

平成21年 5月29日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18550172
 研究課題名（和文） 有機スピントロニクスを目指したナノ単結晶デバイスの作製と評価
 研究課題名（英文） Fabrication and evaluation of Nanocrystalline devices for organic spintronics
 研究代表者
 長谷川 裕之（HASEGAWA HIROYUKI）
 独立行政法人情報通信研究機構・未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・特別研究員
 研究者番号：10399537

研究成果の概要：

ナノワイヤ（針状ナノ単結晶）を基にしたデバイスを省エネルギー、低環境負荷な手法で作製可能な「ナノ電解法」を用いて、ナノスケール磁気デバイスの作製に成功した。このナノ結晶に磁場に応答する局在スピンを導入し、電流-電圧特性の磁場効果を測定したところ、20Kにおいて磁場の大きさに応じて電流の増幅効果が見られた。また、磁場の向きによって増幅効果に変化（角度依存性）が現れることが分かった。増幅効果については材料の有する負の磁気抵抗効果によるものと考えられ、今後も更なる研究が必要である。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	720,000	4,420,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：電気・磁気デバイス、ナノ電解法、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

これまで有機デバイス分野では主に薄膜材料が用いられてきたが、膜中の分子の配向制御や粒径の制御が困難である。特に粒子界面（粒界）がデバイスの性能に与える影響は大きく、移動度が著しく低下する原因となっている。このようなことから粒界のない、1個の単結晶でデバイスを構築することが理想である。しかしながら、有機分子集合体を用いたスピントロニクスデバイスは材料中に効果的にスピンを導入することが困難であるため、例がほとんど見られない。また、エ

レクトロニクス分野共通の課題として、デバイスの小型化が求められている。

研究代表者らは微小な電極間を一個の導電性単結晶で連結するための基盤技術として、これまでに「ナノ電解法」の開発に成功した。従来の電解法では直流を用いるため電気化学反応の起きる側の電極全面からワイヤの成長が起きるが、ナノ電解法では交流を用いることによって電極間に選択的に成長させることができる。この技術によって必要な場所に必要なだけの量のナノワイヤを作製することが可能であるとともに、配向制御され

た単結晶によって高性能のデバイスを実現することも可能となる。

一方、研究分担者らは上記ナノ結晶と同形の構造を有しながら、伝導経路中に局在スピンを導入した導電性バルク単結晶の開発に成功した。この材料からは局在スピンを導入した結果として、大きな負の磁気抵抗の効果が得られ、分子内に存在する伝導経路中の電子と局在スピンの間には強い相関(π -d相互作用)が存在することが分かった。また、同一分子を用いた他の構造を持つ導電性結晶に関する研究の結果、分子の対称性により生じる大きな磁気異方性は、バルクにおける磁気異方性をも支配しており、いかなる配列になろうともデザインした分子ユニットの特徴がそのままバルクの物性として取り出せることも分かった。このことは、単一分子内に導電性と磁性の両方の起源を持たせた有機金属分子は、分子エレクトロニクス構成成分として非常に有望なものであることを強く示唆するものである。

2. 研究の目的

現代の情報通信基盤技術として電子デバイスは不可欠である。これまでの電子デバイスは電子の持つ「電荷」を制御することで成り立っているが、将来見込まれている大容量・超高速情報処理のためには超高集積化且つ低消費電力の新しいデバイスの開発が不可欠である。これらを解決するために、電子のもう一つの自由度である「スピン」を利用したスピントロニクスデバイスを構築が求められている。

本課題では、スピントロニクスデバイスの中でも、有機分子を用いたデバイスの開発・評価を行った。有機材料には溶液プロセスなどの低コスト・低環境負荷型プロセスが適用可能という特徴があることから、省エネルギー・地球環境保護が求められている将来のデバイス製造プロセスとして発展する可能性を秘めている。材料にはジシアノ金属フタロシアニンアニオン塩を利用し、微小電極間にナノ電解法によって導電経路中に局在スピンを有するナノワイヤ(ナノ単結晶)の作製を行い、ナノデバイス特性の評価を行った。

