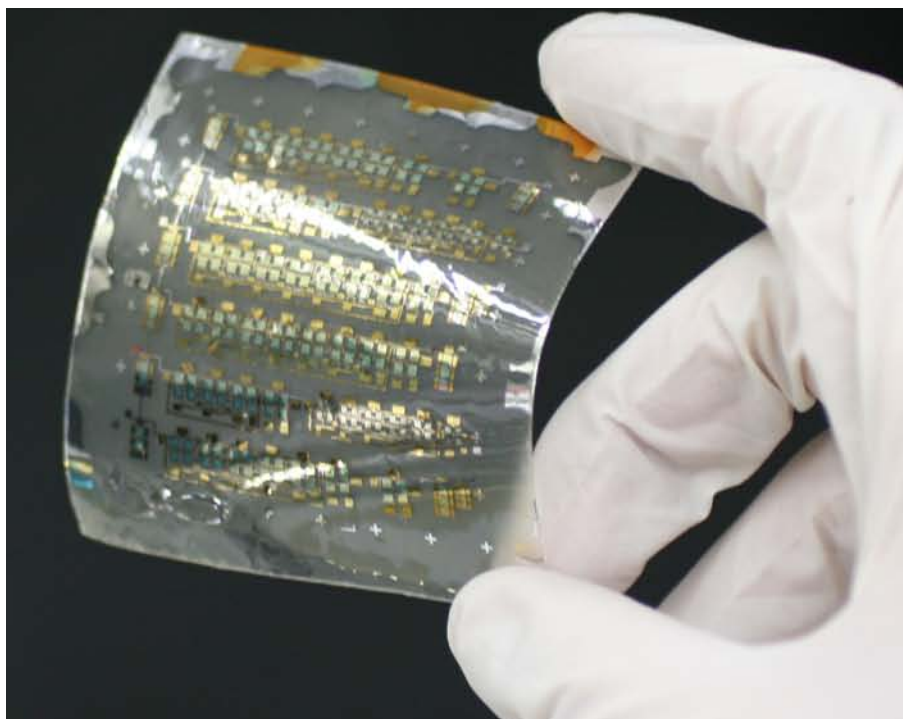


図 5.4 作製した有機トランジスタ。(a) 構造模式図。(b) 作製後のデバイスの写真。歪や破損なくデバイスが作製できている。

5.3 結果

5.3.1 平滑化

図 5.5 にシルクフィブロイン表面の AFM 像を示した。シルクフィブロインは形状記憶フィルムほどの表面粗さはなく、平坦である。そのため、パリレンの成膜による平坦性の改善はない。ポリイミド成膜後は RMS 値が 1 桁程度減少し、フィルム表面はかなり平坦になる。これらは第 4 章の形状記憶フィルムの実験で得た知見に反しない結果であり、シルクフィブロインの平坦性はデバイス作製において障害にならない程度に十分平坦であると言える。

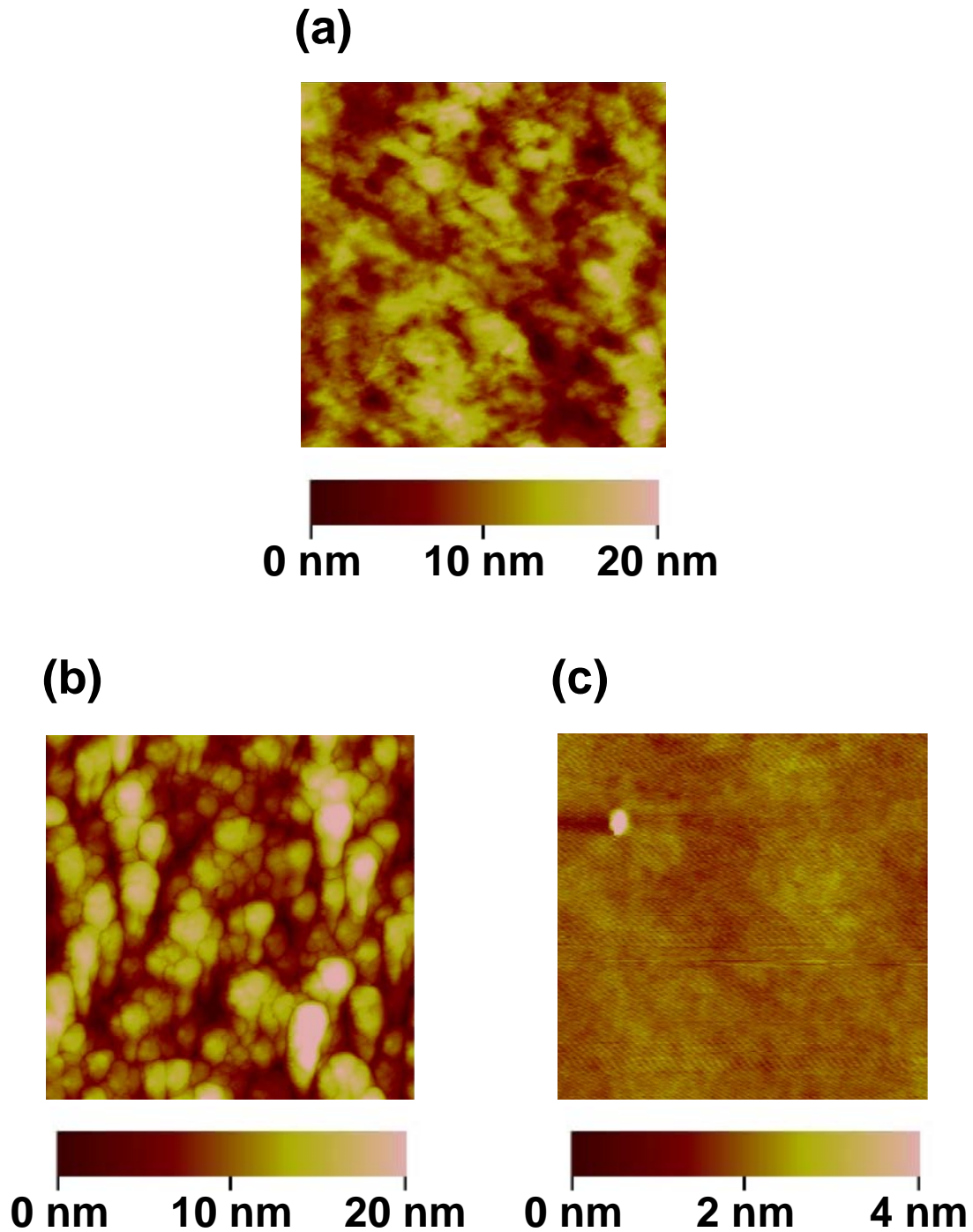


図 5.5 シルクフィブロイン表面の AFM 像 . (a) 平滑化層なし . スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. RMS 値: 3.2 nm . 平滑化層がない場合でも平坦である . (b) パリレン成膜後 . パリレンの厚み $1 \mu\text{m}$. スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. RMS 値: 4.8 nm . 元々の基板表面が平坦であるため , パリレンには平滑化作用がない . (c) ポリイミド成膜後 . スキャンサイズ: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. 特異点を除いた RMS 値: 0.21 nm . ポリイミドの成膜により平坦性が約 1 桁向上する .

5.3.2 トランジスタ

前節で述べたようなプロセスを用いて、トランジスタを作製したところ図 5.6 に示したような特性が得られた。PDMS や $3 \mu\text{m}$ のパリレンでシルクを完全に覆うことにより、水気に弱いシルクフィブロインを従来フィルムと同様に扱うことができ、その結果高い移動度及びオンオフ比を有する有機トランジスタが作製できた。

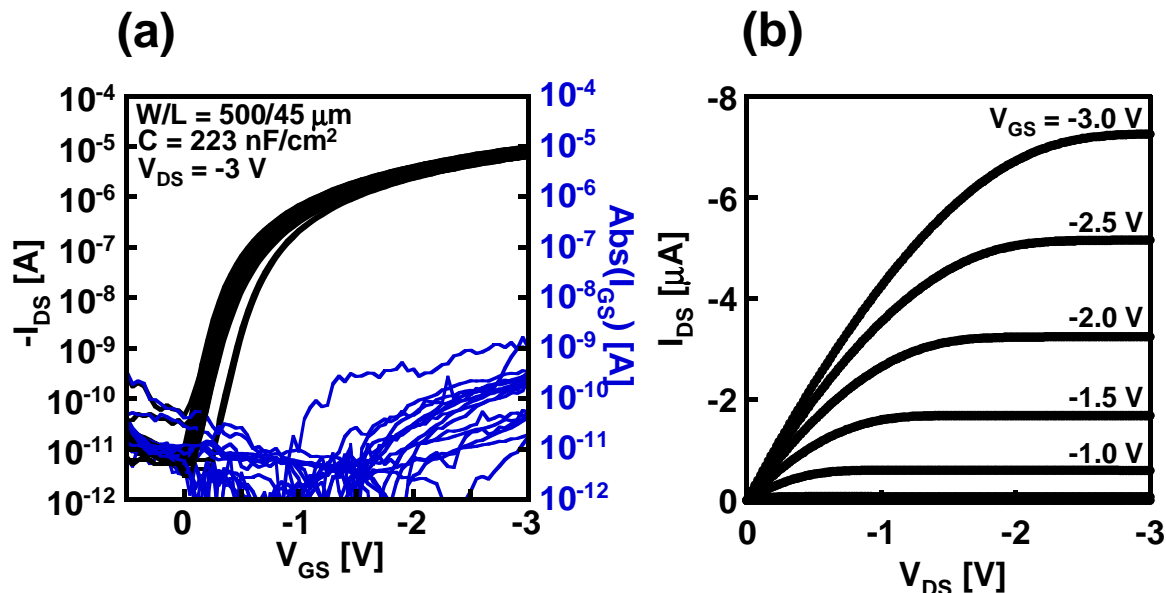


図 5.6 作製したトランジスタの特性。(a) 伝達特性。 $\mu = 0.94 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。 $V_{TH} = -0.39 \text{ V}$ 。 $\text{on/off} = 1.5 \times 10^6$ 。(b) 出力特性。

5.3.3 マトリクス

前項のようなトランジスタのバラつきを測定するため、図 5.7 に示したようなマトリクス構造を構成した。特性のバラつきや歩留まりは、アクティブマトリクスセンサへ応用する場合に重要な項目となる。マトリクスは 8 行 8 列で構成され、トランジスタの総数は 64 である。

図 5.8 にデバイスの位置ごとのバラつきとそのヒストグラムを示した。歩留まり 92%、移動度 $0.87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、特性の良いマトリクスが作製できたと言える。また、センサ応用を行う場合に更に歩留まりを向上させる手法としては、1 セルにトランジスタを 2 つ作製し、特性の悪い一方を切り離すなどの手法も存在する。

最後に、図 5.9 にマトリクスを構成するトランジスタの特性を示した。チャネル部にわずかに金が付着し、オフ電流が大きくなってしまっているトランジスタが存在するが、金蒸

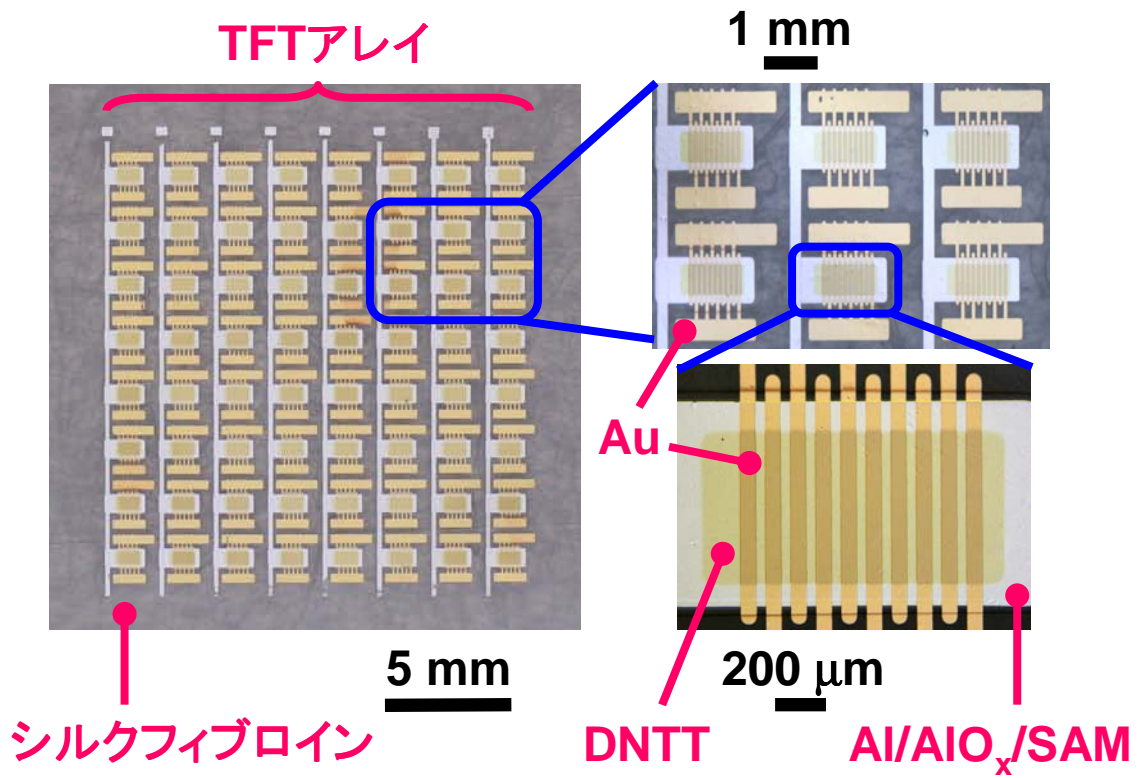
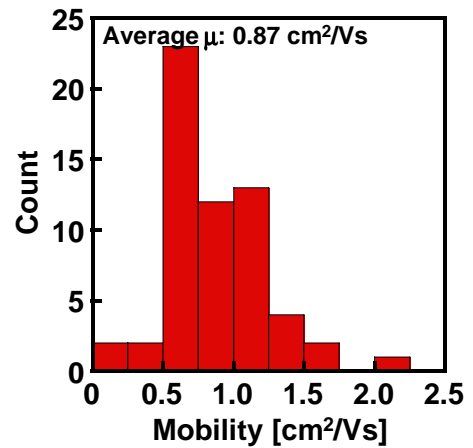


図 5.7 マトリクスの写真

着プロセスを改善することでこのようなデバイスをなくすことは可能であると考えられる。

(a)

cm ² /Vs	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.56	0.77	1.58	0.69	0.67	0.55	0.78	1.10
2	0.57	0.63	1.41	1.18	0.74	0.28	0.77	0.59
3	0.60	0.60	1.22		0.22	0.64	0.75	0.63
4	0.46	0.56	0.98	2.09	0.79	0.71	0.68	1.10
5	0.75	1.25	1.44	1.07	0.63		1.03	0.63
6	0.19	0.74	1.14	1.22	0.82	1.26		0.87
7	1.15	1.59	1.05		0.55	0.96	1.03	0.56
8	0.79	0.78	1.35	1.22		0.87	0.92	0.64



(b)

V	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0.8	-0.7	-0.7	-0.9	-0.1	-0.7	-0.7	-0.2
2	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.3	-0.6	-0.7	-0.1
3	-0.6	-0.7	-0.8		-0.6	-0.7	-0.7	-0.7
4	-0.8	-0.7	-0.9	-0.8	-0.8	-0.7	-0.7	-0.5
5	-0.8	-0.3	-0.8	-1.0	-0.8		-0.5	-0.3
6	-0.2	-0.4	-0.9	-0.5	-0.7	-0.4		-0.5
7	-0.5	-0.5	-1.0		-0.1	-0.5	-0.7	-0.5
8	-0.7	-0.7	-0.9	-0.9		-0.3	-0.7	-0.6

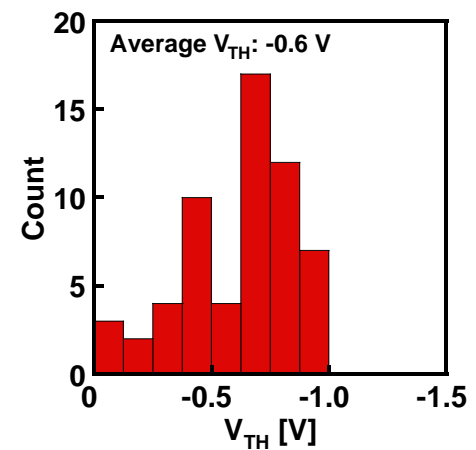


図 5.8 マトリクスのバラつき . 空欄は絶縁破壊による不良を示している . 歩留まり: 59/64=92 % (a) 移動度のバラつき . $\mu = 0.87 \pm 0.35$ cm²/Vs . (b) 閾値電圧のバラつき . $V_{TH} = -0.6 \pm 0.2$ V . キャパシタンスの値は同時作製デバイスの値を参考にした .

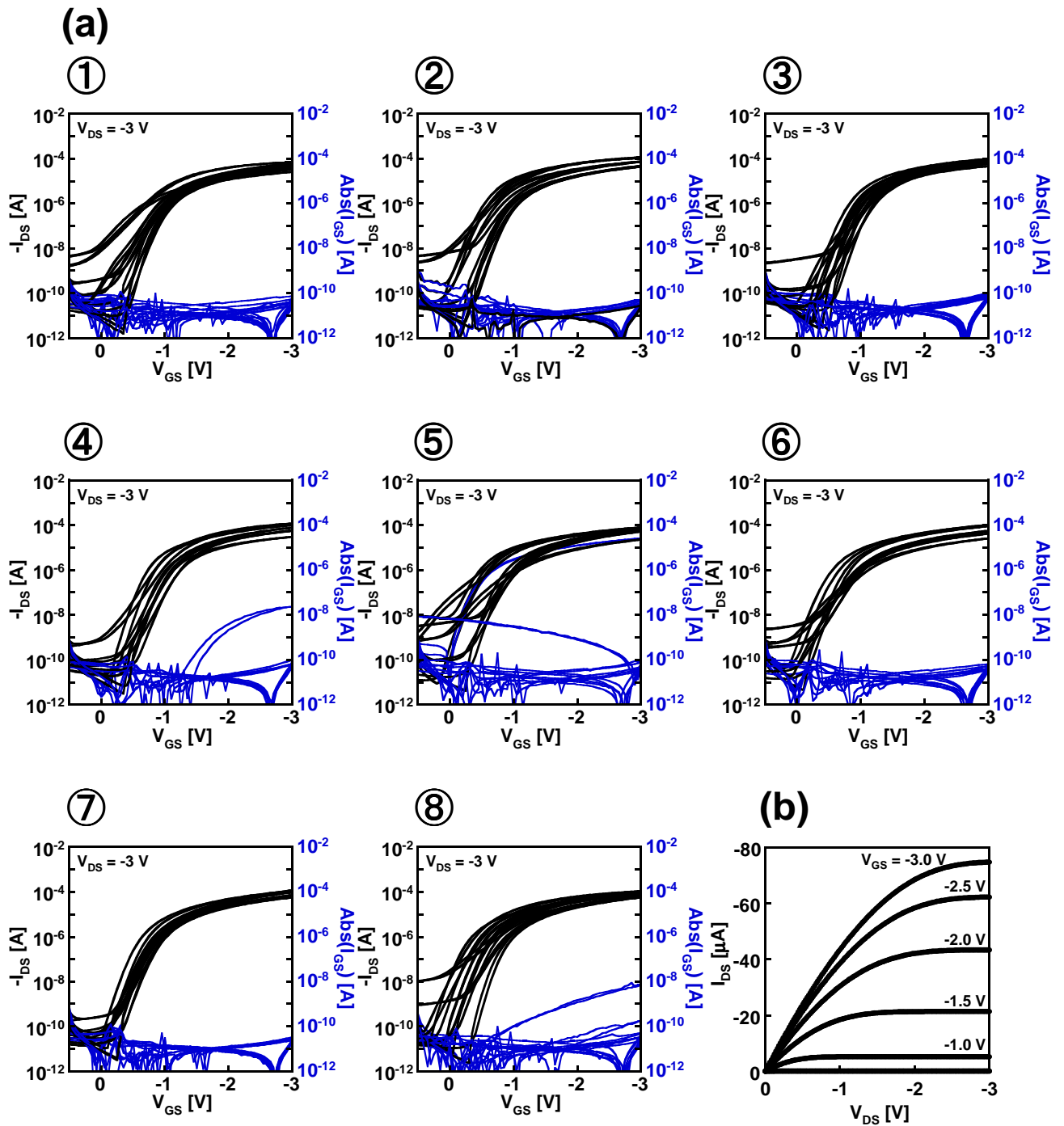


図 5.9 マトリクスを構成するトランジスタの特性．(a) 伝達特性．左上の数字はトランジスタの列番号を表している．(b) 出力特性．4 行 8 列目のデバイスの出力特性を示した．

5.3.4 擬 CMOS インバータ

本研究では生体の微小信号をセンシングするため，増幅回路の作製を次項で行っている．生体信号をセンシングするためには高いゲインを有し，数十～数百 Hz という領域まで増幅可能なインバータ回路が必要である．そのため，第 4 章で示したようにそれらを両立できる擬 CMOS インバータの作製を行った．

元々高速駆動が可能な擬 CMOS であるが，さらなる高速化のためにはチャンネル長を小さくすることが必要である (付録 C 参照)．一方で，チャンネル長の小さい設計のシャドウマスクを用いると，チャンネル部に金がわずかに付着し，オフ電流の大きいトランジスタが出来やすい．そこでライン & スペースの設計値が $50\ \mu\text{m}$ ， $20\ \mu\text{m}$ ， $10\ \mu\text{m}$ の 3 種類のシャドウマスクを用いて擬 CMOS インバータを作製し，その特性の違いを比較した．図 5.10 にデバイスの写真を示した． ΔL は電極幅を指している． $L = 10\ \mu\text{m}$ のマスクを用いた場合でも，チャンネル部への金の付着がほとんど見られないことがわかる．

このようなデバイスの特性を図 5.11 から図 5.13 に示した．チャンネル長が小さくなるとチャンネル部にわずかに金が付着してしまう関係でオフ電流が大きくなってしまいが，反転特性は V_{DD} から $0\ \text{V}$ までしっかり落ちきっている．ゲインに関しても $L = 22\ \mu\text{m}$ までは 400 以上， $L = 8\ \mu\text{m}$ のデバイスにおいても 250 を超える値が得られている．

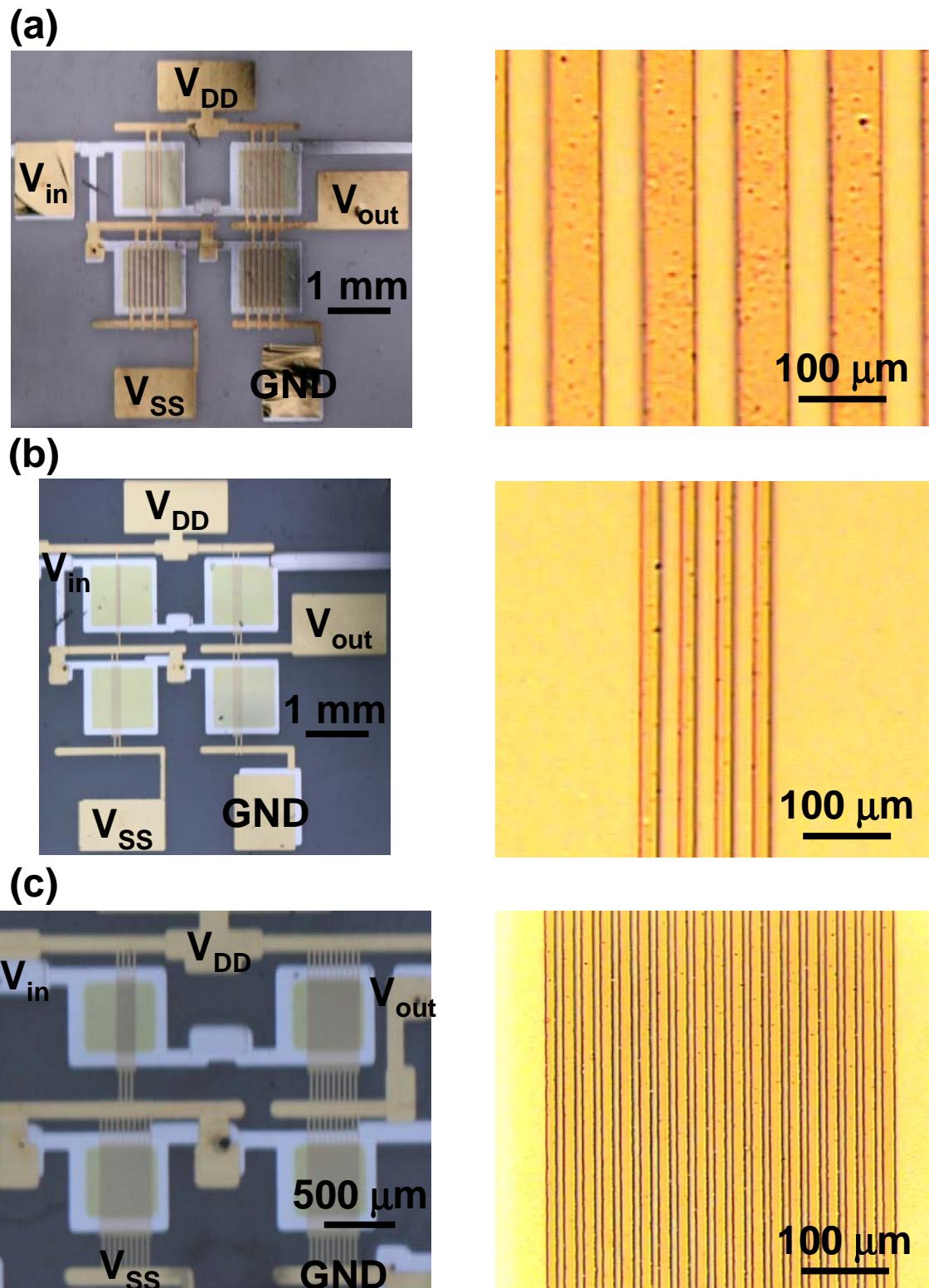


図 5.10 作製した擬 CMOS インバータの写真 . (a) $L = 43 \mu\text{m}$, $\Delta L = 57 \mu\text{m}$. (b) $L = 22 \mu\text{m}$, $\Delta L = 18 \mu\text{m}$. (c) $L = 8 \mu\text{m}$, $\Delta L = 12 \mu\text{m}$. $L = 10 \mu\text{m}$ 設計のマスクに於いてもチャネル部への金の付着がほとんど見られない .

