

令和元年6月17日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04140

研究課題名(和文) 溶液プロセスによる二次元単分子層接合デバイスの創成

研究課題名(英文) Development of two-dimensional monolayer interface device based on solution process

研究代表者

山本 浩史 (Yamamoto, Hiroshi)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・教授

研究者番号：30306534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本来は金属的であるべき伝導電子がクーロン反発によってバランス良く互いに距離を取った結果、電気伝導性を失って絶縁体となったものをモット絶縁体と呼ぶ。その中で、伝導電子の数を増減させると、このバランスが崩れて途端に金属状態が復活することが知られている。電界効果トランジスタの半導体部分に有機モット絶縁体を用いると、ゲート電圧によって伝導電子の数が増減して金属的な伝導性が復活し、高い効率のスイッチング電子デバイスが出来ることは、低温において代表者らが確認していた。本研究では溶液プロセスによって、二次元単分子膜による有機モット絶縁体を作製し、モット転移トランジスタの室温動作を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温で動作可能なフレキシブルなディスプレイや電子回路を作る際に必要とされるトランジスタの材料として有機分子が注目されている。しかしその動作性能や安定性はまだ研究開発による改良が続いている。本研究で室温動作が確認されたモット転移トランジスタは、従来の有機トランジスタとは動作原理が異なっており、将来さらなる改良が可能となれば、高い性能の素子が実現する可能性が期待される。また、モット転移トランジスタは強相関電子材料の相図作成といった学術的目的にも広く利用することができる。

研究成果の概要(英文)：Metallic material can turn into an insulator when the coulomb repulsion among the conduction electrons is large enough to keep a distance from each other. Such an insulating material, called Mott insulator, can exhibit an insulator-to-metal transition when the number of conduction electrons are changed. Such an insulator-to-metal transition can be used as a switching mechanism of electric-field-effect transistor (FET) with Mott-insulating channel. In previous studies, an organic Mott-insulator based FET has been known to work efficiently at low temperature with this mechanism. The present research has achieved room temperature operation of such organic Mott-FETs by fabricating monolayer interface between electron-donor and electron-acceptor molecules through solution process.

研究分野：分子物性科学

キーワード：モット絶縁体 有機トランジスタ 分子界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 有機 FET (電界効果トランジスタ) は近年新しいフレキシブルデバイスとして注目を集めているが、その性能指標であるデバイス移動度はまだ  $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以下に留まっている。これは中性分子の分子間相互作用に一定の上限があり、その結果電子の運動エネルギーが十分確保できないことが一因と考えられる。一方、同じ有機分子であっても、電荷を持ったラジカルイオン分子間では、より高い電子の運動エネルギーが達成できるケースがあり、申請者のグループではラジカルカチオン分子を用いた有機 FET で低温ながら  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  というデバイス移動度を実現した。この FET は電子の運動エネルギーの大きさもさることながら、モット転移という電子系の相転移を用いたスイッチングを行っている点が特徴である。

(2) しかしながら、モット転移を用いたトランジスタ動作はまだ低温に留まっており、室温でのデバイス性能向上には至っていない。その主な原因のひとつとして、有機モット転移トランジスタ (Mott-FET) のチャネル部分がおよそ 100 分子層からなる単結晶で構成されており、室温では活性層以外の分子層が O F F 抵抗を下げていている点が挙げられる。

### 2. 研究の目的

これまでの有機 Mott-FET では、バルク熱キャリアの影響から室温での ON/OFF 比を向上させることが出来ていなかった。そこで本課題では、「単分子層のみ」を活性層としたトランジスタを作製し、その室温動作を目指した。具体的には、自己組織化単分子膜 (SAM) 技術および液晶性分子の単分子膜コート技術と、そこで得られた単分子膜への接合ドーピングによる単分子膜モット・トランジスタの作製技術を確認し、室温でも ON/OFF 比の高い Mott-FET の実現を目指した。

