

研究終了報告書

「原子層ホットエレクトロントランジスタによる低温高効率反応誘起」

研究期間:2020 年 10 月～2024 年 3 月

研究者:野内 亮

1. 研究のねらい

近年、高エネルギー電子の注入によって化学反応の低温化を図る、省エネルギーに資する技術が注目を集めている。特に報告例が多いのは、光励起で生成されたプラズモンの減衰に伴い生じるホットエレクトロンを用いる手法である。このプラズモン励起は光照射を必要とするのに対し、本研究では、光源を必要としない高エネルギー電子生成手法として、半導体工学の世界でホットエレクトロントランジスタとして知られる素子に着目する。この素子の構成要素の中には、エミッタ・絶縁膜・ベースというトンネル接合が含まれており、エミッタ・ベース間に印加する電圧を変えるだけで、ホットキャリア種(ホットエレクトロンかホットホールか)の選択と共に、生成するホットキャリアのエネルギーの制御が可能である。

物質中を走行するキャリアに対し単に電場を印加するだけでも、キャリアの速度は徐々に増加しある程度ホットになり得る。しかし、そうして得た運動エネルギーは物質自体や素子基板等のフォノン励起といったエネルギー移行により失われてしまうため、キャリアの持ち得るエネルギーの最大値には制限がかかる。一方、トンネル接合では、接合にかかる電圧がそのままエネルギーとなり得るため、格段に高いエネルギーを有するホットキャリアを生成できる。

トンネル接合によるホットキャリア生成を用いた例として、走査型トンネル顕微鏡の探針からのトンネル電子・正孔注入による表面吸着分子の反応誘起が広く知られる。これに対し本研究は、半導体工学技術により作製する大面積素子を用いることで、反応系のスケールアップを目指す。これまでも、薄膜トンネル接合素子を用いたシステムの報告例が数少ないながらも存在するが、それに対し本研究では、近年進展著しい原子層科学における知見の活用により、ホットキャリアの注入効率の最大化による反応効率向上を図る。加えて、ホットエレクトロントランジスタの残る一つの要素であるコレクタを模した構造を利用した反応アシスト効果も駆使することで、低い環境温度下でも反応を高効率に誘起する新たな反応系の構築を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の主コンセプトである「大面積トンネル接合を用いたホットキャリア生成と標的分子への注入」を実証した。キャリア注入の確認を確実にするため、電子が注入されると自発的に進む反応を用いた。そのような反応として、アリールジアゾニウム塩水溶液を用いたグラフェンへのアリール付加反応を採用し、単層グラフェン／1-ドデカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)／金蒸着膜という大面積トンネル接合を用いた制御を試みた。その結果、電圧印加に応じて反応度が高まること、SAM 無し(トンネル接合無し)のためにホットキャリアが形成されない素子では反応が抑制されること、などから、ホットキャリア生成とその標的分子への注入による反応誘起がなされたことを確認した。他に、溶液中イオンの再配列に伴う電気化学的效果や、電流変化と反応過程の関係など、本研究で提案する素子構造でどのような現象が起こり得るかという基盤

的な点の理解を得た。

ホットキャリアの高エネルギー化に向け、耐電圧性の高い無機絶縁膜成膜技術の確立と反応制御への適用を達成した。主コンセプト実証に用いたトンネル絶縁膜は、有機チオール SAM という耐電圧性の低いものであった。そこで、大面積にわたって均一な厚さで量子トンネル効果が発現するほどの極薄膜厚領域の無機絶縁膜を形成可能な手法として、原子層堆積法 (ALD) を採用した。まず、高ドーパ Si 基板上の ALD アルミナ膜の絶縁耐力を調査し、約 5 eV までの高エネルギーホットキャリアが形成可能と分かった。また、平滑性に優れる下部電極として層状結晶薄片に着目し、ダングリングボンドフリー故に ALD 成膜性が悪い層状結晶表面上で均一に ALD 成膜する方策として、層状結晶表面の自然酸化膜を用いることの優位性を提唱しそれを実証した。以上の知見を用いて作製した遷移金属ナノシート膜/ALD アルミナ膜/層状金属薄片トンネル接合を用い、炭化水素系分子の活性化を達成した。

関連する知見として、電圧印加に伴って生じる反応が半導体工学素子自体に与える影響を明らかにした。有機単結晶素子に電圧を印加すると、電極/有機半導体界面に存在する電荷注入障壁への電圧集中が起こる。その結果として、電極表面の陽極酸化に伴うと考えられる電流変化が起きることを見出すと共に、実験的に得た素子特性変調への寄与を、電流変化モデルを構築し解明した。本研究課題の素子構造においても、標的分子が吸着する層として半導体性の物質を用いる場合は、電極界面の特性変化に留意が必要である。

