

研究課題別評価

1 研究課題名:

1nm サイズ分子素子伝導物性およびその制御
-分子/分子膜エレクトロニクスのための電極界面について-

2 研究者氏名:

塚越一仁 独立行政法人理化学研究所

3 研究のねらい:

導電性有機分子を用いた分子あるいは有機薄膜エレクトロニクスの研究を展開し、次世代あるいはその次の世代の電子素子材料としての基礎技術を開発することが狙いである。

単分子素子は、サイズの小さなエネルギー高効率スイッチ素子へ探求であり、現行型スイッチ素子の延長では実現が難しいと考えられる夢の未来情報世界へのステップとなっていく。分子薄膜を半導体薄膜を用いたトランジスタでは、その電界効果移動度はアモルファスシリコントランジスタの電界効果移動度以上に達し、フレキシブルエレクトロニクスへの応用展開として期待されている。これらのエレクトロニクス研究は、金属電極から分子に対して電子の出し入れの制御することが基本技術であり、正確に電極構造を作製し電極間に分子を捉えたうえで、電気伝導を評価することが必要である。現状は、この基本技術へのアプローチに対して、分子エレクトロニクスと有機エレクトロニクスとしての別々のアプローチが進められているにとどまり、今後の発展には相互の技術展開が必要である。本研究では、単分子エレクトロニクスと有機エレクトロニクスにおいて最も重要な基礎となる電極のナノメートルスケール界面制御の基礎構築のための研究を進め、幾つかのナノスケール物質の電気伝導検出に成功し、評価を行うことが出来た。

4 研究成果:

これまでの分子材料に対する電極の一般的な概念は、ホールをキャリアーとして使う場合には測定対象である分子の最もエネルギーの高い軌道(最高被占軌道、Highest Occupied Molecular Orbital、HOMO)のエネルギーと金属電極のフェルミエネルギーを一致させることで得られると考えられていた。5eV程度にHOMOレベルを有する分子が多く研究されていることから、金が最も広く電極として使われてきた。しかし、実際に数nm間隔を有する金電極を微細加工で作製し、ペンタセンなどの有機薄膜を真空蒸着しても単純には電気伝導が得られないことも多い。これは金電極と有機材料との界面は上記の単純な組み合わせで決まっているわけではなく、材料間の表面エネルギー差に基づく濡れ性なども密接に関わっているからである。実際に、数10ミクロンサイズのペンタセン薄膜トランジスタを電極が薄膜下となる配置で作製した場合、金電極と基板のつなぎ目において有機薄膜が連続的につながらないことも良く起こる。分子などを取り扱った多くの研究では、このような基本的な問題の解決がややふやであり、観測された現象の理解が難しい。この点において、先ず重要となるのが測定の対象となる分子あるいは分子材料に対して、適した電極を精密に作製し構造的および電気的にスムーズな接続を作製することが重要である。これらの点に注意して、上記スケールに示す幾つかの素子を対象となる材料に適した材料で電極を作製し、電気伝導を評価をすすめた(図1)。分子素子では、分子内部に金属原子を有し伝導性の高いGd内包C₈₂に対して、炭化タングステン主原料とする電極を作製することで、分子伝導を評価することに成功した。この電極作製においては、トンネル伝導を評価しながらギャップ

を作製する方法を提案し、再現性良く試料を作れる方法を実現した。有機薄膜トランジスタにおいては、先ず電極端子の4端子精密計測のための薄膜レーザー加工法を実現し、端子の評価

