

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 固液界面反応のアトムプロセスの解明とその応用

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

板谷 謹悟 (東北大学大学院工学研究科 教授)

主たる共同研究者

庭野 道夫 (東北大学電気通信研究所 教授)

廣瀬 文彦 (山形大学大学院工学研究科 教授)

山田 順一 (兵庫県立大学大学院物質理学研究科 准教授)

伊藤 隆 (東北大学学際科学国際高等研究センター 准教授)

大澤 雅俊 (北海道大学触媒化学研究センター 教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、固液界面をデバイス構築の場としてとらえ、その界面での反応を原子・分子レベルで制御してドライプロセスでは得られない新しいナノデバイスの創製を目指して進められ、以下の研究成果を得た。

固液界面でのペンタセン及びルブレンの単結晶成長

完全脱ガスされたジクロールベンゼン溶液から析出したペンタセン結晶は剥片状であり、その大きさは約 0.5 mm 以上であった。この結晶の膜厚は均一で非常に薄く、結晶の薄片内方向に高速度で成長し、厚み方向の成長速度は遅いと結論された。X 線構造解析から、均一な単結晶で、分子的に平坦なテラスの幅は数 μm 以上であり、異常と思われるほど広く、通常は無機固体表面では見られない理想界面が観察された。液相法で作られたペンタセン単結晶がほぼ完全結晶であることを示している。

さらに、ルブレンについても液相法で完全結晶が得られることを確認した。得られた結晶の表面は、ペンタセンと同様に数 μm から数十 μm の広いテラスと単分子ステップから成る事を明らかにした。更に、アントラセン等の代表的有機半導体の完全結晶の成長にも成功している。

ペンタセンの FET 特性

FET 基板として p 型 Si(100) を所定の前処理後、純酸素下 1100 °C で加熱し、酸化膜(膜厚 100 nm) を形成後、20 μm のチャンネル長、1 mm のチャンネル幅を持つ Au 電極を蒸着法によって作成した。ボトムコンタクトで測定した移動度は、0.1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。また、トップコンタクトで得られた移動度は、0.5 - 0.9 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の範囲であった。蒸着ペンタセン膜の移動度は、物質の精製、蒸着速度、基板 SiO_2 表面の清浄度等の因子によっても大きく変わるが、精緻化した実験結果の $7 - 8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に比べて改善幅が大きいことがわかった。蒸着膜あるいは欠陥の多数存在する有機半導体を用いた FET では、ソースから注入された正孔は結晶粒界で散乱され物質固有の移動度より低い値を示すのに対し、本研究で作成された完全結晶では結晶中での散乱は極めて少なく、高い移動度が発現したと結論される。

ルブレン単結晶の FET 特性

未修飾 SiO_2 上に直接、非常に薄いルブレン単結晶を置いた場合は、基板と単結晶の接触が改善され、動作する FET 素子を安定に作る事ができた。トップコンタクトの FET 素子では移動度約 0.3 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を得た。極薄(50 - 100 nm 程度)の高分子を SiO_2 上にスピコートし、その上に、ルブレン結晶を置く方法で得られた移動度は 2 - 4 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の範囲であった。

TOF(time of flight)法による移動度決定

これまで述べてきた成果は FET 特性から得た再現性の高い移動度であるが、一般には実験手法によるばら

つきは避けられない。材料探索、結晶成長制御法の探索を行う立場から、諸因子によって影響を受ける FET 特性からではなく、本質的測定法としての TOF 法に注目し独自の移動度抽出法として横方向 TOF 法装置開発を行った。開発装置での移動度測定の結果、ペンタセン単結晶は $1 - 5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であることがわかった。気相成長単結晶ルブレンの正孔移動度の測定を試料の作成条件、測定条件を変更して繰り返したが、 a 軸方向で $8 - 16 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 b 軸方向では $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度が得られ、TOF 法が今後の材料探索に有用な研究ツールになると期待される。

これと相補的な評価技術として $C - V$ (容量 - 電圧) 法と 4 端子法を組み合わせた移動度評価技術も作り上げた。この方法では対象となる有機材料に金属をショットキー接合したダイオードを作り、これを逆バイアス状態で $C - V$ 評価して得られる C^{-2} と印加電圧の直線関係の傾きから有機半導体層のキャリア密度を評価し、別途 4 端子法で求めた膜の導電率から移動度を算出する方法で、TOF 法で測定した結果とも近い値を確認できた。本手法も TOF 法と同様に電極抵抗の影響を受けにくい移動度評価が可能である上に、キャリア濃度の情報も得ることができ、有機半導体のキャリア輸送機構の研究の加速に貢献できると思われる。

