

平成 22 年 5 月 14 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20710071

研究課題名（和文） 自己組織化単分子膜のコンダクタンス・スイッチング

研究課題名（英文） Conductance switching of self-assembled monolayers

研究代表者

野内 亮（NOUCHI RYO）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：70452406

研究成果の概要（和文）：電極表面に自然に規則正しく配列する単分子層（自己組織化単分子膜）の伝導度を電氣的にスイッチしそれを電氣的に観測することに初めて成功した。これは分子スケールスイッチ実現に向け意義深い成果である。また、有機トランジスタの電極-分子界面に自己組織化単分子膜を挿入し相互作用を遮断することで、この界面の異常な電氣的特性を発見した。更に、有機絶縁体単結晶同士の界面に伝導性が生まれるための作製条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Electrically-stimulated switching of a molecular monolayer self-assembled on an electrode was electrically detected for the first time, giving us useful information towards the future molecular-scale electric switches. Such self-assembled monolayers inserted into electrode-molecule interfaces in organic transistors were found to effectively cut the electrode-molecule interaction, which revealed anomalous electrical characteristics of the interfaces. Furthermore, detailed conditions were investigated to achieve conducting interfaces between two organic insulator single crystals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ構造科学

キーワード：自己組織化単分子膜、スイッチング、構造相転移、有機電界効果トランジスタ、界面準位、有機単結晶、電荷移動

1. 研究開始当初の背景

分子材料は無機材料とは異なって柔軟性を持っており、工学的応用の観点から現在広く研究されている。インクジェット技術等を

用い低温プロセスで安価に大面積素子が作製可能であることや、分子設計が多彩で様々な発展性を持っていることがその大きな特長だと考えられる。その中でも特筆すべき魅

力は自己組織化である。トップダウン的手法である微細加工の限界が見えてきた中で、分子材料の自己組織化によるボトムアップ的手法は革新的な新デバイスを創成し得るものだと期待される。本研究はそういった自己組織化分子材料を対象とする。

自己組織化材料を電子デバイスの中に取り込むことを考える際、外場に対する応答を知ることが重要である。電子デバイスの基本的な動作原理は電子・正孔といった電荷キャリアの流れを電界によって制御することであり、自己組織化材料の外場、特に電界による変調効果に関する基礎的知見を集める必要がある。分子の外場による変調効果としては、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 探針を用いたコンダクタンス・スイッチングが報告されている [Donhauser *et al.*: Science **292**, 2303 (2001); Ramachandran *et al.*: Science **300**, 1413 (2003).]. しかし、これらの報告は単一分子を取り扱ったものであり、このようなスイッチングは STM というマイクロな世界へアクセスできる特別な装置を使わねば観測することは困難であった。それに対し、単一分子ではなく自己組織化単分子膜 (SAM) を用いることで、外場に対する応答を相乗的に増幅してマクロに観測し得るという報告がなされている [Laham *et al.*: Science **299**, 371 (2003).]. これは SAM 表面の親水性を電界によって可逆的にスイッチさせることが可能であることを示したもので、電界による SAM の構造変化として理解されている。

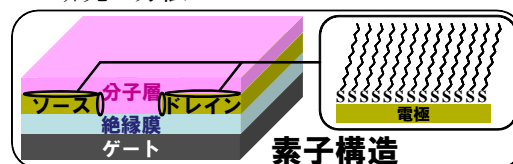
SAM を用いることで外場応答の増幅を図ることができるわけであるが、電界による SAM のコンダクタンス・スイッチングがはっきり観測された例は無い。SAM の伝導度を測定するためには電極をその上下に作製せねばならないが、SAM 上に金属を蒸着しようとするとき蒸着時のダメージによって上下電極がショートしてしまうという問題点がある。そのため、これまでは蒸着の必要が無い水銀の滴が電極として用いられてきた [Weiss *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **129**, 4336 (2007).]. しかし、水銀上では SAM が高密度に形成されることが知られており、構造が非常に安定であるためスイッチングは観測されていない。また、このような縦型構造で電極間に電位差を加えた場合、Maxwell の応力による電極間の引力のために SAM に圧力が加えられ、外場の効果のみを調べることができないという欠点がある。以上のように、将来の分子スケール電子デバイス構築にとって重要な情報となるにもかかわらず、その観測の難しさから、電界による SAM のコンダクタンス・スイッチングの調査はなされてきていないというのが研究開始当初の現状であった。

