磁場によるシリコンウエハ上の有機伝導体ナノワイヤの整列 Line-up of Organic Conductor Nanowires on Silicon Wafer by a Magnetic Field

阪府大院理 杉本 豊成 渡辺 和雄, 茂木 巖 東北大·金研 T. Sugimoto¹, K. Watanabe² and I. Mogi² ¹ Graduate School of Science, Osaka Prefecture University ² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

高速・高情報処理を可能にするコンピュータの開発 が強く望まれている。このようなコンピュータを作製する には、ナノトランジスタを出来る限り多数個シリコン基盤 上に装着させることが最も有効な方法である。トランジス タはソース、ドレインおよびゲートの3つの電極と電子 (ホール)輸送層から構成されており、ゲート電圧を変化 させることにより、輸送層を介してソースとドレイン電極 間の電流量を調整する。トランジスタを構成する部品が すべて有機物である、有機トランジスタも開発されてい る。有機ナノトランジスタを作製する場合に、3つの電極 に加えて輸送層もナノサイズ化する必要がある。そのよ うなナノサイズの輸送層としてカーボンナノチューブ(半 導体)が知られているが、有機半導体のナノワイヤも用 いることが出来る。これまでに数多くの有機半導体が結 晶として作製されているが、これらがナノワイヤとして得 られたもの極めて少ない。我々のグループは、数年前 からフランスの CNRS の錯体化学研究所の Valade グ ループと共同で、シリコンウエハ上に有機半導体のナノ ワイヤの作製および整列について検討している【1】。 シリコン(001面)ウエハ上にリン脂質のマルチラメラ膜 を担持し、これを電極に用いて我々の研究室で合成し た 2 つ の 屈 曲 型 ド ナ ー 分 子 (EDT-TTFVO、 EDO-TTFVO) (Fig. 1)の電解酸化を行うと、シリコンウ





EDT-EDSe-DSDTFVS

Fig. 1 Bent donor molecules used.

エハ表面に垂直に成長した、これらのドナー分子の電 荷移動 (CT) 塩、(EDT-TTFVO)4•(FeCl4), および (EDO-TTFVO)2•FeBr4•(DCE)05のナノワイヤが得られ た (Fig. 2) 【2】。今回、末端の 1,3-ジチオール環にエ チレンジセレノ基が置換した新しい屈曲型ドナー分子 (EDT-EDSe-DSDTFVS) (Fig. 1) の電解酸化を行い、

(a)



Fig. 2 SEM images of (a) (EDT-TTFVO)₄•(FeCl₄)₂ nanowires and (b) $(EDO-TTFVO)_2 \cdot FeBr_4 \cdot (DCE)_{0.5}$ nanowires deposited normal to silicon wafer surface.

その CT 塩のナノワイヤの生成の有無および磁場の影 響について検討した。

2. 実験方法

EDT-EDSe-DSDTFVS と支持塩の NBu, FeCl を含 むクロロベンゼン/エタノール(9:1 v/v)の溶液を、陽極と してリン脂質膜担持のシリコン(001面)ウエハ、陰極とし て白金棒を用いて0.1 µAの一定電流値で25 ℃下2日 間電解酸化した。また、同じ溶液を 6T-CSM(大口径) のマグネット内に静置し、5T の磁場中同条件下で電解 酸化した。反応後、シリコンウエハを電解溶液から取り 出し、クロロベンゼン/エタノール混合液で洗滌・乾燥後、 AFM 測定を行った。

3. 実験結果および考察

反応後のシリコンウエハ表面の AMF 測定を行ったと ころ、Fig. 3(a)に示したようなナノストライプの形状が観 察された。このナノストライプを横方向から測定した AMF イメージ図 (Fig. 3(b)) より、ナノストライプの高さ は 4-9 nm、間隔は 250-500 nm であった。この AMF イ メージ図をより詳細に見ると、各ナノストライプ間は高さ が段階的に減少する歯型状になっている。これは、高さ が段階的に減少する直線状のナノワイヤがシリコン面上 に整列していること示している。別の試料の AMF 測定 をした時に、ナノストライプの間に高さが約 10 nm、幅が 約15 nmと約70 nmの一個のナノ片が観測された。この ナノ片は未だ十分に成長していない一本のナノワイヤと すると、Fig. 3(a)で見られた各ナノストライプ間には約20 -40本のナノワイヤが存在すると考えられる。

このシリコン表面の EDX 測定を行うと、P原子の存在 は認められなかった。従って、シリコン面上に担持したリ ン脂質は反応中にシリコン面から脱着していることが示



Fig. 3 AMF images from (a) top and (b) side of (EDT-EDSe-DSDTFVS)₂•(FeCl₄)₂ nanostripes.

