

研 究 報 告 書

「高性能有機ナノ結晶トランジスタの低環境負荷製造法の開発」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：長谷川 裕之

1. 研究のねらい

電子デバイスの微細化は将来の情報通信基盤技術として不可欠である。有機、無機を問わず、高性能なナノデバイスを低コスト・低環境負荷なプロセスで欲しい場所に短時間で構築する技術・材料が求められている。

有機材料は有機合成により分子の機能を制御可能であることに加え、溶液のような低コストで省エネルギーなプロセスが適用しやすい点が特徴である反面、電子の移動度などのパフォーマンス面で無機材料と差が開いているのが現状である。このようなことから、低コストで制御性が良く、且つ高性能なデバイスの作製も可能なプロセスを実現することが有機ナノデバイスの実用化に不可欠であると考えられる。

本研究では、省エネルギーなプロセスでナノスケールのトランジスタを効率良く作製・配置する方法として、溶液中での作製手法に注目した。なかでも電気化学的手法は生成量と電子状態の両方が制御可能である点で他の液相プロセスより有利である。そこで、希望する位置にナノ単結晶を作製することが可能な新しい電気化学的手法、「ナノ電解法」を基に高性能有機ナノ結晶トランジスタの構築を目指した。

2. 研究成果

本研究独自の手法、ナノ電解法は端的には「単結晶ナノ材料を、短時間で、欲しい場所に」作製出来る技術である(図1)。以下の戦略目標に従い研究を進めた。

2-1. 出発原料の合成とナノ単結晶作製

ナノ単結晶の基となる材料については、電子状態に基づく3つの分類(部分酸化型、完全酸化型、バンド絶縁体型)のそれぞれについて、材料を準備、合成した。

部分酸化型有機導電体材料を用いたナノ単結晶の作製

ジシアノコバルトフタロシアニンのテトラフェニルホスホニウム塩はコバルトフタロシアニンとシアン化カリウムとの反応による軸配位子導入反応によって合成し、テトラフェニルホスホニウム塩をはじめとする有機カチオン塩は複分解によって得た。このほか、新たに有機超伝導体として知られるTMTSF、BEDT-TTFや有機導電体として知られるTTF、TCNQ、Ni(dmit)₂をそれぞれ対イオンとなる電解質とともに電解した。

これらの出発原料溶液をナノ電解セル中に加え、電気分解を行ったところ、いずれの材料からも微小スケールの単結晶を得ることに成功した。

完全酸化型(Mott型絶縁体)有機導電体材料を用いたナノ単結晶の作製

ジシアノコバルトフタロシアニンのカリウム塩をメタノール中で電解することにより、ナノ単結晶を得ることに成功した。

バンド絶縁体型材料を用いたナノ単結晶の作製

ジシアノ鉄(II)フタロシアニン塩を用いることで、中心金属の酸化により、配位子の酸化(=キャリアドープ)を抑制したナノ単結晶の作製を目指し、原料合成を行った。鉄(II)フタロシアニンとシアン

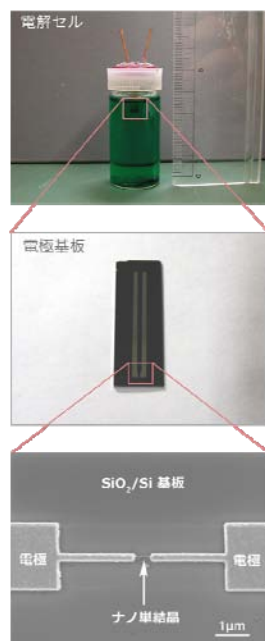


図1: ナノ電解法
ギャップ部分に選択的にナノ単結晶を作製することが可能。

化カリウムとの反応によりジシアノ鉄(II)フタロシアニンのカリウム塩を得た後、複分解によってビス(トリフェニルホスホラニリデン)アンモニウム塩とした。この材料の電解によって微小スケールの単結晶を得ることに成功した。

