

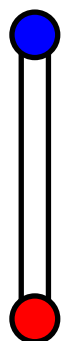
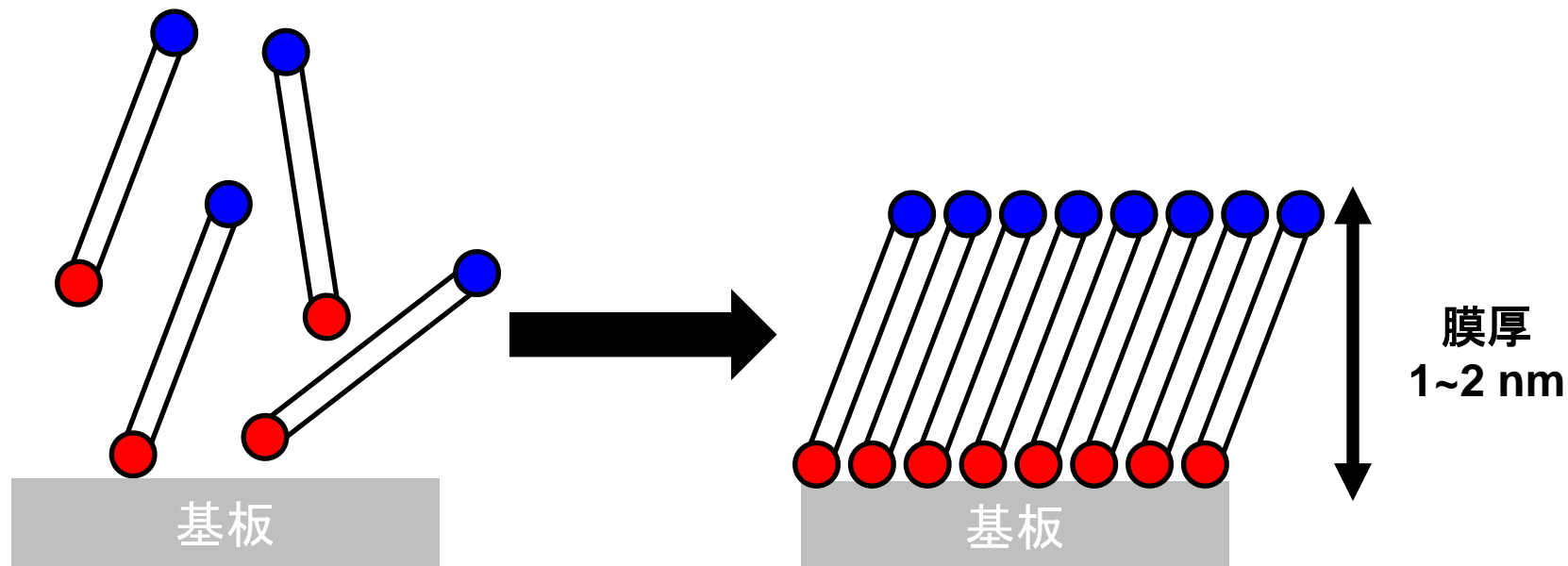


レドックス活性な単分子膜を有する 不揮発性有機トランジスタメモリの開発 ～分子一層でメモリ機能を付与～

理学研究科 物質科学専攻

©池田 貴志・田原 圭志朗・小澤 芳樹・阿部 正明

自己組織化単分子膜(SAM)



機能性部位 固体表面を機能化

主鎖

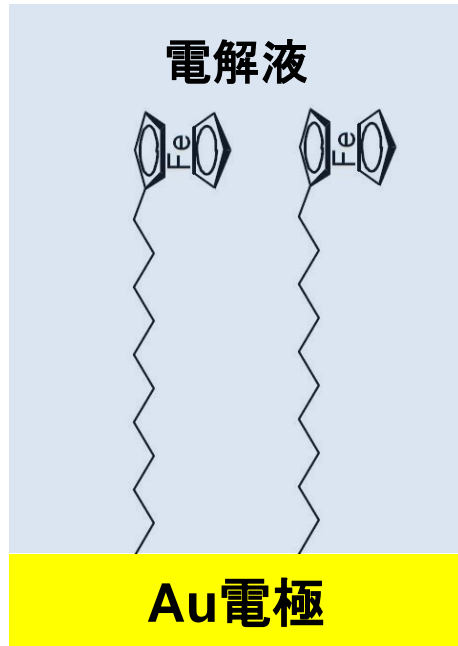
結合部位 基板と化学結合によって固定化

分子間相互作用によって
密な膜を形成

SAMの特徴

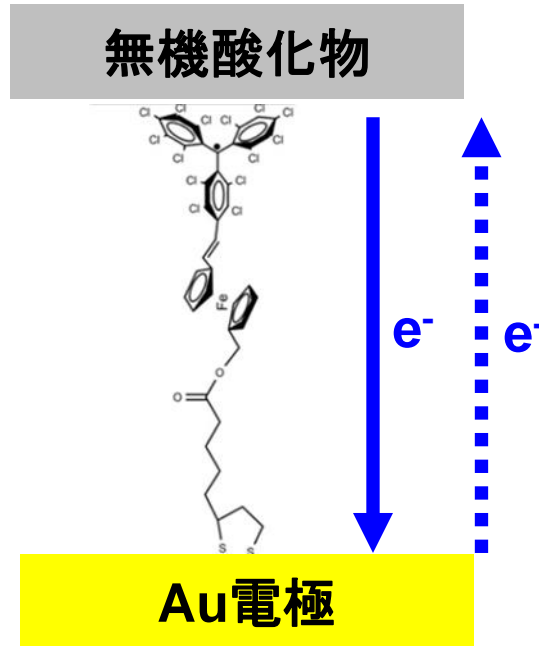
- ・温和な条件で容易に作製可能
- ・ナノスケールで均一な単分子膜
→分子レベルで機能制御