### 3. 研究の方法

目的とするような薄膜接合は、無機半導体の分野では MBE (Molecular Beam Epitaxy) のような真空中での積層技術を用いたヘテロエピタキシャル技術によって実現している。しかし分子を用いた系で真空を用いると、ランダム配向した結晶が生成してしまうことから、今回の用途にはなじまない。従って分子性物質に適した新しいヘテロ薄膜接合技術として、ドナー系分子あるいはアクセプター分子を化学修飾し、単分子膜構造を実現した後に、それぞれ酸化剤あるいは還元剤を塗布あるいは蒸着することによってモット絶縁体状態を実現する。このようにして作製したトランジスタの電気特性を計測し、有機 Mott-FET としての動作実証を行う。

### 4. 研究成果

(1) 単分子層のみの有機 Mott-FET を作製するには、(a) 中性の伝導性分子を用いて単分子膜を作製する。薄膜の品質を確認するために、中性分子の状態でも FET 測定を行う。(b) キャリアドーピングを行い、バンド充填率を 0.5 に調整した後、室温付近で FET 測定する。という二段階のステップが必要である。

(2) 分子性モット絶縁体の原料として多用される BEDT-TTF に対してアルキル鎖とホスホン酸を導入した (BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)。熱酸化膜付きシリコンに対してアルミナを 30 nm 積層した基板に対して、この分子を反応させたところ、p 型で FET 動作する自己組織化単分子膜が得られた。単分子膜の構造は原子間力顕微鏡 (AFM) と X 線反射率測定で確認した (図 1)。FET 特性から得られたデバイス移動度は  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度と低いものであったが、これは分子が中性状態では屈曲していることや、共有結合によって自由に回転できないためにランダム配向が生じているなどの原因が考えられる。ただし、原理検証のためには十分な膜質が確保できたので、酸化力の強い異種分子との接合作製に進んだ。

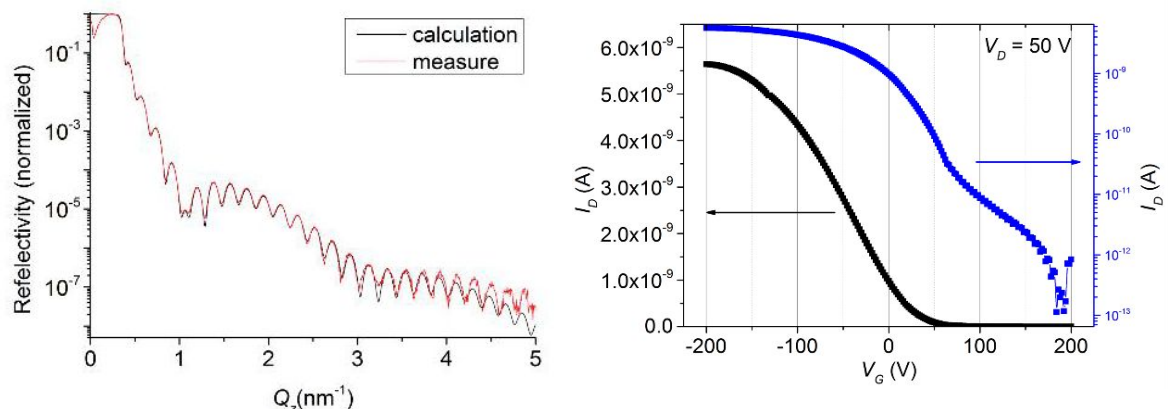


図 1 : (左) 自己組織化単分子膜の X 線反射率測定。解析により単分子膜の形成が確認された。(右) FET の伝達特性 ( $I_D$ : ドレイン電流、 $V_G$ : ゲート電圧)。

(3) 上記で得られた自己組織化単分子膜に対して F4TCNQ の溶液を用いてキャリアドーピングを行い、トランジスタ動作の変化を確認した(F4TCNQ = 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)。ドーピング前は p 型だった FET 動作が、ドーピング濃度を増すごとに n 型領域が広がっていき、明らかな両極性動作をするようになった(図2)。通常の p 型 FET にホールドーピングする場合、ドーピングとともに n 型領域は減るはずであるので、このドーピング濃度依存性は Mott-FET としての性質を反映している。他にも、伝導度の温度依存性などが通常の FET 動作とは大きく異なることから、単分子薄膜化によって、室温動作する Mott-FET を開発することに成功したと結論付けた。