(b)

された。観測されたS、Cl、FeおよびSe原子の相対比 率は EDT-EDSe-DSDTFVS 分子と FeCl₄-イオンの 2:1 の CT 塩、(EDT-EDSe-DSDTFVS)2•FeCl4の S、 Cl、 Fe および Se 原子の相対比率とほぼ同じであった。以上 の結果より、シリコン表面上にはリン脂質は存在せず、 高さの異なる(EDT-EDSe-DSDTFVS)2•FeCl4 から成る ナノワイヤがシリコン面上に直線状に整列し、見かけ上 ナノストライプが観察された。 (EDT-EDSe-DSDTFVS)2•FeCl₄の単結晶(薄い板状 晶)は、同じ電解酸化条件下無修飾のシリコン(001面) ウエハを使用することにより得られた。この単結晶の構 造解析および結晶構造と結晶形の関係により、細長く 伸びる方向はドナー分子のスタッキング方向に対応して いた。この方向の室温電気伝導度は 30 S cm⁻¹と高く、 活性化エネルギーも20 meV と小さいことより、この単結 晶は高伝導性の半導体である。このナノワイヤの伸長 方向もドナー分子のスタッキング方向と考えられるので、 この方向に高い伝導が期待される。

ナノストライプの形状に与える磁場の影響について検討した。Fig. 4 は、5T の磁場中で電解酸化した時に観察されたシリコンウエハ表面の AMF イメージ図である。 ナノストライプの形成が見られず、またナノワイヤが途中で切断されていた。この原因はまだ不明であるが、シリコンウエハ面上で生成した EDT-EDSe-DSDTFVS とそのカチオンラジカルから成るナノ微粒子がシリコン面上に付着せずに、ローレンツ力を受けてシリコン面からバルク層に拡散するためだと考えられる。



Fig. 4 AMF image of collapsed $(EDT-EDSe-DSDTFVS)_2 \cdot FeCl_4$ nanostripes prepared under a magnetic field of 5T.

4. まとめ

リン脂質マルチラメラ膜を担持したシリコンウエハを電極に用いて NBu₄FeCl₄存在下 EDT-EDSe-DSDTFVS の電解酸化を行うと、シリコンウエハ面上に高さが異なる (EDT-EDSe-DSDTFVS)₂・FeCl₄の直線状ナノワイヤが 整列し、ナノストライプが形成されることを見出した。この ナノストライプの形成には、用いた屈曲ドナー分子の強 い一次元スタック性質、そして電場およびシリコン面上 に担持したリン脂質分子が大きな役割を果していると考 えられる。より高度なナノワイヤの整列(高さを揃え、か つナノワイヤ間の距離を空ける)をシリコンウエハ面上で 達成することを期待して 5T の磁場中で電解酸化を行っ たが、期待に反して磁場の印加はナノワイヤの切断をも たらした。電解酸化条件および磁場の強さを変えて電 解酸化を検討する予定である。

参考文献

- T. Sugimoto, H. Tanaka, D. de Caro, L. Valade, Materials, 3 (2010) 1640–1673.
- [2] J.-P. Savy, D. de Caro, L. Valade, T. Sugimoto et al., New J. Chem., **31** (2007) 519–527
- [3] X. Shao, Y. Yamaji, T. Sugimoto, H. Tanaka, D. de Caro, L. Valade, Chem. Mater., 21 (2009) 5569–5571.
- [4] 渡邉敬太、青沼秀児、杉本豊成、田中 寿、D. De Caro, L. Valade, 日本化学会第90春季年会、 3E4-28.