

「ナノと物性」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成 18 年度終了研究課題—

研究総括 神谷 武志

1. 研究領域の概要

この研究領域は、原子・分子レベルで制御された物質、それらの集合体、異種材料の融合、さらに組成や構造をナノメートルレベルで制御・加工した材料、すなわち「ナノ材料」に関する研究を対象とする。

具体的には、機能材料として従来のバルク材にない特異な能力を発揮することが期待される究極の人工物質であるナノ材料が、今後情報、医療、エネルギー等、あらゆる産業分野を支える技術となる状況を踏まえ、新規ないし高度な機能発現を目指した材料設計、合成・形成の方法、またはナノ物性評価やデバイス試作に関する研究が含まれる。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「ナノと物性」領域に設けた選考委員 9 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、基本的には募集要項に公表した選考基準に沿って行ったが、特に以下の点に留意した。

テーマ選択に関しては、

- ①本領域は非常に広い分野をカバーしており、それぞれの分野できらりと光る、すなわち強いインパクトを与えるものであれば分野を問わない、また分野間のバランスも特には考慮しない。
- ②ナノに関してはかなり前から研究が進められており、ある程度の基礎は出来ているので、その基礎に立脚してどのような花(社会貢献)が開かせられるかという部分にも注目する。

また、研究者個人に関しては、

- ①独立して、自分の考えで研究を進められること。
- ②自ら手を下し、研究に専念できること。

4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー 2 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	276 名	17 名	7 名

5. 研究実施期間

平成 15 年 10 月～平成 19 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議: 6 回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 20 回

研究総括の研究実施場所訪問について:

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究環境の整備や研究進捗状況の確認、組織の責任者への協力依頼を行った。

7. 評価の手続き

研究者の課題別評価報告書を基に、領域アドバイザーの意見を参考に研究総括が評価を行った。

(評価の流れ)

平成 18 年 12 月 8 日	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成 18 年 12 月 14 日	研究報告会開催
平成 18 年 12 月 28 日	研究総括による評価
平成 18 年 12 月 31 日	塚越研究者研究期間終了
平成 19 年 3 月 31 日	研究期間終了(塚越研究者を除く)

8. 評価項目

- (1) 研究開始時点の研究構想を基準とした研究の達成度;
- (2) 外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況;
- (3) 学術賞、学会招待講演、新聞記事等外部からの評価状況;
- (4) 得られた研究成果の科学技術への貢献(基礎、応用を含む。外部からの評価に至らなくとも独創性の高い着手は評価)。

9. 研究結果

第 3 期研究者 7 名が行った研究結果とそれに対する評価を個別に記述する。

○ 磯部寛之 研究者

近年発展が著しいフラーレンおよびカーボンナノチューブと関連物質は高い凝集力、疎水性、剛直な骨格という特徴を有する。これに親水性の置換基を導入することで両親媒性とし、また機能性分子をつけることにより、生命科学で有用な機能性物質を実現する可能性がある。その実現をめざして両親媒性物質の合成を試み、さらにこれを用いた遺伝子導入剤を作製するとともにその毒性評価に着手した。

主たる成果として、次の 3 点を挙げることができる。1) 両親媒性フラーレンの高効率合成(分子状酸素および有機過酸化物を利用したアミノ化フラーレンの合成); 2) 両親媒性フラーレンを用いた遺伝子導入の試み(アミノフラーレンによる安定性遺伝子導入、市販試薬の 20 倍の効率達成); 3) 両親媒性カーボンナノチューブ会合体の合成と毒性評価(水溶性カーボンナノホーンの動物細胞への投与による影響の観察)。

本研究によって剛直な疎水基に両親媒性を付与することに成功し、機能性のある分子集合体を実現する新しい途を拓いた。生命科学へ適用の試みとして両親媒性カーボンナノチューブの毒性評価に着手し、有望な結果を得た。

研究成果は 17 篇の原著論文、7 篇の解説論文、2 件の特許申請、学会招待講演 9 件にまとめられている。平成 16 年度日本化学会進歩賞および平成 17 年度フラーレンナノチューブ学会大澤賞を受賞している。全体として期待を上回る極めて優れた成果を挙げたと判断する。

○ 大谷啓太 研究者

レーザー光源は小型、高効率、高輝度などの特徴を持つため、広くエネルギー、情報、計測の各方面への応用が展開されてきたが、これまで波長 5 ミクロンから 100 ミクロン(テラヘルツ領域)に亘る中赤外ないし遠赤外領域での小型コヒーレント光源で確立したものはない。半導体量子井戸はしご構造でのバンド内遷移を利用した量子カスケードレーザーはこの要求に応える可能性があるため、世界各国で競って開発の努力がなされている。厳密な構造設計と精密な結晶成長条件制御を組み合わせることで低消費電力、高機能の中赤外光源を実現することを研究の狙いとしている。

主たる成果は次の 3 点である。1) レーザー発振閾値電流密度の大幅な低減(波長 10 ミクロンレーザーにおいて 77K で 0.4 kA/cm^2); 2) 注入層の構造およびドーピング量を最適設計することによって高温動作が優れたレーザーを作製した(波長 6.5 ミクロンのレーザーで最高動作温度 373K を実現); 3) バンド内発光とバンド間発光を同時にレーザー発振させる 2 波長同時発振レーザーの実現(波長 3 ミクロンと波長 7 ミクロン)。本研究によって InAs/AlGaSb 系の量子カスケードレーザーの性能を顕著に高めることができたことは大きなインパクトがある。実際に、レーザー性能評価の主要な指標(最高動作温度、温度上昇による電流密度増大のめやすである特性温度 T_0 、導波路損失)のいずれにおいても先行する材料系である GaAs/AlGaAs 系および GaInAs/AlInAs 系に匹敵する水準まで高めることができた。InAs/AlGaSb 系レーザーはさらに長波長動作の可能性も持っており、今後の展開が期待できる。

研究の成果は 3 篇の原著論文、1 件の特出願、8 件の学会招待講演にまとめられている。また、平成 17 年度丸文研究奨励賞および平成 18 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞している。当初の目標であるテラヘルツ領

域レーザー実現には至らなかったものの、InAs/AlGaSb 系のレーザーを世界最高峰の水準まで発展させた功績は大きく、全体として予想の水準を越える優れた研究と判断する。

○ 大友明 研究者

化合物半導体のうち、III-V 族混晶材料は精密なヘテロエピタキシャル結晶成長技術が早くから確立し、量子構造を持つ光デバイスや高速電子デバイスに広く応用されてきた。一方で酸化物半導体の材料物性研究は遅れて進歩したが、強結合性に由来する多様な物性を有し、またバンドギャップが大きいことから高温でも安定な電氣的性質を持つことが期待できる。我国は酸化物半導体の研究で世界の最先端を担っているが、本研究では結晶成長の制御性を一段と高めることにより量子効果を実現できる酸化物半導体を開発することを目指している。

主たる成果として次の 3 点を挙げることができる。1) パルスレーザー堆積法による高品質LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ構造結晶の作製と界面構造に依存した電気・光学物性の評価(Nature 誌に掲載); 2) ペロブスカイト混晶Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}Al_xO_{3-δ}の作製と電気輸送特性の精密評価(APL誌に掲載); 3) ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ界面の量子ホール効果観測(未発表)。酸化物半導体の品質を高め、III-V族半導体なみの量子効果観測を実現したインパクトは大きい。III-V族よりも界面構造に敏感であるため、界面構造の同定が重要であるがシュブニコフ・ドハース振動などの量子効果観測によって電子状態をより直接的に調べることができるようになった。

これらは原著論文 9 篇、解説論文 2 件、公開された特許 2 件、学会招待講演 10 件に結実した。全体として予想に見合う水準の優れた研究であると判断する。

○ 大野雄高 研究者

カーボンナノチューブの内部にフラーレン分子を内包させた構造はピーポッド(さやえんどう)と呼ばれ、カーボンナノチューブとフラーレンとの相互作用によるバンド構造の制御の可能性があり、その電子物性が注目されている物質である。これを素材とする電界効果トランジスタ(FET)を作成すれば、界面を外部制御した状態で電氣的、光学的応答を測定することができ、詳細な物性的知見が得られるのみならず、将来のナノ構造エレクトロニクス展開の基礎としての貢献も期待できる。

主要な研究成果として次の 3 点が重要である。1) ピーポッドを用いた FET 素子の作成(Si 基板上へのピーポッドの直接合成による単一分子をチャネルとする FET に成功し、ショットキー障壁 FET 動作モデルを提唱); 2) 電極材料の仕事関数を利用した FET 特性制御とピーポッド物性の解明(仕事関数の小さい Ca ゲート電極による n 型 FET 実現、仕事関数制御で np 両極 FET を作り分けられることを確認、ショットキー障壁高さを見積もるなど界面物性を解明); 3) ナノチューブ素子の光学応答による物性解明と新光電子機能素子への展開(ブリッジ構造ナノチューブ FET のフォトルミナッセンス分光から電圧印加によるキャリア密度の制御、環境とキラリティが及ぼすルミネッセンスの変化観測)。

単一チューブ構造ピーポッド FET を再現性良く作成する技術を開発することで界面状態に依存する精密な測定が可能となり、FET 動作についてショットキー障壁 FET モデルを確立したことは大きな進歩である。実用的な分子デバイスに至るには未だ課題が大きい、ナノチューブクラスターを対象とする物性測定のみからは得られない緻密な電子構造の解明が進んだ。

これらは 13 篇の原著論文、4 篇の解説論文 4 件の特許出願、4 件の学会招待講演にまとめられている。全体としてカーボンナノチューブおよびピーポッドの界面電子物性を他にさきがけてあきらかにしたもので、予想の水準の成果に達する優れた研究と判断する。

○ 高村禪 研究者

生命科学の研究や医療の分野で生体分子を選択的に捕獲、分離する技術は重要であり、特に微量の液体中の生体物質を対象とする場合、分離装置自身も微小化が要求される。微小流体チップの開発を目標に新しい方法を提案し、試作によって有効性を評価した。

主たる成果としては次の 3 点が重要である。(1)テーパー流路を用いた生体分子のトラップ・抽出・濃縮(テーパー状流路を流れる DNA 等に圧力勾配と逆向きの電場勾配を設け、釣合い条件下でトラップ); (2)集積化に適する電気浸透流型および空圧制御型微小ポンプの開発(電気浸透流型ポンプの銀/塩化銀電極と塩橋の併用による安定化など); (3)カーボンナノチューブを用いた高感度非標識のたんぱく質、DNA 電気化学測定法開発(金属電極上に成長したカーボンナノチューブを電極として得られる被検物質に特異な電流パターンを利用したセンシング。微小ポンプとの組み合わせで繰返し測定可能)。これらトラップ、ポンプ、バルブを組み合わせることで DNA 抽出チップを試作し、有望な実験結果を得ている。

流体系の生体分子自動検出集積化チップを最終目的として要素技術の改良を行い、組み合わせ実験にも成功しており、将来の発展が期待される。一方で、流体中の分子のトラップは複雑な現象であり、設計論に耐える動作モデル

を確立するには良く計画された系統的な実験が必要であると思われ、上記の結果はその初期的成果と考えられる。これらの結果の一部は3篇の採択済み原著論文と1篇の投稿中論文にまとめられているが、論文として公表していない成果も多い。その他解説論文1篇、公開された特許3件、国際会議口頭発表17件を数える。

全体として大きな構想を持った意欲的な研究であり、オリジナルな発想も豊富である。ただし、複雑な現象を定量的に理解し、制御するには多くの課題が残されており、系統的な検討が求められるが現状ではおおづかみの理解が得られたのに過ぎない。期待した研究の水準にもう一步という段階であると判断する。

○ 塚越一仁 研究者

次世代の大規模集積回路の基本要素として期待されている極微の単分子スイッチ素子とフレキシブルエレクトロニクスの基本素子である有機トランジスタに共通の課題は金属電極と有機分子の間の電子注入制御である、との認識に基づいて金属電極と分子の界面状態に注目しながら分子素子および有機トランジスタの新しい製法を探索している。

主要な研究成果として次の3つが挙げられる。1) ペンタセン微小トランジスタの界面制御による大幅な特性改善(接触抵抗の分離測定、ポリパラキシレン超薄膜層挿入による接触角の制御と結晶性の向上、TCNQ 超薄膜層挿入による局所ドープ効果を用いた低抵抗化); 2) 特性改善された有機トランジスタと有機発光素子を組み合わせたフレキシブル表示素子の試作; 3) 1ナノメートル精度ギャップの超微細素子作製による量子効果の観測(タングステン細線成長によるナノギャップ作成、ナノギャップ間にガドリニウム内包フラーレンを挿入して超伝導 S/N/S プロキシミティ効果を観測)。超微細構造の分子素子作製技術を発展させつつ、試行錯誤のみに頼らずに界面制御による電子の挙動変化を把握し、トランジスタ改善の指針を得たことは基礎、応用の両面に大きなインパクトを与えるものである。

これらの成果は18篇の原著論文、3篇の解説論文、特許出願6件、学会招待講演18件にまとめられている。分子エレクトロニクス素子研究をアートからサイエンスに飛躍させる重要なマイルストーンとなる研究であり、期待を上回る成果を挙げた極めて優れた業績と判断する。

○ 舟窪浩 研究者

高誘電率を呈するペロブスカイト構造酸化物は高密度集積エレクトロニクス用コンデンサー材料として重要であるが、膜厚を薄くした場合に誘電率が低下する困難が存在した。これに対処できる可能性のある物質(サイズ効果フリー高誘電体)として酸化ビスマスを含むペロブスカイト結晶の存在を見出すとともに関連した諸物質を作製した。構造解析と誘電特性の相関性の観察からサイズ効果フリーの起源を探索し、さらに有望な物質として(010)/(100)配向したビスマス層状薄膜を鋳型とした物質群を見出した。

主要な研究成果は次の二つに大別される。1) サイズフリー効果の起源解明(結晶歪依存性の検討、結晶方位依存性の検討、高絶縁性をもたらす面欠陥貫通の抑制); 2) 新規ナノ構造体の作製(Siを含む任意の基板上にc軸配向したビスマス層状誘電体を成長させたこと、室温で常誘電性を示す強誘電体の合成に成功し、誘電体損失を大幅に低減)。これらの成果は14篇の原著論文、4篇の解説論文、特許出願1件、学会招待講演4件などにまとめられた。特に総合報告集“Nanomaterials”(Elsevier 2006)に掲載された35ページに及ぶ高誘電率薄膜に関する報告は最先端の到達点を示している。2005年にはMaterial Research Society Poster Awardを受賞している。予想した水準に達する優れた研究と判断する。

9. 評価者

[研究総括]

神谷 武志 独立行政法人 大学評価・学位授与機構 客員教授

[領域アドバイザー]

青柳 克信 東京工業大学大学院総合理工学研究科物理電子システム創造専攻 教授
理化学研究所ナノサイエンス研究プログラム推進本部 ナノサイエンス研究技術開発・支援チーム
チームリーダー

荒川 泰彦 東京大学先端科学技術研究センター 教授
生産技術研究所 教授

小倉 睦郎 独立行政法人 産業技術総合研究所光技術研究部門
量子ナノ構造グループ グループリーダー

片岡 一則* 東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻 教授
川畑 有郷 学習院大学理学部物理学科 教授

神原 秀記 株式会社 日立製作所中央研究所 フェロー
 曾根 純一 日本電気株式会社基礎・環境研究所 所長
 樽茶 清悟 東京大学大学院工学系研究科 教授
 横山 浩 独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 研究部門長
 * 平成 15 年 7 月より参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	0	77	77
口 頭	160	89	249
その他	9	2	11
合 計	172	165	337

※平成 18 年 12 月現在

(2) 特許出願件数

国 内	国 際	PCT	計
20	4	1	25

(3) 受賞等

- ・磯部寛之
 - 第 53 回 日本化学会進歩賞(2004 年)
 - 第 1 回 フラーレン・ナノチューブ学会 大澤賞(2005 年)
- ・大谷啓太
 - 平成 18 年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞(2006 年)
 - 第 8 回丸文研究奨励賞(2005 年)
- ・塚越一仁
 - 平成 18 年度丸文学術賞(2007 年)
- ・舟窪浩
 - 2005 MRS Fall Meeting, Poster award(2005 年)
 - 秋季第 66 回応用物理学会講演奨励賞(2005 年)

(4) 招待講演

国際 37 件
 国内 81 件

「ナノと物性」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	所属機関 (応募時所属)	研究費 (百万円)
磯部 寛之 (兼任)	自己組織化ナノ有機分子による機能性集合体の構築 東京大学大学院理学系研究科	東京大学大学院理学系研究科 助教授 (同上 助手)	42
大谷 啓太 (兼任)	光・電波境界領域における高機能・低消費電力量子カスケードレーザーの開発 東北大学電気通信研究所	東北大学電気通信研究所 助手 (同上)	33
大友 明 (兼任)	酸化物量子井戸構造を用いた発光素子及び光非線形性素子の開発 東北大学金属材料研究所	東北大学金属材料研究所 助手 (同上)	38
大野 雄高 (兼任)	ピーポッドヘテロ接合量子効果デバイスの創製 名古屋大学大学院工学研究科	名古屋大学大学院工学研究科 助手 (同上)	31
高村 禪 (兼任)	生体・溶液系ナノデバイス研究の為に微小流体チップ開発 北陸先端科学技術大学院大学'材料科学研究科	北陸先端科学技術大学院大学'材料科学研究科 助教授 (同上)	41
塚越 一仁 (兼任)	1nm サイズ分子素子伝導物性およびその制御 (独)理化学研究所和光研究所中央研究所	(独)理化学研究所和光研究所中央研究所 前任研究員 (同上 研究員)	41
舟窪 浩 (兼任)	2次元ナノレイヤー積層による新規誘電特性の発現 - サイズ効果フリー高誘電体の創製 - 東京工業大学'大学院総合理工学研究科	東京工業大学'大学院総合理工学研究科 助教授 (同上)	46

研究課題別評価

1 研究課題名:

自己組織化ナノ有機分子による機能性集合体の構築

2 研究者氏名:

磯部 寛之

3 研究のねらい:

疎水性と親水性, この相反する性質を併せ持つことで, 両親媒性分子は自己組織化能を獲得し, 分子集合体を形成する. 両親媒性分子の自己組織化は, ナノ物質のボトムアップ構築法として用いられ, 生命科学や材料科学での機能性物質へと発展している. なかでも新しい構造をもつ両親媒性分子は, 幅広い分野に波及効果をもつ魅力的な分子である. 本研究では, フラーレンやカーボンナノチューブをはじめとする炭素クラスターの高い凝集力, 疎水性, そして剛直な骨格という特異性に着目し, これを部分構造とした両親媒性分子を創りだすことで, 自己組織化を鍵としたナノ物質の構築, さらにその物性研究を行った.

