

分子性導体のデバイス化と有機モットFETの開発

(理研・JST-さきがけ) 山本 浩史

【はじめに】

分子性導体は、金属性や超伝導を初めとする様々な伝導性を示すことから、バルクとしての物性は非常に良く調べられており、固体物性についての活発な研究が行われている。しかしながら、分子性導体を微細加工し、その界面を使ってデバイス化するという試みはほとんどなされてこなかった。これは、分子性導体の結晶がもろく、化学的にもそれほど安定ではないため、通常無機デバイスで行われているような作製法がなじまないためである。とはいえ、そのポテンシャルを引き出すために界面を制御しデバイス動作を行うことは、基礎的なサイエンスとしても応用への展開としても興味深い。そこで、分子性導体に適したデバイス作製法として、我々は基板上結晶成長や液中貼り付け法を開発してきた。その結果、結晶の微細加工やデバイス特性の発現に成功したので報告する。とりわけ電界効果トランジスタ(FET)では非常に高いデバイス移動度の実現と、その動作原理がモット転移に起因するという実験的な証明が出来たことは特筆すべき成果である。本講演では、モットFETを中心に、そこに到る過程において見出した様々な現象についても述べる。

【分子性導体の微細化】

分子性導体の微細化を行うために、まずシリコン基板上の回路に直接結晶を成長させる手法を考案した。これは、回路を金や白金のような不活性な金属で作製しておき、これを電極として有機溶媒中で電気分解を行い、電極間に分子性導体を結晶成長させ橋かけする方法である(図1)。この手法により、長さ100nmの結晶の電気伝導度を測定することに成功した。その結果、我々が以前開発した「超分子ナノワイヤ」の伝導性に、格子欠陥が大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。また、様々な分子性導体において、基板上において物性測定した場合に元のバルク結晶とは異なる物性を持つことが示された。これは当初サイズ効果によるものと考えたが、その後の測定で基板からの圧力効果が主な原因であることを突きとめた。

【整流素子・不揮発性メモリー】

上記で開発した手法により、2つの電極を橋かけするような(DMe-DCNQI)₂Agの結晶を作製し、その結晶の半分に光照射をすることによりPN接合を作製した。電気測定により、この結晶は整流動作(ダイオード動作)することが明らかとなった。またこの結晶を空気酸化してやると、いったん抵抗が高くなり、その後双安定抵抗現象を示すことを見いだした(図2)。この挙動は、不揮発性メモリーとしても利用できる。

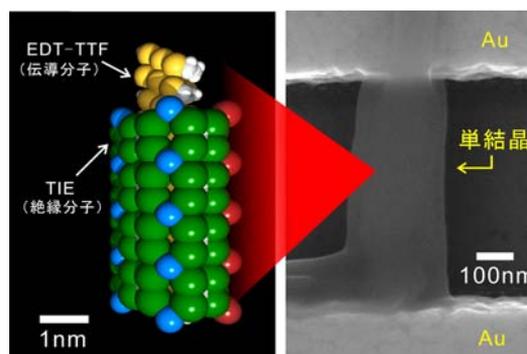


図1：超分子ナノワイヤ(EDT-TTF)₂BrI₂(TIE)₅のCPKモデルによる結晶構造(左)と、基板上の金電極間に成長させた単結晶の電子顕微鏡写真(右)。結晶成長時は上下電極とも正極だが、その後電極をレーザー切断し、電極間に電流を通じて伝導度測定する。

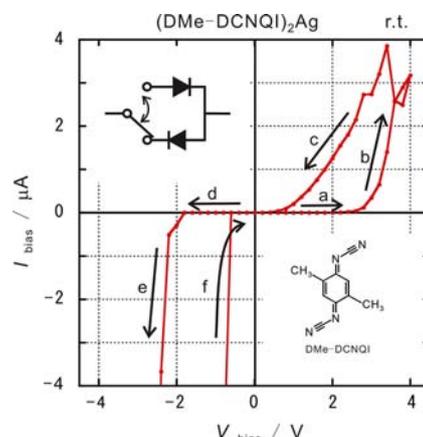


図2：基板上銀電極に配置した(DMe-DCNQI)₂AgのI-V特性。印可電圧を±4Vの範囲で掃引すると、その履歴によって抵抗値が2~4桁変化するメモリー効果を発現する。

