

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」  
平成 14 年度採択研究代表者

板谷 謹悟

(東北大学工学研究科応用化学専攻 教授)

## 「固液界面反応のアトムプロセスの解明とその応用」

### 1. 研究実施の概要

本年度の研究は、1) 東北大学大学院工学研究科教授 板谷謹悟、2) 東北大学電気通信研究所教授 庭野道夫、3) 北海道大学触媒化学研究センター教授 大澤雅俊の緊密な連携によって行われた。

**目的:** 広義の固液界面反応を、原子・分子レベルで制御し、固液界面をデバイス構築の場として捉え、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的とする。

**方法:** 広義の化学反応プロセスを最大限活用して、ナノ構造体を創製し更に、分子レベルで自己組織的に構築する手法を開発し、その有効性を実証する。

**結果:** 固液界面において、分子レベルで規定された、規則構造体の成長過程に関する基礎的知見を基に、ナノデバイスに応用可能な、高度に構造規制された、分子性ナノ構造体の新たな構築を可能とする予備的実験を終え、新しい概念によるデバイス構築法の検討の段階に入った。

### 2. 研究実施内容

#### 板谷グループ

**研究目的及び方法:** 原子・分子レベルで制御された、超薄膜、結晶成長及び単結晶薄膜の化学的合成法の確立とナノデバイスへの応用を目的とし、広義の固液界面反応を、原子・分子レベルで解析し同時に制御をも可能とする、先導的研究を行う。 固液界面をデバイス構築の場として捉え、「電気化学あるいは化学的手法を最大限活用して、ナノ構造体を創製し、更に自己組織化的に構築する手法の確立を行う」という概念に立脚している。今まで培われた固液界面において原子・分子レベルで構造体を形成し、直接観測する手法を発展させ、STM, AFM, IR, SGF、可視・紫外吸収スペクトル、偏向特性、等の in situ 分析法、さらには、X線構造解析、HREELS などの ex situ 分析法を組み合わせることによって、ナノ材料およびデバイスに利用可能なナノ構造体の形成因子の解明を行う。得られた構造体の FET 特性の測定、或いは、TOF 等による構造体の電子物性を、結晶構造との関係から解明する。

## (代表的な成果)

### (1) ペンタセン及びルブレネ等の芳香族炭化水素の単結晶成長法の確立

本研究では、高品位単結晶薄膜の合成とデバイス特性の解明を基本的テーマとし、単結晶の育成条件の最適化、及び、直接、基板上への単結晶成長を試みた。最近 FET の研究で注目されているルブレネおよびペンタセン等の単結晶の作製に成功した。また X 線構造解析から良質な単結晶であることも判明した。

### (2) ルブレネ単結晶の FET 測定のための諸問題点の把握と一般的手法確立への展開

ギャップ:20ミクロン、作用長:1ミリの FET 基板上に単結晶ルブレネを置き、さまざまな手法を駆使し、基板と結晶の接合が改善され FET の典型的な I-V 曲線が得られる段階に到達した。今後は、結晶と電極のオーミック接合、結晶と絶縁層との界面、結晶方位と移動度の関係を明らかにする。

### (3) DT-TTF の基板上への直接結晶成長過程の連続観察の成功とその最適条件の探索

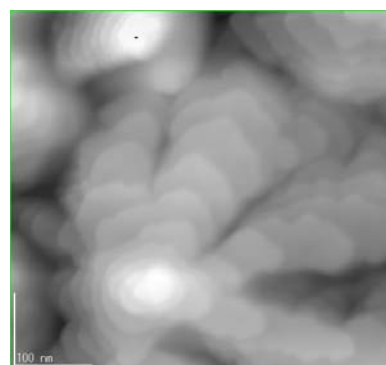
DT-TTF のクロロベンゼン溶液を FET 基板上に直接展開すると、非常に綺麗な帯状結晶が成長し、移動度の上限値が、約  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  と非常に大きいことが報告された。既報の論文では、大気下、開放系で行われた実験を、溶媒の揮発しない密封系で、溶液の温度を除冷する過程で生成する結晶の連続観察を行った。その結果、結晶が規則正しく成長していく過程の観察に成功し、その制御方法の確立へと発展している。更に、1次元の結晶成長が起こる可能性の高い、一連の TTF 誘導体の検討を行うために、兵庫県立大学、山田順一グループとの共同研究の必要性が有ると判断される。



