

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560006

研究課題名(和文)電荷秩序転移による新原理高速有機デバイスの開発

研究課題名(英文)Development of metal-insulator transition transistor

研究代表者

酒井 正俊(Sakai, Masatoshi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60332219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は強相関有機結晶を用いて電界効果トランジスタを作製するための技術を開発し、有機強相関材料の金属-絶縁体転移を動作原理とする新原理有機デバイスの動作を検証することを目的として進められた。強相関有機結晶の結晶成長法、電極形成方法、デバイス構造を根本的に見直すことによって、ゲート電圧によって金属-絶縁体転移温度を誘起する電界効果トランジスタ構造の作製と動作実証に成功した。電界効果による金属-絶縁体転移は再現性があり、電極材料を変えることによって、p型もしくは両極性の特性が得られた。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this research work was to observe a partial metal-insulator transition induced by an external gate electric field in field effect transistor structure using strongly-correlated organic crystals. Crystal growth, fabrication methods of electrodes, and device structure were entirely reconsidered throughout this research work. As a secondary result, sticking electrodes were produced during this research period. This technique will be useful for other works using various organic single devices. We have finally succeeded in demonstrating the field induced partial metal-insulator transition. Field effect characteristics of the device were reproducible and varied from p-type to ambipolar by changing the contact electrodes. The observed phenomena corresponded to a lower side shift of the metal-insulator transition temperature.

研究分野：有機導体、有機半導体物性、デバイス物理

キーワード：強相関エレクトロニクス 分子性結晶 電荷秩序 モット絶縁体 電界効果トランジスタ 有機トランジスタ 光物性 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

近年、電荷秩序状態に起因する電子強誘電性の発現(J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074709 (2008)他)が注目を集めており、有機、無機材料ともに活発な研究が行われている。電荷秩序状態(Charge Order: 以下 CO と略す)とは、主に inter-site Coulomb 相互作用によってキャリアの分布に濃淡が生じた電子状態であり、前述の電子強誘電のみならず、非線形伝導(J. Appl. Phys. 107, 103716 (2010)他)や自励発振(Nature 437, 522 (2005)他)など、特異な種々の物性が観測される。特に $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の金属 電荷秩序転移が CO 転移であることはよく知られている。電気抵抗の温度依存性に示されるように、常圧下、135K の転移温度において、抵抗が 3 桁以上変化する。 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ のデバイス応用研究は、複数の研究機関で着手しているようであるが、主に電界効果トランジスタ構造作製技術上の困難のために、芳しい成果は挙がっていない

2. 研究の目的

本研究では、強相関有機単結晶を用いた電界効果トランジスタ(FET)構造を作製する新しい技術を確認し、金属-絶縁体転移を利用した新原理有機デバイスの動作を実証することを目的とした。通常の有機半導体結晶を用いたトランジスタでは、デバイス性能の限界がキャリア移動度によって制限されるが、本研究で提案する金属-絶縁体転移を利用したトランジスタにおいては、キャリア移動度による制限を受けることなく、高速動作が期待できる。従来、他の材料と比べた有機トランジスタの弱点は、キャリア移動度の本質的な低さとされてきたが、相転移を用いた新しいデバイス原理の下では、その限界を打ち破れる可能性がある。

3. 研究の方法

(1)高品質な有機電荷秩序結晶を成長させる技術と、(2)結晶に無擾乱で電極を配置する技術、(3)降温によって結晶が歪の影響を受けないための技術を詳細に検討して、CO 転移トランジスタを作製した。(1)については、有機電荷移動錯体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ や、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の電解結晶成長を様々な条件で試みた。温度や濃度など結晶成長条件を再検討し、ガラス板を重ねあわせてできるギャップ内での結晶成長、成長した超薄単結晶の回収方法などを確立した。(2)については、従来のカーボンペーストを微細な結晶に取り付けるための治具および方法の改良を行い、ゴム状の柔軟なポリマー表面に Au 電極を形成し、結晶に対してソフトコンタクト可能な探針を作製した。さらに、パリレン薄膜上に形成した電極を結晶および基板に貼り

付ける方式を新たに開発した。(3)については、有機半導体と熱膨張係数が同程度の金属である亜鉛板を研磨により平滑化し、その表面に PDMS 薄膜を形成して絶縁膜としたものを作製し、温度変化による結晶にかかる外部応力を抑制する試みを行った。

