

研究報告書

「万能性基幹分子による再生型エレクトロニクス創生」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 青木 伸之

1. 研究のねらい

これまでの半導体エレクトロニクスは、適材適所に複数の元素を組み合わせで構成されており、それが材料の再利用を妨げる原因の一つといえる。たとえば集積回路を構成する「金属」、「半導体」、「絶縁体」を一種類の分子で、その分子間の結合状態の違いによって実現でき、さらに使用後にはその分子間の結合を外すことができるならば、すべての分子を回収して再利用する再生型エレクトロニクスが実現される。本研究ではそのような分子を「万能性基幹分子: PS分子」と位置付け、最初のPS分子としてC₆₀ フラーレン分子に注目して研究を進めた。C₆₀ 分子はn形半導体材料として知られているが、紫外から可視光の照射により、隣接するC₆₀ 分子同士の六員環の結合が開環して[2+2]環化付加反応が生じることで、四員環による分子間結合が形成される。しかしこの過程では、通常2量体あるいは3量体といったオリゴマーの形成までしか進行せず、電気的特性も半導体のままである。一方で高圧環境下では分子間の距離が縮まることで結合反応が生じ、加熱温度によって斜方晶、正方晶結晶、さらに高温では6配位の菱面体晶が形成されその単結晶では金属的な電気伝導特性が出現することが報告されている。しかし、そのような高温・高圧重合法は半導体プロセスに取り入れることが困難である。したがって、もし光照射といった簡便な手法によって金属的な伝導特性を示す領域を選択的に形成する技術が確立できれば、トランジスタ構造とそれにつながる配線等をPS分子で構成した半導体エレクトロニクスの実現が見えてくる。光照射で重合化が進行しない理由は、分子間結合の形成により①C₆₀分子の自由回転が停止してしまうこと、②分子間距離が縮まると更に隣の分子との距離が増加してしまふことが挙げられる。これらの問題を打破するため、本研究では光渦レーザー光を利用した光重合に注目した。光渦はらせん状の波面を有しており、これにより光の進行方向とポインティングベクトルに差異が生じ、その差が軌道角運動量を誘起し、円周方向の散乱力を生む。さらに、光強度の差に依存した勾配力と相まって、光渦は「物体を動かせる光」と捉えることができる。このような特徴の光を利用することで、C₆₀ 薄膜を選択的に半導体的／金属的伝導領域を切り替える分子技術確立し、PS分子を利用したグリーンエレクトロニクスの創成を目指して研究を進めた。

2. 研究成果

(1) 概要

研究開始以前より、我々は SiO₂ 上の C₆₀ 薄膜試料に光渦の緑色レーザー光の照射を行い、その照射領域に電極を取り付けると、大気中であっても電気伝導が観測される現象を観測していた。通常、フルーレン分子は酸素存在下では絶縁化することはよく知られており、このような光渦照射試料の振る舞いは特異な現象といえる。当初より注目したのは、SiO₂ 上のフルーレン薄膜試料への光渦照射によって、C₆₀ 薄膜の表面に層状の膜が形成される現象であ

