

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00866

研究課題名（和文）集積度の飛躍的な向上を目指した有機負性抵抗トランジスタの開発

研究課題名（英文）Organic negative differential resistance transistor for improving integration density

研究代表者

若山 裕（WAKAYAMA, Yutaka）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・副拠点長

研究者番号：00354332

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,300,000円

研究成果の概要（和文）：独自に開発した負性抵抗トランジスタを基軸にして、有機エレクトロニクスの新しい分野開拓に取り組んだ。このトランジスタの特長は、チャネル中央部にpnヘテロ界面が形成されていることにある。そのため特定のゲート電圧範囲でのみ、ドレイン電流が共鳴的に増減するというユニークな特性を示す。この特性を利用して多値演算回路や論理演算回路の動作実証に成功した。さらにその光制御、素子の構成材料の最適化による特性向上、プラスチック基板上での素子動作、モデル計算による素子構造最適化の指針探索、オペランド計測による動作原理の解明、有機半導体から二次元原子層材料への展開など多くの成果を得るに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機エレクトロニクスの研究では、大面積で柔らかな電子素子という新分野を開拓してきた。有機太陽電池や有機ELなどが挙げられるが、いずれも高度な計算能力を必要とせず、光電変換や信号伝達など簡便な機能で動作する。一方、有機エレクトロニクスがIoT社会に資するためには、計算能力の向上が必須である。しかし従来の微細加工技術が適用できないため、高集積化が進んでいない。そこで本研究は、有機分子を量子マテリアルとして捉え、新しい素子動作の探索に取り組んだ。その結果、多値演算や論理演算などの動作実証に成功した。これは有機材料が得意とする構造柔軟性と、苦手とする高集積化を両立する新しい素子としての意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have explored a frontier of organic electronics based on a negative differential resistance (NDR) transistor. The NDR transistor is consisted of a pn-heterojunction at the center of the transistor channel, enabling distinct increase and decrease of drain current only within certain gate bias range. By taking advantage of this unique property, we have developed multi-valued logic circuits and reconfigurable logic circuits. Additionally, their optical controllability, improvement of device performance, device operation on the flexible plastic substrate and in-depth understanding by model simulation and operando analysis have been accomplished. Currently, these works have been expanded to the two-dimensional atomic layer materials.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：負性抵抗 有機トランジスタ 多値演算素子 論理演算素子 ヘテロ界面

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体は印刷技術を使った大画面モニタやフレキシブル太陽電池など常に革新的な素子を生み出してきた。軽くて柔らかで肌にも直接つけられる IoT 素子、いわゆる「ウェアラブル素子」もそのひとつで、有機材料の柔軟性を活かした画期的なものといえるだろう。すでに心拍数や血圧をリアルタイムで計測する素子が報告されている。これらは信号伝達や光電変換といった比較的単純な機能に限られているが、しかし本命とする高速通信や大量のデータ処理を実現するためには、計算能力を大幅に向上させること、すなわち素子の集積度を格段に高めることが求められる。従来の無機半導体なら素子サイズを微細化することでこの要求に対応できたが、しかし有機半導体には電子線描画やエッチングプロセスなど、これまで築いてきた微細加工技術が適用できない。すなわち有機材料の柔軟性という長所を活かしつつ、微細化や集積化ができないという短所を克服する必要がある。しかしこの課題は現行の印刷プロセスの延長では解決できない。つまり従来とは全く異なる開発指針に従って、素子の作製プロセスや新しい動作原理の探索に取り組む必要がある。

### 2. 研究の目的

これまで有機デバイスが不得手としてきた計算能力を向上させることを目的に新しい有機デバイスアーキテクチャーを構築し、大幅な集積度の向上を実現する。これを実現するため、独自に開発した負性抵抗トランジスタを中心にした素子構造を設計し、複数の論理値を制御した多値論理演算デバイスを構築する。

