

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810143

研究課題名(和文)有機単分子膜モットFETの開発

研究課題名(英文)Development of an organic monolayer Mott transistor

研究代表者

須田 理行(Suda, Masayuki)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・助教

研究者番号：80585159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、BEDT-TTF(Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)誘導体をドナー分子とした電荷移動錯体の自己組織化単分子膜を作製することで、単分子膜モット絶縁体の構築と、これをチャネル層としたモット転移型電界効果トランジスタの実現を目的とした。得られたデバイスからは、n型の電界効果が観測され、200 μ mに及ぶ広範囲なシングルドメイン単分子膜の形成が示唆された。ON/OFF比や電界効果移動度はバルク結晶のFETと比較して高い値となっており、単分子膜構造の優位性を示す結果となった。

研究成果の概要(英文)：In this research, an organic monolayer Mott field-effect transistor has been designed by fabricating the mixed self-assembled monolayer of TCNQ (Tetracyanoquinodimethane) and BEDT-TTF(Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) derivatives. The device obtained has a large single-domain monolayer in the range of 200 μ m and showed n-type field effects. The observed ON/OFF ratio and field-effect mobility was higher than that of the FETs with bulk crystals, that demonstrated the superiority of the monolayer FET.

研究分野：デバイス科学

キーワード：電界効果トランジスタ 自己組織化単分子膜 モット絶縁体 電荷移動錯体

1. 研究開始当初の背景

既存の半導体エレクトロニクスに代わる革新的電子技術として、強相関電子系のモット転移(金属-絶縁体転移)を利用する「強相関エレクトロニクス」が注目を集めている。強相関電子の特徴は、僅かな外的刺激により多数の電子秩序が一気に融解するモット転移に顕著に現れる。高温超伝導酸化物等が強相関物質の代表例であるが、無機化合物には無い、構造の柔軟性や分子構造・集合様式の設計自由度を持つ「有機強相関電子系物質」が新たな素子材料として注目されつつある。

このような強相関系物質における電子相関はバンドフィリングに大きく依存するため、電子相関の制御には、電界効果トランジスタ(FET)構造による静電キャリア注入が有効な手法であると考えられ、有機モットFETの実現が期待されていた。

有機モット絶縁体における電界誘起モット転移は、これまでに研究代表者の所属するグループにおいて有機モット絶縁体の単結晶をチャンネル層としたFETにおいて初めて実現されている。このシステムでは、電解成長させた厚さ1 μm以下(数百分子層に相当)の薄片単結晶を静電気力によって基板上に張り付けることでFET構造を構築し、ホール効果測定によってモット転移を観測することに成功している。一方で、このような単結晶の貼り付け法によって実現されたFET構造においては、(1)電荷蓄積層が界面1~2分子層程度に留まる(すなわち電界誘起モット転移もここに留まる)ため、界面以外のバルク物性が支配的となってしまう(すなわち、物性評価が困難となる)、(2)貼り付け界面に存在する多くの界面準位や不純物準位による物性への影響が無視出来なくなる、(3)電解成長という合成手法上、試料依存性が大きい(つまり量産化に向かない)などといった問題点も存在する。しかしながら、既存の単結晶張り付け法や蒸着法では、単分子レベルの伝導層の構築は困難であり、更なる研究の進展には、これらを解消する新規なボトムアップ型のFET構築法が必要である。

2. 研究の目的

以上の様な状況に鑑み申請者は、新たなモット転移型FETの構築法として、BEDT-TTF誘導体をドナーとした電荷移動錯体のただ一層のみをチャンネル層とした、単分子膜モットFETの可能性に着想した。これを実現する手法として、自己組織化単分子膜が有効である。既存の単結晶の貼り付け法やスピニング法と異なり、本手法は、自己開始型かつ自己停止型の製膜プロセスであるため、ゲート絶縁膜として有用なSiO₂やAl₂O₃基板と高いアフィニティを示すシラン基、リン酸基を有する

BEDT-TTF誘導体を用いることで、ゲート絶縁膜上への単分子膜チャンネルの自発的成長が可能となる。

更に重要な点は、既に述べたように本システムでは室温モット絶縁体の実現が期待できる点である。モットFET構築への期待から、バルクの(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶を用いたFETの構築例は存在するが、良質な薄膜を作製することが困難であるため、電界誘起モット転移の観測には至っていない。本研究は、こうした制約を解消し、室温二次元モット絶縁体の構築を可能にすることで、簡易プロセスによる新原理トランジスタの実現が期待される。