った。照射後の試料表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察すると、 C_{60} の結晶粒を覆うように膜が形成されており、その膜の厚さは光照射量に依存して、1 nm~5 nm 程度であった。光照射量を上げることで、膜の被覆率が上がっていく様子も示された。この膜については後に AFM 観察時の位相像から得られる表面粘弾性情報より、分子間が結合した重合体によって構成された膜 (重合膜) であることが明らかになった。このような光照射後の薄膜試料に対してラマン散乱分光を行ったところ、従来の光重合でみられる2量体や3量体のピークに加え、正方晶や菱面体晶のピークが観測されたことから、重合膜が2次元的に繋がった C_{60} 重合体を含んでいることが確認された。光照射後のこのような表面の重合膜に対して金を蒸着することで形成したトップコンタクト試料では金属的な伝導特性が観測されてきたが、ボトムコンタクト構造では試料表面から始まった重合膜は薄膜内部に埋め込まれた電極に接触することができず、光照射を行っても依然半導体的特性を示すことがわかった。しかしながら、光照射で形成される重合膜と同程度の膜厚 (5~15 nm 程度) を有する C_{60} 薄膜を準備することで、同一試料での半導体的/金属的伝導特性変化の観測に成功した。 SiO_2/Si 基板上に用意した電極金属の厚さと、真空蒸着時の C_{60} 薄膜の膜厚を薄く最適化したボトムコンタクト型 FET 試料を用意し、ビーム直径 50 nm、ビーム強度 50 mW の光渦レーザー光を照射していくと、50 MJ/cm² の照射量を境にn型半導体的特性からゲート電圧に対して電流量が変化しない金属的特性へと変化する様子が観測された。この試料の室温から 100 K までの伝導度の温度依存性を調べたところ、温度の上昇とともに電流量が増加する熱活性型の伝導特性を示すことがわかり、非常に不規則性の強い金属であることが明らかになった。また、この試料を真空中で 250 °C で 12 時間加熱したところ、再びn型半導体的伝導特性への戻ることが確認されたことから、伝導特性の変化は光照射によって C_{60} 分子の籠が壊れてアモルファスカーボン化によるものではなく、分子間結合状態の可逆的な変化によるものであり、半導体/金属といった特性の違いを光によって可逆的に切り替えられることが証明された。

(2) 詳細

(1) 研究テーマ A: トポロジカル光波によるフラーレン光重合の理解と技術の確立

研究代表者らが発見した、光照射によって得られる金属的 C_{60} 重合体について、半導体相から金属相への変化を in-situ での伝導特性評価やラマン散乱分光評価を通して明らかにすることをめざした。金属相への変化には十分な光照射 (100 MJ/cm² 程度) が必要なことから、光照射の領域は 100 ミクロン以下に抑える必要であり、従来用いられてきた X 線回折構造解析法や光電子分光法といった解析手法が使えない。そのため、走査プローブ顕微鏡や顕微分光など、顕微法による評価手段を用いざるを得ない状況であった。波長 532 nm の連続光 (CW) のレーザーを対物レンズを通して高真空チャンバー内の C_{60} 薄膜試料に照射後、試料表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察すると、 C_{60} 薄膜を構成するグレイン上を覆うように膜が形成されていることが確認された。その膜の厚さは 1 nm~5 nm 程度であり、光照射量を上げることで膜の被覆率が上がっていく様子も示された。これらの現象を理解するため、 Si_3N_4 メンブレン上に C_{60} 薄膜を蒸着し、光照射量に対する膜の形状変化を AFM 像と走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像とを対比して確認した。すると、AFM 観察では照射前は薄膜上にグレインが間隔を持って点在しているのに対して、十分な光照射後はグレインが肥大化して表面

全体を覆い尽くす様子が確認された。しかし、同じ試料を STEM で確認すると、照射前に点在していたグレインは C_{60} の単結晶（微結晶）であり、その他の部分はアモルファス状の C_{60} 薄膜であることがわかった。しかしながら、STEM で観察されたグレインの数（密度）と大きさ、さらにそれら微結晶の格子定数は光照射の前後で変化していないことがわかった。つまり、光照射による重合膜の形成には微結晶は寄与しておらず、アモルファス状で存在する C_{60} 分子に起因していることがわかった。同様の現象は結晶成長させた C_{60} 単結晶でも確認されており、結晶表面においては光照射によって表面を覆うような重合膜は全く形成されないことがわかった。これは重合膜の形成には本質的にアモルファス状の C_{60} 分子の存在が必須であり、光の圧力によって移動できる状態にある C_{60} 分子が関与していることが明らかとなった。この光照射によって形成された重合膜と未重合の微結晶は、AFM 観察時の位相像の観察において、分子の回転の有無に起因した粘弾性の差によって明確なコントラストとなって現れることがわかった。光照射量の増加によって被覆率の変化も確認された。

