

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 23 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

長谷川 哲也

東京大学大学院理学系研究科
教授

軽元素を活用した機能性電子材料の創出

§ 1. 研究実施体制

(1)「薄膜合成」グループ

- ① 研究代表者:長谷川 哲也 (東京大学大学院理学系研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算とエピタキシャル薄膜合成

(2)「デバイス作製」グループ

- ① 主たる共同研究者:島田 敏宏 (北海道大学大学院工学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・軽元素を含んだ機能性薄膜の有機デバイスへの展開

(3)「プロセス開発」グループ

- ① 主たる共同研究者:中尾 祥一郎 (神奈川科学技術アカデミー・イノベーションセンター、常勤準研究員)
- ② 研究項目
 - ・軽元素を含んだ機能性薄膜の実用合成プロセスの開発

§ 2. 研究実施の概要

これまでの研究から、 SrTiO_3 基板上に堆積し、面内に圧縮歪を印加した SrTaO_2N エピタキシャル薄膜が室温で強誘電性を見出しているが、圧電応答顕微鏡測定より、リラクサー的な cis 型相と古典的な強誘電 tran 相との混合物になっていることが判明している。そこで、基板との格子整合に優れた $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ 薄膜を合成し、特に $x \sim 0.5$ で大きなエピタキシャル歪を印加することに成功した。また、同薄膜について直線偏光 X 線吸収分光および TEM/EELS 測定を行った結果、望みの trans 体によると思われる異方性を直接観測した。

一方、仕事関数を制御した透明導電体としては、 InO_xF_y (高仕事関数) および TaON (低仕事関数) が有望であることを実証してきた。応用に際しては、光学特性の細やか調整が求められるが、前者は F 量により、また後者についても、 TiO_2 との固溶体とすることで、光学特性を連続的に制御できることを見出した。また、周辺物質で新たな高移動度材料の探索を行った結果、PLD 法を用いて合成した微結晶を含まない非晶質 ZnO_xN_y で、 $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える非常に高い移動度を観測した。

上述の軽元素を含む薄膜は、気相成長により直接合成したものであるが、軽元素をより簡便でかつ広い組成範囲で導入する方法として、トボタクティック法について検討した。フッ素化についてはポリ塩化ビニリデン (PVDF) を用いる方法が有用であり、酸素欠損量や結晶構造に応じてフッ素量を制御できることを見出した。また、物性の制御のため酸素量の調整も重要となるが、 NaClO 溶液を用いた反応が特に薄膜試料に対しては有用であることを実証した。

東大および KAST で作成された酸化物透明電極を用いてデバイスを作製するにあたり、エッチングによる電極のパターン化が不可欠である。反応性イオンエッチングを用いてさまざまな酸化物に対してパターンを作製することに成功した。レーザーリソグラフィを併用することで、 $10 \mu\text{m}$ の分解能で任意のパターンを描いてデバイスを作製することも可能になった。

アナターゼ型 TaON のシード層用に高品質なアナターゼ型 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ (TNO) の作製を試みた。暗視野顕微鏡観察から TNO の導電性がクラックの生成によって支配されている事を明らかにした。さらに、クラックの生成を抑制する為に、結晶化アニールと欠陥除去アニールからなる二段階アニール法を開発した。本手法により、以前に比べて遥かに広い成膜酸素分圧で低抵抗の TNO 膜が得られるようになり、有機デバイス用に高品質な薄膜を提供できる体制が整った。

一方で、TNO が酸素不定比によって導電性を幅広く制御できる特徴がある事に着目し、TNO に透明電極とホールブロック層の両方の役割を同時に持たせる事を試みた。簡便な室温プロセスである UV オゾン処理によって、TNO 透明導電膜の表面に薄い絶縁性 TNO を形成でき、その結果、ホールブロック層を形成しなくても太陽電池として動作した。特筆すべきはホールブロック性能の目安となるシャント抵抗であり、従来法に比べて 1-2 桁程度大きいことから、リーク電流を非常に低く抑えることができた。

ナノ粒子触媒を用いて CVD 成長を行うことで層状金属カルコゲナイドの多層ナノチューブを合成することに成功した。有機半導体と混合してバルクヘテロ接合を作製するなど、新規デバイスへの応用が期待される。

また、超低仕事関数材料としての期待から、 $(\text{CH})_n$ の化学式を持つ 3 次元的につながった sp^3 炭

素のポリマーを化学的に合成して加熱・脱水素することによりドーブしたナノダイヤモンドを大量合成することを目指している。今年度は収率の大幅に向上させ、P、Si、Ge のドーピングに成功した。ポリマーを 1000°C で焼成することにより、白色透明なダイヤモンドライクカーボンが得られた。

平成 26 年度の代表的な原著論文

- 1) D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii, H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikuhara, and T. Hasegawa, “Possible Ferroelectricity in Perovskite Oxynitride SrTaO₂N Epitaxial Thin Films”, *Sci. Rep.*, 4, 4987/1-4987/6 (2014). (DOI: 10.1038/srep04987)]
- 2) T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, R. Takagi, H. Kamisaka, T. Fukumura and T. Hasegawa, “Topotactic Fluorination of Strontium Iron Oxide Thin Films using Polyvinylidene Fluoride”, *J. Mater. Chem. C*, 2, 5350-5356 (2014). (DOI: 10.1039/C4TC00558A)
- 3) X. Shen, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, “Metallic Transport and Large Anomalous Hall Effect at Room Temperature in Ferrimagnetic Mn₄N epitaxial thin film”, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 072410/1-072410/3 (2014). (DOI: 10.1063/1.4893732)