4. 研究成果

(1)単結晶トランジスタに適した高品質超薄結晶の成長方法の検討

従来の電解結晶成長を根本的に見直し、温度、濃度、電流、溶液調製方法などを再検討した。適した条件を見出しながら、2 枚のガラスを合わせたギャップ中での結晶成長も試みた。ギャップ中で成長する結晶は、従来型のむき出し Pt 電極表面で成長する結晶と比較して不定形であることが多く、成長速度も遅いことがわかった。薄い結晶は成長するものの、一見して質が劣る結晶であった。これは、狭いギャップ中での成長においては、溶液中の分子やイオンの供給が制限されることが原因と考えられる。

Pt 電極を用いた結晶成長では、結晶成長速度の検討の副産物として、Pt 電極の表面だけでなく、溶液中にごく微小で質も高い結晶が多数浮遊もしくは沈殿していることが判り、その回収法を検討した。溶液ごとピペットで吸い取り、貧溶媒である無水エタノール中に沈めた基板に滴下することを試みた。ガラス基板を用いた場合には非常に良好な結果が得られ、ガラス基板表面に多数のごく薄い単結晶を回収することができた。レーザー顕微鏡の測定によって、観測されたもののうちで最も薄い結晶の厚さは 57 nm であった。

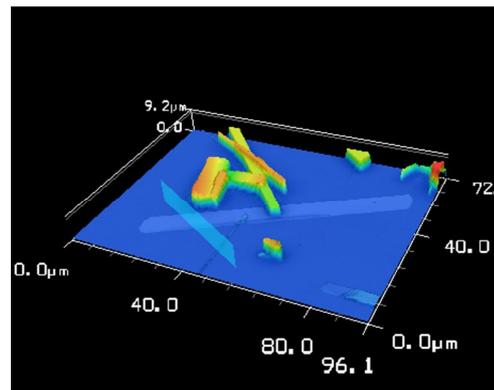


図 1. 超薄単結晶の共焦点レーザー顕微鏡凹凸像

(2)超薄単結晶に対する配線の検討

研究期間の前半では、主に伝統的なカーボンペーストによる配線を模索した。カーボンペーストをつけた銅線を顕微鏡下で支持・制御するための XYZ マイクロステージを購入した。後に、軸も加えて検討を行った。

軸を加えることによって作業の自由度は

高まり、カーボンペーストによる配線を再現よく行える条件を見出した。ただし、カーボンペーストによる配線は、ペースト量の少々の違いによって、配線の仕上がりが大きく左右されるうえ、状況次第では基板と結晶の間に浸透し、結晶を基板表面から持ち上げて剥離してしまう場合があるため、一定の成功は収めたものの根本的な改善が必要であった。

この点を考慮し、研究期間の後半には新たな配線方法を開発した。ガラス基板上にフォトリソグラフィによって電極パターンを形成し、そのうえからパリレンをCVDにより製膜する。その上でパリレンを剥離すると、Au電極パターンを再現よくはがし取ることができ、パリレン薄膜ごと別の基板上に載せた有機結晶に貼り付けることによって、コンタクトを確保することに成功した。

β -(BEDT-TTF)₂PF₆の金属-絶縁体転移温度近傍で伝導度の温度依存性を計測したところ、有効な測定を行うことができることを実証した。

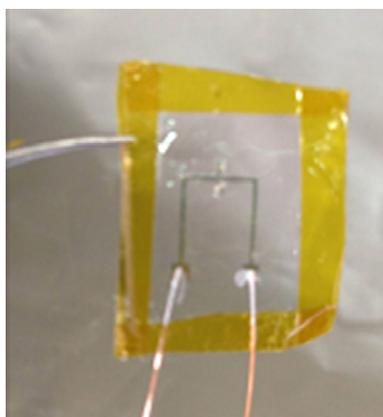


図2. 作製した貼付電極

(3) 基板の熱膨張による極薄単結晶の物性変化を抑制するための基板の開発

有機半導体デバイスのプロトタイプングにおいては、Si基板がかつてよく使われていた。Si基板は平坦性と信頼性が高い一方で、有機結晶との熱膨張率差が大きい欠点を持つ。熱膨張率差が大きいと、物性値の温度依存性を計測する際に、柔軟で体積の小さい有機結晶の熱膨張が、硬くて体積が圧倒的に大きいSi基板の熱膨張の影響を受ける。相転移温度近傍でこのような圧力効果は好ましくないため、有機結晶との熱膨張率差が小さく、しかも平坦性も確保できる基板を目指して開発を行った。熱膨張率が有機結晶並みに大きく、大気下で安定な金属として亜鉛(Zn)に着目した。Znの板を切り出し、研磨機で表面を研磨することによって、凹凸100nm以下の平滑な表面を確保した。そのうえで、ゲート絶縁膜をかねてPDMSを900nmスピコートした。PDMSは低温まで比較的柔軟であることが判っている。このようにして作製した基板上に薄い結晶を載せ、貼り付け電極を重