(2) 詳細

● **本研究の主コンセプト「大面積トンネル接合を用いたホットキャリア生成と標的分子への注入」の実証**

主コンセプト実証のため、注入がなされれば自発的に進む反応として、ベンゼンジアゾニウム塩水溶液を用いたグラフェンへのアリアル付加反応の制御を目指した。ベンゼンジアゾニウム分子は、電子注入がなされるとアリアルラジカルを生じ、グラフェン表面へ自発的に結合を形成することが知られており(図 1a)、その結果としてグラフェンの Raman 散乱スペクトルに出現する D バンドと呼ばれるピークにより反応確認が可能となる。トンネル接合の下部電極としてフォトリソグラフィーによりパターンニングした金薄膜を、トンネル絶縁膜として 1-ドデカンチオール自己組織化単分子膜 (SAM) を、上部電極として化学気相堆積法にて合成されたグラフェンをウェット転写し、主コンセプト実証のための素子構造とした(図 1b)。

主コンセプト実証のための反応対象分子として、浸漬だけでは反応が起こらないメキシベンゼンジアゾニウムを選択し、電圧 V_{EB} の印加による反応誘起がなされるか否かを調査した。 V_{EB} 印加に伴い、 V_{EB} の形成する電場を遮蔽するように溶液中のイオンが再配列する(図 1c)。 V_{EB} の正負によりトンネル接合形成部に配列するイオンの極性が変わり、エネルギー図に示すようなグラフェンの Fermi 準位シフトが起きる。ホットエレクトロン注入となる V_{EB} 正領域での結果を図 1d,e に示す。反応度の指標として、頻用される Raman 散乱スペクトルの D バンド強度に加え、結合形成に伴う sp^2 構造破壊に起因する V_{EB} 印加中の電気抵抗増大を見出した。どちらの指標も V_{EB} に応じて増大している。トンネル接合での電圧降下分がホットエレクトロンのエネルギーと

なるため、SAM 無しの場合はホットエレクトロンが生成されない。実際、SAM 有りの素子構造において反応度が高まっていることが、両指標の結果から見て取れる。このことは、本素子においてホットエレクトロン注入がなされ、それによって反応が進行したことを示すものである。