【電界効果トランジスタ (モットFET)】

電界効果を測定するには、デバイスの品質をさらに高いレベルに上げる必要がある。そのため非常に薄い単結晶を電解成長し、これを直接基板に張り付ける方法を考案した。チャンネル材料に用いた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brは、バルク結晶だと11 Kで超伝導になる物質であるが、熱収縮率の小さいSiO₂/Si基板に貼り付けることによって、低温でのこの物質中の伝導電子間に働くクーロン力はバルクの場合に比べて強くなり、それがために絶縁化する。このような強い電子相関による絶縁体はモット絶縁体と呼ばれ、高温超伝導体の母物質としても知られる重要な物質群である。

この強相関デバイスに正のゲート電圧を印加したところ伝導度が急激に上昇し、n型FETとして動作した。4端子測定を行うと、そのデバイス移動度は、 $94 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にも達した。さらにこのFETの動作機構を調べるためにホール効果を測定すると、ゲート電圧下でのキャリア数は電場によって誘起されるものよりはるかに多く、ちょうど2分子に1個のキャリアがあることが明らかとなった(図4)。これはモット絶縁体のバンドフィリング変化により、金属に近い別の状態が出現していることを示している。また、熱起電力の測定結果も、ゲート電圧によりモット絶縁体界面が、金属的な状態に移ったことを示した。ただしこの「金属的な」状態は、格子欠陥などのために完全な金属とはなっていない。この研究で得られた知見は以下の通りである。

- ①有機モット絶縁体の薄膜デバイス化に成功し、高い移動度と、ON/OFF比を実現。
- ②ホール効果測定したところ、キャリア数の異常を発見し、界面でのモット転移を観測。本デバイスは有機FET初の「相転移トランジスタ」であるとの結論を得た
- ③モット転移後の界面はアンダーソン絶縁体であり、キャリア移動度の活性化エネルギーはバンドフィリングが0.5からずれるほど小さくなることを見いだした。

本研究で示したような、モット転移におけるキャリア数の大きな変化を直接観察した例は他になく、酸化物超伝導体を含めて強相関電子系の理解を深めるために有意義な成果が得られた。また、相転移トランジスタという概念は、近年盛んな有機FET開発にも一石を投じる概念ではないかと期待している。

【謝辞】

本研究は加藤礼三・川相義高・田嶋尚也・池田睦・福永武男・伊藤裕美・鈴木俊彰・塚越一仁・重藤訓志・八木巖各氏との共同研究であり、この場を借りてお礼申し上げます。

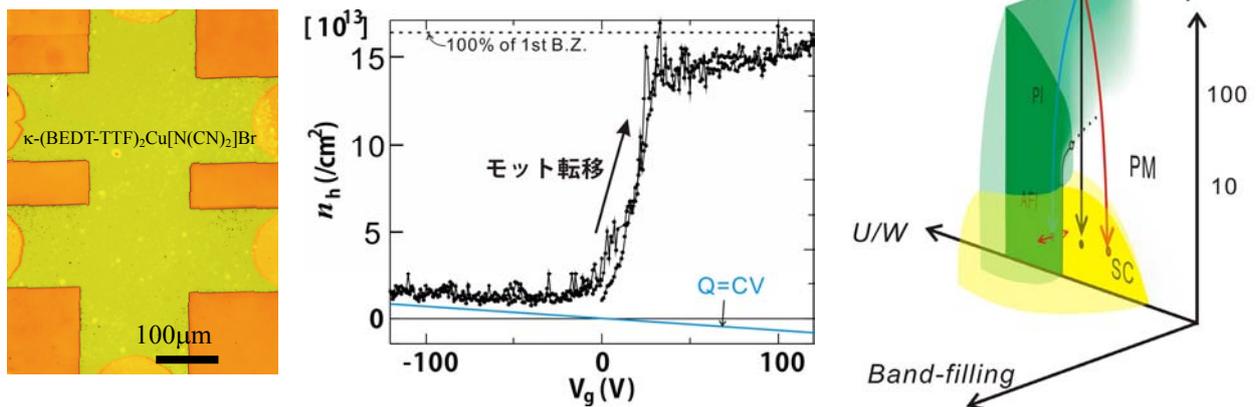


図3 (左) : κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を用いたデバイスの光学顕微鏡写真。

図4 (中) : ホール効果から見積もったキャリア数のゲート電圧依存性。青線はキャパシタンスモデル $Q = CV$ から求めた電荷量で、それとは符号も密度も全く違うキャリアがモット転移によって誘起されている。