ねると、貼り付け電極が結晶とPDMSに貼り付くことによってコンタクトが確保される。このようにして形成したコンタクトは、貼り直しが可能であり、低温でも安定であった。

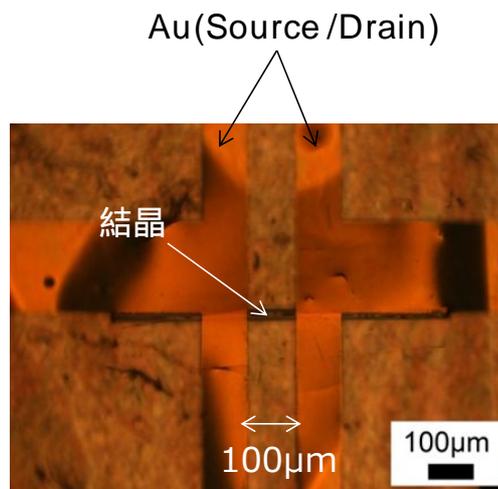


図3. 貼付電極により配線された有機導体 β -(BEDT-TTF)₂PF₆微結晶

(4) 金属-絶縁体転移トランジスタのFET特性

FET特性の測定にあたっては、電荷秩序が電流によって壊されること、および電流によるジュール熱の発生を抑制するために、振幅0.1V、周期数秒の交流電圧をドレインに印加

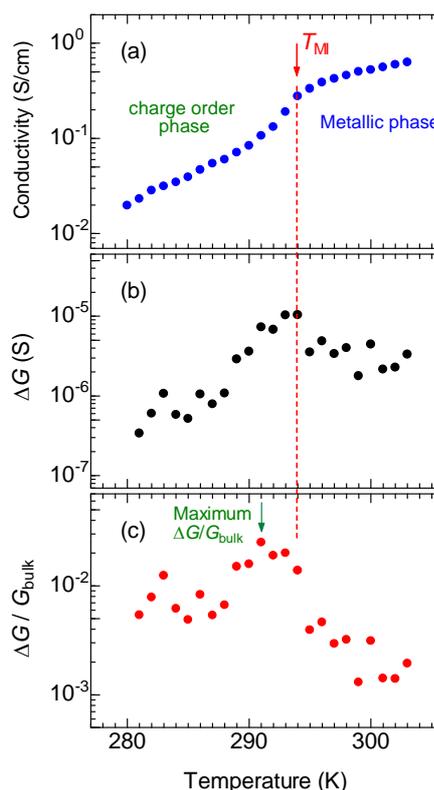


図4. FET試料で得られた導電率と変調量の温度依存性(投稿済)

し、ソース電流を電流アンプにより計測した。ゲート電圧は直流電圧を印加した。 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ 結晶はp型のFET変調を示した。ハンドリングの問題で、使用した結晶が厚かった(最薄で71 μ m)ため、見た目の変調幅はごく僅かにとどまったが、特に転移温度近傍で有意な変調が得られた。解析の結果、観測されたFET変調は、ゲート電界印加による金属-絶縁体転移温度の低温側へのシフトに対応することが明らかとなった。一方、貼り付け電極(Au)により配線を施した結晶については、両極性のFET特性が得られた。測定にあたっては、より薄い結晶の採集に努力したが、ハンドリングの限界と時間的な制限のため、研究期間内にFET測定ができた結晶は最薄で18.4 μ mの結晶FETであった。金属-絶縁体転移を示す結晶を選び出したうえで、ゲート電界の効果を検証したところ、転移温度近傍で大きな両極性の変調が得られ、この場合も、ゲート電界の効果により、転移温度が低温側にシフトしたことに相当することが示された。

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 6件)

M. Sakai, N. Moritoshi, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K.Kudo, H. Masu, Partial Dissolution of Charge Order Phase Observed in β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ Single Crystal Field Effect Transistor, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015年(予定)

T. Ginoza, T. Shinohara, M. Sakai, H. Mino, Photocurrent suppression near antiferromagnetic transition in an organic Mott-insulator β' -(BEDT-TTF)(TCNQ) crystal, Physica Status Solidi B 251, 2014, 1248-1251
doi:10.1002/pssb.201350409

酒井正俊, 増尾和哉, 森年規文, 奥村朗人, 国吉繁一, 山内博, 工藤一浩, 有機電荷移動錯体を用いた結晶トランジスタの作製と特性評価、信学技報 113,461, 2014, 7-9