これらの重合膜の結合状態の解析を行なうことを目的として、光渦レーザーの照射系に顕微ラマン散乱分光装置を組み合わせた真空プローブシステムを構築した。これにより、光照射した試料を大気に曝すことなく伝導特性の観測が可能となり、液体窒素を用いることで 100 K から 550 K の温度範囲での評価が可能となった。

光照射による伝導様式の変化を観測するため、50 nm の膜厚を有するボトムコンタクト型とトップコンタクト型のフラーレン FET を作製し、その照射量に対する伝導特性の変化を確認したところ、いずれも n 半導体特性を示し、金属的特性への変化は観測されなかった。しかし、照射後に試料を取り出し、改めてトップコンタクト型で電極を作製した場合には、照射量に応じて金属的伝導特性が観測されている。これらの現象を先の結果と関連して考察すると、金属的な伝導特性は C_{60} 薄膜の表面の極近傍に形成される重合膜に対して電気的なコンタクトを形成することが重要であることがわかった。そのため、 C_{60} 膜厚を 15 nm とできる限り薄くしたボトムコンタクト型 FET 試料を用意することで、FET 特性の観測と、その後の金属的伝導状態への変化を両立させることを試みた。この試料に対して、ビーム直径 50 nm、ビーム強度 50 mW の光渦レーザー光を照射していくと、50 MJ/cm² の照射量を境に n 型半導体的特性からゲート電圧に対して電流量が変化しない金属的特性へと変化する様子の観測に成功した。その後、照射量を 100 MJ/cm² まで増加しても伝導度はわずかに上昇するだけであった。その後、この試料を冷却し、100 K までの伝導度の温度依存性を調べたところ、温度の低下とともに電流量は減少する熱活性型の伝導特性を示すことがわかり、非常に不規則性の強い金属であることが明らかになった。また、この試料を真空中で 250 °C で 12 時間加熱したところ、再び n 型半導体的伝導特性への戻ることが確認されたことから、伝導特性の変化は光照射によってフラーレンの籠が壊れたアモルファスカーボン化によるものではなく、可逆的な結合状態の変化によるものであることが証明された。一方で、同様の実験を同じレーザーを用いて、光渦にしない状態（ガウシアン分布）で照射したところ、照射量を 100 MJ/cm² までの範囲で金属的伝導特性への変化は観測されなかったことから、光渦状態が特別な効果をもたらしているという結果が得られた。

以上をまとめると、光照射による金属的伝導状態の C_{60} 薄膜の形成メカニズムは以下のように解釈できる（図1参照）。波長 532 nm の CW 光渦レーザー光照射を高真空中において C_{60} 薄膜試料に照射すると、 C_{60} 分子は 532 nm の光のエネルギーを吸収して励起状態にな

り、ある確率で[2+2]感化付加反応が生じ、隣接分子と重合化が生じる。通常の光ではこの過程によって分子の自由回転が止まり、さらに周りの分子との距離が開くため、2量体以上の重合は困難となる。一方、試料表面のアモルファス状の C_{60} 分子は、光渦の利用により、主に光の輻射圧と勾配力によって光強度の弱い方向に向かって薄膜表面上を移動する。分子の移動により材料が供給されることで、通常は2量体で止まってしまう重合化現象が次々と生じ、2次元的に繋がった重合膜が形成される。金属的重合体は高温・高圧重合によって形成される菱面体構造で報告されているが、顕微ラマン散乱分光によって光渦照射でも菱面体構造の存在が確認されており、 C_{60} 薄膜表面がこれらの2次元重合体で構成された重合膜で覆われることで、半導体領域は孤立し、伝導様式が半導体的から金属的へと変化する。この方法を使用すれば、n型半導体の C_{60} 薄膜の中に金属的伝導領域を光照射によって形成することが可能であり、PS分子によって構成された半導体エレクトロニクスの実現の可能性を示すことができた。

