# 「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」研究領域 領域活動・評価報告書
## －平成24年度終了研究課題－

研究総括　佐藤　勝昭

1．研究領域の概要

この研究領域は、CMOS に代表される既存のシリコンデバイスを超える革新的な次世代デバイスを創成することを目標として、環境やエネルギー消費に配慮しつつ高速・大容量かつ高度な情報処理・情報蓄積・情報伝達を可能とする新しい材料の開拓およびプロセスの開発を図る挑戦的な研究を対象とするものです。

具体的には、高移動度ワイドギャップ半導体材料、スピントロニクス材料、高温超伝導体を含む強相関系材料、量子ドット材料、ナノカーボン材料、有機半導体材料などが挙げられますが、これらに限らず、将来のデバイス化を見据えた新しい材料または構造及びプロセスの開拓に向けた独創的な研究が含まれます。

2．事後評価対象の研究課題・研究者名

件数：　12件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3．事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1）選考は「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」領域に設けた選考委員 11 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、さきがけ共通の選考基準（URL：http://www.jst.go.jp/pr/info/info666/shiryou4.html）の他、以下の点を重視した。

将来の産業化を見据えた提案であるかどうかを重視する。現行の技術水準をもってしては実用化が困難なデバイスを目指してはいるが、将来のイノベーションを見越して産業化が可能な提案であるかどうか。単なる材料・プロセスではなく、材料のどのような機能を活かして次世代デバイスの実現を目指すのかという出口イメージを明確にした提案であるか。

4．事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者9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、採用候補課題を選定した。

<table>
<tr><td>選　考</td><td>書類選考</td><td>面接選考</td><td colspan="4">採択数</td></tr>
<tr><td rowspan="2">対象数</td><td rowspan="2">120件</td><td rowspan="2">26件</td><td rowspan="2">12件</td><td rowspan="2">内訳</td><td>3年型</td><td>12件（−件）</td></tr>
<tr><td>5年型</td><td>−件（−件）</td></tr>
</table>

（　）内は大挑戦型研究課題としての採択内訳数。

※平成19年度に発足した本研究領域においては、平成20年度に新設された研究期間5年の研究課題、平成21年度に新設された大挑戦型研究課題は募集対象外であった。このため、研究期間3年の通常型研究課題のみ、採用候補課題として選定した。

5．研究実施期間

平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

6．領域の活動状況

研究開始直後に所属する研究機関へ研究総括、技術参事、および事務参事が訪問（サイトビジット）し、今

後の研究の進め方についてアドバイスをするとともに、上司の先生にさきがけ研究遂行における研究環境の確保について説明し、ご理解と協力をいただいた。
研究総括（または技術参事）の研究実施場所訪問（別紙3参照）

研究開始時：　12回
異動、昇任時：　最終年度訪問の際に兼ねて行った。
最終年度訪問：12回
その他：　　3回

（1）領域会議

領域会議を 7 回開催した。（別紙2参照）

領域会議においては、アドバイザーによる特別講演を企画し、研究分野が異なっていても興味を持ち活発な意見交換ができるように試みた。さらに、他領域との交流も進め、他領域の研究者招待 5 回（さきがけ 4 回、CREST 1 回）、他領域への研究者参加も行い、研究遂行において広く情報交換できる場をつくった。領域会議での発表の模様はビデオ撮影し、研究者にフィードバックすることによって、発表のわかりやすさ、質疑内容を自己チェックできるよう配慮した。毎回の領域会議のはじめに総括が、さきがけ研究の意味、領域の概要や JST の置かれている状況などを述べ、さきがけが単なるファンディングとの違うことを研究者に徹底させた。会議の最後には、総括のまとめを行い、進展のあった研究を取り上げてエンカレッジした。

（2）ミニワークショップ

ミニワークショップを8回開催した。（別紙2参照）

領域会議では1発表あたり25分程度しかなく、討論の時間が十分に取れないという不満が研究者にあった。そこで、研究総括のイニシアティブで、重要な話題については、十分な時間をとって議論するミニワークショップを開催した。テーマ、発表者は、研究者からの自主的な提案によって決めた。ミニワークショップの場所は、主としてJST会議室でおこなった。研究者からの1時間程度の話題提供に対しアドバイザー、研究者数名と1時間程度の議論を行って、研究の進め方等についてのアドバイスを行った。さらに、同じ戦略目標で立ち上がったCREST との連携ワークショップを開催し、異なる立場での意見交換を通じて研究の方向性等について議論を深めた。

（3）四半期報

研究総括の提案により、義務づけられている半期報に加え、四半期報の提出をしてもらうようにした。これによって、総括は研究状況を常に把握し、進捗状況を見ながら必要に応じたサポートをおこなった。

（4）賞の推薦

研究総括宛にくる賞の推薦依頼にはできるだけ応じるよう努力し、総括判断で各賞に適切な研究者を選んで推薦文を書いた。

（5）ホームページ

領域のホームページに情報発信のためのページ（ニュースレターのページ）を設け、広い情報発信に心がけた。また研究総括が独自に研究総括のページを設けて、活動状況の発信に努めた。

（6）終了年度サイトビジット

終了年度になる平成24年度になって、研究のとりまとめのための打ち合わせ、およびアドバイスのため所属する研究機関を訪問して、個々の研究について議論を行う場をつくった。

（7）共同研究

研究の可能性を広げるため、研究総括は共同研究の推奨を行った。領域内の共同研究は今期終了する三期生に限れば、町田研究者と浜屋研究者（二期生）が共著論文（Phys. Rev. Lett. 102, 236806 (2009)）を出したほか、海住研究者と村上研究者（一期生）、海住研究者と中野研究者、中野研究者と安田研究者（一期生）、野口研究者と安田研究者（一期生）、山本研究者と白石研究者（一期生）、山本研究者と齊藤研究者（一期生）、および山本研究者と川山研究者（二期生）がある。また、山本研究者は粟野アドバイザーおよび岡本アドバイザーとの共同研究も行っている。さらに、海外との交流（共同研究等）も盛んに行われ、ドイツ、アメリカ、スイスなど世界中の研究機関に及んでいる。

（8）アウトリーチ

研究総括が研究会等で領域の紹介等を行い、広く広報活動に努めた。プレスリリース、JST ニュース、JST 動画サイト（サイエンスニュース）などの場を通じて、研究成果のアウトリーチにつとめた。

（9）知的所有権

バイドール法によって特許申請は原則として研究者の所属機関で行うべきものであるが、昨今の大学の財政状況は、維持経費不足から特許取得に十分な支援が得られないケースが多い。このため、いくつかの場合において、技術参事が間に立って、JST において特許出願するためのお手伝いをした。

（10）研究成果報告会

研究成果を広く関連する大学・産業界の研究者に知ってもらうため、立地条件のよいアキバホールにて開催した。今年度は領域最後の年度にあたり、これまでの研究成果すべてを公開し、領域としての評価もいただく目的から、すでにさきがけ研究を終了した一期生および二期生の発表も行った。産業界から40名を越す参加があり、のべ140名の研究者が参加していただいた。なお、成果報告会チラシは、研究総括が原稿の電子データを作成し Web 入稿することで経費節約につとめた。

（研究成果報告会プログラムは別紙4参照）

7．事後評価の手続き

平成24年度開始早々に、各研究者の研究実施機関を訪問し、研究進捗の現状および今後の研究期間中の進め方について、討論を行い現状を把握した。一般公開である研究報告会は11月にアキバホールで開催し、アドバイザーを含めた一般の研究者からの意見等を総合的に判断し、評価した。

非定期に行っている非公開のミニワークショップを平成24年度は7月および10月に開催し、少人数による研究状況および今後の展開についての議論を行い、評価を行った。さらに10月には同じ戦略目標で立ち上がったCREST との連携ワークショップを開催し、評価をより深めた。さらに、1月に開催した非公開の領域会議にて、三期生の最終成果を発表してもらい、評価を進めた。

研究者から事前に提出された研究報告書をもとに、これまでの研究報告会、ミニワークショップ、領域会議等を総合的に判断し、評価項目について、全アドバイザーに評価、およびコメントを提出してもらい、これを参考にして、最終的な評価を研究総括が行った。

（評価の流れ）

| | |
|---|---|
| 平成 24年 4月 | 最終年度の研究実施機関訪問にて、研究の進捗状況等を把握 |
| 平成 24年11月 | 評価会（成果報告会）開催 |
| 平成 24年12月 | アドバイザーによる個別評価 |
| 平成 25年 1月 | 評価会（領域会議）開催 |
| 平成 25年 3月 | 研究期間終了 |
| 平成 25年 3月 | 研究報告書提出 |
| 平成 25年 3月 | 研究総括による事後評価 |
| 平成 25年 3月 | 被評価者への結果通知 |

8．事後評価項目

（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
（2）得られた研究成果の科学技術への貢献
（3）研究計画書に記載した初期目標が達成されたか
（4）戦略目標に資する成果が得られたか
（5）研究成果に優れた点が認められるか
（6）今後の研究継続における課題状況
（7）終了後の研究に対する期待
（8）受賞、招待講演、昇進など外部からの評価状況

9．事後評価

総論

本領域においては、戦略目標に例示された分野を可能な限りカバーするよう、公募要領その他の機会を通じて各期の重点分野を明示してきました。1 期についてはスピントロニクス分野をメインに採択したことから、2 期についてはワイドギャップ材料の応募を奨励、3 期については有機・分子材料の応募を奨励しました。その結果、3 期生については、有機・分子に関連する研究課題が多く採択されました。

もう一つの特徴は、公募の最終年度であったため、他領域を含め再チャレンジされる研究者が多かったことです。結果的には、採択した 12 名のうち、本領域の再チャレンジ組が 4 名、他領域からの再チャレンジ組が 6 名採択され、さきがけの初挑戦者は 2 名にとどまったことです。本領域の再チャレンジ組は不採択時のコメントに沿って修正した提案を行った結果採択に至ったもので、評価の際のコメントが有効であったことを示しています。

12 名の 3 期生のうち、beyond CMOS という観点で最もインパクトのある成果をあげたのは、冨岡研究者でした。詳細は各研究者のところに記述するので省きますが、直径が 10-20nm の半導体ナノワイヤを使ったトンネルトランジスタで、スイッチング性能を示す指標である SS が、通常のトランジスタの理論限界である 60mV/dec をはるかにしのぐ 21mV/dec という値を示し、次世代の省エネデバイスとして世界的な注目を浴びたことです。この成果に関しては、プレスレク（レクチャー付きのプレスリリース）をして、各紙に取り上げていただきました。また、JST 内部において、月刊誌 JST News, 動画サイト Science News に取り上げられるなど脚光をあびました。また、さきがけ CREST のジョイントワークショップ、TIA との連携ワークショップに参加し存在をアピールしました。

冨岡研究者ほど目立たないけれど、beyond CMOSに要求されるシリコンフォトニクスに向けての大きな一歩をあげつつある高橋和研究者、酸化物、III族窒化物の界面制御の研究を通じて新しいワイドギャップ材料$Ga_2O_3$パワーデバイスを大きく飛躍させつつある東脇研究者、半導体デバイスへの各種ナノカーボン実装で民間との共同研究を進めている野田研究者、BN上への高性能グラフェン量子デバイスの作製などに成功している町田研究者、など、beyond CMOSを意識した研究が着実に進んでいます。

山本研究者は有機系で世界初となる『相転移トランジスタ』を2種類開発することに成功し新しい有機デバイスのパラダイムを開きました。西永研究者はフラーレン($C_{60}$)分子をGaAsの格子を乱すことなく導入することに成功し新規有機・無機ハイブリッドデバイスに道を拓きました。野口研究者は長さのそろった有機分子で被覆された金のナノ粒子をナノブリッジの間において、明確な単一電子デバイス特性を見いだし、さらに色素分子を組み合わせ光ゲート機能を付加することに成功しました。

海住研究者は、薄膜のエッジを十字に組み合わせ、間に有機分子を入れる手法でメモリデバイスを目指しました。中村研究者は、スピン軌道相互作用のあまり大きくないチタン酸ストロンチウムを用いてスピン回転長の短いスピン・トランジスタの実現に取り組みました。組頭研究者は、放射光を使った手法によって ReRAM と呼ばれる不揮発性メモリの動作メカニズムの一端を明らかにしました。中野研究者はヘテロアセン系の有機半導体を液晶相を通して分子配向させる技術に取り組み有機半導体の性能向上に貢献しました。

以上 12 名の研究者は、いずれも、非常にユニークでチャレンジングな研究課題を掲げ研究を進めました。多くはまだ道半ばですが、さきがけで培った基礎研究の土台と、さきがけという場で培った研究者ネットワークは、彼らの未来に大きな宝を残したと思います。