基板上での DT-TTF 結晶成長連続写真

### (4) 単結晶表面の非接触 AFM による表面構造解析

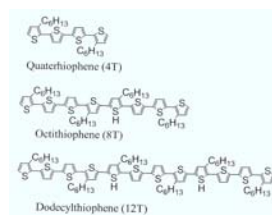
測定の対象となる単結晶は、基板上に均一には存在しておらず、必然的に採用すべき構造解析手法は基板の面内方向に対して空間分解能が必要である。このため、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) による構造解析手法の確立を行った。その結果、分子レベルで平滑なテラスと明瞭なステップ構造を持つ蒸着ペンタセン膜の NC-AFM 像を得た。さらに最近、平坦なテラス上で、個々のペンタセン分子の配列決定に成功した。この手法は、「分子レベルでデバイス構築」を行おうとする本研究課題にとって、極めて重要な手法と認識するにいたった。



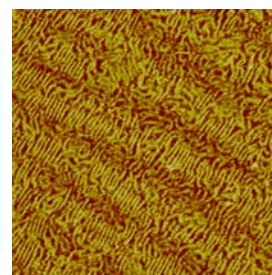
蒸着ペンタセンの NC-AFM

## (5) オリゴチオフェン類の単結晶基板上への吸着構造

様々な鎖長を有するオリゴチオフェン類の吸着挙動、及び、電気化学的酸化過程の検討を行った。T12のAu(111)面上に吸着した単分子膜のSTM像から、若干の乱れは有るものの規則的に配列している事が判明した。この成果は、高度に構造制御されたオリゴチオフェン、ポリチオフェン類の新たな物性を引き出す道を開くものと期待される。



オリゴチオフェン体



オリゴチオフェン単分子膜のSTM像

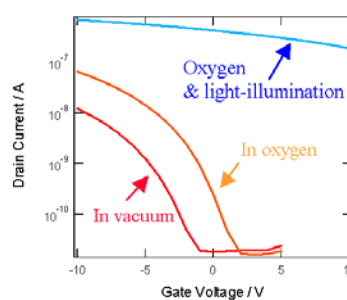
## 庭野グループ

**研究目的及び方法:** 固液界面反応を用いる有機電界効果トランジスタの作製を目的とし、酸化シリコン基板上に作製した FET 測定用の電極間に、固液界面反応を用いて有機半導体マイクロ結晶やバイオ分子を固定化し、電界効果トランジスタの作製を行い、その電気特性を評価する。また、固液界面反応を利用したシリコン・ナノ周期構造の作製とその応用では、STM/AFM 測定を併せ、シリコンエッチング機構及びポーラスアルミナ形成機構を明らかにする。ポーラスアルミナ薄膜を利用してシリコン表面上へ金属や有機分子等の新しいナノ構造成形を試み、シリコン表面の新しいナノ加工技術の発展を目指す。

## (代表的な成果)

### (1) 溶液から形成されたポリチオフェン (P3HT) 膜の FET 特性の測定

ポリチオフェンは、その溶液からスピンコーティングにより成膜することが可能である有機半導材料の中では大きな移動度を有しており、安価有機 FET を作製できる材料の 1 つとして注目されている。P3HT 薄膜は溶液が混入していると素子特性を悪化させることが知られている。今回の試料は溶液滴下後、過熱処理等を一切行っていないために、作りたての試料はあまり FET として機能しなかったが、真空中に放置しておくことで FET 特性の改善が確認できた。



光誘起ドーピング時のポリチオフェン FET のドレイン電流の推移

### (2) 飛行時間差 (TOF) 法による、電荷移動度の測定準備

これまで用いられている FET の移動度の測定法では、有機結晶と電極の界面の構造や化学状態の影響を強く受けるために、有機結晶本来の電荷移動度を評価できていない。そこ

