

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360314

研究課題名 (和文)

金属錯体接合シリコンの電子機能

研究課題名 (英文)

Electronic Functions of Si modified with metal-organic complex

研究代表者

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293656

研究成果の概要 (和文)：

加工線幅が 10nm を切るシングルナノ世代の電子集積回路では、現在使われている半導体材料・金属材料・誘電体材料だけでは、超微細化電子回路の構成要素としての要求仕様を満足できないという、材料工学的微細化の限界が懸念されている。例えば、キャパシターに電荷を蓄積することで情報ビットを記録するメモリーデバイスでは、キャパシターのサイズが極微化すると、現在の金属酸化物誘電体では、必要な電荷量を必要な時間保持することが困難になると言われている。これに替わる新しい情報記録原理に基づいた材料・デバイスの開発が望まれている。本研究課題では、可逆的に酸化-還元を繰り返すことのできる有機金属錯体分子 (Redox 分子) を、分子メモリーデバイスの機能要素とするための、基礎的検討を行った。具体的には、電気化学活性錯体分子として ferrocene 誘導体 (Vinylferrocene, Ethynylferrocene, Ferrocenecarboxaldehyde) を選択し、これらの ferrocene 誘導体分子をシリコン表面に接合しその電気化学応答-酸化還元特性-を評価した。被覆条件を最適化し、今までにない高品質な単分子膜の形成に成功し、重合生成物および分解生成物による汚染の無い純粋な単分子膜の電気化学応答を測定できるようになった。その結果、接合部位も含めた分子全体の構造によって酸化還元電位が変化すること、シリコン-ferrocene 間の電子移動速度が接合の化学構造に依存することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

In this research, we have studied on fundamental electronic properties of Si modified with ferrocene derivatives in order to elucidate their potential as a charge storage material applicable to future memory devices. We have succeeded in preparing high quality monolayers of three types of ferrocene derivatives, that is, vinylferrocene, ethynylferrocene, ferrocenecarboxaldehyde, on Si by optimizing a molecular bonding process. This result enabled to evaluate electrochemical responses of the ferrocene monolayers themselves.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計			

研究分野：

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：分子メモリー，シリコン，金属錯体，フェロセン，単分子膜，自己組織化，電気

化学, 光化学

1. 研究開始当初の背景

電子集積回路の加工線幅が10nmを切るシングルナノ世代では、現在使われている半導体材料・金属材料・誘電体材料では、超微細化電子回路の構成要素としての要求仕様を満足できないという、材料工学的微細化の限界が懸念されている。例えば、キャパシターに電荷を蓄積することで情報ビットを記録するメモリーデバイスでは、キャパシターのサイズが極微化すると、現在の金属酸化物誘電体では、必要な電荷量を必要な時間保持することが困難になる。これに替わる新しい情報記録原理に基づいた材料・デバイスの開発が望まれている。

ここで、可逆的に(電気化学的)酸化-還元を繰り返すことのできる有機金属錯体分子を考える。金属錯体分子の酸化-還元は、分子からの電子放出・分子への電子注入に相当する。つまり、酸化は正電荷の蓄積(負電荷の放出)、還元は負電荷の蓄積(正電荷の放出)を意味する。この金属錯体分子の酸化還元特性(Redox特性)は、メモリーデバイスへ応用できる可能性があり、そのシリコン半導体との融合化と基礎特性の評価が必要不可欠である。

2. 研究の目的

Redox分子メモリーの実現には、シリコン母体と電子的にリンクしたRedox分子単分子層の形成と、その半導体-有機分子接合界面の物性および電荷の蓄積・消去特性に関する基礎的知見を集積することが必要不可欠である。

本研究課題では、Redox分子として金属錯体分子を選択する。金属錯体分子は、中心金属原子が電子を授受することで、可逆的酸化還元応答を示し、

1) 酸化還元反応が電子移動だけで起こる
→ 全固体電気化学デバイス化が期待できる

2) 酸化還元反応に原子の移動を伴わない
→ 副反応が無く酸化還元の繰り返しによる分子劣化が起こりにくい

という特徴を有し、メモリー機能分子として最適である。本研究課題では、

- 1) 有機金属錯体分子をそのRedox機能を保持したままシリコン表面へ化学的・電子的に接合するプロセスを確立し、
- 2) 次に、その錯体分子接合Siの化学構造および電子物性(特に、Si母体と錯体分子間の電子移動特性)を詳細に評価し、電子材料としての知見を集積することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題では、

