

3P035

有機半導体結晶表面に成長した配向性有機強誘電体薄膜の誘電特性

(北大院総化¹・北大院理²・JST,CREST³)

○竹久美佳¹・三笠仁裕¹・高橋幸裕^{1,2}・長谷川裕之^{2,3}・原田潤^{1,2}・稲辺保^{1,2,3}

Dielectric characteristics of highly orderd organic ferroelectric thin films grown on molecular crystal surfaces

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ¹. Dept. of Chem., Fac. of Sci, Hokkaido Univ².

JST,CREST, Fac. of Sci, Hokkaido Univ³.) ○Mika Takehisa¹・Tomohiro Mikasa¹

・Yukihiko Takahashi^{1,2}・Hiroyuki Hasegawa^{2,3}・Jun Harada^{1,2}・Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】 現在、無機トランジスタに代わりうる有機トランジスタの研究が盛んに行われている。有機トランジスタの材料として、電荷移動錯体には、伝導性や磁性、強誘電性、超伝導性などのさまざまな有用な性質をもつものがあり、応用に向けて広く研究がなされてきた。しかし、これらの有機材料はその機能の発現に異方性をもつため、有機デバイスの材料として利用するには、その異方性が平均化されない高配向な薄膜を作製する技術が求められる。

これまでに当研究室では、電荷移動錯体

Anthracene-TCNQ 結晶に TTF 分子を蒸気接触させ、接触表面に有機伝導体である TTF-TCNQ の配向薄膜を作製してきた(図 1)。この手法により得られた薄膜では、従来の作製法による TTF-TCNQ 薄膜でみられなかった金属的な伝導挙動を観察することができた[1]。この手法は有機デバイスの作製における画期的な方法となりえることが期待される。

本研究では、この手法を用いて有機強誘電体の配向薄膜を作製することを目的とした。近年、プロトン供与性のクロラニル酸 (H_2ca) とプロトン受容性のフェナジン (Phz) の共晶 ($Phz-H_2ca$) が 253 K で強誘電性を示すことが明らかにされている[2]。そこで本研究では H_2ca を含む結晶に、Phz 分子を接触させることで、低コスト、かつ簡便に水素結合型強誘電性結晶の配向薄膜を有機半導体結晶上に直接作製することを試みた。

【実験・結果】 はじめに、 H_2ca の単結晶に Phz を蒸気接触させることで、接触表面での $Phz-H_2ca$ の作製を試みた。 H_2ca の単結晶を真空昇華法によって作製し、得られた結晶のそばに Phz 多結晶試料を置き、基板結晶表面を Phz 蒸気に曝した (図 2(b))。

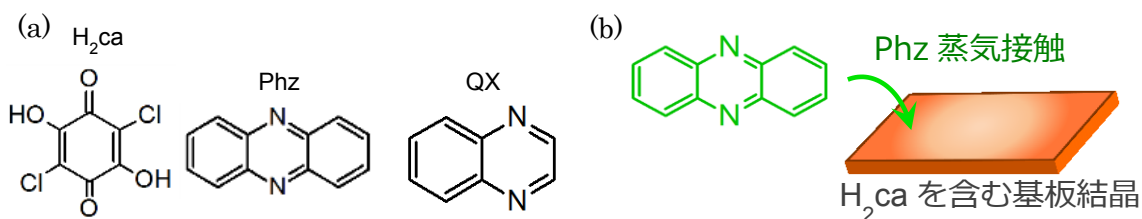


図 2 (a) 本実験で用いた化合物. (b) 本研究での強誘電薄膜の作製法.