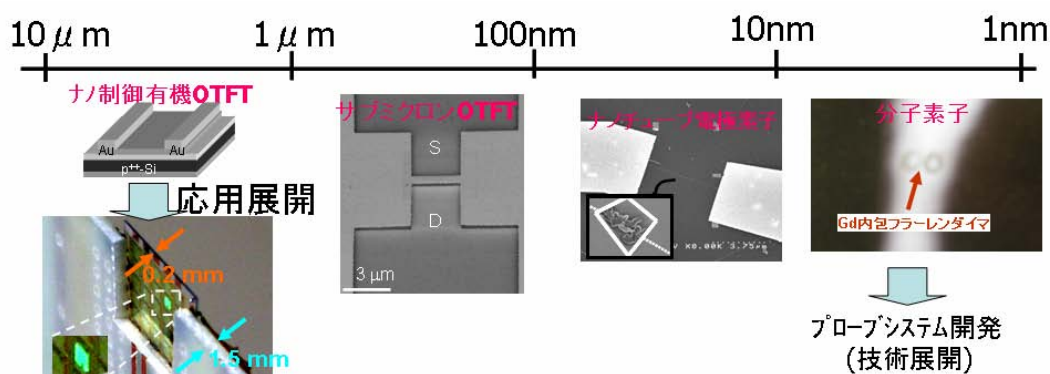


図1 本研究では、様々な素子スケールのナノスケール界面に注目し、分子あるいは分子薄膜を使った素子作製法の工夫と電気伝導評価を行った。フラーレンドイマーやナノチューブ電極を用いた有機微結晶伝導測定、および有機薄膜トランジスタおよびその短チャネル化の制御を試みた。

を基にして、電極界面のナノスケール制御法を確立した。この方法を使って有機薄膜トランジスタを評価し、トランジスタ特性でのゲート電圧走査において電極の接触抵抗が大きく変化することを初めて実験で精密計測することに成功した。その上で、端子界面に界面の障壁を界面局所分子ドーピングによって低減することを試みた(図2)。ペンタセン薄膜の形成後に電極部位にアクセプター分子である 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)を約3nm程度蒸着し連続して金属電極を形成した。このことにより端子抵抗が 1/4 まで低下した。ただし、TCNQはペンタセン薄膜上では均質な膜ではなく、数nm程度のクラスターを形成するために、今後の材料選択によって更に改善の可能性がある。この界面局所ドーピングは有機EL素子においても有効であることが確かめられ、動作電圧の低減を可能とした。これらをプラスチック基板上に積層して動作させるために、孤立ゲート電極および有機ゲート絶縁膜素子を作製し有機トランジスタ上に有機絶縁膜を用いた保護膜を全室温プロセスで作製する技術を確認した。この技術を基にして、図3の様な積層素子構造を作り、有機EL素子を有機トランジスタの制御で動作させることが出来た。

このように電極界面を界面局所ドーピングによって低抵抗化することは可能であるが、現状の研究での有機トランジスタのチャンネル長は数10ミクロンから数100ミクロンサイズ(今回の素子は250ミクロン)であり、今後の展開のためには数ミクロン以下にしなければ集積できない。しかし、電極間隔を単純に小さくすると、チャンネル抵抗部分に対して端子抵抗成分が相対的に大きくなり、サブミクロン素子では端子抵抗が素子抵抗において支配的になってしまうことから、短チャンネル化のための端子制御が必要なる。

また、これを応用して短チャンネル有機薄膜トランジスタの制御に現在では取り組んでいる。また、カーボンナノチューブを電極としたペンタセン自己組織化有機薄膜短チャンネルトランジスタも初めて実現することに成功した。

5 自己評価:

本研究の提案時に、分子および分子薄膜を使ったエレクトロニクスにおいては、端子の界面の役割の解明と制御が重要であると考えていた。その着想どおりに、制御が最も重要であり素子の特性を大きく変えてしまうことを、研究を進めていく上でさらに強く認識していくに到った。これらに対して集中的に研究を進めて研究報告を行ったこともあり、最近では同分野での電極の機構に対する注目度も上がり、同様の研究を行う研究者も多くなってきた。この同様の研究をしている方々との間で個々に工夫して得られた研究結果を比較議論することで、素子の制御性が大きく向上している。しかしながら基礎的な機構を完全に解明できているとは、とても言い難く、今後も多くの研究を要するが、これまでの研究技術蓄積を用いて応用展開への適応の可能性を見出しつつある。

