

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350096

研究課題名(和文)分子ナノワイヤを用いた多値論理デバイスの開発

研究課題名(英文)Logic device development by using molecular nanowires

研究代表者

若山 裕 (Wakayama, Yutaka)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：00354332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は一次元的に加工した分子ワイヤを用いて多値論理素子を開発することにある。ここでは閾値電圧の異なる複数の分子ワイヤをトランジスタチャンネルとして、これらを共通の電極に接合した多チャンネル分子ワイヤトランジスタとなっている。有機半導体としては液晶性を示すポリフルオレン系の高分子半導体を用い、これをナノインプリント法でワイヤ状に加工した。トランジスタ特性を評価したところ、閾値電圧を制御しつつ移動度を向上できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The main purpose of this study is to develop multi-channel transistor for multi-level switching by using molecular nanowires as transistor channels. For this purpose, polymeric semiconductor with liquid crystal property (F8T2) was employed. One-dimensional F8T2 nanowires were fabricated by nanoimprint technique and connected common source-drain electrodes. We found that threshold voltage was controllable according to the wire diameter and carrier mobility was improved as decreasing wire diameter. These results provide basis of our target devices.

研究分野：有機半導体工学

キーワード：分子ワイヤ 誘導自己組織化 ナノインプリント トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在研究が進められている有機 EL や有機太陽電池では二次元状の薄膜を基本構造とする素子構成が主流となっている。ここでは大面積の素子を湿式プロセスで作製できることを大きなメリットとしている。一方で有機材料はリソグラフなどの加工技術に適合しないため、素子の微細化と集積化には不向きとされてきた。果たしてそうだろうか？本研究では有機デバイスを微細化する技術確立して、薄膜デバイスにない新しい素子動作、すなわち多値論理デバイスを実証する。特に有機材料がその形状を容易に加工できることに着目して、ナノインプリントやマイクロコンタクトプリント (μ CP) などの加工技術を応用する。ここではナノサイズのワイヤトランジスタを基本とするが、ただし従来のトランジスタのような (0, 1) の二値動作には止まらない。ワイヤトランジスタを並列に接合することにより多値論理デバイスまで発展させることが本提案の特長といえる。

(2) これまで申請者らは有機ナノワイヤの形成技術として、自己組織的な手法やポラスアルミナを鋳型とする手法を確立してきた。ワイヤ構造とするメリットとして、分子間の共役系が発達することや高分子主鎖が配向することを見だし、その結果導電率が一桁向上することを示してきた (Takami, Wakayama, et al., J. Mat. Chem. 2008)。さらにはナノワイヤトランジスタを並列接合することにより、4つの値をスイッチングできる多値トランジスタの開発に成功してきた (Wakayama, et al., Nano Letters 2008)。この実施例を下記に示す。このようにワイヤ構造の特長を活かし、薄膜デバイスにはない新しい素子動作を示してきた。これらの成果が今回の提案の根拠となっている。

(3) 一方いくつかの課題も明らかになってきた。特に自己組織化に頼った素子作製では微細化や集積化へつなげることができず、現実的な素子開発へと発展できない。そこで本提案では近年新しい加工技術として注目されているナノインプリントやマイクロコンタクトプリント (μ CP) を採用する。これらの技術は最新の国際半導体技術ロードマップ (ITRS 2009) でも取り上げられ、将来の微細加工技術として期待されている。これらは従来の無機半導体を微細化するためのレジスト加工技術に位置づけられている

