

大学の研究・動向

分子ナノエレクトロニクス研究の現状

電子工学専攻 電子物性工学講座 電子材料物性工学分野

教授 松 重 和 美

matusige@kuee.kyoto-u.ac.jp

助教授 山 田 啓 文

h-yamada@kuee.kyoto-u.ac.jp

講師 石 田 謙 司

(ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー兼)

kishida@kuee.kyoto-u.ac.jp

助手 堀 内 俊 寿

thoriuti@kuee.kyoto-u.ac.jp

助手 小 林 圭

(国際融合創造センター)

keicoba@iic.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

半導体デバイスや磁気記録媒体などの高集積化は、現在のロードマップに従えば、15～20年後にはその物理的・加工限界に到達することが予想され、これら状況を打破するための新規な技術開発・材料探索が精力的に進められている。こうした中、有機分子材料は有機電界発光素子（EL: Electroluminescence）を始めとする能動デバイスの実用化を機に、次世代光・電子材料の有力な1候補として注目を集めている。有機材料は、(1) 軽量性、(2) フレキシビリティ（柔軟性・湾曲性）、(3) スピンコート法、印刷法など安価・簡便な作製プロセスの利用が可能、(4) 所望の物性をもつ材料の選択性の幅広さ、(5) 単一分子デバイスへの展開可能性、などの点で無機材料に比べて優れた特徴をもつ（図1参照）。

われわれの研究室では、こうした分子系材料を用いて、ナノレベルで構造・配向・コンフォメーションを秩序制御した有機薄膜、有機（無機）積層構造・自己組織膜・エピタキシャル成長薄膜の作製とその電子物性・光機能に関する研究、さらには次世代ナノスケール素子の創成および単一分子による電子素子の構築を最終的な目標とする「分子ナノエレクトロニクス」に関する基礎・応用研究を行っている。また、これらの研究を推進するにあたっては、単一分子への直接入出力アクセスを可能にする走査プローブ顕微鏡（SPM: Scanning Probe Microscopy）テクノロジー、分子機能の発現に必要なナノスケールでの分子の操作、組織化、配向制御技術に加え、超薄分子膜の凝集構造解析を可能とする新規エネルギー分散型X線分析法など、

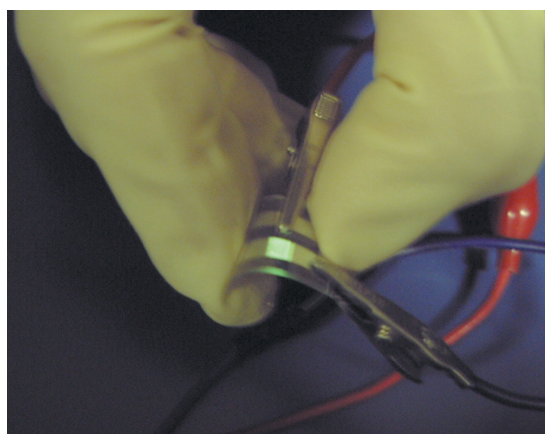


図1. フレキシブル基板上に作製した有機EL素子

先進研究の基盤となる独創的な評価装置の開発・作製を行なっている。これら独自の先端分析・計測手法を駆使して、新規ナノ材料開発の点から広範な分子ナノテクノロジー研究を推進している。

2. 有機低分子強誘電体薄膜の構造制御とその電気的特性

ポリフッ化ビニリデン (PVDF: Poly (vinylidene fluoride)) 系高分子 (ポリマー) は分子鎖に直交する大きな電気双極子モーメントをもち、代表的有機強誘電体である。外部電場の方向に応じてその分子双極子すなわち分子鎖は 180° 回転する (分極反転)。この分子材料の強誘電性はポリマー薄膜内の結晶部分に由来するのだが、高分子薄膜には元来、結晶部とアモルファス部が混在しているため、その強誘電性のメカニズムの解明を困難にしており、残留分極量の向上は容易でない。そこでわれわれは、図2に示すように、PVDFの低分子量体であり、新規に合成されたフッ化ビニリデンオリゴマー分子 (VDFオリゴマー、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{I}$) に着目した。オリゴマーは分子長が一定の短い分子であり、薄膜形成過程で結晶化しやすい性質を持つ。従って、薄膜の結晶性の改善に伴う強誘電性の向上が期待できる。