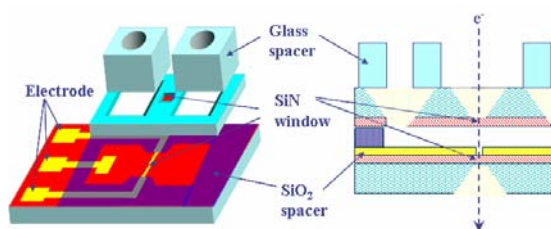
で、飛行時間差法により有機結晶そのものの電荷移動度を測定する方法を確立し、逆にその評価結果から界面の影響を見積もる研究を行う。現在、TOF 測定装置の準備を行っている。

### (3) ポーラスアルミナのナノ構造の Si 表面への転写

ポーラスアルミナ形成過程を制御し、さらに、Si の陽極酸化条件を最適化することにより、ポーラスアルミナの規則構造(蜂の巣構造)を電気化学的手法により Si 基板表面へ転写し、約 60 nm の直径を持つ孔を周期 100 nm で配列することに成功した。

### (4) ナノデバイス創製に関する関連研究課題

近年、半導体プロセスにおける洗浄やエッチング、又は電池等に関連して固液界面反応の重要性が高まってきている。固液界面反応の解明には固液界面の構造解析が不可欠であり、これまで、は STM、AFM、SNOM 等といった様々な解析方法が用いられているが、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた構造解析の例は極めて少ない。そこで本研究では、溶液中の電気化学プロセスを直接その場観察できる電気化学 TEM(EC-TEM)を実現するために、特殊な溶液セルを作製した。現在、作製した EC-TEM 用溶液セルを実際に透過型電子顕微鏡に取り付けて、その性能試験を行っている。



電気化学 TEM 用溶液セルの概念図

## 大澤グループ

研究目的及び方法: 固液界面反応を自在に制御し利用するためには、反応過程を原子・分子のレベルから理解することが不可欠である。当グループは、豊富な分子構造情報を与える最先端の表面振動分光、表面増強赤外分光(SEIRAS)と和周波発生(SFG)分光、を用い、機能界面の構築と機能解明、反応ダイナミクスと表面機能などに的を絞って検討を行う。SEIRAS は、金属ナノ微粒子表面に吸着した分子の赤外吸収が異常に増大する現象を利用した分光法、SFG は、非線形光学現象を利用した分光法であり、ともに界面選択性に優れ、かつ測定感度が極めて高いので、これまでにない新たな知見が得られることが期待できる。

### (代表的な成果)

#### (1) SFG、IR による単分子層及び数分子層の構造決定法の確立

FET の特性改善にとって重要な因子の1つは、基板(電極上と絶縁膜上の両方)と対象となる分子層の接合である。そこで、モデルシステムとして、チオール基を有する自己集積単分子膜(SAM)の単分子膜の構造と電気化学的挙動について検討した。Ru 三核錯体の SAM

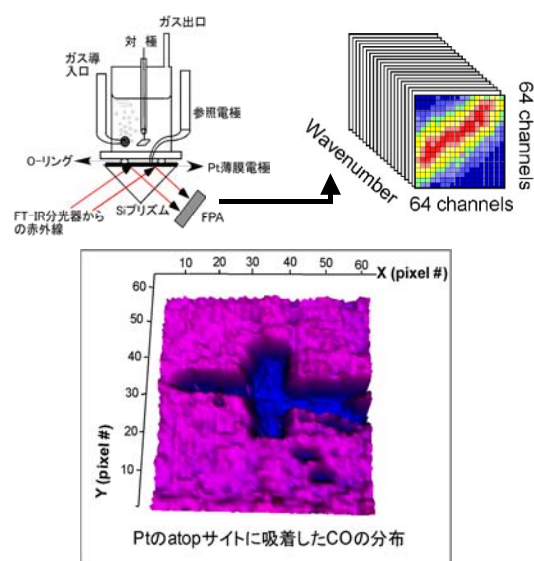
では、3 つの Ru の酸化状態を電位で制御することで、配位子(CO、NO、溶媒分子)を自在に交換できることを示し、新しい機能材料として期待できる。また金基板に固定化したアデニンの SAM と、溶液中のチミン誘導体の水素結合状態を調べた結果、電位によりアデニンの N1 原子のプロトン化と配向状態を制御しなければ、DNA のような分子認識機能が発現しないことを明らかにした。以上は、FET デバイスの構築の基礎的知見となると思われる。

