

デバイス応用のための金属有機構造体の電子物性評価

Estimating electric properties of metal organic frame works for device application

東京理科大学¹, [○](M1)中畝 悠介¹, 清水 敦史¹, 木下 健太郎¹

Tokyo Univ. of Science¹, [○]Y. Nakaune¹, K. Kinoshita¹, A. Shimizu¹, K. Kinoshita¹

E-mail: 1518535@ed.tus.ac.jp

【背景】シリコンデバイスの微細化が行き詰まる中、微細化・大容量化を引き継ぐ代替材料の探索が必須となっている。その中で金属有機構造体(Metal-Organic Frameworks : MOF)は、内部にナノメートルスケールの細孔を持つ結晶性の高分子構造の物質であることから、次世代材料としての利用が期待されている。にもかかわらず、MOF の電気的特性はあまり知られていない。本研究では、代表的な MOF である HKUST-1 の単結晶を作製し、電子材料的観点から物性評価を行った。

【実験方法】 $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2$ (HKUST-1)単結晶は、水熱合成法により得られた。^[1] 合成した結晶を金属基板と材料を傷つけることなく接触できるプローブを用い抵抗を測定した。

【結果及び考察】Fig. 1 は、HKUST-1 結晶の 80~300°C ($1000/T = 2.8 \sim 1.7 \text{ K}^{-1}$)における抵抗値の温度依存性をアレニウスプロットしたものである。Fig. 1 から加熱時データは 250°C (1.9 K^{-1})で抵抗値の急激な減少を示し (Fig. 1 赤矢印)、続く冷却・再加熱時には広い温度領域に亘ってアレニウス型の温度依存性を示すようになる。Sachse らは 280°C (1.8 K^{-1})付近で HKUST-1 を構成する有機物の消失と CuO の合成について報告している。^[2] しかし、Fig. 2 に示す本単結晶の XRD ピークには、加熱前後で大きな変化は見られないことから、250°C の抵抗値の減少は HKUST-1 の結晶構造を保ったまま実現されたものである。一方、冷却・再加熱時データは 100°C (2.7 K^{-1})以上で抵抗値の大幅な増加を示す (Fig. 1 青矢印)。100°C で水の脱離による質量の減少が報告されていることから、^[2] この現象は HKUST-1 細孔から水が脱離することで生じると考えられる。水の脱離時 ($> 100^\circ\text{C}$)の抵抗値の温度依存性より、活性化エネルギー E_a は 2.2 eV と見積もられる。これは、HKUST-1 薄膜の報告値 $E_a = 3.5 \text{ eV}$ ^[3]より小さい。以上の結果は、アニール処理、含有溶媒、材料形態 (膜か単結晶か) が HKUST-1 の電子物性に少なからぬ影響を及ぼし得ることを示唆しており、電子材料的な観点からは今後これらの効果が明らかにされる必要がある。[1] J. Liu *et al.*, *Langmuir* 26, 14301 (2010). [2] A. Sachse *et al.*, *Chem. Commun* 48, 4749 (2012). [3] R. Li *et al.*, *Adv. Mater* 26, 4783 (2014).

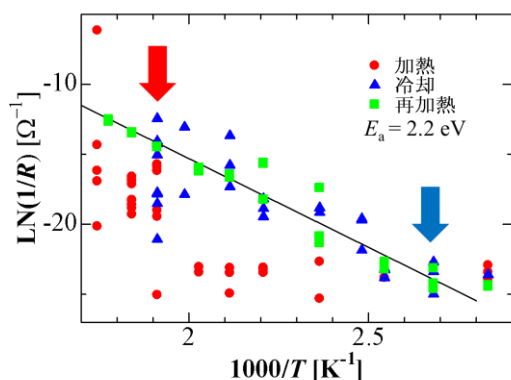


Fig. 1 Temperature dependence of resistance of Au / HKUST-1 / Pt.

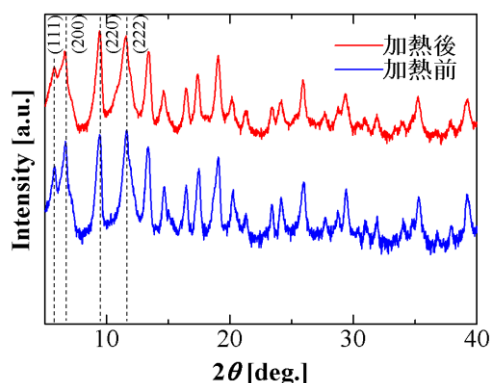


Fig. 2 XRD patterns of HKUST-1 crystals.