

光で多彩な有機トランジスタ機能を描画することに成功

～光と電圧で操作する論理演算デバイスの作製技術として期待～

概要

1. 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ゥクス研究拠点の鶴岡徹 主幹研究員、早川竜馬 主任研究員、若山裕 グループリーダーと国立大学法人京都大学工学研究科の松田建児 教授、東口顕士 助教は共同で、光異性化⁽¹⁾分子の薄膜に光を照射することで、トランジスタ回路などさまざまなデバイスを描画することに世界で初めて成功しました。光異性化分子は、光照射によって絶縁体と半導体の性質を交互に変更できるため、回路の書き換えや電流の制御も可能であり、今回の成果は、論理計算デバイスの作成技術としても期待されます。
2. 光異性化反応とは、可視光や紫外光を照射すると分子の構造や電子状態が変化する反応です。変化後も照射する光の波長によって元にもどることができるため、古くからメモリやセンサに応用できることが指摘されてきました。近年、有機トランジスタ⁽²⁾の中に光異性化分子を添加して、光に応答するトランジスタ素子の開発が活発になってきましたが、微量の光異性化分子を混合するだけであったため、光で誘起できる電流値の変化は2倍程度でした。一方、有機トランジスタ自身の製造技術としてフレキシブル基板に印刷で素子を作製する技術開発が進められています。しかし従来技術では有機分子が簡単に壊れてしまうため、微細化や回路設計に課題が残っていました。
3. 本研究グループはこれまで、光異性化分子を直接トランジスタのチャネル層として使うことで1,000倍を超える電流値の制御に成功していました。これは光異性化反応と半導体特性の両方の性質をもつ新しい材料を見出したことと、光で半導体と絶縁体の性質を交互に引き出せるという新しい現象を見出したことによる成果です。今回の共同研究では、これらの成果を発展させて、絶縁体状態の光異性化分子の薄膜に極細の光を照射して、一部を半導体にすることでトランジスタ回路を描画することを試みました。
4. 物質・材料研究機構と京都大学の共同研究グループは、独自に組み立てた光照射技術と電気特性評価技術を駆使して、ワイヤ状の一次元トランジスタチャネルを並列接合する技術、あたかもバルブで開閉するかのように局所的な光照射で電流の流れをON-OFFする光バルブ機能、Y字構造をしたトランジスタチャネルなど、これまでにない新しい動作原理やデバイス構造を実現しました。さらに、光を照射して絶縁体と半導体の性質を交互に変えることで、何度でも書き込みと消去を繰り返すことができるという要素技術（あるいは機能）をもとに、光強度を変えることで電流を段階的に制御できる加算回路の作製にも成功しました。
5. 今回の成果は、単に有機トランジスタの新しい作製手法であるだけでなく、これまで有機エレクトロニクスが苦手としてきた微細化や複雑な回路設計への応用が可能です。将来的には論理演算デバイスの光描画も期待できます。
6. 本研究成果は、科研費新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」の一環として得られたものです。アメリカ化学会が発行するNano Letters誌オンライン版に平成28年11月15日（日本時間15日午後2時）に公開されました。

研究の背景

有機トランジスタの研究は 1990 年代から進められ、近年では印刷技術を使った大面積のフレキシブルエレクトロニクスの開発に発展しています。このような開発が企業を中心に進められている一方で、基礎研究者らは分子ならではのセンサやメモリ機能をもった新しい有機トランジスタの探索に取りかかっています。その典型的な例が光異性化分子を使った光に応答するトランジスタです。長年、光異性化分子がメモリやセンサに応用できると言われていましたが、現実的な素子の中にこの光異性化反応を組み入れることができませんでした。近年、有機トランジスタの研究が進む中で、光異性化反応を有効活用する道が開けています。しかし多くの場合、有機トランジスタのチャンネル層に使われる有機半導体にごくわずかな量の光異性化分子を加えて、トランジスタ特性にわずかばかりの光応答性を持たせているに過ぎません。そのためせいぜい 2 倍程度の電流値の変化しか光で制御できていないのが現状です。

これに対し、本研究グループは光異性化分子の一種であるジアリールエテン分子⁽³⁾の薄膜を成長させ、これを直接トランジスタのチャンネル層に利用したところ、電流値が 1,000 倍という桁違いの光スイッチ特性を達成しました。この分子は 2 つの芳香環がつながった閉環体とそれが切れた開環体の二つの構造の間で光異性化することが知られています。本研究チームがこれまでに行った実験では、閉環体ではトランジスタ動作を示しますが、開環体になると絶縁体になり、電流が全く流れなくなります。このように光で半導体と絶縁体の転移を引き起こしていることが高機能性の起源となっており、類似研究とは動作原理が根本的に異なっています。今回の共同研究では、これらの成果をさらに発展させ、光でトランジスタ回路を描画するという、新しい技術を試みました。

研究内容と成果

今回、物質・材料研究機構と京都大学の共同研究グループは、独自に組み立てた光照射技術と電気特性評価技術を駆使して、光異性化分子の薄膜に光でトランジスタ回路を描画することに成功しました。この模式図を図 1 に示します。