図5 (右) : 電子相関(U/W)、バンドフィリング、および温度(T)をパラメーターとしたモット絶縁体近傍の相図。電子相関やバンドフィリングを変化させてやると、緑で示した絶縁体領域から金属状態 (白) や超伝導状態 (黄色) に転移すると考えられている。

イオン液体を絶縁層に用いたサルフラワー薄膜トランジスタ

(名大院・理¹, 名大・物質国際研²) ○藤本卓也¹, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫²

【序】2006年に発表された、サルフラワーと呼ばれる Octathio[8]circulene は、8個のチオフェンによって形成された縮環オリゴチオフェンである[1]。これまでの研究で、サルフラワーの単結晶 X線構造解析に成功しており、分子間で強い S-S 相互作用(3.2 Å)を有することが確かめられた[2]。薄膜を作製したところ、サルフラワーは分子面を基板に平行にした結晶性の薄膜を形成することが分かった。また、薄膜の電気化学では、イオン液体中で可逆的に酸化することに成功し、DFT 計算の結果と照合したところ、三重項状態の+2 価を取ることが示唆された[3]。本研究では、サルフラワーが強い分子間 S-S 相互作用を有し、さらにイオン液体と相性が良いことから、イオン液体を絶縁層に用いた電気二重層 FET、及び酸化シリコンとイオン液体を絶縁層に用いた Dual-gate FET を作製し、その特性を評価した。

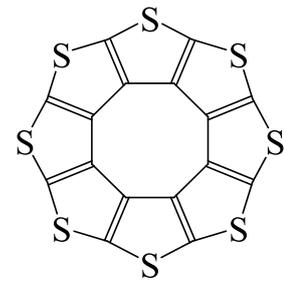
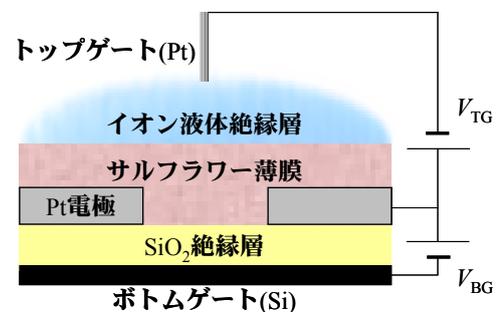


図 1. サルフラワー

【実験】既報の方法によりサルフラワーを合成した。電気二重層 FET は石英基板上に、Dual-gate FET は表面酸化シリコン基板上に白金で楕形に SD 電極を形成した後、サルフラワーを真空蒸着して作製した。電気二重層 FET の測定には、ロックインアンプを用い、印加した交流電圧と同位相の電流を検出した。絶縁層として、DEME 及び BMIM カチオン系イオン液体を用いた。

図 2. イオン液体及び SiO₂ を絶縁層に用いた FET の概略図

【結果と考察】図 3(a)にイオン液体 DEME-TFSI を溶媒に用いた CV 測定の結果を示す。薄膜は、 $V_C (\equiv -V_G) = 1.2\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) 付近から酸化されることが分かった。この時の伝導度の変化を図 3(b)に示す。薄膜の酸化電位より低電位である、 $-V_C = -0.5\text{V}$ 付近から伝導度の上昇を見ることが出来た。これは、電気二重層からキャリアが注入されたことを示唆している。移動度を求めたところ、 $0.024\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値が得られた。このような高移動度が得られた要因として、電気二重層 FET では溶液との接合により界面のキャリア注入障壁を減少させることが出来たことが考えられる。閾値電圧は -0.5V と非常に小さく、低電圧駆動の FET として魅力的である[4]。