1. 海住英生研究者 「スピン量子十字素子を用いた新規な高性能不揮発性メモリの創製」

海住研究者は、これまでにない動作原理の不揮発性メモリデバイスを創り出すことを目標として、強磁性薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟んだ強磁性体/有機分子/強磁性体の十字素子を提案しました。彼は、従来のトップダウン型微細加工でナノメータスケールの接合面を作るのは非常に困難なので、ナノメータの膜厚をもつ薄膜のエッジを十字に組み合わすことによって超微小接合を創るという独創的なアイディアにもとづいて実験を行いました。基板に蒸着した Ni 薄膜をアクリル樹脂に埋め込んで端面を CMP 研磨したものを2つ用意し、スピンコート有機膜をはさんで十字に組み合わせて圧着することによって、素子を作製するのですが、なかなか当初予想した効果が得られず、磁性体・基板材料・有機物のさまざまな組み合わせについて試行錯誤を繰り返しました。その結果、Ni を電極とした場合には、金属-金属間オーミック挙動、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象、分子内バリスティック伝導が見られること、SiO2 基板上に蒸着した Co の場合には、平坦な端面が得られ、適切な有機材料をはさむと小さいながら抵抗値に電圧依存ヒステリシスが見られることを見いだしました。このデバイスはその構造上、高集積化・高速化・高 S/N 比・低消費電力化の可能性も秘めているので、基本特許を出願しています。

海住研究者は、このヒステリシスが有機物に対するゼーマン効果に基づくスピンフィルタリングに由来すると考えていますが、現在までのところ、明確なスピン依存性を確認するに至らず、より大きな不揮発性メモリ効果を得るためにも、メカニズムについてのさらなる基礎研究が必要であると思われます。

2. 組頭広志研究者 「ナノキャパシタ構造を用いた低環境負荷メモリの開発」

組頭研究者は、フォトンファクトリーにおける放射光を用いた光電子放出の専門家です。現在、世界中で、環境低負荷材料を用いた高性能の抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM)の開発が行われていますが、その動作メカニズムは十分解明されていません。従って、ReRAM の高性能化のためには、動作原理を明らかにするところから取り組む必要があります。

組頭研究者は、金属/ 酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造の電子・化学状態に着目し、その深さ分布をin-situで原子レベル精度で観測することによってこれを明らかにしようと取り組みました。彼

は、放射光光電子分光法で得られるデータを最大エントロピー（MEM）法によって解析する技術を開発し、Al/PCMOにおけるReRAMの動作メカニズムを明らかにしました。すなわち、1）酸化物へのAl電極堆積時にAl金属と遷移金属酸化物の間に数nmの界面酸化層（界面不動態層）が自然形成されること、2）その際に酸化物薄膜内の遷移金属がAl電極中へと拡散し、それらのイオンが界面不動態（$Al_2O_3$酸化物層）中でトラップ準位を作ること、3）そのトラップ準位による空間電荷制限電流(TC-SCLC)がReRAMの動作原理であることです。組頭研究者は、TC-SCLCを基本原理とする抵抗変化現象の解明を通じて、トラップ準位の占有状態を電圧で制御できることを見いだし、ReRAM素子の多値化動作を実現しました。さらに、PCMOに代えてありふれた元素であるFeを用いたAl/Fe3O4 構造のReRAMにも取り組んでいますが、フィラメント構造が形成され、動作が不安定になることを見いだしました。組頭研究者の仕事は、光電子分光という基礎的な手段を使って、ReRAMの動作メカニズムの解明に一定の貢献をしたという点において、評価できます。

3．高橋和研究者 「フォトニック結晶ナノ共振器シリコンラマンレーザーの開発」

高橋研究者は、京大野田研在籍中に、世界最高のQ値200万を達成したシリコンフォトニック結晶の専門家です。彼は、大阪府大に新しく研究室を立ち上げるに当たって、得意のフォトニック結晶技術を活かして超小型シリコンラマンレーザーの実現を図ることを提案しました。

シリコン集積回路の大規模化・高機能化にともないメタル配線での信号遅延が深刻化しています。この解決手段として、光電子集積回路が注目されていますが、シリコンは間接遷移型半導体であるため，レーザ動作や光増幅機能を実現することが困難であり，化合物半導体とのハイブリッドが模索されてきました。ところが、2002 年になってインテルの研究者が誘導ラマン散乱を用いる光増幅方法を提案し，2005 年 Si リブ型導波路を用いた Si ラマンレーザーを開発したことで、にわかにシリコンフォトニクスが現実味を帯びてきましたが、サイズが大きく集積化にはほど遠いものでした。

高橋研究者は、Q 値の高いフォトニック結晶をナノサイズ共振器として用いることで、ラマンレーザーが実現できるのではないかと考えました。このためには、Si のラマンシフトと一致した 15.6 THz の周波数差を持ち，可能な限り高い $Q$ 値を持ち，微小体積だけでなく高いラマン散乱確率が得られる電磁界分布を持つ2つの共振器を隣接して作りこまなければなりません．彼は、入射側には奇パリティの電磁界分布を有し、出射（ストークス光）側には偶パリティの電磁界分布を有する場合に、強い結合が生じてラマンレーザーが実現することを電磁界計算から予測し、出身研究室のプロセス技術の支援を受け、このためのフォトニック結晶構造を作製しました。

この結果、周波数差が 15.6 THz に一致していないものでも、線幅が 0.7 nmの自然ラマン散乱によるピークと偶パリティのナノ共振モードとの共鳴を経て放出された狭い線幅の強いピークが初めて同時に観測され、ラマン散乱増強が確認されました．さらに，周波数差 15.65 THzを持つナノ共振器では，$10^{-5}$という高いラマン散乱効率が得られ，励起強度依存性を調べたところ，僅かではあるが，共鳴ラマンピークの非線形な増強が確認され，初めて誘導ラマン散乱の兆候を捉えることに成功しました．なお最新の成果（非公開で）は、シリコン光配線に非常に大きな革新をもたらすもので、発表すれば世界的に大きなインパクトを与えると期待されます。

4．冨岡克広研究者 「Si/III-V 族半導体超ヘテロ界面の機能化と低電力スイッチ素子の開発」

冨岡研究者は、JST の専任研究者として北大集積センターの福井教授のもとで研究を進める化合物半導体デバイスの研究者です。彼は InAs のナノワイヤを用いたトンネル接合型電界効果トランジスタをシリコン基板上に作製するという提案によりさきがけに採択されました。

シリコン LSI は、リソグラフィの微細化の限界、スイッチ速度の限界、消費電力低減の限界などにより、高集積化の転機を迎えています。これを克服するための方法として、冨岡研究者は化合物半導体でナノサイズの縦型トランジスタを作るとともに、化合物半導体／シリコン界面のバンド不連続性を利用したトンネル接合を用いて立ち上がりの急峻なスイッチ特性を得ることを提案しました。

はじめに、シリコン基板上に選択成長した InAs、GaAs、InGaAs ナノワイヤと基板との接合界面の結晶評価を行い、微小直径からなる一次元ナノ構造の接合の場合において、格子不整合によるミスフィット転位のないコヒーレント成長を生じることを、実験的に証明しました。

つぎに、ナノワイヤアレイの縦型二端子電流電圧特性を調べた結果、選択成長法により接合界面に生じる転位・欠陥の発生を抑制した p-Si/III-V ナノワイヤの接合界面を従来の化合物半導体ヘテロ接合のように機能化することで新しいデバイス原理に応用することができること、それらを利用した Si/III-V ヘテロ接合界面を応用したトンネル FET を作製できることを明かにしました。

これを受けて、Si 基板上の III-V 半導体コアシェル構造のナノワイヤで、世界にさきがけて HEMT 構造を実現し、Si 上縦型トランジスタで Si-MOSFET のスイッチング特性を上回る性能を示すことを実証しました。さらに、Si 基板上の InAs ナノワイヤについて、Si/InAs 固相界面を利用したトンネルトランジスタの動作実証を行い、従来の MOSFET の物理限界(SS=60mV/dec)をはるかに超える最小 SS = 12 mV/dec, 平均 SS = 21 V/dec という急峻なスイッチ特性が得られること、これにより従来の 1/10 の省電力化が図れることを明らかにしました。この成果は、新聞等で大きく報道されるとともに、インテル、IBM はじめ世界の半導体産業に大きなインパクトを与えました。

このように、冨岡研究者の研究は、結晶工学的基礎研究をベースに、匠の技ともいうべき半導体プロセス技術を駆使して、世界最高レベルの半導体特性を実現したもので、真のイノベーションにつながる研究成果として極めて高く評価されます。この成果は、JST 直雇用という研究に専念できる環境があればこそできたものであるという点にも注目すべきでしょう。

5. 中野幸司研究者 「分子配列制御による有機トランジスタの高性能化」

中野研究者は、東大工学系化学生命工学専攻野崎研で博士をとった化学合成の専門家です。彼は、高性能の有機 FET(電界効果トランジスタ)をめざし、安定かつ塗布プロセスに適用可能な新しい有機半導体分子の開発と，それらの分子配列制御による高い移動度の達成を目的に研究をおこないました.

有機 FET は，次世代のフレキシブルで大面積のエレクトロニクスのためのスイッチング素子として研究開発が世界で進められています。これまでの有機 FET には比較的高い移動度を示すペンタセンが標準的に使われて来ましたが、この材料は酸化を受けやすく，化合物自体の安定性が低い、低溶解性のため溶液法による素子作成がむずかしいという問題がありました.

有機半導体において高い電荷移動度を達成するにはπ－π相互作用に有利な分子配列を形成させる必要があり，長距離の分子配列によって結晶境界を少なくすることが必要です。

中野研究者は、酸化に対する安定性を高めるために、ベンゼン環 3 つと酸素を含む五員環をもつフラン環 2 つが交互に縮環したDBBDFの各種置換体を設計・合成しました。このDBBDF誘導体は，ペンタセンに比べて低いHOMOエネルギー準位と大きなHOMO–LUMOエネルギー差を有するため，酸化に対して安定になっただけでなく、ヘキシル基で置換した誘導体を用いたFETで 0.25 $cm^2/Vs$という比較的高い移動度を得ることができました。さらに、長距離での配向制御を目指し，分子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換したDBBDF誘導体を設計・合成したところ、高いパッキング性とサーモトロピック液晶性を示す分子であることが明らかになりました。加熱前後の素子で比較したところ、相転移を用いることで分子に流動性が発現し，分子配向が制御された良質な薄膜が形成されたため、移動度の向上が見られました。

中野研究者の研究成果は、有機 FET の高性能化としてはまだ道半ばですが、液晶相を介して分子配向を向上させ有機半導体の電気輸送特性も改善できることを明らかにしたという点が評価出来ます。

6. 中村浩之研究者 「誘電体トランジスタを用いたスピン操作」

中村研究者は、誘電体に注入された電子スピンの方向をゲート電界によりナノメートルスケールで回転させることのできる Datta-Das 型のスピン・トランジスタを目指しました。

1990 年に Datta, Das によって提案されたスピン・トランジスタは、強磁性ソース電極から注入されたスピン偏極電子に対し、ゲート電界でラシュバ効果を通じてスピン軌道相互作用を変調し、スピンを回転させて電流を制御します。しかし、通常の半導体に対しては強磁性電極からのスピン偏極電子の注入効率が低く、さらにラシュバ効果によるスピン軌道相互作用の変調度も小さいため、スピンを 90 度回転させるために必要なチャネル長（スピン回転長）が長くなることから、いまだに Datta Das デバイスは実現していません。

中村研究者は、さきがけ開始時点までの実験によって、KTaO3 はゲート電界印加による大きなスピン回転機能（ラシュバ効果）を有し、低温の磁気抵抗に現れる反局在効果の解析からはスピン回転長が 20–60 nm と非常に短いことを明らかにしていました。まず、KTaO3 の適切な表面処理と電極材料の選択により再現性のよい FET を実現しました。伝導電子は d 軌道を占有し、かつゲート電場による量子閉じ込めの効果を考慮する必要がある複雑な系であり、ラシュバ効果のメカニズムは明らかではありませんでした。中村研究者は、KTaO3 と同じペロブスカイト型構造を有する SrTiO3 を用いて、反局在効果の測定および解析を行いました。解析の結果、波数に関して 1 次のラシュバ項だけでなく、3 次のラシュバ項を想定したモデルを使って初めて実験結果をよく説明することができました。さらに、KTaO3 のスピン軌道相互作用を見積もると InAs と同程度であるにもかかわらずスピン回転長が 20–60 nm と非常に短い原因は、KTaO3 の電子の有効質量が大きいということであることを明らかにしました。

中村研究者が発見した3次のラシュバ効果を使うと、1次の効果を使う場合に比べてスピン回転の設計自由度が大きいことがわかりました。当初目指したスピン・トランジスタの実現にはまだ距離がありますが、今後 3 次ラシュバ効果の特徴を活用した高機能なスピン素子の開発に期待がもてます。