4 研究成果:

2-1. 両親媒性フルーレンの簡便かつ高効率な合成法の開発

炭素クラスターを両親媒性構造をもつ分子に変換するためには, 水に溶けない炭素クラスターに, 水に溶けやすい置換基を導入することが必須である. しかし, ことなる親媒性をもつ物質を結合することは困難であり, これまでに効率的に(望ましくは定量的に)両親媒性炭素クラスターを合成手法は非常に限られていた. さらに目的とする両親媒性分子は会合しやすく, 短工程で合成を可能とする手法が必要となる. 本研究では, 4つの第2級アミンを単工程で高選択的にフルーレンに導入する手法を開発した. この手法によりさまざまな構造をもつアミノ化フルーレンの効率的な大量合成が可能となった. この研究では, 極性溶媒を添加することで, フルーレンへの電子移動反応が促されることを見いだしたことが鍵であった. さらにこの極性溶媒の添加により親水性の高い構造を単段階で導入することが可能となった. これまでフルーレンの化学修飾法では, 簡便な反応操作によるほぼ定量的なフルーレン誘導体合成を可能とするものはほとんどなかった.

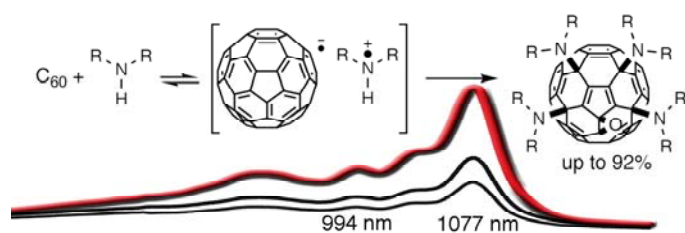
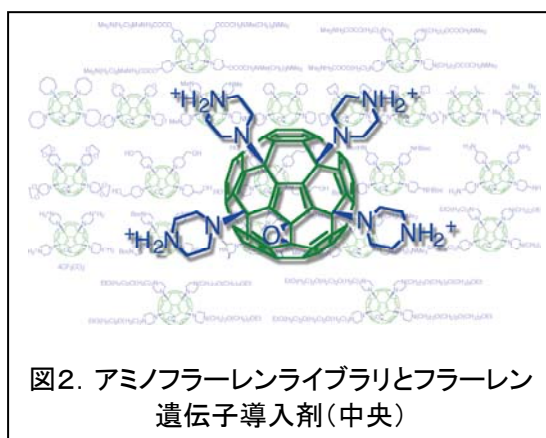


図1. フラーレン高効率・単工程アミノ化反応と電子移動錯体の存在を示す遠赤外吸収スペクトル。簡便な実験操作で大量合成可能とする手法の開発と、反応進行の鍵となる物理化学的現象を明らかにした。

2-2. 両親媒性フラーレンのライブラリ構築と遺伝子導入剤としての発展

本研究では、前項目に示したアミノ化フラーレンの合成法を利用し、さまざまな構造をもつ誘導体のライブラリの構築を行い、その遺伝子導入剤の開発を行った。20数種の誘導体のうち、10種が DNA に強く結合し、そのうち3種が遺伝子導入機能をもつことを見いだした。なかでもピペラジンをもつアミノ化フラーレンが



優れた遺伝子導入能を示し、既存の市販試薬に匹敵する導入効率を示した。また、構造・活性相関研究から細胞内で DNA を放出するための構造が必須であることが明らかになった。この遺伝子導入活性なアミノ化フラーレンは安価なフラーレンから2段階80%の収率で合成できることは特筆に値する。本研究では、高い遺伝子導入を実現するためには、分子構造のみならず、その集合体のもつフラクタル構造を制御することが必要であることを明らかにしている。さらに、フラーレンによる遺伝子導入は、既存の市販試薬に比べ遺伝子の保護能力が高く、安定性遺伝子発現に有効であることを見いだしている。「簡単につくれる遺伝子導入剤の開発」により、さまざまな応用技術への展開が可能となった。

2-3. 両親媒性カーボンナノチューブ会合体の合成とリスク評価

炭素クラスターをはじめとするナノ物質は、次世代材料として期待される一方、その環境や生体への影響が懸念されている。しかしこれまで、カーボンナノチューブの毒性については、培養した細胞に対し、非常に高い毒性をもつとする結果から、ほとんどないとする結果まであり、はっきりとした結論はでていなかった。この混乱の一因は、毒性評価に用いられるカーボンナノチューブが、炭素のほかに金属粒子を含んでいたりと、サイズがさまざまだったり、複雑な混合物であるためだった。水に溶けるカーボンナノチューブ会合体(アミノ化カーボンナノホーン)をつくり出し、金属を含まないカーボンナノチューブ会合体には強い細胞毒性はないことを明らかにし

た。

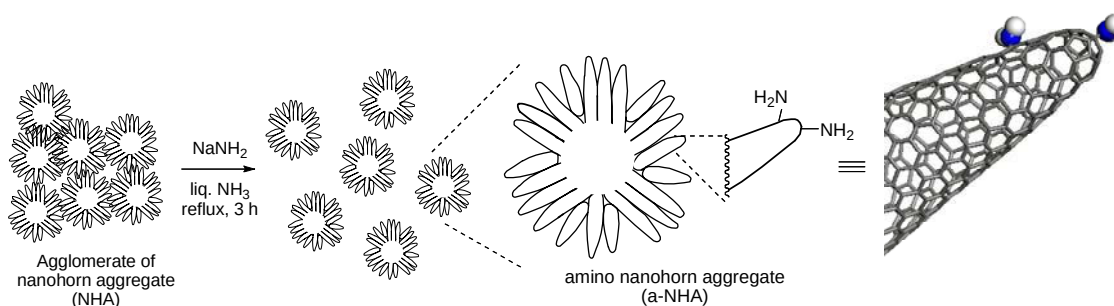


図3. カーボンナノホーンの高効率・単工程アミノ化反応. カーボンナノホーンの表面に水に溶けやすいアミノ基(NH₂の部分)を導入すると、水に単粒子として溶けるアミノカーボンナノホーンに変換される。

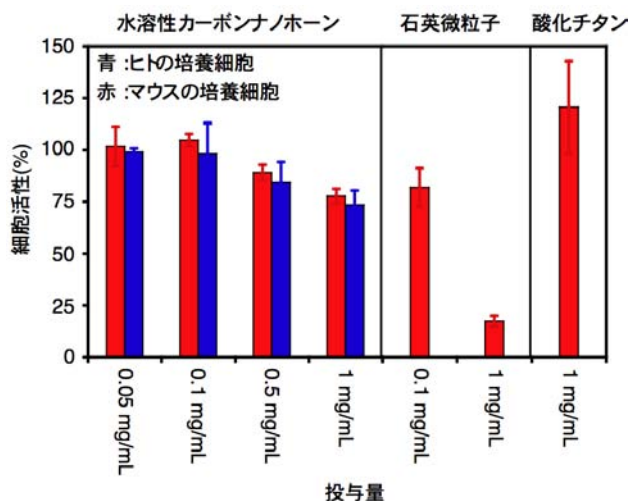


図4. 水溶性カーボンナノホーンの動物細胞への影響. 1ミリリットル中に0.1ミリグラムを投与しても細胞の活性には変化はない. 1ミリリットル中に1ミリグラム投与すると、わずかな毒性がみられる. 石英微粒子では10分の1量で同じ程度の毒性が見られている。

5 自己評価:

研究当初に予定していた目標は主に次の3点であった。(1)両親媒性フラレンの精密合成による分子集合体の構築, (2)両親媒性フラレン集合体による新現象探索, (3)両親媒性フラレンの遺伝子導入機能. これらの研究項目のうち, (1)と(3)については, 予定以上に順調に研究が進展し, 両親媒性フラレンの簡便・高効率な合成法の確立, さらに高効率安定性遺伝子発現の実現, 第2世代遺伝子導入フラレンの開発へと繋がった. 遺伝子導入フラレンは, 東京大学附属病院の研究者が動物への適用を検討しており, また海外企業からの試料提

供依頼を受けるなど、内外でも注目されている。本研究では、機能性の開発のみならず、それらの機能に含まれる物理化学的・生物有機化学的現象の原理・機構にも踏み込む研究成果を得た。カーボンナノチューブを疎水基と見立てた研究の遂行により、予想外の展開が生まれた。本研究は、フラーレンに特化した研究立案であり、カーボンナノチューブを研究対象とし、その化学修飾法の開発さらには生体内での評価まで実現したことは予定外であった。しかし、化学者の力を必要とするナノカーボンの可溶化・同定を実現し、さらには毒性についての議論に、結論を導けたことは、研究目標の項目(2)を達成したものと考えている。

全般として、当初の研究目標は実現し、さらに今後の展開が可能な貴重な研究成果が得られたものと考えている。

6 研究総括の見解：

近年発展が著しいフラーレンおよびカーボンナノチューブと関連物質は高い凝集力、疎水性、剛直な骨格という特徴を有する。これに親水性の置換基を導入することで両親媒性とし、また機能性分子をつけることにより、生命科学で有用な機能性物質を実現する可能性がある。その実現をめざして両親媒性物質の合成を試み、さらにこれを用いた遺伝子導入剤を作製するとともにその毒性評価に着手した。

主たる成果として、次の3点を挙げることができる。1)両親媒性フラーレンの高効率合成(分子状酸素および有機過酸化物を利用したアミノ化フラーレンの合成)；2)両親媒性フラーレンを用いた遺伝子導入の試み(アミノフラーレンによる安定性遺伝子導入、市販試薬の20倍の効率達成)；3)両親媒性カーボンナノチューブ会合体の合成と毒性評価(水溶性カーボンナノホーンの動物細胞への投与による影響の観察)。

本研究によって剛直な疎水基に両親媒性を付与することに成功し、機能性のある分子集合体を実現する新しい途を拓いた。生命科学へ適用の試みとして両親媒性カーボンナノチューブの毒性評価に着手し、有望な結果を得た。

研究成果は17篇の原著論文、7篇の解説論文、2件の特許申請、学会招待講演9件にまとめられている。平成16年度日本化学会進歩賞および平成17年度フラーレンナノチューブ学会大澤賞を受賞している。全体として期待を上回る極めて優れた成果を挙げたと判断する。

7 主な論文等：

原著論文：17件

解説・著書：7件

特許申請：2件

受賞：2件

招待・依頼講演(学会):9件

招待・依頼講演(大学):5件

主要原著論文

1. Selective deposition of a gadolinium(III) cluster in a hole opening of single-wall carbon nanohorn, Hashimoto, A.; Yorimitsu, H.; Ajima, K.; Suenaga, K.; Isobe, H.; Miyawaki, J.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Nakamura, E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101* (23), 8527–8530.
2. Regioselective oxygenative tetraamination of [60]fullerene. Fullerene-mediated reduction of molecular oxygen by amine via ground state single electron transfer in dimethyl sulfoxide, Isobe, H.; Tanaka, T.; Nakanishi, W.; Lemiègre, L.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (12), 4826–4832.
3. Nonviral gene delivery by tetraamino fullerene, Isobe, H.; Nakanishi, W.; Tomita, N.; Jinno, S.; Okayama, H.; Nakamura, E. *Mol. Pharm.* **2006**, *3* (2), 124–134.
4. Gene delivery by aminofullerene: Structural requirements for efficient transfection, Isobe, H.; Nakanishi, W.; Tomita, N.; Jinno, S.; Okayama, H.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2006**, *1* (1), 167–175.
5. Cytotoxicity of water-soluble, transition-metal free carbon nanotube aggregates, Isobe, H.; Tanaka, T.; Maeda, R.; Noiri, E.; Solin, N.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Nakamura, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (40), 6676–6680.

受賞

2004年 第53回 日本化学会進歩賞

2005年 第1回 フラーレン・ナノチューブ学会 大澤賞

1. 研究課題名

光・電波境界領域における高機能・低消費電力量子カスケードレーザーの開発

2. 研究者氏名

大谷啓太(東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設)

3. 研究のねらい

量子カスケードレーザーは、バンド構造を制御した半導体レーザーで、発光層を多段につなげた活性領域を採用することによって光子エネルギーの小さな領域においても高出力が得られるため中赤外からテラヘルツ領域の小型高出力光源として期待されている。このレーザーは、通常の半導体レーザーと異なり、量子井戸構造のサブバンド間遷移を用いているため、発振波長、再結合時間などを構造設計により最適化できる利点があるが、それらの極限の値は構成材料自身によって決まる。特に閾値電流密度を決める利得係数は、有効質量が小さいほど大きくなる。我々はこれに注目し、従来材料と比較して高いポテンシャルを示す InAs/Al(Ga)Sb を用いて研究を進め、界面に形成されるボンドをコントロールすることによって InAs/AlSb 量子カスケードレーザーを実現するなどの成果を上げてきた。本研究では、この InAs/Al(Ga)Sb 量子カスケードレーザーを実用化に向けて高機能・低消費電力化することを目的として研究を進めた。まず低温で閾値電流密度を下げることから始め、次に活性領域内の各構造の機能を明確にし、最適化することで動作温度を向上させた。最後に高温動作化、室温高出力化を行うと同時に従来のカスケードレーザーにない機能を加えることを目指した。以下にその成果の概要を述べる。

4. 研究成果

4.1 低温低閾値電流密度化

本研究開始前の InAs/AlSb 量子カスケードレーザーでは、空間的に離れた波動関数間の光学遷移を用いていたために、振動子強度が小さく、閾値電流密度は高い値(5 kA/cm^2)であった。又発振後の微分抵抗が高いために発光層と注入層の間のトンネルがオフしてしまい、最高動作温度も 140 K 程度と低い温度であった。そこで発振後の微分抵抗を小さくするために、振動子強度の大きい超格子構造を発光層に採用した。この構造では研究開始前の構造と比較して振動子強度が 5 倍程度になる。超格子構造中の井戸間の結合を強くし、Stark ladder 状態に遷移するのを防ぐために、AlSb と比較して伝導帯バンドオフセットエネルギーが半分程度となる $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ を障壁層に用いた。又熱によるキャリアの再分布を防ぐために、注入層の基底サブバンドと発光層の基底サブバンドのエネルギー差を 80 meV とした。素子はすべて分子線エピタキシー法を用いて作製した。光閉じ込めには自由キャリアの屈折率分散を用いた導波構造を採用した。観測された液体窒素温度における閾値電流密度(パルス動作時、発振波長 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 、周期数 36)は 0.70 kA/cm^2 であり、従来素子と比較して閾値電流密度を $1/7$ 程度まで減少させることに成功した。レーザー発振は温度 270 K まで観測され、発光層の基底サブバンドへのキャリアの熱再分布を抑えることで、温度特性を大幅に向上させることに成功した。この素子の最高動作温度を制限している要因を調

べるために、閾値電流密度の温度依存性を測定したところ、温度 170 K 程度まで理論と良い一致を示したが、それ以上の温度では、理論値よりも大きな値となった。次にスロープ効率が励起サブバンドへの注入効率に比例することに注目し、スロープ効率の温度依存性を測定したところ、温度とともに注入効率は減少することわかり、隣接した注入層ミニバンドへのキャリアの熱励起がこの素子の最高動作温度を制限していることがわかった。又活性領域の繰返しが 50 周期のもので観測された閾値電流密度は 0.42 kA/cm^2 (パルス動作時)と、これまで報告されている量子カスードレーザの最低閾値電流密度(0.2 kA/cm^2)に近い値を実現した(図 1)。

