

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」  
平成 14 年度採択研究代表者

鯉沼 秀臣

(東京大学新領域創成科学研究科 客員教授)

「電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発」

## 1. 研究実施の概要

本研究課題では、不純物のドーピングという欠陥誘起を伴う方法に代わり、電界効果によるクリーン電荷制御技術を用いて、構成層、表面・界面、チャンネルのナノサイズ制御をベースとする新エネルギー利用システムの構築を掲げている。これまでの研究では、酸化物および $\pi$ 共役分子材料について、機能開発の舞台となる表面・界面、薄膜成長のナノ構造技術を重点に開発を進め、例えば酸化チタン基板の原子レベル表面処理などの重要な要素技術の確立に成功している。これらの要素技術を効果的に用いて、エネルギーの変換・高度利用につながる新現象の発見や光触媒機能、磁性機能の現象解明、新機能デバイスの開発を進めている。

今年度得られた主要な成果として、(1) 単一分子バッファ層を用いた高移動度トランジスタの実現「鯉沼・松本 G」、(2) 半導体 IR レーザーを用いたレーザー MBE 法の開発「鯉沼・松本 G」、(3)  $\pi$  共役半導体の分子層エピタキシーを実証する RHEED 振動の観察「鯉沼・松本 G」、(4) ルチル単結晶に続くアナターゼ薄膜型二酸化チタン電界効果トランジスタの開発「松本・鯉沼 G」、(5) 光触媒作用における異常膜厚効果の発見と量子化モデルの提唱「松本 G」、(6) LED 実用化に向けたレーザー加熱型 MOCVD 装置の開発「角谷・鯉沼 G」、(7) 有機・分子エレクトロニクスを目指した超平坦化ナノ電極基板の開発「和田 G」、(8) 極性 (p,n) 制御と新機能探索を目指した新規有機分子の合成「和田 G・福元 G」が挙げられる。

平成 18 年度は、基板表面処理技術、新材料合成、新機能基板、新方式製膜システムの開発などナノ構造制御の要素技術開発フェーズから、実際に要素技術を組み合わせたデバイス技術へ移行する過渡期にあたり、これに関連する成果が得られている。最終年度の見通しとして、エネルギーの高度利用に向けたデバイス開発と実証に力点を置いた研究を進めていく。

## 2. 研究実施内容

### (1) 有機のn型電界効果トランジスタでの世界最高移動度を達成（鯉沼・松本G）

有機半導体を使ったトランジスタは、フレキシブル性・低温合成可能などの観点から注目されている。しかしながら、p型のトランジスタはアモルファスシリコン( $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )の性能を超えるような報告が相次いでいるのに対して、n型のトランジスタは十分ではなく、有機半導体の性能限界とも考えられていた。我々は薄膜技術の不完全性がその原因と考え、ペンタセン単分子層バッファが基板の分子ぬれ性を改善して  $\text{C}_{60}$  薄膜の結晶性を画期的に向上することを見出した。この膜を使ったトランジスタはn型電界効果移動度がおよそ  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という有機デバイスで世界最高の値を示した（図1）。これによってn型についてもアモルファスシリコンの性能を十分に上回る有機半導体の電子機能の可能性を実証した。

