

## 分子ワイヤを使った多値レベルトランジスタを開発

－ 将来の分子素子・分子配線の開拓 －

平成20年9月9日

独立行政法人物質・材料研究機構

国立大学法人静岡大学

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）半導体材料センターの若山 裕 主席研究員、静岡大学創造科学技術大学院の 小林健二 教授らのグループは、自己組織的<sup>1)</sup>に成長する分子ワイヤを用いた多値レベルトランジスタ<sup>2)</sup>の開発に成功した。
2. 有機トランジスタにおいては、より高品質な結晶性をもち、かつ $\pi$ 電子軌道<sup>3)</sup>の重なりが大きい薄膜成長が素子特性向上のカギとなっている。加えてフレキシブル基板への応用展開を考慮すると、有機材料特有の柔軟性も必須条件となる。湿式プロセスで作製した高分子薄膜や真空プロセスで作製した有機薄膜など多くの材料系で研究が進められてきたが、これらの要因を同時に兼ね備えた材料系や製造プロセスはまだ確立されていない。そこで本研究では  $\pi$  共役系<sup>3)</sup>・単結晶・柔軟性の三つの要件を同時達成する材料系として分子ワイヤに注目した。
3. 用いた分子はペンタセン分子<sup>4)</sup>に置換基を取り付けた構造を持っており、結晶中では  $\pi$  共役系の高い分子配列<sup>5)</sup>となる。これを真空中で蒸着したところ、自己組織的に一次元状のワイヤ結晶となることが見出された。しかも単結晶構造となっていることが判明し、その抵抗率を測定したところ従来の有機半導体材料よりも一桁低い抵抗率となっていることを見出した。
4. この分子ワイヤをソース電極－ドレイン電極<sup>6)</sup>間に複数本並列接合したマルチチャンネルトランジスタ構造<sup>7)</sup>を作製した。それぞれの分子ワイヤに流れるドレイン電流を独立に制御することに成功し、その結果多値レベルでのスイッチングが可能なトランジスタ動作を実現した。
5. 本研究成果は、平成20年9月10日にアメリカ化学会が発行する Nano Letters 誌（電子版）に掲載される。

## 研究の背景

有機トランジスタや有機太陽電池など有機材料を使ったエレクトロニクスの研究が現在活発に進められている。素子性能自体は従来のシリコンデバイスには及ばないものの、印刷技術を使ったプロセスや大面積、低コスト、フレキシブル基板の利用など様々な利点があるため、新しいエレクトロニクス分野として期待されている。今後の素子特性向上のためには適切なプロセスの開発に加えて、新しい分子材料の開発が必要不可欠となっている。

素子特性を向上させるためには、キャリア移動度<sup>8)</sup>などの導電性の向上が必要不可欠となる。この導電特性を決定する因子として、分子配列と結晶性を挙げることができる。有機材料では電荷移動に寄与するのは $\pi$ 電子である。そのため、隣接する分子どうしの面と面が向き合った face-to-face の配列になり、分子の $\pi$ 電子軌道が十分に重なることが導電性には優位とされている。しかし、ペンタセンなどの従来有機トランジスタに用いられている有機材料では、分子間に働く相互作用のため一方の分子の端が他方の分子の面と重なった edge-to-face の配列となり、導電性には不利となる場合が多かった。このため、分子間相互作用を制御した分子の開発が望まれている。一方、結晶性も導電性に大きく寄与することも知られている。多結晶では結晶粒界が電荷移動の阻害要因となり得るため、より結晶性の高い材料が必要とされている。例えば高分子材料は印刷技術などのウエットプロセスで成膜できるといった優位性があるものの、反面、結晶性が低いため導電性に劣るといったジレンマがあった。一方、有機単結晶では確かに良好なトランジスタ特性が得られるものの、材料自体が固くもろいため、フレキシブル基板への適応性で課題があり実用性は乏しい。

このような背景のもと、本研究では一次元成長した分子ワイヤに注目した。これは導電性に優位な分子配列と結晶性、さらには柔軟性といった複数の要因を同時に満たし得るためである。加えて有機材料独自の自己組織化により微細加工することなくナノメートルオーダーの微小構造が得られるため、ナノエレクトロニクス素子の構成要素としても注目した。

## 研究成果の内容

今回、物質・材料研究機構と静岡大学は face-to-face 配列する分子を使って単結晶分子ナノワイヤを自己組織的に成長させた。さらに、この分子ワイヤが従来の有機半導体材料に比べて桁高い導電性を示すことを見出した。その応用として複数の分子ワイヤを並列接合させたマルチチャネルトランジスタを作製し、それぞれに流れる電流を独立に制御した多値レベルのトランジスタ動作に成功した。

既に静岡大学がペンタセンにメチルチオ基 ( $\text{SCH}_3$ ) を取り付けることにより分子間相互作用が制御でき、その結果 face-to-face 配列することを報告してきた。今回、その分子を Si 基板上に真空蒸着すると、直径が 20~100nm、長さが 1~5 $\mu\text{m}$  といった極めて高い異方性をもって一次元成長することがわかった。X 線回折法や電子顕微鏡観察による構造解析の結果、分子面が重なる方向にワイヤ成長していることと一本のワイヤは単結晶体であることが確認された。

