

一般セッション(口頭講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス：12.4 有機EL・トランジスタ

■ 2023年9月19日(火) 9:00 ~ 12:30 | 会 A201 (熊本城ホール)

[19a-A201-1~13] 12.4 有機EL・トランジスタ

南 豪(東大)、李 成薫(東大)

9:00 ~ 9:15

[19a-A201-1] 液晶性材料を用いた有機電気化学トランジスタのESR研究

○(M1)岡部 沙代¹、山口 世力¹、塩川 凜人¹、王 佳曦¹、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2} (1.筑波大数物、2.筑波大エネ物質科学セ)

9:15 ~ 9:30

[19a-A201-2] 高急峻スイッチング有機単結晶TFTの低温デバイス特性と注入障壁の起源

○(M1)土田 真嗣¹、村田 啓人¹、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

9:30 ~ 9:45

[19a-A201-3] 有機電界効果トランジスタの半導体-絶縁体界面修飾の移動度への影響

○(M2)高田 幸志¹、下谷 秀和¹ (1.東北大学理)

9:45 ~ 10:00

[19a-A201-4] i-nホモ接合を用いた高分子ショットキーバリアダイオード

○金田 高廣¹、刑部 永祥¹、山下 侑^{1,2,3}、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純一^{1,2,3} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.JST CREST)

10:00 ~ 10:15

[19a-A201-5] カーボン系材料で構成されたメタルフリー相補型回路

○渡辺 和誉¹、三浦 直樹²、田口 博章²、小松 武志²、荒武 淳²、牧田 龍幸³、田邊 正廣³、脇本 貴裕³、熊谷 翔平⁴、岡本 敏宏^{4,5}、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純一^{1,5} (1.東大院新領域、2.NTT先端集積デバイス研、3.パイクリスタル株式会社、4.東工大物質理工、5.JST-CREST)

10:30 ~ 10:45

[19a-A201-6] 有機4値論理回路の開発 (I)：
積層型アンチ・アンバイポーラトランジスタ○早川 竜馬¹、Panigrahi Debdatta¹、若山 裕¹ (1.物材機構)

◆奨励賞エントリー

10:45 ~ 11:00

[19a-A201-7] 有機4値論理回路の開発 (II)：並列型アンチ・アンバイポーラトランジスタ

○高橋 海斗^{1,2}、早川 竜馬¹、金井 要²、若山 裕^{1,2} (1.物材機構、2.東理大)

◆奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[19a-A201-8] ボトムゲート・ボトムコンタクト型有機単結晶TFTにおけるゲート絶縁膜材料に依存したキャリア注入

○(D)村田 啓人¹、土田 真嗣¹、井上 悟¹、東野 寿樹²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.産総研)

◆奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[19a-A201-9] 高効率高分子ショットキーダイオード

○(DC)刑部 永祥¹、山下 侑²、田嶋 陽子¹、Barlow Stephen³、Marder Seth³、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純一^{1,2} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.コロラド大ボルダー校)

◆奨励賞エントリー

11:30 ~ 11:45

[19a-A201-10] ひずみ印加有機単結晶トランジスタにおける静的・動的特性の評価

○安部 深月¹、澤田 大輝¹、山下 侑^{1,2,3}、糟谷 直孝¹、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純一^{1,2,3} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.JST CREST)

◆奨励賞エントリー

11:45 ~ 12:00

[19a-A201-11] 導電性高分子積層による有機単結晶トランジスタの低接触抵抗化

○(M1)守本 蒼生¹、山下 侑^{1,2,3}、澤田 大輝¹、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純一^{1,2,3} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.JST CREST)

◆奨励賞エントリー

12:00 ~ 12:15

[19a-A201-12] 有機単結晶トランジスタの擬似参照電極動作とイオンセンサ応用

○(M1)王 璞石¹、山下 侑^{1,2,3}、早川 遥海¹、熊谷 翔平¹、糟谷 直孝¹、渡邊 峻一郎¹、竹谷 純一^{1,2,3} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.JST CREST)

◆奨励賞エントリー

12:15 ~ 12:30

[19a-A201-13] カーボンナノチューブ光検出器と有機回路を用いた超柔軟・高感度なフレキシブル光センサシート

○川端 玲^{1,2}、李 恒³、荒木 徹平^{1,2}、秋山 実邦子^{1,2}、高橋 典華³、酒井 大揮³、松崎 勇斗³、山本 みな実³、高井 怜於³、青嶋 祐斗³、松岡 望^{1,2}、栗平 直子¹、植村 隆文¹、河野 行雄^{3,4}、関谷 毅^{1,2} (1.阪大産研、2.阪大院工、3.中央大、4.情報研)

液晶性材料を用いた有機電気化学トランジスタの ESR 研究

ESR study of organic electrochemical transistors using a liquid crystalline material

筑波大数物¹, 筑波大エネ物質科学セ²

○(M1)岡部 沙代¹, 山口 世力¹, 塩川 凜人¹, 王 佳曦¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2}

Inst. Pure Appl. Sci., Univ. of Tsukuba¹; TREMS, Univ. of Tsukuba²

°Sayo Okabe¹, Seira Yamaguchi¹, Rinto Shiokawa¹, Jiaxi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹,

Kazuhiro Marumoto^{1,2}

E-mail: s2320328@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】近年、軽量かつフレキシブルで作製コストの低い有機材料を用いた有機トランジスタが注目されている。有機トランジスタに用いる有機半導体材料として、液晶性 p 型半導体材料である Ph-BTBT-10 (Fig. 1) が提案されている^[1]。これまで類似の分子構造をもつ C₈-BTBT および C₁₀-DNTT トランジスタの電子スピン共鳴 (ESR) 研究が行われてきた^[2-4]。しかし Ph-BTBT-10 トランジスタの ESR 研究は報告されていない。本研究では、電荷キャリア濃度を増強するため有機電気化学トランジスタ (OECT) 構造を採用し、ESR を用いて電荷蓄積状態と分子配向を微視的な視点から研究した。

【実験】作製した OECT の構造を Fig. 2 に示す。半導体層として Ph-BTBT-10 を窒素雰囲気下でスピンコート法により成膜した。電解質層として、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と共重合体高分子 (PS-PMMA-PS) で構成されるイオンゲルをドロップキャスト法により形成した。ゲート電極として Ni/Au (3 nm/57 nm) を、ソースおよびドレイン電極として Au (60 nm) を真空蒸着法により成膜した。窒素雰囲気下で配線を行い、ESR 試料管に封入した後、ESR 測定を行った。

【結果】OECT の動作はヒステリシスが大きくなるという傾向がある一方で、本研究で作製した OECT はヒステリシスが比較的小さい安定したトランジスタ動作を示した (Fig. 3)。ESR 測定ではドレイン電圧 (V_D) を印加せず、ゲート電圧 (V_G) を負に印加した。V_G の絶対値が増加すると、ESR 信号強度が増加した。観測された信号は Ph-BTBT-10 中の正孔であると同定されたため、ESR 信号強度の増加は Ph-BTBT-10 中に正孔が蓄積していることを意味する。また外部磁場の印加方向を基板平面に対して変化させると異なる *g* 因子が得られ、Ph-BTBT-10 の分子配向に由来する異方性を確認した。この結果は先行研究^[2-4]の結果と矛盾しない。さらに、密度汎関数理論を用いた分子配向の解析も進めている。

[1] H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, Nat. Commun. **6**, 6828 (2015).

[2] H. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 081306(R) (2011).

[3] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 035308 (2012).

[4] Y. Kinoshita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 033301 (2014).

