

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名： ナノクラスターの配向・配列制御による新しいデバイスと量子状態の創出

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名

研究代表者

岩佐 義宏（東北大学金属材料研究所 教授）

主たる共同研究者

谷垣 勝己（東北大学大学院理学研究科 教授）

真庭 豊（首都大学東京大学院理工学研究科 助教授）

藤原 明比古（北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 助教授）

久保園 芳博（岡山大学大学院自然科学研究科 助教授）

### 3. 研究内容及び成果

本研究は、有機分子、フラーレン、ナノチューブなど、ナノクラスターの配列・配向制御技術を利用して、これらのナノスケール材料による複合系を形成するとともに電子デバイス、とくに電界効果トランジスタ(FET)に適用し、デバイス・材料物理の基盤を構築することを目的に進めた。2つの研究項目、有機トランジスタのデバイス・材料物理の基盤構築、分子内包カーボンナノチューブ材料の基盤構築を実施し以下の研究成果を得た。

#### フラーレン $C_{60}$ を用いた $n$ 型有機半導体における最高易動度の実現

研究開始当時、 $p$  型有機半導体の易動度は  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超えていたが、 $n$  型の易動度はそれより一桁低い状態に留まっていた。そこでフラーレン  $C_{60}$  の MBE 成長条件の最適化とその場測定により、その易動度が  $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、 $n$  型半導体も  $p$  型に劣らないポテンシャルを有することを明らかにした。平行して、金属内包フラーレン、高次フラーレンなどさまざまな分子性半導体のFETを実現するとともに、その薄膜結晶性評価法を確立した。

#### 有機FETにおけるキャリア注入・蓄積機構の解明

有機FETにおけるキャリア符合の決定機構において①電極金属と有機半導体の仕事関数の整合、②電極／半導体界面におけるトラップ準位を介したキャリア注入、③高分子材料ゲート絶縁膜による電子トラップの低減、④微量な水及び酸素分子によるトラップの除去が支配的であることを明らかにした。

以上の理解をもとに、発光性材料であるテトラセンを用い、電子・正孔の両キャリアの蓄積・注入・伝導を可能にした両極性化に成功し、その上で、テトラセントランジスタの発光観測に成功した。両極性デバイスの場合、電場によって誘起された  $pn$  接合とも呼ぶべき領域がチャンネル内に形成されるため、ソース・ドレイン間バイアスによって、発光位置の制御が可能であることを示した。

#### 有機FETの閾値制御技術の開発

有機半導体と  $\text{SiO}_2$  絶縁体界面に挿入されるSAMs(自己組織化単分子膜)は、有機トランジスタの動作を安定化させ、易動度を向上させる働きがあることが知られていたが、本研究で初めて極性を有する SAMs を用いることによって、重要なデバイスパラメータのひとつである閾値を制御することが可能であることを明らかにした。

また、従来  $n$  型半導体として知られていた  $C_{60}$  において、SAMs 修飾によってホール伝導を観測し、両極性動作を実現した。

#### 有機FETにおけるホール測定と伝導機構の解明

有機トランジスタにおけるホール効果の測定に初めて成功し、有機半導体におけるキャリア輸送は、分子間のホッピングよりもバンド的な拡散伝導に近いことを初めて証明した。トランジスタチャンネルの電子状態のプローブ

として、光ポンプ NMR、光吸収スペクトル、ESR などの適用性を研究し、光吸収、ESR の有用性を明らかにした。特に ESR 観測、解析結果は、上記ホール効果から得られた知見と定性的に一致することが明らかになった。

#### 有機半導体への大電流注入効果

C<sub>60</sub> フラーレン最密充填表面上に STM 探針からパルス的な電圧印加による電流注入の効果を明らかにした。有機トランジスタチャネル内の最高の電流密度は 1kA/cm<sup>2</sup> 程度であるが、これを一桁上回る電流密度 10 kA/cm<sup>2</sup> の電流を STM 探針からフルラーレンに注入すると、電流の拡散に伴って、フルラーレンの重合でポリマーのリングが形成されることを発見した。

さらに、STM 探針からの注入電流密度を 100 kA/cm<sup>2</sup> 程度に上昇させると、分子1個の蒸発と移動が起こることを発見した。この現象を応用すると、フルラーレン1分子を1ビットとする描画（パターンニング）が可能であることを示した。

#### 有機FETにおける高密度キャリア蓄積

蓄積電荷量を増大させることによる金属化を目指し、高  $k$  材料(BaTiO<sub>3</sub>)と電気2重層ゲートを検討した。ともに、大きなキャリア数の実現に成功したが、特に、電気2重層ゲート法をポリチオフェン薄膜、カーボンナノチューブ 1本、ルブレ単結晶など、3種類の材料に適用した。ルブレ単結晶では SiO<sub>2</sub> ゲートに対し1桁近く多いキャリア密度( $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )を達成することに成功し、この手法が高密度電荷蓄積に有効であることを実証し、SiO<sub>2</sub> ゲートの値を上回るシート伝導度を実現した。

#### アイスナノチューブの発見

典型的な単層カーボンナノチューブ(CNT)の内径は約 1 nm であり、これは多くの小さな分子を挿入するには十分の大きさである。本研究では、水分子がチューブ内に大量に内包される性質をもつことを見出した。しかも、温度低下によって水分子が、CNT の内側に張り付くようにチューブ状に結晶化する現象を発見した。このチューブは、アイスチューブと命名された。さらに、CNT の直径を系統的に変化させると、内部のアイスチューブの直径が異なる4種類のアイスチューブが得られることを明らかにした。X 線構造解析から、これらのアイスチューブは細い方から水分子の5員環、6員環、7員環、8員環から形成されているモデルを提案した。これらのアイスチューブの融点は、直径が細くなるほど上昇し、5員環アイスチューブの融点は 300 K であった。