このように研究開始当初は漠然とした分子および分子薄膜を使ったエレクトロニクスでの端子界面に対する認識を、本プロジェクトが方向付けの一端を担った。特に、分子薄膜トランジスタの基礎物性研究ならびに応用展開における端子の重要性を明確に見出し、さらなる展開のための大きな課題を明確化させたことは大きな成果でもあると考えている。この大きな課題を本プロジェクトを発展させて展開するCRESTプロジェクトにおいて深く追求することで、さらなる基礎知識および技術蓄積を進めて行きたいと思っております。

6 研究総括の見解:

次世代の大規模集積回路の基本要素として期待されている極微の単分子スイッチ素子とフレキシブルエレクトロニクスの基本素子である有機トランジスタに共通の課題は金属電極と有機分子の間の電子注入制御である、との認識に基づいて金属電極と分子の界面状態に注目しながら分子素子および有機トランジスタの新しい製法を探索し

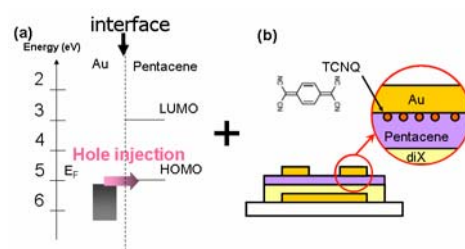


図2. (a)従来の金属端子から分子への電流注入の概念図と今回試みた端子界面への分子局所ドーピングの概念図(b).

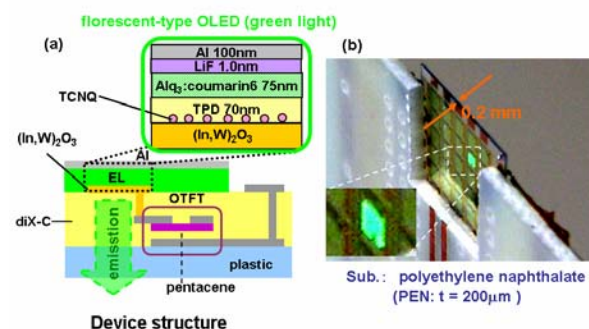


図3. 室温作製界面制御有機トランジスタと有機ELの積層構造断面図(a). プラスチック上に実際に作製し有機トランジスタで動作させた有機EL素子の発光の様子(b).

ている。

主要な研究成果として次の3つが挙げられる。1) ペンタセン微小トランジスタの界面制御による大幅な特性改善(接触抵抗の分離測定、ポリパラキシレン超薄膜層挿入による接触角の制御と結晶性の向上、TCNQ 超薄膜層挿入による局所ドープ効果を用いた低抵抗化); 2) 特性改善された有機トランジスタと有機発光素子を組み合わせたフレキシブル表示素子の試作; 3) 1ナノメートル精度ギャップの超微細素子作製による量子効果の観測(タングステン細線成長によるナノギャップ作成、ナノギャップ間にガドリニウム内包フラーレンを挿入して超伝導 S/N/S プロキシミティ効果を観測)。超微細構造の分子素子作製技術を発展させつつ、試行錯誤のみに頼らずに界面制御による電子の挙動変化を把握し、トランジスタ改善の指針を得たことは基礎、応用の両面に大きなインパクトを与えるものである。

これらの成果は18篇の原著論文、3 篇の解説論文、特許出願 6 件、学会招待講演 18 件にまとめられている。分子エレクトロニクス素子研究をアートからサイエンスに飛躍させる重要なマイルストーンとなる研究であり、期待を上回る成果を挙げた極めて優れた業績と判断する。

7 主な論文等

7.1 論文: (計 18 報)

1. K. Tsukagoshi, K. Shigeto, I. Yagi, and Y. Aoyagi, APL 89, 113507 (2006).
2. K. Tsukagoshi, I. Yagi, K. Shigeto, K. Yamagisawa, J. Tanabe, and Y. Aoyagi, JAPL 87, 183502 (2005).
3. I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, APL 86, 103501 (2005).
4. I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, APL 84, 813 (2004).
5. A. Yu. Kasumov, K. Tsukagoshi, M. Kawamura, T. Kobayashi, Y. Aoyagi, K. Senba, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, V. T. Volkov, Yu. A. Kasumov, R. Deblock, S. Guéron, and H. Bouchiat, PRB 72, 033414 rapid communication (2005).