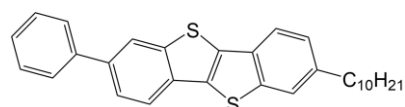


Fig. 1 Chemical structure of Ph-BTBT-10.

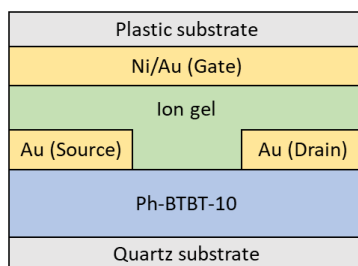


Fig. 2 Structure of the Ph-BTBT-10 OECTs in this study.

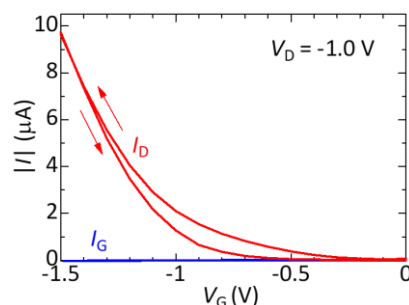


Fig. 3 Transfer characteristic of a Ph-BTBT-10 OECT.

高急峻スイッチング有機単結晶 TFT の低温デバイス特性と 注入障壁の起源

Low-Temperature Device Characteristics and Origin of Injection Barrier in Sharp Switching Organic Single-Crystal TFTs

東大院工¹, °(M1)土田 真嗣¹, 村田 啓人¹, 井上 悟¹, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, °Shinji Tsuchida¹, Keito Murata¹, Satoru Inoue¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: tsuchida@hsgw.t.u-tokyo.ac.jp

有機薄膜トランジスタ (OTFT) の実用化を目指す上では、半導体層に損傷を与えることなく電極等を微細加工することが可能な、ボトムコンタクト (BC) 型構造が好ましいと考えられる。この BC 型 OTFT の高性能化に関し、最近、ゲート絶縁層に緻密で高撥液な絶縁層を与える Cytop を用いた BC 型構造の塗布型単結晶 OTFT において、理論限界に迫る超高急峻なスイッチングと高い移動度が得られることが報告された[1]。このレベルの高移動度が得られるとき、トップコンタクト (TC) 型 OTFT では、多くの場合に温度低下とともに移動度が向上するバンド的伝導が見られることが報告されている[2]。そこで本研究では、Cytop をゲート絶縁層に用いた BC 型 OTFT の低温におけるデバイス特性を調べ、TC 型と同様な電気伝導が生じているのかを調べた。結果、特にドレイン電圧 V_d が小さい場合に温度低下とともに移動度が低下する熱活性型の挙動が見られ、BC 型 OTFT における注入障壁の存在を示唆する結果を得たので報告する。

実験では、半導体として $pTol-BTBT-C_{11}$ と $pTol-BTBT-C_{13}$ の混合体 (体積比 7:3) を使用し、拡張メニスカス塗布法[1]により Cytop 層上に単層 2 分子膜を製膜した。これを用いて BC 型 OTFT を作製し低温における移動度の振る舞いを調べたところ、特に V_d が小さい場合に熱活性的な温度依存性が確認された (図(a)(b))。この熱活性的振る舞いについて詳しく調べるため、活性化エネルギーのゲート電圧 V_g 依存性を求めた (図(c))。結果、十分大きい V_g でも活性化エネルギーは約 30 meV を下回らないことが分かった。以上から、BC 型 OTFT における V_g に依存しない注入障壁の存在が示唆される。講演では、低温におけるデバイス特性、及びそれにもとづき算出した活性化エネルギーの V_g 依存性と、異なる絶縁膜や半導体を用いた効果等について議論を行う。[1] G. Kitahara *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020). [2] T. Hamai *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 074601 (2020).

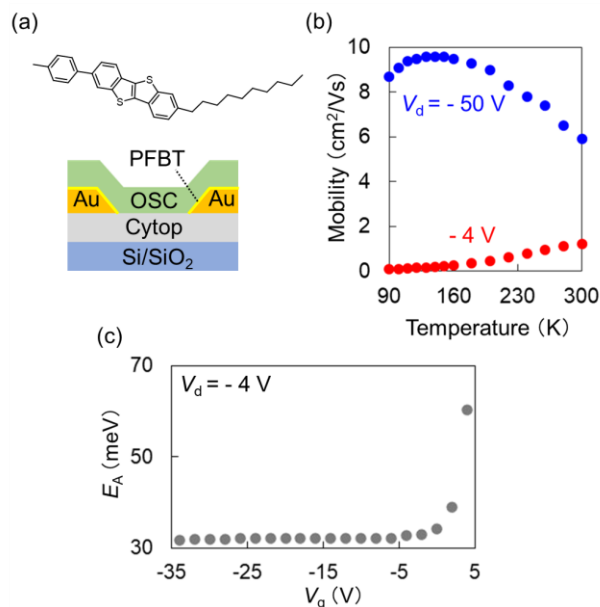


Fig. (a) Chemical structure of $pTol-BTBT-C_n$ and device structure. (b) Temperature dependence of mobility at $V_d = -4$ V and -50 V. (c) V_g dependence of activation energy at $V_d = -4$ V.

有機電界効果トランジスタの半導体-絶縁体界面修飾の移動度への影響

Effect of semiconductor-insulator interface modification on mobility of organic field-effect transistors.

東北大理¹ (M2)高田幸志¹, 下谷秀和¹

Tohoku Univ¹, Koshi Takada¹, Hidekazu Shimotani¹

E-mail: takada.koshi.p5@dc.tohoku.ac.jp

両極性有機 FET において電子の移動度は正孔に比べ 1~2 桁小さいが、理論計算による有効質量の差からは正孔と電子の電界効果移動度の差はそれほど大きくはならないことが予想される。従って、両極性有機 FET の構成要素内に電子の伝導を阻害する要因があるものと考えられる。そこで、本研究では絶縁層の表面修飾に着目した。有機 FET において初めて電子の伝導が確認された報告も絶縁層修飾によるものである。この事からも絶縁層修飾によって電子移動度を制御できる可能性があると考えられる。修飾材料による電流値や移動度への影響やその原因としてポーラロンによる影響[1]やランダムに配向した双極子モーメント[2]が論じられてきた。我々はこれら 2 つの原理とは別に絶縁層修飾膜の材料における電気陰性度も移動度に影響を与えるものと考えられる。

本研究では構成元素の異なる材料を用いて絶縁層表面修飾を施した両極性有機 FET を作製し四端子法による測定を行い、絶縁層修飾膜による移動度への影響を調べた。

図 1 に本研究で作製した FET の模式図を示す。絶縁層修飾膜の材料としては、電気陰性度を指針として炭素と水素のみからなるポリスチレン(PS)、加えて比較的大きな電気陰性度を持つ酸素を含んだポリメチルメタクリレート(PMMA)、更に大きな電気陰性度の値を持つ塩素を含むポリ(4-クロロスチレン)(PCS)の 3 種(図 2)を選択し、Si/SiO₂ 基板上に成膜した。その上にルブレ単結晶を貼付け、Au/Ca 非対称電極を蒸着した。

四端子測定より得た、其々の修飾膜を用いた FET の電子(μ_e)・正孔(μ_h)の移動度を表 1 にまとめた。最も高い電子移動度を示した修飾膜は PS であり、次いで PMMA、残る PCS については電子の伝導を示さないという結果となった。有機 FET の電界効果移動度は半導体-絶縁体界面の電荷トラップ準位の深さと数に依存し、電気陰性度が高い元素を含む物質を修飾膜材料として用いると電子移動度が低下すること、同じ修飾膜材料でも正孔と電子に対してトラップ準位の深さが異なると予想する。正孔の移動度についてはポーラロンや双極子モーメントの影響であれば、電子と同程度に働くはずであるが正孔への影響が大きいことから別の原因が働いていることが予想される。その原因として我々は絶縁層修飾膜に含まれる元素の電子親和力の違いと考えている。従って電気陰性度の高い元素が直接電子をトラップする要因として働いているものと考えられる。

