

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02760

研究課題名（和文）相転移型高速有機トランジスタの開発とフレキシブル情報デバイス応用

研究課題名（英文）Development of phase transition type high speed organic transistor and flexible information device application

研究代表者

工藤 一浩（KUDO, Kazuhiro）

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10195456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：有機電荷秩序材料の単結晶を本研究で開発したラミネーションコンタクト電極を結晶の表面に貼り付けることによって4端子電界効果トランジスタ特性の温度依存性の測定を行った。(BEDT-TTF)213を用いた場合、バルクの金属-絶縁体相転移温度である140K以下の温度域において閾電圧以上のゲート電圧を印加すると急激なコンダクタンスの増大が観測され、ゲート電圧の印加によって金属-絶縁体相転移に起因する相転移型トランジスタの動作を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、有機電荷秩序物質を用いて電界効果トランジスタ構造を作ることによって、ゲート電界により注入された余剰キャリアの効果により金属-絶縁体相転移を制御することができることを初めて明確に示した点である。また、テクニカルな意義として、4端子ラミネーションコンタクト電極を考案し、これまで技術的にハードルが高かった有機微結晶の4端子電気測定および4端子電界効果トランジスタ測定が容易に実行できるようになった。この分野の電子物性探索に寄与することが期待される。

研究成果の概要（英文）：This research work demonstrated that the organic charge-order material included in the 4-terminal field-effect transistor structure exhibited the gate-induced meta-insulator phase transition by application of the gate electric field. Below the charge-order phase transition temperature, 4-terminal FET characteristics of (BEDT-TTF)213 exhibited abrupt increase at the threshold voltage and the electrical conductance saturated. This increase in electrical conductance is considered to be due to the melting of the charge-order phase induced by the injected excess carrier.

研究分野：有機デバイス

キーワード：強相関電子系 金属-絶縁体転移 電荷秩序相 相転移型トランジスタ BEDT-TTF 有機電荷移動錯体
ラミネーションコンタクト 4端子FET測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

強相関電子材料においてはモット絶縁体、電荷秩序などの特異な電子状態が発現することが知られている。これらの特異な電子相は、バンドフィリングからすれば金属伝導するはずのものが電子相関により絶縁化しているものであるため、絶縁化の条件を緩和することによって、一気に金属相へと相転移させることができると期待されていた。また、理論計算によれば、その絶縁相から金属相への相転移は非常に速いことが予測されていた。

2. 研究の目的

本研究では、強相関有機単結晶で発現する電荷秩序において、ゲート電界の効果を調べるために電界効果トランジスタ構造を形成し、ゲート電圧の印加によって誘起される絶縁体から金属への相転移を電気伝導、電界効果特性、結晶構造、電子分光測定などによって解析することを目的とした。

3. 研究の方法

有機電荷移動錯体の単結晶表面に、本研究で開発したラミネーションコンタクト電極を自然吸着させることによって電気的なコンタクトをとる。ラミネーションコンタクト電極はさまざまなデザインで作製することが可能であるが、本研究では、6端子(ソース、ドレイン、電位差検出電極2ペア)+1端子(ゲート)を用いて、数10マイクロメートルレベルの有機微結晶にも寸法の確定した電極を配置し、4端子~6端子のFET測定まで行うことができる。ラミネーションコンタクト電極が結晶表面に吸着する力は自然吸着力のみであるが、液体窒素温度程度までの低温測定を行ってもコンタクトに問題ないことは実証済みである。

4. 研究成果

(1) ラミネーションコンタクト電極を開発した。ラミネーションコンタクト電極はガラス基板上にパリレン薄膜を形成し、フォトリソグラフィによってAu電極パターンを形成したうえでパリレン薄膜ごと剥離し、電極面を有機単結晶に向けて貼り付けることによって電気的接触を確保するものである。従来、有機単結晶の4端子測定は結晶に導電性ペーストを塗ることによって行われてきた。この方法は熟練の技術が必要なうえ、電極間距離もサンプルごとにばらつく欠点があった。また、どれだけの技術を以てしても、結晶の大きさに限界があった。ラミネーションコンタクト電極を用いれば、数十マイクロメートルの微小結晶に対しても毎回定まった寸法の4端子電極をコンタクトすることができ、結晶の方位と伝導方位の関係を選択することもでき、そのうえ、液体窒素温度程度の低温までは硬化することなく安定であることが確認されている。接触が自然吸着力のみのため、温度変化に伴い結晶にひずみを与えることもないし、貼り直しをすることもできる。図1は $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 単結晶のラミネーションコンタクト電極を用いた4端子抵抗率の温度依存性である。140Kにおいて金属-絶縁体相転移が明確に観測されており、しかも、温度ヒステリシスがないうえに2回目の降温昇温でも同じ温度依存性が再現されている。