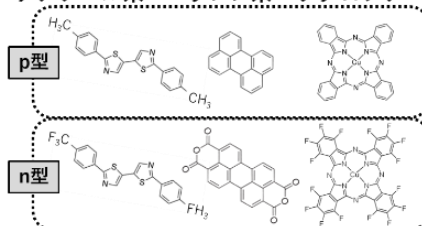
有機材料を使った様々なフレキシブル素子の開発が進められているが、次世代の IoT 素子に資するためには軽さと柔軟性に加え、高い計算能力を兼ね備えることが望まれている。このためには既存の微細加工技術が利用できないという有機材料の弱点を克服しつつ、集積度を大幅に向上させなければならない。そこで本提案では処理データの「多値化」による高集積化に着目した。具体的には負性抵抗を利用した多値論理演算デバイスを提案する。この目的のため新しい素子の動作原理を探索してきたところ、pn ヘテロ界面を中心にした独自のトランジスタで急峻な電流値の増減、すなわち負性抵抗を観測した。さらにこの現象を活かして3値インバーターの動作を実証できた[1-4]。このように従来の(0, 1)の2値演算から(0, 1/2, 1)といった3値演算にすれば、その集積度を $2^N$ から $3^N$ に比例して増加できるという根拠を得られている。これらの成果をもとに負性抵抗トランジスタを中心に多値論理演算デバイスを設計して大幅な集積度の向上を図り、これまで有機デバイスが不得手としてきた計算能力の向上を実現する。

### 3. 研究の方法

まず上半期には素子を構成する材料とデバイス構造の最適化から着手する。下半期には3値インバーターの動作実証と性能向上に注力する。ここまで Si 基板を用いて基本動作を確立した上で、後期にはプラスチック基板上でのフレキシブル素子を実現する。以下、具体的な研究項目を記述する。

【分子材料の最適化と基礎物性解析】分子は p 型・n 型の有機半導体の中で形状と置換基が異なるものから系統的に選び出す。候補を右図に示す。分子膜が結晶成長するためには細長い形状が優位である。一方、電子準位を制御するためには電気陰性度の高い置換基を取り付けることが優先される。この様に分子膜の結晶性と電子準位の双方を同時に最適化することが分子選択の指針となる。分子の配向や界面の平坦性などは原子間力顕微

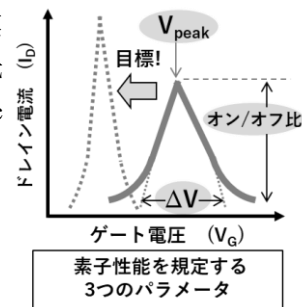
チアゾール系 ペリレン系 フタロシアニン系



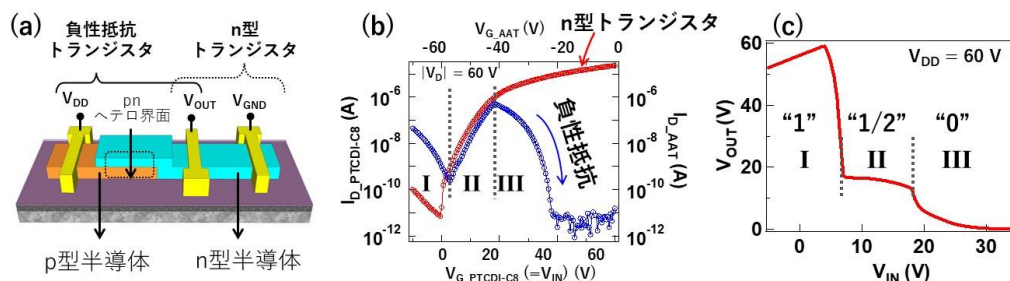
候補分子の例。電子求引性（供与性）の置換基を取り付けて電子準位を制御する。

鏡、X線反射率法、X線回折法で評価する。電子準位については各分子の最高占有準位(HOMO)と最低非占有準位(LUMO)はもちろん、実際のpn接合界面でのHOMO-LUMO準位とそれらのエネルギー差を評価する必要がある。このためpn積層膜で逆光電子分光法と紫外光電子分光測定を組み合わせて電子準位を解析する。