7. 西永慈郎研究者 「有機・無機半導体ヘテロ構造を用いた新規デバイスの開発」

西永研究者は、分子線エピタキシー (MBE) 法により、$C_{60}$ doped GaAs薄膜を作製し、その結晶学的評価と物性評価、デバイス応用を行いました。

$C_{60}$結晶はGaAs基板上に良好なエピタキシャル成長をすることが知られており、GaAs表面再構成上にて、$C_{60}$分子が周期的に配列することが走査トンネル顕微鏡などから確認されていました。西永研究者は、GaAs結晶のMBE成長中に$C_{60}$分子を供給することによってGaAs結晶に転位を発生することなく均一に$C_{60}$分子を添加することに成功しました。添加された$C_{60}$分子はGaAs結晶中にて電子トラップとして機能し、GaAs結晶を高抵抗化させることがわかりました。この電子トラップに電界を印加したところ、トラップされていた電子が放出されることから、$C_{60}$分子が無機半導体中にてサイズが均一な量子ドットとして機能していると考えられ、電荷の蓄積・放出を利用した新規デバイス作製の可能性があることを明らかにしました。

西永研究者は研究総括との話し合いの中で、デバイスに挑む前に$C_{60}$-doped GaAsの結晶学的諸物性や化学結合・電子的な諸物性を明らかにする必要性を認識しました。そこで、TEM、EELS、XRD逆格子マッピング、STEMなどの基礎データを調べ$C_{60}$分子の導入は母体結晶に局所的なひずみを与えるだけで、転位などの欠陥を生じないこと、$C_{60}$/GaAsヘテロ界面には化学結合が形成されず、添加された$C_{60}$分子は本来の分子軌道（占有軌道と空軌道）を有していること、$C_{60}$分子はGaボンド 14 個、Asボンド 14 個によって囲まれ不対電子が同数存在し、これらが再構成して安定化することなどを明らかにしました。また、$C_{60}$-doped GaAs薄膜の電子線ホログラフィー像は、$C_{60}$に電子がトラップされることでポテンシャルが変調され、エネルギーバンド構造が変化するというモデルで説明することができました。

このような基礎データが蓄積されたので、今後は、HEMT構造の 2 次元電子ガスを$C_{60}$電子トラップによって変調し、on/off比の高いHEMTデバイスを実現させるなどこれらの機能を利用した電子デバイスへの応用展開につながるものと期待しています。

西永研究者の研究は、有機・無機ヘテロ構造というユニークな研究に取り組み、その物性を基礎的に明らかにし、今後のデバイス設計のための指針を提供したという点で、大いに評価出来ます。

8. 野口裕研究者 「光制御型有機単一電子デバイスの開発」

野口研究者は、有機分子が原子スケールで均一な構造を持つ優れたナノ構造体である点に着目し、これを単一電子素子に利用することで、その高機能性を引き出すことをねらいとし、化学合成により得られる直径数 nm の金ナノ粒子をクーロン島、金粒子を被覆する有機分子をトンネル層、微小有機分子をフローティングゲートとして利用したナノ粒子単電子素子を提案しました。

このため野口研究者は、直径数 nm の金微粒子を有機分子層で被覆したナノ粒子を金のナノギャップ電極中に溶液プロセスを介して吸着させて単一電子デバイスを形成しました。なお、ナノギャップは細線に電流を流して切断するエレクトロマイグレーション法で作製したものです。野口研究者自身は化学合成系の研究者との共同研究を通じてさまざま分子を作製し、それを用いたデバイスを探索しました。試行錯誤の結果、金に対して安定な化学結合を形成するチオール基を分子両端に有し、可視域に光吸収を持たないオクタンジチオール：C8DT を金ナノ粒子の被覆分子に用いることで、安定な単一電子デバイスを作製することに成功しました。この素子の dI/dVD−VD−VG 特性には、いわゆるクーロンダイアモンドと呼ばれる単一電子デバイス特有のパターンが明瞭に見られました。また、特性から見積もられるクーロン島の帯電エネルギーは、素子構造から予想される値と概ね一致し、狙いどおりの構造が作製できていることがわかりました。金粒子を被覆している有機分子長を制御することで単一電子デバイスの課題である高温動作への発展も期待できます。

金微粒子単一電子デバイスの確立を受けて、これに銅フタロシアニン（CuPc）という色素分子を少量添加することで分子フローティングゲートを付加しました。この結果、この素子に光を照射すると、クーロンダイアモンドのパターンがゲート電圧軸に沿って負方向にシフトしている様子が見られ、ゲート電圧を増加させていくと 0.67 V 付近でコンダクタンスが不連続に変化し、暗状態にもどるという光スイッチング現象が見られました。この色素ドープ単電子デバイスでは、色素分子と電極との接続を必ずしも必要としないので素子構造が簡略化され、素子特性の再現性は大きく向上することが期待できます。

地方大学という制約の中で、有機分子を利用して再現性の高い機能デバイスを実現し、応用物理学会誌から寄稿を依頼されるまで研究レベルを高めた野口研究者の着眼点と努力には賞賛すべきものがあり

ます。なお、せっかくの成果をイノベーションにつなげるために、知的所有権の取得にも力を注いでほしいと思います。

9. 野田優研究者 「各種ナノカーボン構造体の自在実装」

野田研究者は、ナノカーボンの化学プロセス技術の専門家です。ナノカーボンの半導体集積回路への導入のためには製造／実装プロセスの階層的な開発が重要となっています。野田研究者は独自のコンビナトリアル手法を援用し、分子構造の作り分けと構造体の自己組織形成法の開発を進めたほか、ボトムアップとトップダウンの融合を実践し、ナノカーボン構造体を自在に形成して実装する技術基盤の構築を目指しました。

カーボンナノチューブを高密度に生成するためには、基板上に触媒粒子高密度に分散させる必要がありますが、野田研究者は、触媒粒子を核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、触媒粒子を密に得る方法を考え、Ni触媒粒子を 2.8 $\times 10^{12}$個/$cm^2$という高密度で堆積することに成功、これを用いてこれまでより数十倍も高密度にカーボンナノチューブ垂直配向膜を得ることができました。この技術は現在デバイスの専門家と共同研究して実用化を進めています。

また、大面積にわたって高速にカーボンナノチューブを形成するために、ガラス上にリソグラフィでパターン電極を作製その上に触媒を置き、炭素原料供給下で電極に短時間通電して加熱することによってナノチューブを形成するオリジナル技術に取り組み、通電を 1 s と短時間にパルスで行うことで、ガラスを損傷せずに電極上にカーボンナノチューブ・エミッタアレイを瞬間実装することに成功しました。

次に野田研究者は、グラフェンの直接析出法に取り組みました。誘電体基板上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に直接析出させる新たな手法“エッチング析出法”を考案しました。この方法によって、石英ガラス上に直接金属フリーグラフェンの形成に成功しました。世界中で最適化の進んでいる触媒金属上の CVD グラフェンと比べ膜質では劣るが、誘電体上への直接形成という世界中で望まれる技術を実現できたことは画期的でしょう。

これらの研究成果はいずれも世界初のオリジナルなものであり実用上も注目され、多数の国際学会での招待を受けているほか、知的所有権の確立にも努力している点が評価されます。ただ、野田研究者の研究手法はあまりにもプロセス技術に偏っており、デバイス実用化のために必要な物性評価が不十分であったことは残念なことです。デバイス研究者とのより深い共同研究を志向されるとよいでしょう。また、トップオーサーの論文もきちんと残して欲しいと思います。

10. 東脇正高研究者 「III 族酸化物／窒化物半導体複合構造の界面制御とデバイス応用」

東脇研究者は、ワイドギャップ半導体デバイス特性の向上をめざして、III 族酸化物と窒化物半導体の界面を制御する研究を行いました。酸化物/窒化物もしくは窒化物/酸化物構造において、界面構造を原子レベルで制御することで、形成される界面準位エネルギーおよび密度を制御し、新たなバンドエンジニアリングの可能性を探ることを目的としています。

東脇研究者は、2つの方向で研究しました。一つ目の研究方向性としては、GaNヘテロ構造トランジスタ（HFET）の特性改善および新規デバイス構造実現のために、$AlO_x$をAlGaN/GaN HFET構造上に、分子線エピタキシー（MBE）高真空成長室内で連続的に成長します。もう一つの方向性として、新ワイドギャップ半導体酸化ガリウム（$Ga_2O_3$）上に窒化物を成膜した構造について検討を行ないました。

第 1 の方向については、まず、AlGaN 表面バリアハイトに対する酸化の影響を調べることで、表面の原子配列に関する情報を得ようとしました。AlGaN 表面に形成される Al 酸化物の構造が、表面ドナーのエネルギー分布、密度に大きな影響を与えており、その酸化物構造は、形成時の温度に最も強く依存していることが伺われます。第 1 原理計算によると、界面には EC(electron counting)と OS(oxide stoichiometry)の 2 つの場合が考えられますが、低温(400℃)では前者が、高温(800℃)では後者であることが明かになりました。

第 2 の方向として、Ⅲ族酸化物半導体の上に窒化物を成膜した複合構造についても研究を進めました。酸化物半導体としては$Ga_2O_3$をメインに検討しました。2011 年 7 月に単結晶$Ga_2O_3$層をチャネルとしたトランジスタ（MESFET）の動作実証に世界に先駆けて成功しました。そのデバイス特性は、非常にシンプルなデバイス構造であるにもかかわらず、オフドレイン耐圧 250 V以上、オン/オフ比約 4 桁などに代表されるように優れたものでありました。

第 2 の方向が急速に進展し、$Ga_2O_3$パワーデバイスおよび窒化物/$Ga_2O_3$ヘテロ構造の検討に関しては、当初の予定より大幅に前倒しで、国内産学官連携コンソーシアムによる、産業化へ向けた大規模なデバイス研究開発が進められる環境が整いつつあります。また同時に、$Ga_2O_3$を柱とするⅢ族酸化物半導体とい

う新しい研究分野が世界的にも盛り上がりを見せつつあります。

東脇研究者は、採択時点で UCSB に滞在しており、採択の翌年 4 月からのスタートとなりました。NICT の研究職という制約から、なにごとも 1 人で進める必要がありましたが、このような大きな成果が得られたことは非常に高く評価出来ます。

11. 町田友樹研究者 「グラフェン量子ドットを用いた新機能素子の実現」

町田研究者は、ナノ加工したグラフェンドットを使った様々な機能デバイスの研究に取り組みました。まず、グラフェンナノ構造の作製および h-BN 上へのグラフェン転写という 2 つの重要な素子作製技術を確立し、これを用いて単電子トンネリング、バリスティック伝導などの量子輸送現象を観測しました。さらにサイクロトロン吸収による高感度光検出に成功したほか、独自のトンネルバリア構造を利用したスピン注入を実現しました。

技術的な側面では、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた局所酸化手法を確立し、グラフェン及び酸化グラフェンナノ構造の作製を行いました。また、高移動度グラフェンをh-BN基板上に作製し、$SiO_2$基板上のグラフェンの 10 倍以上のキャリア移動度を実現しました。

量子輸送現象については、磁界下でキャリアが集束する効果および磁気整合効果を観測することができ、グラフェン中でバリスティック伝導が起きていることを実証しました。伝導チャネルにおけるバリスティック伝導とチャネル端における拡散的散乱の結果として、サイクロトロン半径と伝導チャネル幅の整合に起因する特異な磁気抵抗効果を見いだし、グラフェンにおける整合係数は半導体二次元電子系の場合とは異なる値を取り、グラフェンに固有な端散乱があることを見いだしました。

新機能素子応用については、ディラックフェルミオンが磁場中で形成するランダウ準位間のサイクロトロン共鳴を利用することにより、実用温度領域である 77 K 以上での高感度光検出を実現しました。

また、グラフェンへの高効率スピン注入を実現するため、(1)ALDにより堆積した$Al_2O_3$/PTCAトンネルバリア、(2)ホイスラー合金電極、(3)2 原子層h-BNトンネルバリアという 3 種類のトンネルスピン注入手法を実現しました。これによって、トンネル抵抗の制御が可能になり、明瞭な磁気抵抗効果が観測され、グラフェンへのトンネルスピン注入を実現しました。またスピン緩和のメカニズム解明のため磁場によって抵抗が変調される効果（Hanle効果）の観測に成功し、スピン緩和時間を実験的に決定しました。このような結果は、BN上に作製しなければ見られなかったもので、すばらしい成果だと思います。

町田研究者は、当初の計画をほぼ実現しただけでなく、一部は計画以上の成果を得ることができたという点で大いに評価されます。しかし、これだけ多くの研究成果が出ているにもかかわらず、第一著者論文、学会発表、特許がやや少ないので、早いうちにきちんとまとめたものを発表されることを期待します。