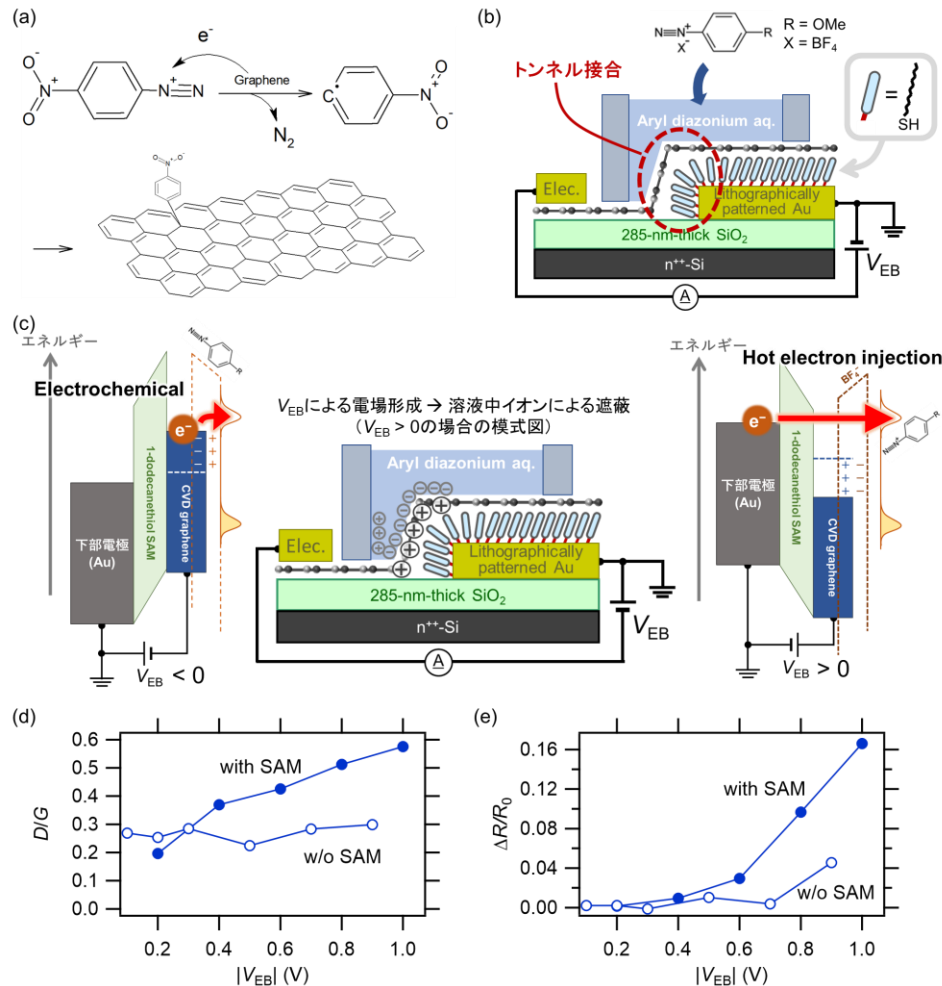


図 1 グラフェン／1-ドデカンチオール SAM／金薄膜から成る大面積トンネル接合を用いた反応制御。(a) 反応模式図。(b) 素子構造。(c) V_{EB} 印加に伴うイオン再配列効果。(d) Raman 散乱スペクトルの D/G 強度比の V_{EB} 依存性。(e) 電圧印加中の電気抵抗増大率の V_{EB} 依存性。

● ホットキャリアの高エネルギー化に向けた耐電圧性の高い無機絶縁膜成膜技術の確立

主コンセプト実証に用いた素子構造において、トンネル絶縁膜を形成するチオール分子 SAM は、電気化学的に 1 V 程度で還元的脱離を起こすことが知られている。ホットキャリアエネルギーは印加電圧値で決まるため、生成可能なキャリアエネルギーに制限がかかってしまう。そのため、より耐電圧性の高い無機絶縁膜にてトンネル接合を形成するための検討を進めた。

大面積にわたって均一な厚さで量子トンネル効果が発現するほどの極薄膜厚領域の無機絶縁膜を形成可能な手法として、原子層堆積法 (ALD) を採用した。高ドーパ Si 基板上に ALD アルミナ膜を製膜し、銀ペーストで上部電極を形成してその電気的特性について調査した (図 2a)。トンネル接合に流れる電流は、理論通り、絶縁膜厚に対して指数関数的な依存性を示し

ている(図 2b)。このことから、トンネル接合が歩留まり良く形成できていること、少なくとも上部銀ペースト電極の大きさであるセンチメートルスケールにわたってピンホールフリーの極薄絶縁膜が形成できていることが確認できた。トンネル接合に印加する電圧値が、トンネル接合で形成できるホットキャリアのエネルギーそのものになる。そこで、どこまで高いエネルギーのホットキャリアを形成できるかを調べるため、作製したトンネル接合が絶縁破壊を起こすまで電圧を上昇させながら電流電圧特性を再度測定した。その結果、本研究の素子構造においては、約 5 eV までのエネルギーのホットキャリアが生成できる、という基本的な情報を得た(図 2c)。

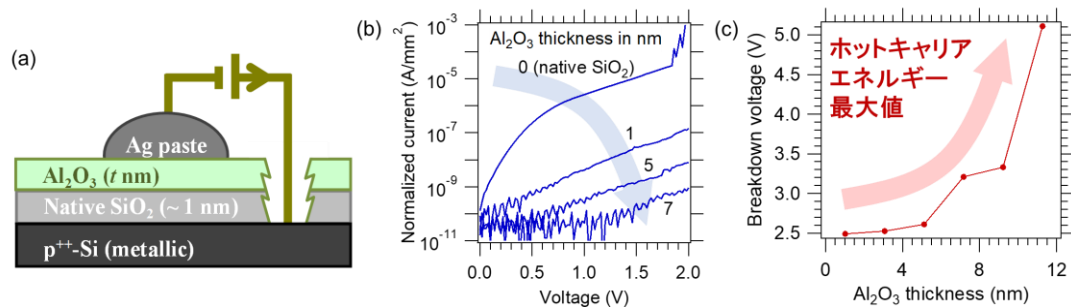


図 2 銀ペースト／アルミナ／高ドーパ Si 構造の大面积トンネル接合を用いた ALD アルミナ膜評価。(a) 試料構造。(b) 接合面積で規格化した電流電圧特性。(c) 絶縁耐力の膜厚依存性。