(2) $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の単結晶を電解成長し、良質な単結晶を選定したうえで、本研究で提案したラミネーションコンタクト電極を結晶の表面に貼り付けることによって電気的な接触を確保し4端子電界効果トランジスタ特性の測定を行った。図2に4端子電界効果トランジスタ特性の伝達特性を示す。バルクの金属-絶縁体相転移温度である140K以下の温度域において閾電

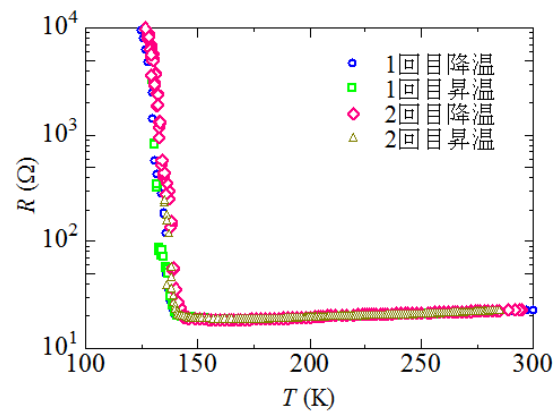


図1. ラミネーションコンタクト電極により測定した4端子抵抗の温度依存性(降温昇温2往復分)

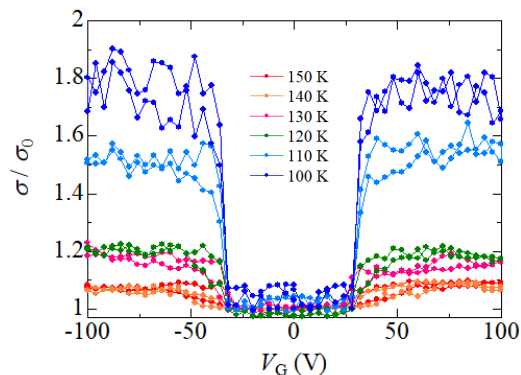


図2. 4端子電界効果トランジスタ特性の伝達特性の温度依存性。VGsの閾値を超えると急激にコンダクタンスが増加する。しかも両極性であり、電子、ホール量のキャリアに対して余剰キャリア注入効果が見られる。

圧以上のゲート電圧を印加すると、急激なコンダクタンスの増大が観測された。このコンダクタンスの増大は、ゲート電圧の印加によって余剰キャリアが電荷秩序相に注入されたことによる、金属 - 絶縁体相転移に起因すると考えられる。このように、通常の半導体とは異なる新しい原理に基づいて動作する相転移型トランジスタの動作を実証した。また、より高温での相転移型トランジスタ動作を実現するために、新たな有機電荷秩序結晶の探索と結晶成長を行った。室温近傍で金属 - 絶縁体相転移を発現する電荷秩序材料の 2 端子導電率測定を行い、金属 - 絶縁体転移を観測した。

(3) 相転移型トランジスタ動作の原理を解明するために、パーコレーション理論に基づく金属 - 絶縁体相転移の計算を行った。温度の低下に伴って、電荷秩序相の隣接サイトが電荷秩序相になりやすいことを加味したパーコレーション計算(温度低下に伴い電荷秩序領域が成長するモデル)は、全くランダムに電荷秩序が増えるモデルと比較して、より実験結果を忠実に再現できることが示された。図 3 はその計算結果であり、単純なモデルであるにもかかわらず、相転移温度の前後を含めて全温度領域において実験結果とかなりの精度で一致することが示された。こうして、シンプルなパーコレーション理論に電荷秩序相の成長を加えたモデルによって、バルクの金属 - 絶縁体相転移をよく再現できることが明らかとなった。さらに金属/絶縁体比率の空間的な偏りが生じることを仮定すると、ゲート電圧印加により誘起される金属相への相転移も、同じく理解できることが示された。