12. 山本浩史研究者 「電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発」

山本研究者は、化学合成の専門家でありながら、物性・デバイスに深い知見を有する研究者です。彼は、これまでデバイス材料として用いられることの少なかった有機強相関物質を使って、新しい原理の有機デバイスを開発するということを提案し、これまで有機デバイスの材料としてあまり検討されていない電荷移動錯体と称される有機化合物半導体のうちモット絶縁体を取り上げ、デバイス作製技術の開発と動作原理の解明を行いました。この結果、有機系で世界初となる『相転移トランジスタ』を2種類開発することに成功しました。

相転移トランジスタのひとつは、界面においてモット転移を起こすモット型電界効果トランジスタです。κ-Br と略称される有機モット絶縁体をチャネルとしてバックゲート型FETを作製したところ、非常に立ち上がりの急峻なスイッチング特性を得ることができました。ホール効果・熱電効果の測定から、通常のFETで見られるような単純な誘起キャリア密度の増減によるスイッチングではなく、バンド中に存在する高密度のキャリアがモット転移を起こした結果、移動度が急激に変化してスイッチングが起きたことを明らかにしました。有機系でモット転移を用いたトランジスタを作製したのは世界初で、世界中から注目されています。モットギャップを大きくすれば室温動作も可能であり、今後の期待が持てます。

もうひとつは電界で超伝導を誘起する超伝導 FET です。基板と薄膜の熱膨張係数の違いを利用した歪み制御によって κ-Br の電子相をモット転移のごく近傍に誘導し、8V 以上のゲート電圧をかけたとき、TC = 5 K で超伝導転移が起きることを明らかにしました。κ-Br 中で超伝導相とモット絶縁相の分離が起きていてジョセフソン接合になっており、ゲート操作によって各相の存在比が変わることによるスイッチングが起きていると考えられます。今後、ゲート電圧による制御が可能な SQUID 素子の開発も視野に入っており、発展が期待されます。

このように、有機物で世界初となる相転移トランジスタが開発された点、高く評価できます。なお、でき

れば、原理特許となるような知的所有権を確立されることを期待します。

10. 評価者

研究総括　佐藤勝昭　東京農工大学 名誉教授

領域アドバイザー氏名（五十音順、カッコ内は選考時点のもの）

| | |
|---|---|
| 粟野 祐二 | 慶応義塾大学 理工学部 電子工学科 教授 |
| | （（株）富士通研究所ナノテクノロジー研究センター 主席研究員） |
| 岡本 博 | 東京大学 新領域創成科学研究科 教授 |
| 小田 俊理 | 東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス研究センター 教授 |
| 工藤 一浩 | 千葉大学 大学院工学研究科 教授 |
| 五明 明子 | （日本電気（株）人事部 キャリアアドバイザ） |
| 小森 和弘 | 産業技術総合研究所・つくば中央第二事業所 光技術研究部門 副研究部門長 |
| 高梨 弘毅 | 東北大学 金属材料研究所 教授 |
| 谷垣 勝己 | 東北大学 大学院理学研究科 教授 |
| 名西 憲之 | 立命館大学 理工学部 電子光情報工学科 教授 |
| 波多野 睦子 | 東京工業大学 大学院理工学研究科 教授 |
| | （（株）日立製作所中央研究所 主管研究員） |
| 藤巻 朗 | 名古屋大学 大学院工学研究科 教授 |

外部評価者（所属・役職は選考時点のもの）

| | |
|---|---|
| 大越 慎一 | 東京大学大学院 理学系研究科化学専攻 教授 |
| 大津 元一 | 東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻 教授 |
| 笠原 二郎 | 北海道大学触媒化学研究センター 特任教授 |
| 鈴木 義茂 | 大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 教授 |
| 筒井 哲夫 | JSTさきがけ「物質と光作用」研究領域 研究総括 |
| 内藤 方夫 | 東京農工大学 工学部 物理システム工学科 教授 |
| 萩谷 昌己 | 東京大学大学院 情報理工学系研究科 教授 |
| 平川 一彦 | 東京大学 生産技術研究所 教授 |
| 福井 孝志 | 北海道大学 量子集積エレクトロニクス研究センター センター長 |

件数はいずれも、平成25年3月末現在。

（1）外部発表件数

| | 国 内 | 国 際 | 計 |
|---|---|---|---|
| 論 文 | 10 | 80 | 90 |
| 口 頭 | 240 | 173 | 413 |
| その他 | 14 | 8 | 22 |
| 合 計 | 264 | 261 | 525 |

（2）特許出願件数

| 国 内 | 国 際 | 計 |
|---|---|---|
| 16 | 9 | 25 |

（3）受賞等

・冨岡 克広

第 28 回(2010 年春季)応用物理学会講演奨励賞（半導体 B）(H22/6/15)

・西永 慈郎

第 31 回(2011 年秋季)応用物理学会講演奨励賞(H24/3/15)

MBE 国際会議 Young Investigator MBE Award(H24/9/27)

・中野 幸司

第 58 回高分子研究発表会（神戸）・ヤングサイエンティスト講演賞(H24/7/13)

IUMAR-ICEM2012・Award for Encouragement of Research in Materials Science (H24/9/28)
日本化学会 第62回進歩賞(H25/2/8)
・野口 裕
有機 EL 討論会 第12回例会 講演奨励賞(H23/6/30)

(4)招待講演
国際 56件
国内 27件

別紙

「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」領域　事後評価実施　研究課題名および研究者氏名

| 研究者氏名<br>（参加形態） | 研　究　課　題　名<br>（研究実施場所） | 現　職（平成 25 年 3 月末現在）<br>（応募時所属） | 研究費<br>（百万円） |
|---|---|---|---|
| 海住　英生<br>（兼任） | スピン量子十字素子を用いた新規な高性能不揮発メモリの創製<br>（北海道大学） | 北海道大学　助教<br>（北海道大学　助教） | 52 |
| 組頭　広志<br>（兼任） | ナノキャパシタ構造を用いた低環境負荷メモリの開発<br>（高エネルギー加速器研究機構） | 高エネルギー加速器研究機構　教授<br>（東京大学　准教授） | 38 |
| 高橋　和<br>（兼任） | フォトニック結晶ナノ共振器シリコンラマンレーザーの開発<br>（大阪府立大学） | 大阪府立大学　講師<br>（大阪府立大学　講師） | 43 |
| 冨岡　克広<br>（専任） | Si/Ⅲ－Ⅴ族半導体超ヘテロ界面の機能化と低電力スイッチ素子の開発<br>（北海道大学） | JST<br>（北海道大学　博士研究員） | 37 |
| 中野　幸司<br>（兼任） | 分子配列制御による有機トランジスタの高性能化<br>（東京農工大学） | 東京農工大学　講師<br>（東京大学　助教） | 38 |
| 中村　浩之<br>（兼任） | 誘電体トランジスタを用いたスピン操作<br>（大阪大学） | 大阪大学　助教<br>（大阪大学　特任助教） | 39 |
| 西永　慈郎<br>（兼任） | 有機・無機半導体ヘテロ構造を用いた新規デバイスの開発<br>（早稲田大学） | 早稲田大学　准教授<br>（早稲田大学　助教） | 37 |
| 野口　裕<br>（兼任） | 光制御型有機単一電子デバイスの開発<br>（千葉大学） | 千葉大学　助教<br>（千葉大学　助教） | 38 |
| 野田　優<br>（兼任） | 各種ナノカーボン構造体の自在実装<br>（早稲田大学） | 早稲田大学　教授<br>（東京大学　准教授） | 40 |
| 東脇　正高<br>（兼任） | Ⅲ族酸化物/窒化物半導体複合構造の界面制御とデバイス応用<br>（情報通信研究機構） | 情報通信研究機構　統括主任研究員<br>（情報通信研究機構　主任研究員） | 35 |
| 町田　友樹<br>（兼任） | グラフェン量子ドットを用いた新機能素子の実現<br>（東京大学） | 東京大学　准教授<br>（東京大学　准教授） | 35 |
| 山本　浩史<br>（兼任） | 電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発<br>（分子科学研究所） | 分子科学研究所　教授<br>（理化学研究所　専任研究員） | 44 |

別紙2

領域会議

| | 日程 | 会場 | 特別講演 | 他領域との交流 |
|---|---|---|---|---|
| 第5回 | 2009年11月26日～28日 | ホテルグランド東雲 | 工藤 | 「光作用」から研究者参加 |
| 第6回 | 2010年　4月16日～18日 | チサンホテル博多 | 小田 | 「界面」から研究者参加 |
| 第7回 | 2011年　1月11日～13日 | チサンホテル新大阪 | 藤巻 | 「光創成」および「界面」から研究者参加 |
| 第8回 | 2011年　6月1日～2日 | ホテル日航千歳 | 粟野 | （なし） |
| 第9回 | 2011年　10月31日～11月2日 | ビジネスホテル大御門 | （なし） | CREST「次世代デバイス」から研究者参加 |
| 第10回 | 2012年　5月14日～15日 | 邦和セミナープラザ | 波多野 | 「ナノシステム」から研究者参加 |
| 第11回 | 2013年　1月16日～17日 | 淡路夢舞台国際会議場 | 岡本 | （なし） |

ミニワークショップ

| | 日程 | 場所 | 話題提供者 | テーマ |
|---|---|---|---|---|
| 第3回 | 2010年　2月24日 | JST3番町ビル1F第3会議室 | 浜屋、福村 | 磁性 |
| 第4回 | 2010年　5月12日 | JST3番町ビル1F第1会議室 | 白石、野田、町田 | ナノカーボン |
| 第5回 | 2010年12月　9日 | JST3番町ビル1F第1会議室 | 村上、小林、海住 | 熱 |
| 第6回 | 2011年　4月11日 | JST3番町ビル1F第1会議室 | 須崎、東脇、片山 | ワイドギャップ |
| 第7回 | 2011年10月14日 | JST上野事務所8階会議室 | 水落、中岡 | 量子通信 |
| 第8回 | 2012年　1月23日 | JST五番町ビル4階会議室A | 西永、野口、中野 | 有機 |
| 第9回 | 2012年　7月19日 | JST五番町ビル | 高橋（和）、竹中 | 光 |
| 第10回 | 2012年10月18日 | JST五番町ビル4階会議室A | 冨岡、中村 | ナノ、MOSFET |
| ジョイントWS | 2012年10月26日 | JST五番町ビル2階会議室A（2） | 竹中、冨岡（、遠藤、李） | 集積化デバイス |

別紙3

研究実施場所訪問

研究開始直後

| 日程 | 訪問研究者 | 訪問先 |
|---|---|---|
| 2009 年 10 月 19 日 | 野田 | 東大(本郷) |
| 2009 年 10 月 19 日 | 中野 | 東大(本郷) |
| 2009 年 10 月 22 日 | 山本 | 理研 |
| 2009 年 10 月 30 日 | 町田 | 東大(生研) |
| 2009 年 11 月 9 日 | 野口 | 千葉大 |
| 2009 年 11 月 10 日 | 富岡 | 北大 |
| 2009 年 11 月 11 日 | 海住 | 北大 |
| 2009 年 11 月 12 日 | 西永 | 早稲田大 |
| 2009 年 11 月 13 日 | 高橋 | 大阪府立大 |
| 2009 年 11 月 13 日 | 中村 | 大阪大 |
| 2009 年 12 月 21 日 | 組頭 | 東大(本郷) |
| 2010 年 5 月 26 日 | 東脇 | 情報通信研究機構 |

異動、昇任時

最終年度のサイトビジットの際に、兼ねて実施した。

最終年度

| 日程 | 訪問研究者 | 訪問先 |
|---|---|---|
| 2012 年 4 月 23 日 | 東脇 | 情報通信研究機構 |
| 2012 年 4 月 23 日 | 野田 | 東大(本郷) |
| 2012 年 4 月 24 日 | 西永 | 早稲田大 |
| 2012 年 4 月 25 日 | 町田 | 東大(生研) |
| 2012 年 4 月 26 日 | 野口 | 千葉大学 |
| 2012 年 4 月 27 日 | 組頭 | 高エネルギー加速器研究機構 |
| 2012 年 5 月 15 日 | 山本 | 分子科学研究所 |
| 2012 年 6 月 4 日 | 中村 | 阪大 |
| 2012 年 6 月 4 日 | 高橋(和) | 大阪府立大 |
| 2012 年 6 月 11 日 | 中野 | 東京農工大 |
| 2012 年 6 月 18 日 | 海住 | 北大 |
| 2012 年 6 月 18 日 | 富岡 | 北大 |