3. 研究の方法

研究計画

(1) 役割分担について

本課題の実験計画は①材料合成、②電極基板作製、③ナノワイヤ作製、④電子特性評価、⑤強磁場下での特性評価に大別される。各項目の検討については、相互に連携しながら進めた。研究全体のマネージメントについては研究代表者の長谷川(情報通信研究機構)が行った。

(2) 実験計画

① 材料設計と合成

ナノ電解法では、様々な有機導体材料を利用してナノワイヤを作製することが可能である。有機導体には半導体から金属・超伝導まで多様な電子物性を持つ材料があるが、本課題においては以下の条件を考慮し、出発物質の選定を行った。

- ・導電経路中に効果的にスピンを導入できる
- ・生成物の導電性が高い
- ・スピン由来の物性の確認が容易

その結果、出発物質としてジシアノ金属フタロシアニンアニオン塩を用いた。この材料は高導電性のバルク結晶が得られることが知られている。また、ナノ電解法でナノワイヤを得ることに成功し、今後の展開への手掛かりが得られている材料である。そこでこの分子の中心金属として鉄(III)などの金属を導入し、スピンの導入を行った。バルクではジシアノ金属フタロシアニン塩は中心金属が異なっても同形の結晶が得られ、また中心金属がコバルトの場合、ナノワイヤとバルクは同形であることもわかっている。このため、他の中心金属の場合でも同形のナノワイヤが得られると予想される。

原料の合成については、中心金属がコバルトの場合、コバルトフタロシアニンとシアニ化カリウムを還流することによってジシアノコバルト(III)フタロシアニンのカリウム塩が得られ、これとテトラフェニルホスホニウム・ブロミドとの複分解でテトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニンが得られた。

中心金属が鉄の場合はコバルトと同様の処理後、複分解によって得たテトラフェニルホスホニウム塩を臭素で酸化することによってジシアノ鉄(III)フタロシアニンのテトラフェニルホスホニウム塩が得られた。

② 電極基板の作製

ボトムゲート構造とするため、基板には酸化膜付き高ドーピングシリコン基板を用いた。作製するナノワイヤの大きさに応じ、シリコン基板の酸化膜厚は50nm~200nmまでのものを数種類用意した。基板上にフォトリソグラフィもしくは電子線リソグラフィによって右図のように電極を2つ作製した。これらの電極は互いに先端部分が接近するように作製された。作製には適宜集束イオンビーム装置なども活用した。

③ ナノ電解法によるナノワイヤの作製

ナノ電解セルを用い交流による電解を行い、2つの電極の間にナノワイヤを橋渡し形成させた。

得られたナノワイヤは走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察を行い、橋渡し形成さ

れていることを確認した。また、ナノワイヤ中の分子配列を調べるため、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い、回折像を基に分子配列及び電気伝導軸方向を確認した。主に電気分解時の電流電圧制御によって、更なる微小化の検討を行った。

④ ナノワイヤの電子特性評価

電子特性測定は電気分解用の電極をそのまま測定電極 (ソース・ドレイン) に利用して行った。電解後に基板を取り出し、純溶媒で洗浄・乾燥後測定した。電流-電圧特性を中心に測定を行い、必要に応じ基板の高ドーピングシリコン層をゲート電極として電界効果の測定も行った。

⑤ 強磁場下での特性評価

前項のナノデバイス評価について、強磁場中でも同様に測定を行った。磁場強度は 18 T まで使用した。まず強磁場中で測定するための機構の開発とテストサンプルによるソース・ドレイン間での 2 端子測定を行い、電気伝導に関する特性評価を行う。磁場中での特性測定は前述のフタロシアニンの中心金属がスピンを持つものに加え、中心金属がスピンを持たないコバルトについても測定を行い、局在スピンのデバイスに与える効果について比較検討を行った。

また、バルク結晶の結晶構造の情報及び結晶の外観などから、ナノ結晶内での分子の配向はおおよその見当がつくので、スピンへ有効に作用する方向に磁場の方向を調整することが期待される。そこで適宜基板の角度を調整して磁場の方向を変化させ、磁場効果の違いを検討した (磁場角度依存性)。