7.2 招待講演: (国際会議招待講演計 11 件、国内学会招待講演計 7 件)

1. Nanofabrications and nano-carbon material transports,
K. Tsukagoshi, 205th Meeting of the Electrochemical Society, San Antonio, Texas, May 9-14, 2004
2. Pentacene nanotransistor: Pentacene nanocrystal connected by carbon nanotube electrodes,
K. Tsukagoshi, I. Yagi, and Y. Aoyagi, E-MRS SPRING MEETING 2004,
3. 有機トランジスタ特性における基板および端子に関して、
塚越一仁、日本物理学会 2004 年秋季大会、青森大学、2004 年 9 月 12-15 日。
4. K. Tsukagoshi, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December, 2005.
5. 有機薄膜トランジスタの界面と特性, 塚越一仁、日本化学会第 86 春季年会(2006)、日本大学理工学部船橋、2006 年 3 月 27-30 日。

7.3 特許出願: 計 6 件(国内出願 5 件、外国出願 1 件)

1. 発明者: 藤井利昭、阿部正男、重藤訓志、川村稔、アレクバー・ユー・カスモフ、塚越一仁、青柳克信
発明の名称: 荷電粒子ビーム装置および荷電粒子ビーム装置を用いた狭ギャップ形成方法
出願人: 独立行政法人理化学研究所、エスアイアイ・ナノテクノロジー
出願番号(出願日): 特願 2004-240998(平成 16 年 8 月 20 日)
公開番号(公開日): 特開 2006-59701(平成 18 年 3 月 2 日)
2. 発明者: 八木巖、重藤訓志、塚越一仁、青柳克信
発明の名称: トップコンタクト型電界効果トランジスタの製造方法およびトップコンタクト型電界効果トランジスタ
出願人: 独立行政法人理化学研究所
出願番号(出願日): 特願 2005-27034(平成 17 年 2 月 2 日)
公開番号(公開日): 特開 2006-216718(平成 18 年 8 月 17 日)
3. 発明者: 田邊 潤、八木巖、塚越一仁、青柳克信
発明の名称: 有機 EL 素子
出願人: 独立行政法人理化学研究所、東京工業大学
出願番号(出願日): 特願 2005-029547(平成 17 年 2 月 4 日)
公開番号(公開日): 特開 2006-216858(平成 18 年 8 月 17 日)

他 3 件出願中

7.4 解説:(計 3 件)

1. ナノカーボン材料伝導研究のための架橋型ナノ電極作製と応用
塚越一仁、重藤訓志、A.Kasumov、川村稔、青柳克信、小林知洋、仙波健吾、兒玉健、西川浩之、池本勲、菊地耕一、V.T.Volkov、Yu.A.Kasumov、R.Deblock、S.Guéron、H.Bouchiat、日本顕微鏡学会誌「顕微鏡」Vol.40、No.2、96-99 (2005).
2. 電界効果有機薄膜素子の端子接合および界面に関して
塚越一仁、青柳克信、物理学会誌 vol.60、(3) 187-194 (2005).
3. ナノスケール物質電気伝導探索のためのナノギャップ電極作製と応用
塚越一仁、重藤訓志、A.Kasumov、川村稔、青柳克信、応用物理 第 75 巻 3 号 332-337 (2006).

7.5 その他(新聞報道など 2 件)

1. ナノチューブ電極を用いたペンタセンナノトランジスタ
日経先端技術 No.61 2004 年 05 月 10 日「有機材料をナノチューブ間で選択成長 炭素六員環同士が引き合い密着 ナノスケール電極加工に利用期待」
2. ナノ先端の先端レポート
日刊工業新聞 2004 年 09 月 15 日朝刊「隙間2nm の電極を創生」

7.6 受賞

平成 18 年度丸文学術賞 (2007.3)

“ナノスケール制御による次世代エレクトロニクス開発と有機エレクトロニクスへの応用展開”