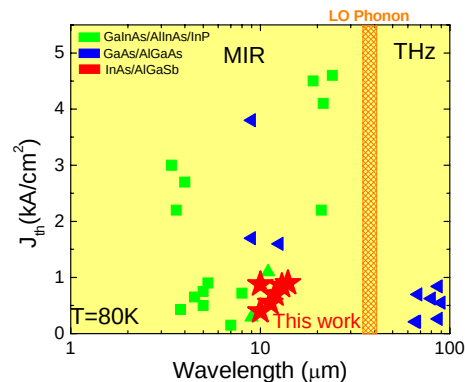


図 1 各材料における発振波長と最低閾値電流密度(低温)の関係

4.2 結合量子井戸をベースとした活性領域構造の最適化

さらに低消費電力化、並びに高温動作などの高機能化のためには、熱励起によるキャリアのリークパスを無くすと同時に、発光層及び注入層のサブバンド構造を正確に把握し、動作時にそれらがどのように機能するかを明確にする必要がある。そこで発光層として結合量子井戸をモデルにとり、注入層及び発光層のサブバンド構造が素子の光学特性にどのように影響を及ぼすかについて検討を行った。結合量子井戸は、これまでに提案されている発光層の基本となる構造で、反転分布を形成する上で必要最低限の条件を満たす上、井戸間の結合の強さなど他の発光層でも重要なパラメータを抽出することができる。具体的には、(1)反転分布形成に重要である発光層の中央障壁の厚さ、(2)高光出力を得るために重要な発光層注入障壁の厚さと注入層のドーピング濃度、(3)動作電界を決める注入層構造について調べた(図 2)。(1)の発光層中央障壁では、井戸間の結合の強さを与えると同時に反転分布形成にも重要な結合・反結合サブバンドのエネルギー差を、光電流スペクトルの測定から求め、理論計算と比較を行った。比較検討の結果、歪補償のために挿入している Al-As 界面ボンドの寄与を AlAs 層が 1 原子層存在するとして計算を行うモデルが実験結果と良い一致をすることがわかった。(2)の発光層注入障壁の厚さに関しては、注入障壁の厚さによってレーザの諸特性がどのように変化するかわかった。またその最適な厚さを与える指針として、注入層から発光層へのトンネル時間と励起サブバンド寿命との比に注目する方法を提案した。さらに光出力を増大させ、注入電流に対する光出力の

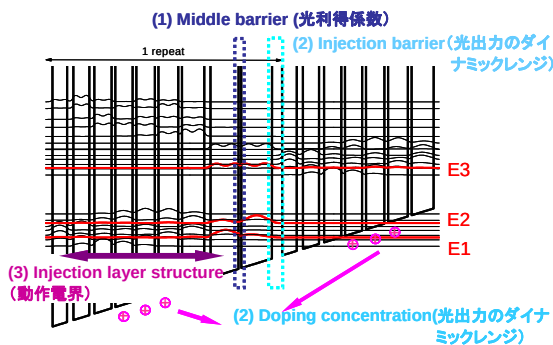


図 2 結合量子井戸構造と特性を大きく左右する構造パラメータ

ダイナミックレンジを増大させるために、注入層ドーピング濃度に注目した。注入層のドーピング濃度がレーザーの諸特性にどのように影響を及ぼすかについて検討を行ったところ、ドーピング濃度を増大させると、自由キャリア吸収による内部損失が増加し閾値電流密度は増大するが、最大光出力を与える電流値はそれ以上に増大するため、結果としてダイナミックレンジはドーピング濃度に比例して増加することがわかった。(3)の注入層構造と動作電界の関係では、注入層が作る擬似電界強度に注目し検討を進めたところ、オン電圧は注入層のデザインに大きく依存し、発光層のゲインが動作電界に敏感な構造の場合には注入層の詳細なデザインが必要となることがわかった。以上を元に、結合量子井戸を発光層に用いた構造で注入層構造や発光層井戸の厚さなどを中心に構造最適化を進めたところ、波長 5.5-6.5 μm の領域で室温以上の温度でレーザー発振に成功した。中でも波長 6.3 μm で観測された最高動作温度は 373 K と InAs 量子カスケードレーザーの最高温度を大幅に更新した。

4.3 室温低閾値電流密度化、及び高出力化

4.1 及び 4.2 で得られた知見を元に低温で低閾値電流密度化に成功した超格子構造を用いて、室温低閾値電流密度化、高出力化を目標に研究を進めた。素子のデザインには、界面ボンドを取り入れた計算モデルを用いた。注入層基底サブバンドからキャリアの熱再分布を抑えるために、動作時に注入層基底サブバンドと発光層基底サブバンドのエネルギー差を従来素子に比べ大きくなるよう注入層構造を改良した。同時に発光層の励起サブバンドと隣接する注入層の第 2 ミニバンドとのエネルギー差を大きくして、キャリアが熱活性型フォノン散乱により発光層から漏れるのを防いだ。注入層のドーピング濃度が $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料で観測された温度 300 K における閾値電流密度は 4.0 kA/cm^2 (発振波長 12 μm 、パルス動作時)であり、室温低閾値電流密度化に成功した。又閾値電流密度の特性温度 T_0 (200-300 K) は 153 K であり、従来素子 (108 K) と比較して大幅改善することに成功した。注入層のドーピング濃度が $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料では 340 K まで発振が観測され、室温における最大ピーク光出力も 100 mW を超えて高出力化に成功した。

4.4 短波長化と偏光制御された 2 波長発振量子カスケードレーザー

本研究で注目した InAs/AlSb 量子カスケードレーザーは伝導帯バンド不連続エネルギーが大きく、波長 3 μm までの短波長化に有利な材料である。一般的に量子カスケードレーザーでは発振波長を短波長化すると動作電界が増大する。したがって InAs では短波長化する場合、GaAs などの他の材料と比較してバンドギャップエネルギーが小さいために、Zener トンネル効果や衝突電子電離などの高電界効果が起こる確率が増大する。そこで素子の動作電界を小さくする方法として、注入層のドーピング濃度を増大させて活性領域内のフェルミ準位を増加する方法に注目し、その効果を検証した。検討に用いた構造は InAs/AlSb 結合量子井戸を発光層に持つ構造 (設計発振波長は 5 μm) で、注入層のドーピング濃度のみを変えた試料 ($2.5, 7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) を作製した。電流—電圧特性からドーピング濃度が高い試料では、低い試料と比較して、オン電圧が低くなっており低電界で動作していることがわかった。次にエレクトロルミネッセンスの測定を行ったところ、ドーピング濃度の低い試料では、注入電流を増大させていくとサブバンド間発光強度が飽和し、InAs のバン

ド端からの発光が観測された。これは高電界により活性領域内で形成されたホールが導波路領域まで移動して、電子と再結合していることを示している。一方でドーピング濃度の高い試料では、注入電流を増大させても InAs のバンド端発光は観測されないことから、注入層のドーピング濃度を増大させることで動作電界を減少させ、高電界効果を抑制できることがわかった。現在までにこの手法を用いて発振波長 4 μm までの短波長化に成

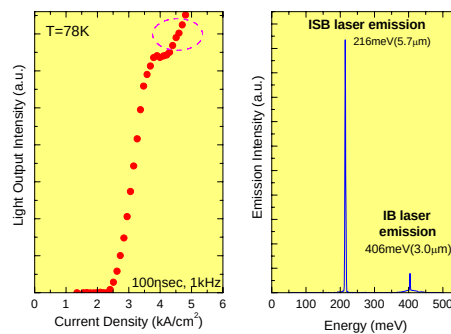


図 3 2 波長発振 InAs/AlSb 量子カスケードレーザの電流—光出力と発振スペクトル

功している。又 InAs 量子カスケードレーザでは、サブバンド間だけではなくバンド間でも光利得を持つ。そこで注入層のドーピング濃度を $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と変えず、発振波長を長波長化して動作電界を下げた試料を作製し、電流—光出力特性の評価を行った。電流—光出力特性は途中で小さな kink を示し、その付近でのレーザ発振スペクトルを測定すると、サブバンド間とバンド間の両方の遷移でレーザ発振が観測された(図 3)。2 波長で同時発振する量子カスケードレーザはこれまでに報告されているが、本レーザでは異なった光学遷移を用いているために 2 つの波長で偏光方向が異なっているのが特徴的である。この結果は InAs をベースとした量子カスケードレーザが発振波長の多色化に加え、偏光の自由度というこれまでの量子カスケードレーザにない機能を有していることを示している。

5. 自己評価

さがけ研究開始以前の InAs 量子カスケードレーザでは、発振波長 10 μm で温度 140 K 程度までしか動作せず、又閾値電流密度も 5 kA/cm^2 程度の高い電流密度であったが、3 年間の研究期間を経て、消費電力という観点では、低温でこれまで報告されている閾値電流密度の中で最低の電流密度に近い値を実現すると同時に室温においても 4 kA/cm^2 程度の閾値電流密度を実現した。又高機能という観点では、動作波長域を 4-14 μm という広い波長範囲に拡大させ、最高動作温度を 100 $^{\circ}\text{C}$ まで増大させることに成功した。以上のことから当初の目標の 1 つは達成できたと考えられる。さらに発振波長の多色化に加え、偏光の自由度というこれまでの量子カスケードレーザにない機能を付加できる可能性を見出すことができたことは今後の発展につながる成果であると考えている。しかしながら研究開始時に期間中研究実験棟の移設で研究が中断されることを認識していたにもかかわらず、最終的に時間がなくなってしまう、当初目標に掲げていたテラヘルツ領域でのレーザ発振が実現できなかったことは、研究の進め方という点で大きな反省点である。全体として大きなブレークスルーとなる成果を挙げることはできなかったが、バンド構造エンジニアリングにマテリアルデザインという新しい概念を加えた本研究を遂行し、地道にかつ着実に特性を向上させ実用化の域に近づけたという点で、この分野の今後の発展に貢献できる成果であると考えている。

6. 研究総括の見解

レーザー光源は小型、高効率、高輝度などの特徴を持つため、広くエネルギー、情報、計測の各方面への応用が展開されてきたが、これまで波長5ミクロンから100ミクロン(テラヘルツ領域)に亘る中赤外ないし遠赤外領域での小型コヒーレント光源で確立したものはない。半導体量子井戸はしご構造でのバンド内遷移を利用した量子カスケードレーザーはこの要求に応える可能性があるため、世界各国で競って開発の努力がなされている。厳密な構造設計と精密な結晶成長条件制御を組み合わせることで低消費電力、高機能の中赤外光源を実現することを研究の狙いとしている。

主たる成果は次の3点である。1)レーザー発振閾値電流密度の大幅な低減(波長 10 ミクロンレーザーにおいて77Kで0.4kA/cm²)； 2)注入層の構造およびドーピング量を最適設計することによって高温動作が優れたレーザーを作製した(波長 6.5 ミクロンのレーザーで最高動作温度 373K を実現)； 3)バンド内発光とバンド間発光を同時にレーザー発振させる 2 波長同時発振レーザーの実現(波長 3 ミクロンと波長 7 ミクロン)。本研究によって InAs/AlGaSb 系の量子カスケードレーザーの性能を顕著に高めることができたことは大きなインパクトがある。実際に、レーザー性能評価の主要な指標(最高動作温度、温度上昇による電流密度増大のめやすである特性温度 T_0 、導波路損失)のいずれにおいても先行する材料系である GaAs/AlGaAs 系および GaInAs/AlInAs 系に匹敵する水準まで高めることができた。InAs/AlGaSb 系レーザーはさらに長波長動作の可能性も持っており、今後の展開が期待できる。

研究の成果は 3 篇の原著論文、1 件の特出願、8 件の学会招待講演にまとめられている。また、平成 17 年度丸文研究奨励賞および平成 18 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞している。当初の目標であるテラヘルツ領域レーザー実現には至らなかったものの、InAs/AlGaSb 系のレーザーを世界最高峰の水準まで発展させた功績は大きく、全体として予想の水準を越える優れた研究と判断する。

7. 主な論文等

論文(3 件):

- (1) “Mid-infrared InAs/AlGaSb superlattice quantum cascade lasers”, K. Ohtani, K. Fujita, and H. Ohno, Appl. Phys. Lett., Vol. 87, pp. 211113 (1)-(3), 2005.
- (2) “InAs quantum cascade lasers based on coupled quantum well structures”, K. Ohtani, K. Fujita, and H. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 4B, pp. 2572-2574, 2005.
- (3) “A low threshold current density InAs/AlGaSb superlattice quantum cascade laser operating at 14 μm ”, K. Ohtani, K. Fujita, and H. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, pp. L879-L881 (Express Letter), 2004.

特許出願:

研究期間累積件数 1 件

招待講演(8 件):

- (1) “Recent research progress of InAs-based quantum cascade lasers”, K. Ohtani and H. Ohno, SPIE Photonics WEST, San Jose, California USA, January 21-26, 2006.
- (2) “Mid-infrared InAs/AlGaSb superlattice quantum cascade lasers”, K. Ohtani and H. Ohno, 20th Congress of the international commission for optics, challenging optics in science and technology, Changchun, China, August 21-26, 2005.
- (3) “InAs/AlSb quantum cascade lasers”, K. Ohtani and H. Ohno, CLEO/QELS2005, Baltimore, Maryland USA, May 22-27, 2005.
- (4) “Mid-infrared InAs-based quantum cascade lasers”, K. Ohtani and H. Ohno, The 17th Indium Phosphide and Related Materials Conference (IPRM2005), Glasgow, UK, May 8-12, 2005.
- (5) ”InAs をベースとした量子カスケードレーザー“、大谷啓太、第 25 回電子・材料シンポジウム、伊豆長岡、2006 年 7 月

受賞(2 件):

- (1)平成 18 年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞、“半導体工学分野における量子カスケードレーザーの研究“、2006 年 4 月
- (2)第 8 回丸文研究奨励賞、“InAs 量子カスケードレーザーの研究”、2005 年 3 月

研究課題別評価

1 研究課題名:

酸化物量子井戸構造を用いた発光素子及び光非線形性素子の開発

2 研究者氏名:

大友 明

3 研究のねらい:

半導体量子井戸構造は、種々の量子現象の先端的な研究分野を生み出すとともに、半導体レーザーや高速光変調器などの光デバイス開発に革新をもたらしてきた。一方、酸化物半導体は、半導体としての電子機能に加えて強磁性、強誘電性、超伝導など多様な物性を制御することが可能であるため、次世代のエレクトロニクスや情報産業を支える超機能デバイスを構築するための候補として期待されている。しかしながら、単結晶エピタキシャル薄膜を基盤とした量子構造の物性研究はこれまでほとんど例がなかった。

本研究では、我々がこれまでに開発してきた酸化物薄膜成長の原子層制御技術を用いて、酸化物量子井戸構造を創製し、新しい光デバイスの開発に向けた基盤技術を構築することを目的とした。具体的には、大きなイオン分極を有するワイドギャップ酸化物半導体に注目し、ヘテロ界面の構造と電子物性の相関関係、特に分極電荷と局所電子状態の制御因子を明らかにして量子現象の観測を目指すとともに、物質系として未開拓の領域に光エレクトロニクス素子応用への可能性を開拓することをねらいとした。

4 研究成果:

1. $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造および超格子薄膜

ペロブスカイト酸化物半導体は、化合物半導体にはない特徴として誘電率が一桁以上異なる物質のヘテロ接合で格子整合量子井戸構造を成長できる。花村らは、井戸層に高い誘電率、障壁層に低い誘電率の物質を選択した場合、励起子の結合エネルギーを大幅に増大できることを理論的に示した。我々は、この“誘電性増強効果”が極めて大きく、励起子効果を利用した光機能性素子の室温動作が期待できる $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造に着目した。このヘテロ接合を構築する上で問題となるのは、界面における分極不連続である。図 1(A)は、 $(\text{LaO})^+$ 層と $(\text{TiO}_2)^0$ 層を接合した(100)界面で生成された余剰電子が SrTiO_3 層に自発的にドーピングされる様子を示している。

$(\text{TiO}_2)^0$ 層で終端した(100) SrTiO_3 基板上に LaAlO_3 薄膜を成長して図 1(A)の界面を作製した。この界面は低温まで金属伝導を示した。移動度は2 Kで $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、明瞭なシュブニコフ・ドハース(SdH)振動が観測された[図 1(B)]。SdH振動の磁場方位依存性は、フェルミ面が等方的であることを示している。さらに、もう一つの終端構造である $(\text{AlO}_2)^-/(\text{SrO}_2)^0$ 界面は絶縁体であること、両終端で被覆した界面ではその被覆率に対して電子濃度がほぼ線形に

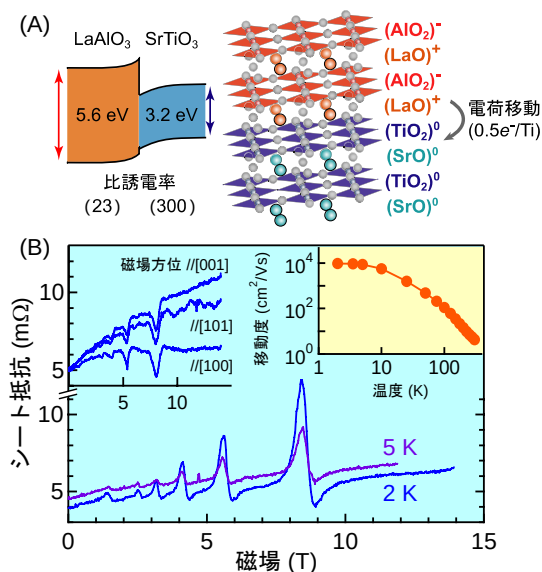


図 1: $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面。(A) バンドラインナップ(括弧内の数字は室温の誘電率)および分極不連続と電荷移動の関係。(B) 振動磁気抵抗効果。挿入図は移動度の温度依存性(右上)および磁気抵抗の磁場方位依存性(左上)。