## (2) 顕微 IR による固液界面の二次元赤外分光イメージング法の検討

STM や AFM など、溶液中の表面に吸着した分子のイメージング法がすでに確立されているが、分子構造情報は、必ずしも十分ではない、広い領域での反応過程をリアルタイムで観測することは容易でないといった幾つかの問題がある。

これを補う手法として顕微 IR 分光イメージングする手法を開発した。マイクロチャンネル検出器(FPA)の(64 x 64)ピクセルには、それぞれ試料表面の対応する微小領域のスペクトルが格納されており、特定のバンド強度を二次元的あるいは三次元的にプロットすることにより、分子種ごとの分布をイメージ化することができる。

しかし、基板上に存在する FET の対象となる微結晶の成長過程の解明には、空間分解能の向上が不可欠である事が判明し、装置の改良に相当の時間と費用が必要であるとの結論を得た。



## 3. 研究実施体制

「板谷」グループ

①研究分担グループ長：板谷 謹悟（東北大学 大学院工学研究科、教授）

②研究項目：

- (1) ペンタセン及びルブレレン等の芳香族炭化水素の単結晶成長法の確立。
- (2) ルブレレン単結晶自身のX線構造決定と基板上でのX線回折法の有効性の実証。
- (3) ルブレレン単結晶の FET 測定の問題点の把握と、一般的手法確立への展開。
- (4) DT-TTF の基板上への直接結晶成長過程の連続観察の成功とその最適条件の探索。
- (5) 興味ある分子群の基板上への結晶成長過程の観察とメカニズムの解明への展開。
- (6) 溶液から形成されたポリチオフェン膜の FET 特性の測定。
- (7) オリゴチオフェン類の単結晶基板上への吸着構造。
- (8) 単結晶の AFM, ローカレント STM, ラマン, IR, 偏向可視・紫外スペクトル、あるいはマイクロ RHEED 法の検討。

- (9) 導電性高分子の電解合成法の検討。
- (10) 生体蛋白、DNA、さらには、無機錯体等を対象とする FET の可能性の検討。

#### 「庭野」グループ

- ①研究分担グループ長：庭野 道夫（東北大学 電気通信研究所、教授）
- ②研究項目：
  - (1) 変位電流法による有機半導体へのキャリアー注入機構の解明。
  - (2) 有機物半導体への「光誘起ドーピング」の提案とその機構の解明。
  - (3) 溶液から形成されたポリチオフェン膜の FET 特性の測定。
  - (4) 飛行時間差(TOF)法による、電荷移動度の測定準備。
  - (5) MIR-IRAS を用いて Si 表面上でのポーラスアルミナ薄膜の形成機構を解明。
  - (6) ポーラスアルミナ規則構造の Si 表面への転写に成功。
  - (7) 陽極酸化 TiO<sub>2</sub> の作製。
  - (8) MIRIRAS による DNA ハイブリダイゼーション反応による赤外吸収スペクトル変化の観察に成功。
  - (9) ポーラスシリコンを用いた 50  $\mu\text{m}$  四方の微小領域における DNA ハイブリダイゼーションの顕微赤外吸収分光法による検出に成功。
  - (10) 液体セルを用いた透過電子顕微鏡(EC-TEM)の開発。

#### 「大澤」グループ

- ①研究分担グループ長：大澤 雅俊（北海道大学 触媒化学研究センター、教授）
- ②研究項目：
  - (1) SFG、IR による単分子層及び数分子層の構造決定法の確立。
  - (2) 顕微 IR による固液界面の二次元赤外分光イメージング法の確立。

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文（原著論文）発表

##### <板谷グループ>

- Effect of underlying coronene and perylene adlayers for [60]fullerene molecular assembly, Yoshimoto S, Tsutsumi E, Fujii O, Narita R, Itaya K, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1188-1190 (2005).
- Adlayer of hydroquinone on Rh(111) in solution and in vacuum studied by STM and LEED., Inukai J, Wakisaka M, Yamagishi M, Itaya K, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2), E35-E39 (2005).
- In-situ scanning tunneling microscopy of carbon monoxide adsorbed on Au(111) electrode, Shue CH, Yang LYO, Yau SL, Itaya K, Langmuir, 21, 1942-1948 (2005).