電極上のフェロセンSAM

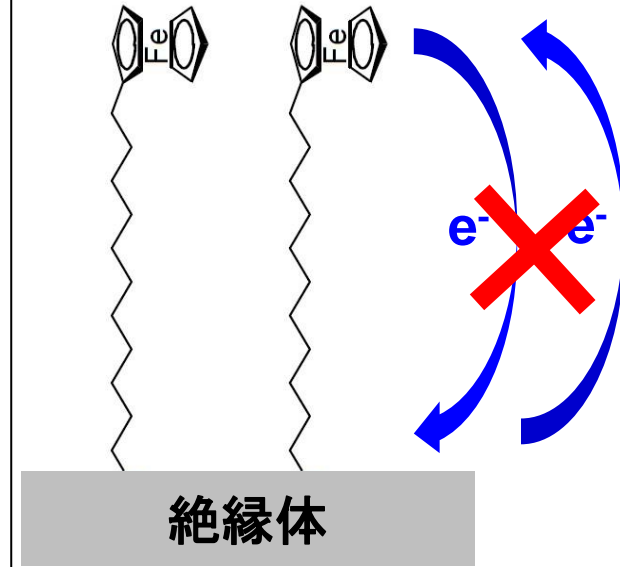


電解液-SAM-Au間の
電子授受(配向の変化)

電極電位に応じて電荷の保持・解放
→バイオセンサーやエネルギーの
貯蔵/変換デバイスへの応用が期待



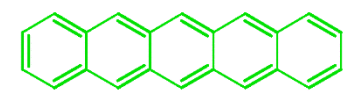
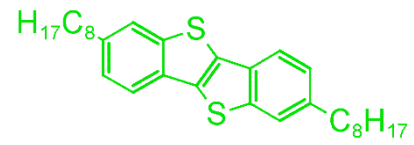
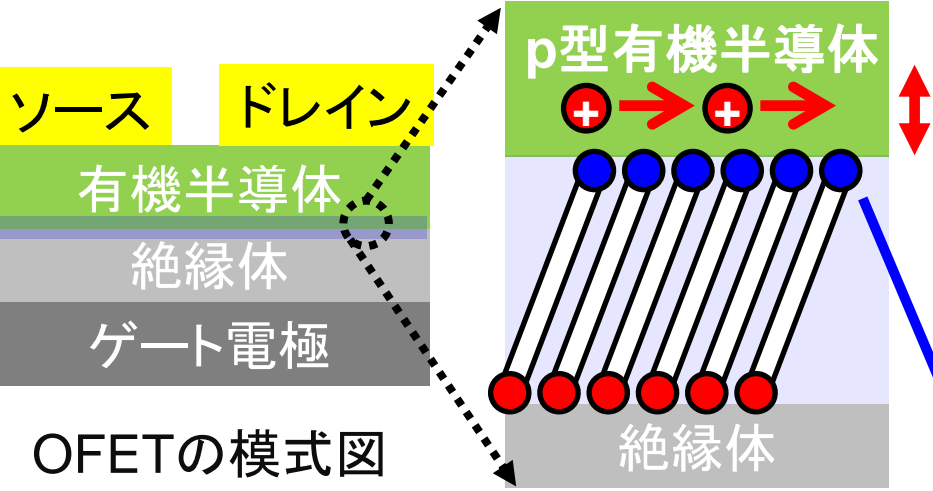
Ga_2O_3 -SAM-Au間の
整流作用 [2]



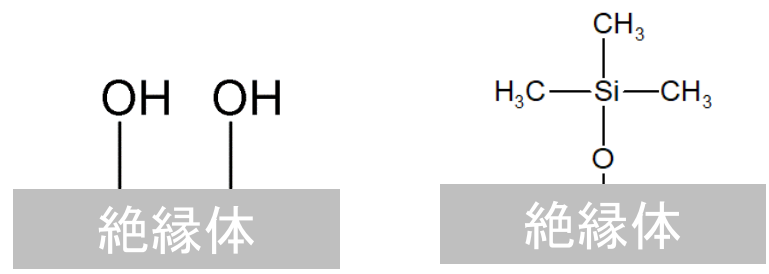
絶縁体-レドックス活性
SAM間の研究はあまり
行われていない
→電子授受は行われず、
評価が難しい

絶縁体とレドックス活性
SAMの相互作用に注目

有機電界効果トランジスタ(OFET)におけるSAM



C8-BTBT **ペンタセン**
 安定性の点からホールを
 キャリアとするp型を用いた研究が多い
ホールは半導体/絶縁体界面を流れる



移動度
(cm²/Vs)