酒井正俊, 増尾和哉, 国吉繁一, 山内博, 工藤一浩, β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ 結晶における金属-絶縁体転移温度近傍でのゲート電界の効果、信学技報 113,42, 2013, 33-35

M. Sakai, H. Yamauchi, M. Nakamura, K. Kudo, Fabrication of organic conductive wires and molecular break junction, Journal of Physics 358, 2012, 12011
doi:10.1088/1742-6596/358/1/012011

M. Sakai, M. Hanada, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K.Kudo, Gate-Induced Thermally Stimulated Current on the Ferroelectric-like Dielectric Properties of (BEDT-TTF)(TCNQ) Crystalline Field Effect Transistor, Crystals 2, 2012, 730-740
doi:10.3390/cryst2030730

[学会発表](計 15件)

M. Sakai, N. Miritoshi, T. Ohwada, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Partial Dissolution of Charge Order Phase Observed in β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ Single Crystal Field Effect Transistor, 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2014.12.17, Kobe, Japan

貞本貢汰, 中嶋誠, 酒井正俊, 三野弘文, 有機モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)における光反射測定での多重反射、第25回光物性研究会、2014年12月12日、神戸大学

貞本貢汰, 三野弘文, 酒井正俊, 中嶋誠, (BEDT-TTF)(TCNQ)における低温化でのテラヘルツ波分光、日本物理学会第69回年次大会 2014年3月29日、東海大学

酒井正俊, 増尾和哉, 森年規文, 国吉繁一, 山内博, 工藤一浩, β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ における電界誘起金属絶縁体転移温度シフト、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月28日、東海大学

酒井正俊, 増尾和哉, 森年規文, 奥村朗人, 国吉繁一, 山内博, 工藤一浩, 有機電荷移動錯体を用いた結晶トランジスタの作製と特性評価、電子情報通信学会 OME 研究会、2014年3月4日、東京工業大学

宜野座智理, 三野弘文, 酒井正俊, 有機モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における光電流特性、第24回光物性研究会、2013年12月13日、大阪市立大学

中村雅代, 得田志保, 三野弘文, 酒井正俊, 有機モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶におけるラマン分光、第24回光物性研究会、2013年12月13日、大阪市立大学

宜野座智理, 三野弘文, 酒井正俊, 有機モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における光電流の温度変化、日本物理学会 2013年秋季大会、2013年9月27日、徳島大学

M. Sakai, K. Masuo, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K.Kudo, Gate-induced Shift of Metal-Insulator Transition Temperature

Observed in β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Single Crystal Field Effect Transistor, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013.09.18 Kyoto, Japan

酒井正俊、Si 基板上に成長した (BEDT-TTF)(TCNQ) 微結晶における歪誘起強誘電転移の発現、日本学術振興会 142 委員会 (招待講演) 2013 年 07 月 18 日、東京理科大

M. Sakai, K. Masuo, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Effects of a gate electric field on a metal-insulator transition of a charge ordered organic crystal, 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013.7.15, Chiba, Japan

N. Moritoshi, M. Sakai, M. Kamimura, K. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Gate-induced Ferroelectric-like state and Nonlinear Conduction Observed in an organic Mott Insulator Field Effect Transistor, 11th International Symposium on Functional -Electron Systems, 2013.6.6, Archachon, France

酒井正俊、増尾和哉、国吉繁一、山内博、工藤一浩、 β (BEDT-TTF)₂PF₆ 結晶における金属絶縁体転移温度近傍でのゲート電界の効果、電子情報通信学会 OME 研究会、2013 年 5 月 16 日、機械振興会館

工藤一浩、酒井正俊、分子機能を活かしたデバイス開発の現状と将来展望、第 60 回応用物理学関係連合講演会 (招待講演) 2013 年 03 月 27 日、神奈川工科大

酒井正俊、石黒雅人、花田光聡、国吉繁一、中村雅一、山内博、工藤一浩、中尾朗子、Si 基板上に成長した (BEDT-TTF)(TCNQ) 微結晶における結晶構造の温度依存性、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 09 月 21 日、横浜国立大

〔図書〕(計 2 件)

酒井正俊 他、株式会社オーム社、先端有機半導体デバイス -基礎からデバイス物性まで、2015(予定)

K. Kudo, M. Sakai, Springer, Electronic Processes in Organic Electronics, Chapter 9, 2014 432(159-184)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mole.te.chiba-u.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 正俊 (SAKAI, Masatoshi)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 6 0 3 3 2 2 1 9