電気二重層 FET の欠点として、電気化学反応の進行による薄膜の破壊や、イオンの再配向による遅い動作速度が挙げられる。そこで、イオン液体への電圧印加をより小さくし、安定に動作させるために、Dual-gate 構造を用いて酸化シリコン絶縁層からキャリアを注入した。図 4 に DEME-TFSI をトップゲートに用いた Dual-gate FET の、トップゲート定電圧、ボトムゲート掃引の伝達特性の結果を示す。電気二重層からのキャリア注入が起こる手前 ($V_{TG} > -0.5V$) から、特性の向上を見ることができた。これは、トップゲートが効果的に影響していることを示唆している。さらに高電位にすると、電気化学的にカウンターイオンが侵入することで起こったと考えられる伝導度の減少が見られた。移動度は、最大で $0.29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、電気二重層 FET と比較して、10 倍程度向上させることに成功した。また、閾値電圧は $-6V$ 、on/off 比は 10^5 となり、高性能 FET として動作することが分かった。

以上より、本研究ではイオン液体を絶縁層に用いた電気二重層 FET、及び Dual-gate FET を作製し、その特性を評価した。当日は、電気二重層 FET のイオン液体依存性や、Dual-gate FET の詳細な動作機構と特性について報告する。

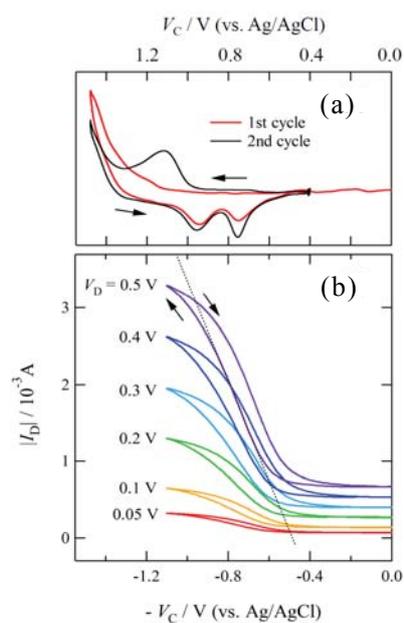


図 3. サルフラワー薄膜の CV(a)と電気二重層 FET の伝達特性(b)

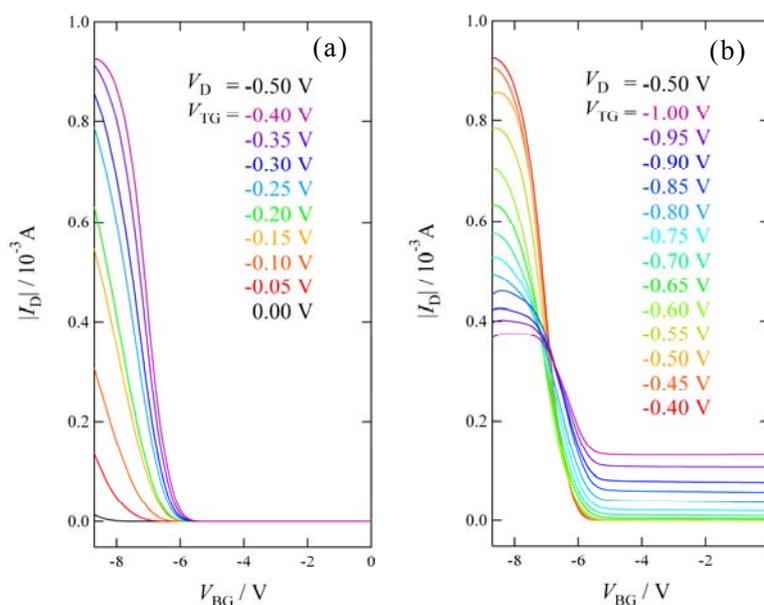


図 4. Dual-gate FET の伝達特性。 $V_{TG} = 0.0 \sim -0.4$ V (a), $-0.4 \sim -1.0$ V (b)

- [1] K. Y. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7367.
- [2] T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. –Eur. J.* **2008**, *14*, 6053.
- [3] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15790.
- [4] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483*, 81.