これらの材料については分子配列を明らかにするため、透過型電子顕微鏡(TEM)を利用した制限視野電子線回折を行ったところ、ナノ単結晶の長軸、つまり架橋した場合ソース、ドレインとなる方向に対して π スタックが形成されていることがわかり、ソース、ドレイン間でのスムーズな電子移動が期待される結果が得られた。

2-2. ナノ電解法によるトランジスタ構造作製法の確立

前項目でナノ単結晶が得られることがわかったため、ギャップ間に選択的に単結晶を成長させ、トランジスタ構造を作製するのに適した条件を検討した。多種多様な有機材料のそれぞれにおいて、その材料による選択作製が可能な電解条件(電流電圧・周波数など)を検討したところ、いずれの材料でもギャップ部分への選択作製を可能とした(図2)。なかでもジシアノコバルトフタロシアニン系材料、有機超伝導体としても知られているテトラメチルテトラセナフルバレン(TMTSF)やビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン(BEDT-TTF)、テトラチアフルバレン(TTF)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)において針状ナノ単結晶形成の選択性が高い傾向が見られた。種々の電解条件を検討した結果、数 kHz 程度の高周波、低電圧、短時間の電解で結晶幅、選択性が向上する結果が得られた。

また、トップゲート型構造などの多層構造を実現するため、ナノ単結晶の固定、埋め込み化を検討した。マテリアルプリンタによる印刷技術では塗布材料の固化や粘度の問題があり、継続的な塗布が困難であった。一方、キャスト法やパッチ(貼り付け)法など種々の手法を検討した結果、ポリアセチルセルロース膜のパッチ法により固定・埋め込み化に成功した。

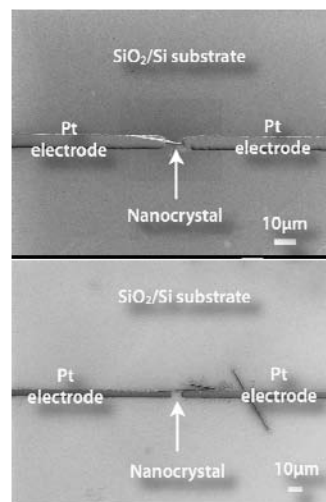


図2: ナノ単結晶によるトランジスタ構造材料に依存せず選択作製が可能。
上: TMTSF-ClO₄、下: TTF-NO₃。

2-3. ナノ単結晶デバイスの電子特性評価

先に述べた通り、ナノ電解法は種々の電子構造を有する有機材料に適用可能な手法であり、絶縁体、半導体から金属まで様々な電子特性を持つナノ単結晶が構築可能である。そこでこれらの材料を幅広く用いてトランジスタ構造を作製し、有機トランジスタとしての可能性を検討した。用いた材料は先に述べたBEDT-TTF、TTF、TMTSFに加え、ビス(1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジチオラト)ニッケル(III)錯体(Ni(dmit)₂)等の有機導電体材料をはじめ、フタロシアニン類である。前項目で検討した条件により、ギャップ間に選択的にナノ単結晶を架橋成長させることによりトランジスタ構造を作製した。電気化学的に作製したトランジスタ構造は電解後に純溶媒で洗浄し、乾燥させた後、そのまま素子として評価を行った。

電子特性の評価では、電界効果が現れない材料も多く見られたが、TTF、TMTSF、リチウムフタロシアニン、ナトリウムフタロシアニンの系などにおいて電界効果が見られた。特にTMTSFについては有機超伝導体として有名なTMTSF-ClO₄において電界効果が見られた。これらの材料の多くは金属的なバンド構造を有する材料であるにもかかわらず、電界効果が現れている。これは界面の効果のみならず、有機材料特有の狭いバンド幅や低次元の電子系なども関与していると考えられ、今後の有機エレクトロニクス材料の基礎物性解明の上で重要な手掛かりが得られた。