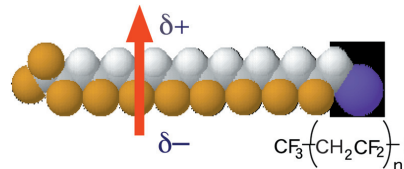


図2. VDFオリゴマー分子構造 (n=8)

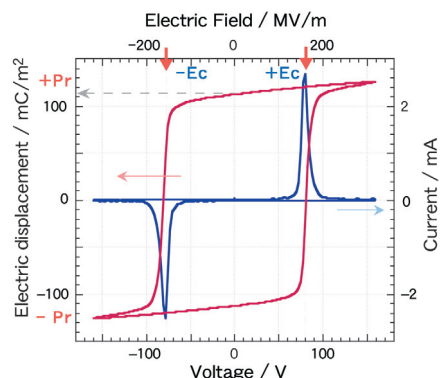


図3. VDFオリゴマー膜のD-Eヒステリシス曲線

VDFオリゴマー17量体 (n=17) の、D-Eヒステリシス測定結果を図3に示す。測定に用いた試料は、Pt薄膜を堆積させた熱酸化膜付きシリコン基板上に、基板温度 -160°C 、膜厚500nmの条件で、VDFオリゴマー蒸着膜を形成したものである。なお、測定前に、Al上部電極をVDFオリゴマー薄膜表面に、真空蒸着法により作製した。図3に示すように矩形上のD-Eヒステリシスカーブが観測され、VDFオリゴマーの強誘電性が確認された。また、残留分極量が約 $130\text{mC}/\text{m}^2$ に達し、有機強誘電体の中でも最高の値を示した。この結果は、VDFオリゴマー薄膜がほとんど結晶部のみから構成されることを示唆しており、低分子量体の特徴を活かした機能性薄膜の作製に成功したと言える。今後は、大きな残留分極量や分極反転機能を利用した、強誘電ランダムアクセスメモリ (FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory) 等の分子薄膜デバイス、並びに下記に紹介する分子スケール記録デバイス等への応用が期待される。

3. 分子スケール記録デバイスの開発

分子スケール記録デバイスには様々な方式があるが、現状では、分子スケールの対象領域に直接アクセスする手段として、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscopy) が最も有効で

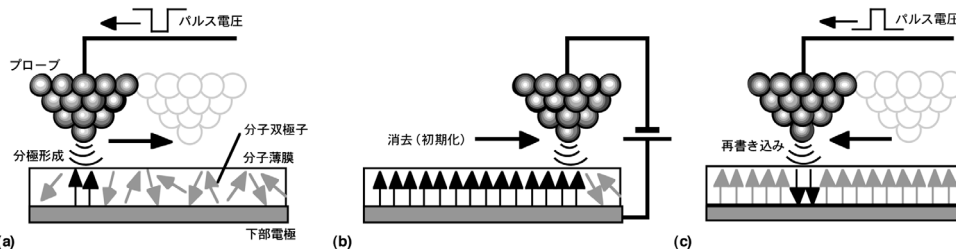


図4. プローブによる (a) 局所分極領域形成、(b) 消去、(c) 再書き込み過程の模式図

あるとみなされている。SPMの原子・分子分解能を応用する超高密度記録方法はプローブ記録法 (Probe Storage) と呼ばれており、MEMS (Microelectrical Mechanical Systems) 技術との組み合わせにより、飛躍的な進展が期待されている。