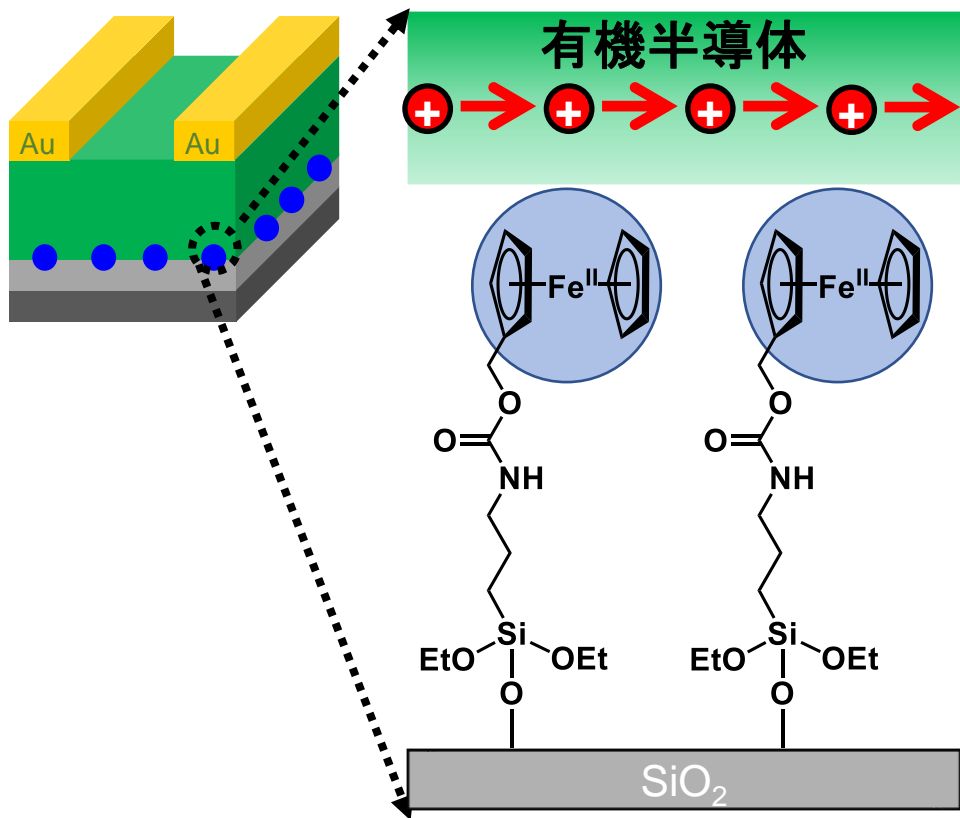
未修飾	HMDS
0.0075	0.80

簡便にOFETの
性能と安定性が向上^[1]

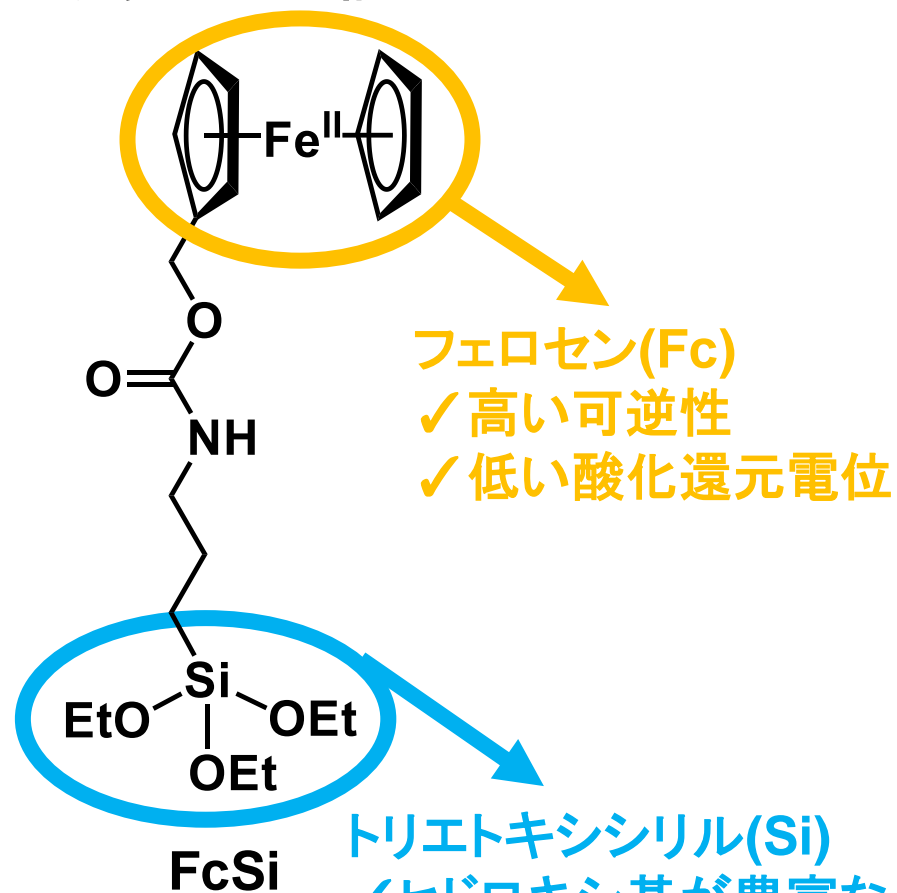
● = CF ₂	CH ₃	NH ₂
電子吸引性		電子供与性
0.20	0.13	0.0024
わずか分子一層で OFET性能に影響を与える ^[2]		

OFETにSAMの機能性を積極的に導入する試みは殆どなされていない

本研究: レドックス活性SAMを有するOFET



新規のSAM構成分子



より強力な電子供与性である
レドックス活性分子の効果を明らかにしたい→
レドックス活性なSAM分子(FcSi)を
新しく合成し、絶縁膜表面を修飾することで
ホールに与えるレドックス活性部位の
影響を明らかにすることを目的とした。