有機単結晶界面への接触型ドーピング

(北大院総化)○早川 溪・高橋幸裕・内藤俊雄・稲辺 保

【序】

一般に、電子供与性分子(ドナー)と電子受容性分子(アクセプター)からなる電荷移動錯体は分子のイオン化ポテンシャルと電子親和力の相関や結晶構造に起因した様々な輸送特性を示す。電荷移動錯体TTF-TCNQは、結晶中で部分的に酸化されたTTFと部分的に還元されたTCNQが

それぞれ一次元のカラムを形成することによって室温で約 300 S cm^{-1} という高い伝導度を示すことは広く知られている。

しかしながら近年、錯体状態ではなくTTF単結晶とTCNQ単結晶を貼りあわせた接触界面においても高伝導性が認められると報告された[1]。この結果は単結晶の接触界面でキャリア注入が起こったためだと著者らは主張している。接触によるキャリア注入という技術は新規分子デバイスへの応用が期待され、多くの研究者にとって非常に興味深い対象となっている。ここで我々は、図1のように配置したサンプルを用いて文献の実験結果の再現性を確認するとともに接触界面における高伝導性の起源を明らかにするための実験を行った。また、様々なドナーとアクセプターを貼り合わせ、接触界面での導電性を調べた。

【実験】

十分に精製したドナー(TTF)またはアクセプター(TCNQまたはp-クロロニル(CA))分子を再結晶および気流法で結晶化し、これらを貼りあわせることで出来る接触界面の端に分子を溶解しない水を溶剤とするカーボンペーストで端子を作り(図1)、電流-電圧特性測定と電気抵抗値の温度依存性測定を行った。

さらに、接触界面での高伝導性の起源を明らかにするために、TCNQ結晶に一度TTFを接触させ良伝導化を確認した後、再びTTFを除去したTCNQ結晶表面のAFMを用いての観察や、TCNQの濃度を変化させたTTFとTCNQの混合物の赤外分光測定などを行った。

また、TCNQ等のアクセプターと電荷移動錯体を作らないフタロシアニン系のドナーであるNiPcを同様の方法で結晶化し、TCNQ、DDQと貼り合わせた接触界面についての電流-電圧特性測定と電気抵抗値の温度依存性測定を行った。

【結果・考察】

TTF単結晶とTCNQ単結晶の接触界面およびTTF単結晶とCA単結晶の接触界面の電流-電圧特性測定と電気抵抗値の温度依存性測定を行った。室温の面抵抗値は、TTF-TCNQ接触界面において約 $60 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ 、TTF-CA接触界面において約 $500 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ となり、どちらも絶縁体である単成分のTTF単結晶、TCNQ単結晶、CA単結晶の面抵抗値と比べはるかに低い値となった。図2に両方の

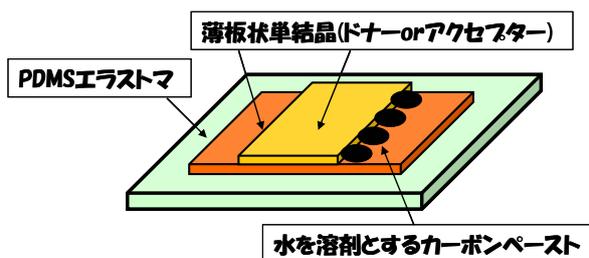


図1 貼り合わせ模式図

接触界面の面抵抗値の温度依存性を示す。
TTF-TCNQ接触界面では230-300 Kの範囲で金属的挙動を示し、既報の再現性を確認した。一方、TTF-CA接触界面では測定可能な温度範囲では半導体的挙動を示した。

粉末のTTFと接触していないTCNQ結晶の表面が平坦であることをAFMで確認したが、高伝導化が確認されたTCNQ結晶の表面には、昨年渡辺らによって報告された物と同様にまばらに突起物が観察された(図3)[2]。さらに、TTFとTCNQの混合物の赤外分光測定(図4)では錯体のピークが見えていることから突起物はTTF-TCNQ錯体であると考えられ、これが高伝導化に関与していると考えられる。また、まばらに存在する突起物同士にコンタクトがないことと赤外分光で-1価のピークが見えていることから錯形成とともに結晶表面層へのキャリア注入による高伝導化も起きているのではないかと考えられる。

一方、TCNQ等のアクセプターと電荷移動錯体を作らないNiPcを用いた実験でも、NiPc-TCNQ接触界面およびNiPc-DDQ接触界面における電流-電圧特性測定から、単成分のNiPc単結晶、TCNQ単結晶、DDQ単結晶と比べ高伝導化が確認された(図5)。これらの結果は錯形成を伴わないキャリア注入による高伝導化であると考えられる。本講演では、この他の様々な測定結果と共に接触界面の輸送特性について議論する。

