

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13669

研究課題名(和文) 光応答性電荷移動層を用いたフォトクロミックエレクトロニクス電子デバイス

研究課題名(英文) Photochromic electronic device using photoresponsive charge transport layer

研究代表者

松田 建児 (MATSUDA, Kenji)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80262145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジアリールエテンを電荷移動層に用い、有機電界効果トランジスタを作成し、半導体特性の光スイッチングに成功した。光応答性トランジスタの薄膜に極細の光を照射し、絶縁体であった薄膜の照射部分を半導体にする事でトランジスタ回路を描画することに成功した。ベンゾチエノチオフェン環を側鎖に持つジアリールエテンを用いた光応答性トランジスタにおいて、紫外光照射によって生じる閉環体がp型だけでなくn型としても動作するアンバイポーラ特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：An organic field-effect transistor was fabricated using diarylethene and photoswitching of semiconductor characteristics was demonstrated. Drawing of a transistor circuit was demonstrated by irradiating ultrafine light to the thin film of photoresponsive transistor made of a diarylethene and converting an irradiated part from insulator to semiconductor. In a photoresponsive transistor made of a diarylethene having benzothienothiophene ring as a side chain, the closed-ring isomer generated by irradiation with ultraviolet light has been found to exhibit an ambipolar characteristic that shows not only p-type but also n-type operation.

研究分野：有機機能材料化学

キーワード：有機エレクトロニクス フォトクロミズム 電界効果トランジスタ 光スイッチング

1. 研究開始当初の背景

有機分子エレクトロニクスにおいては、分子構造や配列構造の多様性が様々な機能をもたらす。一方、有機分子は構造の工夫により光などの外部刺激に対する応答性を付与することができる。また、有機電界効果トランジスタの特性は、電荷移動層に用いる有機半導体の電荷移動度と、電極と有機半導体の界面での電荷注入効率によって支配される。

我々は、ジアリールエテンそのものを電荷移動層に用いた有機薄膜電界効果トランジスタを作成し、トランジスタ特性が光により制御できることを明らかにしてきた(図1)。一方で、フランスの Samori のグループでは、電荷移動層に一般的に用いられている高い電荷移動度をもつ P3HT を用い、光応答性のジアリールエテンをドーブするアプローチを取っているため、電荷移動度は高いが、光応答性が非常に低い。我々が発表したものは、電荷移動層そのものにジアリールエテンアモルファス薄膜を用いているために光応答性は高いが、電荷移動度が低い。本研究で、電荷移動度と光応答性の両立が達成でき、実用に耐える光応答性トランジスタが実現すれば、幅広い分野へ応用展開できることを着想した。

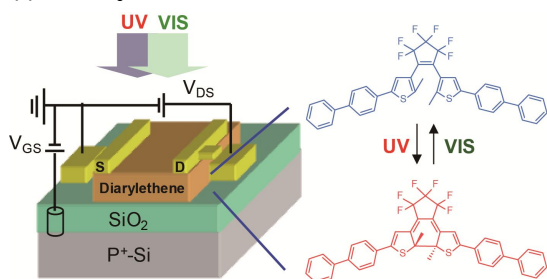


図1 光応答有機電界効果トランジスタ

2. 研究の目的

本研究では、電荷移動層に用いる有機半導体の電荷移動度と、電極と有機半導体の界面での電荷注入効率を最適化することにより、実用に耐えるフォトクロミックエレクトロニクス電子デバイスをつくることを目的とする。有機薄膜トランジスタの電荷移動層そのものにフォトクロミック分子を用い、分子設計・分子配列の最適化と界面の電荷注入効率の最適化により、高い電荷移動度と光応答性の両立を目指す。

高い電荷移動度と光応答性の両立を達成するためには、ON 状態となるとき電荷移動層に用いるジアリールエテン閉環体の電荷移動度を上げる必要がある。そのためには、ON 状態となった時の、電荷が輸送される面内方向の分子配列が電荷輸送に適したものになっていることが非常に重要である。そのための配列制御について検討を行う。