2. 研究の目的

本研究は SAM に対する外部刺激、特に電氣的刺激が引き起こすコンダクタンス・スイッチングの観測とそのメカニズムの解明を目指すものである。これまでの SAM の伝導度測定手法の欠点を補うものとして、有機分子などの分子材料を利用し、特に有機電界効果トランジスタ (OFET) 構造に SAM を組み込む手法を提案する。これは OFET のソース・ドレイン電極と分子層との界面に SAM を挿入するというものであり、電極から分子層への電荷注入効率向上を目的として OFET 研究で良く用いられてきた手法である。詳細は次項で述べるが、この構造を用いれば SAM 上に形成されるのが分子層であるため SAM へのダメージは最低限で抑えられ、また、縦型構造ではなく横型構造であるために電極間の引力は電極の基板への付着力によって吸収され得る。これにより外部刺激による変化のみを検出することが初めて可能となる。本研究の遂行は分子スイッチの実現にとって大きな意味を持つものであると同時に、OFET における電極・分子層界面の電氣的特性の理解にもつながるものと期待される。

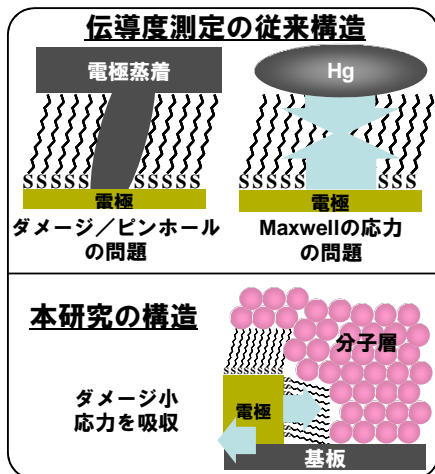
SAM のコンダクタンス・スイッチングのメカニズムとしては、親水性スイッチングのメカニズムとして提案されている SAM の構造変化がもっともらしいと考えられる。しかし、コンダクタンス・スイッチングの場合、その構造変化を引き起こすのが電界である必要は無い。伝導度を測定するという事は、電界以外にも電流が SAM に対する外部刺激として存在することになる。つまり、SAM のコンダクタンス・スイッチングを引き起こすのは電界なのか電流なのかを明らかにせねばならない。また、スイッチング誘因の特定とともに重要となるのが、どのような構造変化がスイッチングを引き起こすのか、ということである。前述したように SAM のコンダクタンス・スイッチングの報告例はこれまで無いが、単一分子のものは幾つか存在する。しかし提案されている構造変化としては、分子鎖が傾くことや基板との結合の揺らぎなど、いまだに諸説あり決定的ではない。本研究はそのような詳細なメカニズム解明をも目指すものである。

3. 研究の方法



本研究は OFET 構造に SAM を組み込むことでそのコンダクタンス・スイッチングを観測するとともにそのメカニズムの決定を行うものである。これまでの SAM の伝導度測定実験と違い、上図のように OFET 構造を用いる

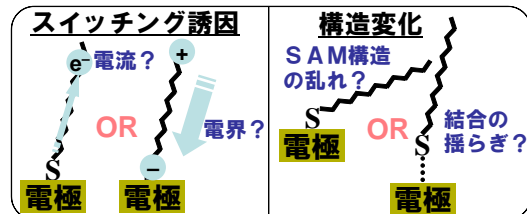
ことでSAMへのダメージ無く、また、Maxwellの応力に伴う電極間の引力を気にすることなく外場の効果のみによるSAMのコンダクタンス・スイッチングを観測することが初めて可能となる(下図)。即ち、本研究はSAMに対する新たな研究手段を提供するものであり、当該分野に数多くの新規な知見を与えるものといえる。本研究によりSAMのコンダクタンス・スイッチングのメカニズム解明が進んだならば、将来の分子エレクトロニクスの基幹部品となる分子スイッチの実現を後押しすることになると期待される。また、SAMは現在もOFETの様々な界面修飾の手段として用いられており、本研究によりその基礎的