発表では伝達特性の温度依存性から得られたトラップ準位の状態密度をもとに議論を行う。

[1] I.N.Hulea *et al.*, nature material Vol5 December (2006)

[2] By Janos Veres *et al.*, Adv. Funct. Mater. **2003**, 13, No.3

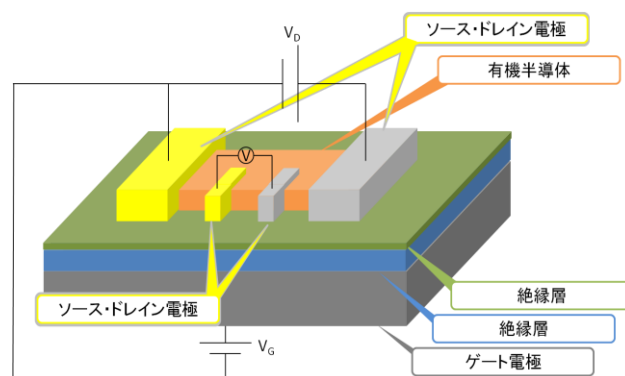


図 1 FET の模式図

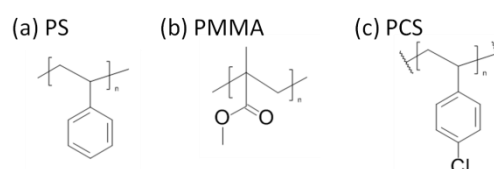


図 2 絶縁層修飾膜に使用したポリマーの構造式

表 1 チャンネルの電界効果移動度

	PS	PMMA	PCS
μ_h (cm ² /V·s)	9.40	9.28	3.58
μ_e (cm ² /V·s)	2.14	1.42	×

i-n ホモ接合を用いた高分子ショットキーバリアダイオード

Polymer Schottky barrier diodes with i-n homojunction

東大院新領域¹, 物材機構², JST CREST³○金田 高廣¹, 刑部 永祥¹, 山下 侑^{1,2,3}, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,2,3}Univ. of Tokyo¹, NIMS², JST CREST³,°Takahiro Kaneta¹, Nobutaka Osakabe¹, Yu Yamashita^{1,2,3}, Shun Watanabe¹, Jun Takeya^{1,2,3}

E-mail: t.kaneta23s@ams.k.u-tokyo.ac.jp

溶液プロセスによる製膜が可能な高分子半導体は安価でフレキシブルな IoT デバイスの材料として期待されている。しかし、高周波用途に適用可能な整流ダイオードは開発途上であり、未だ高周波かつ数 V 程度の低電圧での動作は報告されていない。無機半導体デバイスにおいてはドーパ量の異なる同種半導体の接合であるホモ接合をつくることで優れたデバイスが実現しているが、効果的なドーピング手法が開発されていなかった高分子半導体ではこのような手法を利用することは困難であった。

本研究では当研究室で開発された高分子半導体に対する高密度の化学ドーピング手法[1]を n 型高分子半導体 N2200 (図 a)[2]に対して用いた。n ドープ半導体層上に未ドープの同材料を積層することで、膜厚方向における真性層と n ドープ層の接合(i-n 接合)をもつダイオードを作製した(図 b)。

作製したダイオードの電流-電圧特性を図 c に示す。負電圧領域と比較して正電圧領域では電流値が顕著に大きく、上下の電極界面付近でドーピング密度が異なっていることを示唆している。また、未ドープ層に対する n ドープ層の膜厚の比率を増加させることで電流値が増加しており、ダイオード特性の制御が実現できている。ドーピング層の比率が高い素子は、13.56 MHz の高周波において従来は困難であった 2 Vpp(peak to peak)付近を含む微小電圧においても良好な整流特性を示した(図 d)。これらの結果はホモ接合を有する溶液プロセス高分子ダイオードが IoT 用途を含む高周波整流素子として有望であることを示している。

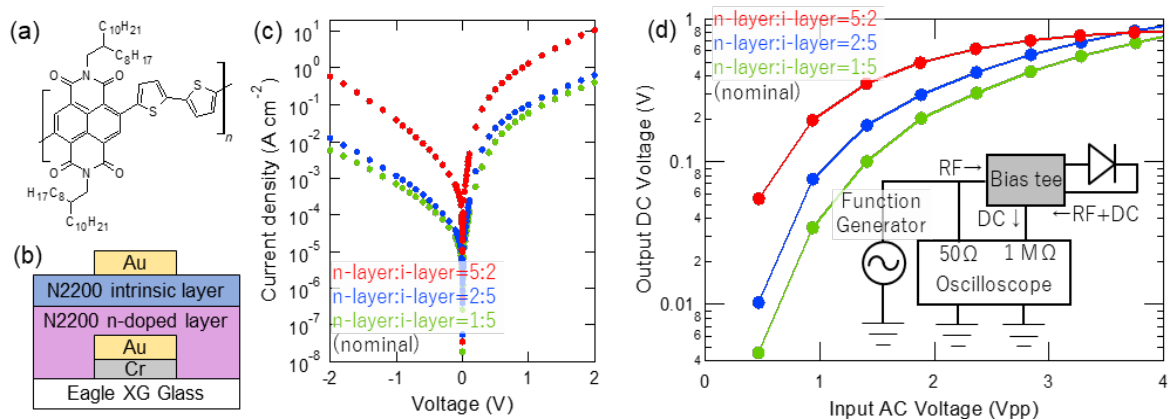


Fig. (a) Chemical structure of N2200. (b) Structure of polymer diodes with i-n junction. (c) Current-Voltage characteristic of diodes with i-n junction. (d) Output DC voltage as a function of input AC voltage at 13.56 MHz.

[1] Y. Yamashita, J. Takeya, S. Watanabe *et al.*, *Nature* **572**, 634 (2019). [2] H. Yan, F. Dotz *et al.*, *Nature* **457**, 679 (2009).

カーボン系材料で構成されたメタルフリー相補型回路

Carbon-based, metal-free complementary circuits

東大院新領域¹, NTT 先端集積デバイス研², パイクリスタル株式会社³, 東工大物質理工⁴,
JST-CREST⁵ ○渡辺 和誉¹, 三浦 直樹², 田口 博章², 小松 武志², 荒武 淳², 牧田 龍幸³,
田邊 正廣³, 脇本 貴裕³, 熊谷 翔平⁴, 岡本 敏宏^{4,5}, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,5}

Univ. of Tokyo¹, NTT Device Technology Labs., NTT Corporation², Pi-Crystal Inc.³, Tokyo Tech⁴,
JST-CREST⁵ ○K. Watanabe¹, N. Miura², H. Taguchi², T. Komatsu², A. Aratake², T. Makita³,
M. Tanabe³, T. Wakimoto³, S. Kumagai⁴, T. Okamoto^{4,5}, S. Watanabe¹, J. Takeya^{1,5}

E-mail: kaz-watanabe@edu.k.u-tokyo.ac.jp

Internet of Things (IoT) 社会では、あらゆるモノがインターネットに接続されて情報交換することで、生産性やエネルギー消費、社会サービスの大幅な効率化が見込まれている。個々のモノが通信・データ処理をするためには1兆個規模の電子デバイスが必要と言われているが、その回収は実質的に不可能であるため、いわゆる「都市鉱山」に代表される電子デバイスの資源問題はより深刻になると予想されている。そのため IoT デバイスは、希少な金、銀、プラチナ等の貴金属を含み、シリコンをベースとする従来の無機系半導体から脱却し、炭素を中心とした資源循環しやすい材料で再構成されることが望ましい。

