

2006年1月18日

独立行政法人 理化学研究所

化学反応を使った新しい有機単結晶デバイスの開発に成功

- 有機エレクトロニクスに新展開 -

テレビ、ラジオはもとより、コンピュータ機器を構成する重要な部品であるトランジスタ。このトランジスタなどの電子素子として、近年、有機分子を使った「有機トランジスタ」が注目を集めています。有機トランジスタは、柔らかいので折り曲げに耐えられたり、低価格で生産できるというメリットがあるからです。

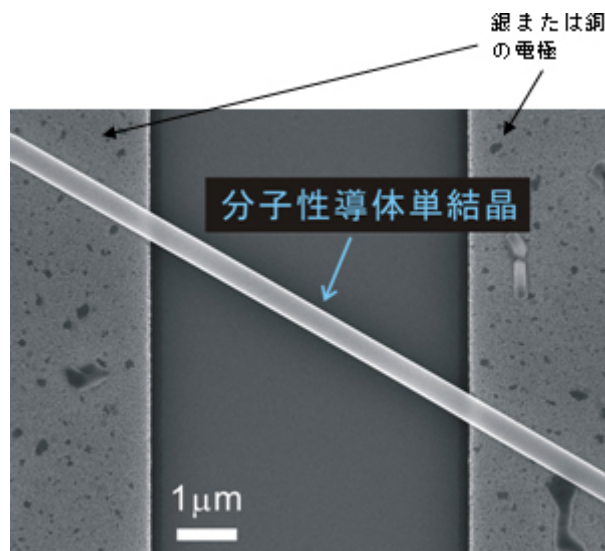
理研中央研究所加藤分子物性研究室では、これまでの有機トランジスタより優れた性能や、そうした素子とは異なった働きを示す可能性のある、新しい素子を開発することに成功しました。

今回は、電氣的に中性な「中性有機分子」でなく、電荷を帯び、電子伝導性のある「荷電有機分子」を用いる方法にチャレンジ。

化学反応や電気化学反応を用いて、基板に敷いた電極の上にこの荷電有機分子を、伝導性のあるナノサイズ～マイクロサイズの結晶として成長させることができました。

このように電気伝導性のある単結晶は、「分子性導体単結晶」と呼ばれますが、今回の結晶は、電極から直接成長するので、最初から電気回路に組み込まれるという特長があります。

また、分子性導体結晶は、その大きさによって物理的な性質が違ってくるといわれていますが、それを調べる方法はほとんどありませんでした。今回、非常に小さな結晶を成長させ、その電気特性を測定する技術が開発できたので、そうした研究も進む可能性があり、「固体物理」といわれる分野で新しい現象や原理を発見できることが期待されます。



(図) 電極間に成長した単結晶の電子顕微鏡像

2006年1月18日
独立行政法人 理化学研究所

化学反応を使った新しい有機単結晶デバイスの開発に成功

-有機エレクトロニクスに新展開-

◇ポイント◇

- ・銅や銀の電極から直接有機ナノ単結晶デバイスが成長
- ・有機単結晶を使った整流素子を基板上で実現
- ・新しいタイプの有機トランジスタ開発に道を開く

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、シリコン基板上で化学反応や電気化学反応を行い、有機単結晶デバイスを作製する手法を新たに開発しました。中央研究所加藤分子物性研究室の加藤礼三主任研究員、山本浩史研究員等の研究グループによる成果です。

従来、金属や木材で作られていた製品は、その材料がプラスチックなどの有機物質に代替されつつあり、より安く、より高機能に、長寿命に、という機能を増して、様々な用途が開拓されています。電子材料分野でも、有機物質を活用する試みが盛んです。特にトランジスタでは、フレキシブル（折り曲げ可能）な基板の上に電子回路を作製する「有機トランジスタ」に置き換える試みが進んでいます。

これまでこのような有機素子の作製には、電氣的に中性な中性有機分子が使われていましたが、通常の溶液塗布（印刷）だと、有機素子素材の結晶性が低下し性能が落ちるといった問題点がありました。そこで研究グループは、電荷を持った有機分子を用い、導電性ナノ単結晶を溶液中でシリコン基板上に直接成長させ、電極間をつなぐことによって、デバイスを作成する手法を開発しました。この手法には、結晶性が低下するという問題が無いため、将来的に実用性の高い有機デバイスの製造方法になる可能性があります。