4. 研究成果

(1) 平成 18 年度

本年度は、①材料設計と合成、②電極基板の作製、③ナノ電解法によるナノワイヤの作製、⑤強磁場下での特性評価の項目について実験を行った。

① 材料設計と合成

比較実験用の局在スピンを持たないジシアノコバルト(III)フタロシアニンを合成した。コバルトフタロシアニンとシアン化カリウムを加熱還流することによってジシアノコバルト(III)フタロシアニンのカリウム塩を得た。これとテトラフェニルホスホニウム・ブロミドとの複分解でテトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニンを得た。

局在スピンを有するジシアノ鉄(III)フタロシアニンはコバルトと同様の処理後、テトラフェニルホスホニウム塩を臭素で酸化することによって得られた。

② 電極基板の作製

ボトムゲート構造とするため、基板には酸化膜付き高ドーピングシリコン基板を用いた。シリコン基板の酸化膜厚は 200nm で、P ドーピングのものを用いた。基板上にフォトリソグラフィもしくは電子線リソグラフィによって電極を 2 つ作製した。これらの電極は互いに先端部分が接近するように作製され、そのギャップは 10 μm であった。当初用いていたウエハーの酸化膜に問題があったため、後半はエピウエハー (酸化膜 200nm、N ドーピング型) を用い、同様の作製を行った。

③ ナノ電解法によるナノワイヤの作製

ナノ電解セルを用い交流による電解を行い、上記基板を用いて 2 つの電極の間にナノワイヤを橋渡し形成させた。局在スピンを持たないナノワイヤ及び局在スピンを有するナノワイヤの作製を行った。局在スピンを持つナノワイヤの作製についてはこれまで例がないため、種々の条件で電解を行い、良好なナノワイヤが得られる条件を検討した。得られたナノワイヤは走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察を行い、橋渡し形成されていることを確認した。

④ 強磁場下での特性評価

強磁場中で測定するための機構の開発を行った。まず、ブランクとして中心金属がスピンを持たないコバルトについて磁場中での特性測定を行った。光学応答が見られたため、電極付きのシリコン基板だけで特性測定を行い、物質由来であるかの評価を行った。

(2) 平成 19 年度

本年度は、①材料設計と合成、②電極基板の作製、③ナノ電解法によるナノワイヤの作製、④ナノワイヤの電子特性評価、⑤強磁場下での特性評価の項目について実験を行った。

① 材料設計と合成

昨年度に続き、比較実験用の局在スピンを持たないジシアノコバルト(III)フタロシアニン、および局在スピンを有するジシアノ鉄(III)フタロシアニンについて合成を行った。

② 電極基板の作製

昨年同様、ボトムゲート構造の電極基板の作製を行った。基板には N 型、P 型の酸化膜付きシリコンウエハーを用いた。当初は微細化を行う予定であったが、下記の磁場効果の確認を行う必要が生じたため、5 μm ギャップのものを中心に作製した。

③ ナノ電解法によるナノ単結晶作製

ナノ電解セルを用いた交流による電解で、上記基板上の 2 つの電極の間にナノワイヤを選択的に橋渡し形成させた。局在スピンを持つナノワイヤの作製については昨年得ら

れた手掛かりを基に作製を行った。作製後は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって架橋形成されていることを確認した。

④ ナノワイヤの電子特性評価

局在スピンを持たないジシアノコバルト(Ⅲ)フタロシアニンを用いたナノワイヤについて、電気分解用の電極をそのまま測定電極(ソース・ドレイン)に利用して電流-電圧特性を測定したところ、電極との良好な接触を示唆する結果を得た。

⑤ 磁場中での特性評価

昨年度開発した強磁場中で測定するための機構を用いた。まず最初に、昨年度得られた光学応答の結果について再度評価を行ったところ、シリコン基板に由来する効果であるとの結果であることが判明した。一方、電流-電圧特性の磁場効果について測定実験を行った。今年度は比較対象実験として局在スピンを持たないナノワイヤを作製した基板について測定を行った。

(3) 平成 20 年度

本年度は、①材料設計と合成、②電極基板の作製、③ナノ電解法によるナノワイヤの作製、④ナノワイヤの電子特性評価、⑤強磁場下での特性評価の項目について実験を行った。

① 材料設計と合成

昨年度と同様、比較実験用の局在スピンを持たないジシアノコバルト(Ⅲ)フタロシアニン、および局在スピンを有するジシアノ鉄(Ⅲ)フタロシアニンについて合成を行った。

② 電極基板の作製

ボトムゲート構造の電極基板の作製を行った。基板にはN型、P型の酸化膜付きシリコンウェハーを用いた。主にマルチギャップタイプの形状を中心に作製した。

③ ナノ電解法によるナノ単結晶作製

交流による電解で、上記二種の材料を基にしたナノ単結晶を基板上の2つの電極の間に選択的に橋渡し形成させた。作製後は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって架橋形成されていることを確認した。