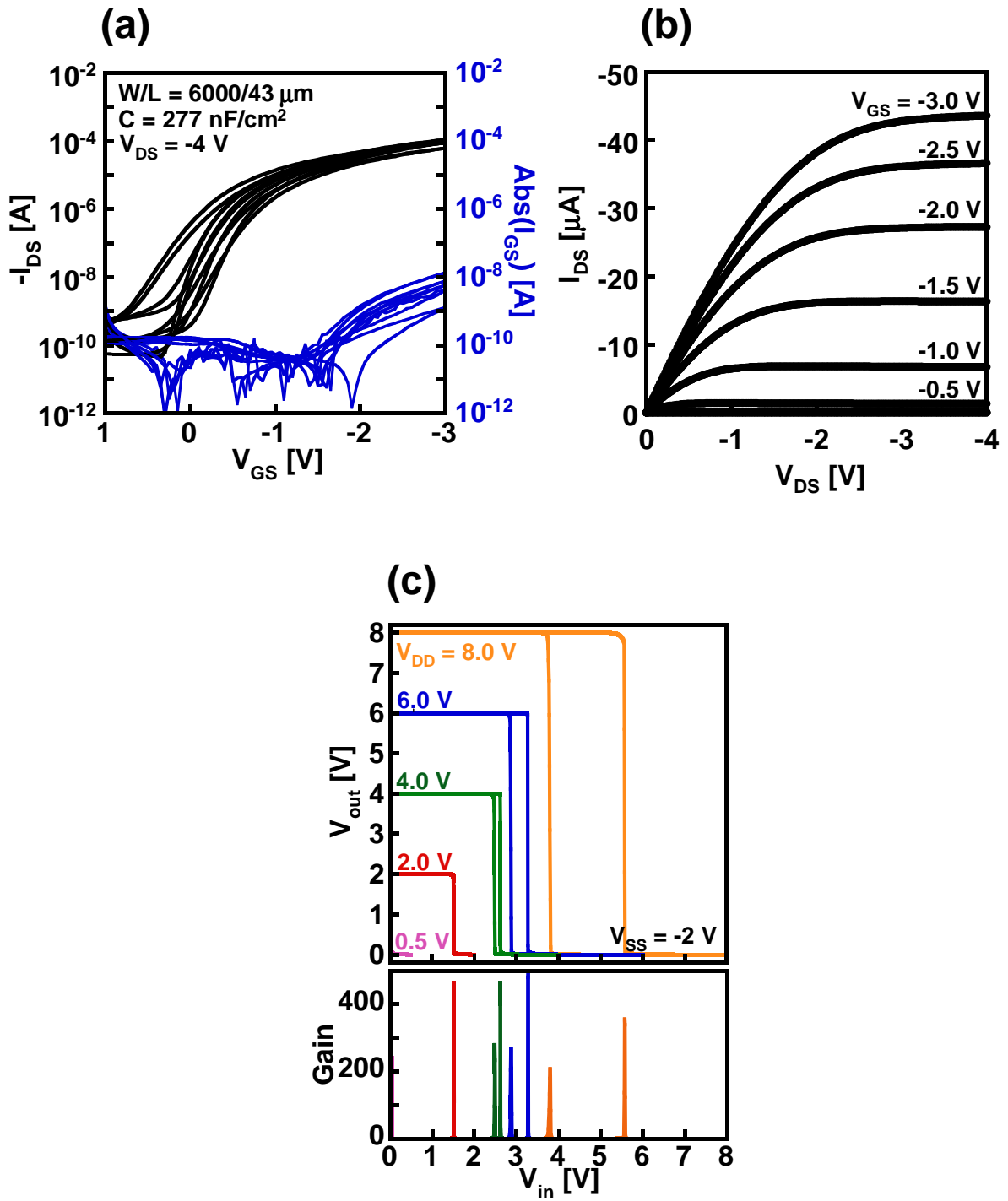


図 5.11 $L = 43 \mu\text{m}$ の擬 CMOS の特性 . (a) 伝達特性 . $\mu = 0.60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -0.2 \text{ V}$.
 on/off = 8×10^5 . (b) 出力特性 . (c) インバータ特性 .

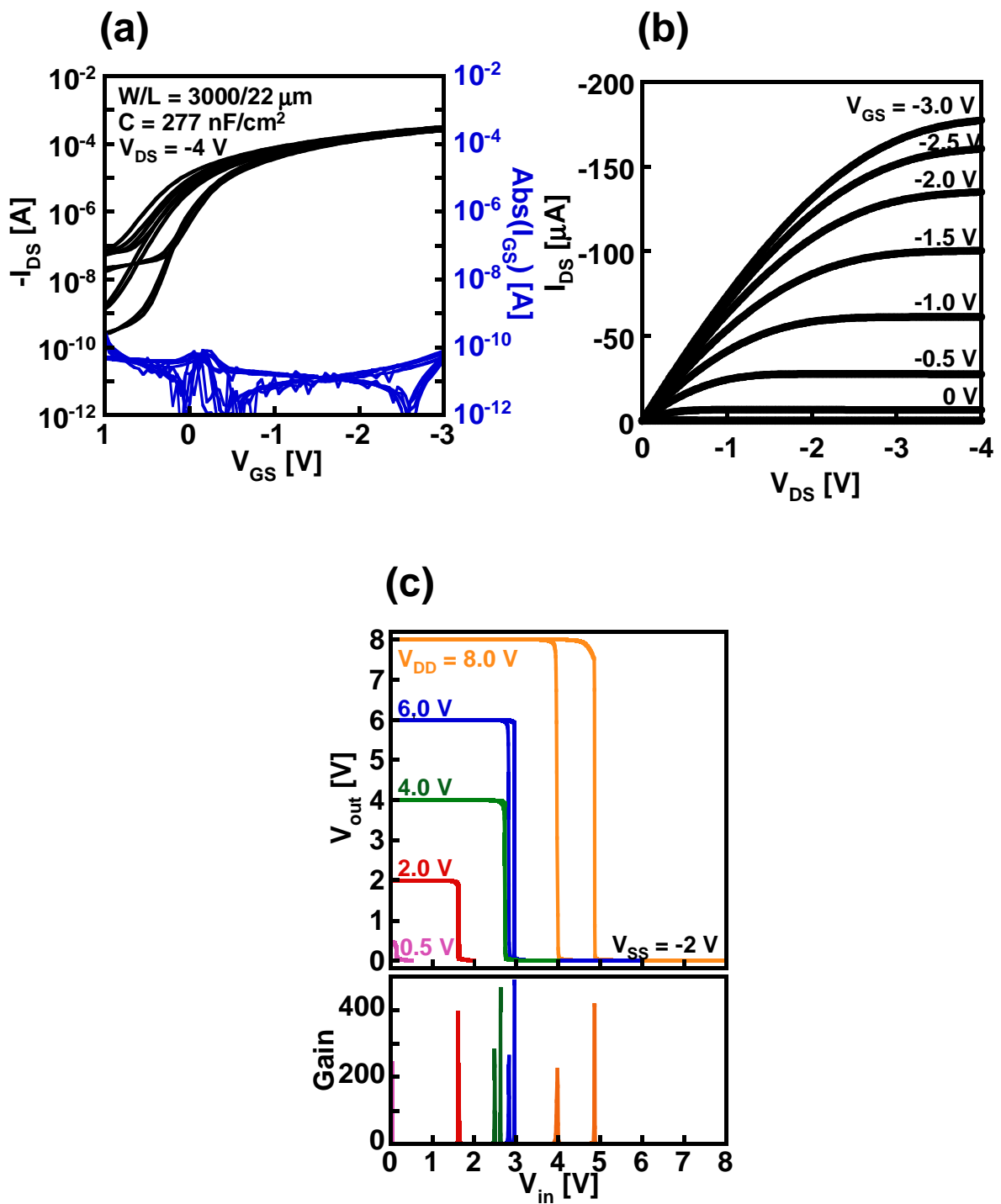


図 5.12 $L = 22 \mu\text{m}$ の擬 CMOS の特性 . (a) 伝達特性 . $\mu = 1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = +0.6 \text{ V}$. $\text{on/off} = 2.2 \times 10^5$. (b) 出力特性 . (c) インバータ特性 .

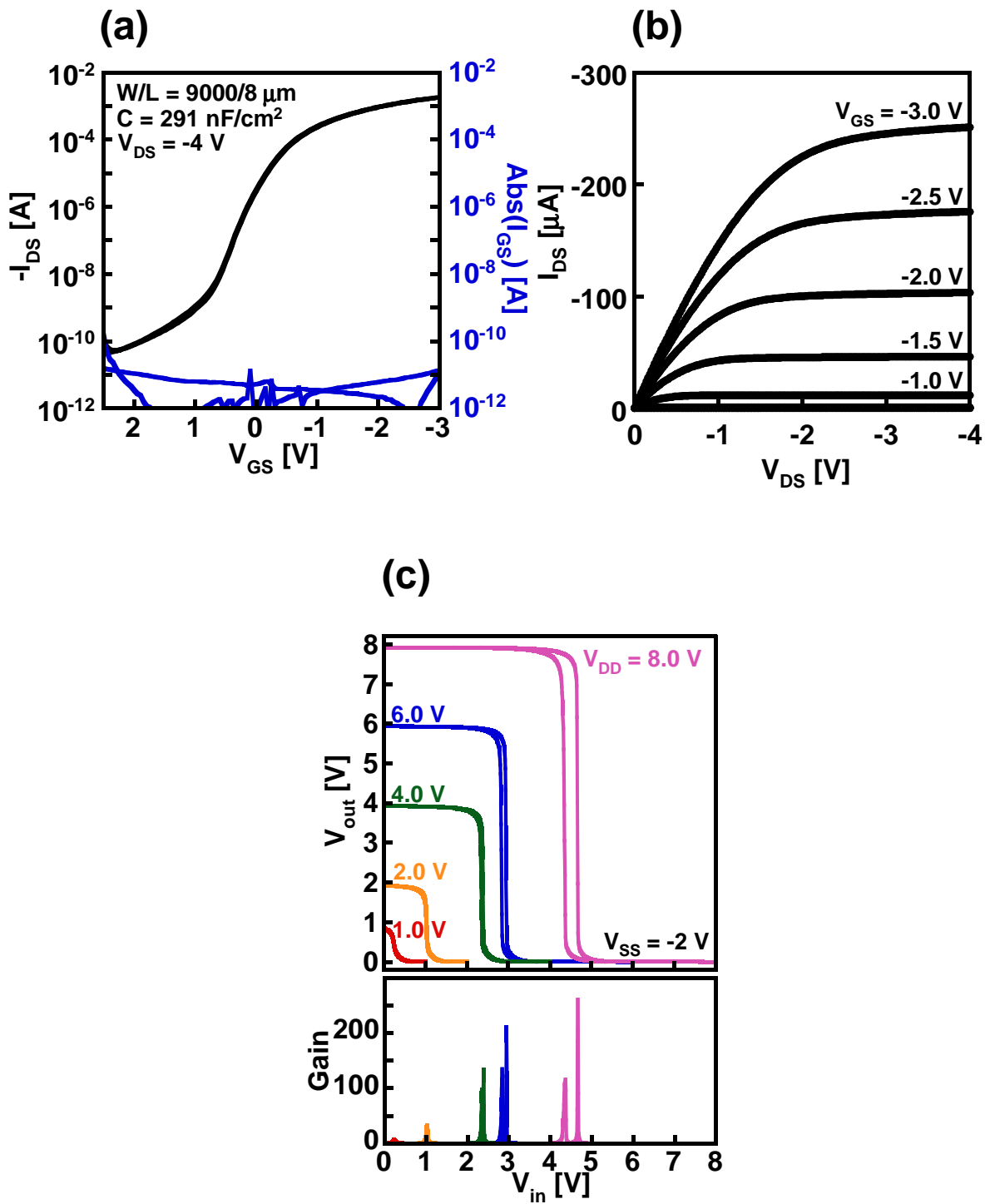
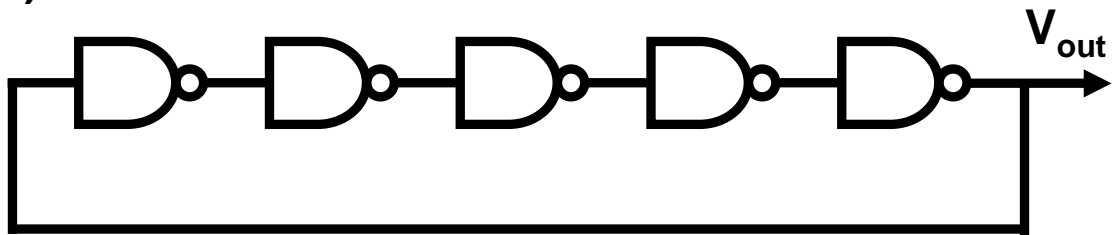


図 5.13 $L = 8 \mu\text{m}$ の擬 CMOS の特性 . (a) 伝達特性 . $\mu = 0.77 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -0.3 \text{ V}$. on/off = 3.1×10^7 . (b) 出力特性 . (c) インバータ特性 .

5.3.5 擬 CMOS リングオシレータ

前項のインバータ特性から，本研究で作製した擬 CMOS インバータが高いゲインを有しているということがわかった．次に，擬 CMOS インバータの速度を測定するために擬 CMOS インバータを複数繋いだリングオシレータを作製した．図 5.14 に擬 CMOS リングオシレータの回路図とデバイス写真を示した．

(a)



(b)

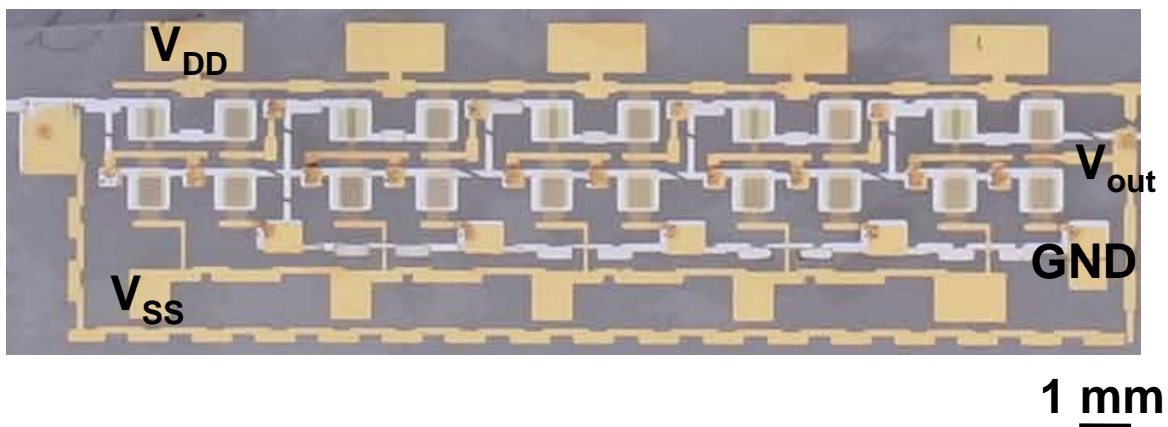


図 5.14 作製した擬 CMOS リングオシレータ．(a) 5 段リングオシレータの回路図．(b) $L = 8 \mu\text{m}$ の 5 段リングオシレータのデバイス写真．

本研究では前項で述べたような $L = 43 \mu\text{m}$, $22 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ の 3 種類の擬 CMOS を用いてリングオシレータを作製した． $L = 43 \mu\text{m}$ の 3 段リングオシレータ， $L = 22 \mu\text{m}$ の 7 段リングオシレータ， $L = 8 \mu\text{m}$ の 5 段リングオシレータがそれぞれ発振した．その結果を図 5.15 に示した．尚，リングオシレータのシグナルディレイは発振周波数から以下の式 5.1 を用いて算出した．

$$\tau = \frac{1}{2nf} \quad (5.1)$$

n はリングオシレータの段数, f は発振周波数である. 発振したリングオシレータは $L = 8 \mu\text{m}$ のデバイスで $22 \mu\text{s}$ と非常に早く, シリコン基板上に作製されたものと同等の速度で発振した [80]. このような高速発振は p 型トランジスタのみを用いた擬 CMOS インバータの特長であり, また, 本研究でシルクフィブロイン上に作製した擬 CMOS インバータが高移動度であるということを示している. 出力電圧の振幅も大きく, それぞれのインバータが大きくスイングしていることがわかる. 更に, リングオシレータは擬 CMOS インバータがバラつきなく全て駆動することが必須条件であるため, これだけのリングオシレータが発振したということは, 有機トランジスタが歩留まり良くバラつきなく作製できていることを示している. また, 通常トランジスタは駆動電圧が大きくなるほど速度も早くなるが, 本研究ではそのようにはならなかった. これは過去の報告と同様の傾向であり [80], 詳しい原理の解明が今後の課題である.

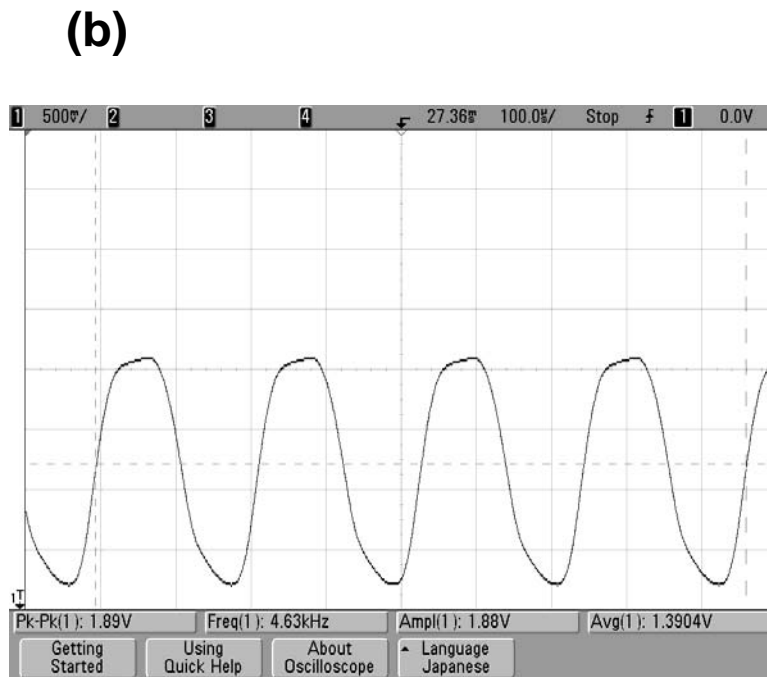
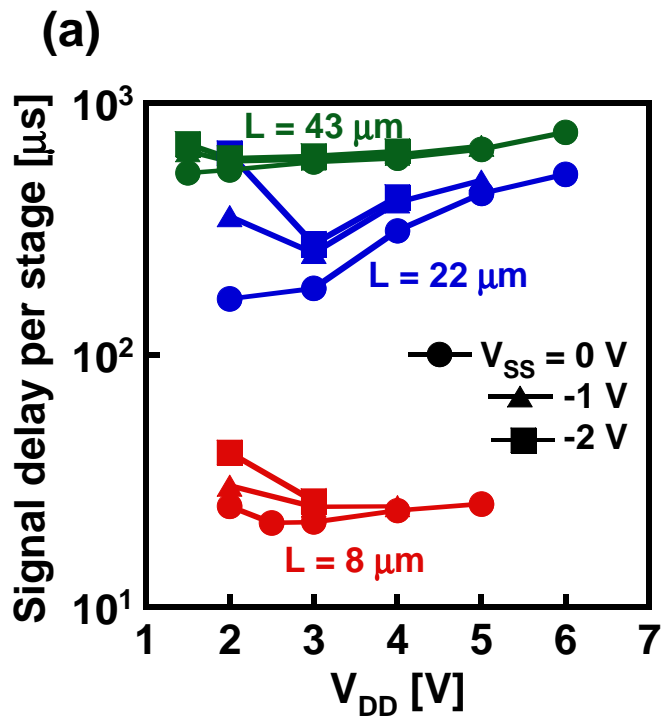


図 5.15 リングオシレータの特性．それぞれ， $L = 43 \mu\text{m}$: 3 段， $L = 22 \mu\text{m}$: 7 段， $L = 8 \mu\text{m}$: 5 段のリングオシレータの特性を示している．(a) 駆動電圧とシグナルディレイの関係．動作速度は，駆動電圧が小さい時に速い傾向があり， V_{SS} は 0V の時最も速い．(b) $L = 8 \mu\text{m}$ のリングオシレータの生データ． $V_{DD} = 2.5\text{V}$ ， $V_{SS} = 0\text{V}$ ．シグナルディレイ $22 \mu\text{s}$ ．

5.3.6 擬 CMOS 増幅回路

このようなゲインが高く・応答速度が速い擬 CMOS インバータを用いて増幅回路を作製した．増幅回路は図 5.16 に示したような回路で構成されており，擬 CMOS インバータに無機の抵抗及びコンデンサを外部接続することにより作製した．

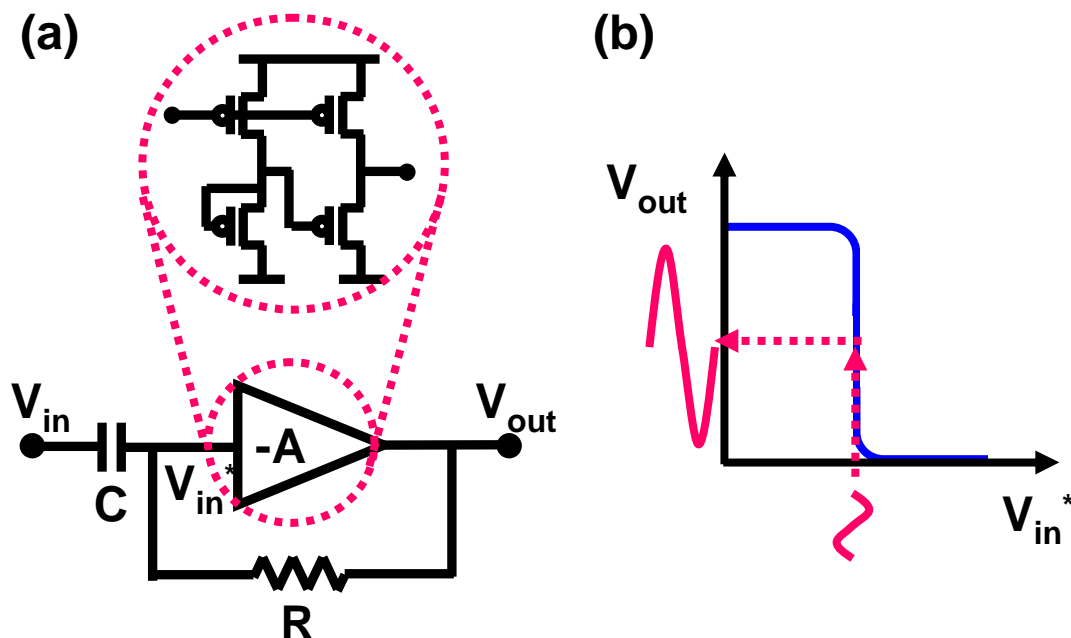


図 5.16 増幅回路の回路図．(a) 回路図．(b) 増幅のイメージ．

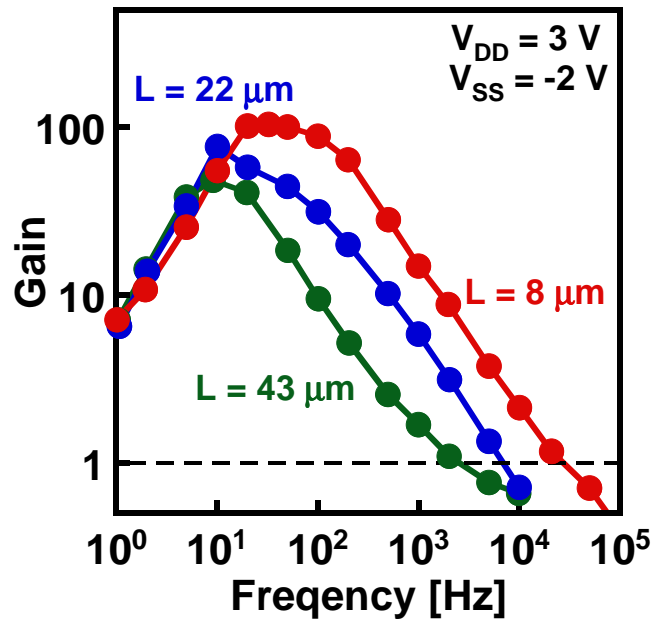
本研究ではここまで述べてきた $L = 43 \mu\text{m}$, $22 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ の擬 CMOS インバータを用い，いずれの場合も外部抵抗 $2.1 \text{ M}\Omega$ ，コンデンサ 690 nF を接続して測定を行った．測定はオシロスコープを用いて V_{in} 及び V_{out} を同時に測定した．その結果を図 5.17 に示した．それぞれのデバイスが増幅特性を示し，チャンネル長が小さくなるほど高周波の領域まで増幅することができた．特に $L = 8 \mu\text{m}$ のデバイスに関しては数十～数百 Hz という生体信号と同様の周波数領域で 100 付近の大きなゲインが得られており，20 kHz までゲイン 1 以上を保っている．

通常，トランジスタのカットオフ周波数 f_t は以下の式 5.2 で与えられる (付録 C 参照) ．

$$f_t = \frac{g_m}{2\pi C_G} \quad (5.2)$$

ここで， g_m はトランスコンダクタンス， C_G は寄生容量である．本研究で作製した増幅回路のゲインが 1 となる周波数は式 5.2 から算出した値と比較して小さい (表 5.1) ．これは擬 CMOS がトランジスタを 3 段並列及び直列に連結していることが一つの理由であると

(a)



(b)

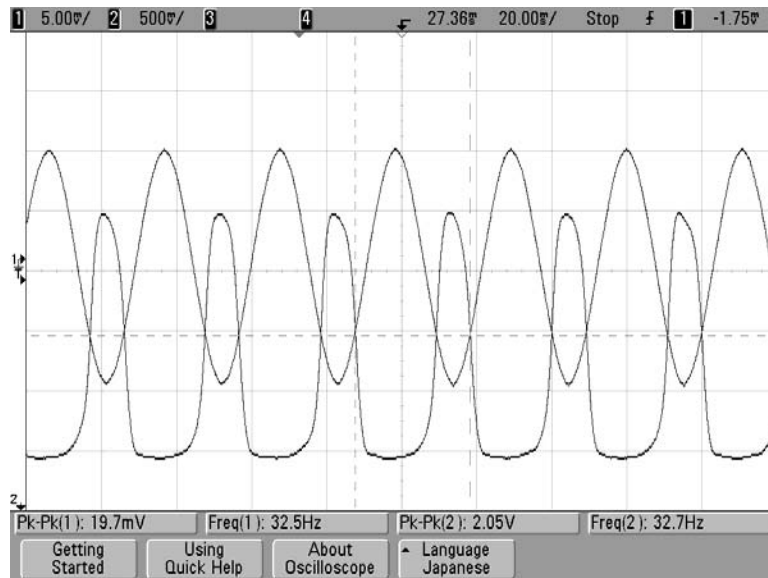


図 5.17 増幅回路の特性 . $V_{in} = 20 \text{ mV}_{pp}$. (a) 周波数とゲインの関係 . (b) $L = 8 \mu\text{m}$ の増幅回路の生データ . $f = 32.5 \text{ Hz}$. ゲイン 104 .