この実験では、開環体（すなわち絶縁体）のジアリールエテン薄膜にソース・ドレイン・ゲート電極を配したトランジスタ素子が出発点になります。まず、ソースとドレイン電極の間に、紫外光を掃引することにより、その部分だけ半導体に転移させてワイヤ状の一次元トランジスタチャンネルを描画します。ここに流れるドレイン電流は照射する光の強度と並列接合するトランジスタチャンネルの本数に比例します。3 本のチャンネルを書き込み・消去した場合の例を図 2 に示します。チャンネルの本数に従い、電流量が段階的に増減しています。さらに二本のチャンネルをソース電極に接続し、それを一本にまとめてドレイン電極に接続した「Y 字型チャンネル構造」といった独特な素子構造も容易に作ることができます。また、可視光を一次元チャンネルの一点に照射して、一部だけ開環体にすれば、そのチャンネルに流れる電流をゼロにすることができます。すなわち、あたかも蛇口の開け閉めで電流の流れを制御できるようになっています。これを私たちは「光バルブ機能」と呼んでいます。こうした Y 字構造や光バルブ機能を活かして、加算回路を描画した例を図 3 に示します。ドレイン電流量が 0 アンペアから I_1 , I_2 と段階的に増減できていて、さらにはこれらの電流を足し合わせた I_1+I_2 も制御できています。

今後の展開

これらのデバイスが有する何度でも書き込みと消去を繰り返すことができるという特長を用いれば、曲線状のチャンネルを描いたり、複数の電極に複数のチャンネルを接続したりすることも可能です。これらの特長を駆使すれば、AND 回路や OR 回路といった論理演算デバイスの光描画も不可能ではありません。また、今回の実験ではレンズを使って光を照射しました。その結果、光のスポットは $5\mu\text{m}$ 程度までしか絞り込めませんでしたが、近接場光を利用すれば 100nm 以下のチャンネル描画も技術的には可能と考えられます。すなわちこれまで有機エレクトロニクスが苦手としてきた微細化や複雑な回路設計にも応用できます。

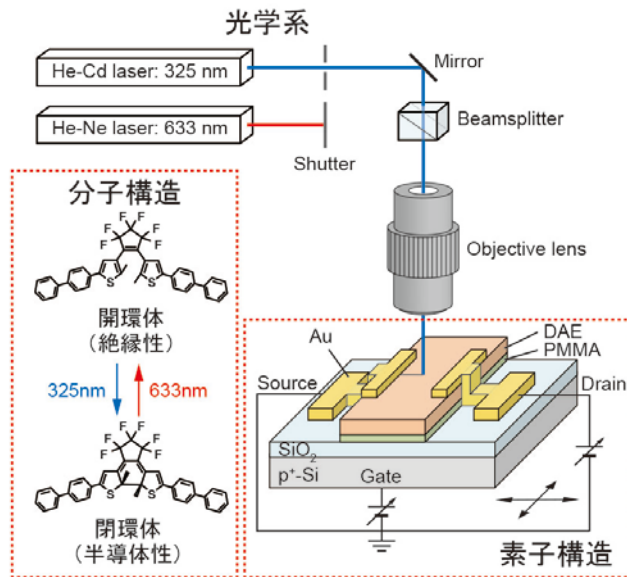


図1. 分子構造・素子構造・照射系の模式図。分子はジアリールエテン中心骨格の両側にビフェニル基が取り付けられており、開環体では絶縁体、閉環体では半導体の性質を示す。まず開環体（絶縁体）の薄膜をSiO₂/Si基板上に作製し、その両側にソース・ドレイン電極を取り付けた。Si基板がゲート電極、SiO₂膜がゲート絶縁層としてはたらく。ここに紫外光（波長325nm）を掃引して、閉環体（半導体）に異性化したところだけ、トランジスタチャンネルとして電流が流れる。再度、可視光（波長633nm）を照射するとチャンネルは消去できる。