有機デバイスの動作機構の解明

有機電界効果トランジスタ (OFET) の動作機構には有機物と金属の界面におけるキャリアの注入現象や有機物と絶縁体の界面でのキャリアトラップなど、界面が重要な役割を果たしている。そこで、OFET の特性評価とともに変位電流測定法 (DCM) を用いることにより、OFET の動作機構に及ぼす界面、特に有機物と金属の界面の効果を調べた。

実際に測定したペンタセン OFET の変位電流波形解析から、正孔の注入及び掃き出しによる変位電流の変化が明瞭になり、反転層でチャンネルを形成するシリコン FET とは動作機構が異なることを示している。ゲート電圧が印加されていないときは、チャンネルにキャリアは存在せず、FET は ON にならない。一方ゲートに電圧を印加することにより、ソースまたはドレイン電極から有機膜へキャリアが注入されチャンネルが形成される。つまり、有機物と金属の界面はオーミック接触となっておらず、有機物と金属の界面でのキャリアの注入現象が OFET の動作機構に重要な役割を果たしていることがわかった。

またチャンネルに蓄積された電荷量を見積もることも可能で、チャンネルに蓄積された電荷量によって輸送コンダクタンスが制御されており、OFET の特性を決定づけていることがわかった。

固液界面を利用したナノ構造作製

固液界面を利用して作製できるナノ構造の 1 つにポーラスアルミナ ($\text{por-Al}_2\text{O}_3$) がある。 $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ は Al を陽極酸化することによって得られ、蜂の巣状の孔を有した構造をしている。孔の周期や直径は、陽極電圧や溶液により数十から数百 nm まで制御でき応用も多岐にわたる。多重内部反射赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) を用いて Al / 半導体ヘテロ界面での $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ の形成過程をその場観察し形成機構を明らかにした。電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察結果、 $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ の成長、Al の枯渇、 $\text{por-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面へのボイドの形成を支持する結果がはっきりと見て取れる。

Al 薄膜の陽極酸化においては、ヘテロ界面付近まで $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ が成長すると Al が枯渇してくる。Al が枯渇する直前の断面 SEM 像を詳細に検討した結果、 $\text{por-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面に三角形の Al ナノドットが自己組織的に作製されていることがわかり、このナノドットを利用して単電子トランジスタを作製した。得られた単電子トランジスタは、理想的な電流 - 電圧特性を示し、クーロンブロード電圧は 2 V という巨大な値を示した。この値は現時点で世界最大の値である。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

固液界面を反応場としてとらえて原子レベルで制御し、有機エレクトロニクス、分子性デバイスなどの新分野構築の基礎となるデバイス物理および化学の基盤構築を見据えた研究を通じて得られた、科学的知見や基礎

技術に関する成果は、英文論文 146 件、国際会議招待講演 34 件、口頭(含ポスター)発表 448 件(国内 301/国際 147)を通じて公開され、有機デバイスの物理的理解の方向性提示と深耕に大きく貢献した。特許は国内 2 件を出願した。

この分野では、従来研究グループ毎のマイ・サンプルでの研究が多く再現性に課題があり、物理、化学の基礎的理解が進みにくかった。本研究では固液界面の電極表面、電極反応の解明で研究代表者らがこれまで蓄積した知見を、物理や電子計測、有機合成などの分野と融合させて展開し、新しいデバイス製法につながる基礎的理解を深め、次のような具体的成果を挙げた。

まず固液界面で成長させた分子性結晶の物性や、ペンタセン、ルブレンいずれもがほぼ完全な単結晶で得られることを世界に先駆けて実証したことがあげられる。作成された結晶にはアイランド状の欠陥も見つからない広いテラスが観測された。ペンタセン結晶表面で研究代表者らがこれまで研究してきた多くの金属、半導体単結晶等の無機固体表面では見られない理想界面が観察された。こうした分子性結晶の異常に広いテラスの出現は、金属の電気化学的な析出、溶解過程の TSK モデルに示された原子レベルの素過程の中で吸着ペンタセン分子の非常に速い表面拡散の結果であると考えられる。今後の研究で原子、分子レベルでの一層の解明を進めることで電子デバイス基板上への分子性結晶の直接成長につながる成果といえる。