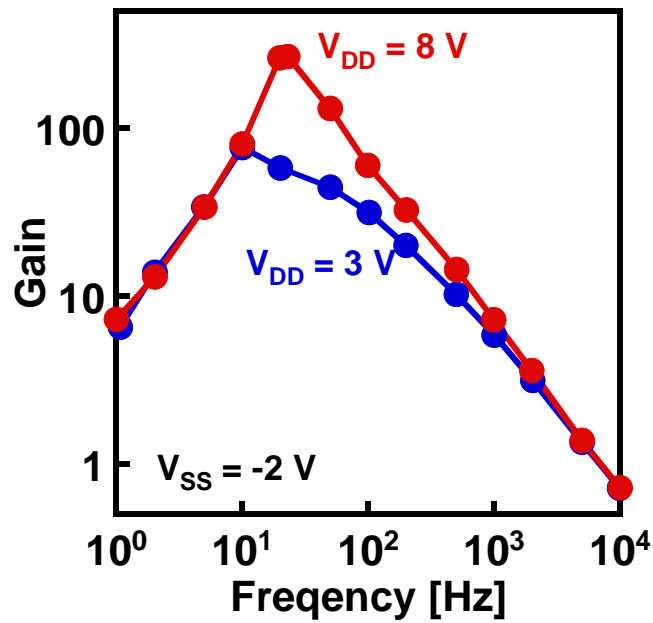
考えられる。また、擬 CMOS は駆動電圧を大きくしても動作速度が早くなれないという特徴もあり、この辺りにも擬 CMOS が速度をロスしている理由があるのではないかと考えている。

表 5.1 カットオフ周波数の一覧。式 5.2 は電極幅や櫛歯数も考慮した値である。

	L = 43 μm	L = 22 μm	L = 8 μm
リングオシレータ	1.7 kHz	5.4 kHz	46 kHz
増幅回路	2~5 kHz	5~10 kHz	20~50 kHz
式5.2	5.7 kHz	68 kHz	200 kHz

また、図 5.17(b) の図からもわかるように、ゲインが最大の時アウトプットの波形が変形している。これはインバータ内での電圧のスイングが大きすぎるため、インバータ特性のゲインの高い領域からはみ出してスイングしていることが理由であると考えられる。そこで、 V_{DD} を大きくすることでスイングできる領域を大きくした。その結果を図 5.18 に示した。 V_{DD} を大きくすることで最大ゲインが伸びている。このようなゲインの増加は、耐圧の大きい陽極酸化だからこそ実現可能であるといえる。

(a)



(b)

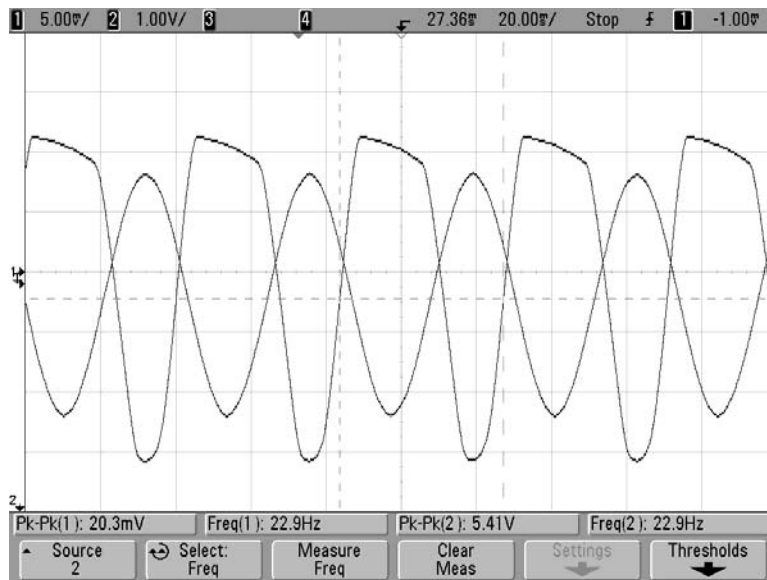


図 5.18 V_{DD} を変化させた時の増幅回路の特性の変化 . $V_{in} = 20\text{ mV}_{pp}$. $L = 22\text{ }\mu\text{m}$. (a) 周波数とゲインの関係 . V_{DD} を大きくすることでゲインの最大値が伸びている . (b) $V_{DD} = 8\text{ V}$ の増幅特性の生データ . $f = 22.9\text{ Hz}$. ゲイン 267 .

5.4 まとめ

水溶性の生体適合材料であるシルクフィブロイン上に有機トランジスタを作製した。シルクフィブロインは水気に弱く、変形しやすいというプロセス上の課題があったが、保護層の成膜等により高移動度の有機トランジスタ及び高い特性の増幅回路が得られた。その結果を以下にまとめた。

- PDMS や $3\ \mu\text{m}$ 厚のポリレンの成膜により SAM を絶縁膜とした有機トランジスタの作製が可能となり、移動度 $0.94\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 1.5×10^6 の p 型トランジスタが得られた。
- 歩留まり 92 % の 8×8 マトリクスが得られた。
- 擬 CMOS インバータを作製し、ゲインを 400 を超えるインバータ特性が得られた。
- 擬 CMOS リングオシレータが発振し、最も早いもので 1 段あたりのシグナルディレイは $22\ \mu\text{s}$ であった。
- 増幅回路を作製したところ、ゲイン 100 を超える増幅特性が得られ、20 kHz までゲインは 1 以上であった。
- さらに増幅回路の V_{DD} を大きくすることで、ゲイン 267 の増幅特性が得られた。

第6章 考察とまとめ，今後の展望

6.1 考察

本研究で作製した有機 TFT 回路を従来基板上に作製したものと比較した (図 6.1) . シルクフィブロン上のトランジスタの移動度はやや小さいが，それ以外は従来基板上に作製されたものと同等の特性が得られている . この結果から，このような高機能性フィルム上への有機 TFT の作製において，本研究で発展させたプロセスが有効であると言える .

表 6.1 従来基板上に作製された有機 TFT 回路との比較 (絶縁膜: AlO_x +SAM，半導体: DNTT，駆動電圧: 2~3 V) .

	Si基板	ポリイミド 基板	形状記憶 フィルム	シルク フィブロン
移動度 (cm^2/Vs)	2.4 ^[41]	2.0 ^[70]	1.8	0.94
擬CMOS ゲイン	400 ^[70]	400 ^[82]	450	450
ディレイ (μs)	23 ^[80]			22
増幅回路 ゲイン	123 ^[70]	130 ^[82]		104

6.2 まとめ

本研究では形状記憶フィルム及びシルクフィブロン上に低電圧駆動有機トランジスタを作製し，プロセスの最適化による高移動度化を行った . さらに最適化されたプロセスを用いて有機擬 CMOS インバータを用いた回路を作製し，デバイス応用の可能性を示した .

形状記憶フィルム上への有機トランジスタの作製

形状記憶フィルムは 150 °C 以上の加熱により加熱時の形状を記憶するフィルムで，その上に TFT を作製することで伸縮性回路等に応用が可能である．基材表面は RMS 値 190 nm と非常に粗いが，ポリイミド平滑化層を成膜することで RMS 値を 41 nm まで低減させた結果，移動度 $0.51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，オンオフ比 4.6×10^4 の p 型有機トランジスタが得られた．また，n 型有機トランジスタと組み合わせることで，ゲイン 92 の CMOS インバータを作製することができた．次に，パリレン平滑化層，陽極酸化をプロセスに加えることで，更なる特性の改善を行った．パリレン，ポリイミドの順で平滑化層を成膜することにより RMS 値が 2.5 nm まで減少し，陽極酸化により絶縁特性が 4 桁ほど向上した．その結果，移動度 $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，オンオフ比 7.5×10^6 の p 型有機トランジスタが得られた．更に，4 つの p 型トランジスタで構成可能な擬 CMOS インバータを作製し，ゲイン 400 を超えるインバータ特性が得られた．

シルクフィブロイン上への有機トランジスタの作製

生体組織に密着する薄膜センサへの応用に向け，水溶性の生体適合材料であるシルクフィブロインの上に有機トランジスタを作製した．保護層として，PDMS，パリレン，ポリイミドを成膜した結果，プロセス中のデバイスへのダメージを抑えることができ，移動度 $0.94 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，オンオフ比 1.5×10^6 の p 型有機トランジスタが得られた．さらに擬 CMOS インバータを作製した結果，ゲイン 400 を超えるインバータ特性が得られ，擬 CMOS リングオシレータを作製した結果，1 段あたりのシグナルディレイが $22 \mu\text{s}$ と高速で動作した．このような高ゲイン・高速動作の有機擬 CMOS インバータを用いて増幅回路を作製した結果，ゲイン 100 を超える増幅特性が得られ，さらに 20 kHz まで増幅特性を示した．

また，本研究で得られた知見は，形状記憶フィルム及びシルクフィブロインに限らず，他の高機能性フィルムに対しても応用することができると言える．この構造を用いることで，平坦性は大幅に改善することができ，かつプロセス中に基板自体を痛めることなく有機トランジスタを作製することができる．このプロセスで有機トランジスタが作製できない基板は以下のようなものであると考えている．

- 基材表面の RMS 値が数千 nm 近くあるか，全体として歪んでいるもの．
- PDMS のスピンコートやパリレンの成膜ができないもの．
- 150 °C に加熱できないもの．

ただし，平滑化層をポリイミドから PMMA 等に変えることにより，最大プロセス温度を 100 程度に減少させることは可能であると考えられる．

6.3 今後の展望

本研究により，高機能性フィルム上に高い特性を有する有機トランジスタが作製可能になったが，実際にアプリケーションを作製するまでには至らなかった．また，曲げ試験やその他の耐性試験，実際に対象部位に貼り付ける試験もアプリケーション応用へのステップとして必要な要素であると考えている．

付 録 A 形状記憶フィルムの実験に関する補足データ

本付録では形状記憶フィルムの実験に関する補足データやプロセス最適化の結果を掲載した。同様な実験を行う場合の参考資料として使って頂ければと思う。

A.1 プロセス最適化

本研究では第4章の図4.21に示したトランジスタを作製するにあたってプロセスの最適化を行った。その結果を各プロセスごとに分けて順に示した。尚、最適化の結果はバラツキの要素を抑えるため、同時作製デバイスのみを比較するものとし、同時作製デバイスは同色で示した。

A.1.1 アッシング

アッシング条件の違いがデバイスに与える影響は大きく、次項に示すDNFTTの膜厚と並んで最適化の必要性が大きい。アッシング条件は弱すぎるとSAMの成膜性を損ない、強すぎるとフィルム基板の劣化及びデバイスの不良を招くため、その間に最適点が存在する。図A.1に陽極酸化を用いない場合のアッシング条件の最適化の結果を示した。アッシング時間を15分に固定した場合50W条件が最も移動度が高かった。

また、陽極酸化を行った場合は陽極酸化を行わない場合と異なる結果となった。図A.2に陽極酸化を行った場合のアッシング条件最適化の結果を示した。アッシング時間を固定した場合、200Wまたは300Wの時移動度が高かった。そこで300Wに出力を固定しアッシング時間を振ると、10分の条件で最も移動度が高かった。

以上の結果より、陽極酸化を行った場合のアッシング条件の最適値を300W、10分として図4.21のトランジスタを作製したが、このアッシング条件を用いて作製したデバイスの一部に、アルミ電極と基板の境界で金が断線する現象が起きた(図A.3)。これはアッシングにより平滑化層が掘れてしまうために起きる現象であり[83]、数 μm の段差が生まれていると考えられる。回路を作製する場合は電極の断線が致命的であるため、マトリクスや

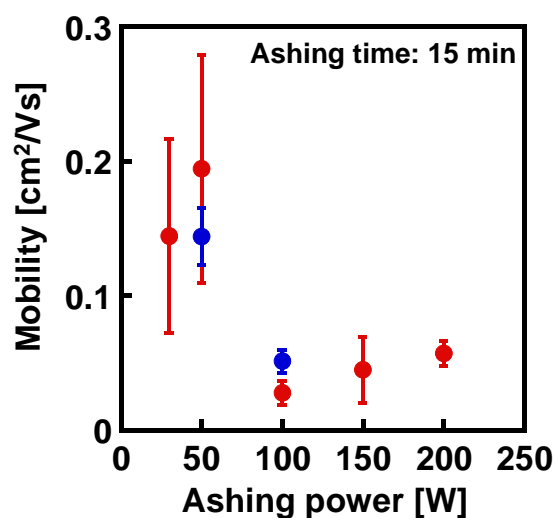


図 A.1 陽極酸化を用いない場合のアッシング条件の最適化．アッシング時間は15分で固定した．50 Wの時に特に移動度が高い．

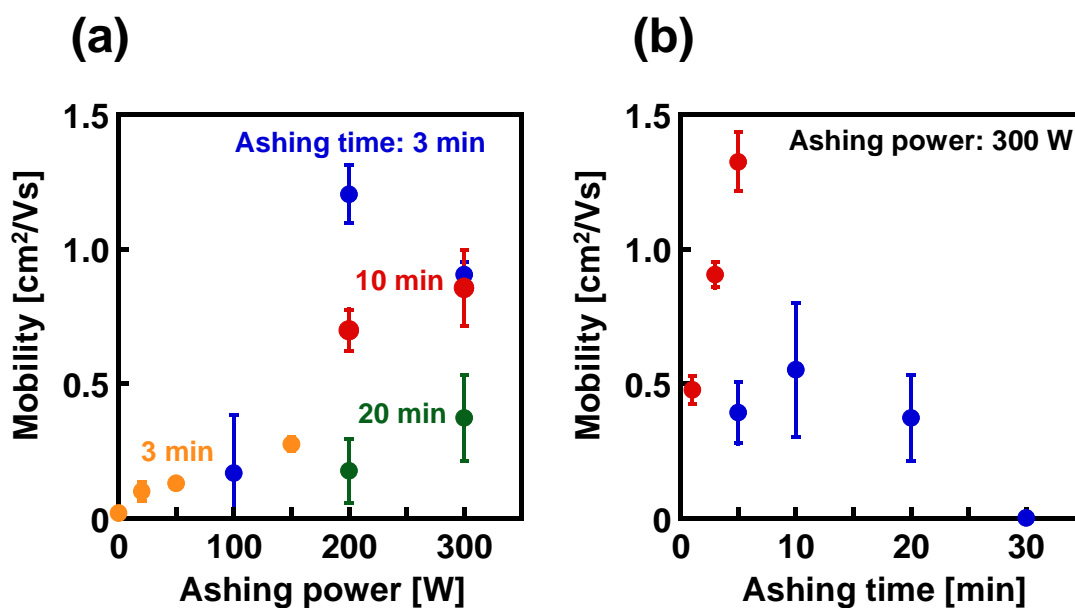


図 A.2 陽極酸化を用いた場合のアッシング条件の最適化．(a) アッシング出力依存性．アッシング時間はそれぞれの同時作製デバイスで統一している．300 Wの時に移動度が高い傾向にある．(b) アッシング時間依存性．出力は300 Wで固定した．10分の時に移動度が高い．

擬 CMOS 回路を作製する時のアッシング時間は5分とした．作製したデバイスの中で 300 W, 5分のアッシング条件で金電極の断線が起きるものはなかった．

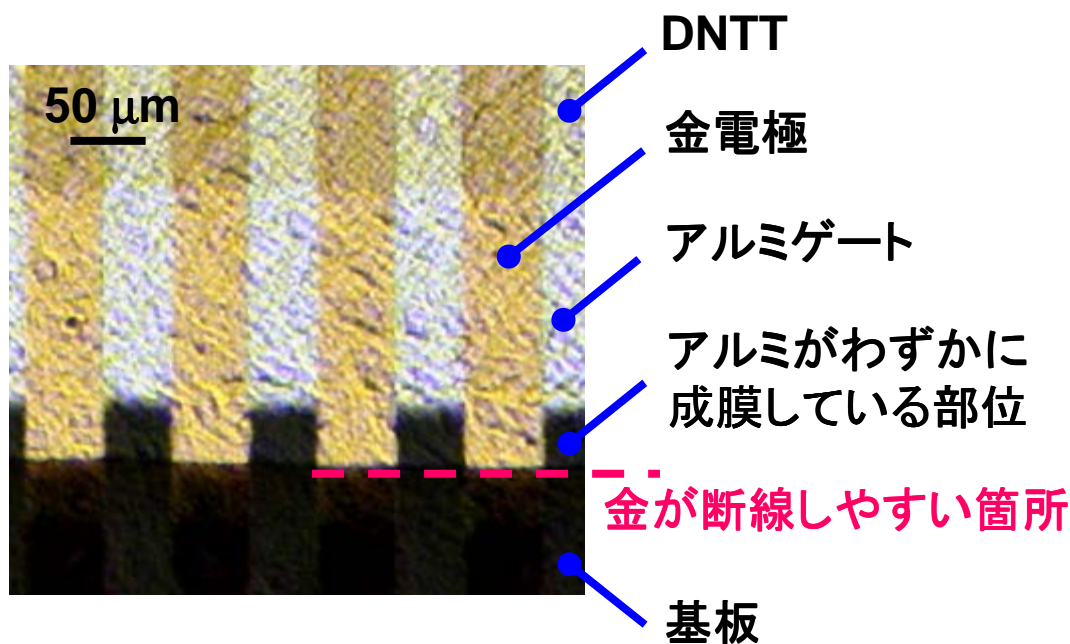


図 A.3 金が断線しやすい部位の写真．アルミ電極と基板の境目の段差で断線が起きる．

A.1.2 DNTT

トップコンタクト構造の場合，通常チャンネルが形成できるだけの膜厚があれば，半導体の膜厚は小さいほど高移動度になりやすい．本研究室ではシリコン基板やUPILEXを用いる場合，DNTTの膜厚は30 nmを最適値として採用しているが，本研究では基板の表面粗さが従来基板より粗いためチャンネルの形成状態が異なると考え，最適化を行った．図 A.4 にDNTTの膜厚最適化の結果を示した．平滑化を行っていないデバイスは膜厚依存性がなく，40 nm から 120 nm まで移動度がほとんど変化しない．また，ポリイミド平滑化層を有するデバイスに関しては膜厚 60 nm あたりにピークがあり，30 nm では動作しないデバイスも存在した．更にポリイミド・パリレンの2層の平滑化層を有するデバイスは，膜厚依存のピークが小さくなる方向にシフトし，30 nm のときに高い特性を示した．これは，基板が平坦になることでDNTTの膜厚が小さくてもチャンネルが十分に形成されるためと考えられ，2層の平滑化層を有するデバイスではシリコン基板やUPILEXの最適値とおおよそ一致する結果となった．

図 A.5 にDNTTを60 nmとしたときの平滑化層の変化による移動度の変化を示した．平滑化層が2層構造の方が移動度は高いが，大きな差はない．すなわち，平滑化層を2層構

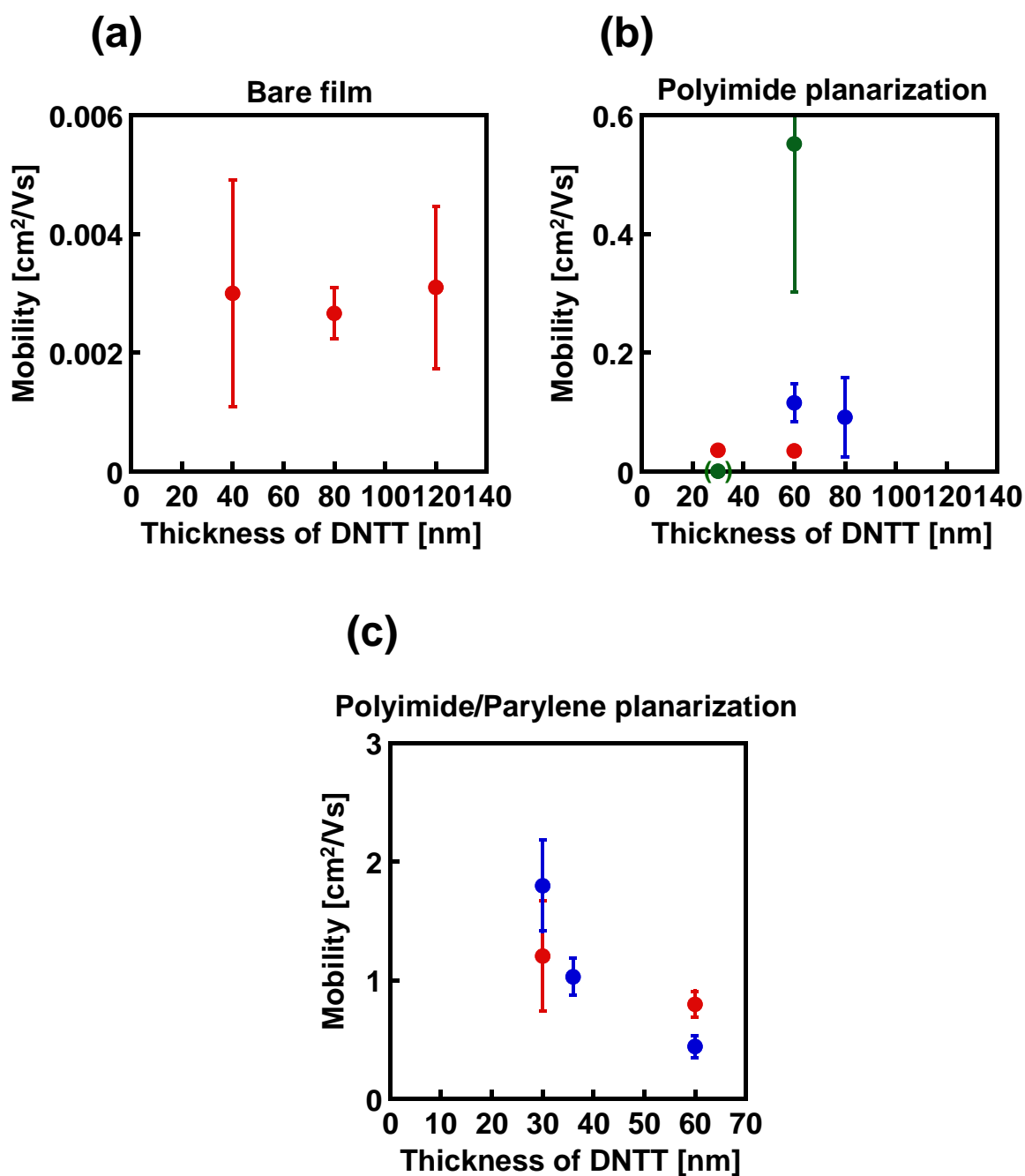


図 A.4 DNTT の膜厚依存性．(a) 平滑化を行っていないデバイス．膜厚依存性はほとんどない．(b) ポリイミドにより平滑化されたデバイス．緑で示したデバイスの () 内に示したプロットは，トランジスタ動作しなかったことを意味する．緑のデバイスのみ陽極酸化を行っているため移動度が高くなっている．膜厚が 60 nm のときに移動度が高い．(c) ポリイミド・パリレンを用いて平滑化したデバイス．膜厚が小さいほど移動度が高い．

造をとって更に DNTT の厚みを 30 nm とした場合に高い移動度が得られるということを示している。

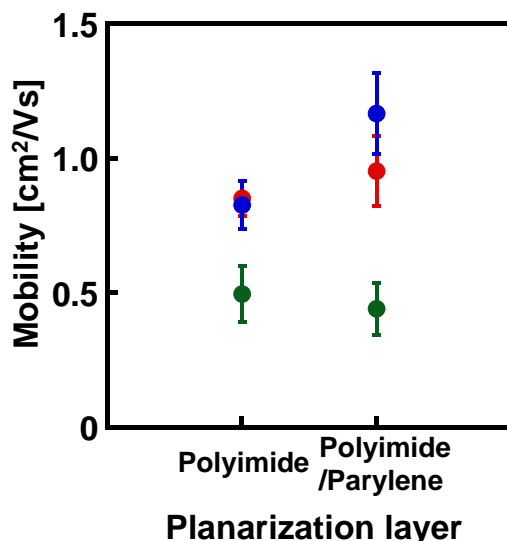


図 A.5 DNTT を 60 nm としたときの平滑化層の変化による移動度の変化．平滑化層が 2 層構造の場合の方が移動度が高い傾向にあるが，その差は大きくはない。

A.1.3 SAM

アルミ酸化膜と組み合わせて通常用いているアルキルホスホン酸は，アルキル鎖の炭素数が 14 のもの (C14) が最も移動度が高い [84, 85, 58]．これはアルキル鎖が短い場合は SAM が密に成膜しないこと，また，アルキル鎖が長い場合は末端ゴーシュ欠陥等の立体障害により表面粗さが増大してしまうことがその理由として考えられている．一方で，熱安定性に関しては C14 と比べ C18 の方が優れており [61]，最終的に加熱して形状を記憶させることを考えた場合，本研究で用いる SAM としては C18 の方が適していると考えられる．そこで C14 と C18 それぞれの SAM を用いた場合の移動度を比較した．その結果を図 A.6 に示した．C14 と比較して C18 の方が移動度が高いという結果であった．このような先行研究と異なる結果となった理由として，表面が粗い基板を用いた場合 SAM が密に成膜しやすい C18 の方が高い移動度が得られやすいのではないかと考えている．

A.1.4 陽極酸化

陽極酸化は印加電圧である V_{anod} 以外にもプロセス時間や最大電流密度などを変化させることができる．本研究ではこれらのパラメータを変化させ，その依存性を測定した．図