その他 (技術参事による研究状況調査)

| 日程 | 訪問研究者 | 訪問先 |
|---|---|---|
| 2011 年 3 月 2 日 | 海住 | 北大 |
| 2011 年 3 月 2 日 | 富岡 | 北大 |
| 2011 年 10 月 28 日 | 野田 | 東大(本郷) |

別紙4

# 研究成果報告会プログラム

2012年11月14日～15日　アキバホール

## １１月１４日（水）

9:00～ 9:30　佐藤勝昭　　イントロダクション

### セッション１：スピントロニクスのトピックス（１）

9:30～10:00　町田友樹　　グラフェン量子ドットを用いた新機能素子の実現
10:00～10:15　村上修一　　デバイス応用に向けたスピン流と熱流の結合理論
10:15～10:45　中村浩之　　誘電体トランジスタを用いたスピン操作
10:45～11:00　浜屋宏平　　Si 系半導体ナノ構造を基礎とした単一電子スピントランジスタの開発

**特別招待講演**

11:10～12:10　大谷義近　　スピントロニクスの”これまで”そして”これから”

### セッション２：半導体の技術革新

13:10～13:40　西永慈郎　　有機・無機半導体ヘテロ構造を用いた新規デバイスの開発
13:40～13:55　片山竜二　　極性ワイドギャップ半導体フォトニックナノ構造の新規光機能
13:55～14:10　寒川義裕　　オンチップ光配線用窒化物基板の創製とシステム熱設計支援
14:10～14:40　高橋和　　フォトニック結晶ナノ共振器シリコンラマンレーザ-の開発
14:40～14:55　竹中充　　光配線 LSI 実現に向けた Ge ナノ光電子集積回路の開発

**特別招待講演**

15:05～16:05　平本俊郎　　Beyond CMOS への期待と課題
16:15～16:30　深田直樹　　縦型立体構造デバイス実現に向けた半導体ナノワイヤの開発
16:30～17:00　冨岡克広　　Si/III-V 族半導体超ヘテロ界面の機能化と低電力スイッチ素子の開発
17:00～17:15　葛西誠也　　確率共鳴を利用した新しい情報処理のためのナノデバイスと集積化

## １１月１５日（木）

### セッション３：有機／分子の新展開

9:00～ 9:30　野口裕　　光制御型有機単一電子デバイスの開発
9:30～ 9:45　安田剛　　π共役高分子鎖内の超高速電荷輸送を利用した有機トランジスタ
9:45～10:15　中野幸司　　分子配列制御による有機トランジスタの高性能化
10:15～10:45　山本浩史　　電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発
10:55～11:10　若林克法　　計算科学手法によるナノカーボン素子の設計と物性予測
11:10～11:40　野田優　　各種ナノカーボン構造体の自在実装
11:40～11:55　白石誠司　　分子を介したスピン流の制御
11:55～12:25　海住英生　　スピン量子十字素子を用いた新規な高性能不揮発性メモリの創製

### セッション４：スピントロニクスのトピックス（2）

13:25～13:40　水落憲和　　ワイドギャップ半導体中の単一常磁性発光中心による量子情報素子
13:40～13:55　塚本新　　フェムト秒パルス・レーザによる超高速スピン制御・計測
13:55～14:10　齊藤英治　　誘電体スピントロニクス材料開拓とスピン光機能
14:10～14:25　福村知昭　　ワイドギャップ強磁性半導体デバイス
14:25～14:40　山口明啓　　ナノ磁性体集結群の新奇な磁気特性の究明
14:40～14:55　高橋有紀子　スピントロニクスデバイス用室温ハーフメタルの探索
14:55～15:10　谷山智康　　スピン偏極の外的制御とチューナブルスピン源の創製

### セッション５：次世代デバイスへの新しい試み

15:20～15:35　中岡俊裕量　子ドットを用いた単電荷・スピン・光機能融合デバイス
15:35～16:05　東脇正高　　Ⅲ族酸化物／窒化物半導体複合構造の界面制御とデバイス応用
16:05～16:20　川山巌　　ナノ構造制御した光生成磁束量子デバイスの創製
16:20～16:35　須崎友文　　ワイドギャップ酸化物における界面機能開発
16:35～17:05　組頭広志　　ナノキャパシタ構造を用いた低環境負荷メモリの開発
17:05～17:15　佐藤勝昭　　クロージングトーク

# 研　究　報　告　書

## 「スピン量子十字素子を用いた新規な高性能不揮発性メモリの創製」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成21年10月～平成25年3月
研 究 者：　海住　英生

### 1.　研究のねらい

高度情報化社会の発展に伴い、メモリデバイスの更なる高集積化・低消費電力化が要求されている。この要求を満たすためには、従来にない革新的なデバイスの創製が必要となる。本研究では、強磁性薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟んだ強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を提案し、これにより全く新しい動作原理で駆動する高抵抗変化率、低電流密度を兼ね備えた新規不揮発性メモリデバイスの創製を目指す。

### 2.　研究成果

（1）概要

本研究で提案した強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を図 1 に示す。この構造では強磁性薄膜のエッジとエッジが互いに直交しているため、強磁性薄膜の膜厚$d$によって接合面積$S(=d\times d)$が決まる。従って、例えば、強磁性薄膜の膜厚を1-25nmとすると、接合面積が 1×1-25×25nm$^2$となり、超微小ナノスケール接合の作製が可能となる。これにより全く新しい動作原理で駆動する高抵抗変化率、低電流密度を兼ね備えた新規不揮発性メモリデバイスの創製が期待できる。

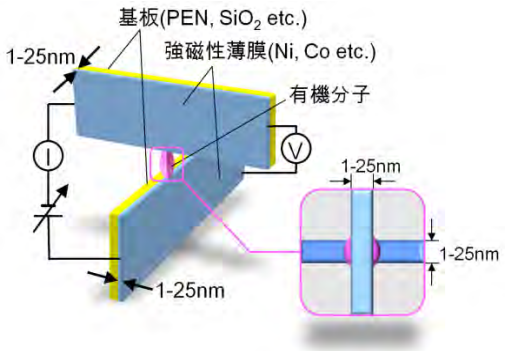



図 1: 本研究で提案した強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子の構造.

本研究期間内に、本素子の作製基盤技術、及び、評価方法を構築することができ、これにより、Ni 薄膜/PEN 基板における Ni 薄膜エッジとエッジを直接コンタクトさせた Ni/Ni ナノ接合、Ni 薄膜エッジとエッジの間に NiO 絶縁体を挟んだ Ni/NiO/Ni ナノ接合、Ni 薄膜エッジとエッジの間に P3HT:PCBM 有機分子を挟んだ Ni/P3HT:PCBM/Ni ナノ接合を作製することに成功した。さらに、それらのナノ接合において電気伝導特性を調べた結果、金属-金属間オーミック挙動(H. Kaiju, *et al.*: Nanotechnology (2010))、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象(H. Kaiju, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. (2010))、分子内バリスティック伝導(H. Kaiju, *et al.*: InTech, Ch. 28 (2011), H. Kaiju, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. (2012))を観測することにも成功した。また、本素子の電極材料として、Ni/PEN の他に、NiFe 合金/PEN、Fe/PEN、Co/PEN、Co/Quartz 等を検討した結果、そのエッジ状態、並びに、磁化状態から、Co/Quartz が最適であることがわかった(H. Kaiju, *et al.*: IEEE Trans. Magn. (2010)、H. Kaiju, *et al.*: J. Appl. Phys. (2012)、H. Kaiju, *et al.*: Trans. Res. Net. (2012))。本成果は、不揮発性メモリデバイス創製に向けた新たな設計指針を与えるものであり、今後更なる

進展・発展が期待できる。

（2）詳細

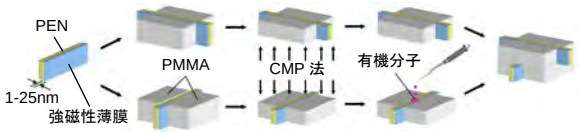



図１に示した新規なナノ構造デバイスの創製を目指し、初めに、作製プロセスについて検討した。図２に本素子の作製方法を示す。初めに、真空蒸着装置を用いて、ポリエチレンナフタレート(PEN)有機膜基板上に強磁性薄膜を成膜する。次に、強磁性薄膜/PEN有機膜をポリメタクリル酸メチル(PMMA)で挟み、機械化学研磨(CMP)法により強磁性薄膜のエッジを研磨する。最後に、有機分子をスピンコート、あるいは、蒸着し、室温圧着する。

図 3 に電極材料として用いた PEN 有機膜上の Ni 薄膜における断面 TEM 像、及び、表面 AFM 像を示す。図 3 より界面が明瞭で、表面が平坦な Ni 薄膜が形成できていることがわかる。また、断面 TEM 像から多結晶であることも確認でき、これは電子線回折結果とも良い一致を示した。図 4 に CMP 研磨後の Ni 薄膜エッジにおける AFM 同時電流測定結果を示す。Ni 薄膜の膜厚は 20nm としたので、Ni エッジ幅と良い一致を示すことがわかる。また、エッジ面粗さは 1.4nm となり、平坦なエッジの形成も可能となった。

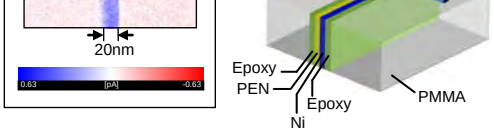



図 4: Ni 薄膜エッジにおける電流マッピング像.

次に、上述の作製方法を用い、種々のナノ接合を作製した。初めに、Ni薄膜のエッジとエッジを直接コンタクトさせたNi/Niナノ接合($S$=17×17nm$^2$)を作製した。その結果、電流電圧特性において経時変化のない安定したオーミック特性を得た。次に、Ni薄膜のエッジとエッジの間にNiO絶縁層を挟んだNi/NiO/Niナノ接合($S$=24 × 24nm$^2$)を作製した。その結果、図 5(a)に示すように、ナノスケールでのトンネル電流を観測した。さらに、Ni薄膜のエッジとエッジの間にpoly-3-hexylthiophene (P3HT): 6, 6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM)有機分子を挟んだNi/P3HT:PCBM/Niナノ接合 ($S$=16 × 16nm$^2$)を作製した。その結果、図 5(b)に示すように、分子内のバリスティック伝導を観測した。また、Aluminum tris-8-hydroxy-quinoline ($Alq_3$)有機分子を挟んだナノ接合では特異なスイッチング現象を観測した。しかしながら、不揮発性メモリ効果は生じなかった。そこで、その原因を明らかにするため、Ni/PENにおける磁化状態について調べた。その結果、Ni/PENでは磁気ヒステリシス曲線において角型比が 0.24 程度と小さく、単磁区構造が形成されていないことがわかった。これは、エッジの磁化方向がランダムに向くことを意味する。そこで、電極材料として、Fe/PEN、及び、Co/PENを検討した。図 6 にFe/PEN、及び、Co/PENの磁化曲線を示す。Fe/PENでは、膜厚が薄くなるに従い、角型比、及び、保磁力が低下する。これは、膜厚が薄くなるに従い、多結晶相からアモルファス相になることが原因であることが電子線回折結果から明らかになった。一方、Co/PENでは、膜厚が薄くなるに従い、角型比、及び、保磁力が増大し、5.3nmの膜厚付近で最大ピーク値を示す。

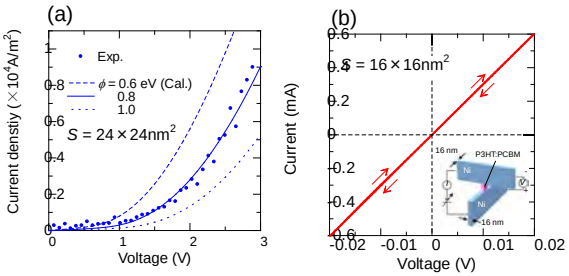



図 5: (a) Ni/NiO/Niナノ接合と(b) Ni/P3HT:PCBM/Niナノ接合における電流電圧特性.

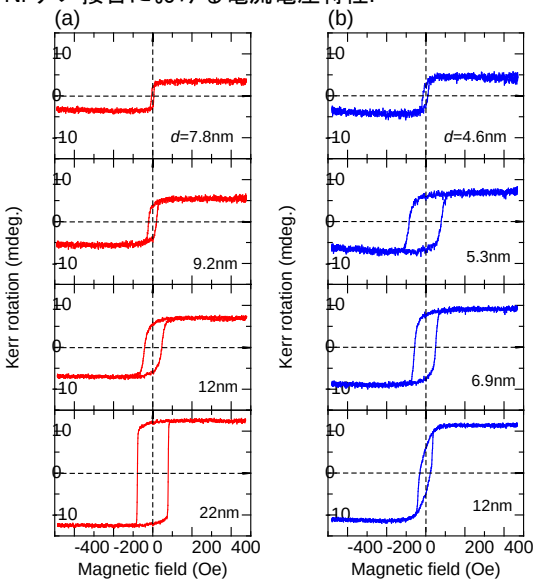



図 6: 磁気光学カー効果測定法による(a) Fe/PENと(b)Co/PEN における磁化曲線.