理解が進むことでOFETの更なる性能向上へとつながると考えられる。

(1) 電界か電流か

コンダクタンスを測定するという事は、電界以外にも電流がSAMに対する外部刺激として存在することになる。もし、スイッチングの誘因となる刺激(電界あるいは電流)のみをしばらくの時間与えた後に伝導度の測定を直ちに行えば、刺激を与えた時間に応じた伝導度の変化が見えるはずである。これはOFETを用いることで即可能となる。ゲート電圧の印加によりソース・ドレイン間に電圧を印加してもドレイン電流が流れないという状態(オフ状態)を作り得るからである。即ち、ゲート電圧の調整により外部刺激として電界のみを与えることが可能となり、その刺激時間での伝導度変化が見えれば電界、見えなければ電流がスイッチングの誘因であると決定できる。



(2) どのような構造変化か

コンダクタンス・スイッチングを引き起こ

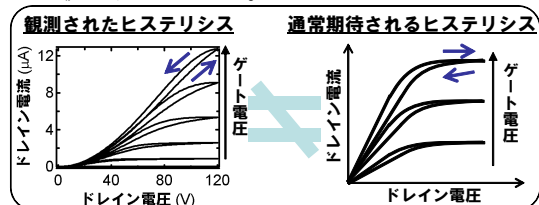
すSAMの構造変化としては主に二つ考えられる。一つはSAM構造が秩序・無秩序転移(メルティング; 分子鎖が寝ることと考えればよい)を起こすことであり、もう一つはSAM-基板(電極)間の結合状態の揺らぎである。この同定はスイッチング強度のSAM構造依存性、特にSAM形成密度やSAM分子鎖長に対する依存性を調べることで可能と考えられる。SAM構造は分子鎖間のvan der Waals力により安定化されており、密度が大きければ大きいほど構造は安定となり、スイッチングは起こりにくくなる。また、分子鎖の部分は伝導キャリアにとってトンネル障壁として働くので、長鎖であればあるほどメルティングに伴うトンネル障壁幅の変化量は大きくなる。これらSAM形成密度・分子鎖長によりスイッチング強度が大きく変調されるようであればSAM構造の秩序・無秩序転移がメカニズムとしてもっともらしいといえる。

4. 研究成果

(1) SAMのコンダクタンス・スイッチング

① OFET構造によるスイッチングの観測

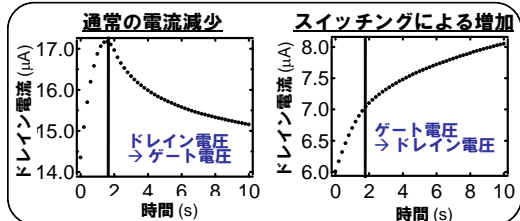
C₆₀を分子層に用い、ソース・ドレイン電極を1-ドデカンチオールで修飾したOFETの出力特性(ドレイン電流-ドレイン電圧特性)を下に示す。通常は同図の右側に示した通り、ドレイン電圧の掃引に対して行きよりも帰りの方がドレイン電流の値は小さくなる。これは有機層/ゲート絶縁膜界面におけるキャリアトラップによるものと理解されている。しかし作製したOFETで観測されたものは、それとは逆に行きの電流値の方が大きいというものであった。このような異常なヒステリシスは強誘電体のゲート絶縁膜などを用いることで観測可能であるが、本研究においてはそのような特殊な絶縁材料を使用しておらず、これはSAMのコンダクタンス・スイッチングにより低抵抗状態となったためと考えられる。即ち、本実験結果はOFETを用いることで電氣的刺激によるSAMのコンダクタンス・スイッチングを明確に観測した初の例といえる。



② スwitching誘因

本研究で作製したOFETはノーマリーオフ型(ゲート電圧の印加無しではドレイン電流はゼロ)であるため、ゲート電界の有無により、電氣的刺激として電界(ドレイン電圧)・電流(ドレイン電流)両方存在する場合と電界のみの場合とを作り分けることができる。下図はドレイン・ゲートの両電圧を印加(120