- Dependence of molecular recognition of fullerene derivative on the adlayer structure of zinc octaethylporphyrin formed on Au(100) surface., Yoshimoto S, Honda Y, Murata Y, Murata M, Komatsu K, Ito O, Itaya K, Journal of Physical Chemistry B, 109, 8547–8550 (2005).
- Adsorption of formaldehyde on Pt(111) and Pt(100) electrodes: Cyclic voltammetry and scanning tunneling microscopy. Mai CF, Shue CH, Yang YC, Yang LYO, Yau SL, Itaya K, Langmuir, 21, 4964–4970 (2005).
- Role of the anion in the underpotential deposition of cadmium on a Rh(111) electrode: Probed by voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy. Yang LYO, Bensliman F, Shue CH, Yang YC, Zang ZH, Wang L, Yau SL, Yoshimoto S, Itaya K, Journal of Physical Chemistry B, 109, 14917–14924 (2005).
- Two-dimensional supramolecular arrangements of enantiomers and racemic modification of 1,1'-binaphthyl-2,2'-dicarboxylic acid, Kunitake M, Hattori T, Miyano S, Itaya K, Langmuir, 21, 9206–9210 (2005).
- Molecular assemblies and redox reactions of zinc(II) tetraphenylporphyrin and zinc(II) phthalocyanine on Au(111) single crystal surface at electrochemical interface, Yoshimoto S, Tsutsumi E, Suto K, Honda Y, Itaya K, CHEMICAL PHYSICS, 319 (1–3), 147–158 (2005).

#### <庭野グループ>

- Satoshi Ogawa, Tatsuo Naijo, Yasuo Kimura, Hisao Ishii, and Michio Niwano, "Photoinduced doping effect of pentacene field effect transistor in oxygen atmosphere studied by displacement current measurement", Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 252104.
- 山口遼太郎、石橋健一、白木宏一、宮本浩一郎、木村康男、石井久夫、庭野道夫,「顕微赤外分光法によるポーラスシリコン表面上における DNA 分子の検出」表面科学 26 (2005) 537.
- Satoshi Ogawa, Tatsuo Naijo, Yasuo Kimura, Hisao Ishii, and Michio Niwano, "Displacement current measurement as a tool to characterize organic field effect transistors", Synthetic Metals 153 (2005) 253.
- 宮本浩一郎、石橋健一、山口遼太郎、木村康男、石井久夫、庭野道夫,「多重内部反射型赤外吸収分光法による DNA ハイブリダイゼーションの液中その場観察」, 表面科学 26 (2005) 553.
- S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii and M. Niwano, "Photoinduced doping of organic field effect transistors studied by displacement current measurement and infrared absorption spectroscopy in the multiple internal reflection geometry", Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 530.
- Naofumi Abiko, Keiji Sugi, Tamotsu Suenaga, Yasuo Kimura, Hisao Ishii, and Michio

- Niwano, "Carrier injection characteristics of metal/Alq3 interface with a long chain alkane insertion layer", Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 442.
- H. Ishii, S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, and M. Niwano, "Ambient Gas Effect to Pentacene FET Studied by Displacement Current Measurement: Photo-induced Doping Effect", The proceeding of International Symposium on Super-Functionality Organic Devices, (IPAP Conference Series 6) (2005) 31-34.
  - Yasuo Kimura, Hirokazu Shiraki, Ken-ichi Ishibashi, Hisao Ishii, Kingo Itaya, and Michio Niwano, "In-situ, real-time infrared spectroscopy study of formation of porous anodic alumina on Si", Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) C296.