この分子ナノワイヤー一本の抵抗率を物質・材料研究機構が独自に開発した nano-stenciling 法<sup>9)</sup>を用いて測定した。これはナノスケールでの構造観察と電極蒸着、さらには電気測定ができる手法である。その結果、今回作製した分子ナノワイヤは約  $10^4 \text{ } \Omega\text{m}$  程度の抵抗率となることがわかった。有機半導体材料として知られているフタロシアニンやフラレンなどと比較すると一桁低い抵抗率（一桁高い導電率）を持つことを示している。face-to-face の分子配列することや単結晶であることに加え、一本の分子ナノワイヤの直径が均一でかつ直線性の高い構造となっていることが高い導電率に寄与している。

この分子ナノワイヤの素子応用として複数のワイヤを共通のソース・ドレイン電極に接合したマルチチャネルトランジスタを作製した。ここではタングステン細線を蒸着して分子ワイヤと電極間を配線している。さらに電気測定用探針を複数内蔵した電子顕微鏡でトランジスタ動作の評価を行った。それぞれの分子ワイヤに対して探針からゲート電圧を印加するとワイヤに流れるドレイン電流を変調しうることを見出した。これを応用してそれぞれのワイヤに流れるドレイン電流を独立に制御したところ、複数の電流レベルでのスイッチングが可能な多値トランジスタの動作に成功した。

## 波及効果と今後の展開

本研究の結果から face-to-face 配列する分子は、その強い  $\pi$  電子相互作用から異方性の高い結晶成長をし、その結果自己組織的にワイヤ成長につながることを示した。この分子ワイヤは  $\pi$  共役系が発達した分子配列を持ち、かつ単結晶という導電性に優位な構造となっている。これを実際の抵抗率測定で実証した。柔軟性と導電性という特性を両立した新材料として期待できるだろう。現在、高移動度有機材料を求めて多くの新規分子の開発が活発に進められているが、今回の成果は分子ワイヤエレクトロニクスの研究を進める際の分子設計の基本的な指針となり得る。

今回の実験では真空蒸着という手法で分子ワイヤを成長させたが、将来的な応用を考えたときはやはり印刷技術などのウエットプロセスへの展開が望まれる。この点、分子構造を工夫すれば簡単に溶解性の分子となり、溶液中でワイヤ状に成長できる可能性もある。そうすればウエットプロセスにも適用でき将来的な応用展開の幅も広がる。

一方 Si を用いた CMOS デバイスでは高集積化が進む中、新しいデバイス構造の開発が必要とされている。その点、ナノワイヤトランジスタは高い on-off 比や省消費電力、高密度集積化に優位であるとして将来デバイス構造の候補と目されている。今回の成果は直接 Si デバイスの代替にはなり得ないものの、ワイヤを用いたマルチチャネル・マルチゲート型の素子構成が多値トランジスタとして動作しうる事を示した例といえる。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構

半導体材料センター 半導体デバイス材料開発グループ

主席研究員 若山 裕 (わかやま ゆたか)

TEL:029-860-4403

FAX:029-860-4916

E-MAIL : WAKAYAMA.Yutaka@nims.go.jp

国立大学法人静岡大学 静岡大学 創造科学技術大学院

教授 小林健二 (こばやし けんじ)

TEL: 054-238-4933

FAX: 054-238-4933

E-MAIL : skkobay@ipc.shizuoka.ac.jp

## 【用語解説】

### 1) 自己組織化

有機分子が自然と集まって一定の形状を形成する様子。リソグラフなどの加工技術を用いずに微細構造を形成することができるためナノ構造作製に優位。

### 2) 多値トランジスタ

通常のトランジスタでは on-off (0, 1) の二値をとる素子となっているが、これに対して二値以上の複数の値のスイッチングが可能なトランジスタ。印加するゲート電圧を制御するなどして多値とする。論理演算回路や多値メモリに利用。

### 3) $\pi$ 電子軌道・ $\pi$ 共役系

有機材料において電気伝導に寄与する電子の軌道。ベンゼンなど二重結合を持った分子において原子間結合は  $\pi$  結合と  $\sigma$  結合で形成される。この内、 $\pi$  結合に寄与する電子( $\pi$  電子)は可動性が高く、有機材料における電気伝導に寄与する。そのため有機材料においては隣り合う分子の  $\pi$  電子軌道の重なりが大きいことが高い導電性には優位となる。このように  $\pi$  電子軌道が重なっている材料系を  $\pi$  共役系という。

### 4) ペンタセン分子

ベンゼン環が五つつながった構造の分子。比較的結晶性のよい薄膜を形成するため性能のよい有機トランジスタ性能を示す。そのため最も活発に研究されている分子材料。

### 5) 分子配列

有機結晶中での分子の並び方。一つ一つの分子の形状や隣り合う分子との相互作用などで決まる。分子の端(edge)が隣の分子の面(face)と接するような edge-to-face 配列や隣り合う分子どうしの分子面が重なり合った face-to-face 配列などがある。