単分子膜FETの実現は基礎物性評価の観点からも重要である。通常、FETにおいては電荷蓄積層が界面の数nm(1~2分子層)程度に限られ、電荷蓄積層を直接的に観測することは困難であった。一方で、単分子膜FETにおいては系そのものが電荷蓄積層となるため、各種分光測定の実用による伝導層の直接観測の可能性が期待される。

3. 研究の方法

単分子膜モットFETの作製及び電界誘起モット転移の観測には、BEDT-TTF塩の単分子膜をチャンネル層としたFET構造の構築及び、これを利用した静電キャリアドーピングが必要となる。これを実現するため、(1)シラン末端を有するBEDT-TTF誘導体を設計・合成し、(2)電極を描画したシリコン基板上に、液相法によりBEDT-TTF誘導体の自己組織化単分子膜を形成した。更に、アクセプター分子によるBEDT-TTF単分子膜の酸化によりモット絶縁体単分子膜の作製を試みた。また、(3)バックゲート法による連続的キャリアドーピング下での伝導度測定によってFET動作の詳細を追求した。

4. 研究成果

(1)分子の合成

設計したBEDT-TTF誘導体の構造は、伝導性を担うBEDT-TTF部位、基板との結合を担う反応性官能基、1と2を繋ぐアルキル鎖部、に大別される。本研究では、図1に示した分子を合成した。反応性官能基にはゲート絶縁膜として有用なSiO₂やAl₂O₃基板に適用可能なことから、ホスホン酸基を選択し、実際に合成を行った。

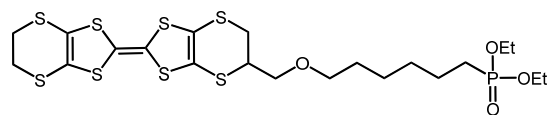


図1. 合成したBEDT-TTF誘導体

(2)単分子膜及びデバイス作製

デバイスとして用いる基板には、金電極を蒸着した $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2$ を用いた。合成した BEDT-TTF 誘導体とアクセプター分子としての TCNQ(tetracyanoquinodimethane)の混合溶液に基板を浸漬することで TTF 誘導体と TCNQ の混合単分子膜を製膜した(図 2)。

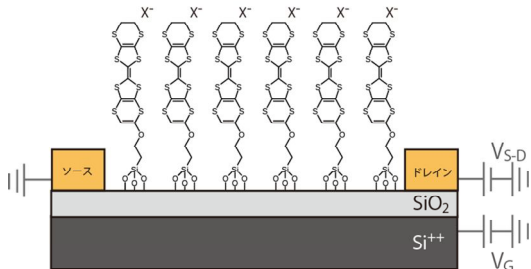


図 2. 作製したデバイスの模式図 (X は TCNQ)

(3)単分子膜の評価

単分子膜の製膜過程は、AFM(Atomic Force Microscopy)によって追跡した。基板の浸漬時間の増加に伴い、アイランド状に吸着した有機分子の面積が次第に増加し、24 時間から 48 時間程度の浸漬によって最終的に基板全体を覆う単分子膜の製膜が観察された。反射吸収型赤外分光法を用いた評価により、得られた単分子膜中では、BEDT-TTF 誘導体と TCNQ がそれぞれドナー及びアクセプターとして電荷移動錯体を形成し、バルクの結晶と同等の電荷移動度が見積もられた。

(4)FET 特性の評価

得られたデバイスの伝導度および電界効果移動度の評価を 2 端子抵抗測定により行った。本デバイスは、室温(300 K)において n 型の電界効果を示し、チャンネル長 200 μm 以内の領域でチャンネル長の増加に対し、線形の抵抗上昇が得られると共に、移動度の増加が観測された(図 3)。