#### <大澤グループ>

- K. Kunitatsu, T. Senzaki, M. Tsushima and M. Osawa, "A combined surface-enhanced infrared and electrochemical kinetics study of hydrogen adsorption and evolution on a Pt electrode", Chem. Phys. Lett. 401: 451-454 (2005).
- Y. Yan, Q. Li, S. Huo, M. Ma, W. Cai and M. Osawa, "Ubiquitous Strategy for Probing ATR Surface-Enhanced Infrared Absorption at Platinum Group Metal-Electrolyte Interfaces", J. Phys. Chem. B., 109 : 7900-7906 (2005).
- S. Huo, Q. Li, Y. Yan, Y. Chen, W. Cai, Q. Xu and M. Osawa, "Tunable Surface-Enhanced Infrared Absorption on Au Nanofilms on Si Fabricated by Self-Assembly and Growth of Colloidal Particles", J. Phys. Chem. B., 109: 15985 - 15991 (2005).
- W. Zhou, S. Ye, M. Abe, T. Nishida, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki, "Oxidation States and CO Ligand Exchange Kinetics in a Self-Assembled Monolayer of a Triruthenium Cluster Studied by In Situ Infrared Spectroscopy", Chem. Eur. J., 11: 5040 - 5054 (2005).
- G. Samjeske and M. Osawa, "Current Oscillations during Formic Acid Oxidation on a Pt Electrode: Insight into the Mechanism by Time-Resolved IR Spectroscopy", Angew. Chem. Int. Ed., 44: 5694-5698 (2005).
- G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, A. Yamakata, H. Mukoyama, H. Okamoto and M. Osawa, "Potential Oscillations during Formic Acid Oxidation on Pt Electrodes: Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Study", J. Phys. Chem. B, 109, 3509-23516 (2005) .
- H. Imahori, J. Liu, H. Hotta, A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, G. Li, S. Ye, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, "Hydrogen Bonding Effects on the Surface Structure and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured SnO2 Electrodes Modified with Porphyrin and Fullerene Composites", J. Phys. Chem. B 109: 18465 - 18474 (2005).
- J. Holman, P. B. Davies, T. Nishida, S. Ye, D. Neivandt, "Sum Frequency Generation from Langmuir Blodgett Multilayer Films on Metal and Dielectric Substrates", J. Phys. Chem. B (Feature Article), 109: 18723-18732. (2005).
- Y. Ayato, K. Kunitatsu, M. Osawa and T. Okada, "Study of Pt Electrode/Nafion Ionomer

- Interface in HClO<sub>4</sub> by in situ Surface-Enhanced FT-IR Spectroscopy”, J. Electrochem. Soc., A203-A209 (2006).
- H. Shiroishi, Y. Ayato, J. Rais, K. Kunimatsu, M. Osawa and T. Okada, “Effect of cobalt bis(dicarbollides) on electrochemical oxygen reduction on Pt electrode in methanol-acid solution”, Electrochimica Acta, 51, 1225-1234 (2006) .
  - Y. Ayato, K. Kunimatsu, M. Osawa and T. Okada, “Study of Pt Electrode/Nafion Ionomer Interface in HClO<sub>4</sub> by in situ surface-enhanced FT-IR spectroscopy”, J. Electrochem. Soc., 51, 1225-1234 (2006).
  - K. Kunimatsu, H. Uchida, M. Osawa, and M. Watanabe, “In Situ Infrared Spectroscopic and Electrochemical Study of Hydrogen Electro-oxidation on Pt Electrode in Sulfuric Acid”, J. Electroanal. Chem., 587, 299-307 (2006).
  - S.-J. Huo, X.-K. Xue, Y.-G. Yan, Q.-X. Li, M. Ma, W.-B. Cai, Q.-J. Xu, and M. Osawa, “Extending in Situ Attenuated-Total-Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy to Ni Electrodes”, J. Phys. Chem. B, 110, 4162-4169 (2006).
  - A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota and M. Osawa, “Laser-Induced Potential Jump at the Electrochemical Interface Probed by Picosecond Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy”, J. Phys. Chem. B, 110, 6423-6427, (2006).
  - T. Nishida, M. Johnson, J. Holman, M. Osawa, P. B. Davies and S. Ye, “Optical Sum-Frequency Emission from Langmuir-Blodgett Films of Variable Thickness: Effects of the Substrate and Polar Orientation of Fatty Acids in the Films”, Phys. Rev. Lett., 96, 077402 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)