変化することがわかった。 $(\text{AlO}_2)^-/(\text{SrO}_2)^0$ 界面が正孔伝導を示さないことは、酸素空孔の生成（イオン補償）によると考えられる。その根拠として以下の実験事実が挙げられる。 $\text{LaAlO}_3\text{--SrTiO}_3$ 混晶薄膜の電子濃度の組成依存性は、電子補償とイオン補償が同時に起こると考えるとよく説明できる（図 2）。

ここで述べた研究を外観すると、化合物半導体で古くから知られている GaAs–ZnSe などの原子価不整合混晶や(100)GaAs/Ge などの分極ヘテロ界面の問題とも関連し、ペロブスカイト酸化物半導体量子井戸構造を作製する上で重要な界面設計指針が得られたと結論できる。

我々は、終端界面を制御した超格子薄膜を成長し、光吸収分光法によって界面の分極に起因するバンド構造の変調についても調べた。これまでのところ励起子準位の観測には至っていないが、界面構造に依存した量子サイズ効果が観測された。この実験結果は、第一原理計算で得られた超格子の電子構造とも一致した。さらに、ナノスケールの界面操作による d 軌道の縮重度制御という観点でも興味深い結果が得られた。本研究の別の観点では、図 1(A)の界面において室温でバルクの 10 倍近い巨大なゼーベック効果が見出されており、熱電材料としての展開も期待できる。

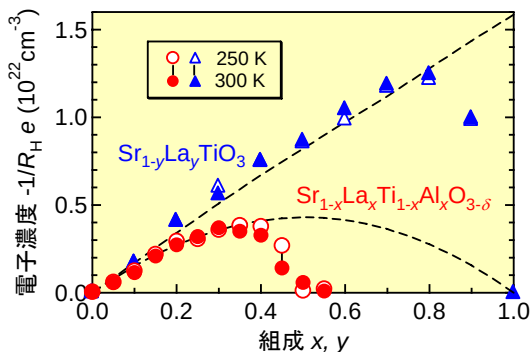


図 2: $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{TiO}_3$ と $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ 混晶薄膜。電子濃度の組成依存性。

2. ZnO/MgZnO ヘテロ界面の量子ホール効果

ZnO系半導体は、窒化物半導体に継ぐ紫外発光材料として最近注目されている。ZnOはGaNと同様にウルツ鉱構造を有し、空間反転対称性のない c 軸方向のイオン分極の大きさは同構造の半導体の中では最も大きい。高純度単結晶の室温における電子移動度は $440 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ であり、酸化物半導体の中では最も高い。ZnO/Mg $_x$ Zn $_{1-x}$ Oヘテロ構造は、ほぼ完全に格子整合する系である。これまでに量子井戸構造の光物性や輸送特性に関する研究が報告されているが、ヘテロ界面における分極不連続の効果については明らかになっていない。そこで本研究では、2次元電子ガス(2DEG)の制御要因、すなわち分極不連続で誘起される界面電荷の効果を明らかにすることを目的とした。その結果、ZnO/Mg $_x$ Zn $_{1-x}$ Oヘテロ界面に高移動度 2DEGを形成すること、その密度を制御すること、および量子ホール効果を観測することに成功した。

図 3Aおよび 3Bは極低温で測定した磁気伝導の一例であるが、すべての試料で明瞭に見られるSdH振動とホールプラトーは、量子ホール効果の発現を示している。特筆すべきことは、10 Tでランダウ指数 2 が得られるまで 2DEG密度を低減できている点である(試料A)。後述するように、このことはMg $_x$ Zn $_{1-x}$ O障壁層の a 軸方向の格子定数が x とともに増加する傾向によって実現されているといえる。磁場の逆数に対する振動周期を詳しく解析すると、試料AやBでは異常が見られた(図 3C)。この理由は今のところ明らかになっていないが、ポテンシャル障壁の非対称性および分極電荷に起因した井戸層の内部電界によるスピン分裂、あるいは多谷バンドの存在が可能性として挙げられる。表 1 に物性パラメータをまとめるが、室温における移動度は $\sim 150 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 程度であり、低温では $5,000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ を超える値が得られている。

表 1. ZnO/Mg $_x$ Zn $_{1-x}$ Oヘテロ界面の物性パラメータ。

試料	Mg 組成	電子密度 (10^{12} cm^{-2})		移動度 [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]	
		1 K	300 K	1 K	300 K
A	0.15	0.66	39	5,500	150
B	0.2	1.8	5.0	4,900	160
C	0.2	3.7	11	2,700	160

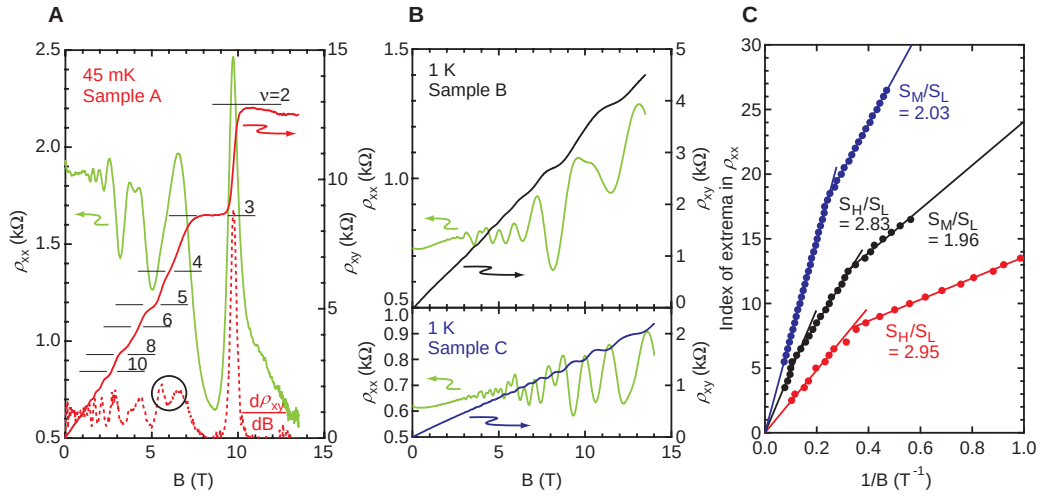


図 3: ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ界面. (A) 試料Aの磁気抵抗およびホール抵抗. (B) 同じく, 試料BとCに対するもの. (C) 各試料におけるファン・ダイヤグラム. S_H/S_L は低磁場と高磁場の振動周期の比を示している.

2DEG密度の制御要因を界面の分極電荷の観点から検討した. 我々は, ウルツ鉱型結晶に共通する結晶化学的な経験則と複数の理論値から見積もったMg_xZn_{1-x}Oの自発分極(P_{sp})を用いて, 2DEG密度のMg組成依存性に対する説明を試みた. 図 4(A)に実験に用いた薄膜の構造を示す. 厚さ 100 nmのMg_xZn_{1-x}O層は, 高温アニールによって歪みが緩和しているので, Mg_xZn_{1-x}O層から圧縮歪みを受けたZnO層(～ 500 nm)にのみ圧電分極(P_{pe})が生じる. Mg_xZn_{1-x}Oの $|P_{sp}|$ はZnOよりも大きいこと, 表面はO面で終端されていることから, 自発分極だけ考慮すると $|P_{sp}/e|$ の正電荷は表面ではなく界面に誘起される. この電荷がZnO層の圧電分極電荷 $|P_{pe}/e|$ よりも大きいとき, 界面の正電荷は保たれ, Mg組成の増加に伴って 2DEG密度は増加する. 実験で得られた 2DEG密度のMg組成依存性はこの傾向をよく反映しており, フィッティング (青の実線) から得られる $|P_{pe}/e|$ (赤の実線)は理論値の範囲(青の帯)とよい一致を示した[図 4(B)].

以上の結果から $0.1 < x < 0.15$ でさらに低い 2DEG密度が実現できることがわかる. このことは, 同じウルツ鉱型のGa_{0.5}Al_{0.5}N系ヘテロ構造では x や積層構造の制御では容易に実現せず(Al_xGa_{1-x}Nの面内格子定数は x とともに減少するので, 圧電分極電荷と自発分極電荷は常に界面あるいは表面で相加される), ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ構造に固有の特性といえる.

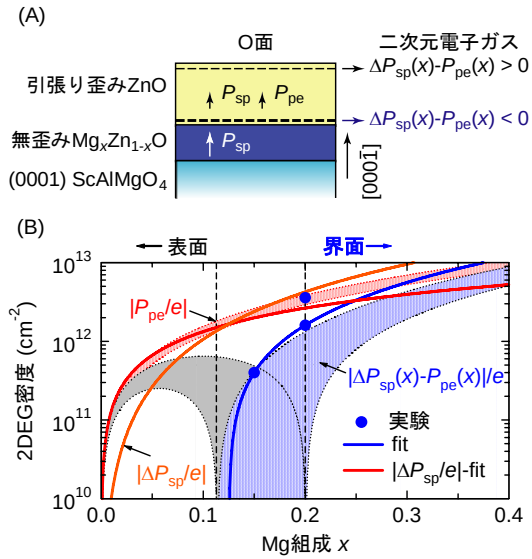


図 4: (A) ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ構造の模式図. (B) 分極電荷密度および 2DEG密度のMg組成依存性.

5 自己評価:

ワイドギャップ酸化物半導体ヘテロ界面の構造制御とその光・電子物性, 特に金属的界面で発現する量子伝導効果について研究を行った. 提案時の研究計画では, (1)酸化物量子井戸構造の作製, (2)誘電性増強効果の検証, (3)励起子効果を利用した発光素子及び光非線形性素子

の開発を目標として設定した。(1)に関してはほぼ達成できた。原子層制御技術とハイスループット評価技術を確立したので、多数の試料に対する系統的な実験結果に基づき界面構造と物性の相関関係を明らかにすることができた。PLDによる薄膜成長のダイナミクスを解明し、最適な成長条件を確実に設定できるレシピを確立できたことが大きい。研究室では、不慮のトラブルに見舞われた装置の復旧後、速やかな実験再開を可能にする方法として定着している。(2)については残念ながら効果を確認するまでに至っていない。しかし、我々は界面構造に依存した量子サイズ効果の観測に成功した。第一原理計算の結果は、実験結果とよい一致を示した。また、計算から界面の分極によってTi3d軌道の縮退が解ける効果を見出した。今後は、まず理論的なバックグラウンドを深く掘り下げることにつながる実験を計画し、再チャレンジしたい。(3)は(2)の延長上に計画したものの、全く取り組むことが出来なかった。非常に残念であるが、研究計画を練るにあたって単なる自分のアイデアに過信しすぎた点を反省している。今後の研究における教訓として活かしたい。他の研究機関から還元したバルクSrTiO₃が強いバンド端発光を示すことが報告されているので、この研究は方向修正を加えて継続するつもりである。一方、当初目標としていなかったZnO系ヘテロ接合における量子ホール効果の観測という成果も得ることができた(Science誌に掲載予定)。(1)の研究によってヘテロ界面の分極不連続への理解が進んだことが研究の契機となった。全体として、当初の目標を達成することはできなかったものの、2つのワイドギャップ酸化物ヘテロ構造で分極界面と量子伝導をキーワードとするインパクトのある成果を残せたと自負している。

6 研究総括の見解:

化合物半導体のうち、III-V族混晶材料は精密なヘテロエピタキシャル結晶成長技術が早くから確立し、量子構造を持つ光デバイスや高速電子デバイスに広く応用されてきた。一方で酸化物半導体の材料物性研究は遅れて進歩したが、強結合性に由来する多様な物性を有し、またバンドギャップが大きいことから高温でも安定な電気的性質を持つことが期待できる。我国は酸化物半導体の研究で世界の最先端を担っているが、本研究では結晶成長の制御性を一段と高めることにより量子効果を実現できる酸化物半導体を開発することを目指している。

主たる成果として次の3点を挙げることができる。1) パルスレーザー堆積法による高品質LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ構造結晶の作製と界面構造に依存した電気・光学物性の評価(Nature誌に掲載); 2) ペロブスカイト混晶Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}Al_xO_{3-δ}の作製と電気輸送特性の精密評価(APL誌に掲載); 3) ZnO/Mg_xZn_{1-x}Oヘテロ界面の量子ホール効果観測(Science誌に掲載予定)。酸化物半導体の品質を高め、III-V族半導体なみの量子効果観測を実現したインパクトは大きい。III-V族よりも界面構造に敏感であるため、界面構造の同定が重要であるがシュブニコフ・ドハース振動などの量子効果観測によって電子状態をより直接的に調べることができるようになった。

これらは原著論文9篇、解説論文2件、公開された特許2件、学会招待講演10件に結実した。全体として予想に見合う水準の優れた研究であると判断する。

7 主な論文等:

(1) 原著論文 (9件)

- [1] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "A high mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature* **427**, 423-426 (2004).
- [2] A. Ohtomo, J. Nishimura, Y. Murakami and M. Kawasaki, "Electronic transport properties in SrTiO₃-LaAlO₃ solid-solution films," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232107-1-3 (2006).
- [3] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno and M. Kawasaki, "Quantum Hall effect in polar oxide heterostructures," *Science*, in press.

(2) 特許出願 (2件)

発明者: 大友 明

発明の名称: 酸化物量子井戸構造及びそれを用いた光デバイス

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2004-066119（2004 年 3 月 9 日）
公開番号（公開日）：特開 2005-259815（2005 年 9 月 22 日）

発明者：大友 明，川崎雅司，西村 潤，大久保敦史
発明の名称：ワイドギャップ導電性酸化物混晶及びそれを用いた光デバイス
出願人：国立大学法人東北大学長
出願番号（出願日）：特願 2004-231061（2004 年 8 月 6 日）
公開番号（公開日）：特開 2006-49704（2006 年 2 月 16 日）

（3）招待講演（10 件）

- [1] A. Ohtomo, "Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices and alloys," Annual APS March Meeting 2005 (Los Angeles, USA) March 21 – 25, 2005.
- [2] A. Ohtomo, A. Tsukazaki, J. Nishimura, and M. Kawasaki, "Integrated thin film and device libraries based on conducting wide-gap oxides," 2005 MRS Fall Meeting (Boston, USA) November 28 – December 2, 2005.

（4）受賞（0 件）

（5）総説（2 件）

- [1] 大友 明, ファン ハロルド：「一格子層の結晶成長から生まれる新しい物理」パリティ **19** (5), 18-25 (2004).
- [2] 大友 明, ファン ハロルド：「SrTiO₃ヘテロ構造の高移動度電子輸送」応用物理 **73** (5), 605-609 (2004).