【構成する材料と素子構造の最適化】性能を規定する3つの指標( $V_{peak}$ ・オン/オフ比・ $\Delta V$ )を右図に示す。目指す目標は0.1V以下の低い駆動電圧( $V_{peak}$ )、 $10^5$ を超える高いオン/オフ比、理論限界の60mV/decを打ち破るための狭い電圧幅( $\Delta V$ )である。既にこれらの指標はp型とn型の各トランジスタそれぞれの閾値電圧に依存することがわかってきた。そこで目標を達成するため閾値電圧を制御することを指針に、材料と素子構造の両方を最適化する。まず材料面では仕事関数の異なる金属電極(Au, Ag)、電荷の注入を促進する電荷注入層(MoO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、高い誘電率をもったゲート絶縁膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>)といった候補材料から最適解を探索する。続いて素子構造の面では、閾値電圧が電極とpn接合面の距離に依存することがわかっていく。特に最近の実験からこの距離をあえて非対称にすると駆動電圧( $V_{peak}$ )が制御できることもわかってきた。さらにオン電流値はチャンネル幅(W)で制御できる。このように材料と素子構造の両面から目標を達成する。



【多値論理演算デバイスの実証】期間の中期以降は多値動作の実証に移行する。これまでの予備的な実験から既に3値インバーターの初期動作を確認できている。下図(a)に示すとおり、負性抵抗トランジスタとn型トランジスタを組み合わせていることがこの素子構造の特長であり、ここに三つの電極(V<sub>DD</sub>・V<sub>OUT</sub>・V<sub>GND</sub>)を配線している。一定の電圧(V<sub>DD</sub>=60V)を印加して入力電圧(V<sub>IN</sub>)を掃引すると、各トランジスタにドレイン電流がそれぞれ独立に誘起される(図(b))。このとき両トランジスタに流れる電流値の大小関係によりV<sub>DD</sub>電圧が分配され、下図(c)のI, II, IIIで示した電圧領域に対応して、3つの出力電圧(V<sub>OUT</sub>)が検出できている。このような3値インバーターが実現できたのは一定電圧以上で電流値が減少する負性抵抗に起因する。



(a) 多値論理演算トランジスタ (b) n型および負性抵抗トランジスタの電気特性 (c) 3値インバーター動作

【課題と対策】 以上の予備的成果から、いくつかの課題とその改善指針がわかってきた。そのひとつは駆動電圧が高いことであるが、これは前項で検討した構成材料の最適化によって駆動電圧を低減できる。次に(0, 1/2, 1)の3つの出力電圧が不均等であるが、これは素子構造の最適化で改善できる。さらにチャンネル長の比率(L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>)を最適化することにより、3値を示す電圧領域(I, II, III)を精密に制御できることもわかってきた[3]。

【応用展開：フレキシブル基板への展開】ここまでの実験はすべてSi基板を用いて実施する。信頼性と再現性の高い実験が確保できるためである。ここで重要なことはすべて150°C以下の低温プロセスで素子を作製できるという点にある。そのため基板をSiからプラスチックに容易に移行することができる。最終的には素子動作をプラスチック基板上で実証してプロトタイプフレキシブル論理演算デバイスを実現する。

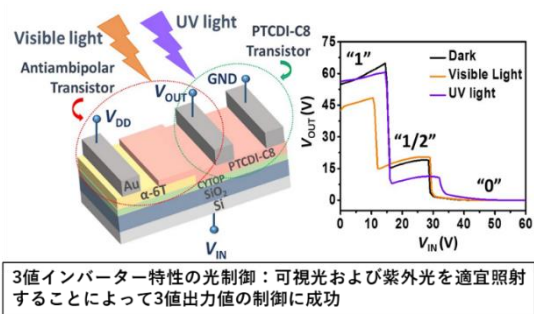
【応用展開：光制御性・論理演算素子への展開】チャンネル中央部にpnヘテロ界面があることから光照射によって光起電力が発生することが期待できる。これにより駆動電圧の低減や光による3値インバーターの出力特性の向上や制御を試みる。さらに負性抵抗トランジスタで特定の電圧範囲だけで電流が検出できることを利用して、新しい論理演算素子の動作原理を探索する。