近年、有機エレクトロニクス分野では、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度の有機半導体 (OSC) の分子設計やプロセス開発が積極的に進められており、溶液塗布法を用いて、 $1,000 \text{ cm}^2$ ほどの大面積単結晶薄膜が得られるようになった^{[1][2]}。さらにその薄膜から数万～数百万個規模の有機薄膜トランジスタ (OTFT) が作製されるなど、有機物ベースのデバイスを低コストで大量生産できる体制が整いつつあり、IoT 社会を支える半導体材料として注目を集めている。その一方、OTFT の電極については希少な金、銀、プラチナ等の貴金属を用いた研究がほとんどであり、資源循環性に優れた IoT デバイスを実用化するためには電極材料の革新が必須である。

本研究では、グラファイト状カーボンをベースにした無機カーボンの電極と、有機物フィルムの絶縁膜および基板から成る OTFT の作製プロセスを新たに確立した。OSC コアとして、当研究室で開発した $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ および $\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$ を用いることで、それぞれ P 型および N 型の OTFT として動作させることに成功した。さらに、これらのトランジスタを無機カーボン配線で互いに接続して集積化した結果、カーボン系材料のみで構成されたメタルフリーな相補型アナログ/デジタル回路が構築できることを実証した。発表では、本メタルフリー回路の製造プロセスから回路特性までを俯瞰的に議論する。

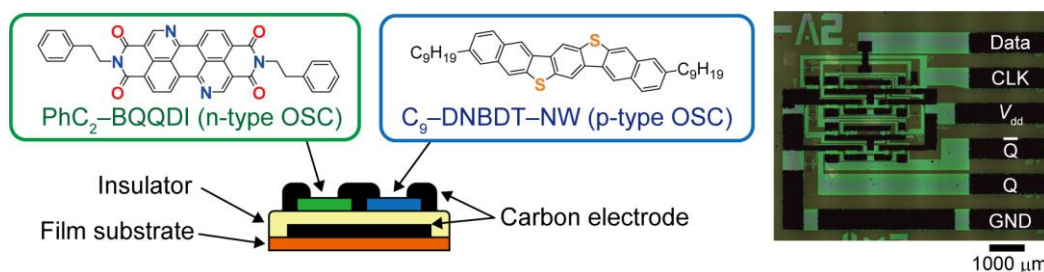


Fig.1 メタルフリー回路の概要図、および作製した D Flip-Flop 回路の顕微鏡写真

[1] A. Yamamura, J. Takeya, et. al., *Sci. Adv.* 4, eaao5758 (2018). [2] S. Kumagai, et. al., *Scientific Reports*, 9, 15897 (2019).

有機4値論理回路の開発 (I): 積層型アンチ・アンバイポーラトランジスタ

Development of quaternary logic circuit (I): stacked-type antiambipolar transistor

物材機構 °早川 竜馬, Debdatta Panigrahi, 若山 裕

NIMS °Ryoma Hayakawa, Debdatta Panigrahi, Yutaka Wakayama

E-mail: HAYAKAWA.Ryoma@nims.go.jp

【はじめに】有機集積回路の高性能化に向けて、素子の微細化だけに依存しない新しい高性能化手法の開発が求められている。従来の2値演算から多値演算への拡張は、その有力手法として古くから提案されているが、既存のCMOS技術では回路構成が複雑になり多値化の利点が生かされていない^[1]。また単電子トランジスタに代表される量子効果トランジスタを利用した多値論理回路が提案されているが室温での安定動作に課題がある^[2]。上記背景から、我々は有機アンチ・アンバイポーラトランジスタ (antiambipolar transistor: AAT) を用いた多値論理回路を提案してきた^[3,4]。AATはゲート電圧の増加に伴いドレイン電流が減少する負性微分トランスコンダクタンス (negative differential transconductance: NDT) を室温で示すため、CMOS回路のp型トランジスタをAATに置き換えるだけで3値論理回路として機能する。本講演では、さらに異なるn型半導体を積層し、2つのNDT領域を形成することで4値論理回路へ拡張したので報告する^[5]。

【実験および結果】Fig. (a) に作製した多値論理回路の素子構造図を示す。高ドーパSi基板 (ボトムゲート) 上にゲート絶縁膜として30 nmのHfO₂を原子層堆積法により形成し、その後、コーティング膜としてPMMA (10 nm)をスピンコート法により塗布した。続いてn型半導体としてPTCDI-C8 (n1) (8 nm)およびPhC2-BQQDI (n2) (7 nm)、p型半導体としてC8-BTBT (p) (25 nm)を真空蒸着し、面内に2つのpn接合を持つAATを作製した。最後にソース電極、出力電極、ドレイン電極としてAuを真空蒸着法により形成し、多値論理回路とした。

Fig. (b) に作製したAATの I_D - V_G 特性を示す。従来の単一pn接合だけで構成されたAATでは、1つのNDT領域しか観測されなかったが、本素子では、PTCDI-C8とPhC2-BQQDIトランジスタの閾値電圧が異なるため、2つのNDT領域が観測された (NDT 1: $-8 \text{ V} < V_G < -10 \text{ V}$, NDT 2: $-11 \text{ V} < V_G < -12 \text{ V}$)。この I_D - V_G 特性でのダブルピークの発現により、 V_{IN} - V_{OUT} 特性に4つの異なる電圧値が出力され、4値論理回路として動作することを実証した。ここでFig. (b)で観測されたNDT 1,2はFig. (c)の論理値1/3、2/3に対応する。この成果は、異なるn型半導体を積層するという比較的簡単な手法で3値から4値論理回路へ拡張した点で意義がある。今後、積層数を増加させることで更なる多値化に繋がるため、有機集積回路の新たな高性能化手法として期待される。

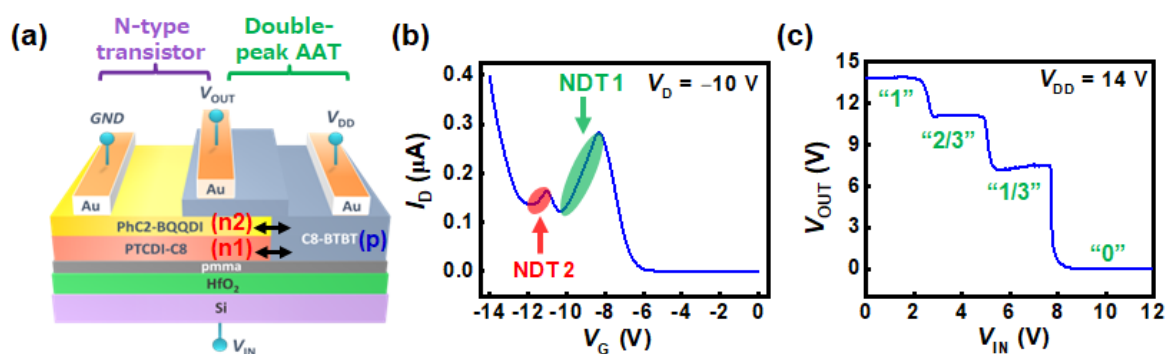


Fig. (a) Device structure of a quaternary logic circuit. (b) I_D - V_G curve of an AAT with double NDT ranges. (c) Voltage transfer curve of the quaternary logic circuit. Reprinted from [5] with permission (copyright 2023, Wiley-VCH GmbH).