ALD はコンフォーマルに極薄無機絶縁膜を均一な厚さで成膜できる強力な手法である。しかしそれは、前駆体分子の成膜先表面に対する濡れ性が良い場合に限られる。本研究の素子構造で ALD 成膜先となるトンネル接合下部電極としては、平滑性に優れ、且つ、ホットキャリア形成の場となる電極端が明瞭な、層状結晶の剥離薄片が有力候補である。しかし、層状結晶表面はダングリングボンドフリーであるため、欠陥やエッジで優先的に前駆体吸着が起こり、均一な ALD 成膜は不可能である(図 3a)。均一性向上のために、層状物質である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)の一種 MoS₂ に対し、表面酸化処理を行った報告がある。そこで、酸素プラズマ処理時間を変えた調査を行ったところ、短い処理時間でもダメージ導入による電流減少が確認された(図 3b)。そこで、自然酸化膜を形成する層状金属 TMD である TaS₂ に着目した。酸化処理無しで、即ち損傷を気にすることなく、均一な ALD 成膜が可能と分かった(図 3c)。半導体性層状結晶にも適用可能な考え方であり、エレクトロニクス応用など広く影響力のある成果である。

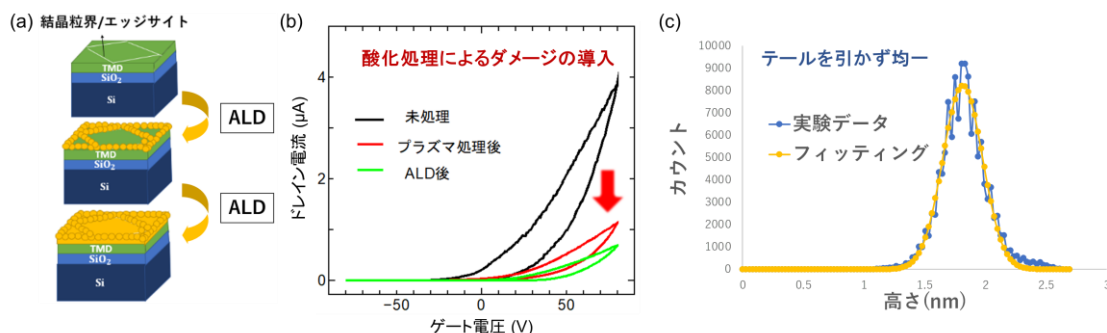


図 3 (a) TMD 等の層状結晶上での ALD 成長の模式図。(b) 30 s の酸素プラズマ処理による MoS₂ トランジスタの性能劣化。(c) TaS₂ 上での 2 nm 厚の ALD アルミナ成膜後の高さ分布。

● 無機絶縁膜トンネル接合を用いた炭化水素系分子の活性化の達成

層状結晶の剥離薄片上における極薄無機絶縁膜の成膜技術確立を受け、主コンセプト実証に用いた反応と比して誘起が困難な反応への展開を目指した。標的分子としてはメタンを、原子層触媒層としては、室温ではメタン酸化能が無いことを事前に確認済みの RuO_2 ナノシートを採用した。 RuO_2 ナノシート膜/ALD アルミナ膜/層状金属 (TaS_2) 薄片トンネル接合に対し、メタンを曝露しながら電圧を長時間印加した(図 4a)。トンネル接合部となる薄片端で測定した Raman 散乱スペクトルにおいて、炭化水素系分子の酸化生成物であるアモルファスカーボンのピーク増大が見られた電圧極性から、ホットエレクトロン注入により反応が誘起されたと分かる(図 4b,c)。詳細解明の途上だが、本研究の素子構造の汎用性を示す重要な成果である。

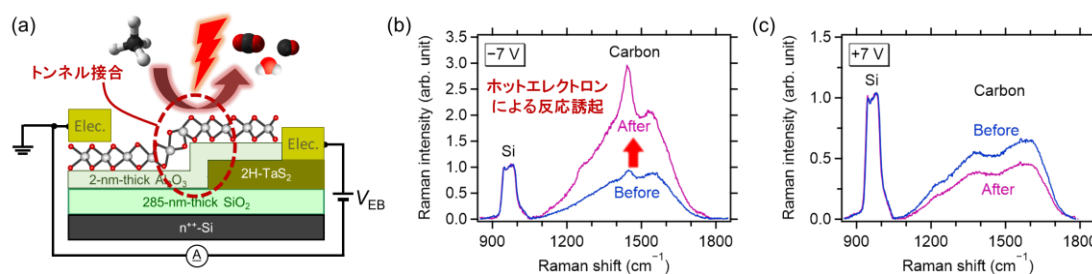


図4 RuO_2 ナノシート膜/ALDアルミナ膜/ TaS_2 薄片から成る大面積トンネル接合を用いた反応制御。(a) 素子構造と反応の模式図。(b) -7 V , (c) $+7\text{ V}$ 印加前後の Raman 散乱スペクトル。