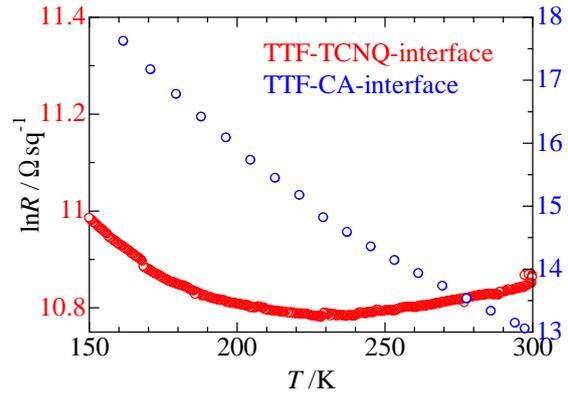


図2 温度依存性

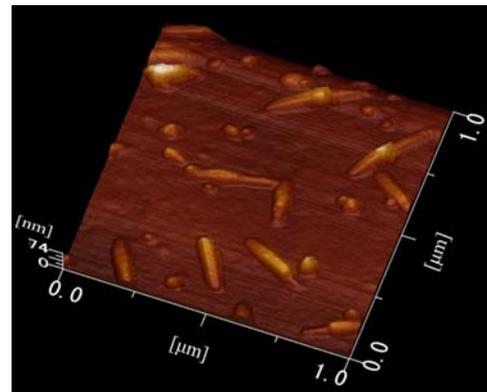


図3 AFM像

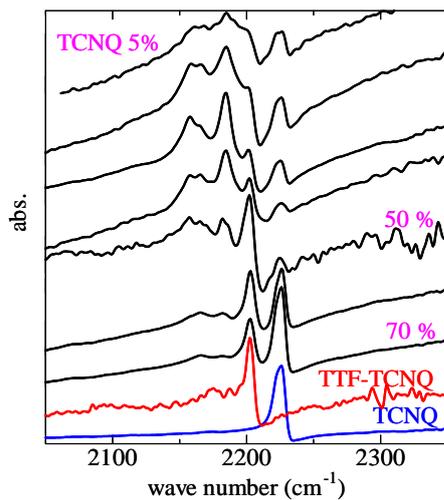


図4 赤外分光

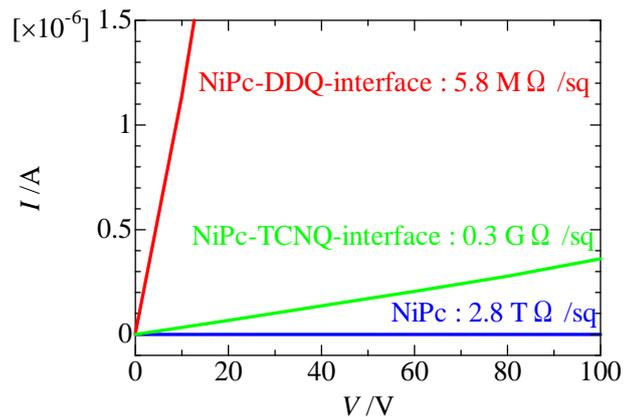


図5 電流-電圧特性

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580, 2008.

[2] 渡辺、野内、谷垣、日本物理学会第65回年次大会

ラマンイメージングによるペンタセン薄膜の二次元構造解析 (早大先進理工) ○瀬戸 啓介, 古川 行夫

【背景】有機薄膜トランジスタ(OTFT)は、省エネルギー・低コストで作製可能、フレキシブルであるという特徴を有し、実用化に向けて盛んに研究されている。OTFT(図1)は、有機薄膜上に数十 μm の間隔で作製されたソース、ドレイン電極間の電流を、絶縁体を挟んだゲート電極に印可する電圧で制御する素子である。有機薄膜の膜厚は通常、100 nm 以下である。

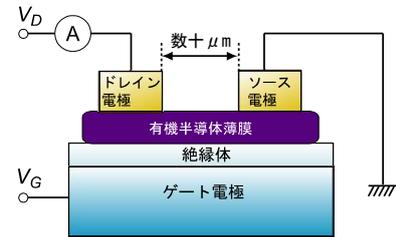


図1. OTFT の素子構造

OTFT の電気特性はマクロな性質であるので、分子構造のみならず、薄膜の結晶性やモルフォロジーといった固体構造が特性を決定づける要因となる。ペンタセン(図2)は大きな移動度($\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)を有する代表的な OTFT 材料である。薄膜は結晶ドメインから構成されているが、ペンタセン分子は層状に積層し、基板に平行な面間隔 d_{001} が、15.4 Å である”薄膜相”と 14.4 Å である”バルク相”などの多相が存在し、蒸着膜ではこれらの相が混合することがある。そこで我々はペンタセン蒸着膜のラマンイメージを測定し、様々な膜厚における結晶軸の方向や結晶相といった固体構造の二次元分布を検討した。