①金属錯体分子接合シリコン試料作製と試料作製プロセスの最適化

②金属錯体分子接合シリコン試料の分析化学的解析および電気化学的評価について研究を行った。

4. 研究成果

(1) 金属錯体接合シリコン試料の作製と接合プロセスの最適化

鉄錯体であるフェロセン (Ferrocene, Fc) を接合有機金属錯体分子として選択した。その理由は、

1) 高い熱安定性(熱分解温度 470°C [有機化合物辞典, 講談社サイエンティフィク]),

2) 安定な酸化還元特性(繰り返しによる劣化が少ない),

からである。Fcの酸化還元反応は、錯体中心の鉄原子がII価 \rightleftharpoons III価となることで起り、Fc分子全体では還元状態で0価(中性)・酸化状態でI価(正イオン)となる(図1)。

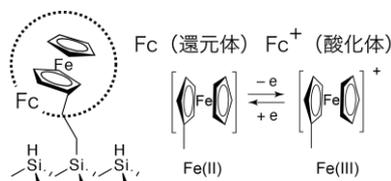


図1 Fc接合Siとその酸化還元

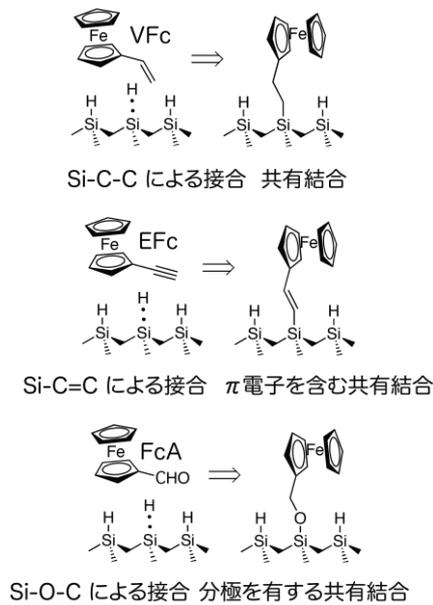


図2 Fc誘導体のSiへの接合

本研究では、実際に、Vinylferrocene (VFc), Ethynylferrocene (EFc), Ferrocenecarboxaldehyde (FcA)の三種の誘導体分子を、伝導タイプとドーピング濃度の異なる複数のSi基板に接合した(図2)。

耐久性の高いFc分子であっても、熱や紫外線による分解を完全に排除することはできない。これに対し、われわれはSi基板を可視光励起し、SiとFc誘導体分子の反応性を高める手法を開発した。さらに、最適な溶媒、濃度、被覆時間を決定し、Fc誘導体の分解・重合生成物が基板上にほとんど堆積していないFc接合Si試料の作製に成功した。図3は、作製した試料表面のAFM像である。被覆後も、Si基板の表面構造に乱れがなく、どの試料も、誘導体分子の種類、Si基板の種類にかかわらず、均一な単分子膜が形成されたことを示している。

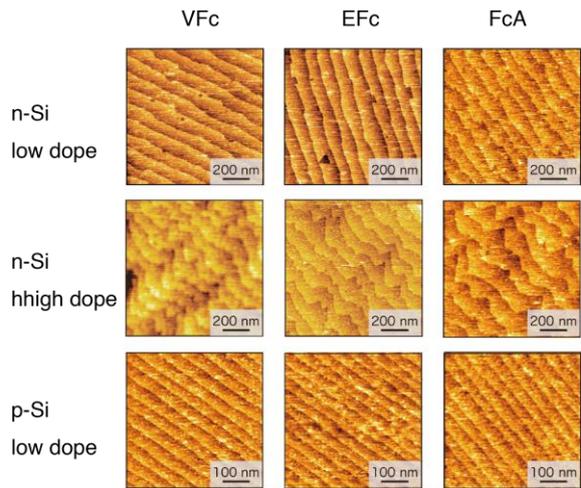


図3 Fc接合Si表面のAFM像

(2) 金属錯体接合シリコン試料の電気化学的評価

作製したFc接合SiのCV測定を行った。結果を図4に示す。基板は、high-dope n-Si基板を使用した。VFc, EFc, FcAともに、酸化ピークと還元ピークの位置が一致しており、基板表面に固定化された単分子膜の酸化還元応答であることがわかる。酸化還元電位は、

$$\text{VFc} < \text{EFc} < \text{FcA}$$

の順に、より正の方向にシフトしており、Fc分子とSiの接合構造によって、Fcの酸化還元電位が変化することが明らかになった。さらに、インピーダンス測定の結果から、Si-Fc間の電子移動速度は、EFcではVFcの約2倍であることが確認された。接合部が二重結合になっているため、π電子共役が広がり、Siとの接合抵抗が小さくなったためと考えられる。