ここで、プローブ技術をベースにした記録デバイスの一例を示す。先に紹介した強誘電性高分子・低分子薄膜の分極制御を例にとって説明すると、基板上に形成された単分子の双極子の配向は最初ランダムであり、プローブ電場によって局所的に分極領域が形成される (図4 (a))。探針から一様な電場を加えることにより、分極の向きを外部電場方向にそろえることができる (図4 (b))。この状態で所定の場所に探針を持っていき十分に高い逆極性の電場を加えると、探針直下の領域の分子分極は反転し、この領域に情報が書き込まれたことになる (図4 (c))。この過程は何度も繰り返すことができるので、自由に情報の「消去」・「再書き込み」ができることになる。

一方、こうして作られた局所分極領域の分極の向きは、AFM探針に微小振動電圧を加え、その力学的な逆圧電振動応答の位相を検出することで非破壊的な読み出しが可能となる。また分極領域の局所的な表面電位の極性を検出することによっても、分極の向きを測定することが可能である。現在のところ、図5に示すように、10nm程度の情報を再現性よく書き込み、読み出しができるまでになっている。

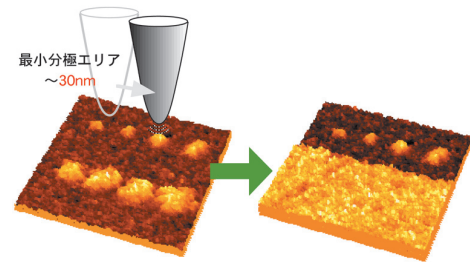


図5. 走査プローブを用いた強誘電体高分子薄膜への分極記録例

4. 単一分子計測評価技術の確立 (ナノプローブテクノロジー)

単一／少数分子系における機能・物性を微視的スケールで評価し、さらに制御するためには、所望の位置にある分子を直接観察し、その分子物性を高空間分解能で計測することは必要不可欠である。こうした点から近年進展の著しい非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) による分子分解能観察には大きな期待が寄せられている。われわれのグループでは、これまでの研究で進めてきた AFM 制御装置技術の高度化、分子試料作製技術の確立および分子観察条件の確立によって、 C_{60} 分子/Si (111)- 7×7 表面、アルカンチオール自己組織化単分子膜 (SAM膜)/Au (111) 表面、VDFオリゴマー/KCl (100) 表面、ポリジアセチレン結晶 (poly-PTS, bc-へき開面)、銅フタロシアニン/MoS₂ (0001) 表面などにおける安定な分子分解能観察に成功している。これらの試料の中でも、アルカンチオールSAMは、高い構造秩序性をもち、自己組織系のモデルとして構造・物性の解明が重要視されている。また、末端官能基を変えることができ、分子種・官能基識別の実験のモデル試料となる。こうした理由から、NC-AFMによる分子観察技術確立に果たす役割は大きいと考えられ、特にアルカンチオールSAMの観察を積極的に進めている。図6に、Au (111) 面上にc (4×2) 構造に自己組織的に配向したアルカンチオール分子の分子分解能NC-AFM像を示す。

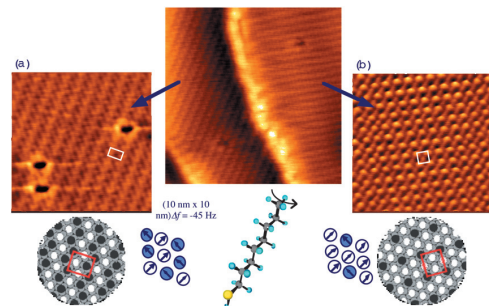


図6. C_{10} SAM膜 c (4×2) 構造のNC-AFM像 (5nm×5nm, $\Delta f = -95$ Hz) (a) zigzagドメイン、(b) rectangularドメイン。各々の像の下に分子配向モデルを示す (矢印は分子のC-C面を表す)。