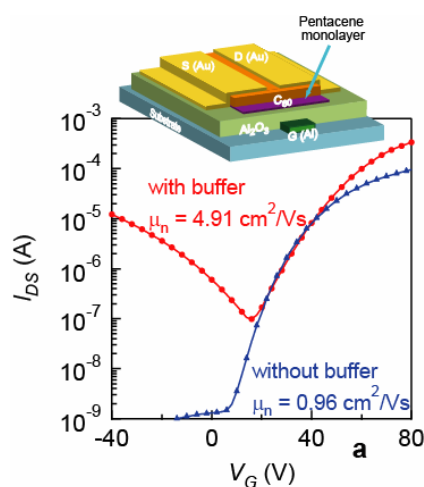


図1：ペンタセン単分子層バッファを用いた  $\text{C}_{60}$  電界効果トランジスタの  $V_g$ - $I_d$  曲線

### (2) 半導体 IR レーザーを用いたレーザー-MBE 法の開発と $\pi$ 共役半導体 $\text{C}_{60}$ 薄膜における RHEED 振動の観察（鯉沼・松本G）

パルス UV エキシマレーザー堆積法は高品質酸化物薄膜の作製方法として知られているが、有機材料に適用するとレーザーによって分子のランダムな分解が進行し、高品質なデバイスグレードの薄膜を作製するのは困難であった。CW モードの半導体 IR レーザーを用いることによって、分子にダメージを与えることなく製膜が可能となり、クヌーセンセルによる熱蒸発 MBE に比べて非常に安定した製膜を実現した。この方法を用いて  $\text{C}_{60}$  の RHEED 振動の観察に成功した。RHEED 振動観察は、薄膜成長を原子・分子レベルのサイズで一層一層制御できる証拠であり、 $\pi$  共役半導体薄膜成長における最初の実証である。

### (3) アナターゼ型二酸化チタン電界効果トランジスタの開発（松本・鯉沼G）

近年  $\text{TiO}_2$  は光触媒としてだけでなく、電子・磁性材料としても注目を集め始めている。本PJにおいて我々は既にルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶を用いて  $\text{TiO}_2$  トランジスタの動作確認を世界に先駆けて行ったが、さらにルチル型よりも光触媒活性が高く、高い電子特性が期待されるアナターゼ型薄膜においても高品質薄膜の作製によってトランジスタ動作を確認し、ルチル型よりも良好な特性を得ることに成功した。薄膜トランジスタ化によって、Co 添加  $\text{TiO}_2$  の磁性起源探索や光触媒反応制御への展開が可能となった。

#### (4) 光触媒作用における異常膜厚効果の発見と量子化モデルの提唱 (松本G)

膜厚をナノサイズで連続的に変化させた光触媒薄膜を形成することにより、光活性の膜厚依存性を詳細に調べた。この“膜厚依存光活性スペクトル”のスペクトル形状から、光触媒の電界量子閉じ込め効果と考えられる新現象を発見した。

パルスレーザー堆積法により、本PJで開発した超平坦電導性 Nb:TiO<sub>2</sub> 基板上に膜厚が連続的に変化した TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積した。硝酸銀水溶液中で超高压水銀ランプを薄膜に照射し、Ag の光析出反応により光活性を評価した。図2は、膜厚を変化させたときの Ag の光析出量を表している。~5nm の狭い膜厚領域で著しく光活性が増大するシャープなピークが観測された (半値幅~4nm)。このピークは、照射する波長によって異なる複数のピークから成り立っており、光の波長によって、光活性を与える最適膜厚が異なることが分かった。この膜厚領域では、硝酸銀水溶液の redox 準位と Nb:TiO<sub>2</sub> 半導体電極のフェルミ準位との差から、薄膜に 1 MV/cm 以上の電界がかかることが予想される。その結果、バンド間遷移が量子化され、超高压水銀ランプの輝線に対して共鳴吸収を引き起こす膜厚で著しく光活性が増大したものと考えられる。

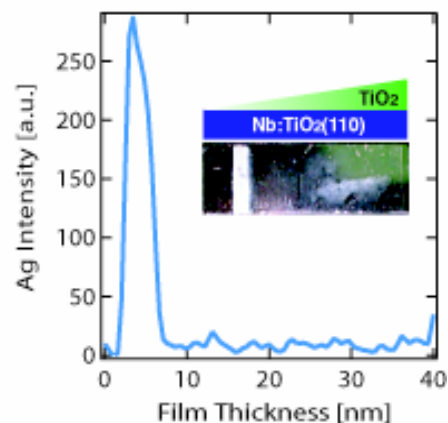


図2 TiO<sub>2</sub>(110)/Nb:TiO<sub>2</sub>(110)の膜厚依存光活性スペクトルと試料写真。膜厚~5nm で銀光析出反応が著しく増大している。

#### (5) LED 実用化に向けたレーザー加熱型 MOCVD 装置の開発 (角谷・鯉沼G)

酸化亜鉛は、pn 接合による発光デバイスの青色発光の成功 (東北大川崎研、東工大鯉沼研の共同研究) が報告され、窒化ガリウムにとって代わる未来の発光光源として注目されている。実用化に向けて、量産性の高い MOCVD 装置による発光デバイス作製が急務である。酸化亜鉛の p 型化は一般に容易ではなく、レーザー加熱を用いた新しい基板加熱機構がキーポイントとなっている。そこで、MOCVD 装置とレーザーによる基板加熱機構を組み合わせた新しい装置を作製した。本開発装置では、1000°C以上の急熱・急冷や温度傾斜法が可能であり、この装置を用いて量産型酸化亜鉛発光デバイスへ展開する。