さらに同グループは、こうして出来た微小単結晶の伝導性を光照射によって変化させ、電子素子の基本となる整流作用（ダイオード）の発現にも成功しました。

このように、ダイオード、トランジスタ、センサーに代表される電子素子に新しい動作・製造様式の有機電子デバイスが出現する可能性が生まれました。また、これまで使用されていなかった荷電有機材料を使うことで、新たな現象や原理の発見につながることも期待できます。

本研究成果は、米国の科学雑誌『Journal of the American Chemical Society』（2月8日号）に掲載されます。

1. 背景

テレビ、ラジオはもとより、コンピュータ機器を構成する重要な部品などに、ダイオードやトランジスタは、電子素子として広く活用されています。こうした電子素子として、プラスチックと同じ原料である有機分子を使った「有機分子素子」が注目を集めています。有機分子素子は、柔らかくフレキシブルである上、単位面積

あたりで考えると原料が低価格で生産できるというメリットを持っています。

とくに近年、ペンタセンなどの電荷を持たない「中性有機分子」を電子基板に真空蒸着して電界効果トランジスタ (FET) *1を作製する研究が盛んに行われています。

有機FETは、プラスチックなどと同じように低価格で製造ができ、大面積化や印刷も可能で、柔らかく曲げられる素材でもあるために、電子素材として広く使われているシリコン半導体とは違った用途が期待できます。

一方、電荷を持つ「荷電有機分子」を使う研究も進んでいます。荷電有機分子を構成要素とする「分子性導体」は、溶媒への溶解度や蒸着させる蒸気圧が非常に低いため、印刷や真空蒸着といった手法が適用できず、素子化という観点では研究が行われてきませんでした。しかし、その基礎的な物性の研究は、これまで我が国を中心として世界的に精力的に行われており、超伝導や様々な金属-絶縁体転移、さらには巨大な負の磁気抵抗や湿度センサー、光誘起相転移*2などの物性が明らかになってきています。

これまで、研究グループでは、荷電有機分子を使い、このような性質を持った分子性導体の微小結晶について、基礎・応用両面の観点から研究を展開してきました。

2. 研究手法と成果

実験手法としては、化学反応または電気化学反応を用いました。化学反応の場合は、あらかじめ銅や銀の電極を組み込んだシリコン基板をジシアノキノンジイミンの有機溶液に浸し、化学反応で直接シリコン基板上に有機分子の単結晶を成長させます (図 1~3)。同様に電気化学反応を使う場合も、有機溶液中で電気分解を行い、電極より直接シリコン基板上に荷電有機分子の単結晶を成長させます。この場合、正極と負極の間に結晶を生やすのではなく、負極と負極 (あるいは正極と正極) の間に結晶を生やすようにした点に本研究の特徴があります。

結晶成長を行った後、電極に銀 (Ag) を使った場合に得られる分子性導体のジメチルジシアノキノンジイミン銀 ((DMe-DCNQI)₂Ag) と、銅 (Cu) を使った場合に得られるジメチルジシアノキノンジイミン銅 ((DMe-DCNQI)₂Cu) の有機分子を対象に、電気的性質 (伝導挙動について) の測定を行いました。その結果、(DMe-DCNQI)₂Agの微小単結晶 (太さ 5 ミクロン、長さ 50 ミクロン) の半分は白色ランプを使って可視光を照射したところ、整流作用を示す素子が出来ることが確認できました (図 4)。

また、(DMe-DCNQI)₂Cuのナノサイズの結晶に 4 つの電極 (端子) をつけ、半導体の特性を調べる場合と同様に伝導度測定を行いました。すると、太さ 100 ナノメートルのナノ結晶では、ミリメートルサイズの結晶に見られる金属-絶縁体転移が消失することを見いだしました。