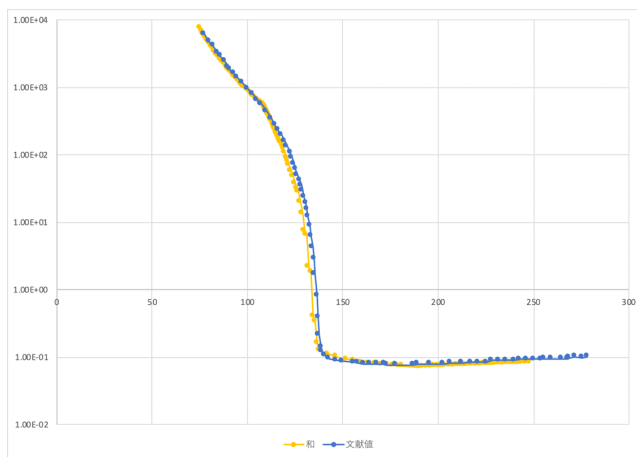


図 3. パーコレーションモデルによる抵抗率のお温度依存性の再現。青線が実験、黄色線が計算。シンプルなモデルにもかかわらず、実験結果と大変よく一致する。

(4) 引き続き研究する必要がある項目がいくつかある。今後の指針としては、(1) 相転移型トランジスタの室温動作の達成、(2) 相転移トランジスタの高速応答性の実証、(3) 電界誘起金属 - 絶縁体相転移の理論的な裏付けの確立、などがある。以下に各項目の詳細を説明する。

本研究で実証した相転移型トランジスタの動作温度は 140K 以下である。これは、バルクの金属 - 絶縁体相転移温度によって制限されている。バルクの金属 - 絶縁体相転移温度が室温に近い電荷秩序材料を結晶化し、FET 構造を作製することができるならば、相転移型トランジスタの実用化につながる。

相転移トランジスタは、電子相関に起因する金属 - 絶縁体相転移をその動作原理とする新しいデバイスであり、原理上、従来型の半導体と比較して非常に高速な動作が予測されている。ただ、その高速動作は計算機上のシミュレーションにより予測されているだけであり、実証されていない。高速動作の実験的実証は、デバイスのディメンションにも制限される難しい課題であるが、実用化には避けて通れない事柄である。

とも関連するが、相転移型トランジスタの動作速度上限の見積りや、動作機構の解明のためには、理論計算による支援が欠かせない。理想としては有限温度で電場の存在下で、動的な計算ができることが望ましいが、強相関電子系の理論計算は発展途上ということもあり、中長期的な課題と考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirofumi Mino, Shiho Tokuda and Masatoshi Sakai	4. 巻 1220
2. 論文標題 Pump-probe study of α -(BEDT-TTF)(TCNQ) crystal near antiferromagnetic transition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conf. Series	6. 最初と最後の頁 012044- 1 - 4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1220/1/012044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 4件／うち国際学会 12件）