#### (6) 貼り合わせ法による超平坦集積化ナノ電極基板の開発 (和田G)

デバイスを作製するためには、リフトオフやエッチングによってパターニングされるが、これらの方法では、基板表面の平坦性を維持することは困難で、電極間の分子を直接観察することができないという根源的な問題がある。そこで、新たに貼り合わせ法によって、(1)分子観測と(2)デバイス特性評価を同時に行うことの出来る超平坦集積化ナノ電極基板の開発を進めてきた。新たに提案した貼り合わせ法によって、電極付近の凹凸は±0.2nm程度と、分子の直径に比較して十分に小さい超平坦集積化ナノ電極基板を試作に成功した。

### (7) 有機材料の極性制御を目指した新規有機材料の合成 (福元G)

オリゴチオフェン及びその誘導体は有機FET材料として材料化学の分野で注目を集めており、既に一部の合成化学者により様々な誘導体の合成が報告されている。n型やambipolar型のFET特性を発現することを目指して、オリゴチオフェン(3、4量体)の両末端または内部に電子余剰環(アクセプター)であるピリジンを導入したオリゴマーを有機金属錯体を用いた炭素-炭素結合反応により系統的に合成を進めてきた。

平成18年度では、引き続きオリゴチオフェン(3、4量体)の両末端にアクセプターであるピリミジン、ピラジン、ジチアゾールが結合したオリゴマーを合成し、それらの基本的な化学的性質について調べた。粉末状態では、合成したオリゴマーは分子間で $\pi$ -スタッキングを生じ、高秩序構造をとっていることが分かった。これらの薄膜状態での分子構造について検討を進めている。

## 3. 研究実施体制

### (1) 鯉沼グループ

#### ① 研究者名

鯉沼 秀臣(東京大学 客員教授)

#### ② 研究項目

- ・有機材料における分子層エピタキシー技術の開発
- ・ $\pi$ 共役材料電界効果デバイスの作製
- ・薄膜デバイス作製から評価を一括して行う標準化サイズのマルチチャンバーアレーの開発
- ・地球シミュレーターによる高温超伝導ジョセフソンプラズマの形成とTHz電磁波発生の理論的予測と実験による検証
- ・ダイヤモンド薄膜における電界効果・室温超伝導の条件予測と材料技術から見た実験的検討

### (2) 松本グループ

#### ① 研究者名

松本 祐司(東京工業大学 助教授)

#### ② 研究項目

- ・酸化物基板の原子レベル平坦化技術の開発
- ・酸化物を用いた電界効果の機能と磁性、光触媒への展開
- ・原子レベル平坦基板を用いた光触媒機能の解明

### (3) 福元グループ

#### ① 研究者名

福元 博基(東京工業大学 助手)

②研究項目

- ・ ナノスケール FET の作製を指向した  $\pi$  共役有機高分子の合成
- ・ 合成した有機分子の薄膜化とその特性評価

(4) 角谷グループ

①研究者名

角谷 正友 ((独)物質・材料研究機構 主幹研究員)

②研究項目

- ・ 内部電界効果による無機半導体薄膜の新機能探索
- ・ MOCVD 法による酸化亜鉛の薄膜合成

(5) 和田グループ

①研究者名

和田 恭雄 (早稲田大学 教授)

②研究項目

- ・ 有機ナノ構造による機能素子の開発
- ・ ナノ素子の集積化技術の開発

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

- T. Edura, H. Takahashi, M. Nakata, H. Onozato, J. Mizuno, K. Tsutsui, M. Haemori, K. Itaka, H. Koinuma, Y. Wada, "Single grain and single grain boundary resistance of pentacene thin film characterized using a nanoscale electrode array", Japanese Journal of Applied Physics Part 1, **45**(4B), 3708-3711, 2006.
- H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma, "In situ resonant photoemission characterization of  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  layers buried in insulating perovskite oxides", Journal of Applied Physics, **99**(8), 08S903, 2006.
- M. Nakata, T. Edura, K. Tsutsui, M. Tokuda, H. Onozato, T. Kaneko, K. Nagatsuma, M. Morita, K. Itaka, H. Koinuma, Y. Wada, "Fabrication of planar nano-gap electrodes for single molecule evaluation", Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, **45**(4B), 3766-3767, 2006.
- R. Takahashi, Y. Yonezawa, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto, "Nanoscrapers of ferroelectric  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ", Applied Physics Letters, **88**(15), 152904, 2006.
- D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M.