#### 4. 研究成果

【低電圧化】当初は約 60V のドレイン電圧 ( $V_{DD}$ ) が必要とされていた。この高い駆動電圧を低減することを目的に構成材料の最適化を進めた。具体的には高誘電率材料である  $Al_2O_3$  をゲート絶縁層として用いること、p 型・n 型チャネルの閾値電圧を低減するために電荷注入層 ( $MoO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ ) を電極-有機半導体界面に挿入すること等により、低電圧駆動が可能となった[2]。3 値インバーター動作のため、現在は  $V_G=V_{DD}=10V$  程度まで低減することに成功した。現在はさらに誘電率の高い  $HfO_2$  膜をゲート絶縁膜に採用することによって、 $V_G=V_{DD}=5V$  以下まで低減するよう実験を進めている。

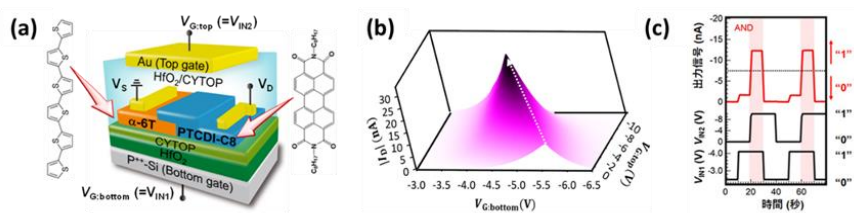
【電気伝導機構の解明】課題の 1 つとして、負性抵抗トランジスタの伝導機構を解明することが挙げられる。特に電荷の移動経路については、異種分子膜が積層された縦方向の界面か、異種分子膜の端面が接合した横方向の界面の二通りの可能性が考えられる。このいずれかによって構成する半導体材料の選択指針や素子構造の設計指針が大きく影響を受けるため、重要な知見となる。これを明らかにするため、トランジスタチャネル層の幅、界面位置、チャネル層膜厚などを系統的に変化させたモデル実験[3]とデバイスシミュレーション[5,6]を実施した。その結果、横方向界面を電荷が通過することが明らかとなった。さらにオペランド光電子顕微鏡を用いた解析結果もこの議論を支持する結果が得られた。このオペランド光電子顕微鏡は素子に電圧を印加して、実際の動作時に電荷の空間分布がどのように変化するかを直接可視化ができる手法である。この手法により、電荷の移動軽度の解明だけでなく、異種界面で空乏層が形成されること、電子と正孔の再結合が引き起こされていること、界面での電子準位鎖 (エネルギーレベルオフセット) が電化の流れを律速する場合があることなどが明らかになった[7]。

【光効果】光を負性抵抗トランジスタに照射することにより、低電圧駆動や 3 値インバーター特性の向上を目指した。当初は負性抵抗トランジスタのチャネル中央部に pn ヘテロ接合界面があることから、太陽電池と類似した光起電力が発生することを期待した。実際には駆動電圧に影響を与えるほどの効果が得られなかったが、一方で、光励起による電荷生成とその閾値電圧に与える効果などが見いだされた。その結果、3 値インバーターにおけるフルスイング出力、3 値演算バランスの向上、ノイズマージンの向上などが実現できた。特に p 型と n 型半導体では光吸収波長領域が大きく異なることから、これら諸特性の波長制御などが実現できた[8,9]。その実施例を右に示す。