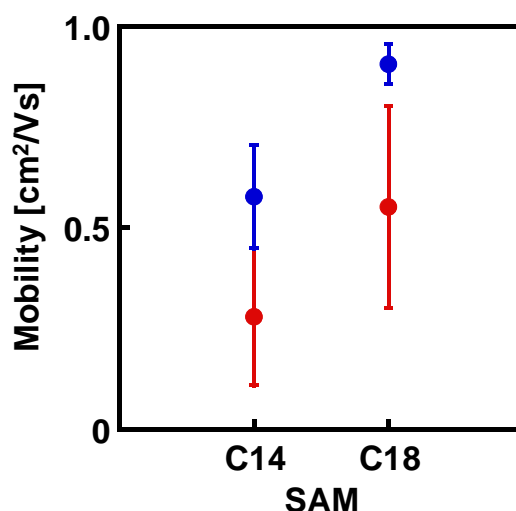


図 A.6 C14 と C18 の移動度の比較．C18 の方が高い移動度を示した．

A.7 にその結果を示した．図 A.7(a) は陽極酸化のプロセス時間を変化させた図であるが，移動度やキャパシタンスに変化はなく，リーク電流にも大きな違いはなかった．図 A.7(b) は最大電流密度を変化させた図であるが，最大電流密度と特性との相関は特に見られなかった．すなわち，少なくとも最大電流密度が 1 mA/cm^2 以下であれば特性に影響は与えないといえる．回路を作製する場合，電流の流れすぎによる細いアルミニウム配線の断線が起きることがあるため，回路を作製する場合は特に電流量を抑えた．

A.1.5 その他

アルミニウム電極

アルミニウムの膜厚は本研究では 200 nm から 400 nm 程度とした．これは表面が粗い基板を用いた場合，アルミニウムの膜厚が小さいとゲート電極の抵抗値が大きくなってしまいうからである．また，陽極酸化によりアルミニウムの一部がアルミ酸化膜に変化してしまうため，余裕を持ってアルミニウムを多めに積層した．

金電極

ソース・ドレイン電極である金電極は通常より厚めの 200 nm とした．このように厚く積層させた理由は，第 1 項で述べたようにアルミゲートと基板の界面の段差で金が断線するためである．ただし， 200 nm より厚くした場合には図 A.8 のように金が剥がれてしまう．最大限厚く積層できる限度が約 200 nm であった．

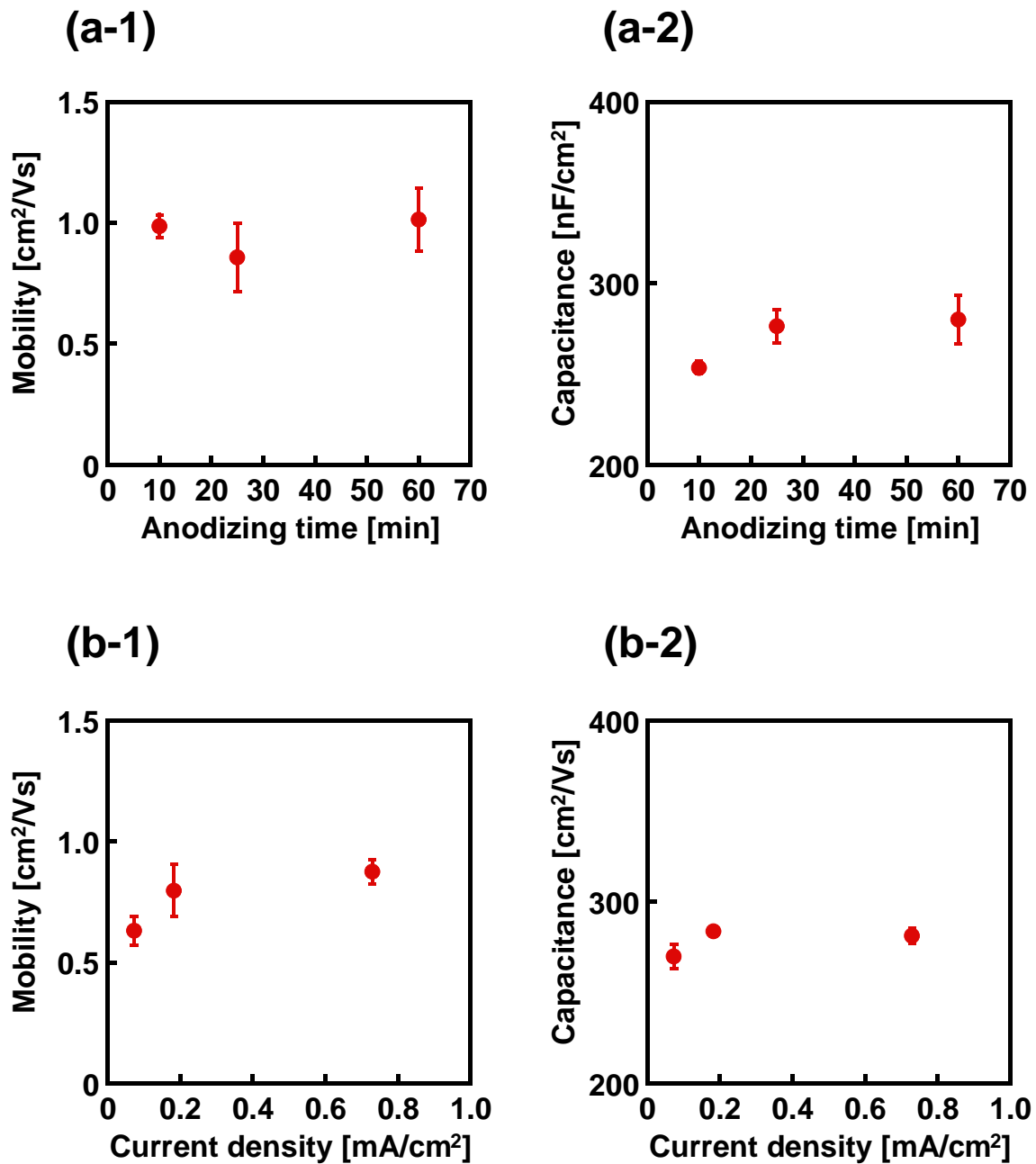


図 A.7 陽極酸化時間と最大電流密度の依存性 . (a-1) 陽極酸化時間と移動度の関係 . (a-2) 陽極酸化時間とキャパシタンスの関係 . (b-1) 最大電流密度と移動度の関係 . (b-2) 最大電流密度とキャパシタンスの関係 . いずれの図においても大きな特性の変化はなく , これらのパラメータを変化させることによるデバイスへの影響はほとんどないと言える .

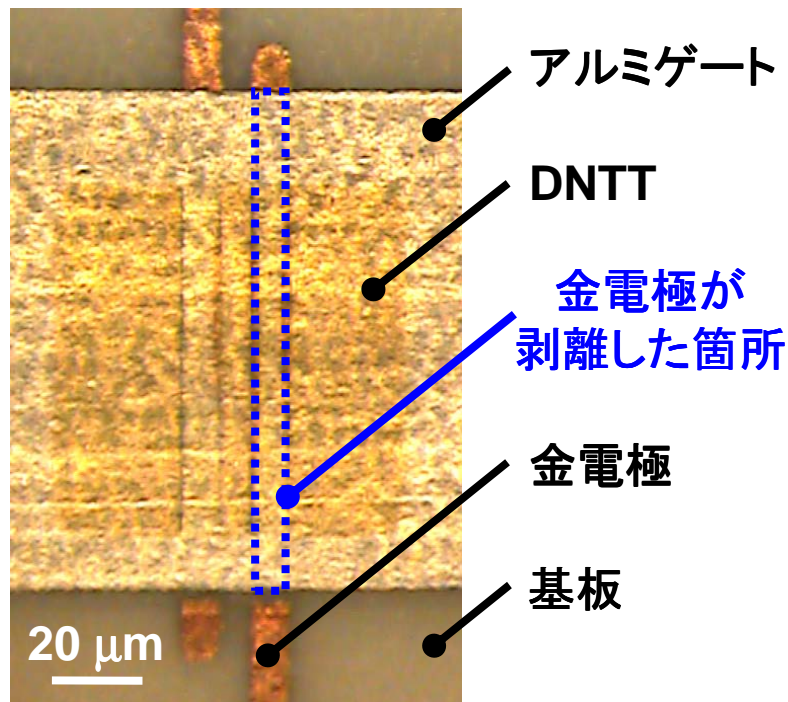


図 A.8 金が剥離したデバイスの写真．ゲート電極上での密着性が悪く，金が剥離する．

A.2 マトリクス

第5章のシルクフィブリンと同様に，形状記憶フィルムについても 8×8 のマトリクスを作製し，そのバラつきを測定した．図 A.9 にデバイスの写真と特性，図 A.10 にデバイスの位置ごとのバラつきとそのヒストグラムを示した．移動度は図 4.21 のトランジスタと比較して低く，また閾値電圧のバラつきも見られた．このような結果の理由となった一つとしては，基板サイズが大きい場合，質の高いアッシング処理が行えないためと考えられる．図 A.11 に，アッシングプロセスの質のフィルムサイズ依存性を示した．通常のデバイスをサイズの大きいフィルムと同時にアッシングした場合，特性が劣化する．すなわち，回路やマトリクスを作製する場合，フィルムサイズが大きいと高い特性が出づらいつことを意味する．第4章の擬 CMOS 以降はフィルムサイズを最小限に抑えてデバイスを作製した．

A.3 サブフェムトリッターインクジェットを用いた微細化

付録 C で述べたようなサブフェムトリッターインクジェット (SIJ) を用いて微細電極を描き，特性の向上を図った．図 A.12 にその特性を示した．通常より描画速度を速くすることによって，インクが出づらいつ絶縁体の基板上での液滴の突出を可能にした．

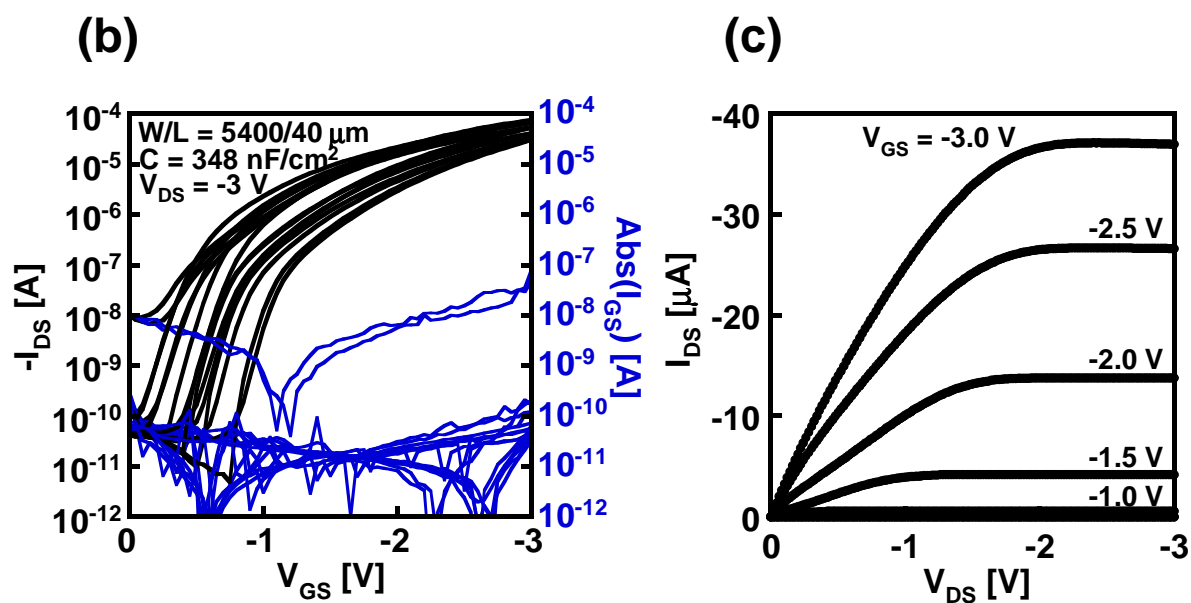
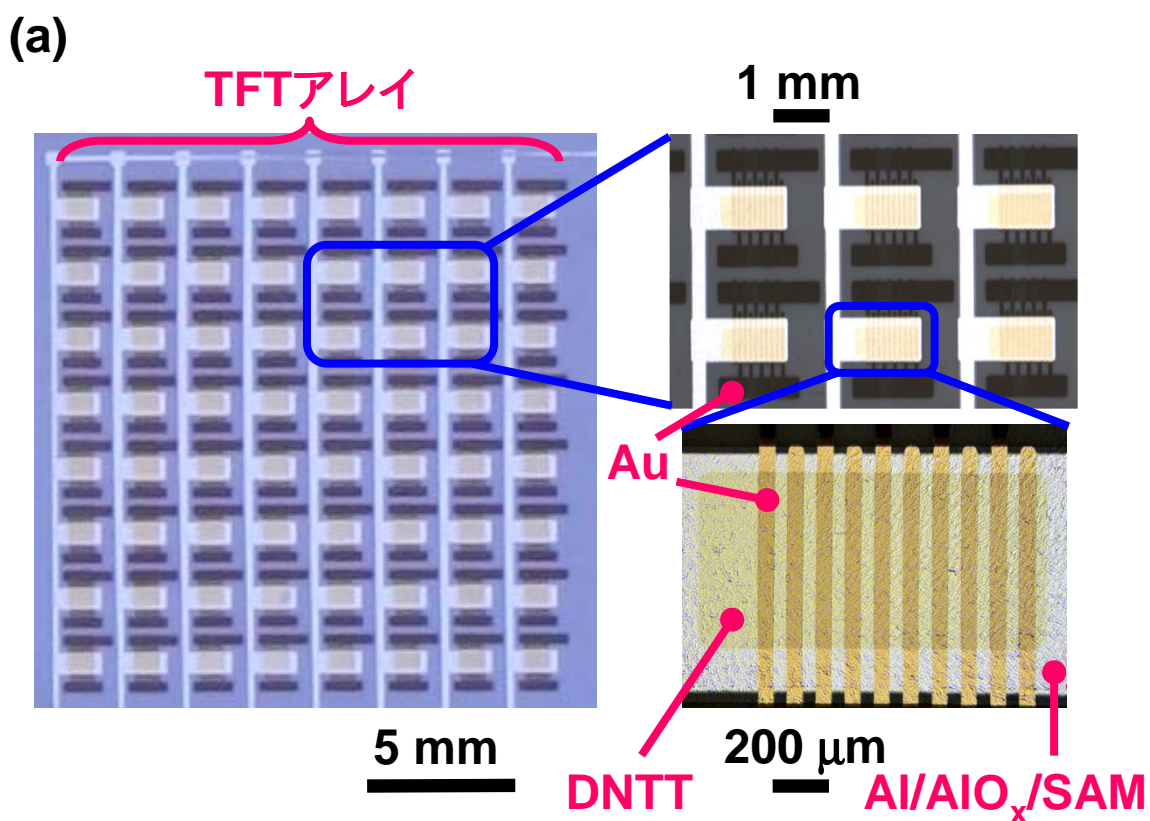
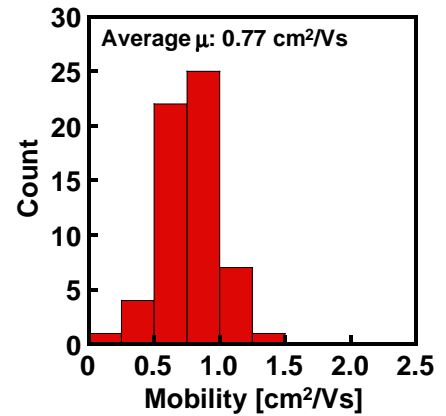


図 A.9 マトリックスの写真と特性 . (a) デバイスの写真 . (b) 伝達特性 . $\mu = 0.77 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -1.2 \text{ V}$. $\text{on/off} = 2.6 \times 10^4$. 対角線上にある 8 つのトランジスタの特性を示した . (c) 出力特性 .

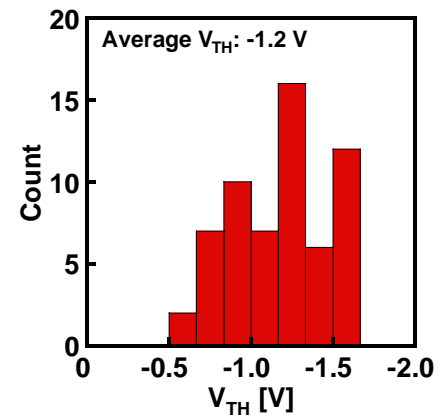
(a)

cm ² /Vs	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.7	0.8	0.6
2	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.9	1.1
3	0.6	0.8	0.6	0.9	0.7	0.9	1.0	1.1
4	0.6	0.9	1.2	0.7	0.8	1.0	0.7	1.0
5	0.6	1.0	1.3	1.0	0.9	0.8	0.9	
6	0.5	1.0	1.2	0.8	0.8	0.8		
7	0.6	0.9	0.9	0.9	0.8	0.6	0.8	0.1
8	0.5	0.7		0.8	0.5	0.6	0.7	0.6



(b)

V	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0.8	-1.3	-1.3	-1.6	-1.3	-1.3	-1.1	-1.4
2	-1.0	-1.3	-1.5	-1.5	-1.4	-1.6	-1.5	-1.3
3	-0.8	-1.5	-1.5	-1.1	-1.5	-1.5	-1.2	-0.9
4	-1.1	-1.5	-1.2	-1.7	-1.5	-1.2	-1.6	-0.8
5	-0.7	-1.2	-1.2	-1.3	-1.4	-1.6	-1.1	
6	-1.2	-1.2	-1.0	-1.3	-0.9	-1.0		
7	-0.9	-1.0	-0.9	-0.8	-1.2	-1.5	-1.0	-1.0
8	-0.5	-0.6		-0.9	-0.9	-1.1	-0.7	-0.7



(c)

nF/cm ²	1	2	3	4	5	6	7	8
1	347	324	339	347	347	347	363	339
2	347	346	361	346	339	339	407	347
3	324	339	346	339	339	339	407	347
4	339	368	354	339	339	339	398	322
5	346	368	361	354	346	311	398	322
6	346	368	354	354	347	324	355	331
7	354	370	370	354	347	339	331	308
8	355	355	355	355	347	339	339	323

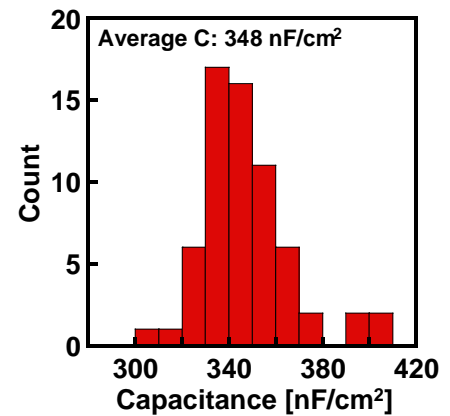


図 A.10 マトリクスのバラつき．空欄は絶縁破壊による不良を示している．(a) 移動度のバラつき．(b) 閾値電圧のバラつき．(c) キャパシタンスのバラつき．

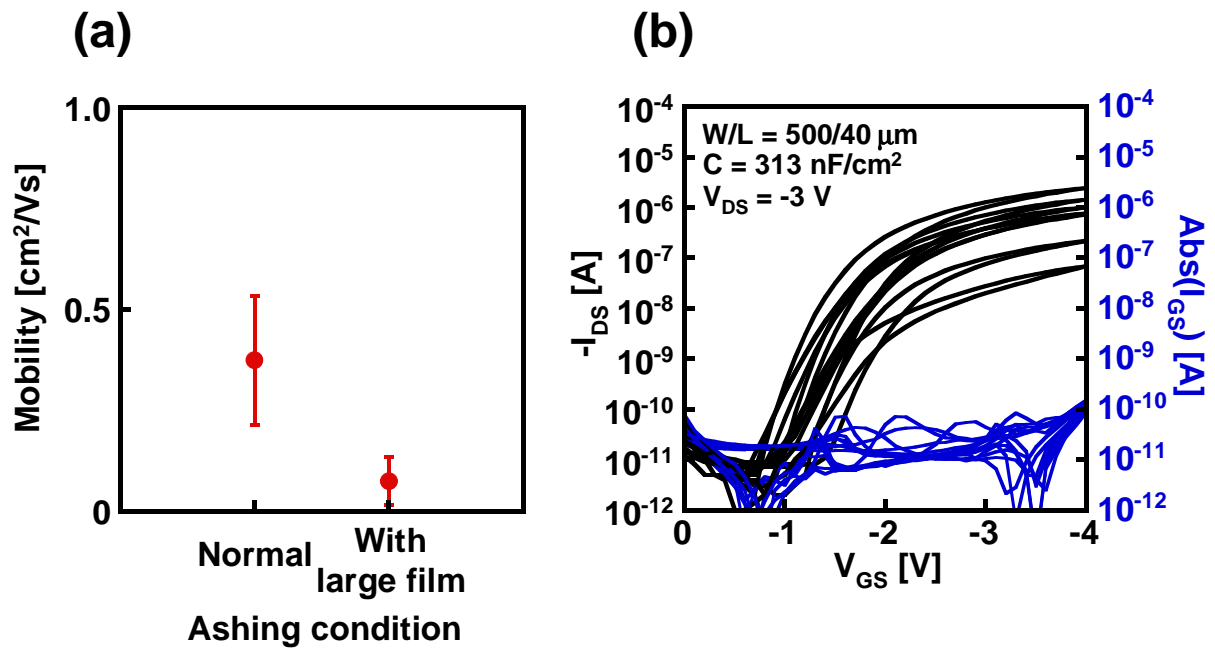
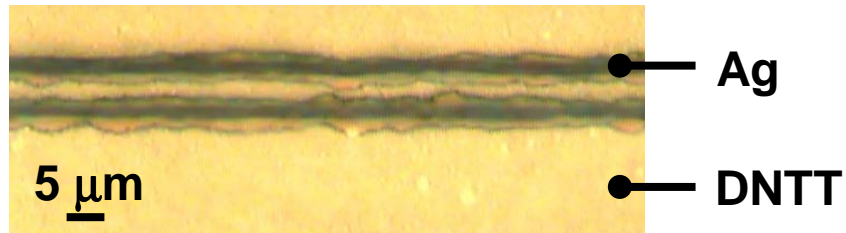
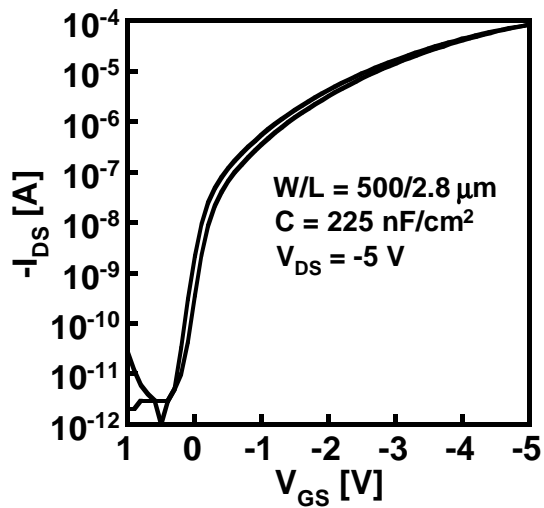


図 A.11 アッシングプロセスの質のフィルムサイズ依存性 . (a) 通常のデバイスとの比較 . 一方は約 $1 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ のシンプル型トランジスタを通常通りアッシングしており , 一方はシンプル型トランジスタと約 $9 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$ の形状記憶フィルム (ポリイミド平滑化層あり) を同時にアッシングしている . (b) 伝達特性 . $\mu = 0.074 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{\text{TH}} = -1.4 \text{ V}$. on/off = 3.5×10^5 . 大きいサイズのフィルムでアッシングすることは特性の劣化を招くことがわかる .

(a)



(b)



(c)

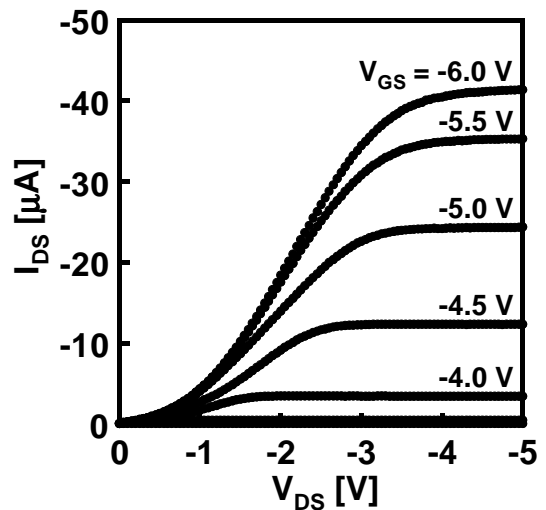


図 A.12 SIJ を用いて作製した形状記憶フィルム基板上の有機トランジスタ . (a) デバイスの写真 . (b) 伝達特性 . 周辺にアルミゲートと金電極とのオーバーラップがあるため , 通常の SIJ を用いたデバイスよりはオフ電流が大きい . $\mu = 0.36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. $V_{TH} = -1.5 \text{ V}$. (c) 出力特性 .