● 関連する知見:電圧印加に伴って生じる反応が半導体工学素子自体に与える影響

半導体工学素子の動作を支配する要素の一つに、電極/半導体界面に存在する電荷注入障壁がある。半導体素子においては、このエネルギー障壁に起因する電気抵抗のため、電極/半導体界面への電圧の集中が起こり得る。有機半導体単結晶を貼り付けて作製した素子の動作不安定性を調査したところ、電圧集中の結果として、電極表面の陽極酸化に伴うと考えられる電流変化が起きることを見出した。また、この現象以外の動作不安定性要因も含めた包括的な電流変化モデルを構築し、素子の電流変化の様子を再現することにも成功している。本研究課題の素子構造においても、反応促進の観点から、標的分子が吸着する層として半導体性の物質を選択するケースが想定される。そのような場合において、電極界面の特性変化に注意が必要であることを示したという点において、本研究課題とも関連する知見といえる。

● 本さがけ研究を通じて実現した領域内外の研究者との連携

本さがけ領域のアドバイザーである信州大学の杉本渉先生からは、原子層触媒層として RuO_2 等のナノシート分散液をご提供いただき、無機絶縁膜を有するトンネル接合を用いた炭化水素系分子の活性化の成果につながっている。

また、本領域の研究者である物質・材料研究機構の永村直佳氏に対しては、層状結晶の剥離薄片に化学的処理を施した試料を複数提供してきている。永村氏の持つ位置分解的 X 線光電子分光技術により、当該処理の進行に伴う表面状態変化などの解明につながった。

3. 今後の展開

社会実装のためには、本研究の目指すホットキャリア反応のスケールアップを着実に進めていく必要がある。

ホットキャリアを生成するには電流をトンネル接合に導く必要があるため、まずは、それに適した電極配置により反応面積の最大化を図る。反応面積が増大すれば、クロマトグラフィーや昇温反応法など、反応検出にある程度の数の反応生成物量を必要とする手法を使うことが可能になる。反応生成物に関する詳細な情報が得られれば、反応メカニズムに対して多方面からの検証が可能になるため、基礎科学的理解を進めるという観点でも重要なステップである。

次に、副コンセプトであるコレクタ様電極を用いた反応アシスト効果の実証を行う。反応性の増大は反応対象分子の拡大に直結するため、本系の汎用性の獲得という意義を有する。

真に社会実装を行うためには、本研究課題で提案する素子構造が有用な反応系に適用できることを示す必要がある。本研究の素子構造の特長は、極薄無機絶縁膜の絶縁耐力の高さを活かした高エネルギーホットキャリア生成にあると考えられ、その恩恵を強く受けるような反応系として、高安定(難酸化性・難還元性)分子の活性化を必要とするような系を中心に探索したい。

4. 自己評価

● 研究目的の達成状況:主コンセプトの実証

副コンセプトである「コレクタ様電極による反応アシスト効果」については未達であるものの、本研究の主コンセプトである「大面積原子層トンネル接合を用いたホットキャリア生成と標的分子への注入」は達成した。コンセプト実証に用いた反応(アリアルジアゾニウム塩水溶液を用いたグラフェンへのアリアル付加反応)自体は、そもそも不安定なジアゾニウム分子を用いているため、難しい反応とは言えない。しかし、本研究で提案する素子構造においてどのようなことが起きるのか、という最も基本的な部分に関する理解を得たという、方法論の確立という意味においても意義深い成果である。また、主コンセプト実証後は、気相反応への展開など、本研究の素子構造の汎用性を示唆する結果も得つつある。以上のことから、本研究の目的の根幹部分については実現を見たと考えている。

● 研究の進め方:ディプロマ・ポリシーとの両立

研究体制としては、当研究室に所属する学生の手を借りながら研究を進めた。研究代表者は、電子物理工学科というエレクトロニクスおよび物理学を修めることを目的とする学科に所属している。学生の教育を考えると、所属学科のディプロマ・ポリシーに沿った研究課題を与える責任が生じるため、化学的な研究課題の遂行との両立には心を砕いた。ポイントは、化学的な現象の背景には物理的素過程がある、という事実である。物理的素過程の制御を前面に出した研究課題とすることで、研究代表者の所属学科の教育と化学の分野に属する本研究の推進を両立できた。