3. 研究の方法

高い電荷移動度を持つ光応答性分子を探索し、電荷移動度と光応答性の両立を達成し、

実用に耐える新しい機能を持つ薄膜電子デバイスを実現するために、電荷移動層に用いる分子の最適化から取り組む。高い電荷移動度が報告されている分子を参考にして、高電荷移動度フォトクロミックジアリールエテンを設計し、分子合成を行い、デバイスを作成し、結果を分子設計にフィードバックする。薄膜にしたときにアモルファス膜になるか薄膜結晶になるか、面内方向にどのような分子配列になるか、薄膜結晶になるなら大きなドメインの結晶になるか、など分子配列に関する検討を行う。電荷移動度だけでなく、WO₃ 層や GeO 層を挿入することで、電荷注入ポテンシャルも最適化する。さらには、実用化を視野に入れて、大面積薄膜結晶化を目指す。

分子合成、光物性の評価は研究室で行い、有機薄膜電界効果トランジスタの作成および評価は連携研究者の(独)物質・材料研究機構・若山 裕グループリーダーと連携して行う。

4. 研究成果

(1) トランジスタ回路の光描画

ジアリールエテンで作成した光応答性トランジスタの薄膜に極細の光を照射し、絶縁体であった薄膜の照射部分を半導体にする。ことでトランジスタ回路を描画することに成功した(図2)。その結果、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(図3)。あたかもバルブで開閉する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た。本内容は、京都大学、物質・材料研究機構を通じてプレスリリースを行った。

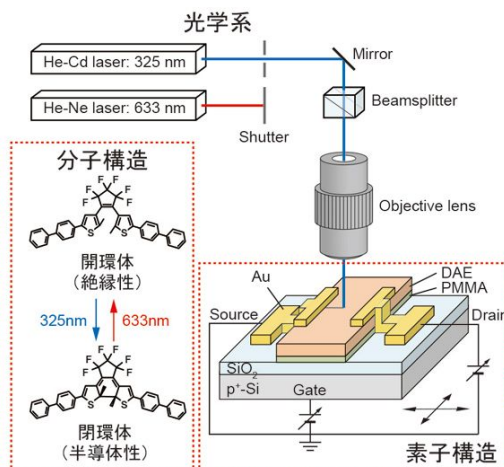


図2 トランジスタ回路の光描画

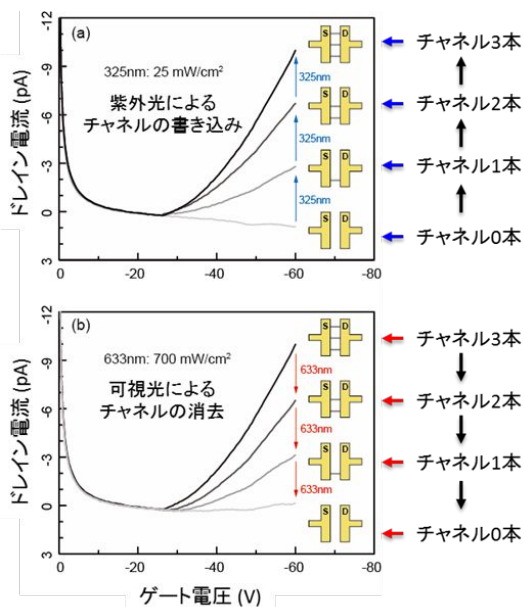


図3 (a) 紫外光を掃引して、一次元チャネルを書き込んだ場合のドレイン電流変化。チャネルの数を最大3本まで並列接合している。0本から3本まで増やしていくにつれ、ドレイン電流が増加している。(b) 可視光を掃引して、一次元チャネルを消去した場合のドレイン電流変化。紫外光と全く同じ場所を掃引できるため、ドレイン電流を段階的に元の通りに減少できている。

(2) アンバイポーラ特性を示す光応答性トランジスタ

ベンゾチエノチオフェン環を側鎖に持つジアリールエテンを合成し、ジアリールエテンそのものを電荷輸送層に用いた光応答性有機電界効果トランジスタを作成した。開環体は絶縁体の挙動を示したが、紫外光照射によって生じる閉環体は半導体の挙動を示し、トランジスタ特性の光制御が出来ることが分かった。さらに、閉環体がp型だけでなくn型としても動作するアンバイポーラ特性を示すことを明らかにした(図4)。 $V_d = 60\text{ V}$ に固定した際のドレイン電流のゲート電圧依存性の測定において、 $V_g = 45\text{ V}$ の前後どちらにおいても正のドレイン電流が誘起され、アンバイポーラ特性を示した。正孔および電子の移動度は、それぞれ $4.7 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $6.5 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。光照射によるON/OFF比はp型について240、n型について >25 と求められた。ゲート電圧印加によるON/OFF比はp型について160、n型について35と求められ、光照射とゲート電圧印加の効果は同程度であることが分かった。アンバイポーラ特性を持つトランジスタを用いることで回路中の素子数を減らすことができるために、光応答型のアンバイポーラトランジスタは、集積度の向上に寄与できると考えられる。