5. ナノ構造電極を用いた有機半導体薄膜の電界効果トランジスタ(FET)特性

従来、有機材料は絶縁素材として多用されてきたことから、有機分子に多量の電流を流すことは困難であると考えられてきた。しかし現在、本格的な商品化が進んでいる有機EL素子では数100 mA/cm²の電流密度で素子を駆動しており、適切な電極材料の選択によってキャリアを効率的に注入し、かつ有機層の薄膜化によりキャリアの走行距離を短くすることで、無機半導体と比べても遜色ない多量のキャリアを流すことが可能となっている。また、ELデバイスの素子寿命も実用化レベルである1万時間を越えていることから、有機分子は壊れやすく、電子材料として利用し難いとする考え方を改め、(目的を持って分子設計された)有機分子の堅牢さと電子材料としての可能性を再認識する必要がある。もちろん、現段階では無機半導体にはデバイス性能では及ばないものの、今後特色ある材料特性を反映した応用分野の開拓が進むと思われる。

実際、有機材料をワイドギャップ半導体と見なし、有機ELのデバイス駆動回路やIDタグなどへの応用を想定した有機電界効果トランジスタ (OFET: Organic Field Effect Transistor) に関する研究開発が行われている。図7にボトムコンタクト型と呼ばれるOFETの概略図を示す。

有機半導体のキャリア移動度は年々増加しており、ペンタセンなど一部の分子材料ではアモルファスシリコンの電子移動度 (1cm²/V·s) と同じレベルに達している。しかし、求められているデバイス微細化、高速駆動のためには、チャンネル長 (ギャップ) を狭くし、キャリアの走行距離を短くすることが重要になる。加えて、チャンネル長を短くすることは、分子系薄膜でしばしば問題とされる結晶粒界を減少させ、キャリア移動度の上昇につながることも期待できる。われわれは、ナノスケールのチャンネル長をもつ集積化電極を用いて有機半導体のFET特性を調べ、有機半導体分子の構造制御とデバイス特性、分子/金属界面でのキャリア注入メカニズムと高効率化、最適デバイス構造、などに注目した基礎研究を行いつつ、デバイス応用に向けた可能性を探っている。

有機系材料の導電性は、分子が形成する分子軌道の空間的広がりや重なり方に大きく影響をうける。われわれは π 共役系分子であり、かつ成膜条件の最適化により高結晶、高配向性膜の形成が期待されているフェニル末端チオフェン3量体 (P3T) の配列層状成長膜を作製し、そのFET特性の評価を行った。熱酸化膜 (100nm) が形成されたヘビードープSi (100) をゲート電極とし、ギャップ幅30ナノメートル~1ミクロンのPt製くし型電極、先鋭電極をソース、ドレイン電極とした (図8参照)。この電極基板上に、蒸着速度: 0.3~0.5nm/min、基板温度: 50℃の条件下で、真空蒸着法による成膜を行った。この条件下では、P3T分子は基板に対して垂直配向し、 π 電子軌道をソースドレイン電極間に揃えた層状成長膜を形成する。

FET特性の最も基本的な特性であるドレイン電流 (I_d) - ドレイン電圧 (V_d) 特性の電極形状による変化を図9に示す。P3T膜はP型半導体特性を示すと共に、くし型電極と先鋭電極では明らかな特性差が観測された。くし型電極の場合、チャネ

