

論文内容要旨 (和文)

平成 27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 有機デバイス 分野

氏 名 菅野 亮



論文題目 Organic Nonvolatile Memory Transistors Based on Ferroelectric Polymers
(強誘電性高分子を用いた不揮発性有機メモリトランジスタ)

近年、有機半導体を用いた有機エレクトロニクスはディスプレイ応用で商用化されるなど注目を集めている。有機エレクトロニクスの特徴は、印刷法を適用することによってデバイスの低コスト化・大面積化を実現できることである。加えて、有機半導体のプロセス温度が低いために、デバイスを軽量・安価なプラスチック基板上に作製可能であるとともに、有機半導体材料自体も機械的柔軟性を有するため、柔軟な電子デバイスを実現可能である。上記の特徴は、有機半導体材料が炭素などの軽元素を主骨格にする π 共役系化合物であり、弱い分子間相互作用によって結晶化していることに由来する。大面積・柔軟・低コストといった特徴は、将来の社会基盤を支えるトリリオンセンサー、Internet of Things (IoT) 技術に求められる要素である。IoT社会の実現に向けて、実空間のあらゆるものや人が違和感なく装着し、その情報・状態を計測するセンサーデバイスへの応用がすすめられている。有機薄膜トランジスタは、半導体活性層が有機材料でできた薄膜トランジスタの一種であり、これらを組み合わせることによって電子回路を作製できることから、IoT技術における有望な電子デバイスとして基礎・応用の両面から活発に研究がなされている。

ここで、IoT技術で用いる無線タグや生体センサーなどのデバイスを考えると、個別のIDやセンサー情報などを記録するためのメモリ素子もまた必要であることは明白である。IoT技術におけるメモリデバイスに要求される性能として、柔軟性を有することはもちろん、電源を遮断されてもデータ保持が可能な不揮発性メモリであることが望ましい。そこで申請者は、柔軟・大面積・不揮発性の特徴を有する強誘電性高分子 poly(vinylidenedifluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] に着目し、研究を行った。強誘電性高分子を有機薄膜トランジスタの絶縁材料に用いて、印刷可能・不揮発性の特徴に加え、非破壊読出の機能を付与した不揮発性メモリトランジスタ (Nonvolatile memory transistor, NVMT) を作製した。強誘電性高分子は有機半導体と同様に、弱い分子間相互作用にもとづいて結晶をつくる有機材料であることから、本質的に有機エレクトロニクス技術のプロセスと相性が良いと考えられる。

しかしながら、有機NVMTにおいて以下の点が明らかになっていないことが、実用上の課題である。(1) 強誘電性高分子の結晶性・配向性と、有機NVMTの電気的特性の関係性があきらかになっていない。有機NVMTにおいて電荷は半導体-強誘電体界面の近傍を移動するため、バルクの強誘電体材料に比べてより適切な界面設計が求められるため、結晶化プロセスの最適化が必要である。(2) 有機NVMTのONからOFF状態の転移時間(書込時間)は重要なパラメータであるにもかかわらず、その律速原因があきらかになっていない。(3) 有機NVMTの柔軟性は、他の柔軟な有機エレクトロニクス素子と比べ、曲率半径で比較して3桁ほど大きい。これは、柔軟性という観点で他の報告よりも劣っていることを意味する。より柔軟なメモリ素子を実現することができれば、あらゆる曲面に張り付けることのできるメモリ素子の実現に貢献できると考えられる。そこで本論文では、上記の課題解決を目的とし、以下の構成により本論文を構成した。

第1章では本論文の背景および研究目的について述べた。

第2章では、有機薄膜トランジスタの基礎および、有機エレクトロニクスにおけるメモリ素子の先行研究について述べた。

第3章では、強誘電体の基礎および、強誘電性高分子・他の強誘電体材料の先行研究について述べた。

第4章では、本論文で使用した有機NVMの作製方法および、その電気的特性の評価方法の詳細について述べた。

第5章では、強誘電性高分子の結晶化プロセスの最適化および、結晶化プロセスを変化させた場合のメモリ特性について述べた。ここでは、特に強誘電性高分子の焼成温度と結晶性に相関性があったことから、強誘電性高分子の結晶化温度を最適化することによって、結晶化度の高い薄膜を得ることに成功した。X線回折の結果から、得られた強誘電体薄膜中の分子鎖は面内方向に配向しており、バルクと同等の大きな分極値を示した。強誘電性高分子の結晶化プロセスの最適化によって、有機NVMのデータ保持および書換特性が向上することを明らかにした。