研究費の主な使途としては、原子層堆積(ALD)装置の導入が挙げられる。本研究で提案する素子の最大の特長である高エネルギーホットキャリア形成を可能にするのが、絶縁耐力の高い極薄無機絶縁膜である。これを大面積で成膜し得るほぼ唯一の手法がALDであり、本研究の根幹を成すという意味で、導入効果は非常に大きかった。

● 研究成果の波及効果:反応制御の新コンセプト提示と高エネルギーキャリアによる高効率化

科学技術への主な貢献は、原子層ホットエレクトロランジスタを用いるという新しい反応制御コンセプトを提示したことである。その主要要素である原子層トンネル接合においてどういった現象が起きるのか、という基本的な理解を成し遂げたことも意義深い。化学において従来使われて

いる電氣的デバイスとは異なる素子構造を利用する課題であり、研究代表者の本来属する分野である半導体工学と化学の更なる融合を進めたという点において、基礎科学的意義が大きいと考えている。

反応の低温化・高効率化を目指す本研究は、エネルギー使用量の格段の削減に資するものと考えられる。今後、有用な反応系への展開を実現できれば、社会・経済への波及効果も大きくなると期待される。特に、本研究の特長である高エネルギーホットキャリアの形成に関して、高安定分子の活性化につながれば、広く注目を集める技術になり得る。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:2件

1. Naoka Nagamura, Shun Konno, Morihiro Matsumoto, Wenxiong Zhang, Masato Kotsugi, Masaharu Oshima, and Ryo Nouchi. Photoelectron spectromicroscopy analysis of graphene during gate-controlled photo-oxidation process. Nano Express. 2022, 3, 044003.

層状物質の剥離で得られる二次元物質は、その究極的な薄さのために、表面の化学修飾により物質全体の性質を変調可能となる。本論文では、半導体工学素子を用いた反応制御技術により形成したエッジ選択的光酸化グラフェンに対し、酸化度の異なる領域の位置分解的 X 線光電子スペクトルを解析することにより、反応の進行度に応じた表面化学種の違いを明らかにした。表面化学修飾の状態の解明は、二次元物質の性質変調技術の確立にとって、基本的な知見である。なお、本論文は、本さがけ領域の永村研究者との共同研究の成果である。

2. Yuto Hamahiga and Ryo Nouchi. Effects of source/drain electrode thickness on water-induced instability of laminated organic single-crystal field-effect transistors. Organic Electronics. 2023, 121, 106866.

有機単結晶素子に電圧を印加すると、電極／有機半導体界面に存在する電荷注入障壁が高い電気抵抗を有するために、電極界面への電圧集中が起こる。その結果として電極表面の陽極酸化に伴うと考えられる電流変化が起きることを見出すと共に、実験的に得た素子特性変調への本効果の寄与を、包括的な電流変化モデルを構築し解明した。本研究課題の素子構造においても、標的分子が吸着する層として半導体性の物質を用いる場合は、電極界面の特性変化に留意が必要であるため、本研究に関連する有用な知見を得たといえる。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ✓ 野内亮:「電界効果トランジスタによる二次元物質表面反応の制御」2021 年日本表面真空学会学術講演会, 2021 年 11 月 6 日, オンライン開催. 招待講演.
- ✓ Ryo Nouchi: “Surface Reactions of 2D materials Controlled by Field-Effect Transistors”, Global Conference on Nanotechnology (June 23, 2022, Online). 招待講演.
- ✓ Ryo Nouchi: “Low-Temperature Activation of Methane and Its Electrical Detection Using 2D Transition Metal Oxide Nanosheets”, 2nd Annual

Conference on Global Nanotechnology (NanoSeries2023) (June 20, 2023, ICMM CSIC Materials Science Institute of Madrid, Spain). 招待講演.

- ✓ 田原匠陽, 上野啓司, 野内亮:「自然酸化層を介した遷移金属ダイカルコゲナイド上への原子層堆積」第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月23日, 熊本県熊本市(熊本城ホール).
- ✓ 崎山直央, 西原一樹, 有江隆之, 野内亮:「グラフェントンネル接合による化学反応の誘起:ホットエレクトロン効果と電気化学的効果の競合」第71回応用物理学会春季学術講演会, 2024年3月24日, 東京都世田谷区(東京都市大学世田谷キャンパス).