

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13819

研究課題名(和文)分子超格子を使った分子トンネル素子の開発

研究課題名(英文)Development of tunnel transistor with molecular superlattice

研究代表者

若山 裕 (Wakayama, Yutaka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：00354332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子が離散的なエネルギー準位を持つことを利用して、トンネル電流を制御した新しい分子素子を提案することを目的とした。分子としてはp型とn型の半導体分子として、ピセン、フラーレン、もしくはフタロシアニンなどを対象とした。分子膜の上下を絶縁膜で挟み込み、その上下に電極を取り付けたトンネル二重接合を形成し、ここに電圧を印加したとき異なるエネルギー準位に異なる電圧でトンネリングを誘起する多段階トンネル制御に成功した。さらにこのトンネル二重接合にサイドゲートを配線したところ、トンネル電流を変調できた。以上の成果から分子を使った多値スイッチが可能な縦型トンネルトランジスタ開発の基礎が確立できた。

研究成果の概要(英文)：A main purpose of this study is to develop a vertical tunnel transistor. Key component of this device is binary molecular monolayers, which were incorporated in a double-tunneling junction to work as quantum dots for electron tunneling. An advantage of organic molecules is that energy levels of molecules can be tuned precisely by designing molecular structures. In fact, we observed multi-step tunneling in accordance with the energy levels of respective molecules. Furthermore, electron-tunneling can be modulated under side-gate bias voltages. Thus, vertically-aligned tunneling transistor with multi-value switching operation were successfully developed by using organic molecules.

研究分野：有機半導体工学

キーワード：トンネル現象 分子自己組織化膜 縦型トンネルトランジスタ

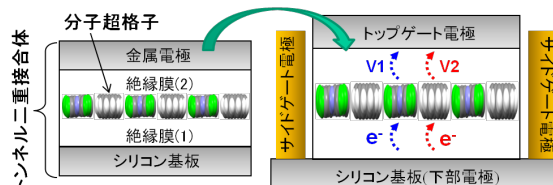
1. 研究開始当初の背景

私たちの身の回りに IT 機器があふれかえる昨今、その中心を担う電子デバイスの微細化と集積化が限界に迫ってきていることが問題となっている。しかしもう一つ忘れてはならない課題がある。増大の一途をたどる消費電力の問題である。そこで電子デバイスの省電力化のためには、やはり少数電荷で駆動するトンネル素子の開発が必須である。通常、トンネル電流を制御するためにはナノスケールの量子ドットを正確にかつ再現性よく作製する必要がある。しかしこれまでは量子ドットのサイズや形状が均一にできなかったため現実的な素子開発ができていない。この問題を解決すべく、分子を用いたトンネル素子の開発に取り組んできた。分子はサイズが均一であることやエネルギー準位を自在に設計できるなどの優位点がある。これらの利点を生かして、これまでにトンネル二重接合体で分子が中間電極となり、分子の電子準位を介した共鳴トンネリングが流れることを明らかにした。さらに今後は均一かつ高密度な分子配列が必要であることもわかってきた。

一方、異なる分子が自発的に交互配列した単一分子膜「分子超格子膜」を世界に先駆け見出した。異種分子間での水素結合や双極子相互作用のため交互に配列し、広範囲に安定な膜ができるという特長を持つ。これらの成果から有機分子をトンネル二重接合体の中に量子ドットとして用いればトンネル電流を精密制御できるとの発想に至った。特に複数分子の異なるエネルギー準位を用いるか、もしくは単一分子の異なるエネルギー準位を活用することができれば、多段階のトンネル制御が可能になり、多値スイッチングや多値メモリへの展開が期待できる。