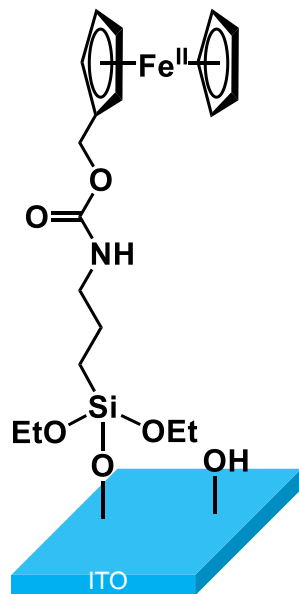
¹H-NMRとMALDI-TOF-MSに
よって同定を行った

Fc修飾基板の作製

●ITO基板 サンプル瓶

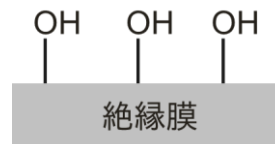
← 3 mM **FcSi**トルエン溶液
← 未処理ITO基板

大気下, r.t., 24h



引き上げてトルエン, アセトン
メタノールで超音波洗浄

ピラニア溶液
 $H_2SO_4 + H_2O_2$



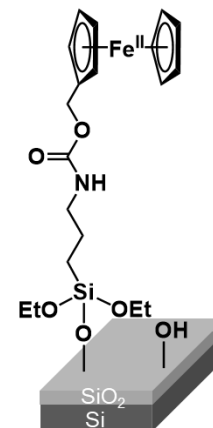
・ 基板表面の
ゴミを除去し、
OH基リッチにする

●SiO₂/Si基板

スリ付き三角フラスコ

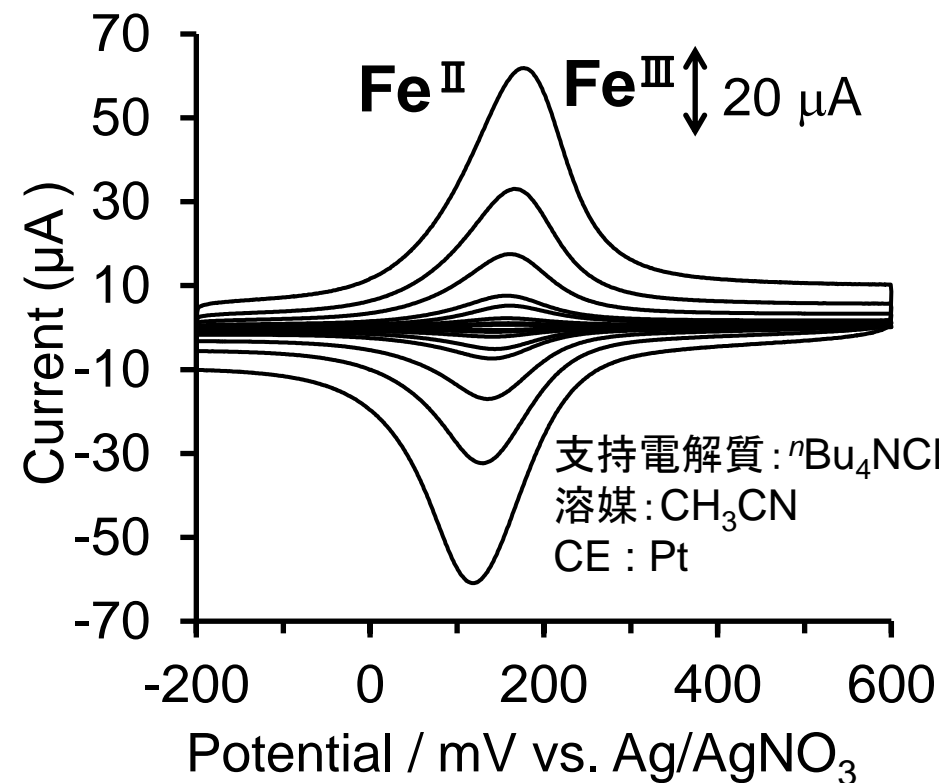
← 3 mM **FcSi**トルエン溶液
← **ピラニア処理SiO₂/Si基板**