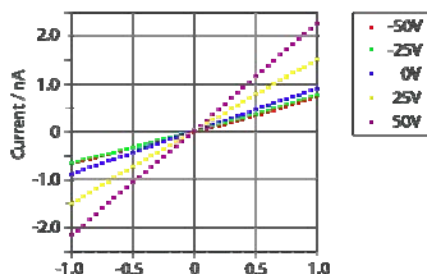


図3: ナノ単結晶デバイスの電界効果例
複数のサンプルにおいて、電界効果が見られた。本グラフは有機超伝導体としても知られるTMTSF-ClO₄。

2-4. 真空装置・蒸着装置を用いない次世代型デバイス作製プロセスの実現

本手法は常温、常圧下のプロセスであるため、基板や電極に対する負荷が非常に少ない点が特徴である。基板上にインクジェット法などの印刷技術を利用して電極パターンを作製し、そこにナノ電解法によってナノ単結晶を作製し、デバイス構造の構築を行うことで、全ての工程を大気中で行うことが可能となる。そこで、マテリアルプリンタを用いた電極基板作製とそのナノ電解法への適用を検討した。電極材料として金、及びITOのナノインクを用い印刷電極を作製しナノ電解法を適用したところ、いずれの電極材料の場合においてもナノ単結晶による架橋構造を作製することに成功し、「オール大気中プロセス」でのナノデバイス作製法を確立することが出来た(図4)。

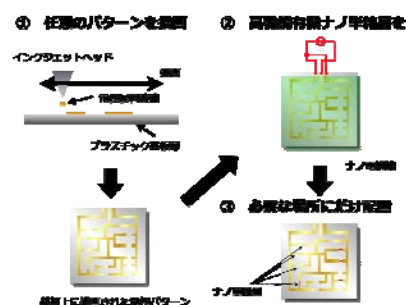


図4: オール大気中プロセスによるナノデバイス印刷電極を用いナノ単結晶の選択作製に成功。
左: 金電極、右: ITO 電極

2-5. まとめ

以上の結果から、ソース・ドレイン電極間にナノ単結晶を選択的に配置することで、ナノ単結晶を基にした新しいデバイス構造を製造する技術が確立することが出来た。また、このデバイスは、①電極を含め「オール大気中プロセス」で製造可能、②高真空・高エネルギー装置が不要なため、省エネルギー、③ピンポイントでデバイス作製出来るため、省資源、である。低環境負荷なデバイス製造プロセスとして今後も発展させたい。

また、電子特性においてはトランジスタとしては不十分なものの、一部では金属的なバンド構造を有する材料であるにもかかわらず電界効果が見られる材料を作り出すことができ、基礎物性を考える上で重要な手がかりを得た。

3. 今後の展開

本研究結果からどのような有機導電体でもソース・ドレイン電極間にナノ単結晶を選択的に配置することが可能であることがわかったので、今後もナノ単結晶を基にした新しいデバイス構造を作製し、評価を行いたい。

特にトランジスタ特性については、本研究で開発した材料では不十分であるため、引き続き材料開発を通してデバイスとして有効な材料を探索したい。

また、有機超伝導体 TMTSF 系については、超伝導転移の電界による効果など、材料のナノスケール化も相俟って物性物理学的に興味深い実験系を構築することが可能である。今後電子物性の評価を通して新奇物性の発見を目指したい。

π 電子系を有する金属錯体を利用することで、伝導性だけでなくスピンをナノ単結晶に組み込むことが可能である。このような材料系を利用した磁気デバイス、スピントロニクスデバイスについても今後開発並びに物性評価を行いたい。

4. 自己評価

本研究では、省エネルギーなプロセスでナノスケールのトランジスタを効率良く作製・配置する方法として、オリジナルな手法であるナノ電解法を基に高性能有機ナノ結晶トランジスタの構築を目指した。具体的な研究項目である①出発原料の合成とナノ単結晶作製、②ナノ電解法によるトランジスタ構造作製法の確立、③ナノ単結晶デバイスの電子特性評価、④真空装置・蒸着装置を用いない次世代型デバイス作製プロセスの実現、に従い研究を進めた。①に関しては有機導電体材料に幅広く材料展開し、いずれの材料でもナノ単結晶を得ることができた。②に関して同様