2. 研究の目的

分子をトンネル二重接合体に組み入れて共鳴トンネリングを多段階で制御し、最終的には多段階でスイッチングできる縦型トンネルトランジスタの動作を実証する。特に中間電極を分子とすることでスイッチング特性を飛躍的に向上させる。下にその模式図を示す。まず分子膜を中心に絶縁膜と電極で挟み込んだトンネル二重接合体を作製する(左図)。次に微細加工技術を用いてサイドゲートを配線した構造を作製する(右図)。トップとサイドのゲート電圧を制御して、分子のエネルギー



左)トンネル二重接合体: Si基板上に絶縁膜(1)/分子超格子/絶縁膜(2)/金属電極を積層する。

右)縦型トンネルトランジスタ: 電子はSi基板から分子を介してトップゲート電極へトンネルする。両側のサイドゲート電極で分子の電子準位を制御して各分子のトンネル電流を異なる電圧(V1,V2)で誘起する。

ギー準位と Si 基板のフェルミ準位が一致した時だけ特異的な共鳴トンネリングを誘起する。このとき離散的なエネルギー準位それぞれに別々の電圧でトンネリングが誘起できるため多段階スイッチングが可能になる。

この素子構造の特長としては単なる分子機能の追求に留まらず、将来的には集積化と微細化まで発展できる素子構成となっていることを挙げられる。そのため Si 基板をベースに積層構造を作る作製プロセスに注力する。これは Si デバイスと分子デバイスの双方にとって新しいブレークスルーとなり得る。まず Si デバイスから見ると、そこに分子機能を融合させた次世代素子の典型例となり得る。また分子素子としては世界に先駆けて実効的な素子プロセスへ分子を取り組んだ素子開発を目指す。上述したとおりトンネル電流の精密な制御には 10nm レベルの量子構造を再現性よく作製できなければならない。この目的には分子こそ最も適した材料であることを実証し「分子版の量子デバイス」という新分野を開拓する。

3. 研究の方法

【概略】量子ドットとして機能する分子を中心に絶縁膜と電極を積層したトンネル二重接合体を形成して、分子でトンネル電流を制御した新しい分子素子を開発する。さらに縦型トランジスタ構造を作製して多段階スイッチング素子を実証する。これを実現するため以下の研究項目に順次取り組んでいく。

独自の成膜技術を使って分子膜を中心にしたトンネル二重接合体を形成する。

異なる複数のエネルギー準位を介した多段階のトンネル電流制御を確認する。

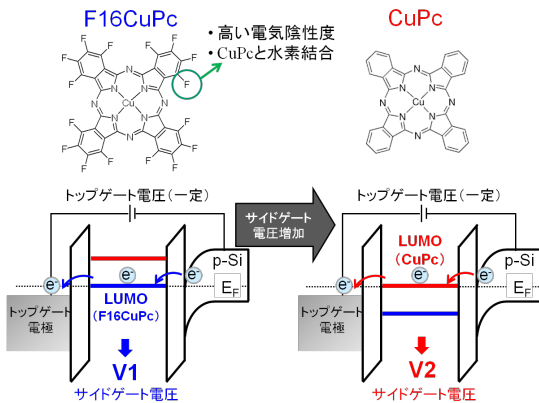
縦型トンネルトランジスタを作り、贅嘆し構造での多段階スイッチングの動作を実証する。

ここでは絶縁膜の作製、分子膜の走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) 解析、電気特性評価、微細加工技術を使った縦型トランジスタの作製などの要素技術に順次取り組む。主に初年度に作製に注力し、その後次年度には電気特性評価と素子動作に移行する。

初年度には Si 基板上に絶縁膜(1)/分子膜/絶縁膜(2)/金属電極を順次積層したトンネル二重接合体の作製に注力する。ここでは絶縁膜と分子膜の成膜に工夫を要する。まず絶縁膜はトンネルバリア層として機能するため高い絶縁性と膜厚制御性が求められる。絶縁膜(1)については Si 基板を熱酸化させた SiO₂ 膜(膜厚 1nm-3nm)を用いる。さらに絶縁膜(2)は、肝心の分子を破壊せず高絶縁性の薄膜を堆積しなければならない。我々は既に原子層堆積法(ALD)でこれらが可能であることを確かめた。具体的には酸化アルミニウムを 3~5nm の膜厚で堆積させてこの課題を解決する。最重要の分子膜については金属基板上で高密度に規則配列することを確認した。次に分子