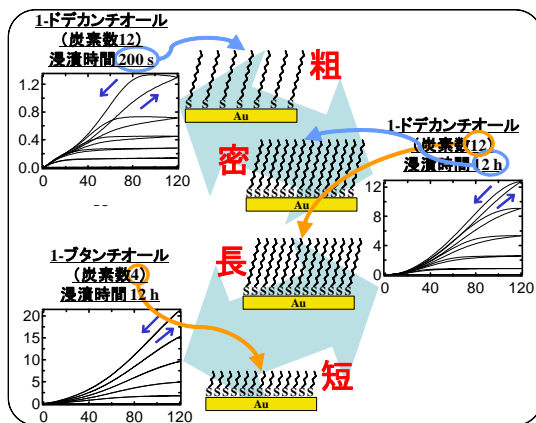
V) 後のドレイン電流の時間変化を見たものである。縦線で示された時間 (1.8 s) は OFET そのものも含めた測定系の電圧印加に対する応答時間と考えられる。最初に印加する電圧は 0.1 V s^{-1} で、次の電圧は 10 V s^{-1} でセットした。電界・電流両方の刺激が同時に始まる右側の図はスイッチングの時間発展による電流増加を示しているのに対し、十分な時間の電圧刺激後はキャリアトラップによる通常見られる電流減少のみが観測されて



いる (左側の図)。これによりスイッチングの誘因が電界であることが明らかとなった。

③構造変化の様式

SAM の形成密度を小さくすると、SAM を構成する分子間の相互作用が弱まり構造は不安定化される。SAM は電極を有する基板を SAM 分子のエタノール溶液中に浸漬することで形成するが、浸漬時間を変化させることで形成密度を変化させることが可能である。また、SAM を形成する分子種を鎖長の長いものに変えれば、SAM がメルティングを起こした場合のトンネル障壁幅の変化量が大きくなるはずである。下図に示す通り、低密度化・長鎖化に伴うスイッチング強度の増大が観測されており、SAM で見られるコンダクタンス・スイッチングは SAM-電極間結合の揺らぎではなく SAM 構造の秩序・無秩序転移により引き起こされることが分かった。



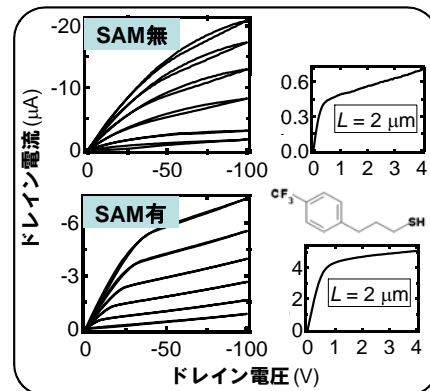
(2) 本研究より派生した成果

①電極-分子間相互作用の変調

電極・分子層界面は OFET において電荷注入がなされる場所であり、OFET の動作を決定づけるものの一つである。ソース・ドレイン電極表面を SAM で修飾することは、この界面に SAM が挿入されることを意味する。電極・分子層界面への SAM 挿入の効果として

は、電極仕事関数や電極-分子間相互作用の変調が考えられる。ソース・ドレイン電極表面を SAM で修飾することで OFET 動作特性の向上を狙う研究は数多くあったが、それらは主に前者 (仕事関数の変調効果) を対象とするものであり後者 (電極-分子間相互作用の変調効果) に着目した研究は限られていた。

本研究では SAM を挿入しない場合とした場合とのルブレ単結晶 FET 特性を比較した。チャンネル長 L が長い素子 (上図左側) で通常のトランジスタの出力特性を調べると、SAM 無しの OFET の方がドレイン電流の飽和が得られにくく、即ちソース・ドレイン電極と分子層の接触抵抗が大きいことが分かった。それに対して短チャンネル素子 (上図左側) の特性を二重 Schottky 障壁の式 [Nagano *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **111**, 7211 (2007); Molinari *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 133303 (2008).] により解析をすると、SAM 無しの方が低い Schottky 障壁高さを与えるという結果を得た。通常、高い障壁があれば高い接触抵抗を与えるが、得られた結果は全く逆となっている。SAM が無い界面では電極-分子間の直接的相互作用が存在し、そのために界面準位が形成されると考えられる。こうした場合、界面準位間の平均エネルギーが障壁高さを与える一方、界面準位間を順次ホッピングして電荷注入がなされるために全体としての接触抵抗は高くなり得ると理解できる。

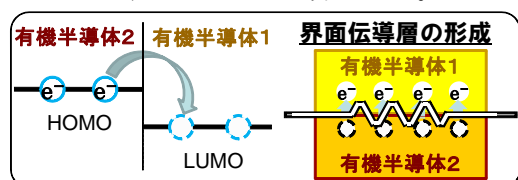


②有機単結晶ヘテロ界面の伝導特性評価

本研究は OFET における電極・分子層の界面について主に着目したものであるが、更に別概念の界面へと調査の対象を広げることを試みた。特に、有機単結晶上への SAM 形成の報告もあることから [Calhoun *et al.*: *Nat. Mater.* **7**, 84 (2008).]、有機単結晶同士の界面について調査した。