（6）新聞発表（1 件）

- [1] 日経産業新聞（2004 年 1 月 30 日）
「絶縁体境界に電流，金属と同程度を確認」

研究課題別評価

1 研究課題名:

ピーポッドヘテロ接合量子効果デバイスの創製

2 研究者氏名:

大野雄高

3 研究のねらい:

カーボンナノチューブはその内側に様々な分子を内包することにより電子構造を自在に変化させる。特に、フラーレンを内包したカーボンナノチューブは“ピーポッド”(サヤエンドウ)と呼ばれ、その構造的な面白さのみならず、ナノチューブの優れた伝導性に加えて、ナノチューブとフラーレンとの相互作用によるエネルギーバンド構造の制御が期待でき、エレクトロニクスの観点からも興味深い。本研究では、ピーポッドを用いた機能デバイスの可能性を明らかにすることを目指し、電界効果型トランジスタ(FET)の特性からピーポッドの電子構造について調べる。また、ピーポッド FET において得られた両極性伝導特性を基に、ショットキ障壁制御 FET 動作モデルを提案し、電極界面の制御による FET の伝導型(p/n)制御を着想・実現している。一方、ナノチューブの電子構造を理解するうえで光学的手法も有効である。強い発光が得られる空中に架橋したナノチューブのフォトルミネッセンス解析を行うとともに、ナノチューブの光電子デバイス応用について検討し、FET 構造に設置した 1 本のナノチューブの発光特性を調べている。

4 研究成果:

1. ピーポッド FET の試作と特性解析

さまざまな種類のピーポッドについて、微細電極を形成した基板に分散することで FET を試作し、以下の結果を得た。

- ・ ピーポッド FET において両極性伝導特性を得たことから、FET 動作がチャネル変調ではなくショットキ障壁変調に基づくことを明らかにした。
- ・ 両極性伝導を示す FET において、バンドギャップを反映する転送特性のオフ幅がピーポッドの種類によって異なること、および金属内包フラーレンピーポッドにおいては内包金属原子からの電荷移動数にしたがってオフ幅が小さくなることを見出した(図1)。この結果は、電荷移動数に着目してフラーレンを選択すれば、ナノチューブのバンドギャップを制御できる可能性を示している。
- ・ $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ や $\text{Gd}_2@\text{C}_{92}$ のピーポッドにおいて、200K 以上ではゲート電圧依存性を示さず、金属的な伝導特性のみが得られることを明らかにした。

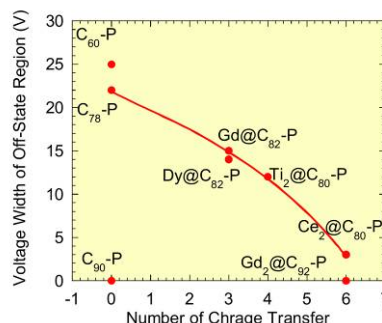


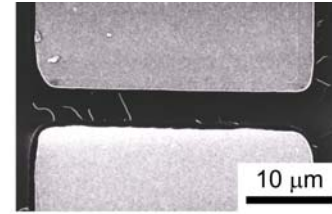
図1 オフ領域のゲート電圧幅と内包金属からの電荷移動の関係。

2. Si 基板上へのピーポッドの直接合成

ピーポッド FET を作製する方法として、従来、予め基板上に形成したソース・ドレイン電極上にピーポッドを分散する手法を用いていたが、FET の歩留まりが非常に低く、特性解析が困難であった。 SiO_2/Si 基板上にピーポッドを直接合成することを可能とするとともに、ラマン散乱分光により評価した。

- ・ SiO_2/Si 基板上に熱 CVD 法により成長した単層ナノチューブについて、大気中で加熱酸化することで開口を行い、フラーレンを内包させることを可能とした。
- ・ 大気中で加熱酸化することにより開口する技術を検討し、ラマン散乱分光により酸化状況をモニタすることで、470°C が最適な処理温度であることを見出した。

- ・ フラーレンの内包によるラマン散乱スペクトルの変化を調べ、 C_{60} については 1.28 nm以上、 $Gd@C_{82}$ については 1.43 nm以上の直径のナノチューブにおいてフラーレンの内包が可能であること、フラーレンの直径より 0.5-0.6 nmほど直径の大きいナノチューブが必要であることを明らかにした。



3. Si 基板上に直接合成したピーポッドを用いた FET の作製と特性解析

前述の Si 基板上にピーポッドを直接合成する技術を用いてピーポッド FET の作製を行うとともに、FET 特性の温度依存性からピーポッドのバンドギャップを見積もる手法を提案した。

- ・ SiO_2/Si 基板上にリソグラフィにより触媒を配置し、ナノチューブの成長・開口を行った後、フラーレンを内包させることで、位置を制御してピーポッドを配置することを可能とした(図 2)。
- ・ 作製した $Gd@C_{82}$ ピーポッド FET において両極性伝導が得られ、本手法によりピーポッドが形成できていることを示している。
- ・ FET のドレイン電流が電極とピーポッドの接合で形成されるショットキ障壁によって制御されていることに着目し、電流の温度依存性とゲート電圧依存性からショットキ障壁の高さを求める方法を提案した。
- ・ ピーポッドのバンドギャップを電子とホールに対するショットキ障壁の高さの和として得る手法を提案し、 $Gd@C_{82}$ ピーポッド FET に適応したところ、 $Gd@C_{82}$ のバンドギャップが約 100 meV であることを明らかにした。

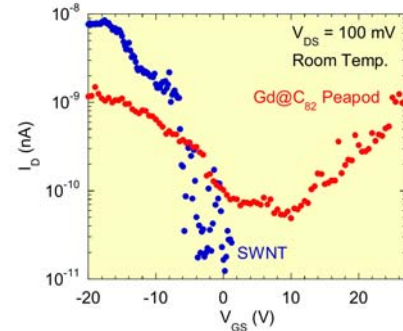


図 2 $Gd@C_{82}$ ピーポッドの SEM 像と I_D-V_{GS} 特性。

4. ナノチューブ FET における電極界面特性解析と伝導特性制御

ピーポッド FET において得られた両極性伝導特性から、FET 動作が電極との接合で形成されるショットキ障壁によって行われることを明らかにした。この知見に基づき、電極材料の仕事関数に着目してナノチューブ FET の特性を制御するという着想を得た。

- ・ 様々な電極材料を用いてナノチューブ FET を作製し、特性を調べたところ、電極材料の仕事関数にしたがって、FET 特性が n 型から p 型に変化することを見出し、電極により FET 特性を制御する方法を提案した(図 3)。
- ・ ドレイン電流の温度依存性からショットキ障壁の高さを調べたところ、Ca 電極 FET においては電子に対して 180 mV 程度のショットキ障壁が存在していた。
- ・ Ca の仕事関数は 2.8 eV であり、単層ナノチューブの仕事関数 4.8 eV より 2 eV も小さいにもかかわらず、ショットキ障壁が存在していたところから、電極/ナノチューブ界面にダイポールの存在が示唆された。
- ・ 半導体と金属の界面特性を表す指標である S 値($= d\phi_{Bn}/d\phi_M$)は、ナノチューブの場合、0.3-0.5 と比較的大きな値を持つことを明らかにし、フェルミレベルピンニングは起こっていないことを明らかにした。

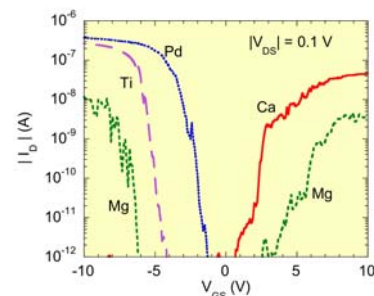


図 3 様々な電極材料のナノチューブ FET の I_D-V_{GS} 特性。

5. ナノチューブの光電子機能素子への展開

半導体カーボンナノチューブは直接遷移型の半導体であり、その電子構造を理解するうえで光学的手法が有効な手段となる。本研究では、強い発光が得られる空中に架橋したナノチューブに

ついて、フォトルミネッセンス (PL) 解析を行うとともに、新
奇な光電子デバイス応用の可
能性を探るため、FET 構造に
架橋ナノチューブを設置し、発
光と性を調べた。

- ・ 架橋構造ナノチューブ
と界面活性剤でミセル
化したナノチューブのフ
ォトルミネッセンスを比
較したところ、螺旋度
に依存して励起子遷移エ
ネルギーが変化していることを見出した。
- ・ 架橋構造ナノチューブをもつサンプルを種々の有機溶媒に浸潤し、意図的に環境の誘電率
を変化させたところ、誘電率の増大に伴って、励起子遷移エネルギーが低エネルギー側に
シフトしたことから、外部の誘電率の違いが励起子遷移エネルギーに変化を与えることを明
らかにした。これは、キャリア間相互作用(励起子結合と電子間反発)に寄与する電気力線
がナノチューブの外部を通過するためと説明できる。
- ・ 架橋ナノチューブを FET 構造に配置し、電界が PL スペクトルに及ぼす影響を調べることを
可能とした(図 4(a), (b))。
- ・ 顕微分光技術を用いて、架橋した 1 本のナノチューブに沿って発光分布を調べ、ナノチュー
ブの発光は基板の SiO₂ に接触した部分からは得られず、架橋した部分から強い発光を得
たことから、基板との界面に非発光の再結合中心の存在が示唆された(図. 4(c))。
- ・ 単一ナノチューブの発光スペクトルを調べたところ、室温にもかかわらず 12 meV という細い
発光線が得られ、ナノチューブが良質な一次元構造を持つことを明らかにした。
- ・ ゲートバイアスでナノチューブ内のキャリア蓄積を変えることにより、発光強度を変調できる
ことを実証した。
- ・ 1 本のナノチューブを用いて光—電気相互変換を実現した。
- ・ 発光強度のドレイン電界依存性からキャリア速度の電界依存性を明らかにするとともに、
約 4 kV/cm の電界強度においてキャリア速度の飽和を観測した。飽和速度は 10⁷ cm/s のオ
ーダであり、光学フォノン散乱を仮定して計算された値に近い。
- ・ 励起強度相関法により時間分解 PL 解析を行ったところ、ナノチューブにおける再結合寿命
 τ_r は ~10 ps のオーダであった。

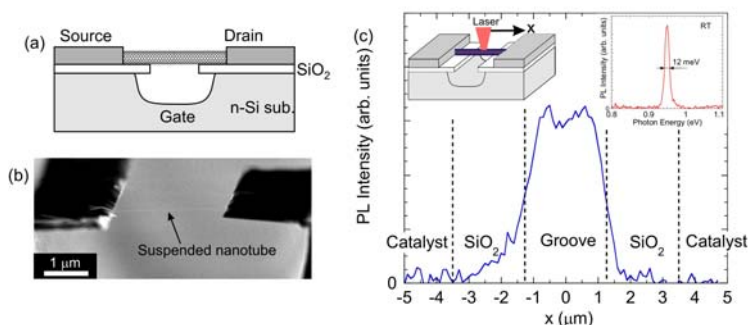


図 4 架橋構造ナノチューブの(a)模式図と(b)SEM 像. (c)1 本の
ナノチューブの発光の軸方向分布. 挿入図は PL スペクトル.

5 自己評価:

当初の目標として、(1) ピーポッドを Si 基板上に直接合成する技術、(2) 一本のピーポッド
内で内包するフラーレンの種類を変化させる“ヘテロ接合”の形成技術、(3) それを用いた単
電子トランジスタや共鳴トンネルデバイスなどの量子効果デバイスを作製する技術を確立す
ることを掲げた。(1)の目標は上記のように達成したもの、(2)、(3)の目標については非常に
チャレンジングな課題設定だったため、現在のところ達成できていない。研究の組み立てをよ
り緻密に行うべきであったと反省している。しかしながら、ピーポッド FET で得られた両極性伝
導特性の考察から、FET 動作が電極界面のショットキ障壁により支配されていることを見出し、
電極の仕事関数に着目してナノチューブ FET の伝導特性の制御を実現するとともに、界面特
性の理解を得るなど、派生的な課題に取り組み、良い成果を上げたと考えている。また、光
物性に関する課題については、当初、ピーポッドに対して行う予定であったが、ナノチューブ
の発光に関する研究の黎明期であり、競争が激しかったことから、ナノチューブに集中して研
究を進めた。その結果、架橋構造 FET においてフォトルミネッセンス測定を行い、電界による
発光の制御やキャリア輸送の解析など独創的な成果が得られたと考えている。

6 研究総括の見解:

カーボンナノチューブの内部にフラーレン分子を内包させた構造はピーポッド(さやえんどう)と呼ばれ、カーボンナノチューブとフラーレンとの相互作用によるバンド構造の制御の可能性があり、その電子物性が注目されている物質である。これを素材とする電界効果トランジスタ(FET)を作成すれば、界面を外部制御した状態で電氣的、光学的応答を測定することができ、詳細な物性的知見が得られるのみならず、将来のナノ構造エレクトロニクス展開の基礎としての貢献も期待できる。

主要な研究成果として次の3点が重要である。1) ピーポッドを用いた FET 素子の作成 (Si 基板上へのピーポッドの直接合成による単一分子をチャネルとする FET に成功し、ショットキー障壁 FET 動作モデルを提唱); 2) 電極材料の仕事関数を利用した FET 特性制御とピーポッド物性の解明(仕事関数の小さい Ca ゲート電極による n 型 FET 実現、仕事関数制御で np 両極 FET を作り分けられることを確認、ショットキー障壁高さを見積もるなど界面物性を解明); 3) ナノチューブ素子の光学応答による物性解明と新光電子機能素子への展開(ブリッジ構造ナノチューブ FET のフォトルミナッセンス分光から電圧印加によるキャリア密度の制御、環境とキラリティが及ぼすルミネッセンスの変化観測)。

単一チューブ構造ピーポッド FET を再現性良く作成する技術を開発することで界面状態に依存する精密な測定が可能となり、FET 動作についてショットキー障壁 FET モデルを確立したことは大きな進歩である。実用的な分子デバイスに至るには未だ課題が大きいが、ナノチューブクラスターを対象とする物性測定のみからは得られない緻密な電子構造の解明が進んだ。

これらは 13 篇の原著論文、4 篇の解説論文 4 件の特許出願、4 件の学会招待講演にまとめられている。全体としてカーボンナノチューブおよびピーポッドの界面電子物性を他にさきがけてあきらかにしたもので、予想の水準の成果に達する優れた研究と判断する。

7 主な論文等:

論文 (計 13 件)

1. Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, and T. Mizutani, "Chirality-dependent environmental effect in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B* **73**, 235427 (2006).
2. Y. Noshio, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Relation between conduction property and work function of contact metal in carbon nanotube field-effect transistors," *Nanotechnology* **17**, 3412 (2006).
3. Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes in field-effect transistors," *Nanotechnology* **17**, 549 (2006).
4. Y. Ohno, Y. Kurokawa, S. Kishimoto, T. Mizutani, T. Shimada, M. Ishida, T. Okazaki, H. Shinohara, Y. Murakami, S. Maruyama, A. Sakai, and K. Hiraga, "Synthesis of carbon nanotube peapods directly on Si substrates," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 023109 (2005).
5. T. Shimada, Y. Ohno, K. Suenaga, T. Okazaki, S. Kishimoto, T. Mizutani, R. Taniguchi, H. Kato, B. Cao, T. Sugai, H. Shinohara, "Tunable Field-Effect Transistor Device with Metallofullerene Nanopeapods," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 469 (2005).

特許出願 (計 4 件)

1. 大野雄高, 水谷孝, "カーボンナノチューブ発光素子", 特開 2005-332991
2. 大野雄高, 水谷孝, 篠原久典, 岡崎俊也, 嶋田行志, "ピーポッド構造およびそれを用いた量子効果素子およびその製造方法", WO 2005/078803 A1, 特開 2005-235887

招待講演 (国際会議 2 件, 国内会議 5 件)

3. 大野雄高, "CNT デバイスの基礎と応用", 国際固体素子・材料コンファレンス(SSDM2005) ショートコース講演 2005 年 9 月 12 日

4. Y. Ohno, "Environmental effects on excitonic transition energies of carbon nanotubes", Workshop on Nanotube Optics & Nanospectroscopy, June 4-7, 2007, Ottawa, Canada

著書・解説（計 6件）

1. 大野雄高, 能生陽介, 水谷孝, “カーボンナノチューブトランジスタにおける電極界面の特性” 表面科学, 2007（印刷中）
2. 大野雄高, 丸山茂夫, 水谷孝, “カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス” ナノ学会会報 4, 67 (2006)
3. 大野雄高, 化学フロンティア ナノカーボンの新展開(編集 篠原久典), 4章「金属内包フラーレン・ピーポッドのデバイス応用」

研究課題別評価

1. 研究課題名

生体・溶液系ナノデバイス研究の為に微小流体チップ開発

2. 氏名

高村 禪

3. 研究のねらい

生命現象を分子ナノマシンの集合として理解し、工業的に応用しようとする研究が盛んである。細胞一つ一つの違いを分子レベルで解析するためには、数個の生体分子を拡散や吸着で失うことなく操作する技術や、多数の微量な細胞・液滴の効率的なハンドリングが重要となりつつある。本研究は、微細加工された流路や構造を用い、特に(I)テーパ状流路を用いた生体分子のトラップ・抽出・濃縮技術、(II)高密度集積化可能な液体駆動技術の研究を通して、(III)細胞、液滴、分子を選択的に操作・検出する高機能高集積微小流体システムを構築を目指し、生体・溶液系ナノデバイス研究に新手法を提供することを目的とする。

4. 研究成果

4-1. テーパ状流路を用いた生体分子のトラップ・抽出・濃縮

図1のようなテーパ状の狭小部を持つ流路に DNA を流し、圧力流による力と、電界による力を逆向きに作用させると、狭小部に DNA がトラップされる。様々な大きさ、形状の流路で、DNA・RNA・ミトコンドリア・核・たんぱく質のトラップを試みたところ、ほぼ全ての組み合わせでトラップが観察された。

RNA・たんぱく質では、変性させること

によりさらに容易にトラップされ、線状分子がトラップに有利であることが分かった。狭小部の大きさは当初サブミクロンであったが、10 μ m 程度でもトラップ可能であることが判明し、詰まりにくいという観点から、大きい方がより実用的である。

図2は、DNA のトラップ確率とトラップ条件を示している。この図からトラップするには圧力流からの力と、電場からの力がある程度つりあうことが必要であることが分かる。すなわち分子選択性があり、抽出に利用できる。また、サイズ依存性があり、トラップ条件は入れ子になっており、長鎖分子ほど容易にトラップされることも分かる。よって動的に条件を変え、まず全てをトラップし、短いものからリリースするといった使い方が可能である。

図3(上)は、DNA のトラップ位置が、電圧の変化により移動することを示しており、これは図3(下)の数値シミュレーションにおける、圧力流れと電界からの 2 つの力のつりあいの位置変化に対応していることが分かった。この結果と、トラップ中の分子の動きから、本トラップは、分子が圧力流と