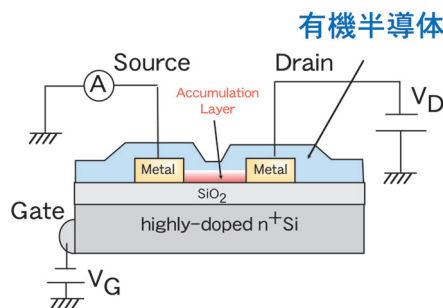


図7. ボトムコンタクト型有機FET測定系

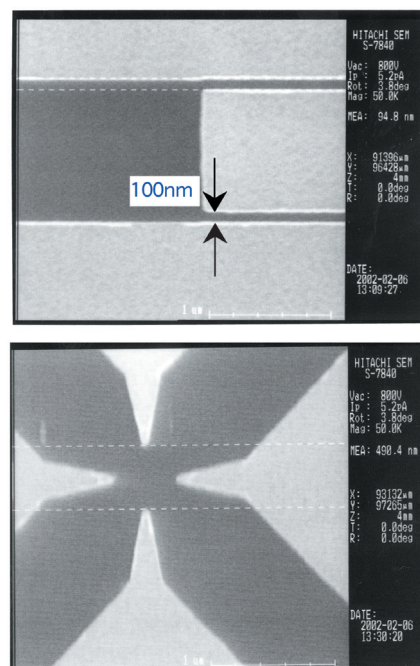


図8. くし型電極、先鋭電極の概略図

ル長1ミクロン以下では短チャネル効果により $I_d - V_d$ 飽和特性や V_g 変調が観測されないものの、先鋭電極ではチャネル長70nm以下でも V_g 変調、飽和特性を示し、素子の微細化において先鋭電極が有利であることが示唆された。また、 $I_d - V_d$ 特性の特に線形領域における「立ち上がり特性」が先鋭電極にて大幅に改善されていることがわかった。その特性改善の原因としては、先鋭電極では先端曲率が小さいために電界集中が生じやすく、実効的な電界が強くなり、電極からのキャリア注入効率が向上したためだと思われる。

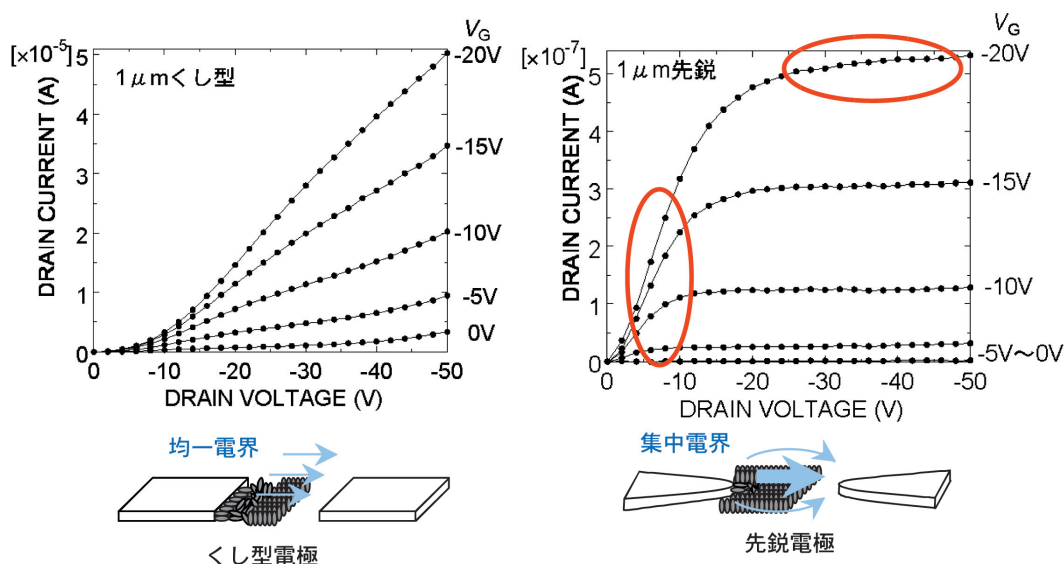


図9. くし型電極と先鋭電極における有機FET特性

6. おわりに

分子エレクトロニクスの研究の歴史には、分子と言う固体半導体とは全く異なる材料に対しての過大な期待とこれに対する大きな反動の繰り返しによって、栄枯盛衰の波が過去何度もあった。しかしながら、現在、冒頭にも述べたように有機EL素子の実用化や有機FET研究の急速な発展によって、十分な技術的環境、学問的基盤ができあがりつつあり、この分野は着実な進展を見せている。一方で、個としての分子を直接的に取り扱おうとする、SPMなどのナノプローブ技術の近年の急速な発展により、単一/少数分子系へのキャリア注入、伝導機構に対する理解は着実に深まっている。今後、シリコン微細加工技術に代表されるトップダウン技術と、これと相補的な役割を担うボトムアップ技術の接点となる分子ナノテクノロジーが進展する中で、分子スケールエレクトロニクスの新たな展開に期待したい。