

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
東北大・金研 渡辺 和雄, 茂木 巖

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]。これまでにシリコン(001面)ウエハ上にリン脂質(Fig. 1, DC_{8,9}PC)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屈曲型ドナー分子の電解酸化を行うと、シリコンウエハ表面に垂直に成長した、これらのドナー分子のカチオンラジカル塩のナノワイヤ[2]、またシリコンウエハ表面上に成長したカチオンラジカル塩のナノワイヤ[3]が得られた。今回、NBu₄FeCl₄の支持塩存在下 DC_{8,9}PC のマルチラメラ膜で担持したシリコン(001面)ウエハを電極に用いてテトラチアフルバレン(Fig. 1, TTF)を電解酸化すると、シリコン(001面)ウエハ表面上に TTF の FeCl₄⁻塩によるナノワイヤが直線状に整列したナノストライプの形成が認められた。このナノストライプの生成のメカニズムについて検討した。

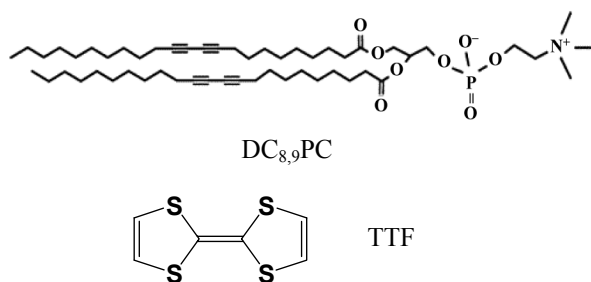


Fig. 1 Molecule structures of DC_{8,9}PC and TTF.

2. 実験方法

TTF (2.5 mg)とNBu₄FeCl₄ (36 mg)を含むクロロベンゼン/エタノール(9:1 v/v)の溶液(10 ml)を、陽極としてDC_{8,9}PC マルチラメラ膜担持のシリコン(001面)ウエハ、陰極として白金棒をそれぞれ用いて0.1 μAの一定電流値で 25 °C下2日間電解酸化した後、シリコンウエハを電解液から取り出し、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(001面)ウエハ表面上の AMF イメージ図を Fig. 2(a)に示したように、多数のナノワイヤが直線状に整列したナノストライプの形状が観察された。

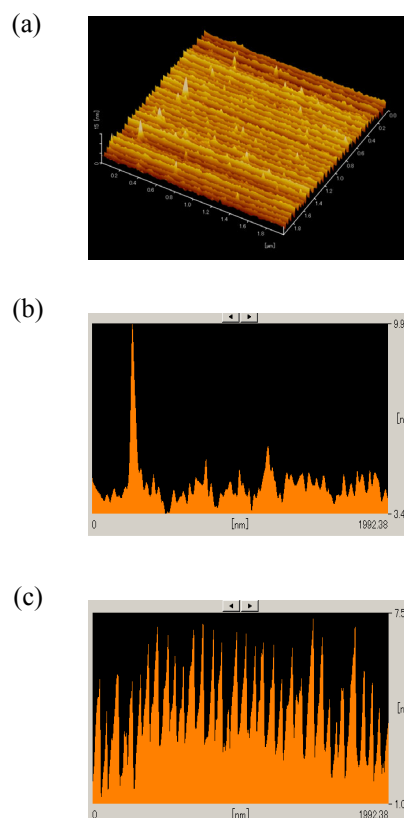


Fig. 2 AFM images of (a) surface, and (b) and (c) cross sections of the Si wafer by the electrochemical oxidation of a chlorobenzene-ethanol (9:1, v/v) solution of TTF and NBu₄FeCl₄ with a constant current of 0.1 μA using a DC_{8,9}PC membrane-coated Si wafer.

一方、2つの横方向から測定した AMF イメージ図をそれぞれ Fig. 2(b)と Fig. 2(c)に示す。各ナノワイヤの高さは 2–6 nm、太い部分の幅は 4–6 nm であった。また、EDX 測定により、各ナノワイヤは TTF 分子と FeCl_4^- イオンから構成された電荷移動塩であることが示された。このナノワイヤは TTF が酸化された電荷移動塩から構成されていることより、良好な電気伝導性を有していると予想される。従って、マルチラメラ $\text{DC}_{8,9}\text{PC}$ 膜を担持したシリコン(001面)ウエハを陽極に用いて、TTF と $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ を含む溶液を電解酸化することにより、シリコン(001面)ウエハ表面上に TTF の FeCl_4^- 塩の分子伝導体のナノワイヤを直線状に整列させることが出来た。