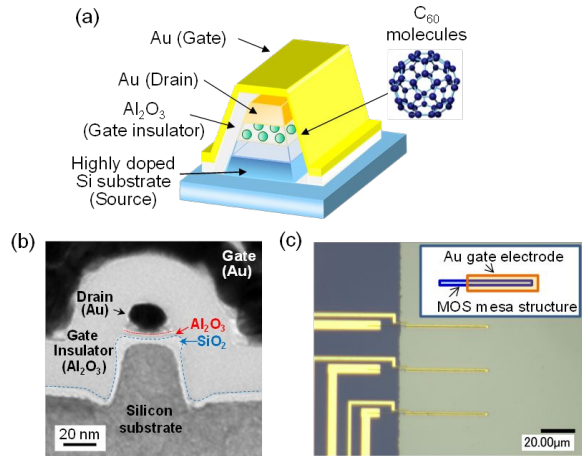
の蒸着速度を正確に制御しながら成膜しなければならない。そのため独自開発したホットウォール蒸着法を駆使する。この手法は蒸着速度を精密に制御でき分子の密度を自在に制御できる。しかも小型の蒸着器で様々な真空機器に取り付けることができる。そこでまずSTM装置で分子膜の成長を確認した後、そのまま真空成膜装置に移設して同一条件で絶縁膜上の分子膜の成長を可能にする。分子については π 電子共役系の有機半導体分子を採用する。具体的にはピセン・フラーシアンニン・フラーレンなどが候補となる。

次年度には電気特性評価と縦型トランジスタの動作実証に移行する。下図にはフタロシアニン分子を用いた場合に想定されるエネルギーダイアグラムと動作原理を示す。まず一定のトップゲート電圧を印加する。次にサイドゲート電圧を印加して分子の電子準位に変位を生じさせる。分子のLUMOとSiのフェルミ準位が一致したところで電子の共鳴トンネリングが誘起される。分子は二種類あるため、まず電圧V1でF16CuPcに電子がトンネルし、さらに電圧を増加すると電圧V2でCuPcに電子がトンネルする。この様に異なる電圧で二つのオン状態を制御できる多段階スイッチングを実現する。なお、ここでは異種分子を用いて多段階スイッチングを目指しているが、通常分子は離散的なエネルギー準位を複数持つため、例え単一種類の分子を用いた場合でも、その複数の分子準位を介した多段階の共鳴トンネリングが期待できる。



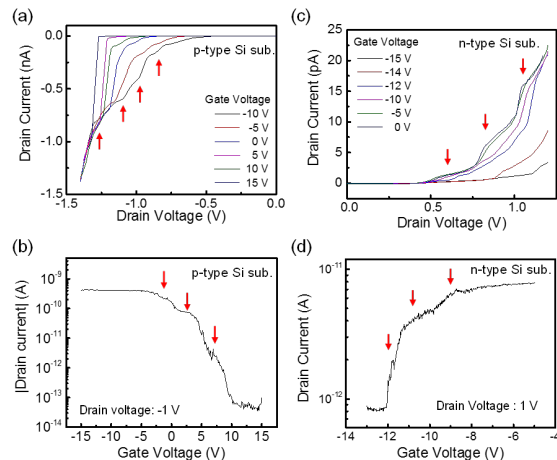
4. 研究成果

デバイス構造の模式図、デバイス断面の電子顕微鏡像、デバイス上部から見た光学顕微鏡像を右上に示す。分子としてはフラーレン(C₆₀)を用いた。フラーレンの場合、分子構造が極めて高い対称性を持つため、最高占有準位(HOMO)と最低非占有準位(LUMO)のいずれの準位も縮退している。しかし周囲を絶縁層に囲まれた場合、格子歪みが生じて準位が分裂することが知られている。そのため異種分子を用いたときと同様に異なるエネルギ