#### 有機分子内包ナノチューブの開発とFETへの応用

CNT トランジスタの特性制御のため、ドーピング技術の確立を目指し、気相法によって多様な分子を CNT 内に導入することに成功した。さらに、内包される分子の電子親和力やイオン化エネルギーを変化させると、ナノチューブと分子の間に電荷移動が起こり、チューブに電子も正孔も導入できることが明らかになった。キャリア密度は内包分子の量を制御することによって調整可能である。この性質を単層 CNT1束の FET デバイスに応用し、その閾値を制御することに成功した。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

有機エレクトロニクス、分子デバイスなどの新分野の基礎となるデバイス物理の基盤構築を見据えた研究を通じて得られた、科学的知見や基礎技術に関する成果は、英文論文 195 件、国際会議招待講演 52 件、口頭(ポスター含)発表 469 件(国内 385/国際 84)を通じて公開され、有機デバイスの物理的理解の方向性提示と深耕に大きく貢献した。特許は国内 24 件、海外 5 件が出願されている。発明者がチームメンバー以外に広がっており、共同研究のフレームが柔軟に組み立てられていることと高い特許マインドの証左と言える。

この分野は、従来研究グループ毎のマイ・サンプルでの研究が多く再現性に課題があり、物理的理解が進みにくかった。本研究では MBE で作成した再現性のあるサンプルを用いて、FET デバイスの性能を左右する界面の物性を、学問的にも工業技術としても確立している半導体デバイスのコンセプトで理解しようとして、顕

著な成果を上げた点は評価できる。

主要な具体成果を挙げれば、有機トランジスタ関連ではフラーレンでの  $pn$  接合を可能にする移動度向上、界面制御による両極性動作の実現とデバイス物理研究、テトラセンを用いた両極性 FET の発光および発光位置の制御、SAMs の界面への導入により、閾値の制御、ホール効果の測定、電界効果によって注入されたキャリアの ESR 観測、電気 2 重層ゲートによるチャネルでの高密度キャリアの発生、など有機トランジスタのデバイス動作を決定する伝導機構においてかなりの重要部分を明らかにした。今後はソース、ドレインにおけるキャリアの注入機構を、よりマイクロなレベルで明らかにし、電極抵抗を下げる提案につなげていく研究が期待される。

本研究は、材料を変えて易動度の向上と特性の安定化に終始していた当該分野を、デバイスパラメータの制御等の概念を持ち込むとともに、物理の理解を深めるための解析手法としてトランジスタチャネルの電子状態のプローブとしてホール効果、ESR 解析の有用性を明らかにするなど、長い歴史をもつ有機半導体の歴史の中で、初めての貴重な知見を蓄積した。

有機半導体を、トランジスタ構造における電界効果ドーピングのみによって金属化する技術についても有用な方向性提案を行った。これは有機半導体の物理学とデバイス科学を飛躍的に進歩させる重要なマイルストーンとして評価できる。

C<sub>60</sub> 最密充填表面上における STM 探針からの電流注入の効果の研究によって、高電流密度領域には、無機材料とは異なる有機材料系特有の現象が存在することが明らかになった。高密度電流下でのナノスケールでの分子の化学反応、蒸発などの発見は、分子を用いたプラスチックデバイスの高度化に新しいベクトルを与える成果である。

CNT 材料研究では CNT による透明フレキシブルトランジスタ、多層 CNT の電界効果ドーピングによる CNT の性質の変化、CNT 内での世界初の常温氷の実現、CNT 内への様々な分子の取り込みなどに大きな成功を収めた。

以上述べたように、本研究によって、有機トランジスタデバイスの基盤構築は物理の観点からも進展し、CNT 材料としての広がりについても多くの独創的な成果があったことは大いに評価できる。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究は、情報処理に直接的に出口を有する具体デバイスを狙うということではなく、デバイス構造を用いたナノクラスター新奇材料の物性探索を基軸として、将来のデバイス開発に資する基礎学理構築を目指して進められてきた。成熟したインフラをベースに限界に挑み、先端技術を創出し続けているシリコンデバイスとの直接競合ではない新しい展開の描像を描く上で、基本のデバイス構造として FET を採用し、物理現象のほりさげを主眼として進め、多くの科学的知見や技術データを蓄積してきた。その成果として、物理的立場で有機材料によるデバイス化の基礎的理解に挑戦して新しい道を開いた点は高く評価できる。今後もシリコンや GaN などの固体素子に開けなかった世界を開き、単分子エレクトロニクス分野などを確実に開いていくには、本研究において示された物質、デバイスへの優れた物理的アプローチによる基礎的な理解による継続的な貢献が重要である。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

本チームは、分担者全員によるチーム内ミーティングを頻繁に開催し、情報交換と討論・ブレインストーミングを繰り返した。また領域内で、最も多く研究総括、領域アドバイザーと議論を深めたチームでもあった。これらによって、プロジェクト全体の方向性を共有化するとともに、チーム内でカバーできない研究は、外部との共同研究も奨励することで、多彩な先駆的成果を数多くあげてきた。

本 CREST の成果が基礎になって、文部科学省や経済産業省の研究支援制度で発展的に展開され、有機エレクトロニクスの一層の基盤強化につながることが期待される。

受賞については、岩佐義宏、第 18 回日本 IBM 科学賞、「ナノカーボン材料の開拓と物性機能の研究」(平成 16 年 11 月 24 日)があげられる。