窒素雰囲気,
70°C, 24h

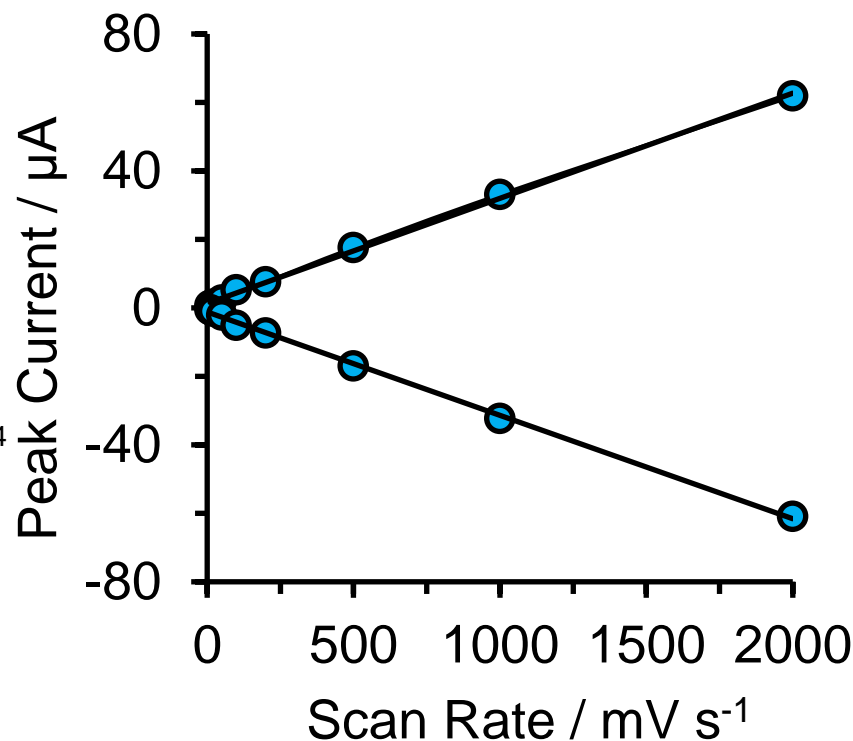


引き上げてトルエン, アセトン
メタノールで超音波洗浄

サイクリックボルタモグラム



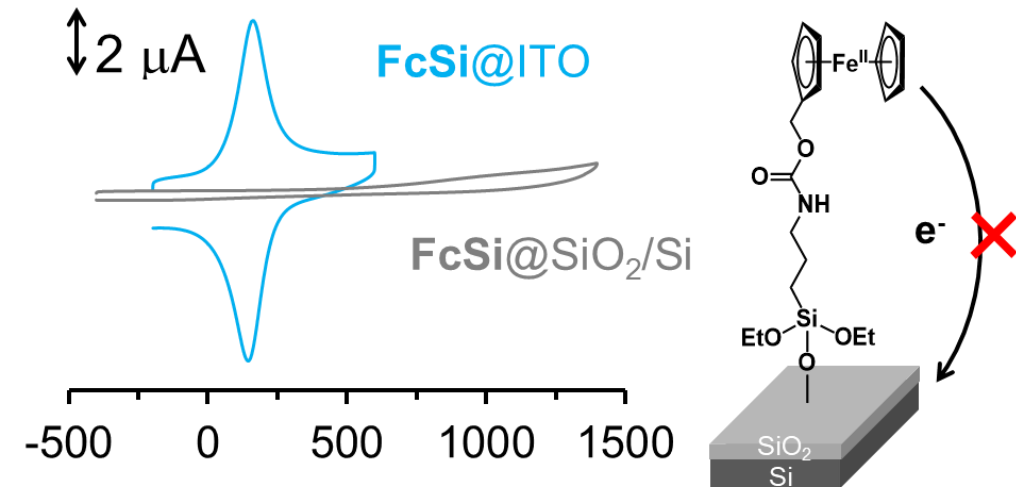
掃引速度依存性



- ・可逆なレドックス波を観測
- ✓ 小さなセパレーションのピーク
- ✓ 電流値が掃引速度 ν に比例
- 吸着種に特徴的な挙動

吸着量 $\Gamma = 1.55 \times 10^{-11} (\text{mol cm}^{-2})$
 → 先行研究の同じオーダーの吸着量

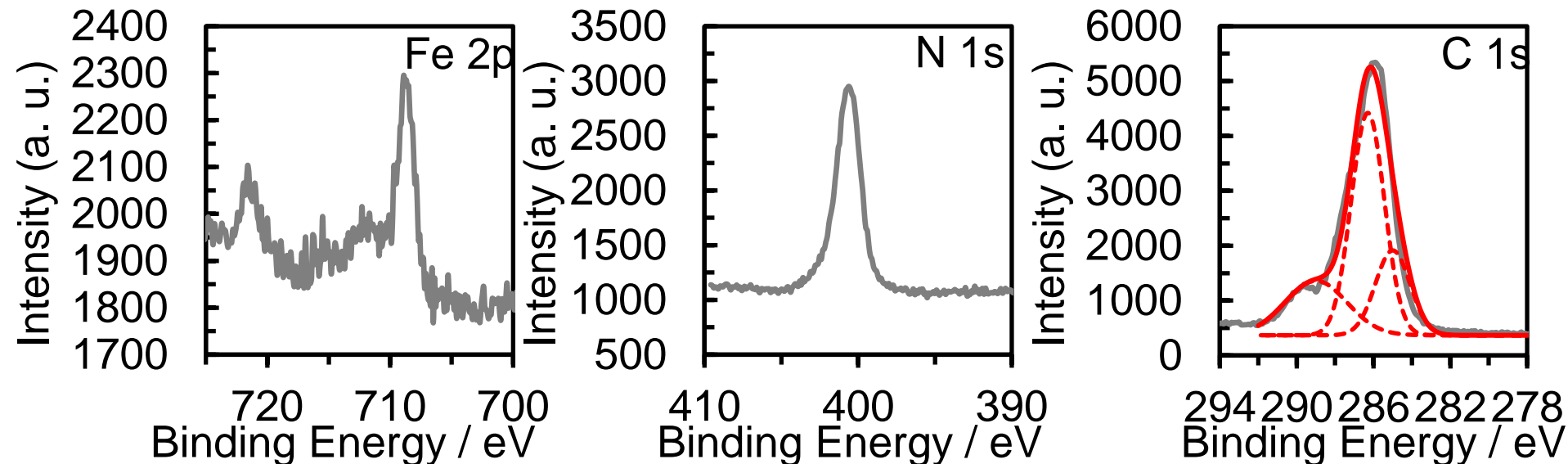
サイクリックボルタモグラム



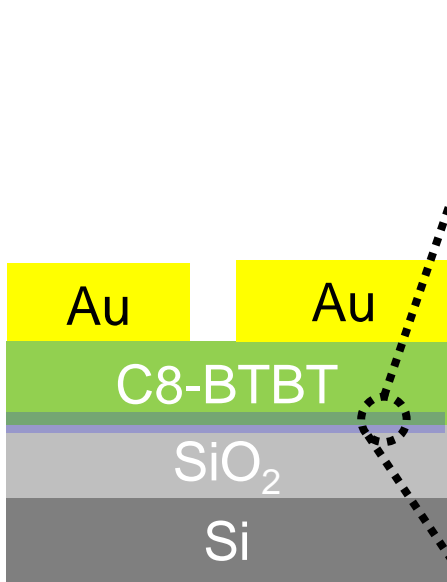
導体であるITOと比べて、
シリコン基板は
酸化還元のパイクが
観測されず

X線光電子分光(XPS)測定

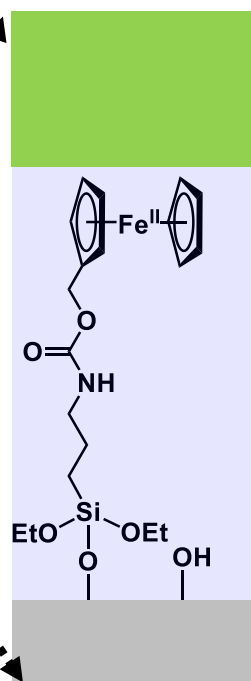
X線(AlK α 1.5 keV, 1.67 mA)