- Kawasaki, H. Koinuma, *"Ferromagnetism stabilization of ultrathin SrRuO<sub>3</sub> films: Thickness-dependent physical properties"*, Journal of Applied Physics, **99**(8), 08N506, 2006.
- A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma, *"Band structure and Fermi surface of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> thin films studied by in situ angle-resolved photoemission spectroscopy"*, Physical Review B, **73**(19), 195105, 2006.
  - J. Kasai, N. Okazaki, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, Y. Matsumoto, H. Koinuma, T. Hasegawa, *"Direct observation of interlayer Josephson vortices in heavily Pb-doped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> by scanning superconducting quantum interference device microscopy"*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, **45**(17-19), L490-L492, 2006.
  - H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma, *"Robust Ti<sup>4+</sup> states in SrTiO<sub>3</sub> layers of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> junctions"*, Applied Physics Letters, **88**(19), 192504, 2006.
  - K. Shibuya, T. Ohnishi, T. Uozumi, T. Sato, M. Lippmaa, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, *"Field-effect modulation of the transport properties of nondoped SrTiO<sub>3</sub>"*, Applied Physics Letters, **88**(21), 212116, 2006.
  - Y. Suzaki, S. Ejima, T. Shikama, S. Azuma, O. Tanaka, T. Kajitani, H. Koinuma, *"Deposition of ZnO film using an open-air cold plasma generator"*, Thin Solid Films, **506**, 155-158, 2006.
  - H. Wadati, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *"Temperature-dependent soft X-ray photoemission and absorption studies of charge disproportionation in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>"*, Journal of the Physical Society of Japan, **75**(5), 054704, 2006.
  - Noritaka Fukuo, Hideki Mashima, Yuji Matsumoto, Taro Hitosugi, and Tetsuya Hasegawa, *"Correlation between flux pinning and inhomogeneous electronic distribution of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> directly probed by scanning tunneling microscopy/spectroscopy"*, Physical Review B, **73**(22), 220505, 2006.
  - T. Matsuoka, Y. Kobayashi, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, M. Sumiya, *"N-polarity GaN on sapphire substrate grown by MOVPE"*, Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, **243**(7), 1446-1450, 2006.
  - A. Kumagai, Y. Fujiwara, H. Fukumoto, S. Sasaki, H. Koinuma, T. Yamamoto, *"Molecular alignments studied by X-ray diffraction analysis and optical properties of"*

- vacuum-deposited thin films of thiophene-pyridine co-oligomers*", Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, **45**(20-23), L598-L601, 2006.
- H. Fukumoto, A. Kumagai, Y. Fujiwara, H. Koinuma, T. Yamamoto, "*Synthesis and basic optical properties of new  $\pi$ -conjugated thiophene-pyridine co-oligomers*", Heterocycles, **68**(7), 1349-1357, 2006.
  - K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, H. Koinuma, "*High-mobility  $C_{60}$  field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates*", Advanced Materials, **18**(13), 1713, 2006.
  - T. Makino, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, "*Shifting donor-acceptor photoluminescence in N-doped ZnO*", Journal of the Physical Society of Japan, **75**(7), 073701, 2006.
  - A. Ohtomo, S. Takagi, K. Tamura, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, "*Photo-irresponsible thin-film transistor with  $Mg_xZn_{1-x}O$  channel*", Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, **45**(24-28), L694-L696, 2006.
  - T. Makino, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, "*Hole transport in p-type ZnO*", Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, **45**(8A), 6346-6351, 2006.
  - M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Mihara, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto, A. J. Millis, "*Photoemission from buried interfaces in  $SrTiO_3/LaTiO_3$  superlattices*", Physical Review Letters, **97**(5), 057601, 2006.
  - W. Q. Lu, Y. Yamamoto, K. Itaka, V. V. Petrykin, M. Kakihana, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, "*Large magnetic anisotropy in highly c-axis-oriented  $RuEu_{1.5}Ce_{0.5}Sr_2Cu_2O_{10-\delta}$  epitaxial films*", Physical Review B, **74**(9), 092402, 2006.
  - T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota, K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, "*Observation of step-induced magnetic domain formation in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  thin films by photoelectron emission microscopy*", Applied Physics Letters, **89**(11), 112505, 2006.
  - H. Wadati, A. Chikamatsu, M. Takizawa, R. Hashimoto, H. Kumigashira, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, "*Strong localization of doped holes in  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  from angle-resolved photoemission spectra*", Physical Review B, **74**(11), 115114, 2006.
  - T. Makino, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, "*Analysis of Time-Resolved Donor-Acceptor Photoluminescence of N-Doped ZnO*", Journal of the Physical Society of Japan, **75**(9), 095001, 2006.