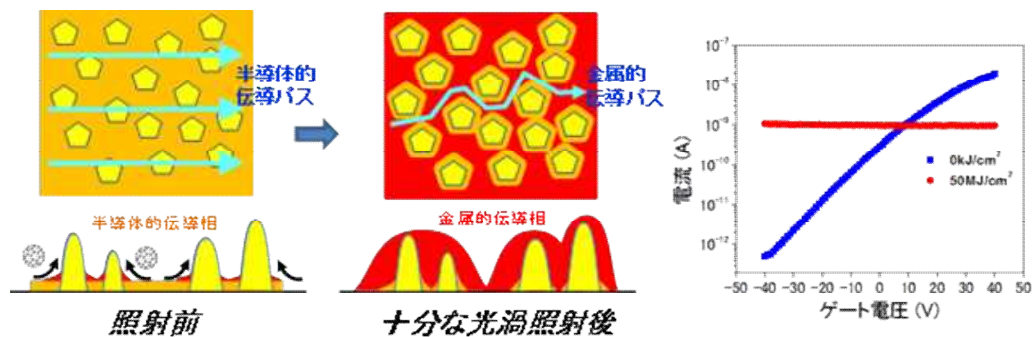


図1 n型半導体的伝導特性を示す C_{60} 薄膜(左)に光渦レーザー光を照射すると、表面の分子が光の力を受けて移動しながら、平面状に分子間結合を形成(中)。十分に光渦を照射すると半導体的な部分は孤立し、伝導特性は金属的に切り替わることが示された(右)。

3. 今後の展開

分子を単位として、その結合の違いによって異なる機能を発揮する PS 分子という概念は、私が発案した独自の概念であり、さきがけではその可能性を証明すべく研究を進めてきた。期間内の研究では主に光渦によって光重合した C_{60} 分子が金属的な特性を示すまでのメカニズムの解明を重点的に研究してきたが、実用化には貴金属類に匹敵する抵抗率の実現が望まれるが、そこまでには至っていない。その原因の一つは、 C_{60} 重合膜は照射内のいたる所から成長を始めるため、単結晶のように方位が揃っているわけではない。どのようにしてそれらの膜のドメインサイズを増大していくかは今後の重要な課題といえる。光照射方法の工夫や C_{60} 誘導体の利用等により、結晶性の向上とキャリア密度の増加によりさらに低抵抗化へとつながる可能性も考えられる。今回は初めてのPS分子として C_{60} 分子に注目して研究を進めたが、 C_{60} 分子はその候補の一つに過ぎず、単位とする分子がより複雑で機能性の高い分子を用いることによって、金属相における伝導率の向上や半導体相における高移動度性を実現できる可能性も考えられ、それには分子設計と化学合成の立場からの考察や新たな研究者の参加が不可欠と考えられる。そのため、本研究をきっかけとして、今後追随してくれる研究者が現れることを願って、本研究の研究成果について広報していくことが重要であると思っている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

光照射によって C_{60} 薄膜が金属的伝導特性へと可逆的に変化することはこれまでに報告はなく、そのような現象の発見し、それを「PS分子」として利用するためにメカニズムの解明を目指して研究を進めてきた。光渦レーザー光の照射と電気伝導特性および顕微ラマン散乱分光、走査プローブ顕微鏡観察といった一連の評価を真空中で行うための複合装置を構築し、それを主要装置として研究を進めてきた。さきがけ開始前に使用していた装置では、試料作製装置と評価装置が別々であり、それらの工程の都度に大気に曝さなければならない等の問題があったが、さきがけの研究予算によってそれらの問題を解決できる装置の導入が可能となり、システムの構築とともに研究が大きく進展した。研究体制としては、毎年度に大学院生2名と学部生1名、さらに3年次の後半からは電極試料作製を行う研究補助者を雇用して研究に臨んだことから研究体制としては十分に確保されていたと考えられる。これにより、当初より目的としていた、光渦照射による金属的重合体の形成メカニズムについては一応の結論を出すことができた。そして、 C_{60} 分子を用いることで、分子間の結合状態の違いによって可逆的に半導体/金属/半導体の特性変化を発現するPS分子としての機能を証明することができた。しかしながら、電気抵抗率を減少させるために今まで以上の何らかの工夫が必要であり、今後の課題として残る。自分自身のバックグラウンドは応用物理学であり、化学的な立場からの考察が至らず、さらに試料の大きさが限られているため化学の分野で構造評価に用いられてきたX線回折構造解析法や光電子分光法、NMR といった解析手法が使えないためどうしても顕微評価法に頼らざるを得ない状況であり、せっかく化学の専門家の方たちと一緒に研究をやらせていただいたのにもかかわらず、チャンスを生かし切れなかったことは残念に思う。