次に擬 CMOS インバータのソース・ドレイン電極に SIJ を用いることで、駆動速度の向上を図った。しかし、図 A.13 に示したように一部の絶縁体上で断線が起きた。擬 CMOS のような多くの電極を必要とする回路に応用する場合は更なる工夫が必要と言える。

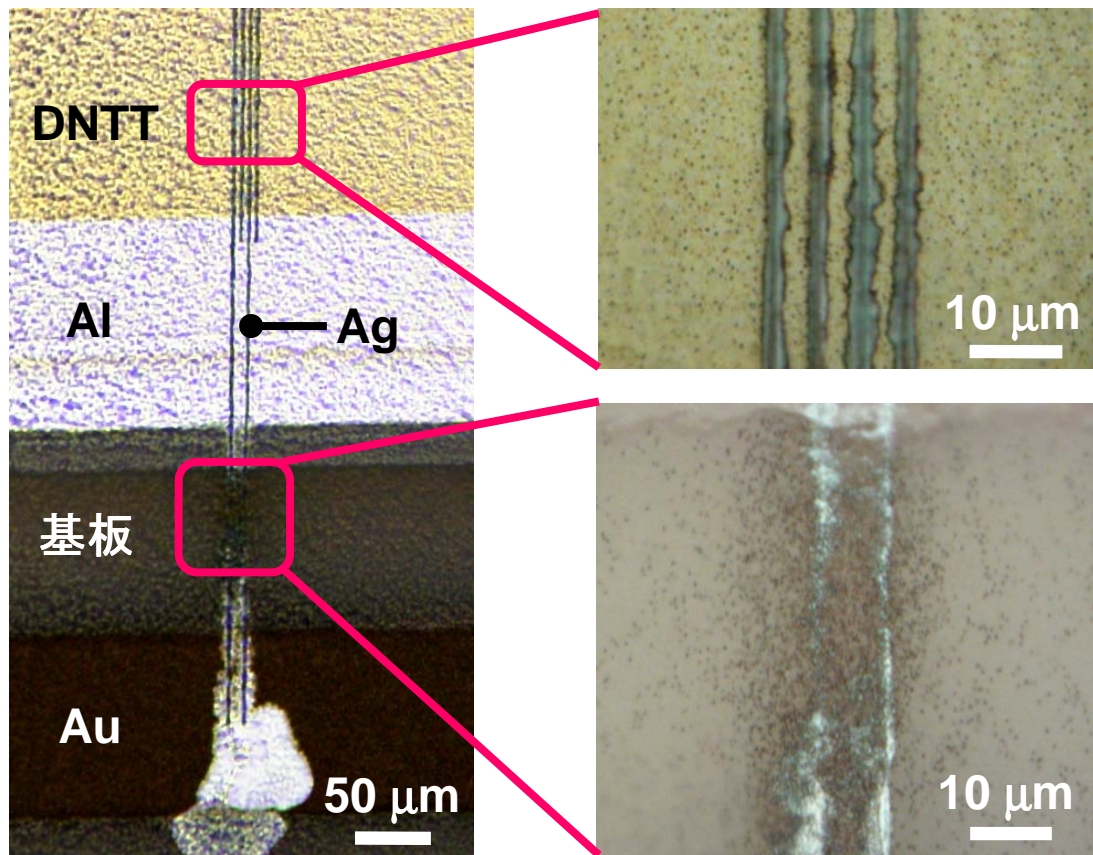


図 A.13 SIJ を用いた擬 CMOS インバータの作製。一部の絶縁体上で断線が起きている。アルミゲート上で微細電極を描き、絶縁体上で十分な液滴を突出できる工夫が必要である。

付 録 B シルクフィブロインの実験に関する補足データ

本付録ではシルクフィブロインの実験に関する補足データやプロセス最適化の結果，さらにはシルクフィブロインを基板として扱う上での細かい工夫点を掲載した．高い特性を得るための細かい技術として重要である．

B.1 プロセス最適化

本節では，プロセス最適化の結果やプロセスの工夫点に関して順に述べた．

B.1.1 PDMS 保護層

本研究ではプロセスの初めにシルクフィブロイン背面にPDMSのスピンコートを行った．これは，シルク背面からの水分の吸収や，パリレン成膜プロセスにおいてパリレンがシルク背面についてしまうことを防ぐという目的がある．スピンコートではなくPDMSシートに貼り付けるという手法もあるが，真空プロセスにおいてシルクフィブロインとPDMSシート間の気泡が膨張し，フィルムを変形させるためデバイス作製が困難であった．図 B.1 にPDMSシートに貼り付けてプロセスを進めたものとPDMSをスピンコートしてプロセスを進めたもののフィルムの歪みの違いを示した．PDMSをスピンコートしたものはフィルムが平坦であるということがわかる．

また，PDMSは2000 rpmの回転速度で成膜したが，これはPDMSが薄く均一である方がマスクアライメント等がしやすいためである．尚，図 B.2 に示したようにPDMSはデバイス作製後に簡単に剥がすことができ，PDMS剥離後，生体に貼り付ける．

B.1.2 パリレン・ポリイミド保護層

シルクフィブロイン上に成膜する層はシルクフィブロイン溶解後デバイスの最表面に露出するため，生体適合材料である必要がある．パリレンは医療器具のコーティングにも用

(a)



(b)

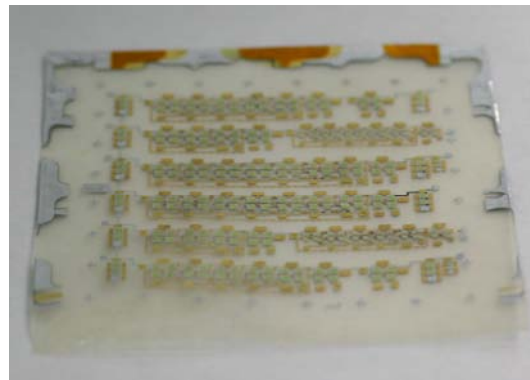


図 B.1 シルクフィブロインの歪みの違い . (a) PDMS に貼り付けてプロセスを進めたデバイス . (b) PDMS をスピコートしてプロセスを進めたデバイス . スピコートすることでフィルムの歪を抑えることができる .

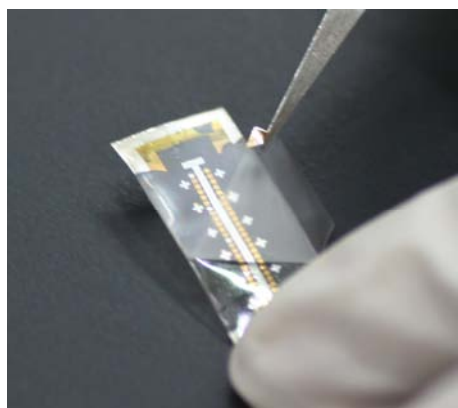


図 B.2 PDMS の剥離 .

いられるような生体適合材料であるため，本研究ではシルクフィブロイン上に最初に成膜した．パリレンはその他にもシルクフィブロイン表面からの水分の吸収を防ぎ，表面のシワの形成を防ぐという目的もある．本研究ではパリレンの膜厚を $3\ \mu\text{m}$ としたが，これは $1\ \mu\text{m}$ では表面のシワの形成を防ぎきれなかったことが理由である (図 B.3) ．

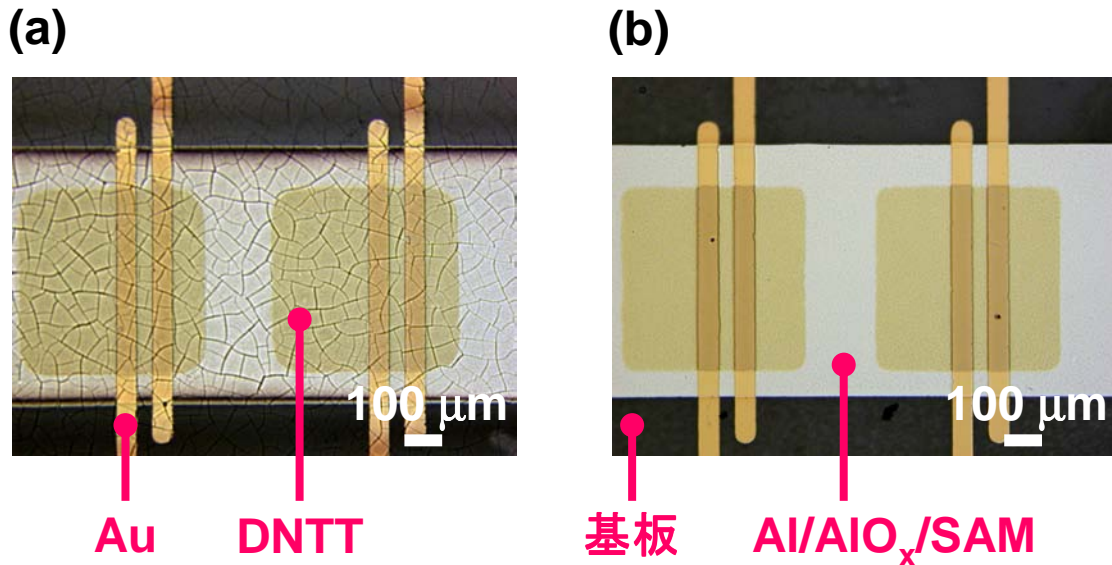


図 B.3 パリレンの膜厚の違いによるシワの形成の有無．(a) 膜厚 $1\ \mu\text{m}$ ．(b) 膜厚 $3\ \mu\text{m}$ ． $3\ \mu\text{m}$ の時，基板表面にシワが形成されない．

パリレン上に成膜したポリイミドは第 5 章の図 5.5 に示したような平滑化の効果の他に，陽極酸化によるアルミニウムの剥離を防ぐ効果がある．パリレンを再表面として陽極酸化を行うと図 B.4 に示したようなアルミニウムの剥離が起きてしまう．

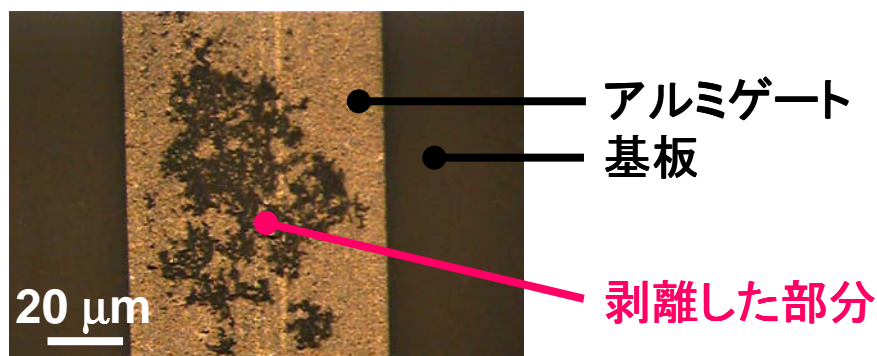


図 B.4 陽極酸化時のアルミゲートの剥離．

本研究ではポリイミドとして $180\ ^\circ\text{C}$ で完全なイミド化が起こる CT4112 を用いているが [66] ，シルクフィブロインの焼成は $150\ ^\circ\text{C}$ で行った．これは熱に弱いシルクフィブロインが

180℃ 焼成でダメージを受けると考えたためである。形状記憶フィルム基板を用いて 180℃ と 150℃ の焼成温度の違いによる特性の変化を調べたが、150℃ と 180℃ で特性の違いはあまりなかった(図 5.6)。また、ポリイミドの焼成がプロセスにおいて最も温度が高いプロセスであり、焼成時にフィルムが歪むと以降戻らないため、フィルムを平らな状態に保っておくことが極めて重要である。

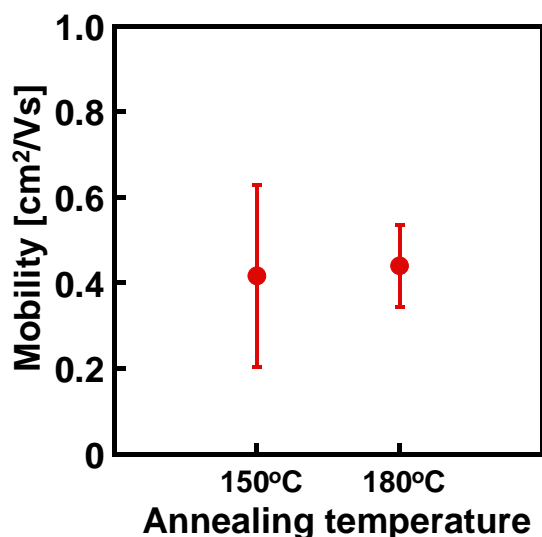
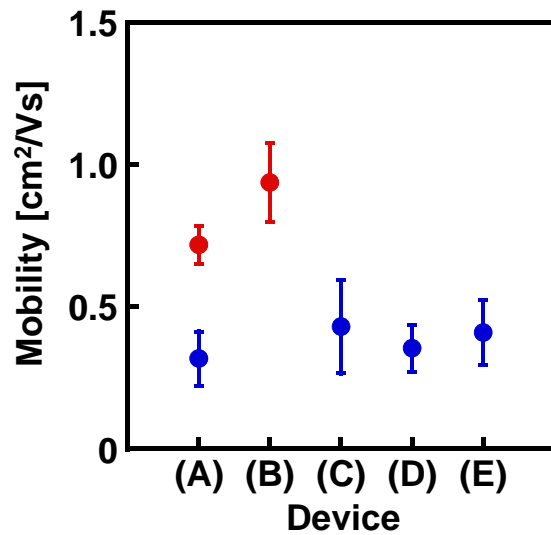


図 B.5 焼成温度の違いによる移動度の変化。移動度に大きな変化は見られなかった。

B.1.3 アッシング

シルクフィブロインの実験に関しては、形状記憶フィルムの実験で用いたようなプラズマクリーナーでなく、RIE装置を用いた。これはプラズマクリーナーは反応室内の電極が発熱し、長時間使用するとシルクにダメージを与えると考えたからである。一方で、RIE-10NR(SAMCO株式会社)は、反応室内の電極に冷却機能が備わっており、発熱によるシルクへのダメージを防ぐことができる。また、RIE-10NRはターボ分子ポンプを用いて 10^{-4} Paまで真空排気できるため、酸素プラズマの純度が高く、 10^0 Paまでの真空度であるプラズマクリーナーと比較して短い時間でのアッシング処理が可能である。本研究室では既に、200 W、30秒の辺りにRIE装置の最適条件があるという知見があったため、ここでは簡単に条件を振り、最適点を探した。図 B.6に最適化の結果を示した。(C)及び(D)はアッシング条件が強すぎるため、付録 Aで述べたようなアルミゲートと基板の界面で金電極の断線が起きた。その2つを除くと200 W、30秒の条件で移動度が高いため、その条件を最適条件として用いることにした。また、プラズマクリーナーを用いた場合と比較しても遜色ない特性が得られた。



Device	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Power (W)	200	200	200	300	300
Time (s)	15	30	60	30	300
Equipment	RIE			Cleaner	

図 B.6 アッシング条件の最適化．(A) 200 W , 15 秒．(B) 200 W , 30 秒．(C) 200 W , 60 秒．(D) 300 W , 30 秒．(E) 300 W , 5 分．ただし , (E) のみプラズマクリーナーを用いている．(C) , (D) はアルミゲートと基板の界面で金電極の断線が起きた．

B.1.4 SAMのスタンプ

本研究では浸漬ではなくスタンプ法によりSAMの成膜を行った。これは16時間という長時間の浸漬は基板にダメージを与える可能性があるということ、また、スタンプ法の方がわずかに移動度が高いということが理由である(図 B.7)。

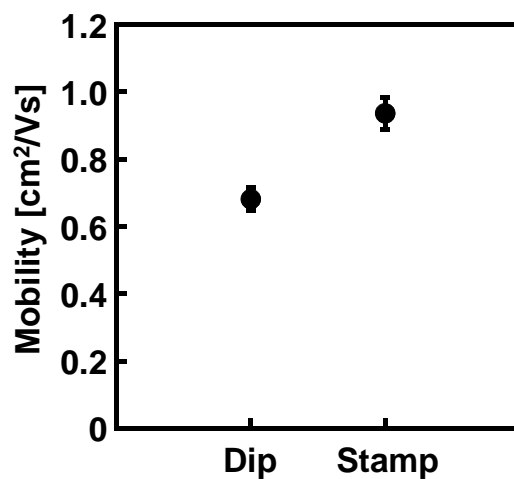


図 B.7 浸漬法とスタンプ法の移動度の比較。スタンプ法の方がわずかに移動度が高い。

本研究ではディプレッション型擬 CMOS を作製するにあたり DNTT の膜厚を増加させることにより閾値を移動させたが、フッ素置換された SAM を用いて局所的に閾値を制御することにもスタンプ法は有効である [81]。

B.2 擬 CMOS 補足データ

ここでは擬 CMOS に関する実験の補足データ，特に測定条件依存についてのデータを掲載した．

本研究ではインバータ特性の測定を， $V_{in} = 0 \sim V_{DD}$ まで 1000 分割し，1001 点の測定を行った．例えば V_{DD} が 3 V の場合，3 mV ピッチでの測定である．すなわちゲインが 500 に近い擬 CMOS インバータは，反転途中に 2，3 点のプロットしかできておらず，ゲインが低く見積もられている．そこで，インバータの反転部を細かく測定し，より正確なゲインを測定した．図 B.8 にその結果を示した．400 程度となっていたゲインが 1500 近くまで増加している．本研究では増幅回路の V_{in} を 20 mV_{pp} としたが，それを数百 μV_{pp} 程度まで小さくするとゲインは 1500 近くまで伸びる可能性があることを示唆している．

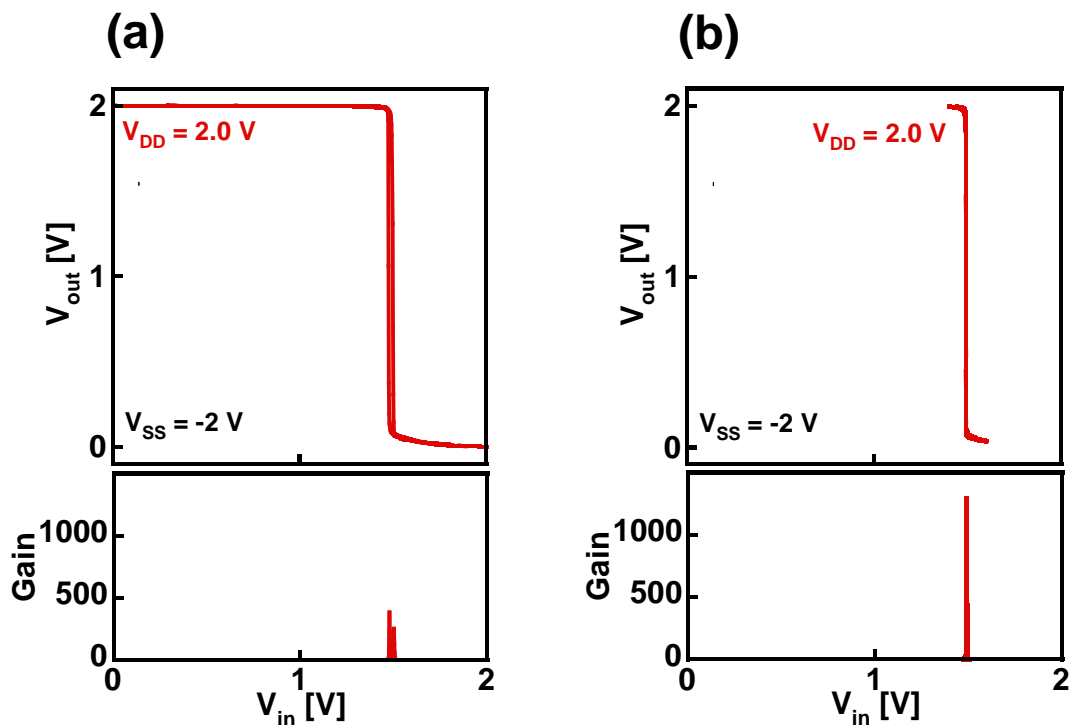


図 B.8 測定点数の違いによるゲインの変化．(a) 本編で用いた測定．(b) 10 倍詳細な測定．

また，本研究ではアンプやリングオシレータの測定を行う場合， V_{DD} に 4 V のパルスを 1 秒弱印加してから測定を行っている．このパルスには図 B.9 に示したように閾値を中央よりにシフトさせる効果があると考えられる．

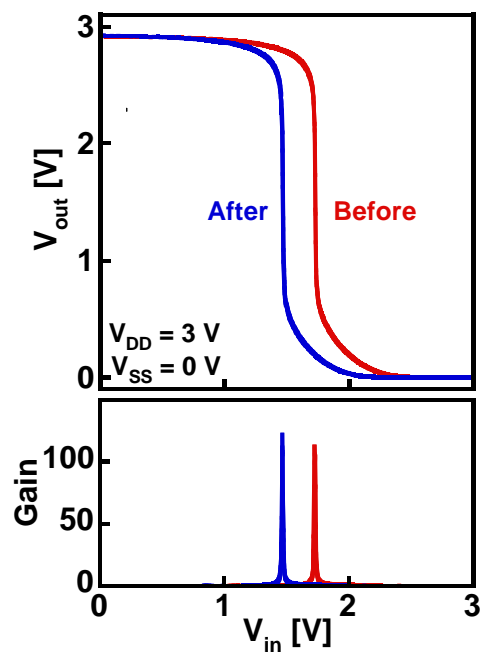


図 B.9 4 V のパルス印加による閾値のシフト . パルスの印加により閾値が中央に寄る .

付録C サブフェムトリッターインク ジェット

本研究ではサブフェムトリッターインクジェット (SIJ) の焼成プロセスの最適化や大気安定性の測定、抵抗値のモデリングを行った。その結果について述べる。

C.1 背景

C.1.1 溶液プロセス

有機トランジスタ作製に用いられる手法には蒸着プロセスや溶液プロセス（塗布プロセス）がある。蒸着プロセスには、抵抗加熱蒸着やスパッタリング、化学気相成長 (CVD) などがあり、主に真空環境下で行われる。蒸着プロセスは信頼性・再現性が高く、高特性が得られやすいという特徴があるが、真空プロセスであるため有機の長所である大面積性と生産性が損なわれてしまうという短所がある。

一方、溶液プロセスは塗布 アニールというシンプルなプロセスであるため大面積性・高生産性があり、材料効率が高いことや低温プロセスであることなどメリットが多い。電極や半導体、ゲート絶縁膜など全てのプロセスを溶液プロセスで行えることが有機の特長であるが、その中でも本研究では金属インクを用いたソース・ドレインの印刷に注目し、研究を行った。

C.1.2 印刷手法

溶液プロセスは、インクジェットなどのパターンニングできる手法と、スピンコートなどのパターンニングできない手法がある。後者はリソグラフィ等で前処理を行うことにより、所望のパターンを得ることができる。パターンサイズは前処理の精度に依存する。有機トランジスタにおいてリソグラフィ等の処理を行うことは、前述の大面積性や生産性を欠くことに繋がり、特性で劣る無機のトランジスタとの差別化が難しくなるという点で好ましくない。よって前者の印刷自体でパターンニングできるような手法が望まれる。

現在有機トランジスタの作製に用いられる印刷手法は，版を用いた転写式の凹版印刷（グラビア印刷）[86]，凸版印刷，オフセット印刷 [87, 88]，マスクを用いたスクリーン印刷 [89, 90, 91]，版やマスクを用いないインクジェット [92, 11] が主なものとして挙げられる．それぞれの手法の特徴を表 C.1 に示した．表 C.1 に示したようにそれぞれの手法にはそれぞれ長所がある．本研究で用いた手法であるインクジェットは非接触でのプロセスであるという点，版やマスクを必要としない点で魅力があるが，パターンサイズが大きいという課題がある．この課題に対しては，リソグラフィと組み合わせたり SAM 絶縁膜を用いてソース・ドレインの接触を避けるという手法がとられたが [93, 94]，プロセスの複雑化を招くため，印刷自体での微細化が望まれる．

表 C.1 印刷手法の比較．（インクジェットはピエゾ方式のものを示した）

	オフセット印刷	スクリーン印刷	インクジェット
精度	~5 μm	~30 μm	~20 μm
生産性	○	◎	○
パターンニング	版	マスク	プログラム
プロセス	接触	接触	非接触

このような課題に対するブレイクスルーとして，従来と異なり，静電引力により液滴を突出するインクジェットが注目されている [95]．本研究ではその一つであるサブフェムトリッターインクジェット (SIJ)(株式会社 SIJ テクノロジ)[96] を用いて微細化を行った．SIJ は最小 1 μm の精度のパターンを描くことができるインクジェットで，2008 年に関谷らによって世界最小のチャンネル長 1 μm の印刷電極を持つ有機トランジスタが作製された [97]．

C.1.3 SIJ の特徴

図 C.1 に本研究で用いた SIJ の写真を，図 C.2 に従来のピコリッターインクジェット (PIJ) と SIJ の突出原理のの違いを示した．従来方式の PIJ はピエゾ素子に電圧を印加し，ピエゾ素子を屈曲させることで液滴を突出するのに対して，SIJ はノズルとステージに電圧を印加し，その静電引力によりインクを突出する．ノズルとデバイスとの距離は 5 ~ 10 μm 程度であり，100 ~ 200 V，20 Hz の矩形波を印加する．ステージの描画サイズは 2.5 × 2.5 cm^2 ，用いるインクの粘性許容範囲は 0.5 ~ 10⁴ mPa·s である．

また，図 C.3 に従来の PIJ と SIJ の精細度の違いを示した．SIJ は従来の PIJ と比較して微細な，最小 1 μm のライン & スペースを描くことができ，溶液プロセスでありながら

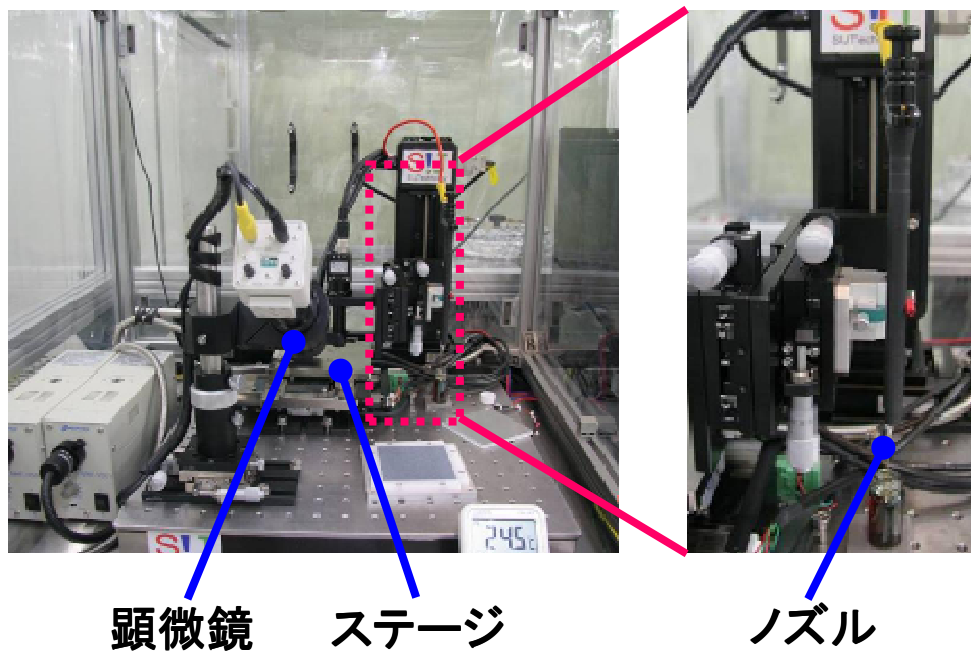


図 C.1 本研究で用いた SIJ の写真 .

