

有機半導体結晶表面に成長する導電性分子薄膜

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)

○高橋 幸裕^{1,3}、三笠 仁裕²、横倉 聖也²、
長谷川 裕之³、原田 潤¹、稲辺 保^{1,3}

Crystal growth of molecular conductive film at molecular single crystal surface

(Facul. of Sci., Hokkaido Univ.¹, Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Yukihiko Takahashi^{1,3}, Tomohiro Mikasa², Seiya Yokokura², Hiroyuki Hasegawa^{1,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{1,3}

【序】

これまでに機能性有機固体の研究は、広く発展してきており、導電性、強磁性など多様な機能を有する有機固体が発見されている。しかしながら分子からなる有機固体は、その機能が次元性を有する事も多く、機能性有機結晶を配向性よく薄膜化する技術は、これらの結晶を有機エレクトロニクスに組み込む上で重要となる。これまでの研究において、我々は電子供与性(ドナー)分子 TTF と電子受容性分子(アクセプター)TCNQ 単結晶を接触させると、その接触界面に長さ100~500 nm、幅20~100 nm の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長することを見出した[1]。これは TTF 分子の接触により、基板となる TCNQ 結晶表面から TCNQ 分子を引き抜くことで TTF-TCNQ が成長したものであると予想される。更に我々は、このメカニズムを応用し、TCNQ を構成分子とする電荷移動錯体 Anthracene-TCNQ 単結晶を基板結晶として、その表面に TTF 分子を接触させたところ、Anthracene-TCNQ の分子積層軸と平行に幅20~50nm 程度の TTF-TCNQ 結晶が成長する事を明らかにしてきた(図1)。ここで我々は、この接触による導電性薄膜の形成は、機能性有機結晶の配向制御に有用であると考え、Anthracene-TCNQ 結晶上に成長した TTF-TCNQ 薄膜の輸送特性を詳細に調べると共に、種々の基板結晶へ TTF 分子を接触させ、表面に形成される TTF-TCNQ 薄膜の形状について系統的な研究を行なった。

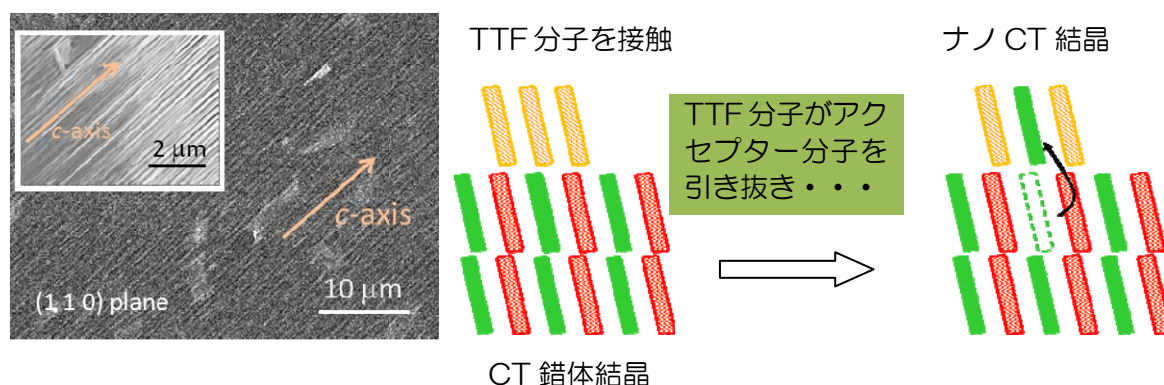


図1 TTF結晶を接触させたAnthracene-TCNQ結晶表面(左)と電荷移動錯体上にTTF結晶を接触させた際の電荷移動錯体結晶の表面状態の模式図(右)

【実験・考察】

まず TTF 分子と接触させ、表面にナノサイズの TTF-TCNQ 薄膜を作成するための半導体結晶を共昇華法または再結晶法により作成した。本実験では、図 2 に示すような 11 種類のドナー分子と TCNQ で構成される電荷移動錯体を基板結晶として用いた。ここに示した 11 種の分子は全て TTF よりも弱いドナーであり、TCNQ との組み合わせにより交互積層型の結晶構造をとる。これらの結晶をメノウ乳鉢でよく粉砕した TTF 粉末と共にスチロールケース中に入れ、常圧下・室温～40°Cにて錯体の表面を接触させた。