の材料でナノ単結晶による架橋構造を構築することができ、目標通りナノ電解法の汎用性を示すことができた。しかし、③の特性評価に関して、電界効果を示す材料を開発できたものの、トランジスタとしては不十分なものであった。そこで当初の研究項目にはなかった、「電気分解の際のキャリアドープを抑制したバンド絶縁体型ナノ単結晶」のコンセプトを導入し、材料作製をすることができたが、良好な電界効果を示す材料の開発には至らなかった。この点については今後も研究を続けたいと考えている。一方で、電界効果を示した材料群からは基礎物性として興味深い結果が得られ、今後の研究の芽を見出すことができた。最後に④に関しては印刷電極を用いたナノ電解法のデモンストレーションを行い、ナノ単結晶デバイス構造を全て大気中のプロセスで作製できることを示せた。

以上から、本研究により、ナノ電解法によるナノ単結晶の選択形成、並びにナノ単結晶をチャネルとするデバイス構造の構築を低環境負荷なプロセスで実現することができた。引き続き高性能なトランジスタの実現を目指し研究展開したい。

5. 研究総括の見解

既に独自に考案した、電極間に有機導電体ナノワイヤを成長させることで、単結晶ナノワイヤを形成でき、かつ電気伝導に有利な分子の配向性が得られる「ナノ電解法」を用いて、高パフォーマンスな有機ナノ電子デバイスの製造手法を開発することを目的とした。その結果、電子状態の異なる、部分酸化型、完全酸化型、バンド絶縁体型に属する各フタロシアニン系有機材料を幅広く適用して、単結晶ナノワイヤが作製でき、また長軸方向に π スタックが形成されることを確認することで、本手法による有機材料の高導電性が期待される結果を得た。またトランジスタ構造の作製法では、多様な有機材料によるギャップ部への選択作製法の確立、ポリアセチルセルロース膜のパッチ法による固定・埋め込み化を確立した。そしてこれらナノ単結晶デバイスの電氣的評価を行ったところ、トランジスタ性能としては未だ不十分ではあったが、電界効果特性を確認することができた。さらに電極材料として金とITOのナノインクを用いて印刷電極を作製しナノ電解法を適用したところ、いずれもナノ単結晶による架橋構造を作製でき、「オール大気中プロセス」でのナノデバイス作製法を実現した。有機導電体単結晶ナノワイヤを用いた有機トランジスタの開発において、一定の成果が得られたことは評価する。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. H. Hasegawa, Y. Noguchi, R. Ueda, T. Kubota, S. Mashiko, "Organic Mott insulator-based nanowire formed by using the Nanoscale-electrocrystallization", *Thin Solid Films*, 516 (2008), 2491-2494.
2. A. Funabiki, T. Mochida, H. Hasegawa, K. Ichimura, S. Kimura, "Nanosized charge-transfer salts of metal phthalocyanine iodides ([MPc]I) produced by direct reaction of MPc-Silica hybrid nanoparticles with iodine", *New Journal of Chemistry*, 35 (2011), 483-488.
3. H. Hasegawa, M. Matsuda, H. Tajima, "Magnetic Field Effect in Electrochemically Fabricated Organic Nanocrystal toward Organic Spintronic devices", to be submitted.
4. H. Hasegawa, "Site-selectively fabricated neutral radical phthalocyanine nanocrystal. Structure and device application", to be submitted.
5. H. Hasegawa, "Field-effect of site-selectively fabricated TMTSF-based nanocrystal", to be submitted.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

発 明 者: 長谷川 裕之

発明の名称: ナノ電解法を利用したバンド絶縁体型ナノワイヤの作製法

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構

出 願 日: 2009/9/9

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

○ 受賞

(1) 日本化学会 優秀講演賞(産業)

日本化学会 第 88 春季年会 (2008 年 3 月)

○ 招待講演

・国際会議

(1) H. Hasegawa

Site-selective Fabrication of nanocrystalline devices using Nanoscale Electrocrystallization