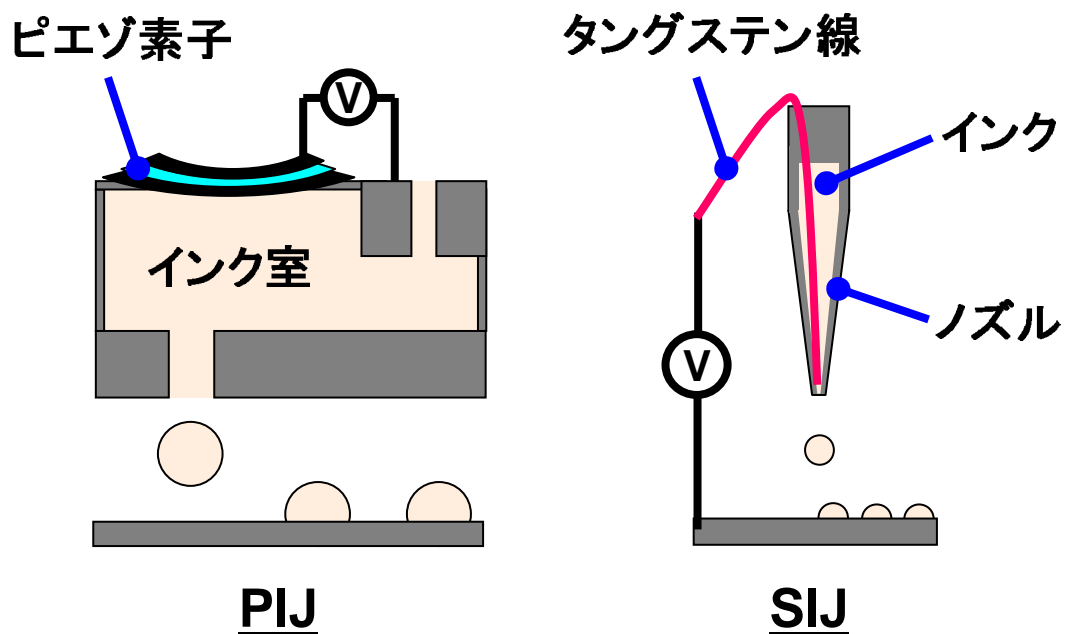


図 C.2 PIJ と SIJ の突出原理 .

微細化を実現できる。

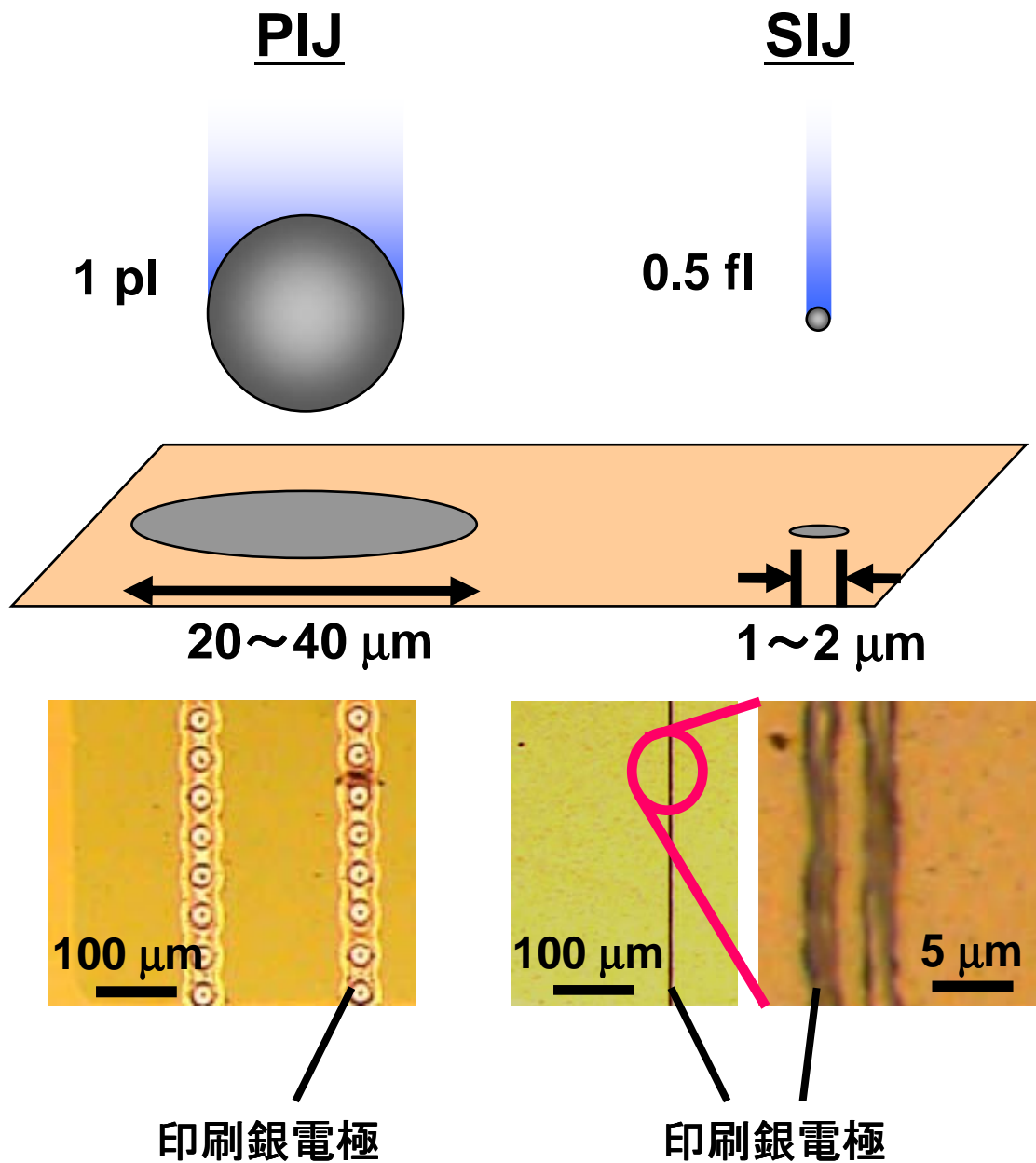


図 C.3 PIJ と SIJ の印刷精度の比較。

C.1.4 微細化のメリット

微細化のメリットは消費電力の低減や、高速動作を可能とすることである。例えばフレキシブルディスプレイへの応用を考えたとき 60 Hz 程度の速さで画面を切り替える必要があり、解像度が上がるほど、また、画面が大きくなるほど書き込むワード線を高速でスイッチ

ングする必要がある．テレビとして用いるようなものでは数十 MHz，数インチのタブレット端末用途でも MHz 程度のスイッチング速度が要求される．また，それを駆動させるドライバ回路も高速な動作が必要である．

有機トランジスタの動作速度はカットオフ周波数で表される．カットオフ周波数は「それ以上周波数を大きくすると，電流増幅率が 1 以下となる周波数」と定義され，式 C.1 で表される [98]．

$$\frac{\Delta I_{out}}{\Delta I_{in}} = \frac{g_m \Delta V_{GS}}{2\pi f C_G \Delta V_{GS}} = 1 \quad (\text{C.1})$$

ここで， I_{out} はソースから流れ出る電流， I_{in} はゲートへ流れ込む電流， g_m はトランスコンダクタンスを指す．トランスコンダクタンスとは「ゲート電圧の増加分に対するドレイン電流の増加分」であり，式 C.2 のように与えられる．

$$\begin{aligned} g_m &= \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \\ &= \frac{\partial}{\partial V_{GS}} \left(\frac{W}{2L} \mu C (V_{GS} - V_{TH})^2 \right) \\ &= \frac{W}{L} \mu C (V_{GS} - V_{TH}) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

式 C.2 を式 C.1 に代入すると，

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I_{out}}{\Delta I_{in}} &= \frac{g_m \Delta V_{GS}}{2\pi f C_G \Delta V_{GS}} \\ &= \frac{\frac{W}{L} \mu C (V_{GS} - V_{TH})}{2\pi f C W (L + 2\Delta L)} \\ &= \frac{\mu (V_{GS} - V_{TH})}{2\pi f L (L + 2\Delta L)} (= 1) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

よって

$$f_t = \frac{\mu (V_{GS} - V_{TH})}{2\pi L (L + 2\Delta L)} \quad (\text{C.4})$$

となる．ここで， ΔL は電極幅を表している．式 C.4 からわかるようにカットオフ周波数に対してチャネル長は二乗で反比例するため，微細化を行うことが高速で動作する有機トランジスタを実現する上で非常に重要であるということがわかる．

C.1.5 SIJ を用いた有機トランジスタ

本研究では SIJ を用いて以下の図 C.4 に示すような構造を有する有機トランジスタを作製し，以降の研究を行った．SIJ の研究で用いた作製プロセスは第 3 章の形状記憶フィルム

の研究で用いたプロセスと同様の部分が多い。ただし平滑化と陽極酸化は行わず，アッシングは 300 W，30 分の条件でプラズマクリーナーを用いて行った。また，SAM は耐熱性が高いという理由，また，表面張力が弱くインクを弾きにくいという理由から C14 ではなく C18 を用いた。

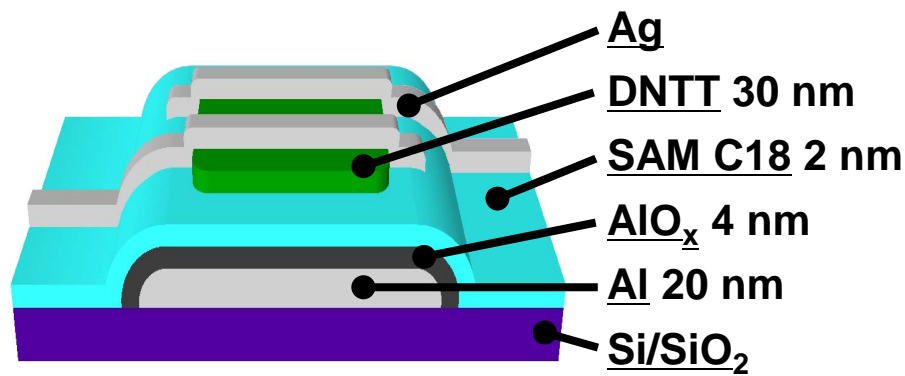


図 C.4 作製したデバイスの構造。

作製したデバイスの写真，走査型電子顕微鏡 (SEM) 像，AFM 像を図 C.5 に示した。1~2 μm 程度のライン & スペースが短絡や断線なく描けている。電極の厚みは 400 nm 程度であった。

また，図 C.6 に SIJ を用いた有機トランジスタの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示した。SIJ は突出する液滴が少なく，溶媒の大半が滴下中に揮発するため，半導体を侵食しにくい。そのためトップコンタクト構造を用いることが可能であり，低接触を抵抗できる。

最後に，図 C.7 に SIJ を用いて作製したデバイスの特性を示した。リーク電流が少なく，高トランスコンダクタンスであるという特徴があり，最大でトランスコンダクタンスは 760 $\mu\text{S}/\text{mm}$ ，式 C.1 から算出されたカットオフ周波数は 6 MHz と報告されている [42]。

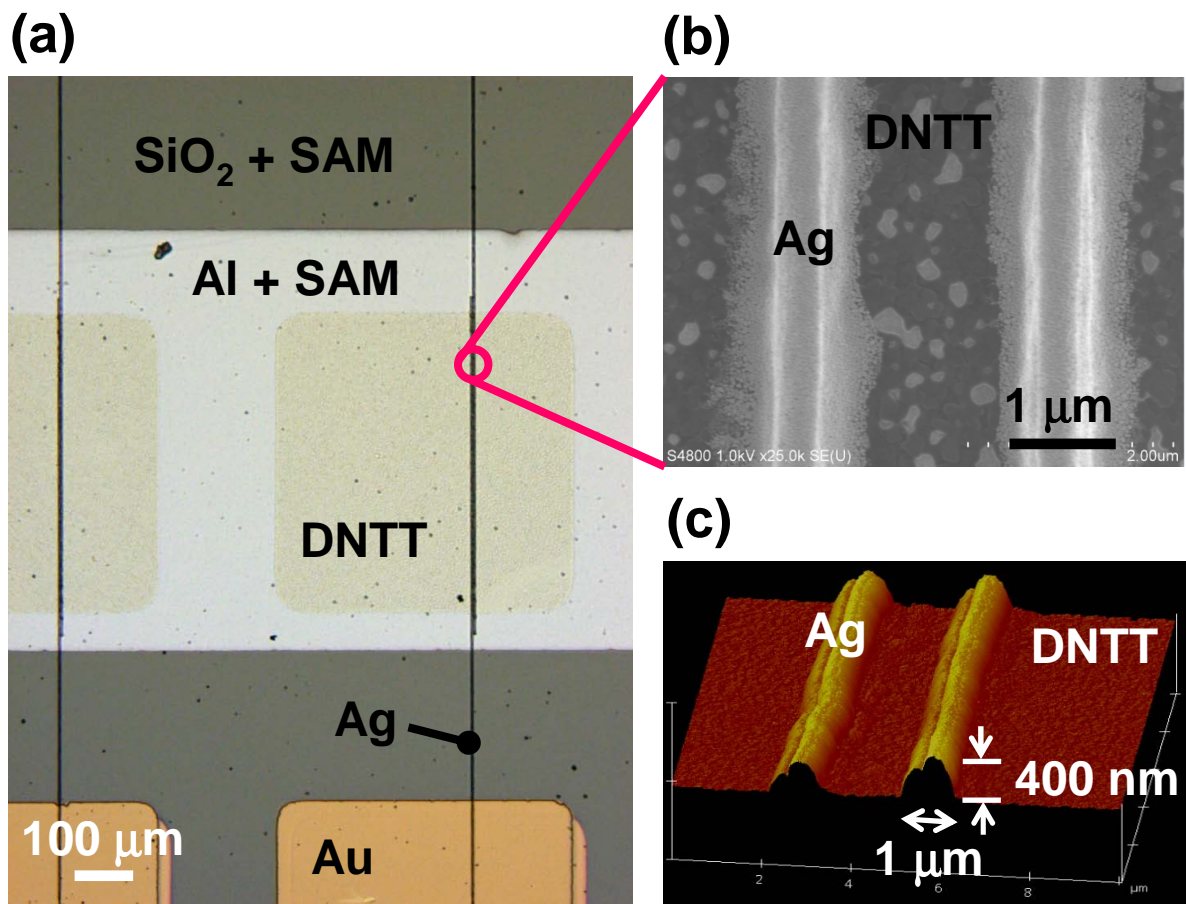


図 C.5 作製したデバイスの像。(a) 光学顕微鏡写真。(b) SEM 像。(c) AFM 像。チャンネル長・電極幅は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ，電極の厚みは 400 nm 程度であった。

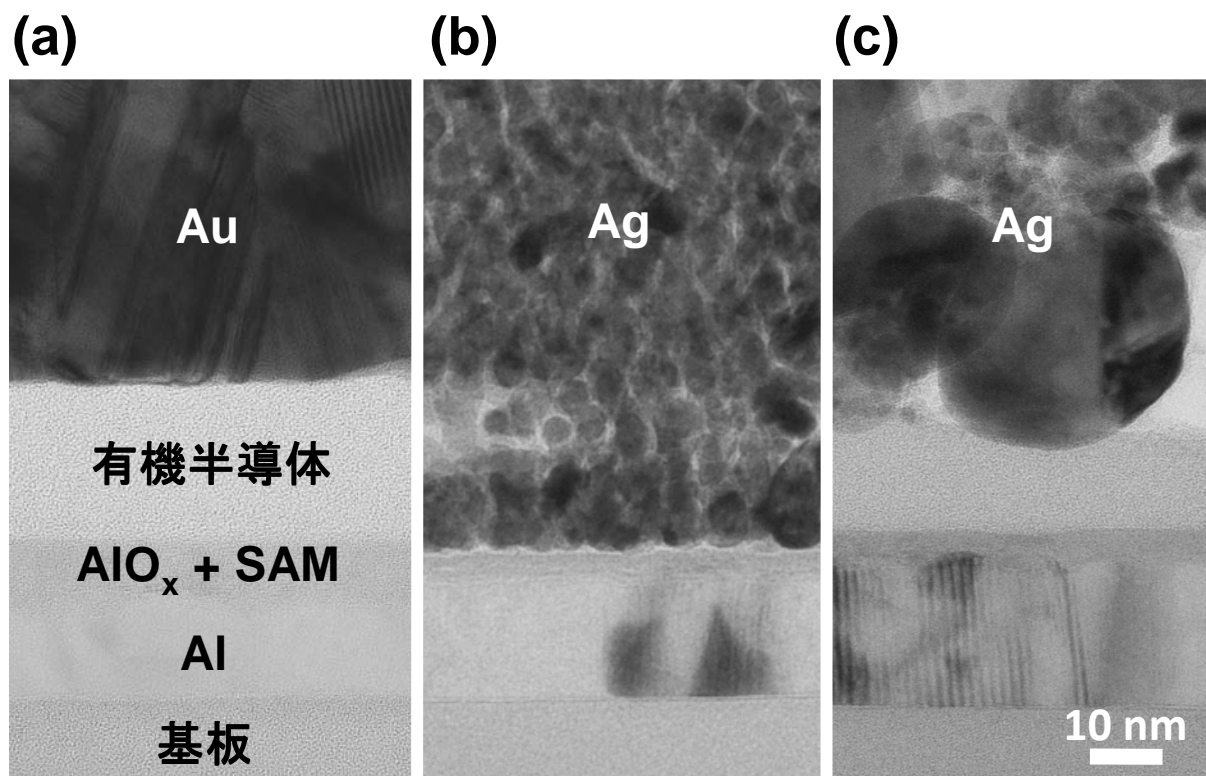


図 C.6 SIJ を用いた有機トランジスタの TEM 像 . (a) 蒸着金電極を用いたトランジスタ . (b)PIJ を用いたトランジスタ . (c)SIJ を用いたトランジスタ . SIJ を用いることで , 蒸着のように半導体を浸食することなく電極を作製することができる . 一方で PIJ は液量が大きいため半導体を侵食してしまう .

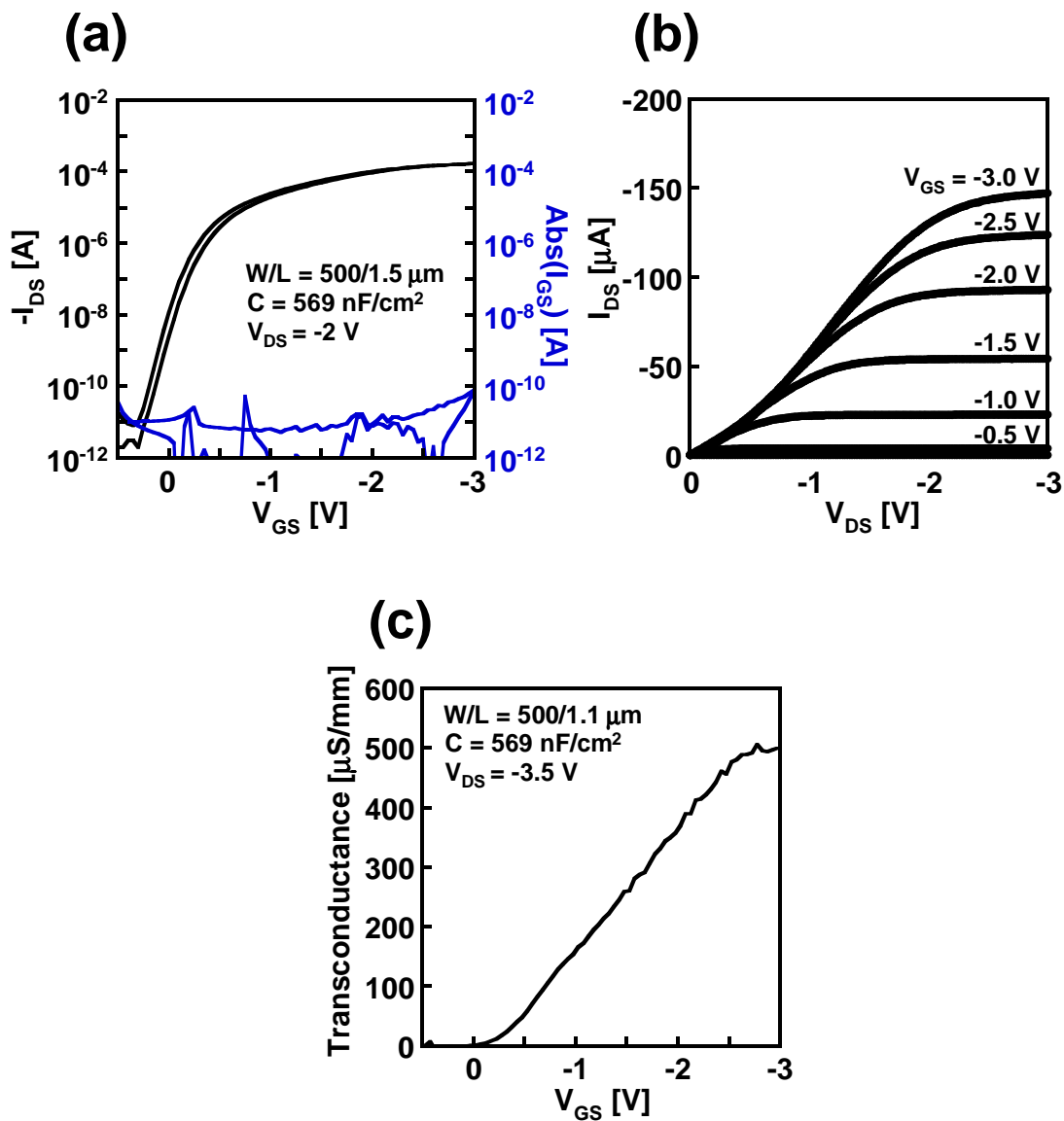


図 C.7 SIJ を用いた有機トランジスタの特性．(a) 伝達特性．リーク電流が小さく，オンオフ比が大きい．(b) 出力特性．チャンネル長が小さいため多少接触抵抗の影響が表れている．(c) トランスコンダクタンス．高いトランスコンダクタンスを実現できる．

C.2 焼成プロセス最適化

C.2.1 印刷電極の焼成

本研究では金属インクとして、銀ナノ粒子を分散剤によりテトラデカン内に分散させた NPS-J-HP(ハリマ化成株式会社)を用いた。描いた電極は焼成により 溶媒の揮発、分散剤の脱離、銀ナノ粒子の融着を促し、導電性を得ることができる。図 C.8 に焼成前と焼成後の電極の SEM 像を示した。焼成により銀ナノ粒子同士が融着していることがわかる。

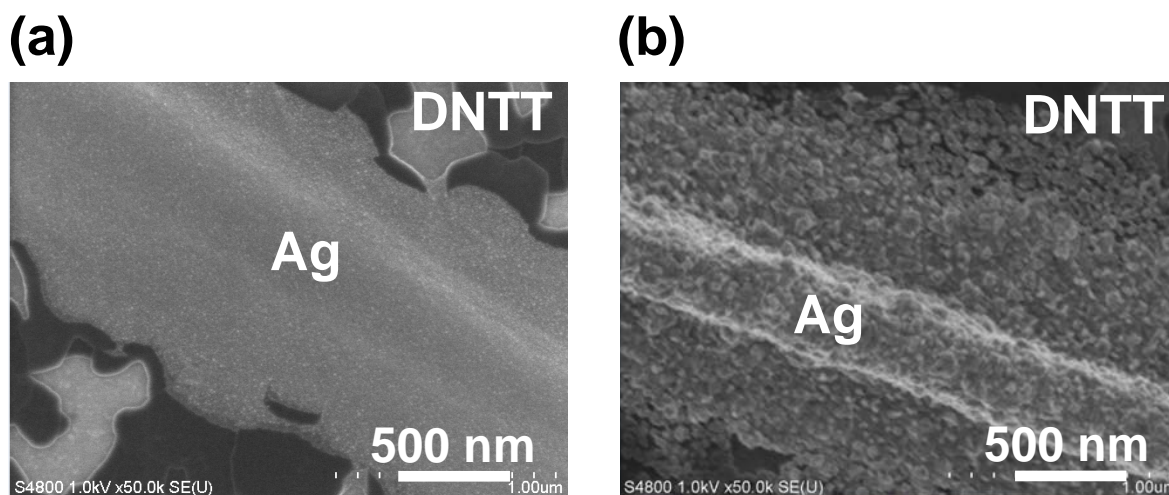


図 C.8 焼成前後の銀ナノ粒子の SEM 像。(a) 焼成前。(b) 焼成後。焼成は 90 の窒素フロー下で 5 時間行った。

焼成により電極の導電性が向上する一方で、熱や酸化により半導体がダメージを受け、移動度が低下する [61]。そこで本研究では、焼成プロセスの最適化を行った。

C.2.2 焼成条件の最適化

半導体に対するダメージを考え、90 という低い焼成温度での最適化を行った。焼成はイナートオープン(ヤマト科学)を用いて 5~10 L/min の窒素フロー下で行った。図 C.9 に焼成時間と移動度、電極の線抵抗の関係を示した。電極の抵抗値は焼成時間 3.5 時間までは下がり続けたが、そこで飽和し、以降下がらなくなった。そのため、移動度は 3.5 時間で最大となり、それ以降の焼成は半導体の劣化を招くのみとなり、移動度が低下した。このときの抵抗率は 740 nΩm と算出され、バルク銀の 15.9 nΩm と比較して 50 倍程度大きい値となった。焼成温度を上げることにより電極の抵抗率はバルク銀に近づけられる [99] が、高温焼成は半導体の著しい劣化を招くことになる [61]。

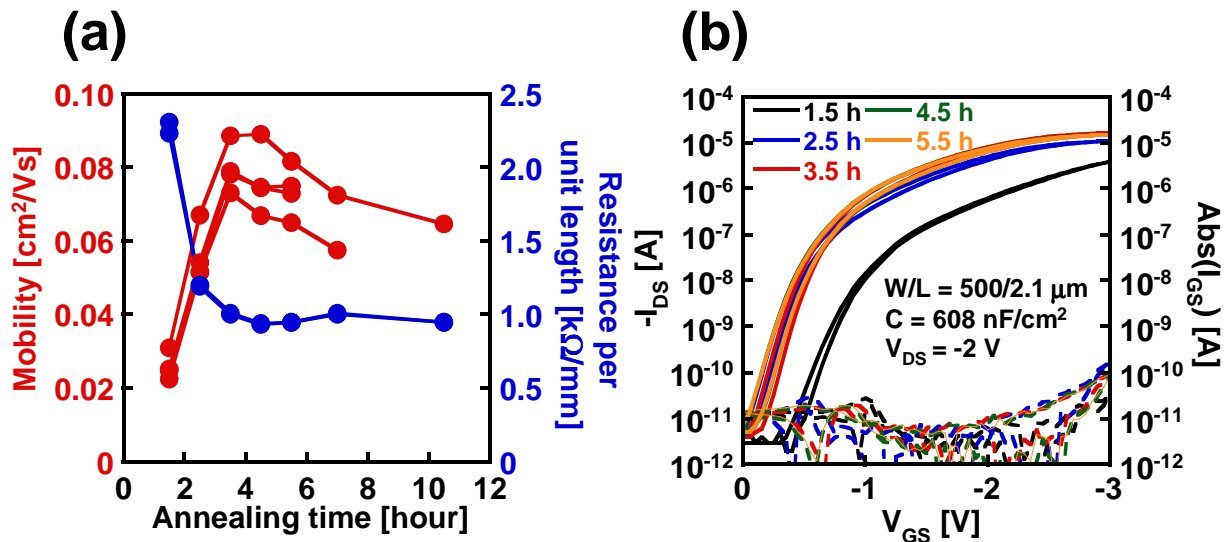


図 C.9 焼成時間の変化に対する特性の変化 (a) 焼成時間と移動度，電極の線抵抗の関係．同一のデバイスで焼成と測定を繰り返し，線で結んだ．チャンネル長は2～3.5 μm．3.5時間焼成することで電極の抵抗が落ち切り，移動度が最大となる．(b) 伝達特性．

以上の結果から，90 °C，窒素フロー下で焼成を行った場合，3.5時間の焼成が最適であることが示された．しかし，焼成の最適時間は電極の断面積に依存することが予想できる．そこで，突出する液滴の量を調整し，電極の断面積を大きくして実験を行った．図 C.10に電極のAFM像を示した．電極の太さはばらつきがあるため，断面積の値は参考程度である．

図 C.10(b)のような電極を有するトランジスタを用いて90 °C，窒素フロー下の同条件で移動度の焼成時間依存性を測定した．図 C.11に焼成時間と移動度の関係を示した．図 C.11より，太い電極でも3.5時間焼成時に移動度が高いことがわかる．

また，窒素フロー下でなく大気中でも移動度の焼成時間依存性を測定した(図 C.12)．大気中でも焼成は可能であるが，劣化が速い．

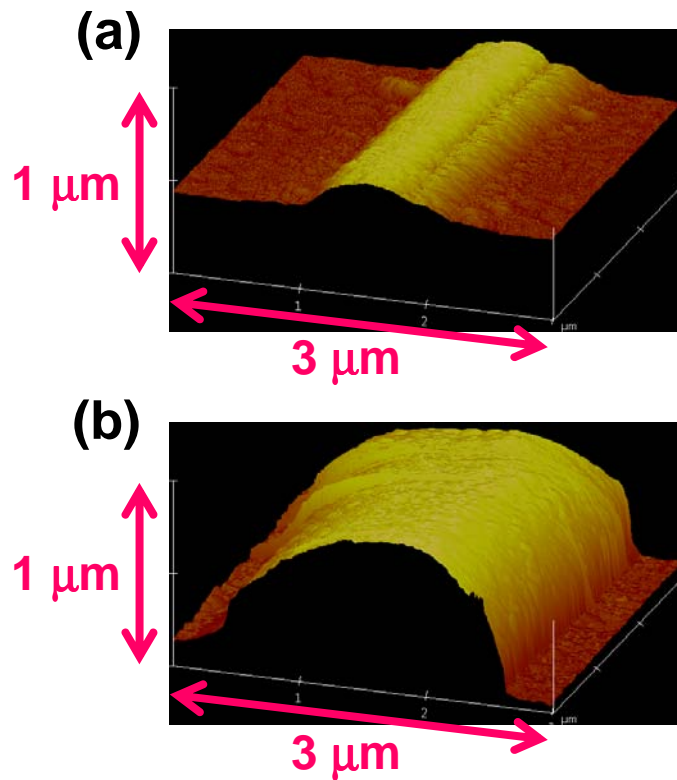


図 C.10 電極の断面積の比較 . (a) 図 C.9 に示したデバイスの電極 . 断面積: $0.35 \mu\text{m}^2$. (b) 太めに描いたデバイスの電極 . 断面積: $2.2 \mu\text{m}^2$.