さらに、ルブレンについても液相法で完全結晶が得られることを確認し、両結晶を用いて FET 構造で移動度を評価し、いずれも再現性の良い測定結果を得た。分子性結晶の持つ移動度の異方性を含めた評価法を確立することがこの分野の進展に不可欠との認識で、結晶形態などでハンドリングの制約を受けない横型 TOF 法を開発して、デバイス化の基礎データ蓄積をスタートさせることができた点も重要な成果である。

以上をまとめると、固液界面の特徴をベースに、有機半導体として関心の高いペンタセンあるいはルブレン等の分子性結晶を固液界面で成長させ、蒸着法で得られた薄膜に比べ非常に良質な単結晶の成長に成功した。完全結晶に近い有機半導体中の正孔移動度が非常に高く、物質固有の移動度に近い値を FET デバイスで実証した成果は、蒸着法等の真空技術を用いた物理的方法では得ることのできない新たな地平を提示したものと高く評価できる。

また固液界面を含め、デバイス構成に起因する界面の原子、分子レベルの挙動解析技術蓄積に関しては非接触原子間力顕微鏡を初めとする新規な解析手法を的確に導入を進めながら応用展開を図ってきたことも評価できる。

他の代表的な成果として、por- Al_2O_3 が成長すると Al が枯渇し、Al が枯渇する直前の断面 SEM 像を詳細に検討した結果 por- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面に三角形の Al ナノドットが自己組織的に作製できていることを見出し、このナノドットを利用した単電子トランジスタを実現したことがあげられる。この単電子トランジスタは、室温で動作する理想的な電流-電圧特性を示し、クーロンブロード電圧も 2 V という巨大な値を示しており、デバイス研究における解析技術進化の重要性を示す好事例といえる。

一方、超伝導材料の研究で成果を挙げている有機合成グループを加えるなど柔軟な運営を図ってきたものの、期間内にインパクトのある新規高移動度分子性結晶の発見に至らなかったのは残念であるが、固液界面アトムプロセスの飛躍の基盤が築かれた点は評価できる。固液界面プロセスによって得られる分子性完全結晶だからこそ創りうる有機エレクトロニクスの将来ビジョン提起など踏み込んだ活動に広がっていくことを望む。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

有機 FET として最も研究がおこなわれているペンタセン、ルブレンという有機半導体を、溶液からの結晶化法により得、それが完全結晶といえるレベルであって、有機 FET の基盤材料として高い移動度を示すことを世界ではじめて実証した成果は、多くの化合物に適用可能であり、このことが、新たな新物質の発見につながる可能性を秘めており、新たなスタンスでの研究の 1 つの世界模範になるものといえる。

これらの先導的実験結果を基に、「固液界面反応」の本質的特徴を明らかにすることにより、広く産業に定着

している固液界面プロセスに新たな技術革新を誘発し、電気化学産業、電子産業、素材化学産業の分野の発展に寄与することが期待される。

4 - 3 . その他の特記事項

研究代表者やグループリーダーは日本化学会の年会において過去2年間(平成17年3月、18年3月)「分子性結晶の化学と電子デバイスへの応用」と題した特別シンポジウムを企画してきた。有機半導体薄膜形成法、電子デバイスに関する化学の役割、固液界面反応の重要性を掲げて、日本化学会を牽引し、日本の研究集団を活性化する活動も行ってきた。その成果は、分子から組上げて素子を形成しようとする、いわゆるボトムアップのこれまでの研究方法に新たな光明を投げかけた成果と言える。

受賞については、板谷謹悟の紫綬褒章(平成15年11月3日)、「電極表面反応の原子・分子プロセスの解明」に対する日本化学会第57回日本化学会・学会賞受賞(平成17年3月27日)、大澤雅俊の「表面増強赤外分光法の確立と電極表面反応ダイナミクスへの応用」の研究に対する日本化学会第25回学術賞(平成17年3月27日)、国際電気化学会、Prix Jacques Tacussel (平成18年8月26日)があげられる。