④ ナノワイヤの電子特性評価

局在スピンを有するジシアノ鉄(Ⅲ)フタロシアニンを用いたナノワイヤについて、昨年度と同様の手法で電流-電圧特性を測定したところ、局在スピンを持たないジシアノコバルト(Ⅲ)フタロシアニンと同様に電極との良好な接触を示唆する結果を得た。電解効果測定も試みたが顕著な結果は得られなかった。

⑤ 磁場中での特性評価

電流-電圧特性の磁場効果について測定実験を行った。まず比較対象実験として局在スピンを持たないナノ単結晶を作製した基板について測定を行ったところ、50Kにおいて磁場の印加で電流が減少する効果が見られた。これは現在もその起源について検討を行っている。また、局在スピンを有するナノ単結晶を作製した基板についても電流-電圧特性の磁場効果を測定したところ、20Kにおいて磁場の印加で電流の増幅効果が見られた。また、磁場角度依存性についても評価を行ったところ、角度依存性が見られ、当初の目的を達成することが出来た。増幅効果については材料の有する負の磁気抵抗効果によるものと考えられ、今後も更なる研究が必要である。

(4) 得られた成果の国内外における位置付けとインパクト

有機分子を用いたスピントロニクス素子に関する研究は最近徐々に注目されつつある。本研究課題は言わばその研究初期において、材料や素子の作製法などで先導的な役割を果たすことが出来たと考えている。また、特許申請も行い、本研究のプライオリティ確保に努めた。導電経路中に局在スピンを有する有機スピントロニクス素子は未だに例は見られず、本研究課題は有機スピントロニクス分野に一定のインパクトを与えられるものと確信している。

(5) 今後の展望

磁場による増幅効果については今後も引き続き研究を行う必要がある。また、素子構造、材料等の更なる検討によりデバイス性能の飛躍的向上が期待され、有機スピントロニクス素子の実現へ今後益々の発展が期待されている。今後も研究展開のための継続的な支援が求められている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ①. 長谷川裕之、野口裕、上田里永子、益子信郎、Organic Mott Insulator Single crystalline Nanowire Formed by Nanoscale Electrocrystallization、Thin Solid Films、516、2491-2494、2008年、査読有。

〔学会発表〕(計9件)

- ①. 長谷川裕之他、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10日、神戸市
- ②. 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14日、米国ホノルル市
 - ③. 長谷川裕之他、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24日、福岡市
 - ④. 長谷川裕之他、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14日、大阪市
 - ⑤. 長谷川裕之他、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29日、東京都
 - ⑥. 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、シンポジウム「化学を基盤とする物質科学イノベーション」、2008年3月3日、札幌市
 - ⑦. 長谷川裕之他、Organic nanocrystalline device fabrication using the Nanoscale-electrocrystallization、Singapore International Chemistry Conference 5、2007年12月17日、シンガポール
 - ⑧. 長谷川裕之他、ナノ電解法による有機導体ナノ結晶デバイスの作製とその特性(4)、応用物理学会第68回秋季学術講演会、2007年9月7日、札幌市
 - ⑨. 長谷川裕之他、Development of single crystalline organic devices using the Nanoscale-electrocrystallization、有機テクノロジー国際会議、2007年7月18日～20日、東京都

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：導電性ナノワイヤによる磁気スイッチング素子

発明者：長谷川裕之、大友明、松田真生、田島裕之

権利者：(独) 情報通信研究機構

種類：特許

番号：特願2008-207298

出願年月日：2008年8月11日

国内外の別：国内

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 裕之 (HASEGAWA HIROYUKI)
独立行政法人情報通信研究機構・未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・特別研究員
研究者番号：10399537

(2) 研究分担者

松田 真生 (MATSUDA MASAKI)
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：80376649

(3) 研究協力者