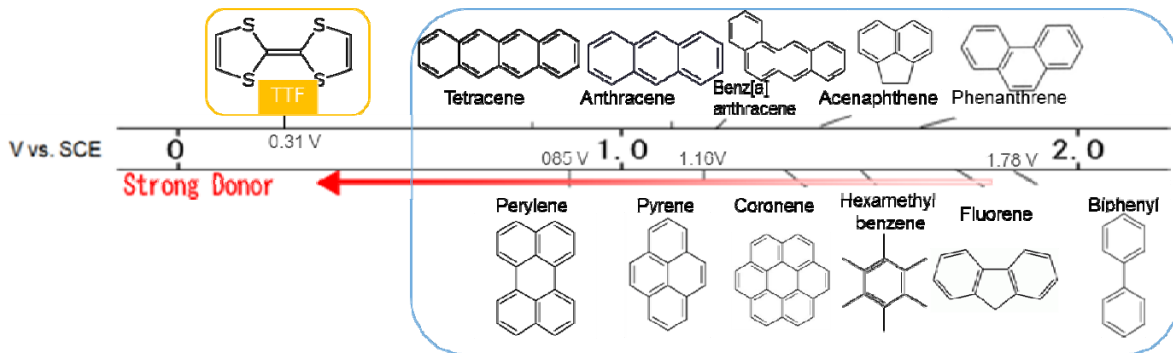


図 2 半導体基板結晶として用いた電荷移動錯体を構成するドナー分子とそれらの酸化電位

TTF を接触したことにより、これら 11 種の錯体結晶すべての表面において面抵抗の大幅な低下が見られ、これは IR 分光によりこの低抵抗化は半導体結晶表面の形成された TTF-TCNQ 薄膜によることが確認された。更に AFM による形状観察においても 11 種の錯体において基板結晶の分子積層方向と平行に TTF-TCNQ 結晶が成長することが明らかになった。ここで半導体結晶を構成するドナー分子の酸化電位を横軸にとり、室温における TTF 接触後の面抵抗を縦軸としプロットすると、その面抵抗は、構成ドナーの酸化電位が大きくなる、すなわちドナー性が弱くなるのに従って、低抵抗化する振る舞いが見られた。前述の AFM 観察により、最も面抵抗が小さかった biphenyl-TCNQ 結晶上に形成された TTF-TCNQ 薄膜は、幅 10nm 程度の小さな TTF-TCNQ 結晶が高密度で成長していたのに対して、面抵抗の大きい coronene-TCNQ 結晶や tetracene-TCNQ 結晶上に成長した TTF-TCNQ 薄膜は、幅 100nm 以上の TTF-TCNQ 結晶が低密度で成長していることが明らかになり、電荷移動錯体上に成長する TTF-TCNQ 薄膜の面抵抗は、TTF-TCNQ 結晶の成長挙動に依存する事が示唆された。

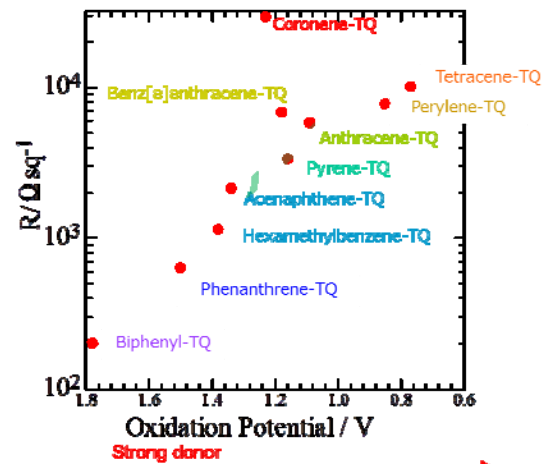


図 2 半導体基板結晶として用いた電荷移動錯体の酸化電位とその表面に TTF を接触させた際の面抵抗値