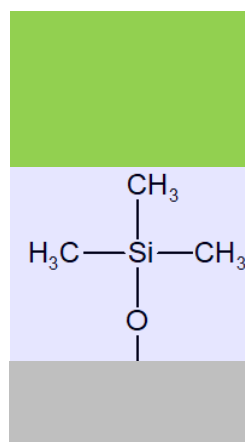
OFETの作製と有機半導体層の薄膜XRD



OFETの模式図

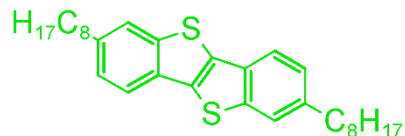


FcSi@
SiO₂/Si

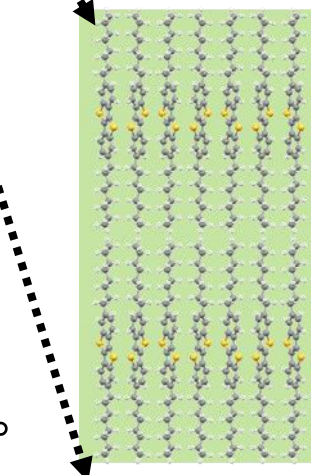
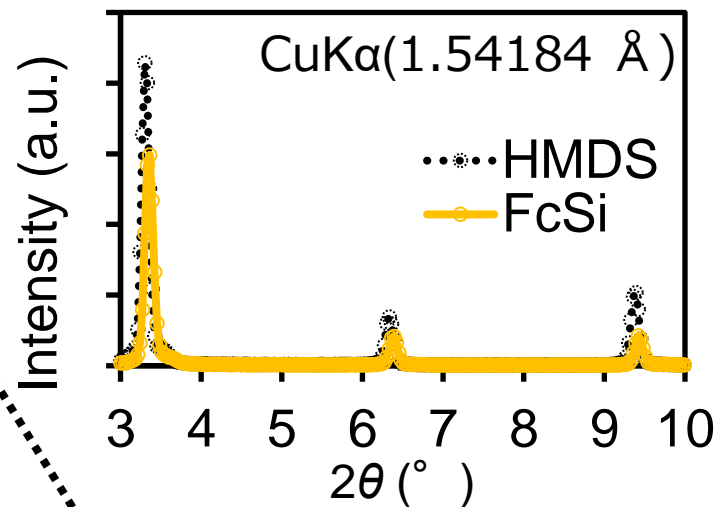


HMDS@
SiO₂/Si

作製した基板の上に
p型有機半導体(C8-BTBT・150 nm)と
ソース・ドレイン電極(Au・100 nm)の蒸着を行った。



C8-BTBT
・高い移動度
・大気安定性



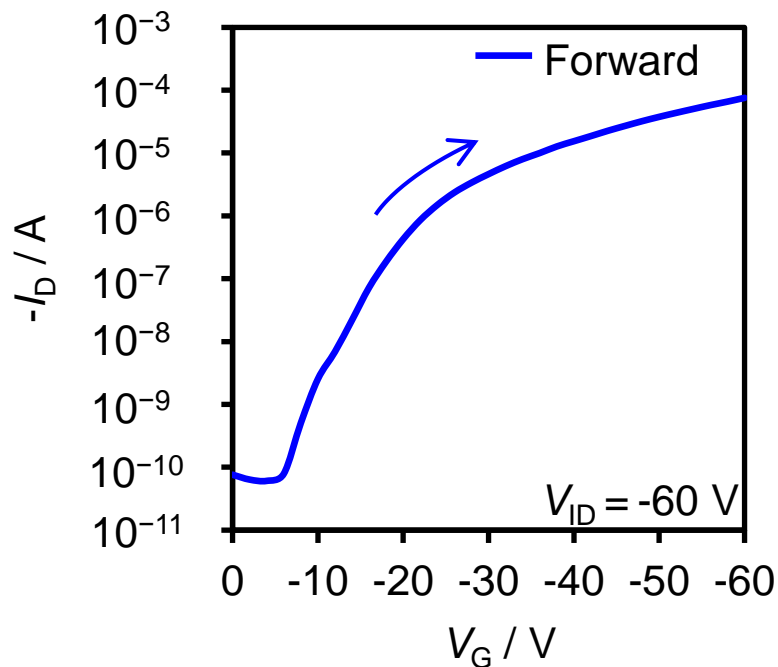
半導体層中の
C8-BTBTの配向

低角側に(00l)に
由来する
一連のピーク

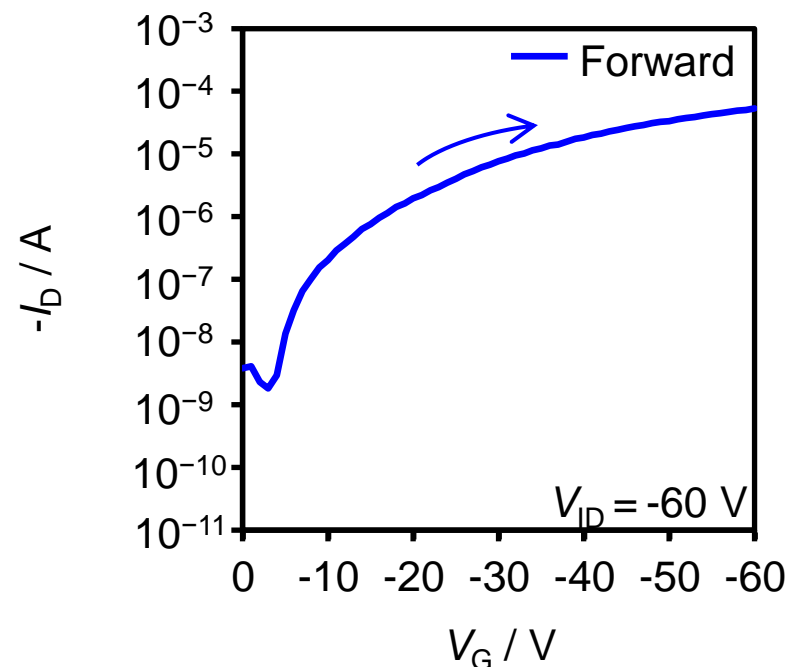
C8-BTBTが
基板に対して
垂直に配向
→一般的な
BTBT誘導体と
同様の配向