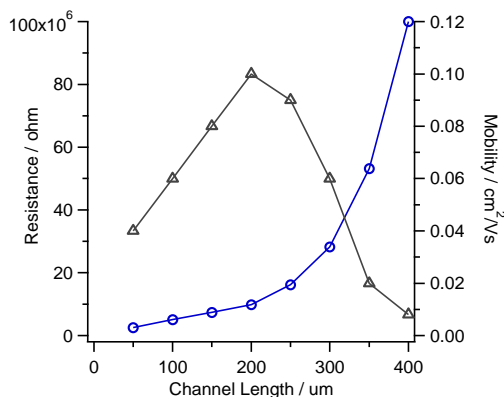


図 3. デバイスの抵抗値(青線)と電界効果移動度(黒線)のチャンネル長依存性

このことは、200 μm に及ぶ広範囲なシングルドメイン単分子膜の形成を示唆する結果である。得られた ON/OFF 比や電界効果移動度はバルク結晶の FET と比較して高い値となっており、単分子膜構造の優位性を示す結果となった。

(5)研究の展開

当初の予定には無かったが、上記で得られた単分子膜作製のノウハウを生かし、光駆動型超伝導トランジスタの開発も行った。

光応答性有機単分子膜(フォトクロミック単分子膜)を製膜した基板上有機モット絶縁体 (κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br)の単結晶を貼り付けることでデバイスを作製した(図 4)。

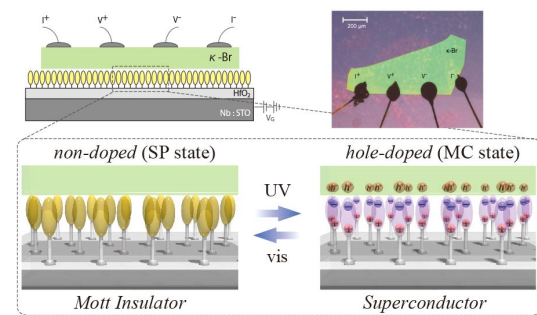


図 4. 光駆動型トランジスタの模式図

本システムにおいて、極低温(5 K)にて紫外線を照射したところ抵抗値は次第に減少し、最終的に超伝導体へと転移した(図 5)。また、可視光の照射により初期状態(絶縁体)へと回復することも確認され、光を用いて可逆に ON・OFF が可能な超伝導スイッチとして動作させることが可能であることが明らかとなった。

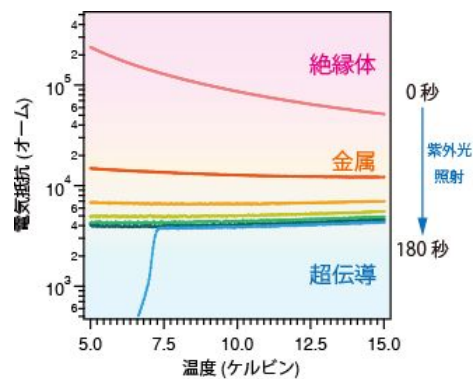


図 5. 紫外光照射による絶縁体から超伝導への変化

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 2 件)

Light-induced superconductivity using a photoactive electric double layer; M. Suda, R. Kato and H. M. Yamamoto, *Science*, 347, 743-746 (2015). (査読あり)

DOI: 10.1126/science.1256783

Strain-Tunable Superconducting Field-Effect Transistor with an Organic Strongly-Correlated Electron System; M. Suda, Y. Kawasugi, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Kato and H. M. Yamamoto, *Adv. Mater.*, **26**, 3490-3495 (2014). (査読あり)

DOI: 10.1002/adma.201305797

〔学会発表〕(計 7 件)

須田理行、加藤礼三、山本浩史、
"Continuous Observation of Light-induced Superconductivity utilizing a Photo-active Electric-double-layer"、Gordon Research Conference-Current Meeting 2014 Conductivity & Magnetism in Molecular Materials、2014年8月8日、Lewiston (U.S.)
須田理行、加藤礼三、山本浩史、
"Photo-gated Organic superconducting Transistor utilizing a Photo-induced Electric-double-layer"、International Conference on Synthetic Metals 2014、2014年7月4日、Turku(Finland)

他 5 件

〔図書〕(計 1 件)

山本浩史、須田理行、"世界初の有機トランジスタ"、丸善、パリティ、2014年、23~25.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

プレスリリース:

「光でオン・オフ可能な超伝導スイッチを開発」

URL:

URL:https://www.ims.ac.jp/news/2015/02/13_3096.html

ホームページ:

URL:<http://yamamoto-tokyo.jp/ims/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

須田 理行 (Suda, Masayuki)

分子科学研究所・協奏分子ステム研究センター・助教

研究者番号: 80585159