このような有機単結晶同士の界面においては、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) とテトラフルバレン (TTF) の単結晶を貼り合わせることで、界面電荷移動に伴い金属的な伝導層が形成されるという報告があった [Alves *et al.*: *Nat. Mater.* **7**, 574 (2008).]。しかし、この界面の調査の過程で TTF 分子の昇華が室温程度でも十分に起こることを見

出した。これにより、TCNQ-TTF 界面の金属的伝導は単結晶同士の界面で生じたというよりも TCNQ 表面への TTF 分子の堆積により生じたと理解すべきことが明らかとなった。また、ルブレン単結晶と TCNQ 単結晶を貼り合わせることで界面に電荷移動に伴う伝導層が形成されることを見出した。この界面においては構成分子の昇華は室温程度では起こらず、二つの単結晶の接触が良い場合にのみ伝導層が形成され、その接触は材料の柔軟性に大きく左右されることが分かった。



(3) 本研究成果の意義

本研究により観測された SAM のコンダクタンス・スイッチングは、電気的刺激により引き起こされた SAM の構造変化を電気的に検出した初めての例である。これまでに、SAM のスイッチング動作の電気的検出、および電気的刺激による SAM のスイッチングは個別に観測されてはいたが、電気的刺激によるスイッチングの電気的検出は初めてとなる。電子デバイスとしては電気信号を電気的に変調させるものが主であり、分子スケールの電子デバイスとして SAM を見た場合、電気的刺激によるスイッチングを電気的に検出した本研究成果は、将来の分子スイッチ実現に向けて重要な情報を与えるものと思われる。

また、本研究においては上記成果に加えて派生した二つの興味深い結果を得た。一つ目は、OFET において電荷注入がなされる界面として OFET 特性を決定づけるものの一つである電極-分子層界面において、エネルギー障壁が低いにもかかわらず接触抵抗が高いというこれまでの常識を覆す状況が生じていることを明らかにしたことである。これは、SAM を挿入しない場合には電極-分子間の直接的な相互作用が残り、界面準位が形成されることから理解される。電極-分子層界面の基本的な理解を一段と推し進める成果であり、工業的応用可能性から広く研究が進められている OFET にとって重要な意味を持つと考えられる。

二つ目は、新しい材料系ともいえる有機単結晶同士の貼り合わせ界面についてである。この界面においてはエネルギー準位を適切に選べば電荷移動が起こり、それによって絶縁体同士の界面であっても伝導性が生じ得る。本研究により、この材料系にとって一里塚となっている TTF-TCNQ 界面における金属的伝導の報告が、単結晶同士の界面によるものではなく TCNQ 単結晶上に TTF 薄膜が堆積した界面によるものであることが明らかとなった。これは室温程度でも TTF 分子が昇華

するという本研究による驚くべき発見から導き出された結論であり、その事実だけでも十分にインパクトのある成果といえる。また、単結晶同士の界面においてはその柔軟性が伝導性の発現のためには重要な意味を持つことを明らかにした。この材料系はまだ調査が開始されたばかりの系であり、この成果は今後数多くの研究者によって調べられるであろう当該材料系の研究指針を与えるもので意義深い。

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 1 件)

1. 野内亮、久保園芳博、Anomalous hysteresis in organic field-effect transistors with SAM-modified electrodes: Structural switching of SAMs by electric field, Organic Electronics、査読有り、2010 年、印刷中

[学会発表] (計 3 件)

1. 渡辺裕樹、野内亮、谷垣勝己、有機単結晶貼り合わせ界面における伝導層 II、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 22 日、岡山大学津島キャンパス

2. 渡辺裕樹、野内亮、谷垣勝己、有機単結晶貼り合わせ界面における伝導層、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学黒髪キャンパス

3. 渡辺裕樹、野内亮、谷垣勝己、CONDUCTING LAYER AT ORGANIC SINGLE CRYSTAL HETEROINTERFACES、European Conference on Molecular Electronics 2009、2009 年 9 月 9 日、Copenhagen、Denmark

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野内 亮 (NOUCHI RYO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：70452406