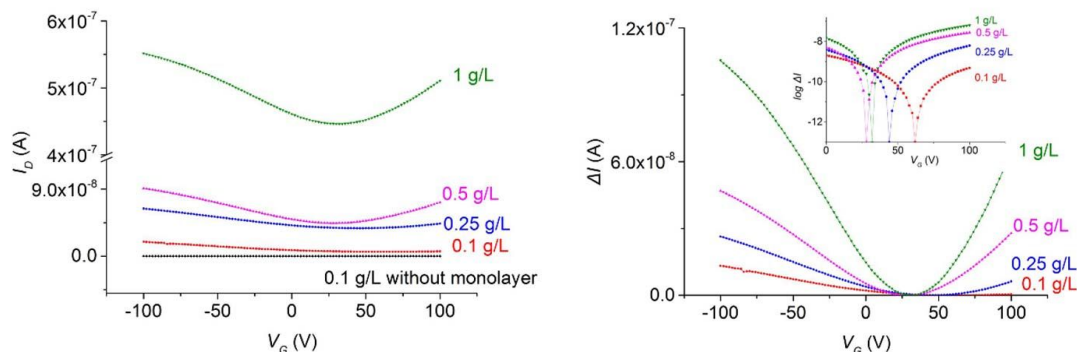


図2：(左)ドーピング後の FET 伝達特性。グラフ上の数字はスピンコートした F4TCNQ 溶液の濃度。(右)OFF 電流を除いた場合の FET 伝達特性。

(4) より高い分子配向が期待できる液晶性単分子膜の作製を試みた。アクセプター分子として知られる PTCDI の上下にアルキル鎖を接続し、そのスピンコートを試みた(PTCDI = 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide)。分子設計として、無置換の PTCDI は溶解性が非常に低いことから、臭素で置換した PTCDI を用いることとした。これは臭素の立体障害により、分子が湾曲して積層しにくくなる効果を利用したものである。このような手法により可溶化した分子をトルエンに溶かしてスピンコートしたところ、適切な濃度と回転速度を選べば単分子膜が得られることが AFM 観察から明らかとなった。またこの単分子膜は n 型 FET として動作し、その移動度は  $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であった。ドナー系の分子とは単純比較できないが、液晶性分子の自己凝集能によって比較的良好な移動度が得られた。ただし、この単分子膜にアルカリ金属を接合することによるドーピングを試みたが、ドーピング直後に単分子膜が構造的に変形し、微結晶化してしまうことが明らかとなった。その結果、モット絶縁体状態での電界効果測定はできなかった。

(5) TTF に対して 4 本の長鎖アルキル基を導入し、液晶性単分子膜の作製を試みた(TTF = tetrathiafulvalene)。スピンコートやアニーリングの条件、アルキル鎖長等の最適化を行い、移動度およそ  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の p 型単分子膜 FET を得た。膜厚はプローブ顕微鏡 (AFM) によって評価を行い、1 分子層から 3 分子層程度まで制御が来ている。この薄膜に対して F4TCNQ の真空蒸着を行ったところ、FET が両極性動作を示すようになり、ON/OFF 比が 100 程度、電界効果移動度が p 領域、n 領域ともに  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の性能を得ることが出来た。これが Mott-FET としての動作によるものかどうかは、今後の検討課題である。また、高感度反射赤外分光法 (IRAS) の測定を行い、中性電荷の F4TCNQ が残存していることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)

Yoshitaka Kawasugi and Hiroshi M. Yamamoto, (6 名省略、8 名中 7 番目), “Two-dimensional ground-state mapping of a Mott-Hubbard system in a flexible field-effect device”, *Sci. Adv.* **5**, eaav7282 (2019) [査読有] doi: 10.1126/sciadv.aav7282

Tianchai Choopawa, Masayuki Suda, and Hiroshi M. Yamamoto, (4 名省略、7 名中 7 番目) “Development of highly soluble perylenetetracarboxylic diimide derivative for n-type monolayer field-effect-transistor”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **669**, 94 (2019) [査読有] doi:10.1080/15421406.2018.1553760