本研究では、PS分子という概念を初めて提唱し、 C_{60} 分子を利用してその可能性を実証してきたが、フラーレン分子以外にもたとえば MoS_2 などでも結合構造の違いによって金属/半導体領域を作り分けることができることもわかってきており、今後本研究のコンセプトに追随する研究が出てきてくれることを願う。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

青木研究者は、集積回路を一種類の分子で構成し、その分子間の結合状態の違いによって「金属」、「半導体」、「絶縁体」の機能を発現する分子を「万能性基幹分子:PS分子」と位置付け、最初のPS分子として C_{60} フラーレン分子に注目して研究を進めた。本研究では光渦レーザー光を利用した光重合に注目し、 C_{60} 薄膜を選択的に半導体的/金属的伝導領域を切り替える分子技術の確立を目指した。

光渦レーザー光の照射条件によって、 C_{60} 薄膜表面が2次元重合体で構成された重合膜で覆われ伝導様式が半導体的から金属的へと変化することを見いだした。この方法を使用すれば、n型半導体の C_{60} 薄膜の中に金属的伝導領域を光照射によって形成することが可能となり、PS分子によって構成された半導体エレクトロニクスの実現の可能性を示すことができた。しかしながら、実用化には貴金属類に匹敵する抵抗率の実現が必要であるが、電気抵抗率

を減少させるために今まで以上の何らかの工夫が必要であり、今後の課題である。

さがけ期間内の研究では主に光渦レーザー光によって光重合した C_{60} 分子が金属的な特性を示すまでのメカニズムの解明を重点的に研究してきたが、当初目的の光渦レーザー光照射による金属的重合体の形成メカニズムについては一応の結論を得、 C_{60} 分子を用いることで、分子間の結合状態の違いによって可逆的に半導体/金属/半導体の特性変化を発現するPS分子としての機能を証明することができた。これらの成果を早急に論文としてまとめ様々な立場からの研究が進められることが望まれる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1.(執筆中)

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(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)

1. 招待講演

- ① N. AOKI: Pluripotent stem molecule using C60 fullerene for green electronics, 2015 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2015), Sun Moon Lake, Taiwan, December 20-23, 2015
- ② 青木伸之:

2. 受賞

- ① ASIA PACIFIC SCIENCE for MATERIALS RESEARCH, Outstanding Achievement and contribution to GREEN 2015 (H27.12)

3. 学会発表

- ① 青木伸之、仲村直人、田中悠、宮本克彦、尾松孝茂、J. P. Bird、落合勇一: フラーレン分子に対する光の全角運動量の伝達と光重合化現象、日本物理学会 2015 年秋季大会、17aAF-2、p.90、関西大学、吹田市、9月16日~19日、2015年。
- ② N. Aoki, W. Akiyama, N. Nakamura, Y. Tanaka, K. Miyamoto, T. Omatsu, J. P. Bird, Y. Ochiai: Transition from semiconducting to metallic state of fullerence thin film by optical vortex laser irradiation, International Conference on Diamond and Carbon materials, O8B.1, p.4, Bad Homburg, GERMANY, Sep.6-10, 2015.
- ③ 青木伸之、穂山航、仲村直人、田中悠、宮本克彦、尾松孝茂、J.P.バード、落合勇一: 光照射によるフルーレン2次元重合膜の形成と物性評価、日本物理学会第70回年次大会、24aAC-10、p.118、早稲田大学、東京都、3月21日~24日、2015年。