が、本提案では有機半導体そのものを加工して直接素子を作り込む。これにより複数のワイヤトランジスタを並列接合した素子の開発を実現する。

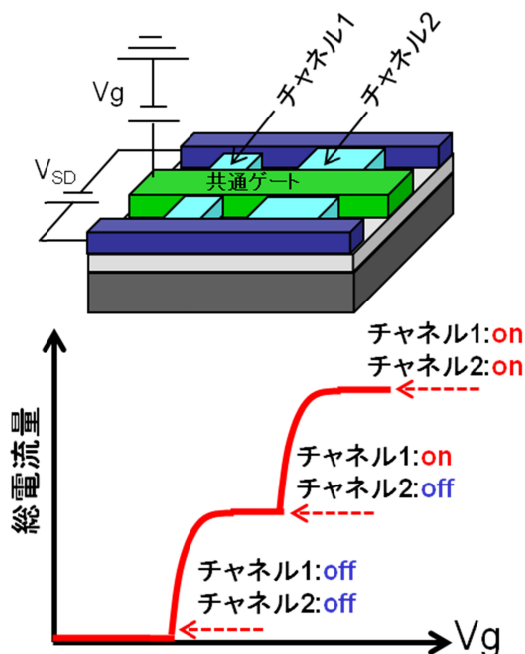
2. 研究の目的

(1) 一次元的に加工した分子ワイヤを用いて多値論理素子を開発することを本研究の目的とする。ここでは閾値電圧の異なる複数の分子ワイヤをトランジスタチャンネルとして、これらを共通のソース・ドレイン電極に接合した多チャンネル分子ワイヤトランジスタとなっている。

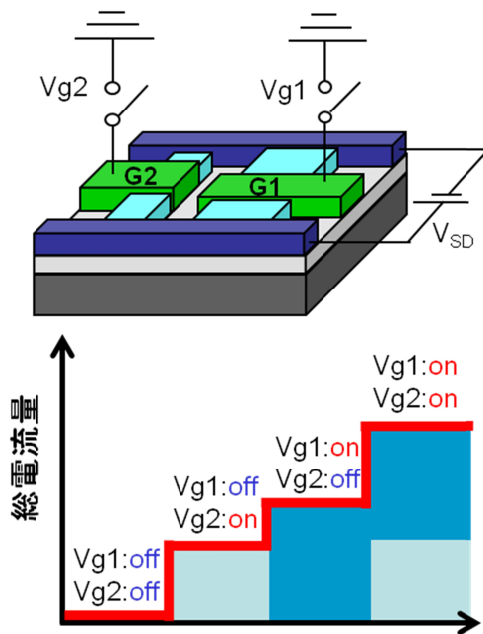
(2) 目指す素子構造を下図に示す。第一の素子ではワイヤトランジスタチャンネルを共通のゲート電極で駆動する機構になっている。この構造をシングルゲート・3値トランジスタとする。ここでは二つのチャンネルはワイヤ径が異なるように加工しているため閾値電圧が異なる。そのためひとつのゲート電極で同じゲート電圧を同時に印加しても、トランジスタが on 状態になる電圧が異なってくる。その結果、右下に示すようにゲート電圧の上昇とともに on 状態が二段階になる。初期の電圧無印加の off 状態と合わせて3値のスイッチングが可能になる。

(3) 第二の素子構造はワイヤトランジスタチャンネルをそれぞれ別のゲート電圧で駆動する機構になっている。それぞれのワイヤトランジスタで on 状態・off 状態にスイッチできるため、その組み合わせで合計 4 値のスイッチングが可能になる。いずれもトランジスタチャンネルをワイヤ状に加工し

シングルゲート型・3値トランジスタ



ダブルゲート型・4値論理デバイス



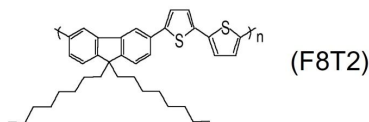
たからこそ可能になる新しい素子動作メカニズムである。このように分子ワイヤ構造特有の新しいトランジスタ動作を実証することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

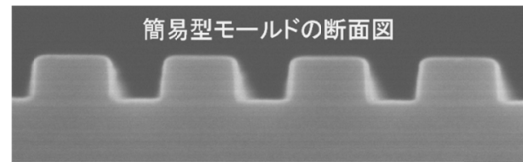
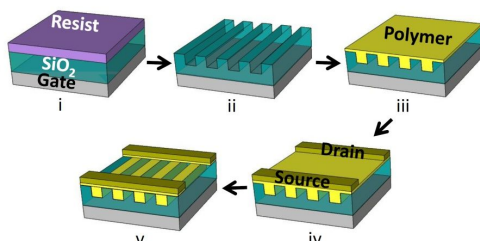
(1) 有機半導体としては液晶性を示すポリフルオレン系の高分子半導体 (F8T2) を用い、これをグラフォエピタキシャル法でワイヤ状に加工した。分子構造と作製プロセスを下図に、用いたモールド構造の写真を次頁上段に示す。