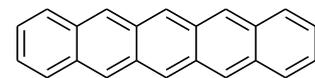


図2. ペンタセンの構造式

蒸着膜ではこれらの相が混合することがある。そこで我々はペンタセン蒸着膜のラマンイメージを測定し、様々な膜厚における結晶軸の方向や結晶相といった固体構造の二次元分布を検討した。

【実験】500 nm 熱酸化膜付シリコン基板をアセトン、2-プロパノールで超音波洗浄し、その後 UV- O_3 洗浄した。室温でヘキサメチルジシラザン(HMDS)の蒸気に1晩暴露することで、基板表面の OH 基をメチル基で修飾した。SiO₂ 表面上と HMDS 処理表面上にペンタセンを真空蒸着した。チャンバー内圧力は 5×10^{-4} Pa 以下、蒸着速度は ~ 1 nm/min、膜厚は 2, 5, 10, 20, 50, 100, 150 nm とした。これら薄膜の X 線回折像を θ - 2θ スキャンにより測定した。レニショー社 InVia ラマン顕微鏡を用いて、励起波長をペンタセンの吸収内に位置する 532 nm とし、測定点間隔 0.5 μm で $30 \times 27.5 \mu\text{m}$ の領域のラマンイメージを測定した。対物レンズの倍率は 100 倍、開口係数は 0.85 である。理論空間分解能は 0.38 μm となる。

【結果・考察】1596 cm^{-1} バンド(b_{3g})強度 I_{1596} と 1533 cm^{-1} バンド(a_g)強度 I_{1533} の比 $R = I_{1596}/I_{1533}$ はペンタセン分子の長軸と基板法線のなす角に依存し、 R の値が小さいほど長軸が基板に対して垂直である[1]。また、 R は、分子配向を通して、結晶相や結晶の空間配置に依存するので、多結晶薄膜では、結晶相や結晶ドメインの配向の指標となるので、測定したラマンイメージを R を用いて解析した。

SiO₂ 表面上の薄膜(膜厚 20 nm)における R のイメージを図3に示す。X 線回折像では回折面間隔 15.4 Å の薄膜相に相当する明瞭なピークが観測され、平均的にペンタセン分子の長軸が基板に対してほぼ垂直な結晶性薄膜となる。SiO₂ 表面上薄膜のラマンイメージでは R が 0.1 から 0.15 程度の領域が多いが、局所的に R が 0.25 以上の領域(図3での白から黄の領域)が観測され

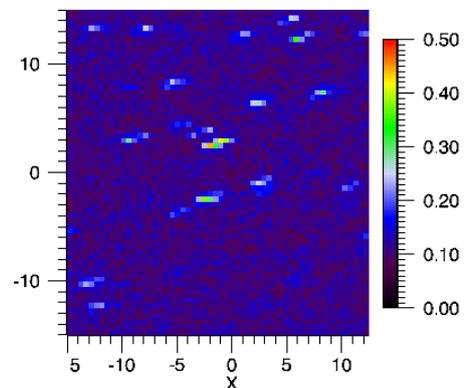


図3. SiO₂ 上薄膜(20 nm)の R イメージ

ている。この領域は結晶軸の方向が異なるか、薄膜層の上に成長したバルク相ドメイン(構造欠陥)であると考えられる。膜厚 2, 5, 10, 50, 100, 150 nm の全測定点で得られた R のヒストグラムを図4に示す。階級値幅は 0.01 とした。 R の平均値は, 0.12, 0.12, 0.10, 0.12, 0.16, 0.35, 0.47 で, 標準偏差は 0.075, 0.053, 0.056, 0.025, 0.039, 0.041, 0.068 であった。基板表面付近(2 nm)では, 標準偏差が大きく, 結晶の配向が乱れている。また, 10 nm から 50 nm の膜厚では薄膜相が形成されているが, 標準偏差は, 膜厚 20 nm で最小で, 膜厚が大きくなるにつれて大きくなり, 構造欠陥が多くなることを示している。