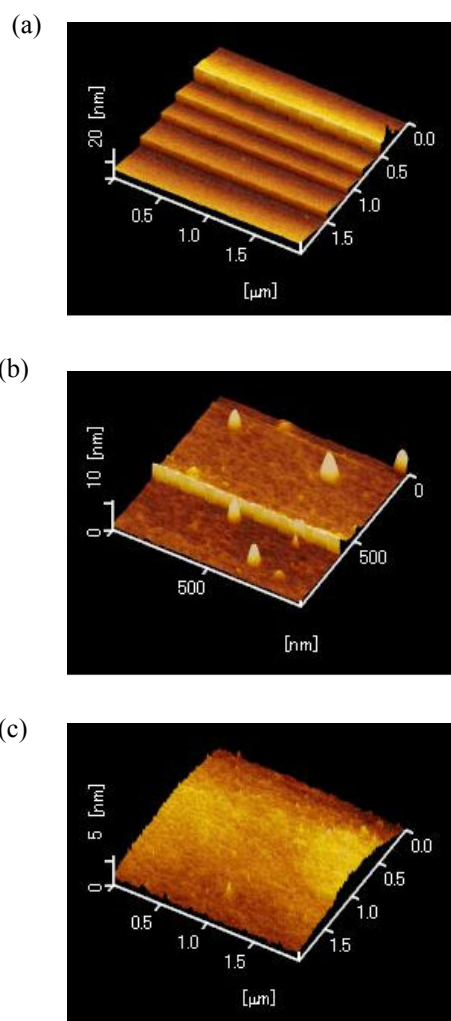


Fig. 3 AMF images of surfaces of the Si wafers (a) after keeping without electrochemical oxidation, and (b) and (c) after short- and long-time electrochemical oxidation, respectively, with a constant current of $0.1 \mu\text{A}$ using a $\text{DC}_{8,9}\text{PC}$ membrane-coated Si wafer in the chlorobenzene-ethanol (9:1, v/v) solution of $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$.

今回見出された、直線状のナノワイヤが整列したナノストライプの生成メカニズムについて検討した。 $\text{DC}_{8,9}\text{PC}$ マルチラメラ膜を担持したシリコン(001面)ウエハを陽極、白金棒を陰極にそれぞれ用いて、 $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ のみを含

むクロロベンゼン/エタノール(9:1, v/v)溶液を電解酸化せずに数日間放置した。シリコンウエハを溶液から取り出し、クロロベンゼン/エタノールで洗滌・乾燥した後に AFM 測定を行った。その AFM イメージ図を Fig. 3(a)に示す。高さが 10–20 nm、幅が 200–300 nm の縞状の組織が観測された。この縞状の組織は、 $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ から構成されていることが EDX 測定により示された。ところが、上記の $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ を含むクロロベンゼン/エタノール溶液を $0.1 \mu\text{A}$ の一定電流値で 25°C 下で電解酸化すると、Fig. 3(b)と Fig. 3(c)に示すように電解時間に伴って縞状組織が徐々に消失することが分かった。この結果より、TTF の FeCl_4^- 塩のナノワイヤおよびナノストライプの形成について以下のように推察される。まず、シリコン(001面)ウエハ表面上に担持された $\text{DC}_{8,9}\text{PC}$ マルチラメラ膜は $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ の縞状組織の形成のテンプレートとして働き、一方 $\text{DC}_{8,9}\text{PC}$ マルチラメラ膜は $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ の縞状組織の形成に伴って消失する。次に、この $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ の縞状組織は TTF の FeCl_4^- 塩のナノワイヤ形成のテンプレートおよび対アニオン源として働き、 $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ の縞状組織の消失と共に TTF の FeCl_4^- 塩のナノワイヤが形成され、これらが集積してナノストライプ構造を作り上げる。

4. まとめ

$\text{DC}_{8,9}\text{PC}$ マルチラメラ膜は $\text{NBu}_4\text{FeCl}_4$ の縞状組織の形成のテンプレートとして先ず働き、次にこの縞状組織がテンプレートおよび対アニオン源として TTF の FeCl_4^- 塩の直線状のナノワイヤおよびナノストライプの形成する考えられる。しかし、今回得られたすべてのナノワイヤは高さがほぼ 1–2 nm と揃ってはいるが、各ナノワイヤ同志は底でくっついている。これではこのナノワイヤをナノトランジスタの部品として使用することは出来ない。各々のナノワイヤが互いに数 nm 程度離れて整列するナノストライプを形成させる必要がある。この達成に向けて、電解酸化条件の検討および磁場中の電解酸化を行う予定である。

参考文献

- [1] 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] 渡邊敬太、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.