【参考文献】

- [1] S. Lin *et al.*, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 10, 217 (2011). [2] M. Seo *et al.*, *Sci. Rep.* 4, 3806 (2014). [3] K. Kobashi *et al.*, *Nano. Lett.* 18, 4355 (2018). [4] D. Panigrahi *et al.* *Appl. Phys. Express* 14, 081004 (2021). [5] D. Panigrahi *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2213899 (2023).

有機 4 値論理回路の開発 (II) : 並列型アンチ・アンバイポーラトランジスタ

Development of quaternary logic circuit: parallel-type antiambipolar transistors

物材機構¹, 東理大² ○高橋 海斗^{1,2}, 早川 竜馬¹, 金井 要², 若山 裕^{1,2}

NIMS¹, Tokyo Univ. of Sci.², ○Kaito Takahashi^{1,2}, Ryoma Hayakawa¹, Kaname Kanai², Yutaka Wakayama^{1,2}

E-mail: TAKAHASHI.Kaito@nims.go.jp

【はじめに】IoT 社会の実現に向け、柔軟性と軽量性を併せ持つ高性能有機集積回路の開発が必要とされている。この課題に対して我々は演算値の多値化による集積度の向上に取り組んできた。本講演では、4 値論理回路の実現に向けてアンチ・アンバイポーラトランジスタ(AAT)を並列接続することで I_D - V_G 特性に明瞭な 2 つの負性微分トランスコンダクタンス (NDT) を観測できたことを報告する。AAT はチャンネル内に PN 接合を有し、ドレイン電流が増減する NDT を室温で示す^[1]。この特異な伝導現象を利用し、AAT と N 型トランジスタを組み合わせた 3 値論理回路を開発してきた。近年ではさらに AAT の PN 接合数を増やすことで 2 つの NDT 領域を形成し、4 値論理回路動作に成功した^[2]。しかし、出力電圧のバランスやノイズマージンなどの特性に改善の余地が残る。この問題を解決するために本研究では AAT を並列に接続した回路を作製した。ここではふたつの AAT の PN 接合位置とドレイン電圧値を独立に制御することでバランスの取れた 4 値論理回路を目指している。

【実験及び結果】並列型 AAT の素子断面図と平面図を Fig.1(a), (b)に示す。SiO₂/Si 基板を支持基板とし、ボトムゲート電極として Cr (3 nm)/Au (30 nm) を真空蒸着した。その後、ゲート絶縁膜として HfO₂ (30 nm) を原子層堆積法により形成し、CYTOP (20 nm) をコーティングした。続いて P 型半導体として α -sexithiophene (α -6T) (15 nm) を成膜し、N 型半導体として PTCDI-C8 (15 nm)をソースからドレインまで架橋させ並列型 AAT を作製した。

Fig. 1(c)に I_D - V_G 特性を示す。 $V_G = -2.3$ V (V_{peak1})と -6.7 V (V_{peak2}) に Fig. 1(b)の AAT 1、2 に起因する 2 つの分離したピーク電流を観測できた。この成果は、以下に示す 2 つの効果により達成した。まずふたつの AAT における PN 接合位置を変えることにより、 V_{peak1} と V_{peak2} の間隔を 1 V 程度シフトさせた。これは PN 接合位置の変化により実効的なチャンネル長が変化したことに起因する。2 つ目はドレイン電圧の効果で、ドレイン電極を D1 および D2 に分離し、異なる電圧を印加することで V_{peak1} と V_{peak2} の間隔をさらに 3 V 程度シフトさせた。このように、PN 接合位置とドレイン電圧という 2 つのパラメータによりふたつのピーク電圧(V_{peak1} , V_{peak2})を制御できるため、4 値論理回路の特性向上が期待できる。

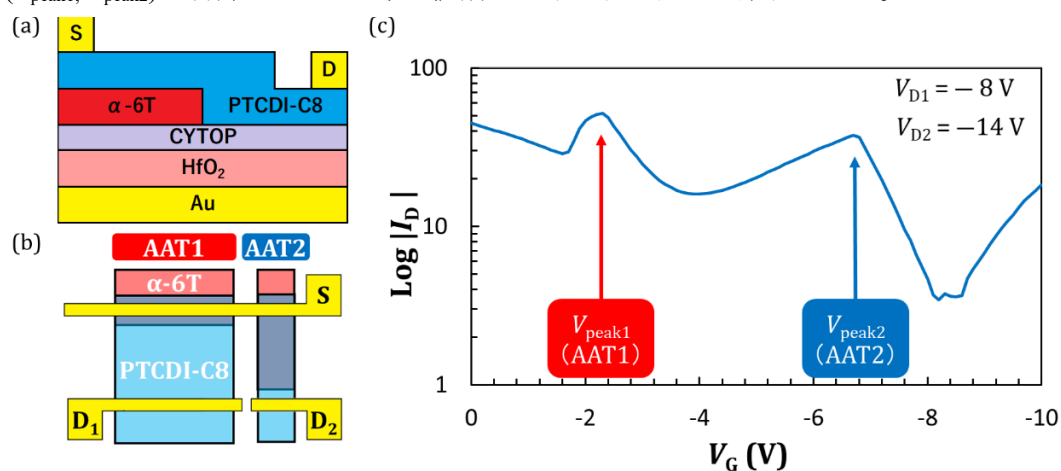


Fig.1 (a) Cross-section and (b) top view of a parallel-type AAT. (c) I_D - V_G curve of double-peak AAT.

【参考文献】 [1] K. Kobashi *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 3, 1700106 (2017). [2] D. Panigrahi *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2213899 (2023).

ボトムゲート・ボトムコンタクト型有機単結晶 TFT における ゲート絶縁膜材料に依存したキャリア注入

Gate-Dielectric-Dependent Carrier Injection Characteristics in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Type Organic Single-Crystal TFTs

東大院工¹, 産総研², [○](D)村田 啓人¹, 土田 真嗣¹, 井上 悟¹, 東野 寿樹², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, AIST²,

[○]Keito Murata¹, Shinji Tsuchida¹, Satoru Inoue¹, Toshiki Higashino², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: murata@hsgw.t.u-tokyo.ac.jp

有機薄膜トランジスタ (TFT) の実用には、半導体層へダメージを与えることなく電極や絶縁層を作製できるボトムゲート・ボトムコンタクト (BGBC) 型素子構造が適している。この BGBC型TFTにおけるキャリア注入は、半導体/電極界面と半導体/ゲート絶縁層界面が連なった3元界面近傍で生じる。これまでに我々は、半導体/電極界面だけではなく、半導体/絶縁層界面もキャリア注入特性に大きく影響を及ぼすことを報告してきた[1,2]。そこでは、高い撥液性を示すCytop絶縁層を用いた場合は顕著に接触抵抗が低下する様子がみられているものの、注入機構など詳細な起源はほとんど明らかになっていない。今回、様々な絶縁膜上に半導体単結晶薄膜を塗布製膜し、TFT特性や接触抵抗の性質を調べたので報告する。

試料作製は、半導体材料としてPh-BTBT-C₁₀とPh-BTBT-C₁₄を体積比97:3で混合したものをいい、拡張メニスカス塗布法[3]により2分子膜複数層で構成された単結晶薄膜によるBGBC型TFTを作製した。絶縁膜材料としてCytop、Parylene SR、ポリケイ皮酸ビニル (PVCn) を用いた (図(a))。結果、Cytop、Parylene、PVCn上でそれぞれ5.2 cm²/Vs、2.2 cm²/Vs、3.3 cm²/Vsという異なる線形移動度を示した (図(b))。そこでケルビンフォース顕微鏡 (KFM) により線形領域における局所電位分布を調べた結果、Parylene、PVCnを用いたTFTでは、3元界面近傍で大きな電位降下が生じており、主にソース電極側に偏って存在することがわかった (図(c))。この電位降下は接触抵抗によるものと考えられる。講演では、このようなTFT特性と接触抵抗の性質をふまえて、キャリア注入変化の起源について議論を行う。

[1] G. Kitahara *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2105933 (2021). [2] 村田他、第70回応用物理学会春季学術講演会 16p-E502-2. [3] G. Kitahara *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020).