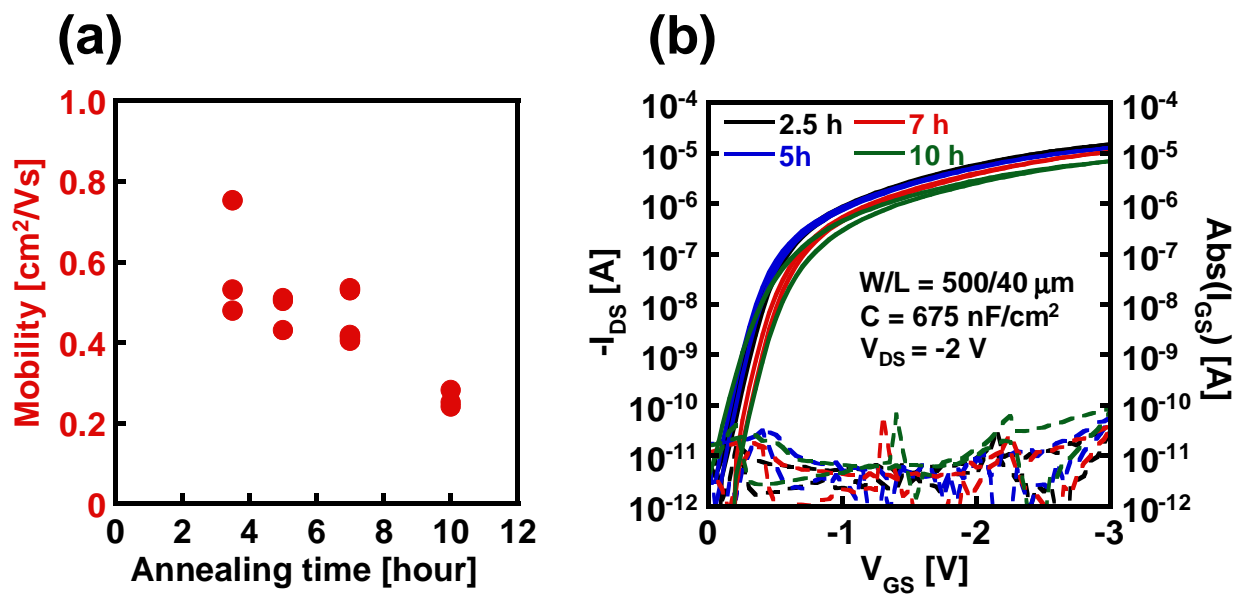


図 C.11 太めの電極を用いた場合の焼成時間の変化に対する特性の変化 (a) 焼成時間と移動度の関係 . 図 C.9 と異なり , 全てのプロットで異なるデバイスを用いている . チャンネル長は $40 \mu\text{m}$. 3.5 時間以上の焼成は , 移動度を下げる結果となる . (b) 伝達特性 .

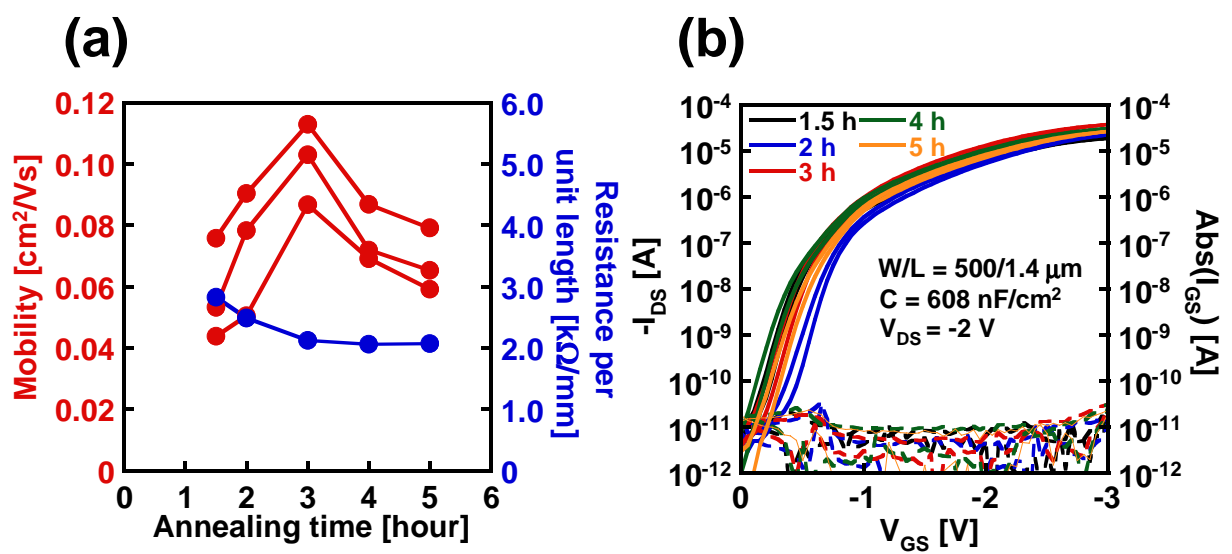


図 C.12 大気中での焼成時間の変化に対する特性の変化 (a) 焼成時間と移動度，電極の線抵抗の関係．チャンネル長は $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ．(b) 伝達特性．焼成時間は多少短くなるが，デバイスは急速に劣化する．

C.3 安定性試験

次に作製したトランジスタの安定性の試験を行った。本研究で SIJ を用いて作製したトランジスタは、印刷電極内の残留溶媒による半導体へのダメージや、銀の酸化や硫化により蒸着金電極等と比較して劣化が速いことが予想された。そこでまずは銀の酸化や硫化による影響を除くため、デバイスを窒素中に保管し、デバイスの特性の時間変化を測定した。図 C.13 にその結果を示した。移動度は3日で30%以下と著しく劣化し、最終的にトランジスタ動作しなくなった。これは電極の抵抗値の増加が原因であり、最終的には電極は電流を通さなくなった。デバイスは窒素中に保管したため、電極の抵抗値が増加した原因は銀の硫化や酸化ではなく、その他にあると考えられる。その原因ははっきりとはわかっていないが、銀のマイグレーションが候補として挙げられる。銀はマイグレーションが起きやすく断線が起きやすい金属である。しかし、保存状態では電流は流れていなく、そのような状態でマイグレーションが起きるのは疑問である。また、光学顕微鏡で電極表面を観察したが断線したような箇所は見られなかった。

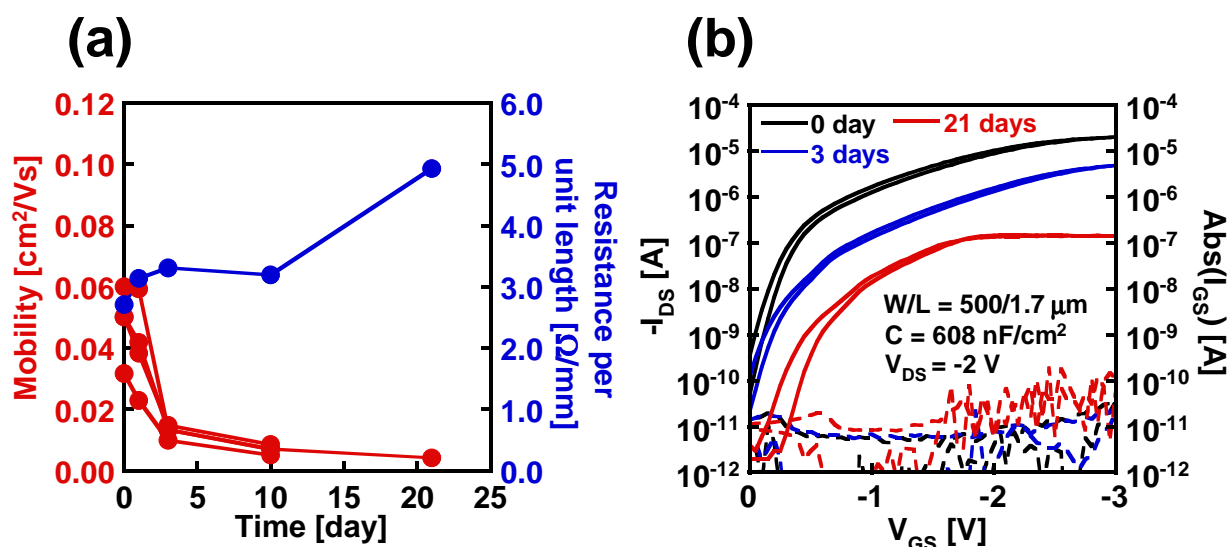


図 C.13 窒素中でのデバイスの劣化 (a) 経過した時間と移動度，電極の線抵抗の関係．チャンネル長は $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ．測定は大気中で行なった．(b) 伝達特性．電極の抵抗値の増加に伴って移動度が下がっていることがわかる．

次に、先述したような太い電極を用いても同様の実験を行った。すると、移動度の減少が緩やかであるという結果が得られた(図 C.14)。これは電極が太い分、マイグレーション等が起りにくいからであると考えられる。しかし、太い電極を描くということは短チャンネル化を難しくし、高特性が得られにくいという問題があるため、微細化を目的としたデバイスに用いることは難しい。そこで、パリレン (diX SR) による封止を行い、細い電極で

ありながら劣化を防ぐことを試みた．パリレンの厚みは $1\ \mu\text{m}$ 程度であり，大気中で保管した．大気安定性の測定結果を図 C.15 に示した．図 C.15(a) より，パリレン封止を行うことで大気安定なデバイスが得られるということがわかった．これはパリレンによる銀電極の高密度なパッキングが，銀電極の酸化や硫化，マイグレーション等での構造変化を防ぎ，銀電極の抵抗値の上昇を抑えたからだと考察している．ただし，作製した 8 つのトランジスタのうち 1 つだけ，電極の抵抗値の増加により劣化してしまうものがあり，今回のパリレン封止が完璧ではないということも示された．また，デバイスの移動度は下がらないどころか徐々に増加しているということがわかる．これは図 C.15(c) から接触抵抗の減少がその理由であると考えられ，100 日経つころには作製後の半分以下まで接触抵抗が下がっている．一方でチャンネル抵抗は徐々に大きくなっているが，チャンネル抵抗の値は接触抵抗に対して小さく，チャンネル抵抗が全体の抵抗の中で支配的であることから接触抵抗の減少に伴って移動度が向上したと考えられる．尚，接触抵抗は出力特性の $V_{GS} = -3\ \text{V}$ ， $V_{DS} = -0.02 \sim -0.22\ \text{V}$ の領域で抵抗値を算出し，横軸にチャンネル長，縦軸に抵抗値でプロットしたグラフの回帰直線を描くことでその値を求めた．そのため，接触抵抗は電極自体の抵抗を含む値となっている（接触抵抗に比べ電極自体の抵抗は 10 分の 1 以下であるため，その影響は少ない）．図 C.16 にその出力特性と抵抗値のプロットの例を示した．徐々に接触抵抗が減少し，チャンネル抵抗が上昇していることがわかる．

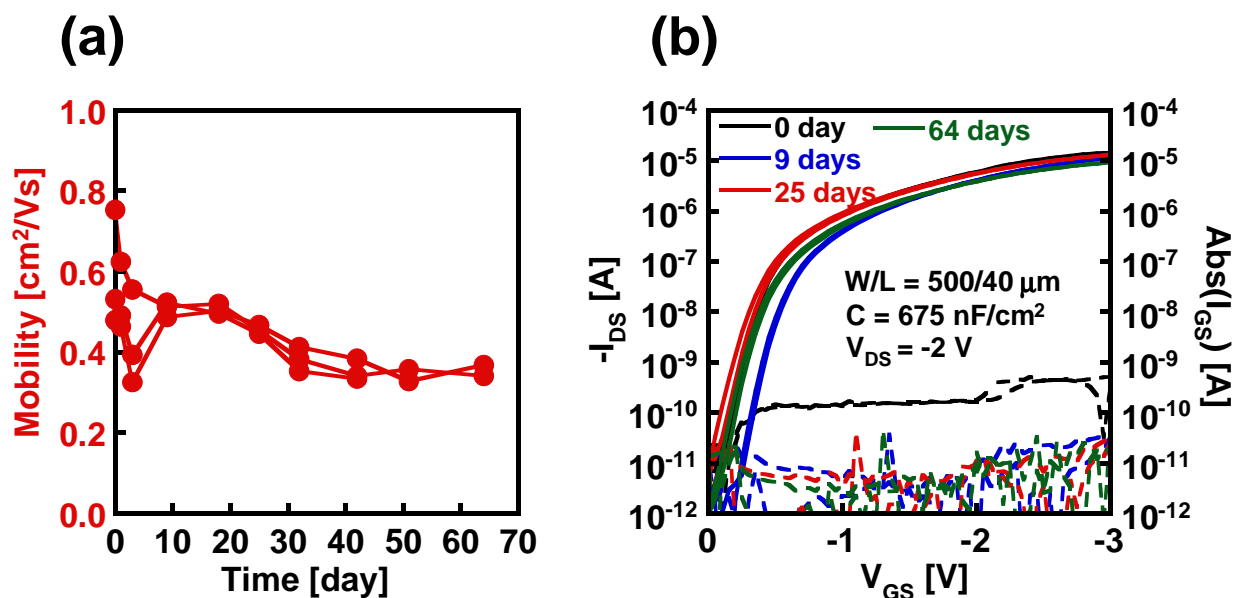


図 C.14 太めの電極を用いた場合の窒素中でのデバイスの劣化 (a) 経過した時間と移動度の関係．チャンネル長は $40\ \mu\text{m}$ ．測定は大気中で行なった．(b) 伝達特性．特性の劣化は電極が細い場合と比べて緩やかである．

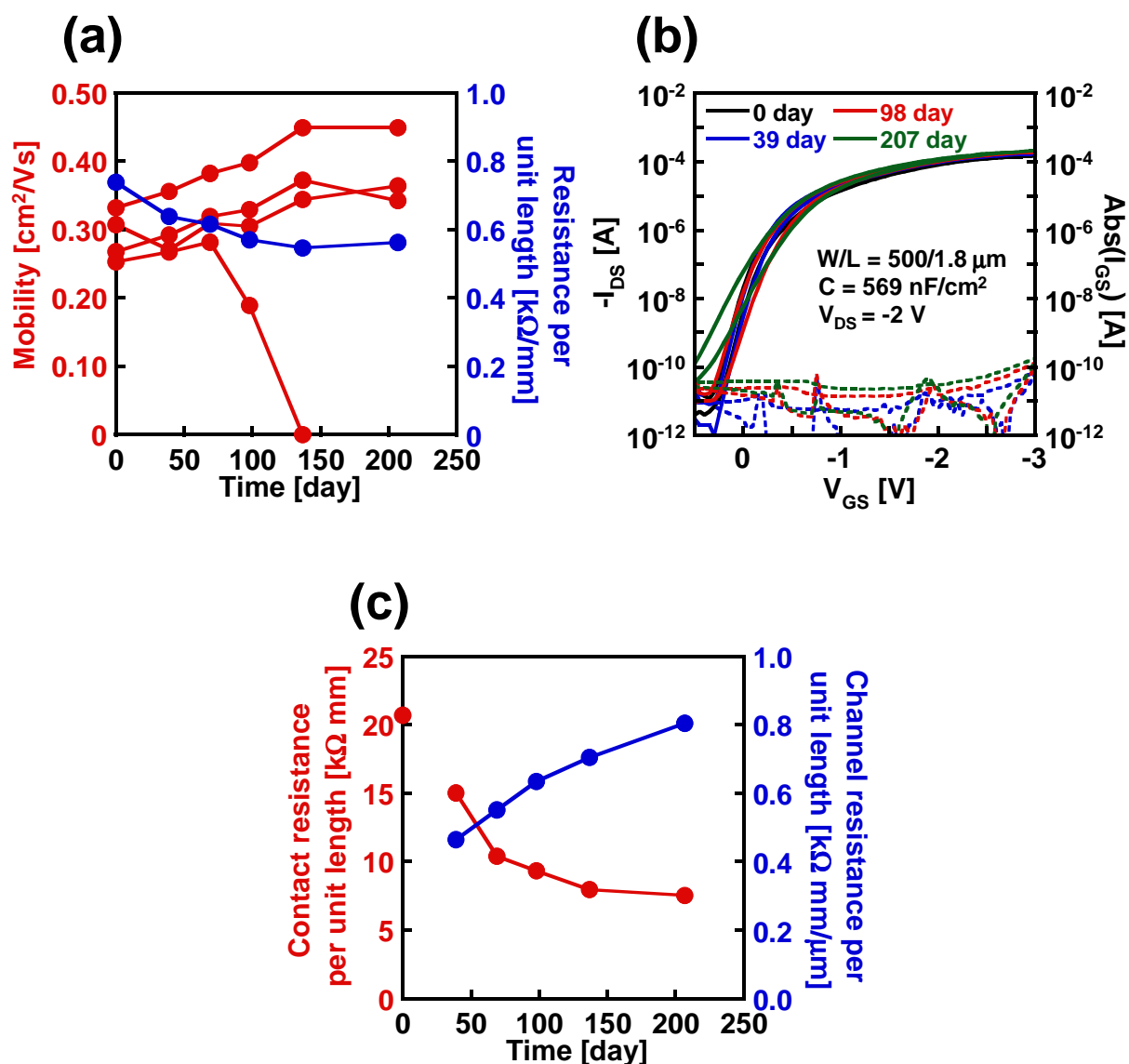


図 C.15 パリレン封止を行ったデバイスの大気安定性 (a) 経過した時間と移動度，電極の線抵抗の関係．チャンネル長は $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ．(b) 伝達特性．(c) 経過した時間と接触抵抗・チャンネル抵抗の関係．接触抵抗は0日のプロットのみ算出方法が他と異なる．チャンネル抵抗はチャンネル長 $1 \mu\text{m}$ で規格化している．接触抵抗が徐々に低下し，それに伴って移動度が向上しているのがわかる．

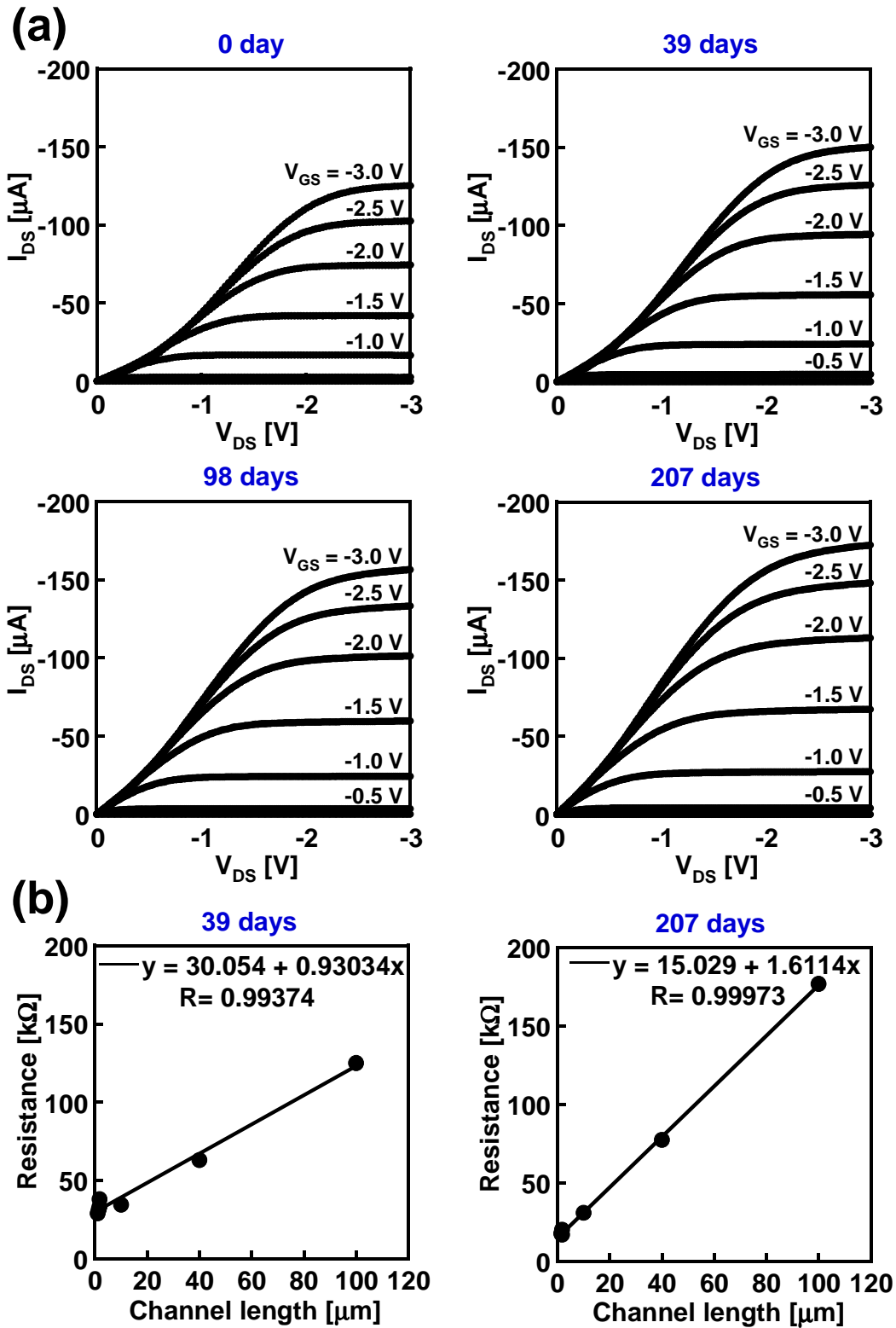
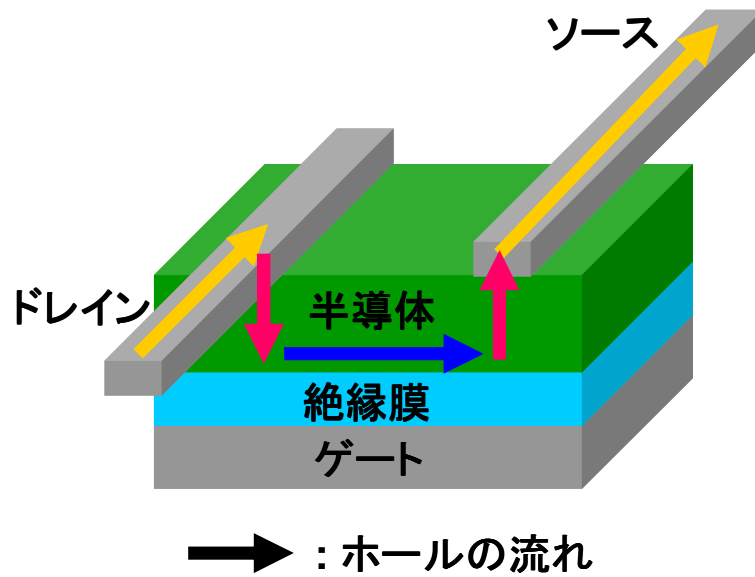


図 C.16 接触抵抗算出のデータ (a) 出力特性 . 図 C.15(b) のトランジスタを用いている . (b) チャンネル長と抵抗値の関係 .