作製したOFETの伝達特性

参照デバイス

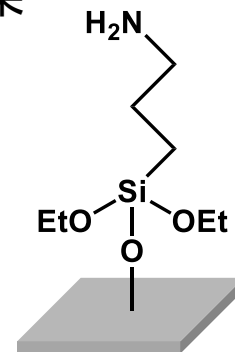


本デバイス



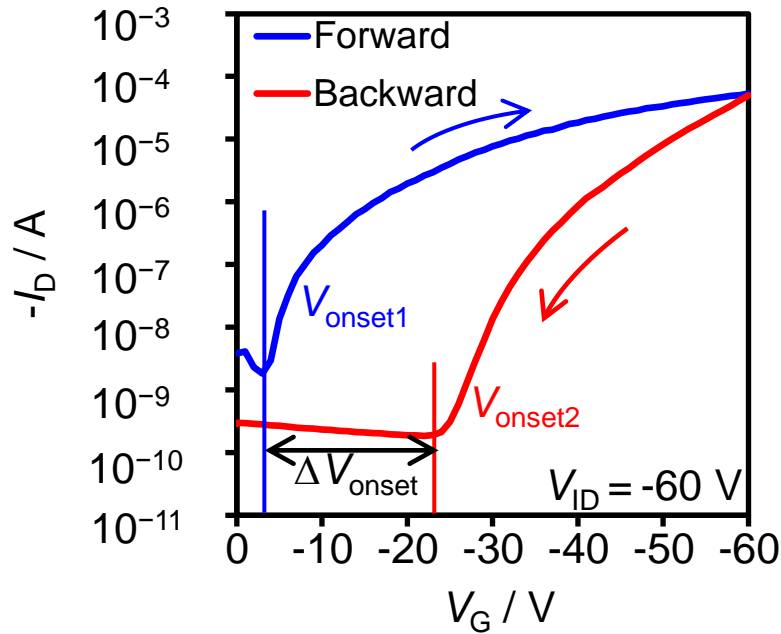
cf. p型OFETと電子供与性の
アミノ基で同様の効果

	参照	FcSi	
移動度 (cm ² /Vs)	0.196	0.042	→ 約1/5に低下
ON/OFF比	5.71 × 10 ⁵	2.92 × 10 ⁴	→ 約1/20に低下
立ち上がり 電圧 (V)	- 4	- 3	→ -1 V減少