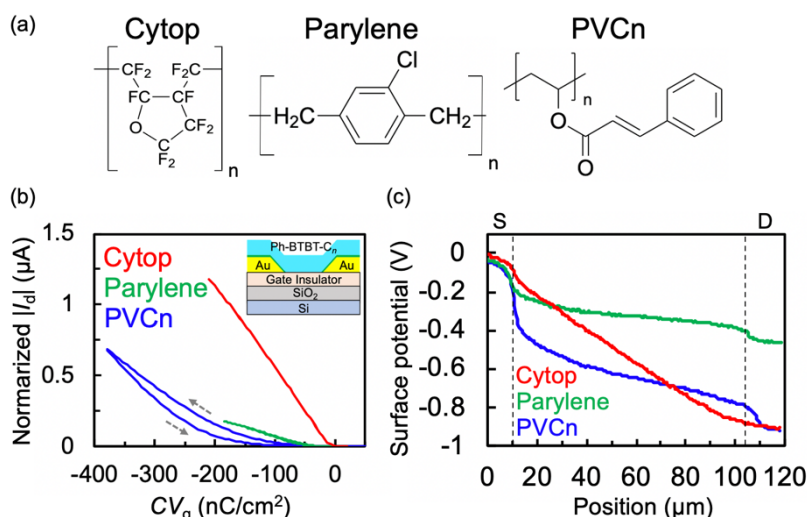


Fig. (a) Chemical structure of each gate insulator. (b) Channel-size-normalized transfer curves in the linear regime with Cytop, Parylene and PVCn. (c) Surface potential distribution along the TFT channel in the linear regime; the profile for $V_d = 0$ V is subtracted from all profiles. “S” and “D” correspond to source and drain, respectively. The drain voltage is -1 V for Cytop and PVCn, and -0.5 V for Parylene in Figs. (b),(c).



高効率高分子ショットキーダイオード

Polymer Schottky diodes with high rectification efficiency

東大院新領域¹, 物材機構², コロラド大ボルダー校³

(DC)〇 刑部 永祥¹, 山下 侑², 田嶋 陽子¹, Stephen Barlow³, Seth R. Marder³, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, NIMS², CU-Boulder³

(DC)〇 Nobutaka Osakabe¹, Yu Yamashita², Akiko Tajima¹, Stephen Barlow³, Seth R. Marder³, Shun Watanabe¹, Jun Takeya^{1,2}

E-mail: 4180292066@edu.k.u-tokyo.ac.jp

有機半導体は、軽量で機械的柔軟性が高く塗布プロセスによる低コストでの製膜が可能であることから、次世代エレクトロニクス材料として期待が寄せられている。あらゆるモノとモノをネットワークを介してつなぐ次世代の需要に応えるため遠距離での無線通信及び給電が可能なデバイスが安価かつ大量に必要とされており、商用周波数帯域 (Ultrahigh frequency) UHF 帯で応答する印刷型電子デバイスの実現が期待されている。近年 UHF 帯で整流動作を示すショットキーダイオードが開発されつつあるが[1][2]、実デバイスへの応用に向けては交流入力電力に対する直流出力電力の割合で表されるダイオードの整流効率が重要となる。有機ダイオードではキャリア移動度の低さやキャリア注入障壁が整流効率を制限すると考えられるが、これまでに UHF 帯などの高周波領域における実用的な効率の値や、その定量的な議論は報告されていない。

筆者らは金電極表面に還元剤 (RuCp**Mes*)₂ [3]の溶液をスピンオフすることによって仕事関数を 3.66 eV 程度まで浅くできることを発見した(Fig1a)。

この手法で仕事関数を操作した電極を用いることで n 型高分子半導体との Schottky 障壁を軽減した縦型ダイオードを作製した。n 型高分子半導体材料としては結晶性とキャリア移動度の高い N2200 を用いた。Fig1b はダイオードの *I-V* 特性であり、数 mA の順方向電流と 3 桁以上の整流比が得られていることがわかる。このダイオードに 920 MHz の正弦波を入力した実験結果が Fig2 であり、入力電圧と同程度の直流電圧が出力されていることから UHF 帯での整流動作が確認された。この素子について入力電力と出力電力を適切に計測するセットアップを構築し、整流効率を測定すると半波整流で 10%をこえる高効率を示した。

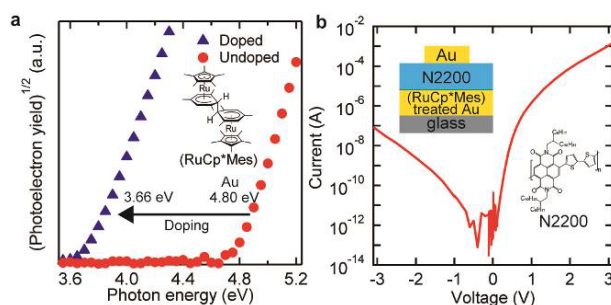


Fig1 a. Photoelectron yield spectroscopy measurements of Au before and after treating with (RuCp**Mes*)₂. b. *I-V* characteristics of the fabricated diode (2500 μm²).

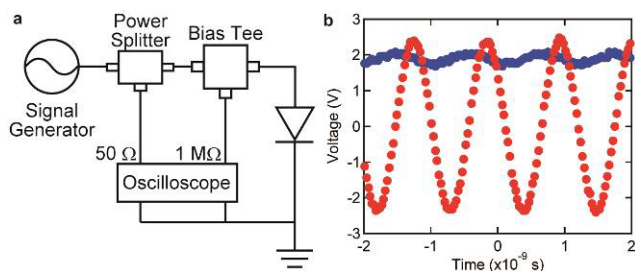


Fig2 a. The circuit diagram and b. plots for time response of the diode. Input signal was 15 dBm sine wave at 920 MHz.

[1] C. Kang, C. Lee *et al. Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500282 (2016). [2] K. Loganathan, T. Anthopoulos *et al. Adv. Mater.* **34**, 2108524 (2022). [3] S. Guo, S. Marder *et al. Adv. Mater.* **24**, 699-703 (2012).