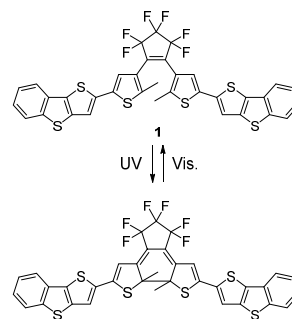


図4 アンバイポーラ特性を示した光応答性トランジスタの電荷移動層に用いたジアリールエテン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

1. T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama
"Laser Patterning of Optically Reconfigurable Transistor Channels in a Photochromic Diarylethene Layer"
Nano Lett. **2016**, *16*, 7474–7480.
Doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03162

2. R. Hayakawa, M. Petit, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama
"Interface Engineering for Improving Optical Switching in a Diarylethene-Channel Transistor"
Org. Electron. **2015**, *21*, 149–154.
Doi: 10.1016/j.orgel.2015.03.011

〔学会発表〕(計13件)

1. 島田信哉・東口顕士・早川竜馬・黒川裕香・若山裕・松田建児
「電荷注入障壁の制御によるジアリールエテン有機半導体特性の光スイッチング」日本化学会第98春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018年3月

2. 黒川裕香・早川竜馬・島田信哉・東口顕士・野口裕・松田建児・若山裕
「ジアリールエテントランジスタにおけるアンバイポーラ特性と光制御」第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018年3月

3. 島田信哉・東口顕士・早川竜馬・黒川裕香・若山裕・松田建児
「ジアリールエテン有機半導体のUV事前照射による電極近傍における閉環体分率増大および電荷注入障壁低減」2017年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス、2017年9月

4. 島田信哉・東口顕士・早川竜馬・黒川裕香・若山裕・松田建児
「ジアリールエテンを用いた有機半導体特性の光スイッチング」日本化学会第97春季

年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017年3月

5. Yutaka Wakayama, Tohru Tsuruoka, Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda
"Photochromic organic field-effect transistor: Molecules, device properties and optical drawing of circuits."

2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials, Nagoya, Japan, November 2016

6. 早川竜馬・東口顕士・松田建児・知京豊裕・若山裕

「ジアリールエテン光異性化トランジスタの界面制御による高性能化」
第77回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016年9月

7. 鶴岡徹・早川竜馬・小橋和義・東口顕士・松田建児・若山裕

「1次元光異性化トランジスタチャンネルのレーザ描画」第77回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016年9月

8. Yutaka Wakayama, Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

"Interface Engineering for Molecule-Based Single-Electron Tunneling Devices" IUMRS-ICEM 2016 International Conference on Electronic Materials, Singapore, July 2016

9. Yutaka Wakayama, Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

"Photochromic Electronics for Optically Active Organic Field-Effect Transistors" IUMRS-ICEM 2016 International Conference on Electronic Materials, Singapore, July 2016

10. 島田信哉・東口顕士・若山裕・松田建児
「ジアリールエテンを用いた有機半導体特性の光スイッチング」日本化学会第96春季年会、同志社大学、2016年3月

11. Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama

"Multi-functional manipulation of resonant tunneling through molecular quantum dots in Si-based double tunnel junction" 2015 E-MRS fall meeting, Warsaw, Poland, September 2015

12. Yutaka Wakayama, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

"Molecular Functions in Si-based Electron Tunneling Devices" 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2015) Strasbourg, France, September 2015

13. Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji

Matsuda, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama
"Optically Controllable Organic Thin Film Transistors with Diarylethene Photochromic Channel Layers" 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2015) Strasbourg, France, September 2015

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab>

6. 研究組織

(1)研究代表者
松田 建児 (MATSUDA, Kenji)
京都大学 工学研究科 教授
研究者番号：80262145

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
東口 顕士 (HIGASHIGUCHI, Kenji)
京都大学 工学研究科 助教
研究者番号：90376583

若山 裕 (WAKAYAMA, Yutaka)
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 グループリーダー
研究者番号：00354332

(4)研究協力者
なし