100 と 150 nm の X 線回折像においては薄膜相とバルク相が混合して観測された。 R の平均値は, 薄膜相とバルク相で, それぞれ 0.12 程度と 0.65 程度となるが, 100 と 150 nm の薄膜では, R がこれらの値の中間の値を示している。これらの結果は, 薄膜相の上にバルク相が成長し, ラマンスペクトル測定においては, レーザー光が両方の相に入射されるので, ラマンイメージングでは二つの相が平均化されて観測されているためと解釈できる。

HMDS 処理表面上に作製した薄膜の R のイメージとヒストグラムを図5と6に示した。膜厚 20 nm の薄膜における R のイメージでは, 無処理の場合に比べて R が 0.25 以上の構造欠陥(白から黄色の領域)は少ない。また, 測定領域全体に均一に分布している。膜厚 2, 5, 10, 20, 50, 100 nm の薄膜について, R の平均値は 0.19, 0.13, 0.12, 0.12, 0.21, 0.56 で, 標準偏差は 0.100, 0.017, 0.018, 0.014, 0.048, 0.081 であった。膜厚 2 nm では, 無処理の場合と比べて R 値の分散が大きく, HMDS 処理によって, 基板表面での構造の乱れが大きくなっている。膜厚 10 nm 以上では膜厚が大きくなるにつれて, R の分散と平均値が増大していく。しかし, 50 nm や 100 nm では無処理の場合に比べて R が大きな領域の割合が多い。

以上のように, ラマンイメージは異なる固体構造の分布の研究に有用で, 数多くの測定結果を統計的に分析することにより, 有機薄膜の構造を評価することが可能である。

[1] Y. Hosoi et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 317 (2008).

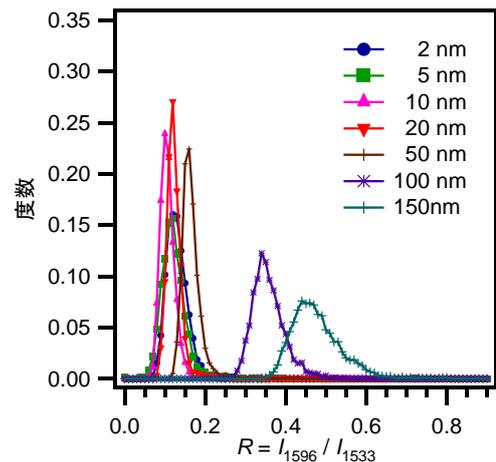


図4. SiO₂ 表面上 R のヒストグラム

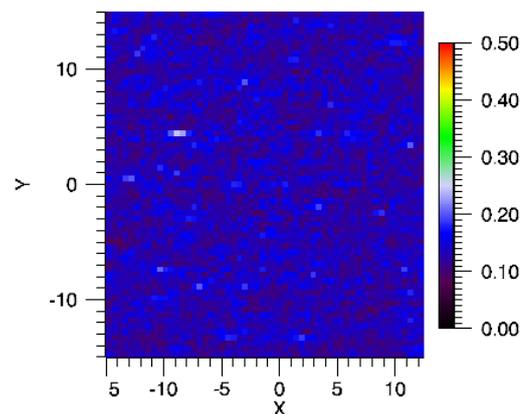


図5. HMDS 処理表面上薄膜(20 nm)の R のイメージ

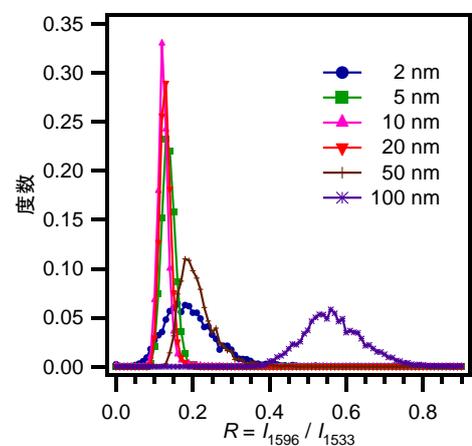


図6. HMDS 処理表面上薄膜のヒストグラム