ひずみ印加有機単結晶トランジスタにおける静的・動的特性の評価

Evaluation of static and dynamic performances in strain-induced organic single crystal transistors

東大院新領域¹, 物材機構², JST CREST³

○安部 深月¹, 澤田 大輝¹, 山下 侑^{1,2,3}, 糟谷 直孝¹, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,2,3}

Univ. of Tokyo¹, NIMS², JST CREST³

○Mizuki Abe¹, Taiki Sawada¹, Yu Yamashita^{1,2,3}, Naotaka Kasuya¹,

Shun Watanabe¹, Jun Takaya^{1,2,3}

E-mail: abe-mizuki430@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機半導体は主に van der Waals 相互作用で弱く凝集した分子性固体であり、電子輸送において熱により励起した分子振動の変調を多分に受けるため、キャリア移動度が Si 等の共有結合性の結晶材料と比べ 2 桁程度低くなってしまうことがデバイス応用への壁となっている。有機薄膜トランジスタ (OTFT) では最大応答周波数 (遮断周波数, f_T) が半導体のキャリア移動度に比例して向上するため、高速性が要求される集積回路への有機半導体の応用には移動度の向上が必須である。

有機半導体単結晶の電子輸送特性は圧力印加に伴う格子ひずみに敏感に応答することが知られており[1]、格子ひずみを導入することでキャリア伝導を阻害する分子振動が抑制されキャリア移動度が大きく向上する。本研究では、この格子ひずみ効果を利用して OTFT の応答周波数を向上させることを試みた。

今回、有機半導体 C₉-DNBDT-NW の単結晶膜を用いてポリイミド基板 (厚さ 15 μm) 上に作製した OTFT を、曲げ状態 (凸状) に固定された厚膜 (500 μm) のプラスチック支持基板上に貼り付け、その後に基板全体の曲げを解放し平面に戻すという独自の手法により上部の OTFT 基板に均一な圧縮ひずみを導入した (Fig. 1)。ひずみ導入前後における OTFT の静的・動的特性を評価し、1 軸性圧縮ひずみに伴うキャリア移動度の増加及び遮断周波数の向上 (Fig. 2) が見られた。当日の発表では、有機半導体単結晶の格子ひずみが単結晶 OTFT のデバイス特性に及ぼす影響について議論する予定である。

[1] T. Kubo, J. Takeya *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 11156 (2016).

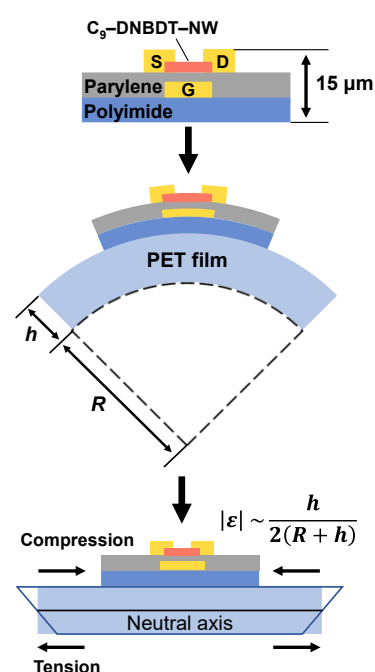


Fig. 1 Schematics on the method to induce strain on OTFT.

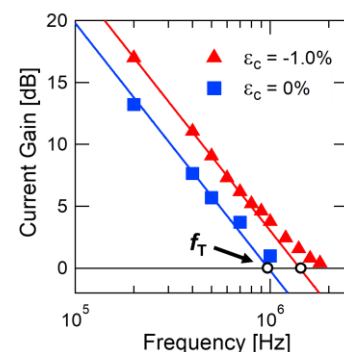


Fig. 2 Improvement of cutoff frequency by compressive strain

導電性高分子積層による有機単結晶トランジスタの低接触抵抗化

Lowering contact resistance in organic single crystal transistors by conductive polymers interlayer

東大院新領域¹, 物材機構², JST CREST³

○(M1) 守本 蒼生¹, 山下 侑^{1,2,3}, 澤田 大輝¹, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,2,3}

Univ. of Tokyo¹, NIMS², JST CREST³

○(M1) Aoi Morimoto¹, Yu Yamashita^{1,2,3}, Taiki Sawada¹, Shun Watanabe¹, Jun Takeya^{1,2,3}

有機電界効果トランジスタ (OFET) はフレキシブルかつ溶液プロセスにより安価に大面積化が可能な次世代エレクトロニクスデバイスとして注目されている。OFET のハイパワーデバイスや高周波応答への応用に向けては、チャネル抵抗と電極-半導体界面での接触抵抗の低減を両立することが必須である。前者については当研究室で溶液プロセスにより製膜可能な高いキャリア移動度を示す低分子有機半導体材料が開発されている^[1]一方、後者についてはさまざまな手法による接触抵抗の低減が報告されているが量産可能かつ低抵抗を両立する手法は未だ確立されていない^[2]。本研究では、安定かつ量産可能な手法により接触抵抗を低減することを目指し、OFET の電極-半導体界面にアモルファスポリマーである PTAA (Fig. (a)) を高密度にドーピング interlayer として積層する電極構造を検証した。p 型半導体に C₉-DNBDT-NW (Fig. (b)) の単分子薄膜を使用し、PTAA の化学ドーピングは当研究室で開発された手法^[3]を応用し、1,4-Benzoquinone と Lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate を溶解した酸性水溶液に浸漬させることで行った。

電極に Cu を用いた OFET の飽和特性を Fig. (d) に示した。PTAA を積層した場合のキャリア移動度は 6.0 cm²/Vs と、PTAA を積層せず Cu 電極を積層した OFET よりも 1 桁以上大きい。これは本電極構造により半導体のイオン化ポテンシャルより仕事関数の小さな金属種を用いても適切なデバイス動作を実現できることを示している。また電極に Au を用いた OFET の伝達特性を Fig. (e-f) に示した。飽和領域では 9.5 cm²/Vs, 線形領域では 5.1 cm²/Vs の高いキャリア移動度を示し、両者で 6 桁以上の高い on/off 比を達成した。TLM 法により算出した $R_c W$ は $V_G - V_{th} = -21.5$ V において 455 Ω cm であった。当日の発表では PTAA 層をより高密度にドーピングすることでさらなる接触抵抗低減が見込まれることも併せて発表する。

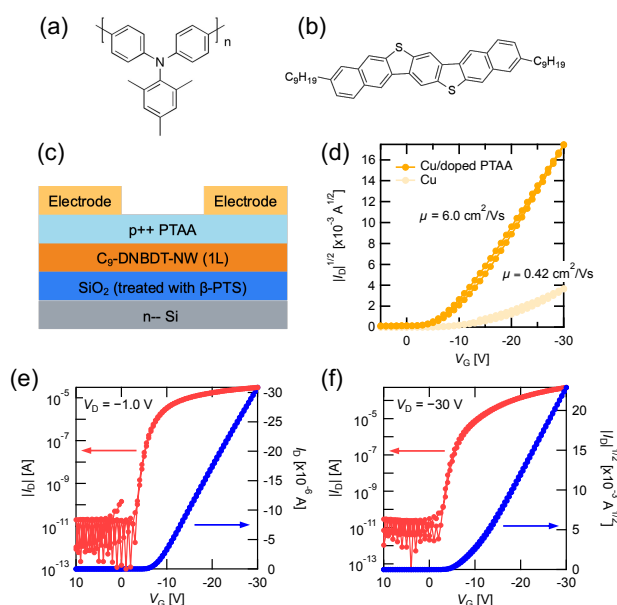


Fig. Chemical structure of (a) PTAA and (b) C₉-DNBDT-NW. (c) Structure of OFET inserted p-doped PTAA as an interlayer. (d) Comparison of OFET characteristics using Cu as electrodes in the saturation regime, where the carrier mobility is improved by inserting the doped PTAA layer. OFET characteristic using Au as electrodes in the (e) linear and (f) saturation regime ($L = 90$ μ m, $W = 600$ μ m).

[1] S. Kumagai, J. Takeya *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 15897 (2019).

[2] Borchert, J. W., Klauk, H. *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2104075 (2022).

[3] Y. Yamashita, J. Takeya, S. Watanabe *et al.*, *Commun. Mater.* **2**, 45 (2021).