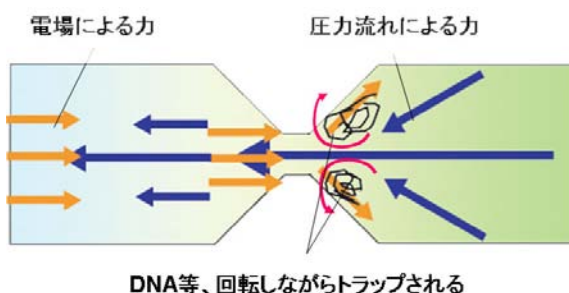


図1 電場と圧力流による DNA トラップ

電場からの力の合力により、そのつりあい位置を中心に周期的な運動をすることによりトラップされるものと考えられる。本トラップは、誘電泳動と異なり、比較的大きな構造でも有効で、分子選択性も強く、また壁から離れた液中にトラップ中心がある。従って、多段階プロトコルのステップ間の精製に利用できる他、生体分子を壁から離れて液体中に保持、濃縮でき、拡散や吸着による損失の抑制にも効果がある。

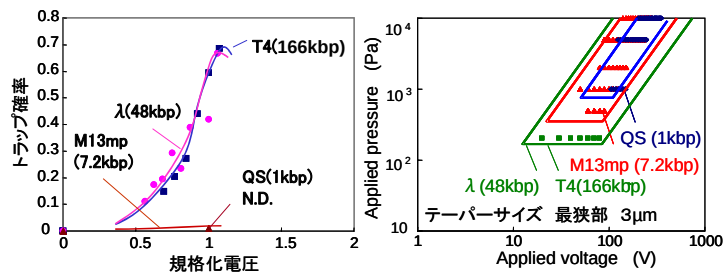


図2 DNA のトラップ確率の電圧依存性(上)とトラップ条件(下)

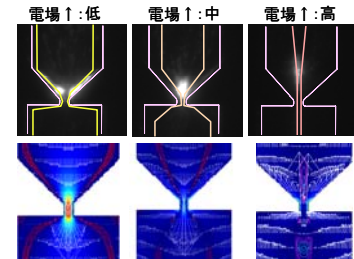


図3トラップパターン遷移

本トラップは、分子選択性があるため、細胞から DNA や RNA を抽出することに利用できると考えられる。特に、RNA を抽出することができれば、遺伝子の発現解析に利用でき、大変興味深い。しかし RNA は DNA と違い、単鎖であり、分子内で結合することによりコンフォメーションをとっており、トラップ上不利と考えられる。そこで RNA をマイルドに変成させる泳動液を新たに開発し、短い RNA も高効率でトラップできることを証明した。図4に示すように、現在 RNA では 10μm の狭小部を用いて 10~100 塩基程度までのトラップを確認している。

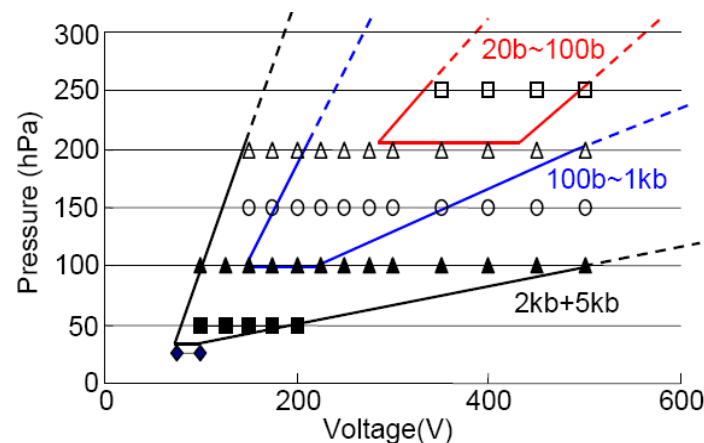


図4 変性泳動液を用いた短鎖 RNA のトラップ

4-2. 高密度集積化可能な液体駆動技術の開発

小型化すればするほど性能が良くなる電気浸透流ポンプの安定化と、その集積化プロセスの開発を行った。まず銀/塩化銀電極と塩橋を併用することによりポンプの安定性が飛躍的に向上し、これを用いたリニアステップングアクチュエータは数時間安定に動作した。さらにこのポンプを、図 5(a)の構造により集積化することに成功した。加えて図 5(b)に示す空圧制御の簡易バルブ・ポン

プを考案した。これは通常の PDMS を用いた微小流体デバイス作成プロセスに、わずかの追加工で実現でき、液体を選ばず、俊敏に動作し、死容積が少なく、使い勝手の良いものである。

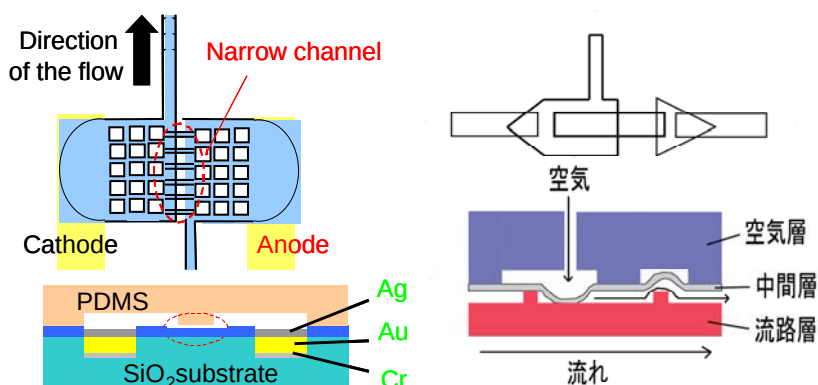


図 5 集積化ポンプ(a)電気浸透流型(b)空圧制御型

4-3. 細胞、液滴、分子を選択的に操作・検出する高機能高集積微小流体システムの開発

4-3-1 細胞から核酸を抽出するチップ開発

これまでの微小流体デバイスは、一つの反応を扱うシンプルなものが多かった。これは、複数の反応ステップを1チップで扱う場合、ステップ間でのサンプルの精製・濃縮や、ステップ毎に区切ってサンプルを輸送することが困難だったからである。従って、本研究における I と II の技術は、細胞、液滴、分子の選択的操作の他、複数ステップ化、高集積化にも貢献する。一例として DNA チップの前処理の一体化を想定し、細胞からの DNA 抽出チップを作成した。図 6 は、その構造と、それによって抽出した DNA の PCR 結果である。I の DNA トラップと、II のバルブを組み合わせてあり、抽出液を精査することにより、50%以上の収率と、PCR 阻害の回避、DNA 濃縮を確認した。実際に、細胞破碎液から DNA が濃縮・抽出され、回収流路に回収される様子を図 8 に示す。

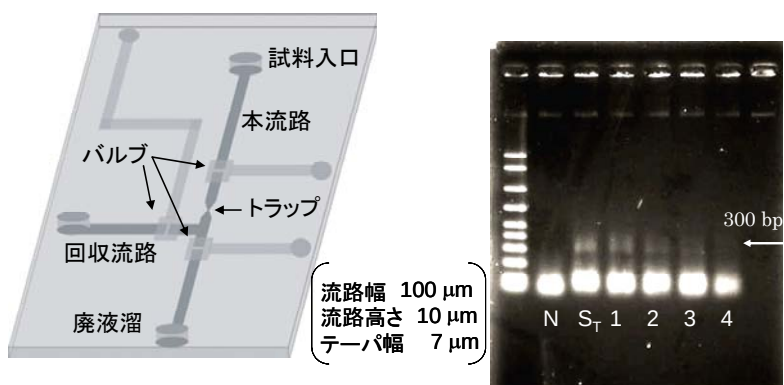


図 6 細胞からの DNA 抽出と濃縮

4-3-2 流路中のプラズマによる元素分析装置開発

また、高機能・高集積化のためには一つの原理で多種類を計測できる、即ち汎用性が高かつ

高感度な検出技術が必須である。なぜなら集積化するほど微量多種のものを測定する必要があるが、それぞれ異なる原理では作成プロセスが膨れ上がるからである。本研究では、この点でも2つのブレークスルーがあった。ひとつは、電気浸透流ポンプの研究中に偶然見つかったものであり、狭小部での高電界領域に発生するプラズマを用いた汎用元素分析技術である。初年度に特許化し、Cd で数十 ppb の感度を持つ超小型検出器として単独製品化が進められている。

4-3-3 カーボンナノチューブを用いた汎用高感度生体分子測定

汎用性が高くかつ高感度な検出技術として電極上に成長させたカーボンナノチューブを用いた DNA・たんぱく質の非標識電気化学測定法の開発を大阪大学の松本和彦先生の研究室と行っている。このひとつは、アンペロメトリックな測定方法であり、ウエハー上にパターンニングした金属電極上に直接カーボンナノチューブを成長させ、これを、高感度・安定な電極として用いるものである(図 7)。この方法では、検体をセンサーに曝した後、必ず洗い流す処理が必要である。この洗いの処理に、本研究で開発したバルブ・ポンプも用いる。集積化可能であり、同一の原理でほぼすべてのたんぱく質・DNA を特異的に検出可能である。これまでに、アミノ酸、タンパク質、CPT などの非標識検出・測定に成功している。

また、ポテンシオメトリックな測定として single wall carbon nanotube を FET に用いたセンサーの開発も行っている(図11)。このようなナノワイヤーを用いた FET では、分子選択性を持たせるため比較的大きな分子である抗体を表面に修飾し、デバイ遮蔽の効果を除くため純水に近い低イオン強度の溶液中で測定し、またナノワイヤーと溶液の間に絶縁膜を設けるのが常であった。我々は、低電圧では絶縁膜を用いなくても電気化学的電流がほとんど流れないことに注目し、絶縁膜のないカーボンナノチューブを裸で用いることにより、素子径を下げ、選択性を持たせる分子として抗体より小さなアプタマーを用いることにより、生理的条件に近い高いイオン強度で動作させることに成功したことに大きなオリジナリティーと意義がある。



図10 CNT 電極を使ったタンパク質の非標識検出

5. 自己評価

テーパ状流路を用いた生体分子トラップでは、メカニズムを含む本法のオリジナリティーと特性が明らかになった。一細胞からの RNA 抽出が可能になったことは、トランスクリプトームの強力な手

段となりえるため、微小流体デバイスの発展のみならず、生命の研究や医療・診断の分野に大きな発展が期待でき、その道筋を作ったということは大きく評価できる。しかしながら、実際に現場で使えるチップまでたどり着けなかったことは残念である。達成度の自己評価は90%である。

電気浸透流に基づいた集積化学チップの開発は、大きな課題であった集積化と安定化についてある程度の解決を得た。しかし、液滴の計量や混合の操作までたどり着けなかった。この項目の達成度は40%程度と自己評価する。その代わり、使いやすく、生産性の高い簡易ポンプを開発した。これは、今後微小流体デバイスのいろいろな局面で利用される可能性が高く、すでに多項目測定健康診断チップや、免疫医療用チップと組み合わせた研究が進んでおり、流体のハンドリングという意味ではこの分野にある程度の貢献ができたと考える。

高機能高集積微小流体システムの開発においては、上記流体や分子のハンドリングに加え、集積化可能で汎用高感度なセンシング方法が必須である。この部分は、当初の計画ではあまり強調してされていないのは、予測が難しかったからであるが、隠れた重要なポイントであった。この項目では、予想以上の進展が見られた。本研究の遂行中に見つかった流路中のプラズマによる発光元素分析方法は、単独で製品化が進められているが、このように微小流体デバイスの一部として用いたときに真価を発揮すると考えられ、この方面の研究開発が期待できる。また、カーボンナノチューブを用いたアンペロメトリーや CNT-FET によるセンシングは、競争の激しい分野にもかかわらず、絶縁膜のない FET 構造や、アプタマーの利用などでオリジナリティーを確保しており、生理的条件下での一分子センシングの可能性など、大きな可能性が考えられる。この項目の達成度の自己評価は150%である。

6 研究総括の見解:

生命科学の研究や医療の分野で生体分子を選択的に捕獲、分離する技術は重要であり、特に微量の液体中の生体物質を対象とする場合、分離装置自身も微小化が要求される。微小流体チップの開発を目標に新しい方法を提案し、試作によって有効性を評価した。

主たる成果としては次の 3 点が重要である。(1)テーパー流路を用いた生体分子のトラップ・抽出・濃縮(テーパー状流路を流れる DNA 等に圧力勾配と逆向きの電場勾配を設け、釣り合い条件下でトラップ);(2)集積化に適する電気浸透流型および空圧制御型微小ポンプの開発(電気浸透流型ポンプの銀/塩化銀電極と塩橋の併用による安定化など);(3)カーボンナノチューブを用いた高感度非標識のたんぱく質、DNA 電気化学測定法開発(金属電極上に成長したカーボンナノチューブを電極として得られる被検物質に特異な電流パターンを利用したセンシング。微小ポンプとの組み合わせで繰返し測定可能)。これらトラップ、ポンプ、バルブを組み合わせる DNA 抽出チップを試作し、有望な実験結果を得ている。

流体系の生体分子自動検出集積化チップを最終目的として要素技術の改良を行い、組み合わせ実験にも成功しており、将来の発展が期待される。一方で、流体中の分子のトラップは複雑な現象であり、設計論に耐える動作モデルを確立するには良く計画された系統的な実験が必要であると思われる、上記の結果はその初期的成果と考えられる。

これらの結果の一部は 3 篇の採択済み原著論文と 1 篇の投稿中論文にまとめられているが、論

文として公表していない成果も多い。その他解説論文 1 篇、公開された特許 3 件、国際会議口頭発表 17 件を数える。

全体として大きな構想を持った意欲的な研究であり、オリジナルな発想も豊富である。ただし、複雑な現象を定量的に理解し、制御するには多くの課題が残されており、系統的な検討が求められるが現状ではおおづかみの理解が得られたのに過ぎない。期待した研究の水準にもう一步という段階であると判断する。

7. 主な論文等:

(1)論文(原著論文)発表

1. Jun Okuno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura, and Eiichi Tamiya, "Single-walled carbon nanotube-arrayed microelectrode chip for electrochemical analysis", *Electrochemistry Communications* 9, 13-18 (2007)
2. Jun Okuno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura and Eiichi Tamiya, "Label-free immunosensor for prostate specific antigen based on single-walled carbon nanotube array modified microelectrodes", *Biosensors and Bioelectronics*, published on web, (2006).
3. Kenzo Maehashi, Taiji Katsura, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura, Kazuhiko Matsumoto, and Eiichi Tamiya, "Label-Free Protein Biosensor Based on Aptamer-Modified Carbon Nanotube Field-Effect Transistors", *Analytical Chemistry*, Published on Web, (2006).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 8 件(国内出願 4 件、外国出願 4 件)

(公開されているもの)

1. 発明者: 高村禪、民谷栄一、西村尚樹

発明の名称: 流路における流体の通過を検出する方法および流体の流れを制御する方法

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構、高村禪

出願番号(出願日): 特願 2004-093534(平成 16 年 3 月 26 日)

公開番号(公開日): 特開 2005-283163(平成 17 年 10 月 13 日)

2. 発明者: 高村禪、民谷栄一、富沢祐一、結城興仁

発明の名称: 試料から荷電物質を濃縮および／又は抽出する方法及びそのためのデバイス

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構、高村禪

出願番号(出願日): 特願 2004-093484(平成 16 年 3 月 26 日)

公開番号(公開日): 特開 2005-278418(平成 17 年 10 月 13 日)

3. 発明者: 高村禪、飯塚亜紀子、民谷栄一

発明の名称:プラズマ発生装置

出 願 人:北陸先端科学技術大学院大学

出願番号(出願日):特願 2004-127380(平成 16 年 3 月 25 日)

PCT公開番号(公開日):WO/2005/093394(平成 17 年 10 月 6 日)

(3)受賞

なし

(4)招待講演等

(学会発表)

国際学会 17、国内学会55、展示会4、研究会5、(内研究会や Workshop への招待6)

1. Kunimitsu Ueno, Wako Nagasaka, Yuichi Tomizawa, Yoshiteru Nakamori, Eiichi Tamiya, and Yuzuru Takamura, "RNA trap using microfluidic chip with taper shaped channel", 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, 874, Yokohama, (2006).
2. Isao Kumagai, Hirokazu Matumoto, Tamotu Yamamoto, Eiichi Tamiya and Yuzuru Takamura, "Numerical analysis and mineral water measurement in confined liquid electrode plasma-optical emission spectrometry", *Micro Total Analysis Systems 2006*, 497, Tokyo, (2006).
3. Yuichi Tomizawa, Hiroaki Oose, Kunimitsu Ueno, Md Shameen Ahsans, Naoki Nagatan, Eiichi Tamiya and Yuzuru Takamura, "Biomolecule and cell organelle trapping using electric and hydrodrag forces in tapered shaped microchannel", *Micro Total Analysis Systems 2006*, 900, Tokyo, (2006).
4. T. Shimomura, E. Tamiya, Y. Takamura, "Simple constant volume injection pump for droplet separation in massively parallel microfluidic devices", *Proceedings of microTAS 2005 Conference*, 2, pp 1099-1101, Boston. Transducer Research Foundation (2005).
5. A. Iiduka, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura, "Optical emission spectrometer of aqueous solution samples employing liquid electrode plasma", *Micro Total Analysis Systems 2004*, 1, pp 423-425, Cambridge. The Royal Society of Chemistry (2004).
6. Y. Tomizawa, K. Yuhki, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura, "Quantitative analysis of molecular trap employing electric and hydro drag force field", *Micro Total Analysis Systems 2004*, 1, pp 659-661, Cambridge. The Royal Society of Chemistry (2004).
7. K. Yuhki, Y. Tomizawa, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura, "Automated extraction and purification device of DNA from cells employing electric and hydro drag force field", *Micro Total Analysis Systems 2004*, 2, pp 294-296, Cambridge. The Royal Society of Chemistry (2004).