これは、磁場中蒸着で付与した誘導磁気異方性と、PENとCoの表面粗さに由来する形状磁気異方性の競合から説明できることが、一軸異方性を仮定した自由エネルギーの計算から明らかになった。また、Co/PENでは、どの膜厚領域においても多結晶相となることが電子線回折結果から明らかになった。以上の結果から、スピン量子十字素子の電極材料としてはCo/PENが適していることがわかった。そこで、図 2 に示した手法を用いて、Co/有機分子/Coスピン量子十字素子の作製を試みた。しかしながら、本手法では、CMP研磨プロセスにおいて良好なCoエッジ面を見出すことができなかった。そこで、Co/有機分子/Coスピン量子十字素子の新たな作製手法として、基板と固定材を兼ね備えたQuartzブロックを用いる方法を考案した。この手法ではQuartzにCo薄膜を成膜し、そのCo薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟む。エッジの面出しには、$CeO_2$ベースのCMP法とArプラズマソフトエッチング(PSE)法を用いた。その結果、図 7 に示すように、良好なエッジの面出しに成功した。なお、Quartz上のCo薄膜では、膜厚 5-30nmにおいて、角型比 0.9 以上、及び、保磁力 70-80 Oeが実現している。以上より、エッジ状態、及び、磁化状態の観点から、スピン量子十字素子の電極材料としてCo/Quartzが最適であることがわかった。本手法を用いて、$Alq_3$を挟み電気伝導特性を調べた結果、不揮発性メモリ効果を示す興味深い結果を得た。本成果は不揮発性メモリ創製の観点から新しい可能性を示唆する結果であると考えられ、今後の更なる進展・発展が期待できる。

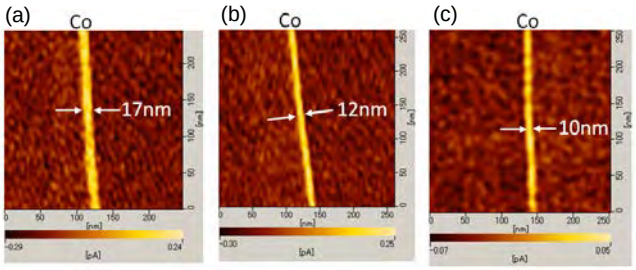



図 7: Co エッジの AFM 同時電流マッピング像. (a) 線幅 17nm, (b) 線幅 12nm, (c) 線幅 10nm.

3.　今後の展開

今後も引き続き、本研究で構築した作製技術を用いて、様々な強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を作製し、系統的な実験を進めて行く。具体的には様々な強磁性体材料、有機分子、接合サイズから構成されるスピン量子十字素子を作製し、電流電圧特性を調べる。そして、そのメカニズムを解明するため、温度特性、外部磁場応答、インピーダンス特性等を調べる。これにより、本研究で得られた結果を凌駕するような高抵抗変化率、低電流密度を兼ね備えた新規不揮発性メモリデバイスの創製を目指す。さらに、本デバイスはその構造上、高集積化・高速化・高 S/N 比・低消費電力化の可能性も秘めている。基本特許は既に出願済みであるため、産学連携を積極的に行い、将来産業応用にも繋げて行く。本研究が我が国独自の基盤技術構築の端緒となるように今後も幅広く展開して行きたい。

4.　自己評価

本研究では、磁性薄膜のエッジを利用した新たなナノスケール接合作製技術を構築し、これにより強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を用いた新たな不揮発性メモリデバイスを創製することを目標とした。研究期間内に、その作製技術、及び、評価手法を構築でき、Ni薄膜のエッジとエッジを直接コンタクトさせたNi/Niナノ接合、Ni薄膜のエッジとエッジの間にNiO絶縁体を挟んだNi/NiO/Niナノ接合、Ni薄膜のエッジとエッジの間にP3HT:PCBM有機分子を挟んだNi/P3HT:PCBM/Niナノ接合を作製することができた。それらのナノ接合において電気伝導特性を調べた結果、金属-金属間オーミック挙動、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象、分子内バリスティック伝導を観測することができた。また、$Alq_3$を挟んだナノ接合では興味深い特異な電流電圧特性が得られた。しかしながら、研究期間内では、そのスピン依存現象を観測できるまでには至らなかった。これは今後の課題といえる。ただ、本手法により、従来のリソグラフィー法を用いることなく、ナノ細線、及び、ナノ接合が作製できるようになった意義は大きいと考えている。今後も引き続き様々な強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を作製し、更なる新しい物理現象の発現、学術的知見の創出に努めたい。

5.　研究総括の見解

海住研究者は、これまでにない動作原理の不揮発性メモリデバイスを創り出すことを目標として、強磁性薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟んだ強磁性体/有機分子/強磁性体の十字素子を提案しました。彼は、従来のトップダウン型微細加工でナノメータスケールの接合面を作るのは非常に困難なので、ナノメータの膜厚をもつ薄膜のエッジを十字に組み合わすことによって超微小接合を創るという独創的なアイディアにもとづいて実験を行いました。基板に蒸着した Ni 薄膜をアクリル樹脂に埋め込んで端面を CMP 研磨したものを2つ用意し、スピンコート有機膜をはさんで十字に組み合わせて圧着することによって、素子を作製するのですが、なかなか当初予想した効果が得られず、磁性体・基板材料・有機物のさまざまな組み合わせについて試行錯誤を繰り返しました。その結果、Ni を電極とした場合には、金属−金属間オーミック挙動、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象、分子内バリスティック伝導が見られること、SiO2 基板上に蒸着した Co の場合には、平坦な端面が得られ、適切な有機材料をはさむと小さいながら抵抗値に電圧依存ヒステリシスが見られることを見いだしました。このデバイスはその構造上、高集

積化・高速化・高 S/N 比・低消費電力化の可能性も秘めているので、基本特許を出願しています。

海住研究者は、このヒステリシスが有機物に対するゼーマン効果に基づくスピンフィルタリングに由来すると考えていますが、現在までのところ、明確なスピン依存性を確認するに至らず、より大きな不揮発性メモリ効果を得るためにも、メカニズムについてのさらなる基礎研究が必要であると思われます。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. **H. Kaiju**, K. Kondo, A. Ono, N. Kawaguchi, J. H. Won, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi: "The fabrication of Ni quantum cross devices with a 17 nm junction and their current-voltage characteristics", Nanotechnology **21**, pp. 015301-1-015301-6 (2010).
2. **H. Kaiju**, K. Kondo, and A. Ishibashi: "Current-Voltage Characteristics in Nanoscale Tunnel Junctions Utilizing Thin-Film Edges", Jpn. J. Appl. Phys. **49**, pp. 105203-1-105203-5 (2010).
3. **H. Kaiju**, N. Basheer, K. Kondo and A. Ishibashi: "Surface Roughness and Magnetic Properties of Ni and $Ni_{78}Fe_{22}$ Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates", IEEE Trans. Magn. **46**, pp. 1356-1359 (2010).
4. **H. Kaiju**, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: "Fabrication of Nickel/Organic-Molecule/Nickel Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties", Jpn. J. Appl. Phys. **51**, pp. 065202-1-065202-8 (2012).
5. **H. Kaiju**, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: "Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates", J. Appl. Phys. **111**, pp. 07C104-1-07C104-3 (2012).

### (2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.
発　明　者: **H. Kaiju**, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, A. Ono, and A. Ishibashi
発明の名称: Nickel Thin Film, Method for Formation of the Nickel Thin Film, Ferromagnetic Nano-Junction Device, Method for Producing the Ferromagnetic Nano-Junction Device, Thin Metallic Wire, and Method for Formation of the Thin Metallic Wire
出　願　人: Hokkaido University
出　願　日: 2008/8/28 (PCT 米国移行日: 2010/3/19)
出 願 番 号: 12/679293

2.
発　明　者: **海住英生**、石橋晃
発明の名称: コバルト薄膜およびその形成方法ならびにナノ接合素子およびその製造方法ならびに配線およびその形成方法
出　願　人: 北海道大学
出　願　日: 2011/9/9

出 願 番 号: 特願 2011-197115

(3)その他の成果

[招待講演]

1. **H. Kaiju**, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: "Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges", 1st Annual World Congress of Nano-S&T, Dalian, China, Track 7-2 (2011)

2. **H. Kaiju**, K. Kondo, and A. Ishibashi: "Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Current-Voltage Characteristics", The 13th RIES-Hokudai International Symposium joined with the 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo, Japan (2012)

3. **H. Kaiju**, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: "Ni-based Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges", 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang, China (2013)

4. **H. Kaiju**, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: "Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties", Collaborative Conference on Materials Research 2013, Jeju Island, South Korea (2013)

[一般講演]

1. **H. Kaiju**, N. Basheer, K. Kondo, and A. Ishibashi : "A Study of Ni and $Ni_{78}Fe_{22}$ Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates for Spin Quantum Cross Devices", 11th Joint MMM-Intermag Conference, Washington DC, BR-09 (2010)

2. **H. Kaiju**, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: "Fabrication and Evaluation of Ni/P3HT:PCBM/Ni Nanoscale Junctions", International Symposium on Joint Research Network for Advanced Material and Devices, Tomakomai, Japan, pp. 113-114, P-32 (2010)

3. **H. Kaiju**, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: "Fabrication and current-voltage characteristics of Ni spin quantum cross devices with P3HT/PCBM organic materials", 2010 Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, California, J2.7 (2010)

4. **H. Kaiju**, K. Kondo, and A. Ishibashi: "Large Thermoelectric Voltage in Ni Nanoscale Junctions", The 29th International Conference on Thermoelectrics, Shanghai, China P2-93 (2010)

5. **H. Kaiju**, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, 56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, Arizona, FU-12 (2011)

6. **H. Kaiju**, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Fabrication of Ni/NiO/Ni Nanoscale Tunnel Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Current-Voltage Characteristics”, The 12th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo, Japan, pp. 74-75(2011)

7. **H. Kaiju**, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Magnetic Properties of Co Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, The 19th International Conference on Magnetism, Busan, Korea, SM09 (2012)

[展示会・技術展発表]

1. **海住英生**,「薄膜エッジを用いた新たなナノ細線・ナノ接合作製技術」産学官連携推進会議<第 11 回>イノベーション・ジャパン 2012、東京国際フォーラムN-1 (2012)

2. **海住英生**,「薄膜エッジを利用した新たなナノ細線・ナノ接合作製技術」新技術説明会、東京 (2013)

○著作物

1. **H. Kaiju**, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Lithography-Free Nanostructure Fabrication Techniques Utilizing Thin-Film Edges”, InTech ″Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications″ Chapter 28, pp. 569-590, ISBN 978-953-307-602-7 (2011).

2. **H. Kaiju**, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Recent advances in magnetic thin films on flexible organic substrates”, Transworld Research Network ″RECENT RESEARCH DEVELOPMENTS IN APPLIED PHYSICS″ Vol. 10, pp. 1-24, ISBN 978-81-7895-562-9 (2012).