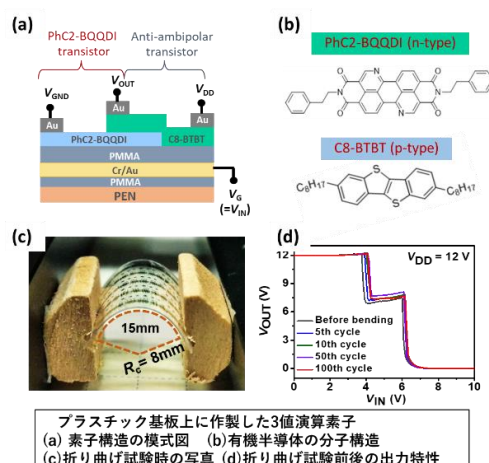
3値インバーター特性の光制御：可視光および紫外光を適宜照射することによって3値出力値の制御に成功

【Dual-gate 論理演算】特定の電圧範囲でのみドレイン電流が発生(増減)するという負性抵抗トランジスタの特長を活用して、論理演算素子の構築に取り組んだ。ここでは負性抵抗トランジスタを上下のゲート電圧で挟んだ Dual-gate 型トランジスタ構造として、ドレイン電流の流れる電圧範囲を 2 つのゲート電圧 ( $V_{G:bottom}$ ,  $V_{G:top}$ ) で制御した。その素子構造とドレイン電流特性を下図(a)と(b)に示す。  $V_{G:bottom}$ ,  $V_{G:top}$  を 2 つの入力値、ある一定以上の電流値を出力と設定することにより、論理演算素子としての動作が可能になることを実証した。図(c)には AND 回路動作を実施例として示している。この素子の最大の特長は 2 つの入力値を適宜制御することによって、NOR 回路や OR 回路など様々な論理演算素子に制御しうる、いわゆる「再構成可能な論理演算回路」として機能することにある[10]。従来は 2 個~14 個のトランジスタを集積する必要があったが、それをたった 1 つの素子で実現したことになる。



(a)Dual-gate型負性抵抗トランジスタ (b)2つのゲート電圧で制御したドレイン電流 (c)AND回路動作

【フレキシブル 3 値演算】本課題の目標である柔らかさと集積度を両立した素子開発を実現するためには、これまでで示してきた素子動作をプラスチック基板上で実現する必要がある。当初は動作するもののその特性(フルスイング出力や3 値のバランス)や、プラスチック基板上での折り曲げ試験に対す耐久性が不十分であった。これに対してゲート絶縁層として絶縁性高分子膜 PMMA、p 型半導体材料として C8-BTBT、n 型半導体材料として PhC2-BQQDI を活用することにより、3 値のバランスと耐久性を両立した素子開発に成功した。素子構造、分子構造、折り曲げ試験、出力特性を右に示す。各層が絶縁性やトランジスタチャンネル層として機能するだけでなく、機械的な密着性が向上したことも要因と考えられる。今後も機械的な耐久性と素子特性には改善の余地のある結果ではあるが、柔らかさと集積度を兼ね備えた素子動作として貴重な一歩といえる[11]。