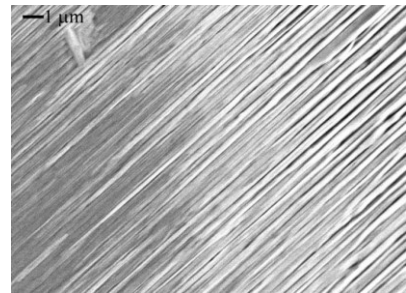


図 1 接触法により形成した TTF-TCNQ 薄膜の SEM 像

結晶表面の変化の様子 AFM によって観察したところ、ランダムな配向で微結晶が生成している様子が観察された(図 3(a))。この微結晶について赤外吸収スペクトルを調べると、目的の Phz-H₂ca に特徴的なピークを観察できた。また、得られた微結晶薄膜について誘電率を調べ、測定したキャパシタンスを面積によって規格化した値の温度依存性を図 3(b)に示した。図 3(b)において 253 K 周辺でキャパシタンスのピークがみられ、得られた微結晶は目的の Phz-H₂ca であることが確認された。

つぎに、H₂ca を含む共晶に Phz を接触させ、表面に配向性をもつ Phz-H₂ca 多結晶性薄膜の作製を試みた。溶液法で作製した共晶 Quinoxaline-H₂ca (QX-H₂ca)に Phz 蒸気を接触させ、AFM によって表面の変化を観察した。Phz を接触させた結晶表面には幅 100~150 nm の針状微結晶が一方方向に揃った薄膜が形成された。H₂ca 結晶表面に成長した Phz-H₂ca はランダムな配向で成長していたが、QX-H₂ca 結晶上に成長した Phz-H₂ca 薄膜中の微結晶は基板結晶の成長方向に配向しており(図 3(c))、結晶の成長方向、すなわち双極子モーメントの向きが揃っている。得られた微結晶の赤外吸収スペクトルには、H₂ca に接触させたときと同様、Phz-H₂ca に特徴的なピークを観察した。この QX-H₂ca 結晶上に成長した Phz-H₂ca 薄膜について誘電率を測定したところ、図 3(d)に示すように薄膜中の微結晶の成長方向ではその垂直方向に比べかなり明瞭に Phz-H₂ca の強誘電相転移温度でキャパシタンスのピークが観測された。このことから、異方性をもつ Phz-H₂ca 薄膜を有機半導体結晶表面に作製できたと考えられる。

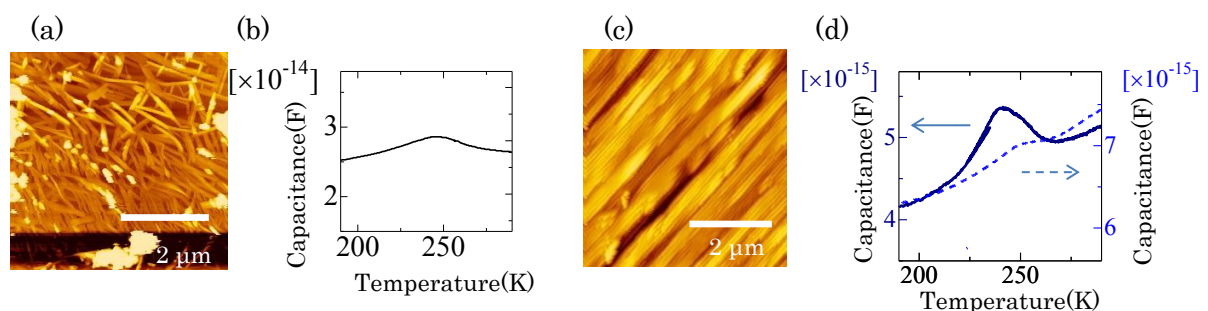


図 3 (a) H₂ca 単結晶上に生じた Phz-H₂ca 薄膜の AFM 像.
 (b) H₂ca 単結晶上に生じた Phz-H₂ca 薄膜のキャパシタンスの温度依存性.
 (c) QX-H₂ca 結晶上に成長した Phz-H₂ca 薄膜の AFM 像.
 (d) QX-H₂ca 結晶上に成長した Phz-H₂ca 薄膜中の微結晶の成長方向(実線)と成長に垂直な方向(破線)それぞれにおけるキャパシタンスの温度依存性.

[1] T.Mikasa, et al., Thin Solid Films, 579, 38-43 (2015).
 [2] S. Horiuchi, et al., Nature Mater. , 4,163-166 (2005).