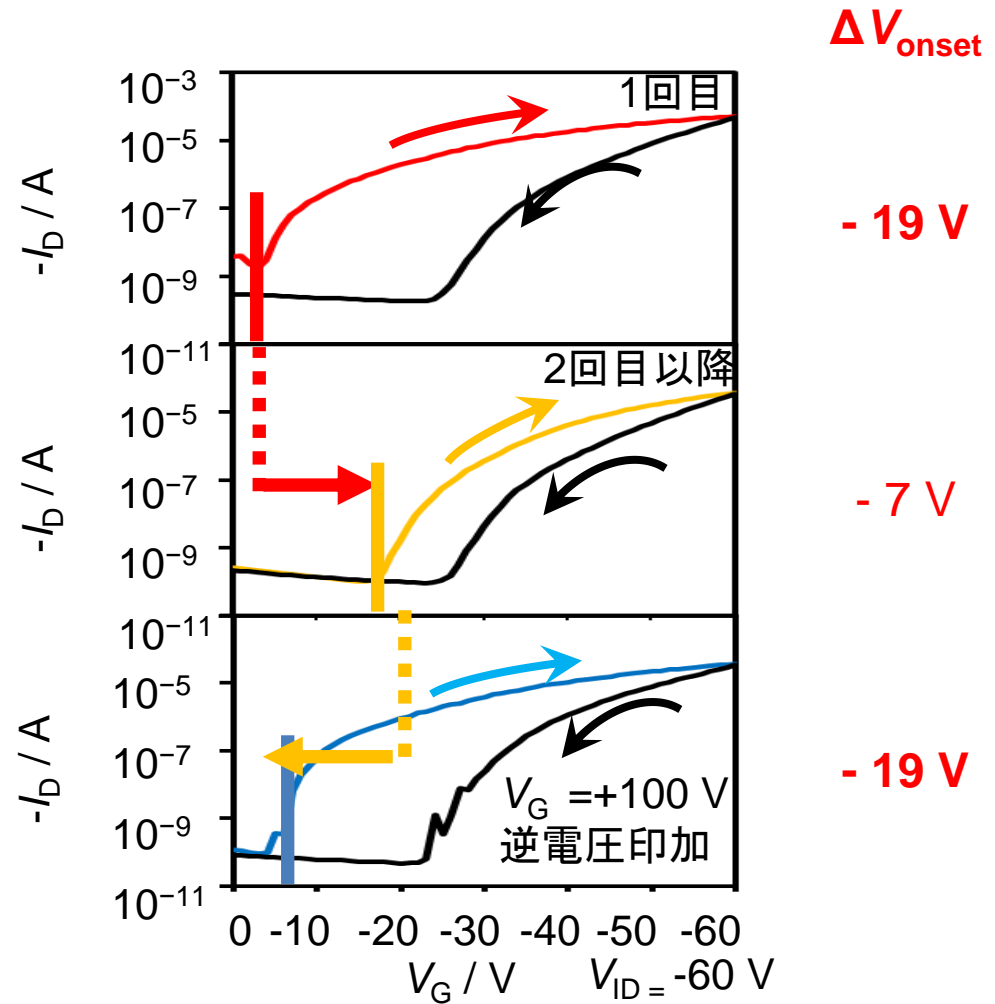


本デバイスの伝達特性の制御

本デバイス

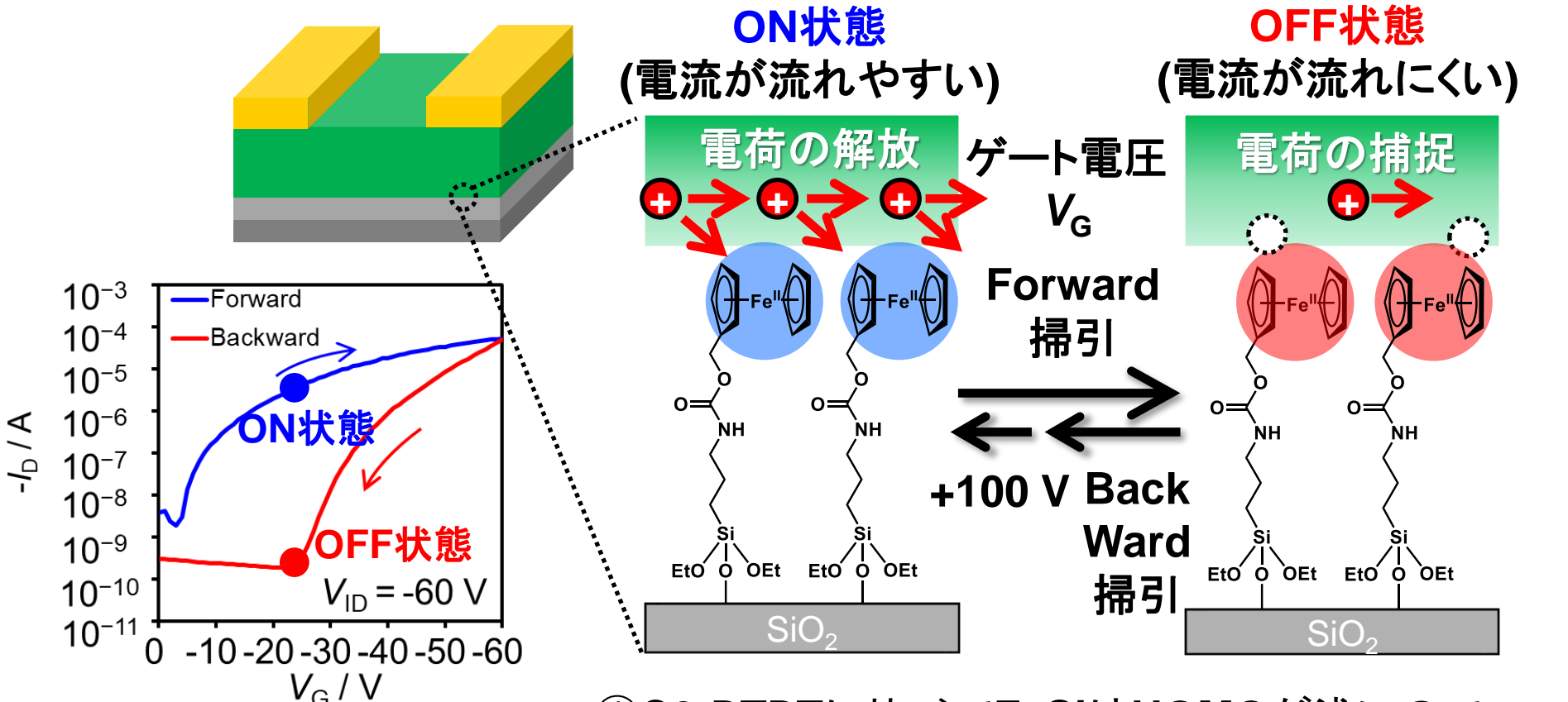


立ち上がり電圧の差 ΔV_{onset} が
大きなヒステリシス曲線



ヒステリシスの程度を可逆的に変化できた

測定結果から推測される本デバイスのメカニズム¹¹



HOMOレベル

C8-BTBT -5.7 eV

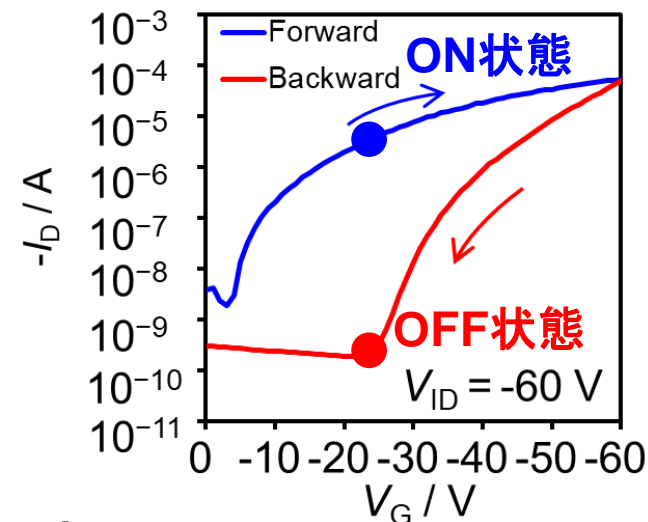
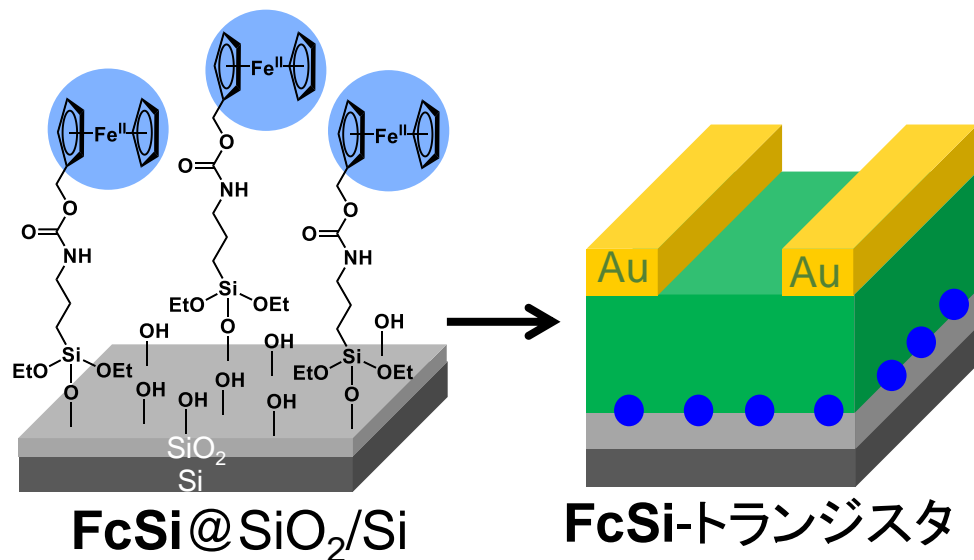
FcSi -4.8 eV

① C8-BTBTに比べてFcSiはHOMOが浅いので、ホールはFcSiに捕捉され**OFF状態**に移行

② 逆電圧を印加するとFcSiが捕捉していたホールを解放するため、再び**ON状態**に戻る

先行研究のC₆₀に対し、**電子供与性SAM**の組合せ

Δv_{onset} の割合が3.6倍に増大



・新規レドックス活性SAM分子(FcSi)の合成を行い、シリコン基板上にSAM修飾し、OFETを作製した。

・フェロセン基が従来の置換基効果に留まらない効果を示し、不揮発性OFETメモリの蓄積・解放層として活用できる可能性を示した。