#### <引用文献>

1. “Negative differential resistance transistor with organic p-n heterojunction”, K. Kobashi, R. Hayakawa, T. Chikyow, Y. Wakayama, *Adv. Electron. Mater.* 3 (2017) 1700106.
2. “Interface engineering for controlling properties of organic anti-ambipolar transistors”, K. Kobashi, R. Hayakawa, T. Chikyow, Y. Wakayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 2762.
3. “Device geometry engineering for controlling organic anti-ambipolar transistor properties”, K. Kobashi, R. Hayakawa, T. Chikyow, Y. Wakayama, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 6943.
4. “Multi-level logic circuit based on organic anti-ambipolar transistor”, K. Kobashi, R. Hayakawa, T. Chikyow, Y. Wakayama, *Nano Letters* 18 (2018) 4355.
5. “Fundamentals of organic anti-ambipolar ternary inverters”, Chang-Hyun Kim, Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama, *Advanced Electronic Materials* 6 (2020) 1901200\_1-5.
6. “Organic-semiconductor nanoarchitectonics for multivalued logic circuits with ideal transfer characteristics”, Sun-Woo Jo, Jungsoo Choi, Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama, Sungeop Jung, Chang-Hyun Kim, *J. Mater. Chem. C* 9 (2021) 15415-15421.
7. “Charge Transport Mechanism in Organic Antiambipolar Transistors unveiled by Operando Photoemission Electron Microscopy”, R. Hayakawa, S. Takeiri, Y. Yamada, Y. Wakayama, K. Fukumoto, *Adv. Mater.* (in press)
8. “Optically controlled ternary logic circuits based on organic antiambipolar transistors”, D. Panigrahi, R. Hayakawa, K. Fuchii, Y. Yamada, Y. Wakayama, *Adv. Electr. Mater.* 6 (2021) 2000940.
9. “High-performance multivalued logic circuits based on optically tunable antiambipolar transistors”, D. Panigrahi, R. Hayakawa, Y. Wakayama, *J. Mater. Chem. C*, 10 (2022) 5559.
10. “Electrically reconfigurable organic logic gates: A promising perspective on a dual-gate antiambipolar transistor”, Ryoma Hayakawa, Kosuke Honma, Shu Nakaharai, Kaname Kanai, Yutaka Wakayama, *Advanced Materials*, 34 (2022) 2109491\_1-8.
11. “Organic heterojunction transistors for mechanically flexible multivalued logic circuits”, D. Panigrahi, R. Hayakawa, K. Honma, K. Kanai, Yutaka Wakayama, *Appl. Phys. Exp.* 14 (2021) 081004.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chang-Hyun Kim, Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama	4. 巻 6
2. 論文標題 Fundamentals of organic anti-ambipolar ternary inverters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 035003_1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aelm.201901200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Debdatta Panigrahi, Ryoma Hayakawa, Kota Fuchii, Yoichi Yamada, Yutaka Wakayama	4. 巻 6
2. 論文標題 Optically controlled ternary logic circuits based on organic antiambipolar transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2000940_1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aelm.202000940	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yutaka Wakayama, Ryoma Hayakawa	4. 巻 29
2. 論文標題 Antiambipolar transistor: a newcomer for future flexible electronics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1903724_1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adfm.201903724	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 4件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yutaka Wakayama
2. 発表標題 Organic anti-ambipolar transistor for multi-valued logic circuit
3. 学会等名 The 6th International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yutaka Wakayama
2. 発表標題 Organic anti-ambipolar transistor for multi-valued logic circuit
3. 学会等名 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yutaka Wakayama
2. 発表標題 Organic field-effect transistor with lipid membrane for Cs ion sensor
3. 学会等名 International Conference on Thin Films (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 若山 裕
2. 発表標題 有機材料ならではの機能をもった次世代トランジスタの開発
3. 学会等名 近畿化学協会エレクトロニクス部会研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 淵井 康太, 早川 竜馬, 小橋 和義, 山田 洋一, 若山 裕
2. 発表標題 アンチ・アンバイポーラトランジスタの開発 -高性能化を目指した材料探索-
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 早川 竜馬、小橋 和義、Kim Chang-Hyun、若山 裕
2. 発表標題 アンチ・アンバイポーラトランジスタの開発 I -キャリア伝導機構と多値論理回路への応用-
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 航介、早川 竜馬、三成 剛生、金井 要、若山 裕
2. 発表標題 アンチ・アンバイポーラトランジスタの開発 -フレキシブル基板への展開-
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

有機トランジスタを使った多値論理演算回路の開発に成功 <a href="https://www.nims.go.jp/news/press/2018/07/201807020.html">https://www.nims.go.jp/news/press/2018/07/201807020.html</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	森山 悟士  (MORIYAMA Satoshi)  (00415324)	東京電機大学・工学部・准教授    (32657)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	早川 竜馬  (HAYAKAWA Ryoma)  (90469768)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・主任研究員    (82108)	
研究分担者	赤池 幸紀  (AKAIKE Koki)  (90581695)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主 任研究員    (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関