1. 発表者名 Takahiro UEDA, Daiki YAMAMOTO, Yugo OKADA, Hiroshi YAMAUCHI, Masatoshi SAKAI, Kazuhiro KUDO
2. 発表標題 Temperature Dependence of Electrical Conductivity on α -(BEDT-TTF) 2/3 Single Crystal by using 4-terminal Lamination Contact Electrode
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yugo Okada, Kazuhiro Murakami, Yasuaki Kobayashi, Hiroshi Yamauchi, Masatoshi Sakai, Kazuhiro
2. 発表標題 Charge transport in C8-BTBT field-effect transistors under high pressure
3. 学会等名 International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuki Fukashiro, Akihiro Tamura, Hiroshi Yamauchi, Yugo Okada, Masatoshi Sakai, Kazuhiro Kudo
2. 発表標題 Fabrication and evaluation of color sensor array with compound eye structure
3. 学会等名 International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Daiki Yamamoto, Takahiro Ueda, Yugo Okada, Hiroshi Yamauchi, Masatoshi Sakai and Kazuhiro Kudo
2. 発表標題 4-terminal Measurement and Observation of Metal-Insulator Transition by using Lamination Contact Electrode
3. 学会等名 IDC-NICE2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuki Fukashiro, Hiroshi Yamauchi, Yugo Okada, Masatoshi Sakai, Kazuhiro Kudo
2. 発表標題 Simulation of Color Sensor Array with Contour Extraction Function Based on Animal Vision System
3. 学会等名 17th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuhiro Kudo, Hiroshi Yamauchi, Yugo Okada, Masatoshi Sakai
2. 発表標題 Vertical Organic Transistors for Flexible Device Applications
3. 学会等名 3rd Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 工藤一浩、山内 博、岡田悠悟、酒井正俊
2. 発表標題 IoT、持続可能社会に向けたフレキシブル有機デバイスの役割
3. 学会等名 電気学会電子材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 工藤一浩
2. 発表標題 持続可能社会における有機エレクトロニクスの役割
3. 学会等名 日本機械学会年次大会特別企画シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 酒井正俊
2. 発表標題 有機モット絶縁体の微細結晶FETにおける結晶構造と電子状態
3. 学会等名 第5回次世代先端デバイス研究会 / 第19回SPring-8先端利用技術ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡田 悠悟、上田 高寛、伊志嶺 洋人、山内 博、酒井 正俊、工藤 一浩
2. 発表標題 ラミネーションコンタクト電極を用いたa-(BEDT-TTF)2I3相転移型トランジスタ
3. 学会等名 第65回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 大樹、梶原 佳祐、岡田 悠悟、山内 博、貞光 雄一、橋本 雄太、酒井 正俊、工藤 一浩
2. 発表標題 相転移型トランジスタを目指したドナー-アクセプタ界面デバイスの作製
3. 学会等名 第65回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊志嶺洋人, 上田高寛, 佐野照輝, 岡田悠悟, 山内 博, 酒井正俊, 工藤一浩
2. 発表標題 2端子4端子同時測定による (BEDT-TTF)2I3相転移型トランジスタの動作解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 工藤一浩、菅野敏之、嘉治寿彦、島田敏宏
2. 発表標題 フレキシブルデバイス開発とエネルギー・情報・ロボティックスの将来展望
3. 学会等名 電気学会 電子・情報・システム部門大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hirofumi Mino, Shiho Tokuda, Masatoshi Sakai
2. 発表標題 Pump-probe study of (BEDT-TTF)(TCNQ) crystal near antiferromagnetic transition
3. 学会等名 EXCON2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masatoshi Sakai, Yugo Okada, Takahiro Ueda, Teruki Sano, Riku Takeda, Kazuhiro Kudo, H. Masu
2. 発表標題 Metal-insulator Transition Field Effect Transistor Observed by 4-probe Lamination Contact Electrode
3. 学会等名 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saki Uchida, Yugo Okada, Masatoshi Sakai, Kazuhiro Kudo
2. 発表標題 Fabrication of FET with Donor-Acceptor Interfaces aiming for Phase Transition FET
3. 学会等名 10 th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Teruki Sano, Takahiro Ueda, Yugo Okada, Masatoshi Sakai, Kazuhiro Kudo
2. 発表標題 Charge Order Phase Transition Transistor Realized by using Lamination Contact Electrode
3. 学会等名 10 th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yugo Okada, Kazuhiro Murakami, Yoshitaka Toeda, Saki Uchida, Masatoshi Sakai, Hiroshi Yamauchi, Kazuhiro Kudo, Nozomi Onodera, Yuta Hashimoto, Yuichi Sadamitsu
2. 発表標題 Pressure Characteristics in C8-BTBT Crystalline Film Transistors
3. 学会等名 10 th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Kudo, Masatoshi Sakai
2. 発表標題 Flexible Information and Sensing Devices Fabricated by Printing Process
3. 学会等名 The 26th International Workshop on Active-Matrix Flat-panel Displays and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大吉優太、石井亮磨、岡田悠悟、酒井正俊、工藤一浩
2. 発表標題 TiO ₂ 絶縁膜を用いた高密度キャリア注入OFETの作製
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒井正俊、佐野照輝、武田陸、上田高寛、岡田悠悟、榊飛雄真、工藤一浩
2. 発表標題 貼付け4端子FET測定による(BEDT-TTF)2I3のゲート電界誘起金属-絶縁体転移
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武田 陸、佐野照輝、酒井正俊、岡田悠悟、榊飛雄真、工藤一浩
2. 発表標題 ラミネーションコンタクト電極を用いた相転移型トランジスタの作製および動作解析
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 日本学術振興会 将来加工技術第136委員会（工藤一浩他）	4. 発行年 2019年
2. 出版社 日本工業出版	5. 総ページ数 464
3. 書名 ハイテク五十年史に学ぶ将来加工技術	

1. 著者名 工藤一浩、酒井正俊	4. 発行年 2017年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 523
3. 書名 プリントド・エレクトロニクスに向けた材料、作製プロセス技術の開発	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>電子デバイス工学研究室 http://www.te.chiba-u.jp/~electronic_device/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	酒井 正俊 (SAKAI Masatoshi) (60332219)	千葉大学・大学院工学研究院・准教授 (12501)	
研究分担者	岡田 悠悟 (OKADA Yugo) (50756062)	千葉大学・先進科学センター・特任助教 (12501)	