BIT Life Sciences' 1st Annual Nanomedicine-2010(2010 年 10 月、Beijing, China)

・国内会議

(1) 長谷川裕之

ナノ電解法による液中でのナノ単結晶デバイス作製

～新型高性能有機トランジスタを目指して～

高分子学会 印刷・情報記録・表示研究会および光反応・電子用材料研究会

合同研究会 (2008 年 12 月)

(2) 長谷川裕之

ナノ電解法によるナノ単結晶の作製とデバイス化

「化学を基盤とする物質科学イノベーション」シンポジウム (2008 年 3 月)

○ 学術講演

<国際会議>

・口頭発表

(1) 長谷川裕之、上松康二、大友明

Synthetic Metals-based Nanocrystalline FET Fabricated by Using the Nanoscale-electrocrystallization

6th Singapore International Chemical Conference(2009 年 12 月)

(2) 長谷川裕之、上松康二、大友明、松田真生、田島裕之

Site-selective Formation of Nanocrystals using the Nanoscale-electrocrystallization and Fabrication of Electromagnetic Field Controlled Devices

8th International Conference on Nano-molecular Electronics 2008(2008 年 12 月)

・ポスター発表

(1) 長谷川裕之

Site-selective Fabrication of Organic Nanocrystalline FETs by the Nanoscale-electrocrystallization

The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010) (2010 年 12 月)

(2) 長谷川裕之

Organic Nanocrystalline FET Fabricated by Using the Nanoscale-electrocrystallization
The IVth International Conference on Molecular Materials (MOLMAT2010)(2010 年 7 月)

(3) 長谷川裕之

Site-selective Formation of Nanocrystals using the Nanoscale-electrocrystallization and Fabrication of Nanocrystal Based Devices

The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and

Ferromagnets (ISCOM2009)(2009 年 9 月)

- (4) 長谷川裕之、上松康二、大友明

Site-selective fabrication of nanocrystalline transistors using the Nanoscale-electrocrystallization

Molecular Electronics Conference 2008(2008 年 12 月)

- (5) 長谷川裕之

Fabrication of organic nanocrystalline devices using the Nanoscale-electrocrystallization

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science(2008 年 10 月)

- (6) 長谷川裕之、上田里永子、久保田徹、大友明、益子信郎

Organic nanocrystalline device fabrication using the Nanoscale-electrocrystallization
Singapore International Chemistry Conference 5(2007 年 12 月)

<国内会議>

・口頭発表

- (1) 長谷川裕之

ナノ電解法による有機導電体ナノ単結晶の位置選択的形成技術とデバイス作製
日本化学会第 90 春季年会 アドバンスド・テクノロジー・プログラム(2010 年 3 月)

- (2) 長谷川裕之、上松康二、大友明

有機導電体ナノ単結晶による有機電界効果トランジスタ
日本化学会第 90 春季年会(2010 年 3 月)

- (3) 長谷川裕之、上松康二、大友明

ナノ電解法による有機ナノ単結晶の選択的作製とそのデバイス化
2009 年電気化学秋季大会(2009 年 9 月)

- (4) 長谷川裕之、上松康二、大友明

フタロシアニンナノ単結晶を用いた有機電界効果トランジスタ
日本化学会第 89 春季年会(2009 年 3 月)

- (5) 長谷川裕之、上田里永子、久保田徹、大友明、益子信郎

ナノ電解法による電磁場制御デバイスの作製と特性
有機ナノ界面制御素子研究会(2008 年 4 月)

- (6) 長谷川裕之、上田里永子、大友明、益子信郎

ナノ電解法による電磁場制御デバイスの作製とその特性
日本化学会第 88 春季年会(2008 年 3 月)

・ポスター発表

- (1) 長谷川裕之、大友明、益子信郎、松田真生、田島裕之

ナノ電解法によるナノ単結晶の作製と電磁場制御デバイスの構築
分子科学討論会 2008(2008 年 9 月)