(2) まず SiO₂ 基板表面上に電子線リソグラフを用いてライン&スペースの微細パターンを形成した。このライン幅がワイヤ径となる。高分子材料の配向性とトランジスタ特性のライン幅依存性を解析するため、54nm と 130nm の二つのライン幅のモールド

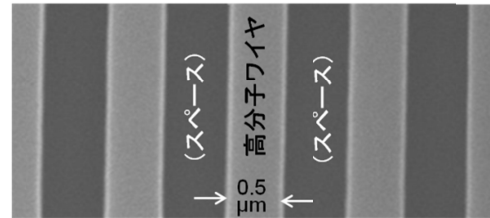
(a) Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)



(b) Graphoepitaxial alignment process



ポリチオフェンワイヤ列のSEM写真



ドを作製した。続いてこのパターン基板上に F8T2 をスピコートで成膜する。分子配向を向上させるため成膜後に加熱処理を施した。ここに Au 薄膜をシャドウマスクを用いて蒸着し、ソース・ドレイン電極とする。その後、基板表面にある残膜をエッチングで取りのぞき複数のワイヤが共通の電極に接合された素子構造を形成した。このとき大切なこととして、Au 電極の蒸着をエッチングの前に施すことが必須となる。Au 電極自体がエッチングに対するバリア層として機能し、電気的に良好な電極 - 高分子半導体接合界面が形成できる。加えて絶縁膜 - 高分子半導体界面もエッチングの影響を受けないためトランジスタ動作するときの電荷移動が保持される。

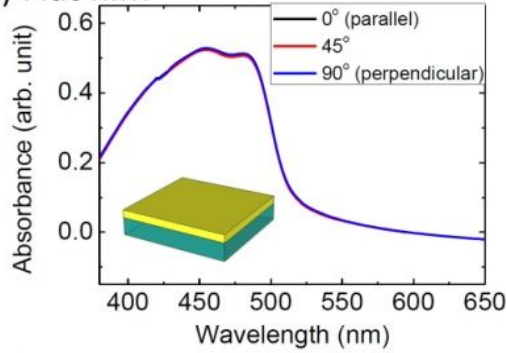
4. 研究成果

(1) 前頁に示すプロセスで作製した高分子ワイヤの配向性を偏光分光法で評価した。結果を次頁右上段に示す。

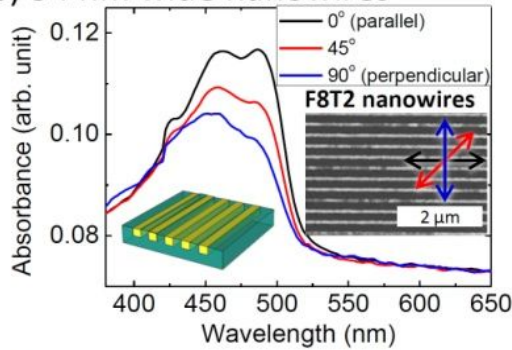
まずスピコートで作製しただけの F8T2 薄膜では偏光角度を変えても吸収スペクトルには何ら変化が見られず高分子鎖は配向していないことを示している。続いてワイヤ幅が 54nm と 130nm の偏光分光スペクトルをその下に示す。ここでは偏光角度に対する依存性が明確に見られる。特に偏光方向とワイヤの長軸方向が一致したときに吸収が大きくなっている。これは高分子鎖が長軸方向に配向していることを示している。特にワイヤ径が減少するにつれてその傾向が顕著になっている。これは基板上に形成されたパターンに誘導されて配向した「誘導自己組織化」がその原因と考えられる。

(2) 次にこうして作製した F8T2 トランジスタの特性を評価した。その結果を次頁右下段に示す。この場合、基板に高導電性の Si 基板を用いており、それがゲート電極と