有機単結晶トランジスタの 擬似参照電極動作とイオンセンサ応用 Quasi-reference electrode and ion-sensor based on organic single-crystal transistor

東大院新領域¹, 物材機構², JST CREST³

○(M1)王 璞石¹, 山下 侑^{1,2,3}, 早川 遥海¹, 熊谷翔平¹,
糟谷 直孝¹, 渡邊 峻一郎¹, 竹谷 純一^{1,2,3}

Univ. of Tokyo¹, NIMS², JST CREST³

°Pushi Wang¹, Yu Yamashita^{1,2,3}, Harumi Hayakawa¹, Shouhei Kumagai¹,
Naotaka Kasuya¹, Shun Watanabe¹, Jun Takeya^{1,2,3}

E-mail: wang-pushhi280@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

化学センサは人体の健康管理から水質管理など、幅広い場面において必要なデバイスである。IoT 社会では特に多様な用途を実現するため小型化、微細化が求められる。そうした要求を満たす新たなセンサとして、トランジスタによる薄膜型センサの実現が期待されている。しかし電気化学計測では一般に嵩高い参照電極が必要であり、センサの薄膜化への課題となっていた^[1]。

本研究では従来型の参照電極に代わって、有機半導体単結晶からなる電気二重層トランジスタ (EDLT) を擬似参照電極として用いる方式 (Fig. 1-(a)) を検証した。ここではイオン選択膜を液絡に有するセンサ用 EDLT とイオン選択性を有さない液絡を有する参照用 EDLT の差分計測によってターゲットイオンの活量を測定する。このような方式を用いるためには参照用 EDLT において電極電位と抵抗値が一对一对応するような、擬似参照電極用途を可能とする安定動作が必要である。今回、C9-DNBDT-NW 単結晶薄膜を活性層に用いた EDLT は水中で長期間にわたって一定の電位応答を示すことを明らかにした (Fig1-(b))。この高い安定性は、有機半導体単結晶が均一かつ不活性なアルキル側鎖によって表面が覆われている (Fig.1-(c)) ため、安定な電気二重層を有機半導体/電解液界面に形成するためであると考えられる^[2]。これは従来型の参照電極に代わって有機単結晶 EDLT を擬似参照電極とする薄膜型トランジスタセンサが実現できることを示唆している。

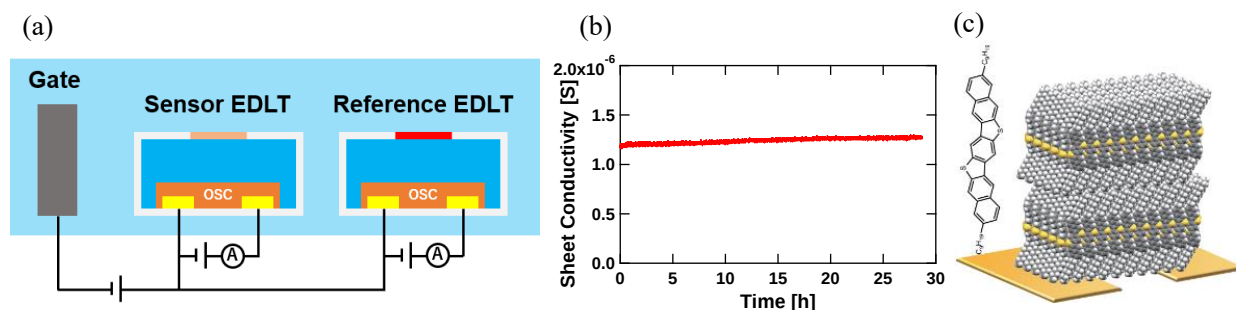


Fig.1 (a) Schematic illustration of reference-free OSC EDLT sensor device, (b) Stability of electric signal from OSC EDLT, (c) Schematic image of C₉-DNBDT-NW molecular assembly on electrode.

[1] K. Chang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **157**, J143 (2010)

[2] N. Kasuya, J. Takeya *et al.*, *Nat. Mater.* **20**, 1401 (2021)

カーボンナノチューブ光検出器と有機回路を用いた 超柔軟・高感度なフレキシブル光センサシート

Ultra-flexible and High-sensitivity Optical Sensor Sheet

Using Carbon Nanotube Film and Organic Circuits

阪大産研¹, 阪大院工², 中央大³, 情報研⁴, °川端玲^{1,2}, 李恒³, 荒木徹平^{1,2}, 秋山実邦子^{1,2},
高橋典華³, 酒井大揮³, 松崎勇斗³, 山本みな実³, 高井伶於³, 青嶋祐斗³, 松岡望^{1,2},
栗平直子¹, 植村隆文¹, 河野行雄^{3,4}, 関谷毅^{1,2}

SANKEN, Osaka Univ.¹, Eng. Osaka Univ.², Chuo Univ.³, NII⁴, °R. Kawabata^{1,2}, K. Li³, T. Araki^{1,2},
M. Akiyama^{1,2}, N. Takahashi³, D. Sakai³, Y. Matsuzaki³, M. Yamamoto³, L. Takai³, Y. Aoshima³,
N. Matsuoka^{1,2}, N. Kurihira¹, T. Uemura¹, Y. Kawano^{3,4}, T. Sekitani^{1,2}

E-mail: r.kawabata31@sanken.osaka-u.ac.jp

フレキシブル光センサは、生体や構造物などの任意形状の表面に密着し、対象物内部を評価する非侵襲モニタリングや非破壊検査に適している。例えば、薄膜無機半導体、ハライドペロブスカイト、有機半導体等は、優れた感度と柔軟性を有する光センサ材料であり、紫外光～近赤外光を検出できる[1-3]。一方で、長波長の赤外光（中赤外～THz）は、分子情報に関連する非破壊イメージングや分析において重要であるが、これらの光を検出できるフレキシブル光センサの報告は少ない。これまで、我々のグループは、近赤外からミリ波に及ぶ広帯域の赤外光に、常温大気下で応答するカーボンナノチューブ（CNT）光検出器を用いたフレキシブル光センサの研究を進めている[4]。しかし、CNT光検出器のさらなる柔軟化や高感度化、およびアレイ化による大面積イメージャーの構築には至っていない。

本研究では、近赤外～THzを検出可能なCNT光検出器と有機回路を、厚さ5 μm以下のParylene薄膜基板上に形成することで、フレキシブル光センサシートの高感度化と超柔軟化が可能であることを明らかにした。開発したフレキシブル光センサシートは、厚い基板に形成された場合と比較し、高い折り曲げ耐久性を示しながら、基板熱容量の低減により約21倍の出力電圧と10倍以上の応答速度を示した（Fig. 1）。有機回路は、dinaphtho [2,3-b:2',3'-f]thieno [3,2-b]thiopheneをチャネルとする有機電界効果トランジスタで構成され、CNT光検出器信号の増幅とスイッチングに用いられる。CNT光検出器と有機電界効果トランジスタをアレイ状に集積することで、常温大気下で駆動するフレキシブルな大面積イメージャーを構築した（Fig. 2）。

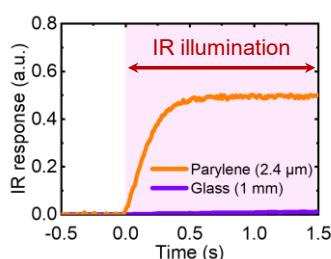


Fig. 1 IR response of CNT sensor on various substrates.

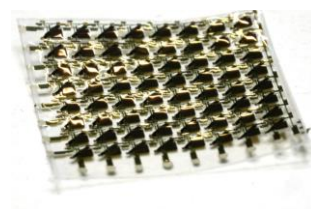


Fig. 2 Overall view of a flexible imager.

[1] Z. Rao, et al., Nat. Electron. 4 513-21 (2021), [2] W. Wu, et al., Adv. Mater. 33 2006006 (2021), [3] G. Simone, et al., Adv. Funct. Mater. 30 1904205 (2020), [4] K. Li, et al., Sci. Adv. 8 eabm4349 (2022)