3. 今後の期待

本手法では、結晶成長の過程で結晶と基板とが密着するので、基板にあらかじめゲート電極をつけておけば、サンプルに対してゲート電圧*3をかけることが出来る点も大きな特徴です。その結果、ダイオードやセンサーだけでなく、電界効果トランジスタを作製出来る可能性があります。また、荷電有機分子結晶には、相転移現

象を示す物質が多く知られているということも中性FETや無機半導体にはない特徴です。そのため、こうした相転移をゲート電圧によって制御し、超伝導体と絶縁体のスイッチングなどにも利用できる「相転移トランジスタ」を作製するという可能性も非常に興味深いと考えられます。

また、結晶が小さいために体積あたりの表面積が大きく、このような性質を利用した高感度センサーに用いたり、高速の光誘起金属-絶縁体転移を示す現象を基板上で再現し、光通信などに使用できる素子が開発出来る可能性もあります。結晶作製のプロセス自体は真空装置を必要とせず、溶液中の反応を活用するため早くて簡単に低コストにすることが可能であり、今後の機能開発と用途開発が期待されます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

中央研究所 加藤分子物性研究室

研究員 山本 浩史

Tel : 048-467-9410 / Fax : 048-462-4661

中央研究所 加藤分子物性研究室

主任研究員 加藤 礼三

Tel : 048-467-9408 / Fax : 048-462-4661

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 電界効果トランジスタ(FET)

増幅作用を示す電子素子の一種で、消費電力が少ないのが特徴の一つ。現在多くのコンピュータ等で使われている CMOS 回路は、FET の一種である MOS-FET を組み合わせたもの。半導体表面に垂直に印可した電界によって界面の電気伝導を制御する。

※2 光誘起相転移

パルス光を照射することによって、固体の相転移を引き起こす現象。最近話題になっている例としては、パルス光によって絶縁体を金属に変換するという現象がいくつかの分子性導体で発見されている。