研究課題別評価

1 研究課題名:

1nm サイズ分子素子伝導物性およびその制御
-分子/分子膜エレクトロニクスのための電極界面について-

2 研究者氏名:

塚越一仁 独立行政法人理化学研究所

3 研究のねらい:

導電性有機分子を用いた分子あるいは有機薄膜エレクトロニクスの研究を展開し、次世代あるいはその次の世代の電子素子材料としての基礎技術を開発することが狙いである。

単分子素子は、サイズの小さなエネルギー高効率スイッチ素子へ探求であり、現行型スイッチ素子の延長では実現が難しいと考えられる夢の未来情報世界へのステップとなっていく。分子薄膜を半導体薄膜を用いたトランジスタでは、その電界効果移動度はアモルファスシリコントランジスタの電界効果移動度以上に達し、フレキシブルエレクトロニクスへの応用展開として期待されている。これらのエレクトロニクス研究は、金属電極から分子に対して電子の出し入れの制御することが基本技術であり、正確に電極構造を作製し電極間に分子を捉えたうえで、電気伝導を評価することが必要である。現状は、この基本技術へのアプローチに対して、分子エレクトロニクスと有機エレクトロニクスとしての別々のアプローチが進められているにとどまり、今後の発展には相互の技術展開が必要である。本研究では、単分子エレクトロニクスと有機エレクトロニクスにおいて最も重要な基礎となる電極のナノメートルスケール界面制御の基礎構築のための研究を進め、幾つかのナノスケール物質の電気伝導検出に成功し、評価を行うことが出来た。

4 研究成果:

これまでの分子材料に対する電極の一般的な概念は、ホールをキャリアーとして使う場合には測定対象である分子の最もエネルギーの高い軌道(最高被占軌道、Highest Occupied Molecular Orbital、HOMO)のエネルギーと金属電極のフェルミエネルギーを一致させることで得られると考えられていた。5eV程度にHOMOレベルを有する分子が多く研究されていることから、金が最も広く電極として使われてきた。しかし、実際に数nm間隔を有する金電極を微細加工で作製し、ペンタセンなどの有機薄膜を真空蒸着しても単純には電気伝導が得られないことも多い。これは金電極と有機材料との界面は上記の単純な組み合わせで決まっているわけではなく、材料間の表面エネルギー差に基づく濡れ性なども密接に関わっているからである。実際に、数10ミクロンサイズのペンタセン薄膜トランジスタを電極が薄膜下となる配置で作製した場合、金電極と基板のつなぎ目において有機薄膜が連続的につながらないことも良く起こる。分子などを取り扱った多くの研究では、このような基本的な問題の解決がややふやであり、観測された現象の理解が難しい。この点において、先ず重要となるのが測定の対象となる分子あるいは分子材料に対して、適した電極を精密に作製し構造的および電氣的にスムーズな接続を作製することが重要である。これらの点に注意して、上記スケールに示す幾つかの素子を対象となる材料に適した材料で電極を作製し、電気伝導を評価をすすめた(図1)。分子素子では、分子内部に金属原子を有し伝導性の高いGd内包C₈₂に対して、炭化タングステン主原料とする電極を作製することで、分子伝導を評価することに成功した。この電極作製においては、トンネル伝導を評価しながらギャップ

を作製する方法を提案し、再現性良く試料を作れる方法を実現した。有機薄膜トランジスタにおいては、先ず電極端子の4端子精密計測のための薄膜レーザー加工法を実現し、端子の評価

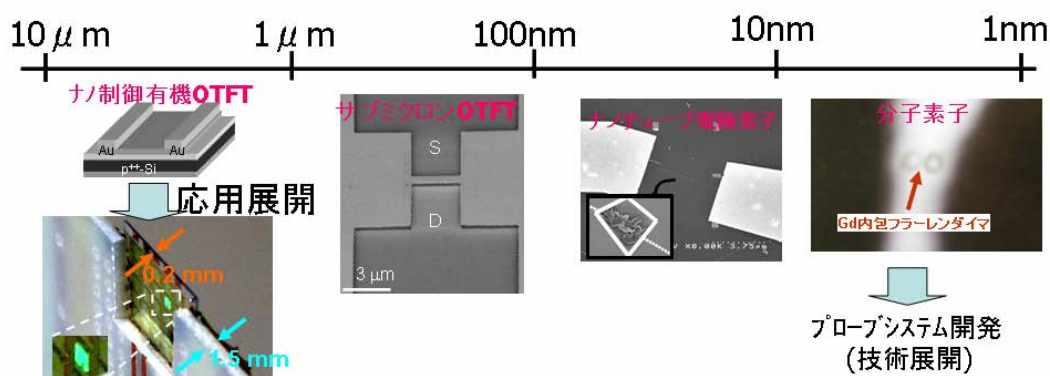


図1 本研究では、様々な素子スケールのナノスケール界面に注目し、分子あるいは分子薄膜を使った素子作製法の工夫と電気伝導評価を行った。フラーレンドイマーやナノチューブ電極を用いた有機微結晶伝導測定、および有機薄膜トランジスタおよびその短チャネル化の制御を試みた。

を基にして、電極界面のナノスケール制御法を確立した。この方法を使って有機薄膜トランジスタを評価し、トランジスタ特性でのゲート電圧走査において電極の接触抵抗が大きく変化することを初めて実験で精密計測することに成功した。その上で、端子界面に界面の障壁を界面局所分子ドーピングによって低減することを試みた(図2)。ペンタセン薄膜の形成後に電極部位にアクセプター分子である 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)を約3nm程度蒸着し連続して金属電極を形成した。このことにより端子抵抗が 1/4 まで低下した。ただし、TCNQはペンタセン薄膜上では均質な膜ではなく、数nm程度のクラスターを形成するために、今後の材料選択によって更に改善の可能性がある。この界面局所ドーピングは有機EL素子においても有効であることが確かめられ、動作電圧の低減を可能とした。これらをプラスチック基板上に積層して動作させるために、孤立ゲート電極および有機ゲート絶縁膜素子を作製し有機トランジスタ上に有機絶縁膜を用いた保護膜を全室温プロセスで作製する技術確立した。この技術を基にして、図3の様な積層素子構造を作り、有機EL素子を有機トランジスタの制御で動作させることが出来た。

このように電極界面を界面局所ドーピングによって低抵抗化することは可能であるが、現状の研究での有機トランジスタのチャンネル長は数10ミクロンから数100ミクロンサイズ(今回の素子は250ミクロン)であり、今後の展開のためには数ミクロン以下にしなければ集積できない。しかし、電極間隔を単純に小さくすると、チャンネル抵抗部分に対して端子抵抗成分が相対的に大きくなり、サブミクロン素子では端子抵抗が素子抵抗において支配的になってしまうことから、短チャンネル化のための端子制御が必要なる。

また、これを応用して短チャンネル有機薄膜トランジスタの制御に現在では取り組んでいる。また、カーボンナノチューブを電極としたペンタセン自己組織化有機薄膜短チャンネルトランジスタも初めて実現することに成功した。

5 自己評価:

本研究の提案時に、分子および分子薄膜を使ったエレクトロニクスにおいては、端子の界面の役割の解明と制御が重要であると考えていた。その着想どおりに、制御が最も重要であり素子の特性を大きく変えてしまうことを、研究を進めていく上でさらに強く認識していくに到った。これらに対して集中的に研究を進めて研究報告を行ったこともあり、最近では同分野での電極の機構に対する注目度も上がり、同様の研究を行う研究者も多くなってきた。この同様の研究をしている方々との間で個々に工夫して得られた研究結果を比較議論することで、素子の制御性が大きく向上している。しかしながら基礎的な機構を完全に解明できているとは、とても言い難く、今後も多くの研究を要するが、これまでの研究技術蓄積を用いて応用展開への適応の可能性を見出しつつある。

このように研究開始当初は漠然とした分子および分子薄膜を使ったエレクトロニクスでの端子界面に対する認識を、本プロジェクトが方向付けの一端を担った。特に、分子薄膜トランジスタの基礎物性研究ならびに応用展開における端子の重要性を明確に見出し、さらなる展開のための大きな課題を明確化させたことは大きな成果でもあると考えている。この大きな課題を本プロジェクトを発展させて展開するCRESTプロジェクトにおいて深く追求することで、さらなる基礎知識および技術蓄積を進めて行きたいと思っております。

6 研究総括の見解:

次世代の大規模集積回路の基本要素として期待されている極微の単分子スイッチ素子とフレキシブルエレクトロニクスの基本素子である有機トランジスタに共通の課題は金属電極と有機分子の間の電子注入制御である、との認識に基づいて金属電極と分子の界面状態に注目しながら分子素子および有機トランジスタの新しい製法を探索し

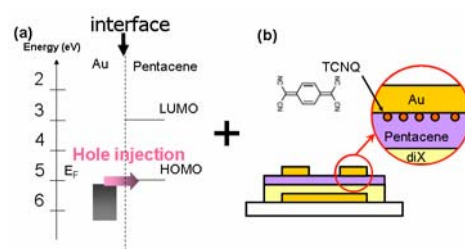


図2. (a)従来の金属端子から分子への電流注入の概念図と今回試みた端子界面への分子局所ドーピングの概念図(b).

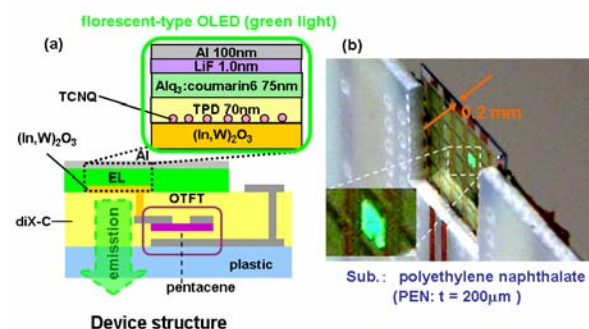


図3. 室温作製界面制御有機トランジスタと有機ELの積層構造断面図(a). プラスチック上に実際に作製し有機トランジスタで動作させた有機EL素子の発光の様子(b).

ている。

主要な研究成果として次の3つが挙げられる。1) ペンタセン微小トランジスタの界面制御による大幅な特性改善(接触抵抗の分離測定、ポリパラキシレン超薄膜層挿入による接触角の制御と結晶性の向上、TCNQ 超薄膜層挿入による局所ドープ効果を用いた低抵抗化); 2) 特性改善された有機トランジスタと有機発光素子を組み合わせたフレキシブル表示素子の試作; 3) 1ナノメートル精度ギャップの超微細素子作製による量子効果の観測(タングステン細線成長によるナノギャップ作成、ナノギャップ間にガドリニウム内包フラーレンを挿入して超伝導 S/N/S プロキシミティ効果を観測)。超微細構造の分子素子作製技術を発展させつつ、試行錯誤のみに頼らずに界面制御による電子の挙動変化を把握し、トランジスタ改善の指針を得たことは基礎、応用の両面に大きなインパクトを与えるものである。

これらの成果は18篇の原著論文、3 篇の解説論文、特許出願 6 件、学会招待講演 18 件にまとめられている。分子エレクトロニクス素子研究をアートからサイエンスに飛躍させる重要なマイルストーンとなる研究であり、期待を上回る成果を挙げた極めて優れた業績と判断する。

7 主な論文等

7.1 論文: (計 18 報)

1. K. Tsukagoshi, K. Shigeto, I. Yagi, and Y. Aoyagi, APL 89, 113507 (2006).
2. K. Tsukagoshi, I. Yagi, K. Shigeto, K. Yamagisawa, J. Tanabe, and Y. Aoyagi, JAPL 87, 183502 (2005).
3. I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, APL 86, 103501 (2005).
4. I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, APL 84, 813 (2004).
5. A. Yu. Kasumov, K. Tsukagoshi, M. Kawamura, T. Kobayashi, Y. Aoyagi, K. Senba, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, V. T. Volkov, Yu. A. Kasumov, R. Deblock, S. Guéron, and H. Bouchiat, PRB 72, 033414 rapid communication (2005).

7.2 招待講演: (国際会議招待講演計 11 件、国内学会招待講演計 7 件)

1. Nanofabrications and nano-carbon material transports,
K. Tsukagoshi, 205th Meeting of the Electrochemical Society, San Antonio, Texas, May 9-14, 2004
2. Pentacene nanotransistor: Pentacene nanocrystal connected by carbon nanotube electrodes,
K. Tsukagoshi, I. Yagi, and Y. Aoyagi, E-MRS SPRING MEETING 2004,
3. 有機トランジスタ特性における基板および端子に関して、
塚越一仁、日本物理学会 2004 年秋季大会、青森大学、2004 年 9 月 12-15 日。
4. K. Tsukagoshi, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December, 2005.
5. 有機薄膜トランジスタの界面と特性, 塚越一仁、日本化学会第 86 春季年会(2006)、日本大学理工学部船橋、2006 年 3 月 27-30 日。

7.3 特許出願: 計 6 件(国内出願 5 件、外国出願 1 件)

1. 発明者: 藤井利昭、阿部正男、重藤訓志、川村稔、アレクバー・ユー・カスモフ、塚越一仁、青柳克信
発明の名称: 荷電粒子ビーム装置および荷電粒子ビーム装置を用いた狭ギャップ形成方法
出願人: 独立行政法人理化学研究所、エスアイアイ・ナノテクノロジー
出願番号(出願日): 特願 2004-240998(平成 16 年 8 月 20 日)
公開番号(公開日): 特開 2006-59701(平成 18 年 3 月 2 日)
2. 発明者: 八木巖、重藤訓志、塚越一仁、青柳克信
発明の名称: トップコンタクト型電界効果トランジスタの製造方法およびトップコンタクト型電界効果トランジスタ
出願人: 独立行政法人理化学研究所
出願番号(出願日): 特願 2005-27034(平成 17 年 2 月 2 日)
公開番号(公開日): 特開 2006-216718(平成 18 年 8 月 17 日)
3. 発明者: 田邊 潤、八木巖、塚越一仁、青柳克信
発明の名称: 有機 EL 素子
出願人: 独立行政法人理化学研究所、東京工業大学
出願番号(出願日): 特願 2005-029547(平成 17 年 2 月 4 日)
公開番号(公開日): 特開 2006-216858(平成 18 年 8 月 17 日)

他 3 件出願中

7.4 解説:(計 3 件)

1. ナノカーボン材料伝導研究のための架橋型ナノ電極作製と応用
塚越一仁、重藤訓志、A.Kasumov、川村稔、青柳克信、小林知洋、仙波健吾、兒玉健、西川浩之、池本勲、菊地耕一、V.T.Volkov、Yu.A.Kasumov、R.Deblock、S.Guéron、H.Bouchiat、日本顕微鏡学会誌「顕微鏡」Vol.40、No.2、96-99 (2005).
2. 電界効果有機薄膜素子の端子接合および界面に関して
塚越一仁、青柳克信、物理学会誌 vol.60、(3) 187-194 (2005).
3. ナノスケール物質電気伝導探索のためのナノギャップ電極作製と応用
塚越一仁、重藤訓志、A.Kasumov、川村稔、青柳克信、応用物理 第 75 巻 3 号 332-337 (2006).