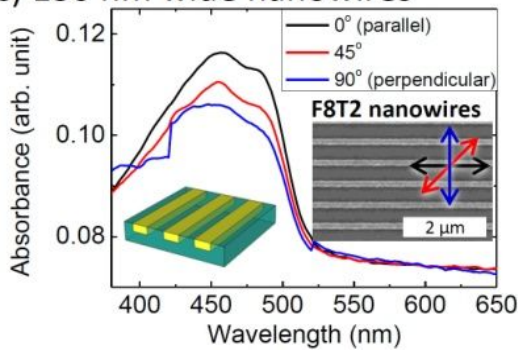
(a) Flat film



(b) 54 nm wide nanowires



(c) 130 nm wide nanowires



なる。ここに示すように通常の薄膜トランジスタと比べてワイヤトランジスタの方が移動度が約 30%向上することが分かった。これは誘導自己組織化による高配向化によるものと推測でき、我々の作製プロセスの優位性を示している。

(3) 今後はそれぞれのワイヤトランジスタを独立に駆動するためのゲート電極の配線を検討する。これにより本課題の目標とした多値トランジスタ動作の開発へと繋げていく予定である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Nanochannel effect in polymer nanowire transistor with highly aligned polymer chains
Seungjun Oh, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama

Appl. Phys. Lett. (in press) 査読有り

Enhanced electrical conductivity in poly(3-hexylthiophene)/fluorinated tetracyanoquinodimethane nanowires grown with a porous alumina template
Jianchen Hu, Kendal W. Clark, Ryoma Hayakawa, An-Ping Li, Yutaka Wakayama
Langmuir **29** (2013) 7266-7270.

DOI: 10.1021/la304499k

誘導組織化による高導電性分子ワイヤの創製

若山 裕

機能材料「誘導ナノ科学特集号」34 巻 (2013)34-40

Template method for fabricating interdigitated heterojunction used in organic solar cell

Jianchen Hu, Yasuhiro Shirai, Liyuan Han, Yutaka Wakayama

Nanoscale Research Letters **7** (2012) 469-1-5.
DOI: 10.1186/1556-276X-7-469

〔学会発表〕(計 2 件)

MANA International Symposium 2015
(2015 年 3 月 11 日つくば国際会議場(茨城県つくば市))

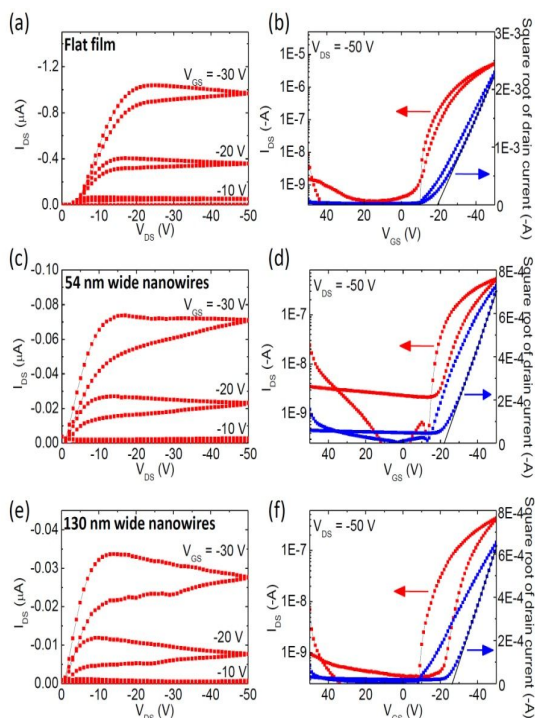
Graphoepitaxial patterning of polymer nanowire transistor with highly aligned polymer chains /

Graphoepitaxial patterning of polymer nanowire transistor with highly aligned polymer chains
OH Seungjun, 早川竜馬, 知京豊裕, 若山裕

26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference

(2013 年 11 月 8 日 ロイトン札幌(北海道札幌市))

Improvement of electrical transport in



directed-assembled polymeric nanowires
Yutaka Wakayama

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：有機半導体トランジスタ及びその製造
方法

発明者：若山裕、呉承俊

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2014-189603

出願年月日：2014年9月18日

国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/kyushu/en/labo/wakayama/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若山 裕 (WAKAYAMA, Yutaka)

独立行政法人物質・材料研究機構国際ナノア
ーキテクニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：00354332