# 研　究　報　告　書

## 「ナノキャパシタ構造を用いた低環境負荷メモリの開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月
研 究 者：　組頭　広志

1．　研究のねらい

本研究では、不動態を形成する金属と酸化物との界面における酸化還元反応により自然形成されるナノキャパシタ構造を利用して、高性能と低環境負荷を両立した抵抗変化型不揮発性メモリ（ReRAM）を開発することを目的とした。具体的には、酸化物エピタキシー技術と放射光界面解析技術との高いレベルでの融合により、高クラーク数元素群（O, Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn; 上位 12 内）のみから構成される ReRAM の開発を行った。そのために、金属/酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造の電子・化学状態の深さ分布を、放射光電子分光法と最大エントロピー（MEM）法の組み合わせにより原子レベル精度で解析する技術を開発し、得られた知見に基づいた適切な界面構造を設計した。これにより、ReRAM 素子の特性制御法・作製プロセス法を確立し、高い性能指数をもちながらも、レアメタルや環境基準指定元素などを全く用いない環境負荷の低い不揮発性メモリの実現を目指した。

2．　研究成果

（1）概要

金属/酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造を利用して、高性能と低環境負荷を両立させたReRAM素子の開発を行った。この素子開発速度を向上させるために、放射光界面解析という「みる」技術と酸化物エピタキシーという「つくる」技術とを高いレベルで融合したReRAM素子開発スキームを確立した。具体的には、ReRAM素子作製過程における界面化学反応をその場で追跡することのできる計測装置の建設・改良、および放射光電子分光法と最大エントロピー（MEM）法の組み合わせにより界面における電子・化学状態の深さ分布を可視化する技術を開発した。この手法を駆使することにより、Al/ペロブスカイト酸化物型ReRAMの動作原理が、界面不動態（$Al_2O_3$）中に拡散した遷移金属イオンが形成するトラップ準位によるトラップ制御空間電荷制限電流によるものであることを明らかにした。さらに、これらの知見に基づいてクラーク数上位4元素（O, Al, Fe）からなるAl/$Fe_3O_4$型ReRAMを開発し、適切な界面構造設計指針を提案した。

（2）詳細

A）界面化学状態の放射光解析技術の構築とReRAM動作原理の解明

次世代メモリとして期待されながらもReRAM素子開発はまだまだ基礎研究段階にある。ReRAMの実用化を阻んでいる最大の要因は、その動作原理が明らかになっていないことにつきる。そのため、研究の第一段階としてこれまで良好なバイポーラー型ReRAM特性が再現性よく報告されているAl金属/ペロブスカイト酸化物界面[1,2]に注目し、その素子特性と界面化学状態の放射光解析を行った（発表論文 1）。また、放射光光電子分光スペクトルの角度依存

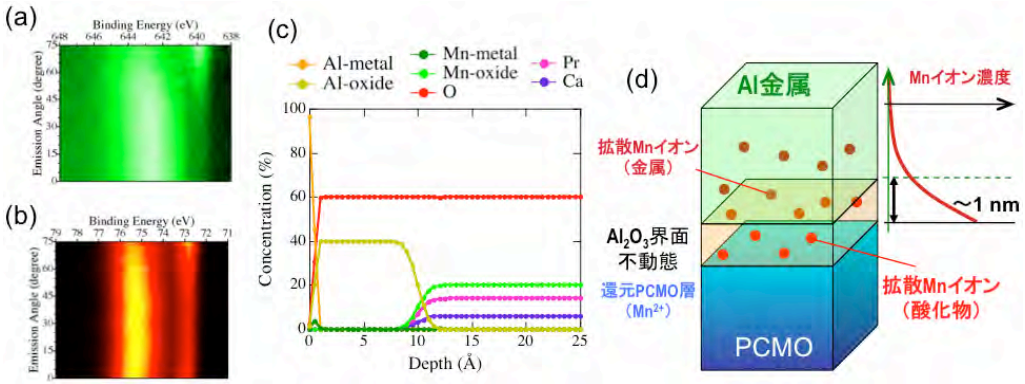



図１．Al/PCMO ReRAM 素子の放射光解析結果： Al(0.8 nm)/PCMO 素子の(a)Mn 2p および(b) Al 2p 内殻スペクトルの角度依存性、(c) MEM 解析から得られた構成元素および化学状態の深さプロファイル。(d)Al/PCMO 素子の界面状態の模式図。

性から、MEM法を用いて深さプロファイリングを得る解析装置の開発を行った（発表論文 4、5）。図 1 に典型的なReRAM素子である$Al/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$（PCMO）の放射光解析結果を示す。図1(a)のMn 2p内殻スペクトルの角度依存性において光電子の放出角度（表面敏感性）を大きくすると、結合エネルギー640 eVに存在するMn金属のピーク強度が増大していることが見て取れる。これはMn金属が表面もしくはAl/PCMO界面に析出していることを示している（発表論文4）。これらの内殻スペクトルを元素とその化学状態（Al金属、Al酸化物、Mn金属、Mn酸化物、および酸素、Pr、Ca）に分離し、MEM解析により深さ分布に変換した結果を図 1(c)に示す。Al/PCMO界面において、厚さ 1 nm程度の$AlO_x$不動態が形成されていることが見て取れる。この$AlO_x$不動態は、化学シフトによる解析からほぼ$Al_2O_3$であると同定された。また同時に、Mn金属が僅かにAl金属電極側に個溶していること、そのMnイオンが界面近傍に偏在していることがわかる。この結果を基にAl/PCMO素子における化学状態の深さプロファイルを模式的に表したものが図 1(d)である。

これらの放射光解析の結果とReRAM素子の特性評価（発表論文 1, 4）から、Al/PCMOのReRAMでは、1）酸化物へのAl電極堆積時にAl金属と遷移金属酸化物の間に数nmの界面酸化層（界面不動態層）が自然形成されること、2）その際に酸化物薄膜内の遷移金属がAl電極中へと拡散し、それらのイオンが界面不動態（$Al_2O_3$酸化物層）中でトラップ準位を作ること、3）そのトラップ準位による空間電荷制限電流(TC-SCLC)がReRAMの動作原理であること、を明らかにした。さらに同様の実験を他の遷移金属酸化物に拡張し、$Al_2O_3$層内にホールトラップ準位[3]を形成する遷移金属イオンとしてMn, Feが最適であると結論づけた。

B）TC-SCLC現象を用いた多値化ReRAM素子開発

TC-SCLCを基本原理とする抵抗変化現象は、1．上部電極に負電圧を印加するとホールが界面層のトラップ準位に逐次捕獲されていくため高抵抗状態(HRS)を示す、2．ホールトラップ準位がホールにより満たされると電流が流れ易くなり低抵抗状態(LRS)と変化する、3．上部電極に正電圧を印加するとホールトラップ準位に捕獲されたホールが放出されるため再びHRSになる(図 2(a))、と理解できる[1,2]。そのため、LRSからHRS状態に移行させるときの最大電圧($V_{Max}$)を変化させると、図 2(b)に示すようにホールトラップ準位が上から空になっていく(トラップ準位の占有状態を制御できる)と考えられる。これを利用すると、HRSにおける抵抗状態が段階的に変化する、つまり、ReRAM素子の多値化動作が期待できる。このTC-SCLCによる多値化の可能性を検証するために、Al/ペロブスカイトMn酸化物の素子を作製し、その電流ー電圧(I-V)特性を評価した結果をFig.2(a)に示す。$V_{Max}$を変化させることによりHRSの状態が変化していることが見て取れる。また、HRS状態の変化は大体 6 V程度で飽和する傾向が見て取れるが、これは、Al/ペロブスカイトMn,Fe酸化物界面に形成される$Al_2O_3$のバンドギャップ(Eg)が 8.8 eV程度であることを反映していると考えられる。図 2(c)に$V_{Max}$を 1～5 Vの間で変化させた場合の読み取り値-1 VでのHRSとLRSでの抵抗値を示す。このReRAMが制御可能な5段階の値をもつメモリとして動作している。さらに、LRSの値が$V_{Max}$の値にかかわらず一定値を保つということは、図 2(b)に模式的に示したホールトラップ準位によるTC-SCLCを利用した多値化動作に成功したことを示していると考えられる。

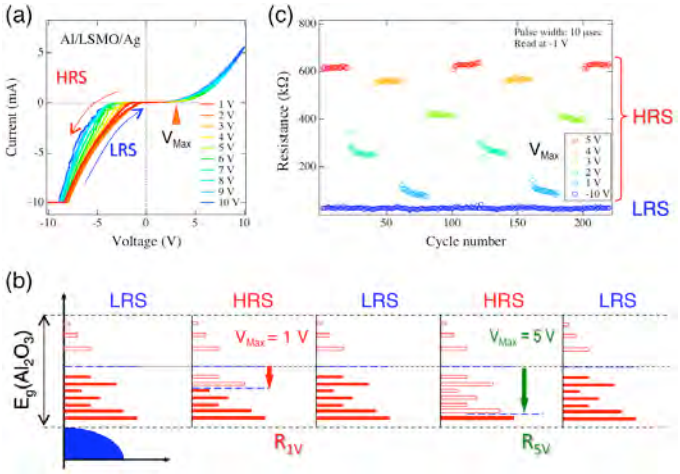



図２．TC-SCLC を利用した Al/ペロブスカイト Mn 酸化物 ReRAM の多値化：(a)電流-電圧特性の $V_{Max}$ 依存性、(b)TC-SCLC による多値化動作のモデル図、(c) Al/ペロブスカイト Mn 酸化物型 ReRAM の多値化動作特性(読み取り電圧-1 V)。

C)ありふれた材料のみから構成されるReRAM素子の開発

これらの知見に基づき、ありふれた材料で構成されるReRAM素子の材料として、導電性鉄酸化物である$Fe_3O_4$が適切と考え、Al/$Fe_3O_4$素子の作製および特性評価を行った。$Fe_3O_4$は伝導性が高く、下部電極としてそのまま用いることが可能で、さらに、FeをZn等で置換することにより伝導特性が広い範囲で調整できるという特徴を持つ。これにより、「Al電極(上部)/$AlO_x$層(自然形成)/伝導性酸化物電極$Fe_3O_4$(下部)」という素子を作製し、その特性評価を行った。その結果、図 3 に示すように本素子においてもReRAM動作が発現することが確かめられた。しかしながら、予想に反してAl/$Fe_3O_4$素子ではAl/ペロブスカイト酸化物に見られるような整流特性的振る舞い[1,2]が

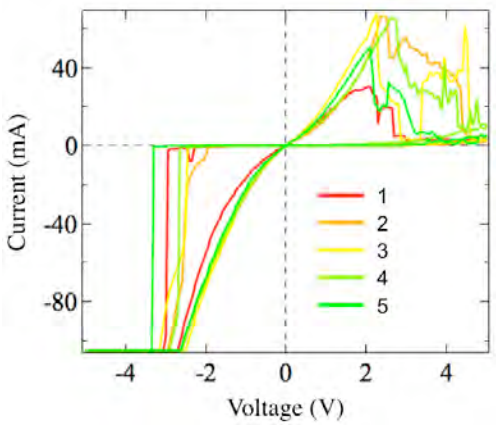



図 3. 作製した Al/$Fe_3O_4$型 ReRAM 素子の電流-電圧特性

観測されていない。そのため、Al/$Fe_3O_4$素子界面の放射光解析、および詳細な電気特性評価を行ったところ、このReRAM動作が「界面フィラメント型」[4]であることが明らかになった。界面フィラメント型においては、界面における局所的な還元・酸化反応により伝導性フィラメントと金属電極が接続・断線することで抵抗変化が起こると考えられている。このことは、$Fe_3O_4$という組成においてのみ伝導性が高くなるFe酸化物においては根本的にReRAM動作が不安定になることを示している。そのため、Fe酸化物を用いた高クラーク数元素からなる低環境負荷メモリ実現のためには、伝導特性を任意に制御できる$(Fe,Zn)_3O_4$層の等により界面TC-SCLCによるReRAM素子を実現することが重要であるとの設計指針を得た。

参考文献:

[1] K. Tsubouchi *et al.*, Adv. Mater. **19**, 1711 (2007).

[2] T. Harada et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 222113 (2008).

[3] F. A. Kröger, Solid State Ionics **12**, 189 (1984).

[4] M.-J. Lee *et al.*, Nat. Mater. 10, 625 (2011).

## 3. 今後の展開

ありふれた材料で構成された高性能のReRAM実現のためには、電極にAl金属、酸化物層にFe酸化物($Fe_3O_4$)が最適な材料であると考えられる。今後は、Al電極と鉄酸化物($Fe_3O_4$)の間の最適な界面層を導入した「Al金属(上部電極)/$Al_2O_3$界面不動態/界面層/$Fe_3O_4$(下部電極)」というReRAM素子構造で、すでに動作原理についての知見を得ているTC-SCLC型のReRAM動作が発現するかどうか、および高性能化が実現できるかを検証する必要がある。

また、本研究課題で確立した「電子・化学状態の深さ分布を放射光光電子分光法と最大エントロピー（MEM）法の組み合わせにより原子レベル精度で解析する技術」は、ReRAMのみならず動作原理が不明である新規デバイスの開発等に広く応用出来ると考えられる。

## 4. 自己評価

放射光界面解析技術と酸化物エピタキシー技術との高いレベルでの融合によるReRAM素子開発という開発スキーム確立という観点からは、角度分解光電子分光とMEM法の組み合わせによる化学状態深さ分布を決定する技術が有用な手法であることを示せた。特に、Al/ペロブスカイト酸化物ReRAMのような界面酸化還元反応により、均一な不動態が形成される系においては、その成長過程のみならずReRAMの動作原理についても理解が得られたことから、当初の目標を達成できたと考えている。この酸化物ヘテロ構造のその場放射光解析による電子・化学状態の可視化技術は、このさきがけ研究で確立したユニークな方法であり、今後他の革新的デバイス開発に応用するなどの発展が期待できる。一方で、Al/$Fe_3O_4$型ReRAMのように面内に不均一な化学状態が本質であるReRAMにおいてはナノレベルの空間分解能をもつ分析技術が必要不可欠であり、これは今後の放射光解析技術の開発テーマとして位置づけることができた。

もう一つの「高クラーク数元素群（上位内）のみから構成されるReRAMの開発」という観点では、クラーク数上位4元素のみからなるAl/$Fe_3O_4$界面がReRAM動作することを見出した。し