7.5 その他(新聞報道など 2 件)

1. ナノチューブ電極を用いたペンタセンナノトランジスタ
日経先端技術 No.61 2004 年 05 月 10 日「有機材料をナノチューブ間で選択成長 炭素六員環同士が引き合い密着 ナノスケール電極加工に利用期待」
2. ナノ先端の先端レポート
日刊工業新聞 2004 年 09 月 15 日朝刊「隙間2nm の電極を創生」

7.6 受賞

平成 18 年度丸文学術賞 (2007.3)

“ナノスケール制御による次世代エレクトロニクス開発と有機エレクトロニクスへの応用展開”

研究課題別評価

1 研究課題名: 2次元ナノレイヤー積層による新規誘電特性の発現 — サイズ効果フリー高誘電体の創製 —

2 研究者氏名: 舟窪 浩

3 研究のねらい:

誘電体は、DRAM や MOS-FET のゲート酸化物等で重要な役割を果たしているコンデンサを構成する物質である。デバイスの高集積化や高性能化のためには、200 以上の高い比誘電率をもつ誘電体を、ナノメートルオーダーに薄膜化することでコンデンサを高容量化する必要がある。

しかし高い比誘電率をもち、これまで広く研究されてきたペロブスカイト構造を有する酸化物(図1参照)では、膜厚の減少とともに比誘電率が低下する“サイズ効果”という大きな問題点があり、100nm 以下の膜厚で、誘電特性を維持した薄膜を作製することは難しい。したがってコンデンサの高容量化は、主に面積を広げることのみで達成されており、デバイスの小型化を阻む大きな要因と指摘されてきた。

我々は、ナノメートルオーダーの厚さの酸化ビスマス層と、酸素八面体から構成されるペロブスカイト層の異なる2次元レイヤーを積層させた“自然超格子構造”を有するc軸配向したビスマス層状誘電体の薄膜が、比誘電率が 200 以上あり、しかも比誘電率が低下しない“サイズ効果フリー誘電体”である可能性を発見した。

本研究では、

- 1) 誘電特性に及ぼす膜厚の効果をより詳細に調べ、サイズ効果フリー特性が発現する起源を明らかにする。
- 2) その特異な結晶構造を用いた新規ナノ構造の作製を試みる。

の2つの目的で研究を行った。

4 研究成果:

本研究で得られた結果は下記にまとめられる。

- 1) 実用でも使用可能なMOCVD法を用いて、原子状で平坦な表面を有するSrRuO₃およびSrIrO₃の膜の作製に成功

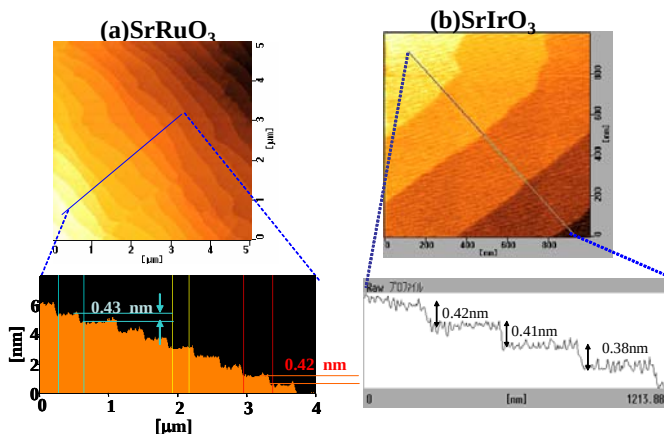


図2 MOCVD法で作製した原子状で平坦な表面を有する(a) SrRuO₃および(b)SrIrO₃エピタキシャル薄膜のAFM像

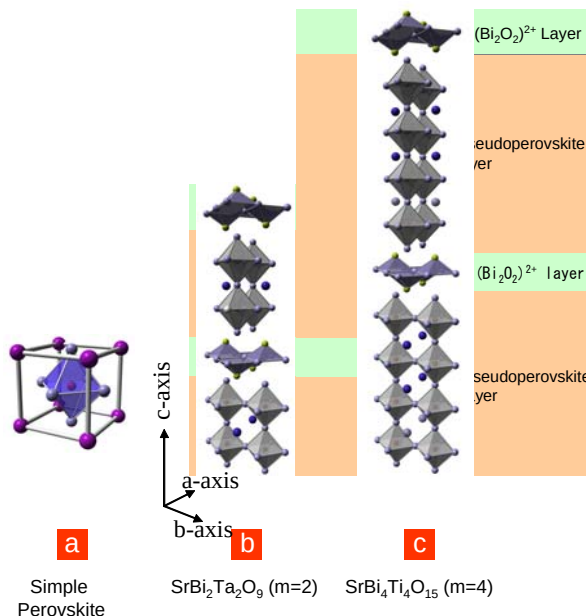


図1 単純ペロブスカイト構造(a)とビスマス層状誘電体[(b)(c)]の結晶構造の比較
(b): SrBi₂Ta₂O₉($m=2$), (c)SrBi₄Ti₄O₁₅($m=4$)

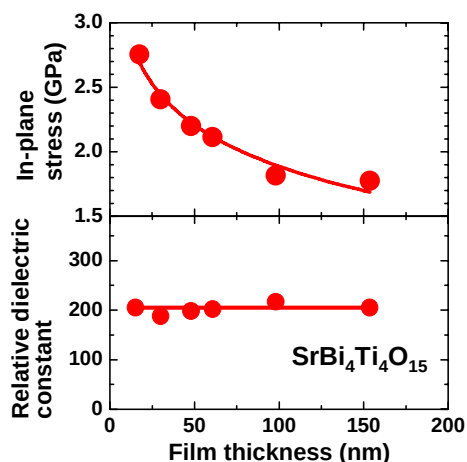


図3 (100)SrRuO₃/(100)SrTiO₃基板上に作製したc軸配向SrBi₄Ti₄O₁₅($m=4$)薄膜の面内格子定数から見積もった残留歪と比誘電率の膜厚依存性

した。(図2)

- 2) c軸配向したエピタキシャル $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜では、残留歪は誘電特性に大きな影響を与えないことが明らかになった。(図3)
- 3) $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ではc軸が基板面垂直から傾いた配向ほど、誘電特性の膜厚依存が顕著になることが明らかになった。(図4)
- 4) c軸配向したビスマス層状誘電体の高い絶縁性は、レイヤーバイレイヤ成長しやすいことと、粒界が基板面に対して垂直に入りにくい結晶成長の特徴に起因していることが明らかになった。(図5)

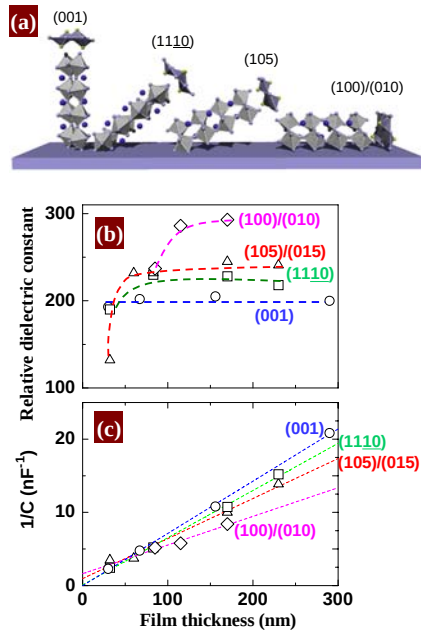


図4 c軸が基板垂直からそれぞれ 0°, 45°, 55°, および 90° 傾斜して成長した (001)、(115)、(104)/(014)、および (100)/(010) 配向した $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜の結晶モデル図(a)と、比誘電率(b)および静電容量の逆数($1/C$)(c)の膜厚依存性

- 5) どんな基板にもc軸配向したビスマス層状誘電体を作製できる(100) SrRuO_3 /(100) LaNiO_3 /(111) Pt の下部電極構造を用いて、Si基板上でもサイズ効果フリー特性を有するc軸配向ビスマス層状誘電体薄膜が得られることを明らかにした。また膜面内の配向が面垂直方向の比誘電特性に大きな影響を与えないことも合わせて明らかにした。(図6)
- 6) c軸が面内に揃ったa/b軸配向した $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜を塩酸溶液で処理することによって、酸化ビスマス層をプロトンで置き換えた $\text{SrH}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ エピタキシャル膜が作製可能であることを明らかにした。この結果は、ビスマス層状誘電体薄膜が新物質や新デバイスを作製する際の鋳型となる可能性を示した。(図7)

5 自己評価:

サイズ効果フリー特性の起源に関しては、残留歪やナノレイヤーの積層方向の効果を明らかにすることができた。

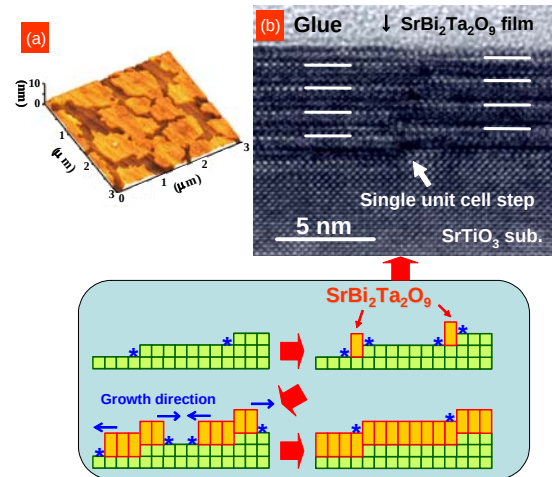


図5 原子状で平坦な表面を持つ(100) SrTiO_3 基板上に作成した膜厚 15nmのc軸配向エピタキシャル $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜の(a)AFM像と(b)断面TEM写真

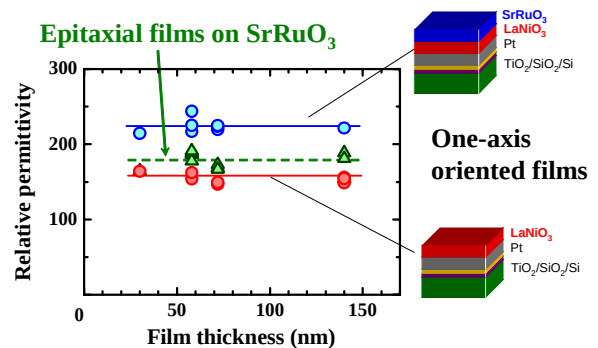


図6 (100) SrRuO_3 /(100) LaNiO_3 /(111) Pt /TiO₂/SiO₂/Siおよび(100) LaNiO_3 /(111) Pt /TiO₂/SiO₂/Si基板上にスパッタ法で作製した $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜の比誘電率の膜厚依存性。

図中には (100) SrRuO_3 /(100) SrRuO_3 基板上に作製したエピタキシャル膜の結果も併せて示した

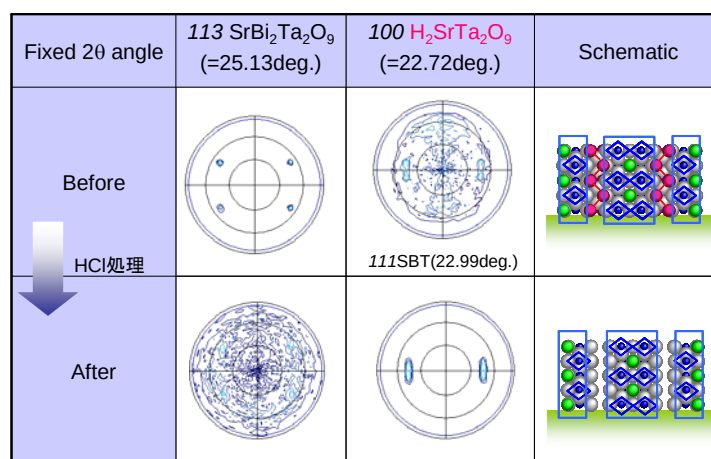


図7 (100)/(010)配向したエピタキシャル成長 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜を塩酸処理する前後での結晶構造変化

また薄膜でも高い絶縁性が得られる理由を、成長機構から明らかにできたのも大きな成果といえる。また今回の研究を通して“サイズ効果フリー特性”が出現する可能性のあるビスマス層状誘電体以外の他の物質群の可能性を見出すことができたので、今後の研究でビスマス層状誘電体以外へもその可能性を広げて生きたい。さらに塩酸処理による新規ナノレイヤ構造体の作製にも成功し、今後本研究が誘電体以外に大きな波及効果が期待できることを示せた。全体としては、概ね当初の目的を果たしたといえる。

反省点としては、研究の重点が製膜に置かれてしまい、特性の解析に基づく考察は必ずしも十分できたとはいえない。今後この方向から研究を進めて行きたい。

6 研究総括の見解：

高誘電率を呈するペロブスカイト構造酸化物は高密度集積エレクトロニクス用コンデンサー材料として重要であるが、膜厚を薄くした場合に誘電率が低下する困難が存在した。これに対処できる可能性のある物質(サイズ効果フリー高誘電体)として酸化ビスマスを含むペロブスカイト結晶の存在を見出すとともに関連した諸物質を作製した。構造解析と誘電特性の相関性の観察からサイズ効果フリーの起源を探索し、さらに有望な物質として(010)/(100)配向したビスマス層状薄膜を鋳型とした物質群を見出した。

主要な研究成果は次の二つに大別される。1) サイズフリー効果の起源解明(結晶歪依存性の検討、結晶方位依存性の検討、高絶縁性をもたらす面欠陥貫通の抑制)；2) 新規ナノ構造体の作製(Siを含む任意の基板上にc軸配向したビスマス層状誘電体を成長させたこと、室温で常誘電性を示す強誘電体の合成に成功し、誘電体損失を大幅に低減)。これらの成果は14篇の原著論文、4篇の解説論文、特許出願1件、学会招待講演4件などにまとめられた。特に総合報告集“Nanomaterials”(Elsevier 2006)に掲載された35ページに及ぶ高誘電率薄膜に関する報告は最先端の到達点を示している。2005年にはMaterial Research Society Poster Awardを受賞している。予想した水準に達する優れた研究と判断する。

7 主な論文等：

(1) 代表的な論文(原著論文)発表 (計14報)

- [1] Takayuki Watanabe and Hiroshi Funakubo, “Selective Reaction and Chemical Anisotropy in Epitaxial Bismuth Layer-structured Ferroelectric Thin Films”, J. Solid State Chem., 178(2005)64-71.
- [2] Akihiro Sumi, Kenji Takahashi, Shintaro Yokoyama, Hitoshi Morioka, Hiroshi Funakubo and Mamoru Yoshimoto, “Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Atomically Flat SrRuO_3 Films on Stepped SrTiO_3 Substrates”, Appl. Phys. Lett., 87(2005) 052112.
- [3] Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Mamoru Yoshimoto and Hiroshi Funakubo, “Growth Behavior of c-Axis-Oriented Epitaxial $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Films on SrTiO_3 Substrates with Atomic Scale Step Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 45(5) (2006) L138-141.
- [4] Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Takahiro Oikawa, Takashi Kojima, Takayuki Watanabe and Hiroshi Funakubo, “MOCVD of Single-Axis c-Oriented Strontium Bismuth Titanate Thin Films and Their Electrical Properties”, Chem. Vapor. Depo., 12 (2006) 136-142.
- [5] Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Takashi Kojima, Takayuki Watanabe, Yukio Sakashita, Kazumi Kato, Osami Sakata, Kazushi Sumitani and Hiroshi Funakubo, “Thickness Dependence of Dielectric Properties in Bismuth Layer-structured Dielectrics”, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 082901-1-3.

(2) 特許出願 1件

[1] 発明者: 舟窪 浩、鈴木宗泰

発明の名称: ビスマス層状化合物系誘電体薄膜

出願人: 国立大学法人 東京工業大学

出願番号(出願日): 特願 2004-253286(平成 16 年 8 月 31 日)

公開番号(公開日): 特開 2006-073275(平成 18 年 3 月 16 日)

(3) その他の成果

解説論文

- [1] 舟窪浩、高橋健治、小島隆志、渡辺隆之、鈴木宗泰、「薄膜コンデンサ材料の開発」、化学工業, 56(7) (2005) 525-529.
- [2] 舟窪浩、高橋健治、渡辺隆之、小島隆志、鈴木宗泰、坂下幸雄、加藤一実、「c 軸配向ビスマス層状化合物膜の誘電特性」、マテリアルインテグレーション, 19(09) (2006) 3-7.
- [3] Takayuki Watanabe and Hiroshi Funakubo, "Controlled Crystal Growth of Layered-perovskite Thin Films as an Approach to Study Their Basic Properties", J. Appl. Phys., 100 (2006) 051602-1-11.
- [4] 舟窪 浩、「ビスマス層状誘電体のナノレイヤー積層方向に見られる新規誘電特性」、セラミックス, 42(3) (2006) 掲載予定.

著書

- [1] Hiroshi Funakubo, "Size Effect of Ferroelectric and High Permittivity Thin Films", in "Nanomaterials: From Research To Applications", edited by H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe, and K.J.D. Mackenzie, 2006, pp.99-134., Elsevier.

受賞

- [1] MRS, Poster award
Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Mamoru Yoshimoto and Hiroshi Funakubo, "Growth Mechanism of c-Axis-Oriented Epitaxial Bismuth Layer-Structured Dielectric Films", 2005 MRS Fall Meeting, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, U.S.A., Nov. 28-Dec. 2, 2005, T3.39, p.224
- [2] 応用物理学会講演奨励賞 共同研究者、鈴木宗泰
鈴木宗泰、高橋健治、渡辺隆之、竹中正、舟窪浩、「ビスマス層状構造誘電体の結晶構造異方性を利用した誘電特性の制御」、2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、2005 年 9 月 7 日～9 月 11 日、徳島大学、7p-L-6、p.462

新聞発表

日刊工業新聞、2006 年 9 月 22 日

招待講演

- [1] H. Funakubo, T. Kojima, T. Watanabe, M. Suzuki, K. Takahashi, "Origin of Size Effect Free Characteristics of Bismuth Layer Structured Dielectrics Thin Films", 107th Annual Meeting, Exposition, & Technology Fair, Baltimore Marriott Waterfront, Baltimore, Maryland, U.S.A., April 10-13, 2005.
- [2] Hiroshi Funakubo and Kenji Takahashi, "Expansion Trial of "Size-Effect-Free" Dielectric Thin Film to the Real Application", International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC), Oct. 30-Nov. 3, 2006, I-B06, p.54.
- [3] H. Funakubo, "Film Thickness Dependence of The c-axis Oriented Bismuth Layer Perovskite Materials", Fifth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-5), China, May.10-13 (2007) 発表予定.
- [4] H. Funakubo, "Size-effect Free High-dielectric Constant Materials Having Natural Super Lattice Structure", International Symposium on Integrated Ferroelectrics (ISIF), May.9-12 (2007) 発表予定.