C.4 抵抗値のモデリング

これらの結果を用いて、SIJ を用いたチャネル長 $1 \mu\text{m}$ のトランジスタの抵抗値のモデリングを行った。尚、それぞれの抵抗値は図 C.17 の作製後 39 日のデバイスの値を用いた。図 C.17 より接触抵抗の影響が非常に大きく、支配的となっていることがわかる。しかし、接触抵抗の値は駆動電圧によって変わるため、実際の飽和領域での動作時には図 C.17 の値より小さくなるということが予想される。また、チャネル抵抗と比較して電極自体の抵抗も大きく、仮に接触抵抗を下げることもできたとしても、微細化には電極自体の抵抗の改善が必要になってくるということもこの結果の示すところである。



全体の抵抗 = $\xrightarrow{\text{yellow}} + \xrightarrow{\text{red}} + \xrightarrow{\text{blue}}$
 = 電極の抵抗 + 接触抵抗 + チャンネル抵抗

シンプル型トランジスタ(チャンネル長 $1\ \mu\text{m}$)の場合
 = $0.83\ \text{k}\Omega + 29\ \text{k}\Omega + 1.6\ \text{k}\Omega$

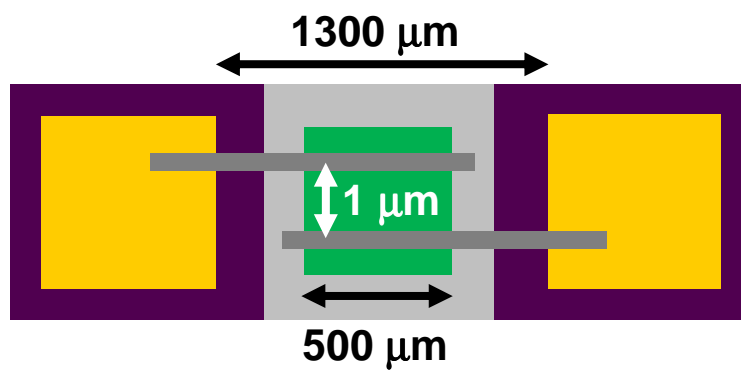


図 C.17 SIJ を用いたトランジスタの抵抗値のモデリング. 図 C.5(a) に示したシンプル型トランジスタでモデリングを行った. 接触抵抗が支配的であるということがわかる.

C.5 まとめ

SIJ は、印刷でありながら微細化が可能であり、有機トランジスタの高速化、低消費電力化、低コスト化を同時に実現できる技術である。本章では SIJ を用いて作製した有機トランジスタの焼成プロセス最適化と安定性試験について述べた。その結果を以下にまとめた。

焼成プロセス最適化

- 90 °C、窒素フロー下の焼成では 3.5 時間が最適であった。
- 断面積が約 6 倍大きい電極を用いた場合でも、3.5 時間で焼成は完了した。
- 大気中での焼成は 3 時間で完了したが、急速な移動度の低下を招いた。

安定性試験

- 封止がない場合、窒素環境下で移動度が 3 日で 30 % 以下になった。これは電極の抵抗値の増加が原因であった。
- 断面積が約 6 倍大きい電極を用いた場合、移動度の低下が緩やかになり、60 日経っても移動度は 50 % 以上を保った。
- パリレンを用いて封止を行うと、200 日以上大気安定であった。更に接触抵抗が徐々に減少する効果により、移動度は 20 % 以上増加した。

抵抗値のモデリング

- チャネル長 $1 \mu\text{m}$ のトランジスタでは接触抵抗が支配的であり、更にチャネル抵抗に比べ電極の抵抗値も無視できない大きさであった。

実績リスト

投稿論文 (主著以外)

1. Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Yu Kato, Kazunori Kuribara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda and Takao Someya, "Low-voltage organic transistor with subfemtoliter inkjet source?drain contacts", *MRS Communications*, **1**, 3-6, (2011)

国際学会 (主著)

1. (Oral) Yu Kato, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara and Takao Someya, "3V-Operation Organic Transistors on Shape-Memory Film with Polyimide Planarization Layer", 2011 International conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2011), Nagoya, B-8-6, September 2011

国内学会 (主著)

1. (口頭発表) 加藤 裕, 横田 知之, 関谷 毅, 栗原 一徳, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 山本 達也, 瀧宮 和男, 池田 征明, 桑原 博一, 染谷 隆夫, "サブフェムトリッターインクジェットを用いた有機トランジスタの電極焼成プロセス" 2011 年春季第 58 回応用物理関係連合講演会, 神奈川工科大学, , 26p-BU-12, 2011 年 3 月
2. (ポスター発表) 加藤 裕, 関谷 毅, 横田 知之, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 山本 達也, 瀧宮 和男, 池田 征明, 桑原 博一, 染谷 隆夫, "形状記憶フィルム基板上への 3V 駆動有機トランジスタの作製と回路応用", 2011 年秋季第 72 回応用物理学学術講演会, 山形大学, 31a-R-9, 2011 年 8 月
3. (口頭発表) 加藤 裕, 関谷 毅, 横田 知之, 栗原 一徳, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 山本 達也, 瀧宮 和男, 池田 征明, 桑原 博一, 染谷隆夫, "平滑化による形状記憶フィル

ム上への低電圧駆動有機トランジスタの作製”, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 (OME), 機械振興会館, 5, 2011 年 12 月

4. (口頭発表) 加藤 裕, 横田 知之, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 瀧宮 和男, 関谷 毅, 染谷 隆夫, ”シルクフィブロイン上への有機トランジスタの作製と集積回路応用”, 2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 (発表予定)

国内学会 (主著以外)

1. (口頭発表) 横田 知之, 野口 儀晃, 加藤 裕, 関谷 毅, 福田 憲二郎, 中川 隆, 栗原 一徳, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 山本 達也, 瀧宮 和男, 池田 征明, 桑原 博一, 染谷 隆夫, ”サブフェムトインクジェットを用いた低電圧駆動有機トランジスタと集積回路の作製” 2011 年春季第 58 回応用物理関係連合講演会, 神奈川工科大学, , 25a-BU-19, 2011 年 3 月
2. (口頭発表) 横田 知之, 加藤 裕, 栗原 一徳, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, 山本 達也, 瀧宮 和男, 池田 征明, 桑原 博一, 関谷 毅, 染谷 隆夫, ”サブフェムトリッターインクジェット装置を用いた微細電極の特性評価と低電圧駆動回路応用”, 2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 (発表予定)

参考文献

- [1] Ebisawa, F., Kurokawa, T., Nara, S., *Journal of Applied Physics*, **54**, 3255 (1983)
- [2] Kazuhiro Kudo, Masakazu Yamashina and Toyosaka Moriizumi, *Japanese Journal of Applied Physics*, **23**, 130 (1984)
- [3] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa, *Applied Physics Letters*, **90**, 102120 (2007)
- [4] O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. vanWees, T. T. M. Palstra, *Advanced Materials*, **19**, 668 (2007)
- [5] Tommie Wilson Kelley, Larry D. Boardman, Timothy D. Dunbar, Dawn V. Muyres, Mark J. Pellerite and Terry P. Smith, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 5877 (2003)
- [6] ソニー (株) ウェブサイト
http://www.sony.co.jp/SonyInfo/technology/technology/theme/organictransistor_01.html
- [7] Vivek Subramanian, Jean M. J. Frechet, Paul C. Chang, Daniel C. Huang, Josephine B. Lee, Steven E. Molesa, Manda R. Murphy, David R. Redinger and Steven K. Volkman, *Proceedings of the IEEE*, **93**, 1330 (2005)
- [8] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger and Z. Bao, *Applied Physics Letters*, **78**, 2229 (2001)
- [9] Takao Someya, Tsuyoshi Sekitani, Shingo Iba, Yusaku Kato, Hiroshi Kawaguchi, and Takayasu Sakurai, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **9**, 9966 (2004)
- [10] Takao Someya, Yusaku Kato, Tsuyoshi Sekitani, Shingo Iba, Yoshiaki Noguchi, Yousuke Murase, Hiroshi Kawaguchi and Takayasu Sakurai, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**, 12321 (2005)

- [11] Yoshiaki Noguchi, Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, **89**, 253507 (2006)
- [12] Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Siegfried Bauer, Ken Takeuchi, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya *Science*, **326**, 1516 (2009)
- [13] Yusaku Kato, Tsuyoshi Sekitani, Yoshiaki Noguchi, Tomoyuki Yokota, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai and Takao Someya, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **57**, 995 (2010)
- [14] Takao Someya, Yusaku Kato, Shingo Iba, Yoshiaki Noguchi, Tsuyoshi Sekitani, Hiroshi Kawaguchi and Takayasu Sakurai, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **52**, 2502 (2005)
- [15] Tsuyoshi Sekitani, Hiroyoshi Nakajima, Hiroki Maeda, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Kenji Hata and Takao Someya, *Nature Materials*, **8**, 494 (2009)
- [16] Yusaku Kato, Tsuyoshi Sekitani, Makoto Takamiya, Masao Doi, Kinji Asaka, Takayasu Sakurai and Takao Someya, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **54**, 202 (2007)
- [17] Kenjiro Fukuda, Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Kazunori Kuribara, Tomoyuki Yokota, Takushi Sugino, Kinji Asaka, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya, *Advanced Functional Materials*, **21**, 4019 (2011)
- [18] Tsuyoshi Sekitani, Makoto Takamiya, Yoshiaki Noguchi, Shintaro Nakano, Yusaku Kato, Takayasu Sakurai and Takao Someya, *Nature Materials*, **6**, 413 (2007)
- [19] Tsuyoshi Sekitani, Koichiro Zaito, Yoshiaki Noguchi, Kiyoshiro Ishibe, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai and Takao Someya, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **56**, 1027 (2009)
- [20] Neil Savage, *Nature*, **479**, 557 (2011)
- [21] Iwao Yagi, Nobukazu Hirai, Yoshihiro Miyamoto, Makoto Noda, Ayaka Imaoka, Nobuhide Yoneya, Kazumasa Nomoto, Jiro Kasahara, Akira Yumoto and Tetsuo Urabe, *Journal of the Society for Information Display*, **16**, 15 (2008)

- [22] John A. Rogers, Zhenan Bao, Kirk Baldwin, Ananth Dodabalapur, Brian Crone, V. R. Raju, Valerie Kuck, Howard Katz, Karl Amundson, Jay Ewing and Paul Drzaic, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **98**, 4835 (2001)
- [23] Sang-Il Park, Yujie Xiong, Rak-Hwan Kim, Paulius Elvikis, Matthew Meitl, Dae-Hyeong Kim, Jian Wu, Jongseung Yoon, Chang-Jae Yu, Zhuangjian Liu, Yonggang Huang, Keh-chih Hwang, Placid Ferreira, Xiuling Li, Kent Choquette and John A. Rogers, *Science*, **325**, 977 (2009)
- [24] Giulia Lanzara, Nathan Salowitz, Zhiqiang Guo and Fu-Kuo Chang, *Advanced Materials*, **22**, 4643 (2010)
- [25] KYanbo Jin, Zhenlin Rang, Marshall I. Nathan and P. Paul Ruden, *Nature*, **454**, 748 (2008)
- [26] Darren J. Lipomi, Benjamin C.-K. Tee, Michael Vosgueritchian and Zhenan Bao, *Advanced Materials*, **23**, 1771 (2011)
- [27] Dae-Hyeong Kim, Zhuangjian Liu, Yun-Soung Kim, Jian Wu, Jizhou Song, Hoon-Sik Kim, Yonggang Huang, Keh-chih Hwang, Yongwei Zhang and John A. Rogers, *Small*, **5**, 2841 (2009)
- [28] Dae-Hyeong Kim, Jizhou Song, Won Mook Choi, Hoon-Sik Kim, Rak-Hwan Kim, Zhuangjian Liu, Yonggang Y. Huang, Keh-Chih Hwang, Yong-wei Zhangd, and John A. Rogers, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 18675 (2008)
- [29] Dae-Hyeong Kim, Yun-Soung Kim, Jian Wu, Zhuangjian Liu, Jizhou Song, Hoon-Sik Kim, Yonggang Y. Huang, Keh-Chih Hwang and John A. Rogers, *Advanced Materials*, **21**, 3703 (2009)
- [30] Dae-Hyeong Kim, Jong-Hyun Ahn, Won Mook Choi, Hoon-Sik Kim, Tae-Ho Kim, Jizhou Song, Yonggang Y. Huang, Zhuangjian Liu, Chun Lu and John A. Rogers, *Science*, **320**, 507 (2008)
- [31] Jonathan Viventi, Dae-Hyeong Kim, Joshua D. Moss, Yun-Soung Kim, Justin A. Blanco, Nicholas Annetta, Andrew Hicks, Jianliang Xiao, Younggang Huang, David J. Callans, John A. Rogers and Brian Litt, *Science Translational Medicine*, **24**, 1 (2010)

- [32] Jonathan Viventi, Dae-Hyeong Kim, Leif Vigeland, Eric S Frechette, Justin A Blanco, Yun-Soung Kim, Andrew E Avrin, Vineet R Tiruvadi, Suk-Won Hwang, Ann C Vanleer, Drausin F Wulsin, Kathryn Davis, Casey E Gelber, Larry Palmer, Jan Van der Spiegel, Jian Wu, Jianliang Xiao, Yonggang Huang, Diego Contreras, John A Rogers and Brian Litt, *Nature Neuroscience*, **14**, 1599 (2011)
- [33] Dae-Hyeong Kim, Jonathan Viventi, Jason J. Amsden, Jianliang Xiao, Leif Vigeland, Yun-Soung Kim, Justin A. Blanco, Bruce Panilaitis, Eric S. Frechette, Diego Contreras, David L. Kaplan, Fiorenzo G. Omenetto, Yonggang Huang, Keh-Chih Hwang, Mitchell R. Zakin, Brian Litt and John A. Rogers, *Nature Materials*, **9**, 511 (2010)
- [34] Hadayat Ullah Khan, Mark E. Roberts, Wolfgang Knoll and Zhenan Bao, *Chemistry of Materials*, **23**, 1946 (2011)
- [35] Rak-Hwan Kim, Dae-Hyeong Kim, Jianliang Xiao, Bong Hoon Kim, Sang-Il Park, Bruce Panilaitis, Roozbeh Ghaffari, Jimin Yao, Ming Li, Zhuangjian Liu, Viktor Mal-yarchuk, Dae Gon Kim, An-Phong Le, Ralph G. Nuzzo, David L. Kaplan, Fiorenzo G. Omenetto, Yonggang Huang, Zhan Kang and John A. Rogers, *Nature Materials*, **9**, 929 (2010)
- [36] Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk and Takao Someya, *Nature Materials*, **9**, 1015 (2010)
- [37] Lin Han, Katherine Song, Prashant Mandlik and Sigurd Wagner, *Applied Physics Letters*, **96**, 042111 (2010)
- [38] Taimei Kodaira, Saichi Hirabayashi, Yuko Komatsu, Mitsutoshi Miyasaka, Hideyuki Kawai and Satoshi Nebashi, *Journal of the Society for Information Display*, **16**, 107 (2008)
- [39] Jin-Seong Park, Tae-Woong Kim, Denis Stryakhilev, Jae-Sup Lee, Sung-Guk An, Yong-Shin Pyo, Dong-Bum Lee, Yeon Gon Mo, Dong-Un Jin and Ho Kyoong Chung *Applied Physics Letters*, **95**, 013503 (2009)
- [40] Frederik Ante, Daniel Kalblein, Ute Zschieschang, Tobias W. Canzler, Ansgar Werner, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya and Hagen Klauk, *Small*, **7**, 1186 (2011)

- [41] Frederik Ante, Daniel Kalblein, Tarek Zaki, Ute Zschieschang, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Joachim N. Burghartz, Klaus Kern and Hagen Klauk, *Small*, **8**, 73 (2012)
- [42] Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Yu Kato, Kazunori Kuribara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda and Takao Someya, *MRS Communications*, **1**, 3 (2011)
- [43] Xuliang Han, Daniel C. Janzen, Jarrod Vaillancourt and Xuejun Lu, *Nanotechnology Materials and Devices Conference*, 296 (2006)
- [44] Taishi Takenobua and Tetsuo Takahashi, *Applied Physics Letters*, **88**, 033511 (2006)
- [45] E. Menard, R. G. Nuzzo and J. A. Rogers, *Applied Physics Letters*, **86**, 093507 (2005)
- [46] Lei Sun, Guoxuan Qin, Jung-Hun Seo, George K. Celler, Weidong Zhou and Zhenqiang Ma, *Small*, **6**, 2553 (2010)
- [47] Florian Eder, Hagen Klauk, Marcus Halik, Ute Zschieschang, Gunter Schmid, *Applied Physics Letters*, **84**, 2673 (2004)
- [48] Ute Zschieschang, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya and Hagen Klauk, *Advanced Materials*, **23**, 654 (2011)
- [49] Josephine B. Lee and Vivek Subramanian, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **52**, 269 (2005)
- [50] Christopher J. Bettinger and Zhenan Bao, *Advanced Materials*, **22**, 651 (2010)
- [51] Hagen klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2006)
- [52] Tomoyuki Ashimine, Takeshi Yasuda, Masatoshi Saito, Hiroaki Nakamura and Tetsuo Tsutsui, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 1760 (2008)
- [53] Tsuyoshi Sekitani, Shingo Iba, Yusaku Kato and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, **85**, 3902 (2004)
- [54] Tatsuya Yamamoto and Kazuo Takimiya, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 2224 (2007)

- [55] Tatsuya Yamamoto and Kazuo Takimiya, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **20**, 57 (2007)
- [56] Simon Haas, Yukihiro Takahashi, Kazuo Takimiya and Tatsuo Hasegawa, *Applied Physics Letters*, **95**, 022111 (2009)
- [57] Ute Zschieschang, Frederik Ante, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Klaus Kern and Hagen Klauk, *Advanced materials*, **22**, 982 (2010)
- [58] 内山直哉、東京大学工学系研究科物理工学専攻、修士論文 (2010)
- [59] Hagen Klauk, Ute Zschieschang, Jens Pflaum and Marcus Halik, *Nature*, **445**, 745 (2007)
- [60] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger and Janelle Brown, *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 207 (1998)
- [61] 栗原一徳、東京大学工学系研究科物理工学専攻、修士論文 (2011)
- [62] KYanbo Jin, Zhenlin Rang, Marshall I. Nathan and P. Paul Ruden, *Applied Physics Letters*, **85**, 4406 (2004)
- [63] Hagen Klauk, Marcus Halik, Ute Zschieschang, Gunter Schmid and Wolfgang Radlik, *Journal of Applied Physics*, **92**, 5259 (2002)
- [64] Chang Su Kim, Sung Jin Jo, SungWon Lee, Woo Jin Kim, Hong Koo Baik, Se Jong Lee, D K Hwang and Seongil Im, *Semiconductor Science and Technology*, **21**, 1022 (2006)
- [65] Yusaku Kato, Shingo Iba, Ryohei Teramoto, Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, **84**, 3789 (2004)
- [66] 京セラケミカル (株) ウェブサイト
<http://www.kyocera-chemi.jp/prdct/list/fm/pdf/heat-ct4000.pdf>
- [67] Ulrike Kraft, Ute Zschieschang, Frederik Ante, Daniel Kalblein, Claudia Kamella, Konstantin Amsharov, Martin Jansen, Klaus Kern, Edwin Weber and Hagen Klauk, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 6416 (2010)

- [68] Ute Zschieschang, Frederik Ante, Matthias Schlorholz, Maike Schmidt, Klaus Kern and Hagen Klauk, *Advanced Materials*, **22**, 4489 (2010)
- [69] Koichi Ishida, Naoki Masunaga, Ryo Takahashi, Tsuyoshi Sekitani, Shigeki Shino, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Makoto Takamiya, Takao Someya and Takayasu Sakurai, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, **46**, 285 (2011)
- [70] 福田憲二郎、東京大学工学系研究科物理工学専攻、博士論文 (2011)
- [71] 横田知之、東京大学工学系研究科物理工学専攻、修士論文 (2010)
- [72] Leszek Artur Majewski, Raoul Schroeder and Martin Grell, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**, 21 (2004)
- [73] Joachim Walter Schultze and Manuel Lohrengel, *Electrochimica Acta*, **45**, 2499 (2000)
- [74] Achim Walter Hassel and Detlef Diesing, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, C558 (2007)
- [75] Hideo Kaiju, Yuki Otaka and Kazuo Shiikia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **303**, 256 (2006)
- [76] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar and E. J. Mittemeijer, *Journal of Applied physics*, **154**, C558 (2007)
- [77] Hagen Klauk and Ute Zschieschang, *Journal of Applied physics*, **102**, 074514 (2007)
- [78] 薄膜材料デバイス研究会編、薄膜トランジスタ、コロナ社 (2008)
- [79] Tsung-Ching Huang, Kenjiro Fukuda, Chun-Ming Lo, Yung-Hui Yeh, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya and Kwang-Ting Cheng, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **58**, 141 (2011)
- [80] Kenjiro Fukuda, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Tsung-Ching Huang, Takayasu Sakurai, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Kwang-Ting Cheng and Takao Someya, *IEEE Electron Device Letters*, **32**, 1448 (2011)
- [81] Ikue Hirata, Ute Zschieschang, Frederik Ante, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Hagen Klauk, Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya, *MRS Communications*, **1**, 33 (2011)

- [82] Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Takeyoshi Tokuhara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tsung-Ching Huang, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai and Takao Someya, IEEE 2011 International Electron Device Meeting (IEDM2011), 14.4 (2011)
- [83] 高谷慎也、東京大学工学系研究科物理工学専攻、修士論文 (2009)
- [84] Kenjiro Fukuda, Takanori Hamamoto, Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, **95**, 203301 (2009)
- [85] Abdesselam Jedaa, Martin Burkhardt, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Dana Habich, Gunter Schmid, Marcus Halik, *Organic Electronics*, **10**, 1442 (2009)
- [86] Alejandro de la Fuente Vornbrock, Donovan Sung, Hongki Kang, Rungrot Kitsomboonloha and Vivek Subramanian, *Organic Electronics*, **11**, 2037 (2010)
- [87] 大久保透、小久保悠、八田薫、松原亮平、石崎守、宇賀神美子、関根徳政、川島紀之、福田敏生、野元章裕、大江貴裕、小林典仁、野本和正、笠原二郎、映像情報メディア学会誌 **62**, 1573 (2008)
- [88] Minseok Kim, In-Kyu You, Hyun Han, Soon-Won Jung, Tae-Youb Kim, Byeong-Kwon Ju, and Jae Bon Kooa, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **14**, 333 (2011)
- [89] Sang Chul Lim, Seong Hyun Kim, Yong Suk Yang, Mi Young Lee, Su Yong Nam, and Jun Bin Ko, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 081503 (2009)
- [90] Yoshiaki Noguchi, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, **91**, 133502 (2007)
- [91] 小橋泰之、東京大学工学部電気・電子情報・電子工学科、卒業論文 (2011)
- [92] Yoshiaki Noguchi, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, **93**, 043303 (2008)
- [93] Takeo Kawase, Soichi Moriya, Christopher J. Newsome and Tatsuya Shimoda, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 3649 (2005)
- [94] Yong-young noh, Ni Zhao, Mario caironi and Henning Sirringhaus, *Nature Nanotechnology*, **2**, 784 (2007)

- [95] Jang-Ung Park, Matt Hardy, Seong Jun Kang, Kira Barton, Kurt Adair, Deep kishore Mukhopadhyay, Chang Young Lee, Michael S. Strano, Andrew G. Alleyne, John G. Georgiadis, Placid M. Ferreira and John A. Rogers, *Nature Materials*, **6**, 782 (2007)
- [96] Kazuhiro. Murata, *Proceedings od the International Conference on MEMS, NANO, and Smart Systems 2003*, 346 (2003)
- [97] Tsuyoshi Sekitani, Yoshiaki Noguchi, Ute Zschieschang, Hagen Klauk and Takao Someya, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 4976 (2008)
- [98] Masatoshi Kitamura and Yasuhiko Arakawa, *Applied Physics Letters*, **95**, 023503 (2009)
- [99] 野口儀晃、東京大学工学系研究科物理工学専攻、博士論文 (2010)

謝辞

本研究を行う上で多くの方から多大なるご支援を賜りましたことを心より感謝致します。

染谷隆夫教授は、ご多忙の中絶えず研究の進捗を気にかけて下さり、研究方針に関して幅広い知見からの的確なアドバイスを頂きました。常に新しいビジョンを掲げ、強いリーダーシップで研究室を引っ張る姿に、モチベーション高く研究を行うことができました。また、先生の整えて下さった豊富な設備の下で実験を行うことで、実験の楽しさを感じることが出来ました。心より感謝申し上げます。

関谷毅准教授には、具体的な実験の進め方や実験装置の扱い方をいつも丁寧に指導して頂きました。お忙しい中実験装置の補修や整備を優先して行って下さり、常に快適な環境で滞りなく実験を進めることができました。また、次々と新しい研究を進めていく姿勢は大変勉強になりました。心より感謝申し上げます。

共同研究者である Max Planck 研究所の Hagen Klauk 氏、Ute Zschiechang 氏には SAM に関する知識や具体的なアドバイスを頂きました。心より感謝申し上げます。

研究室の先輩である横田知之氏、栗原一徳氏、福田憲二郎氏、中川隆氏には研究に必要な全般的な知識や技術を、親身に指導して頂きました。特に横田氏は全ての実験においてこと細かにサポートをして頂き、多くの知識を得ることが出来ました。ここまで研究を進めることができたのも、横田氏の献身的なご協力あってのことと考えております。また、栗原氏は細かい疑問や質問に対しても、常に丁寧にわかりやすく答えて頂きました。研究生活が楽しいものであったのは、先輩方が研究室にいつも温かい雰囲気を作っていたからだと考えております。心より感謝申し上げます。

平田郁恵氏、徳原健富氏は、2年間研究について多くのディスカッションを行い、研究のスライドや原稿等の添削も頻繁に行って頂きました。また、後輩である三浦淳氏、伊藤篤義氏、武直矢氏、寺川雄貴氏、松久直司氏、小橋泰之氏はとても研究熱心で、共に実験することを楽しませて頂きました。心より感謝申し上げます。

外国人研究員である Yiyang Zhao 氏、Martin Kaltenbrunner 氏、Sungwon Lee 氏、Soorathep Kheawhom 氏、Li Zili 氏、Trifunovic Miki 氏、Darren Alvares 氏には、研究に対する姿勢や英語でのコミュニケーションという点において多くの刺激を受けました。特に、Martin Kaltenbrunner 氏はプロセス技術に関して多くの知識を与えて頂き、議論させて頂きました。心より感謝申し上げます。

秘書である鷹野玲美様，松岡一代様，田代陽子様，山崎祥子様，今林文枝様には事務的なご支援だけでなく，いつも気さくに話しかけて頂き，研究室生活を楽しませて頂きました．心より感謝申し上げます．

最後に，本研究を行う上でご協力頂いた全ての方々に改めて深く御礼申し上げ、謝辞とさせていただきます．本当にどうもありがとうございました．

2012年2月 加藤裕