Genta Kawaguchi, Andrey A. Bardin, Masayuki Suda, Mikio Uruichi, and Hiroshi M. Yamamoto, “An Ambipolar Superconducting Field Effect Transistor Operating above Liquid Helium Temperature”, *Adv. Mater.*, **2018**, 1805715 (2019). [査読有] doi: 10.1002/adma.201805715

H. M. Yamamoto, M. Suda, Y. Kawasugi, "Organic phase-transition transistor with strongly correlated electrons", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EA02 (2018). [査読有] doi: 10.7567/JJAP.57.03EA02

M. Suda, H. M. Yamamoto, "Field-, strain- and light-induced superconductivity in organic strongly correlated electron systems", *PCCP*, **20**, 1321 (2017). [査読有] doi: 10.1039/C7CP06716J

Fan Yang, Masayuki Suda, and Hiroshi M. Yamamoto, "Fabrication and operation of monolayer Mott FET at room temperature", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 1259-1266 (2017). (Selected of BCSJ Award Article) [査読有] doi: 10.1246/bcsj.20170233

Masayuki Suda, Hiroshi M. Yamamoto (4 名省略、6 名中 6 番目) "N-Type Superconductivity in an Organic Mott Insulator Induced by Light-Driven Electron-Doping", *Adv. Mater.* **29**, 1606833 (2017). [査読有] doi: 10.1002/adma.201606833

Yoshiaki Sato, Yoshitaka Kawasugi, Masayuki Suda, Hiroshi M. Yamamoto, and Reizo Kato "Critical Behavior in Doping-Driven Metal-Insulator Transition on Single-Crystalline Organic Mott-FET", *Nano Lett.*, **17**, 708 (2017). [査読有] doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03817

Yoshitaka Kawasugi, Kazuhiro Seki, Hiroshi M. Yamamoto (6 名省略、9 名中 8 番目) "Electron-hole doping asymmetry of Fermi surface reconstructed in a simple Mott insulator" *Nature Commun.*, **7**, 12356 (2016). [査読有] doi: 10.1038/ncomms12356

[学会発表] (計 76 件)

Hiroshi M. Yamamoto, "Organic Field-Effect-Transistors based on Charge-Transfer Salts" Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics (2018)

Hiroshi M. Yamamoto, "Molecular conductors for electronics", ICC2018 (2018)

Hiroshi M. Yamamoto, "Field-effect-transistors with phase-transitions", PACCON2018 (2018)

Hiroshi M. Yamamoto, "Strongly Correlated Electrons in Organic Field-Effect-Transistors", IGER symposium (2017)

Hiroshi M. Yamamoto, "Organic superconducting FET as an ideal transistor", RIES-Hokudai symposium (2017)

Hiroshi M. Yamamoto, "Organic Field-Effect-Transistor with Electric-Field-Induced Phase Transitions", RSC Materials Horizons Symposium (2017)

Hiroshi M. Yamamoto, "Organic Field-Effect-Transistor Driven by Electronic Phase Transition" M&BE9 (2017)

Hiroshi M. Yamamoto, "Organic Mott-insulators for phase-transition-transistors", FET2016 (2016)

Hiroshi M. Yamamoto, "Melting of Electronic Crystals in Organic Transistor Interface", IMPACT-2016 (2016)

Hiroshi M. Yamamoto, "Molecular interface as a tool to investigate unconventional superconductors", Gordon Conference (2016)

Hiroshi M. Yamamoto, "Mott-transition at an organic interface", ICSM2016 (2016)

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：須田理行

ローマ字氏名：(SUDA, Masayuki)

研究協力者氏名：川相義高

ローマ字氏名：(KAWASUGI, Yoshitaka)

研究協力者氏名：楊帆

ローマ字氏名：(YANG, Fan)

研究協力者氏名：CHOOPAWA Tianchai

ローマ字氏名：(CHOOPAWA, Tianchai)

研究協力者氏名：DAUGAS Louise

ローマ字氏名：(DAUGAS, Louise)

研究協力者氏名：SAENNAWA Wiyada

ローマ字氏名：(SAENNAWA, Wiyada)

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。