一準位を介した多段階の共鳴トンネル電流が期待できる。絶縁膜(2)としてAl₂O₃薄膜を分子層の上に成膜した後、ドレイン電極としてAu薄膜を蒸着している。この場合、Si基板がソース電極となる。その後サイドゲートを配線して縦型トランジスタ構造に加工する。この配線や加工は当研究機構内にある共同設備を利用した。ここに示すとおり、素子サイズが幅40nmのトンネル二重接合に加工した後、再度ALDを用いて全体をAl₂O₃薄膜で被覆して、さらにAu電極薄膜を成膜している。ここでのAl₂O₃膜とAu膜はそれぞれゲート絶縁膜とゲート電極として機能する。

下図に電気特性の測定結果を示す。Si基板としてp型を用いた場合を左側(図(a),(b))に、n型を用いた場合を右側(図(c),(d))に示す。図(a)にはゲート電圧を-10Vから+15Vまで変化させたときのドレイン電流-ドレイン電圧特性を示す。赤矢印で示すとおり段階的に電流が変化している様子が観測された。次にドレイン電圧を-1V(一定)としたときのドレイン電流-ゲート電圧特性を図(b)に示す。ゲート電圧を-5V付近から+10V程度まで変化させたとき、ドレイン電流のON-OFF比は10⁴に達することがわかった。さらに特徴的なことに、その電圧範囲で段階的な電流量の変位を示している。これは図(a)で観察した段階的な変位と対応する。これらの結果はフラーレン分子の異なる占有準位(HOMO, HOMO-1, HOMO-2)を介して正孔が共鳴トンネリング



していること、さらにそのトンネリングをゲート電圧で多段階に制御できていることを意味する。n 型 Si 基板を用いた場合(図(c),(d))にも同様な結果が観察されている。これらの場合は電子が非占有準位を介して共鳴的トンネリングしていることを意味している。

以上の結果から、分子のエネルギー準位を介した共鳴トンネリングを縦型トンネルトランジスタで誘起することができた。特に電子準位が分裂することを利用して、多段階のトンネル制御に成功している。この成果は分子を量子ドットして用いることによって初めて成し得る成果であり、本研究課題の主目的を達成できたものと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. “Enhanced overlapping of frontier orbitals in well-defined DNNT and picene monolayers”, Y. Hasegawa, Y. Yamada, T. Hosokai, K. Rasika Koswattage, M. Yano, Y. Wakayama, M. Sasaki, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 21536-21542. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06838 (査読有り)

2. “Substrate-independent growth of atomically precise chiral graphene nanoribbons” D. G. de Oteyza, Yutaka Wakayama, その他 13 名, 14 番目, *ACS Nano*, **10** (2016) 9000-9008. DOI: 10.1021/acsnano.6b05269 (査読有り)

3. “On-surface molecular nanoarchitectonics: From self-assembly to directed-assembly”, Y. Wakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (2016) 1102AA_1-13 DOI: 10.7567/JJAP.55.1102AA (査読有り)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. Y. Wakayama, “Molecules meet Si: bridging single-molecular function with practical device”, 16th Trend in Nanotechnology International Conference (Sep. 7-11, 2015, Toulouse, France)

2. Y. Wakayama, “Molecular Functions in Si-based tunneling devices”, Collaborative Conference on 3D and Materials Research, (June 15-19, 2015, Busan, Korea)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：半導体装置

発明者：若山裕、小橋和義、早川竜馬、知京豊裕

権利者：国立研究開発法人 物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2016-167281

出願年月日：2016 年 8 月 29 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/kyushu/labo/wakayama/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若山 裕 (WAKAYAMA, Yutaka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・量子デバイス工学グループ・グループリーダー
研究者番号：00354332