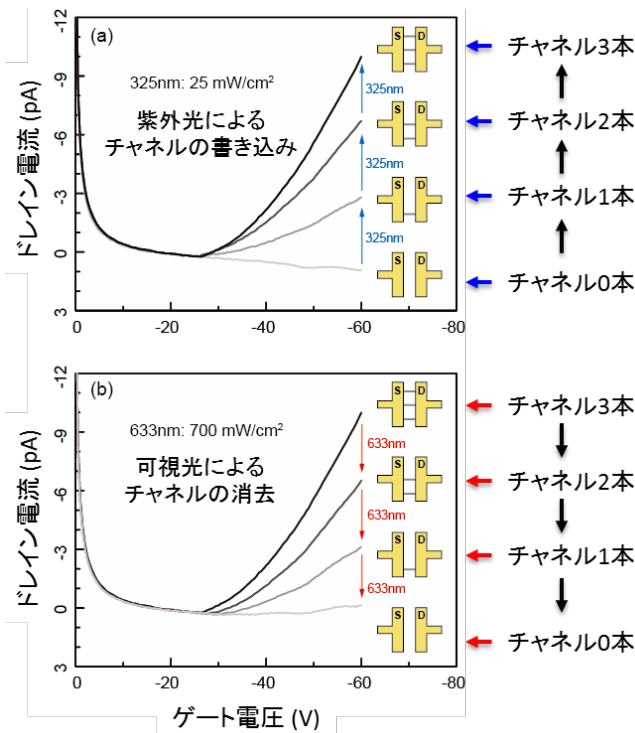


図2. (a) 紫外光を掃引して、一次元チャンネルを書き込んだ場合のドレイン電流変化。チャンネルの数を最大3本まで並列接合している。0本から3本まで増やしていくにつれ、ドレイン電流が増加している。このような段階的に電流量を制御するためには、光照射強度を制御しても同様に可能である。(b) 可視光を掃引して、一次元チャンネルを消去した場合のドレイン電流変化。紫外光と全く同じ場所を掃引できるため、ドレイン電流を段階的に元の通りに減少できている。

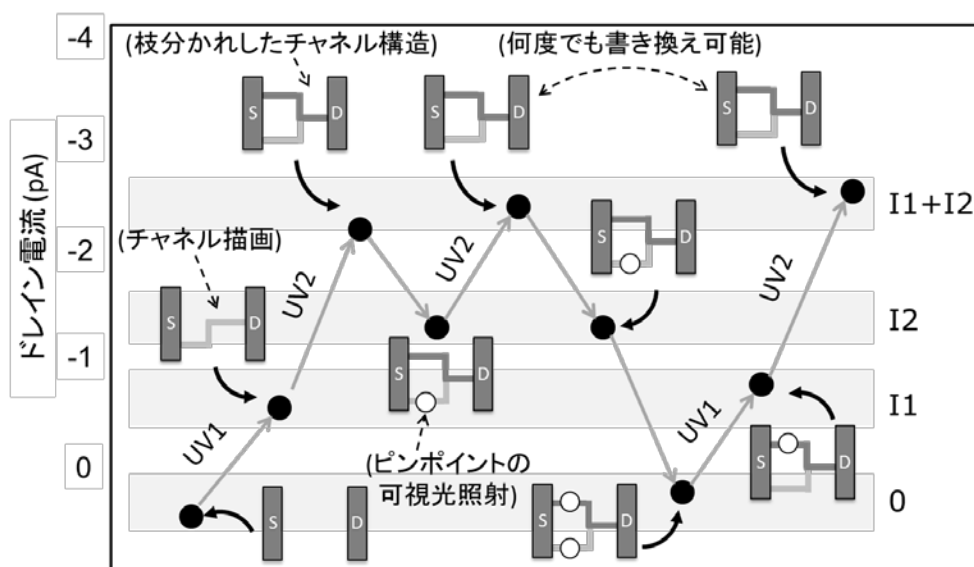


図 3.加算回路の例：紫外光によるチャネル描画と局所的な可視光照射による光バルブ機能によるさまざまな回路を設計できる。上図では、光強度を変えたり、Y字型のチャネル構造にしたり、可視光をピンポイントで照射して電流の流れを止めたり、と様々なデバイス動作が実現できている。これにともない、流れるドレイン電流も0AからI1, I2, さらにはこれらの電流を足し合わせたI1+I2と段階的に制御できている。

掲載論文

題目：Laser patterning of optically reconfigurable transistor channels in a photochromic diarylethene layer

著者：Tohru Tsuruoka, Ryoma Hayakawa, Kazuyoshi Kobashi, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, and Yutaka Wakayama

雑誌：Nano Letters

掲載日時：平成 28 年 11 月 15 日（日本時間 15 日午後 2 時、オンライン版に掲載）

用語解説

(1) 光異性化反応

分子量は一定でありながら、分子内の原子の配列（すなわち分子の構造）が変化することを異性化という。特に光を照射して分子を励起したときに異性化が引き起こされることを光異性化という。多くの場合、照射する光の波長によって分子の構造が可逆的に変化する。シストランス異性化によるアゾベンゼン、イオン解離によるスピロピラン、開環体と閉環体間の電子環状反応によるジアリールエテンがその典型例といえる。

(2) 有機トランジスタ

π 共役系分子は半導体として機能するため、トランジスタのチャネル層として利用できる。このような有機半導体をつかった有機トランジスタは、湿式プロセスで柔らかいプラスチック基板の上にも作製できるため、安価で大面積のフレキシブルエレクトロニクスが開発できると期待されている。

(3) ジアリールエテン

2つの芳香族置換基がエテンの1位と2位に結合した化合物の総称。エテン部と1,2位の置換基は、紫外光を照射すると共有結合を形成し、閉環体となる。一方、可視光を照射すると、結合の組み換えが起こり、この共有結合が切れ開環体に変化する。このような開環体—閉環体の異性化には π 共役系の変化や電子状態の変化が伴う。そのため光異性化に伴い色が明瞭に変化することが知られていた。さらに分子構造を最適化すれば、開環体は絶縁体に、閉環体は半導体としての性質を有することが本研究により見出された。