第6章では、有機NVMの書込時間の律速原因を議論した。強誘電体の分極時間と有機NVMの書込時間を独立して測定し、それらを比較することによって書込時間の律速原因を推察した。従来は有機NVMの書込時間において、有機半導体層のチャネル形成時間が律速と考えられていたが、強誘電性高分子の分極反転時間が有機NVMの書込時間を律速すると結論付けた。

第7章では、超柔軟な有機NVMのデザインおよび、素子が変形した場合の電気特性の変化について議論した。先行研究と比較して、3桁程度小さな曲率半径においても素子は破壊されることなく、正常に動作するメモリ素子を作製することに成功した。これは、非常に薄いプラスチック基板を用いることで、曲げ変形時に素子表面にかかるひずみが減少したとともに、ひずみ中間面が有機半導体層におかれた素子構造によって、有機半導体層にかかるひずみが最小化されたためと結論づけた。

第8章では、本研究により得られた成果をまとめ、先行研究と比較した本研究の位置づけについて述べた。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 30 年 2 月 13 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

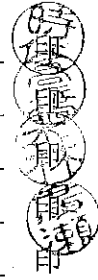
主査 時任 静士

副査 高橋 辰宏

副査 森 秀晴

副査 廣瀬 文彦

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・有機デバイス分野	氏名	菅野 亮
論文題目	Organic Nonvolatile Memory Transistors Based on Ferroelectric Polymers (強誘電性高分子を用いた不揮発性有機メモリトランジスタ)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 30 年 1 月 29 日～ 平成 30 年 2 月 6 日
論文公聴会	平成 30 年 2 月 6 日	場 所	工学部 10 号館 405 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 30 年 2 月 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、強誘電性高分子の不揮発性有機メモリトランジスタへの応用に関して、強誘電性高分子の結晶化プロセスの最適化および、動作時間の起源についての解析、また超薄型メモリへの応用を実現したもので、計 6 章から構成されている。その概要と審査結果について下記に示す。

第 1 章では、研究背景と本論文の目的と、各章の概要について記載している。強誘電性高分子の概要及び、強誘電体を用いた不揮発性有機メモリトランジスタの動作原理について述べている。また、強誘電性高分子を用いた不揮発性有機メモリトランジスタの課題を整理している。

第 2 章では、強誘電性高分子を用いた不揮発性メモリトランジスタの作製方法を述べている。また、強誘電性高分子の組成を変えることによってどのように分極特性と相転移温度が変化するのが述べられている。

第 3 章では、強誘電性高分子の結晶化温度の最適化が記述されている。また、強誘電性高分子の高次構造とメモリトランジスタの電気特性の関係を明らかにしたことが述べられている。

第 4 章では、強誘電性高分子を用いたメモリトランジスタの動作時間の起源について記述されている。強誘電体層だけでなく有機半導体層も考慮することで、動作時間の非対称性を予想できることが述べられている。

第 5 章では、不揮発性有機メモリトランジスタを柔軟な超薄膜基板に作製し、伸縮時の電気特性の変化および、圧縮変形下においても長時間のデータ保持が可能であることが示されている。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの研究内容をまとめるとともに、本研究が有機エレクトロニクスにおける新たな学術領域の創成に貢献したことを述べ、本論文を総括している。

以上のことから、本論文は工学における学術的探究と有機デバイスの実用化への貢献という観点から、博士(工学)の学位を授与するのに十分であると判断された。本研究成果は、学術論文(2 報掲載済み)と国際会議発表(1 件)によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判断し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、50 分の学位論文内容の口頭発表および 20 分の質疑応答により実施した。発表では、はじめに研究の背景および課題と目的を述べ、その後具体的な研究内容について説明がなされた。不揮発性有機メモリトランジスタの作製プロセスの最適化、動作時間の遅延原因の抽出、および伸縮可能な素子への応用に関して明確に説明がなされた。質疑応答では、強誘電性高分子の結晶化度や、作製したメモリ素子の性能に関する質問があった。これに対して申請者は適切かつ具体的に回答できた。その結果、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断した。以上の結果より、最終試験を合格と判断した。