例えば、2005年2月14日プレスリリース（光誘起巨大電流応答を有機物質で観測）に記載の現象など。

※3 ゲート電圧

FETにおいてON/OFFを制御するために印可する電圧。ゲート電圧をかけることによってデバイス中の電流が変化し、それに伴ってトランジスタの出力が制御される。

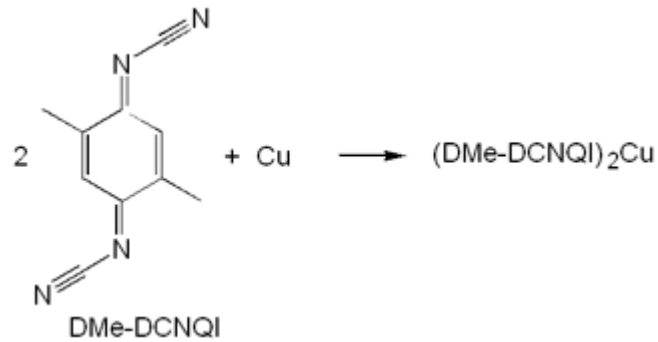


図1 電極上で起きる化学反応の例

DMe-DCNQIのアセトニトリル溶液に銅電極を浸すと、数分で(DMe-DCNQI)₂Cuの結晶が成長する。

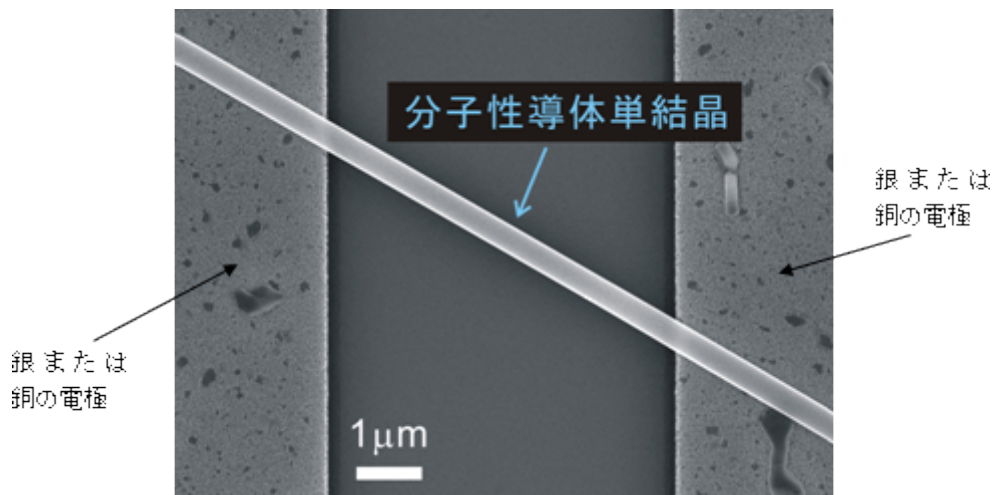


図2 電極間に成長した単結晶の電子顕微鏡像

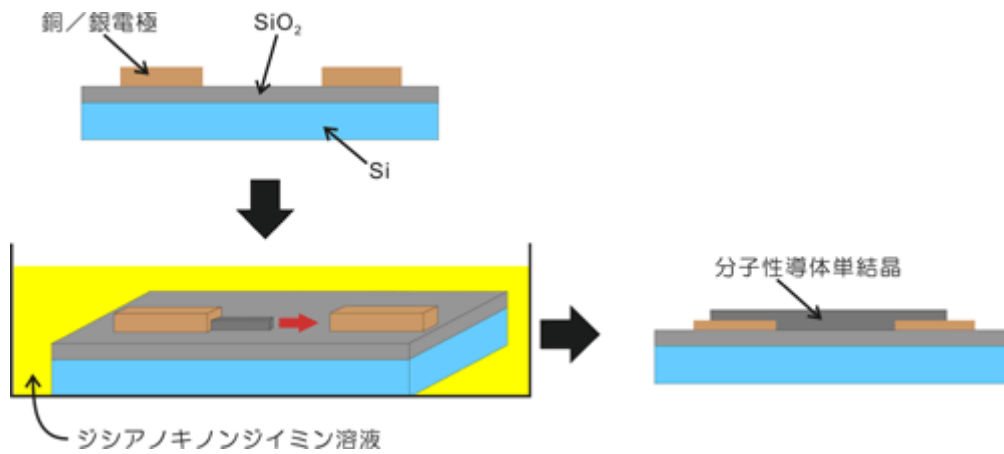


図3 結晶成長の概念図

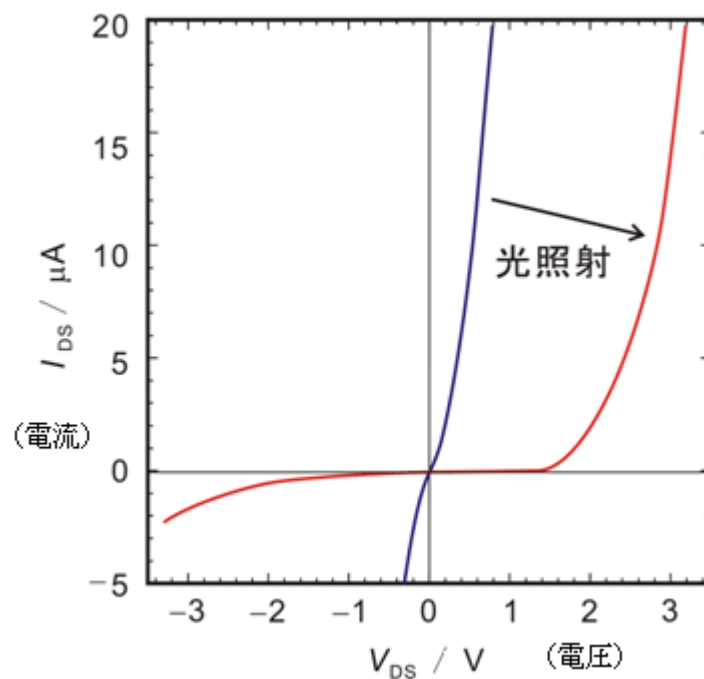


図4 光照射前（青）と光照射後（赤）の伝導挙動

光照射前は電圧の反転に対して対称な電流－電圧曲線（IV 曲線）を示すが、結晶の片側に光を照射したところ、負電圧では電流が流れず、正電圧で電流が流れる整流特性を示した。