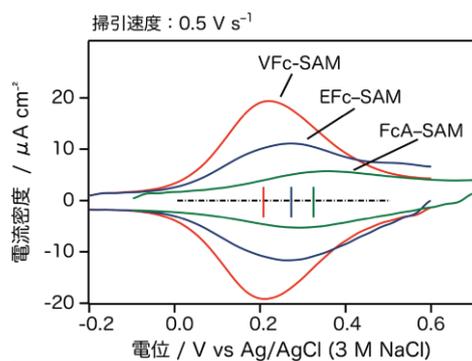


図4 Fc接合Siの電気化学応答

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 5 件)

- 1) Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Formed on Silicon Substrates, H. Sano, K. Ohno, T. Ichii, K. Murase, and H. Sugimura, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 01AE09 (査読有り)
- 2) Reversible Potential Change of Ferrocenylthiol Monolayers Induced by Atomic Force Microscopy, T. Ichii, S. Nanjo, K. Murase, H. Sugimura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 48 (2009) 08JB15 (査読有り)
- 3) Alkyl and Alkoxy Monolayers Directly Attached to Silicon: Chemical Durability in Aqueous Solutions, H. Sano, H. Maeda, T. Ichii, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige, H. Sugimura, Langmuir Vol. 25 No. 10 (2009) 5516-5525 (査読有り)
- 4) Soft Processing for Formation of SAM on Hydrogen-Terminated Silicon Surface Based on Visible-Light Excitation, H. Sano, T. Yaku, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura, J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 27 No. 2 (2009) 858-862. (査読有り)
- 5) Self-Assembled Monolayers Directly Attached on Silicon Substrates Formed from 1-Hexadecene by Thermal, Ultra-Violet and Visible Light Activation Methods, H. Sano, Hajime Maeda, Satoshi Matsuoka, K. Lee, K. Murase and H. Sugimura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 47 No. 7 (2008) 5659-5664. (査読有り)

[学会発表] (計 15 件)

- 1) Redox Behaviors of Ferrocene Derivatives Directly Anchored on Si(111) by Different Tethering Bonds, K. Murase, M. Zhao, T. Ichii and H. Sugimura, 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 26-October 1, 2010, Nice, France
- 2) Photochemical Bonding of Ferrocenyl Monolayers on Si(111) Surface, H. Sugimura, D. Kasahara, M. Zhao, H. Sano, T. Ichii, K. Murase, 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Quebec City, Canada. Oral Presentation on 21th July
- 3) Electrochemical Behaviors of Ferrocene Derivatives Anchored on Silicon(111) by Different Tethering Bonds, M. Zhao, H. Sano, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura, 216th The Electrochemical Society (ECS) Meeting, October 4-9, 2009, Vienna, Austria
- 4) Self-assembled monolayers of ferrocene derivatives on hydrogen-terminated Si(111) formed by visible light irradiation, M. Zhao, D. Kasahara, H. Sano, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5, March 15-18, 2009, Miyazaki, Japan,) ABSTRACTS p.134
- 5) Photochemical Reaction on Hydrogen-Terminated Silicon for Self-Assembled Monolayer Formation (Invited), The 2nd Japan-Taiwan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, November 4 - 8, 2008, Kyoto, Japan
- 6) Soft Processing for Formation of SAM on Hydrogen-Terminated Silicon Surface Based on Visible-Light Excitation, H. Sano, T. Yaku, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura, International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T) 2008, Keystone Resort & Conference Center, Keystone, Colorado, USA, Jul. 20-25, 2008

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293656

(2) 研究分担者

邑瀬 邦明 (MURASE KUNIAKI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30283633

一井 崇 (ICHI TAKASHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30447908

(3) 連携研究者

該当なし