### 6) ソース電極ードレイン電極

トランジスタにおける電極。電荷を注入する側の電極をソース電極、受け取る側の電極をドレイン電極と呼ぶ。

### 7) マルチチャネルトランジスタ/ワイヤトランジスタ

電気の流れるチャネルを一次元のワイヤ構造としたトランジスタをワイヤトランジスタと言い、このワイヤを複数並列接合したものをマルチチャネルトランジスタという。通常のトランジスタでは薄膜をチャネルとした薄膜トランジスタ構造となっているが、これをワイヤ状とすることにより高密度化や高性能化が見込まれている

8) キャリア移動度

電子やホールなどの電荷（キャリア）の移動のしやすさを示す指標。特にトランジスタのように電界を印加した上で発生したキャリアの移動のしやすさを表す移動度を電界移動度という。トランジスタ特性を評価する上での最も基本となる性能。

9) nano-stenciling

微小領域の電気特性を測定するために開発した手法。マスク加工を施してある探針を原子間力顕微鏡（AFM）の探針として用いることがカギ。まずAFMで構造観察をした後に、マスクを通して電極をピンポイントで作製する。これにより従来では不可能であった微小領域の電気測定ができる。

（参考文献：S. Egger, et. al., Nano Lett. 7 (2007) 3399.）

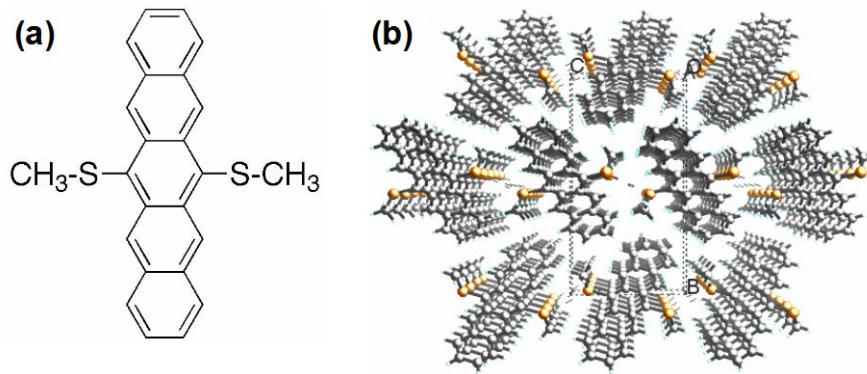


図1

- (a) 分子構造
- (b) 結晶構造 結晶の a 軸方向に分子面が重なった分子配列になっている。

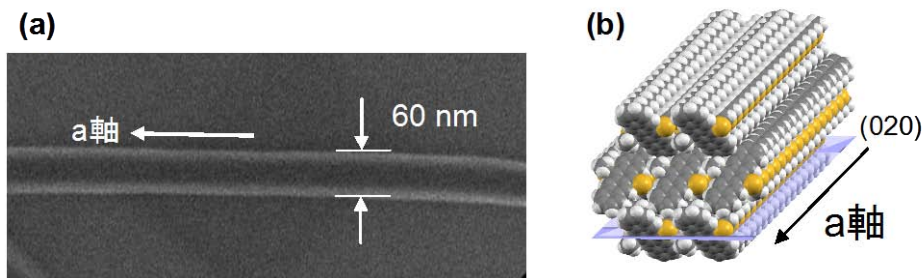


図2

- (a) 分子ワイヤの電子顕微鏡写真
- (b) 分子ワイヤ内での分子配列 分子面が重なった a 軸方向が長軸方向と一致している。

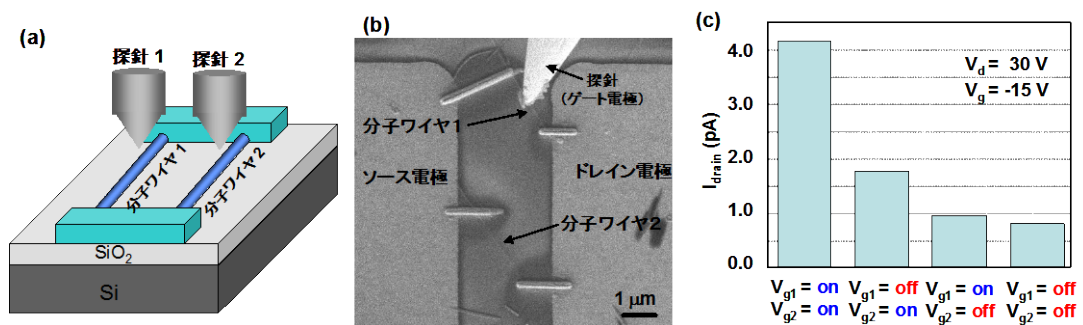


図3

- (a) マルチチャンネルトランジスタ構造の模式図：電気測定用の探針をゲート電極として用いている。
- (b) 実際の素子構造の電子顕微鏡写真
- (c) 二つのゲート電圧を独立に印加することによって得られて多値レベルスイッチング