- Y. Matsumoto, H. Koinuma, Y. Tsuruta and R. Takahashi, "*Combinatorial approach to exploration of a novel fluid oxide flux stable in vacuum for material processing*", Mater.Res.Soc.Symp.Proc. 894 (0894-LL01-05.1), 2006
- T. Ohsawa, H. Koinuma, and Y. Matsumoto, "*High-throughput Studies on Photochemical Properties of Transition Metal-Doped SrTiO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films*", Mater.Res.Soc.Symp.Proc., 894 (0894-LL03-18.1),2006
- M. Haemori, J. Yamaguchi, S. Yaginuma, K. Itaka and H. Koinuma, "*Rapid Optimization of Pentacene Buffer for Rubrene Thin Film Transistors by Using Combinatorial MBE*", Mater.Res.Soc.Symp.Proc. 894 (0894-LL03-35.1), 2006.
- K. Shibuya, T. Ohnishi, T. Uozumi, H. Koinuma, M. Lippmaa, "*An in situ transport measurement of interfaces between SrTiO<sub>3</sub>(100) surface and an amorphous wide-gap insulator*", Applied Surface Science, **252**(23), 8147-8150, 2006.
- Y. Wada, "*Prospects for a Molecular Supercomputer 15 years ahead*" International J. of Nanotechnology, **5**(4&5), 377-382, 2006
- S. Ikeda, S. Saiki, K. Tsutsui, T. Edura, Y. Wada, H. Miyazoe, K. Terashima, I. Inaba, T. Mitsunaga, T. Shimada, "*Graphoepitaxy of sexithiophene on thermally oxidized silicon surface with artificial periodic grooves*" Appl. Phys. Lett. **88**(25), 251905-1-251905-3, 2006
- I. Takeuchi, M Lippmaa, Y Matsumoto, "*Combinatorial Experimentation and Materials Informatics*", MRS Bulletin **31**,999-1003, 2006.
- T. Obata, R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Oshima, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto, "*Epitaxial ScAlMgO<sub>4</sub>(0001) films grown on sapphire substrates by flux-mediated epitaxy*", Applied Physics Letters, **89**(19), 191910, 2006.
- M. Katayama, S. Ikesaka, J. Kuwano, Y. Yamamoto, H. Koinuma, Y. Matsumoto, "*Field-effect transistor based on atomically flat rutile TiO<sub>2</sub>*", Applied Physics Letters, **89**(24), 242103, 2006.
- R. Takahashi, Y. Yonezawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, "*Flux-mediated epitaxy for ferroelectric Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal film growth*", Journal of Electroceramics, **17**(2-4), 189-195, 2006.
- U. S. Joshi, H. Koinuma, "*Binary composition spread approach for parallel pulsed laser deposition synthesis and highthroughput characterization of transparent and semiconducting oxide thin films*", Indian Journal of Pure & Applied Physics, **45**(1), 62-65, 2007.
- R. Takahashi, Y. Tsuruta, Y. Yonezawa, T. Ohsawa, H. Koinuma, Y. Matsumoto, "*Ceramic liquid droplets stabilized in vacuum*", Journal of Applied Physics, **101**(3), 033511, 2007.



- A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma *"In situ Angle-resolved photoemission study of half-metallic  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  thin films"* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2007), 1030-1032
- H. Wadati, A. Maniwa, I. Ohkubo, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma *"In situ photoemission study of  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  epitaxial thin films"* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2007), 963-965
- A. Maniwa, K. Okano, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma *"Transport and magnetic properties of  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  epitaxial films grown on  $LaAlO_3$  substrates"* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2007), 2237-2238

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 21 件)