かしながら、歩留まり、耐久性に問題があり、当初の目標性能に全く達成していない。しかしながら、本研究課題で得られた知見に基づいて適切な界面構造の設計指針を立てることが出来ているので、今後、上記の開発スキームにより「適切な界面層を導入したキャパシタ型ReRAM」のデバイス構造を探索することで、開発目標も実現可能になると考えている。

5. 研究総括の見解

組頭研究者は、フォトンファクトリーにおける放射光を用いた光電子放出の専門家です。現在、世界中で、環境低負荷材料を用いた高性能の抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM)の開発が行われていますが、その動作メカニズムは十分解明されていません。従って、ReRAM の高性能化のためには、動作原理を明らかにするところから取り組む必要があります。

組頭研究者は、金属/ 酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造の電子・化学状態に着目し、その深さ分布をin-situで原子レベル精度で観測することによってこれを明らかにしようと取り組みました。彼は、放射光光電子分光法で得られるデータを最大エントロピー(MEM)法によって解析する技術を開発し、Al/PCMOにおけるReRAMの動作メカニズムを明らかにしました。すなわち、1)酸化物へのAl電極堆積時にAl金属と遷移金属酸化物の間に数nmの界面酸化層(界面不動態層)が自然形成されること、2)その際に酸化物薄膜内の遷移金属がAl電極中へと拡散し、それらのイオンが界面不動態($Al_2O_3$酸化物層)中でトラップ準位を作ること、3)そのトラップ準位による空間電荷制限電流(TC-SCLC)がReRAMの動作原理であることです。組頭研究者は、TC-SCLCを基本原理とする抵抗変化現象の解明を通じて、トラップ準位の占有状態を電圧で制御できることを見いだし、ReRAM素子の多値化動作を実現しました。さらに、PCMOに代えてありふれた元素であるFeを用いたAl/Fe3O4 構造のReRAMにも取り組んでいますが、フィラメント構造が形成され、動作が不安定になることを見いだしました。組頭研究者の仕事は、光電子分光という基礎的な手段を使って、ReRAMの動作メカニズムの解明に一定の貢献をしたという点において、評価できます。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表


1. R. Yasuhara, T. Yamamoto, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima: "Interfacial chemical states of resistance-switching metal/$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ interfaces", Appl. Phys. Lett. **97**, 132111[1-3] (2010).
2. M. Minohara, R. Yasuhara, H. Kumigashira, and M. Oshima: "Termination layer dependence of Schottky barrier height for $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$/Nb:$SrTiO_3$ heterojunctions", Phys. Rev. B **81**, 235322[1-6] (2010).
3. K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Yoshida, A. Fujimori, and M. Oshima: "Metallic Quantum Well States in Artificial Structures of Strongly Correlated Oxide", Science **333**, 319-322 (2011).
4. T. Yamamoto, R. Yasuhara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima: "Formation of transition layers at metal/perovskite oxide interfaces showing resistive switching behaviors", J. Appl. Phys. **110**, 053707[1-7] (2011).

5. M. Minohara, K. Horiba, H. Kumigashira, E. Ikenaga, and M. Oshima: “Depth profiling the Potential in perovskite oxide heterojunctions using photoemission spectroscopy”, Phys. Rev. B **85**, 165108[1-6] (2012).

（2）特許出願

研究期間累積件数：0 件

（2）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）

主要な学会発表

**1. Direct observation of redox reactions in resistance random access memory**

Hiroshi KUMIGASHIRA

2010 International Technology Roadmap for Semiconductors, Memory Materials Workshop

Nov. 30 (2010), Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan (招待講演)

**2. Metallic Quantum Well States in Artificial Structures based on Strongly-Correlated Oxide**

Hiroshi KUMIGASHIRA

18th International Workshop on Oxide Electronics

Sep. 26 (Sep. 26-28), 2011, Napa Valley Marriott Hotel&Spa, CA, US. (招待講演)

**3.「酸化物の新機能と先端計測・分析技術」**

組頭広志

応用物理学会（2012 年春季）、早稲田大学、2012 年 3 月 15 日 (招待講演).

**4. Creation and Control of Metallic Quantum Well States in Artificial Structures of Strongly-Correlated Oxide**

Hiroshi KUMIGASHIRA

International Workshop on Correlated Electrons at Surfaces and Interfaces

October 1 (October 1-4) 2012, Würzburg, Germany (招待講演)

**5. Direct Observation of Redox Reactions during Resistance Switching by using Synchrotron Radiation Spectroscopy**

Hiroshi KUMIGASHIRA

222nd Meeting of ECS Prime2012 (Symposium E11: Non-Volatile Memories

October 11 (October 10-1) 2012, Honolulu, Hawaii, US (招待講演)

著作物等

1.「光電子分光」

組頭　広志

「薄膜の評価技術ハンドブック」、第４章　先端的薄膜評価技術、第３節　放射光を用いた分析、第６項、㈱テクノシステム、印刷中

２．「酸化物量子井戸構造を用いた強相関電子の 2 次元閉じこめ」
組頭広志
「高温超伝導現象と用途開発最前線」
第三編　新しい高温超伝導体現象の研究最前線、第三章　その他新しい発現機構、三節
(株)エヌ・ティー・エス、印刷中

プレスリリース
「世界で初めて強相関電子を2次元空間に閉じ込めることに成功　ー新たな高温超伝導物質の実現や、電子素子作りに道を開くー」
http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110715/index.html

# 研　究　報　告　書

「フォトニック結晶ナノ共振器シリコンラマンレーザーの開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月
研　究　者：　髙橋　和

1．　研究のねらい

本研究は，フォトニック結晶ナノ共振器を用いて極微小サイズで超省電力動作するシリコンラマンレーザー素子を開発することを最大の目標とした．シリコンラマンレーザーは，唯一のシリコンレーザーであり，2005年にインテルが発振に成功して大きな注目を集めたデバイスである．しかしながら，実用化に向けた小サイズ化，省エネルギー化がほとんど進まず，当初の期待とは裏腹に産業界に革新的進歩をもたらすことができなかった．この問題点は，本研究開始時点でも解決の目途は，全くたっていないように思われた．

私が開発を目指したデバイスは，インテルのラマンレーザーと比べてサイズが4~5桁小さく，閾値も 4 桁以上低く，PiN 構造も必要ないため，高集積・低消費電力・低コスト，光通信波長帯動作・CMOS 技術との整合性といった産業上の利点を多く持っていた．そのため，シリコンフォトニクスにおける重要な一里塚になると期待していた．

このような革新的改善を実現するための本研究の戦略の科学的根拠は，物質と光の相互作用が共振器の Q 値に比例して体積には反比例するという基本的なものである．研究者は，京都大学のグループとの共同研究により，世界最高 Q 値を持つナノ共振器の開発に成功しており，世界最高 Q 値と極微小体積を併せ持つ 2 次元フォトニック結晶ナノ共振器を用いれば極微小・低閾値ラマンレーザが，理論的には実現可能なはずであった．しかしながら、現実に即した理論研究は存在せず、他グループからの実験報告も一切なく、研究者自身ラマンレーザの研究どころか予備実験すらしていなかった。そのうえ、テニュアトラック講師として独立したばかりで、研究室には一切装置がなかった。

このような背景で、研究者が無謀ともいえる挑戦をしたのは、シリコンフォトニクス研究が，現在のLSIが抱える電気配線ボトルネック問題を解決するための光配線や急速にトラフィック量が増大している光通信ネットワークの高速・省エネ化，医療・バイオ分野まで幅広く行われていたこと．そのなかでもとりわけ困難だったのが，シリコンを用いてレーザを実現することだったからである．研究を成功させることで，日本発祥の高 Q ナノ共振器で産業界にパラダイムシフトを起こすような革新的デバイスが実現できることを世界に向けて発信することが本研究の狙いであり、モチベーションであった．

2．　研究成果

（1）概要

電子デバイスとして絶対的な優位性を保つシリコン（Si）は，間接遷移型半導体であるため，レーザ動作や光増幅機能を実現することが困難であり，長年にわたり多くの努力が注ぎ込まれてきた．主に，化合物半導体とのハイブリッド化，ナノ構造の導入，イオン注入など，バンド間遷

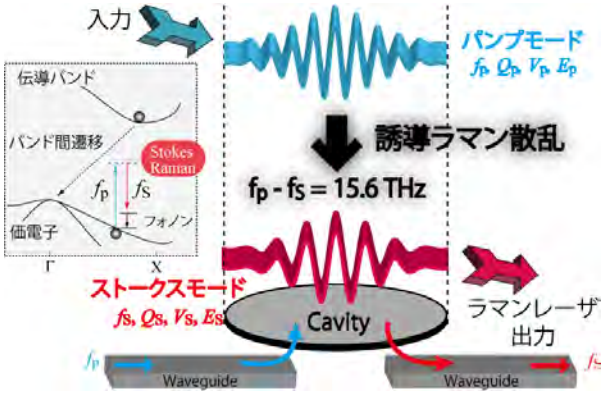



**図 1.** 高 *Q* 微小共振器を用いた Si ラマンレーザの概念図. 2つの共振モードが必要となる.

移を用いる手法が試みられてきたが, 2002 年, 図1に示すような誘導ラマン散乱を用いる光増幅方法が提案され, 2005 年, Si リブ型導波路を用いた Si ラマンレーザーが開発され大きな注目を集めた. しかし通常, ラマン散乱確率はバンド間遷移確率よりも更に低いため, 強励起と長い共振器長が必要となり, このデバイスの小型化・低閾値化は大きく進展しなかった. この問題を解決するためにカギとなるのが, 光と物質の相互作用を高めることが可能な高 Q 値微小共振器である. 図1は開発デバイスの概念図を示しており, 2 つの特殊な共振モードを必要とする. これらのモードは Si のラマンシフトと一致した 15.6 THz の周波数差を持ち, 可能な限り高い Q 値を持ち, 微小体積だけでなく高いラマン散乱確率が得られる電磁界分布を持たねばならない. 一般的に共振器体積を小さくしていくと, Q 値が減少してしまい、これらの要求を満足するのが困難になる. そのような中, フォトニック結晶ナノ共振器は微小体積と高 Q 値を併せ持つ稀有な特長を有しており, 研究者は, ナノ共振器として世界最高 Q 値数百万を Si を用いて実現していた**<研究成果論文 1, プレスリリース1>**.

(2)詳細

ラマンレーザ開発に向けてまず困難と予想されたのは, 図1に示した 15.6 THz の周波数差を持つ2つの共振モードをどう選ぶか, 特に高エネルギー側のパンプモードにどのようなモードを選択するかという点と, 通常でも微弱なラマン散乱光をナノ共振器のような微小デバイスで測定できるかという点であった. この問題を解決するために 3 つの研究テーマ A–C を研究期間初期に, 大阪府立大学の 2 人の学生とともに行った. 最後に研究テーマ D を京都大学の学生と行い, インテルのデバイスの 10000 分の1のサイズ, 20000 分の1の閾値でレーザ発振を実現した.

**研究テーマ A「高 Q ナノ共振器の動作波長の拡大」<研究成果論文 2>**

1 つ目のテーマは高 *Q* ナノ共振器の動作波長の拡大である. 近赤外域において微弱なラマン散乱光を測定するには, 液体窒素で冷却された InGaAs を検出器に用いるほかないが, この素子の波長感度は 1.58 μm 以下である. それまでの高 *Q* ナノ共振器は, 波長 1.55 μm 付近で実現されていたが, 1.55 μm の高 *Q* 共振モードから放出されるラマン散乱光は波長 1.68 μm となるため検出感度外となる. そのため, 動作波長の短波化が必要となる. 研究の結果, 単なる短波化だけでなく, 全ての光通信波長帯 1.25－1.65 μm の範囲で *Q* 値 100 万以上を持つナノ共振器を実現し, 中赤外域においても実現可能であることを明らかにした. さらに, 更なる Q 値向

上に重要となる知見を獲得し，それを実行することで Q 値 1000 万に届こうかというナノ共振器の作製にも成功した．この記録は，他グループの最高値の 5 倍に相当する．

**研究テーマ B「高 Q ナノ共振器における高エネルギー共振モードの探索」＜投稿準備中＞**

次に，ナノ共振器中に形成される高エネルギー共振モードについて調べた．それまでの高 $Q$ ナノ共振器研究は，最も高い $Q$ 値が得られる基底ナノ共振モードを中心に行われていたが，15.6 THz 離れた高エネルギー領域にたくさんのファブリペロー共振モードと基底モードとは異なるパリティを持つ高 $Q$ ナノ共振モードを発見した．最終的には，後者をラマンレーザの励起モードに採用するのがベストであると判明した．このモード選択が後のラマンレーザ発振を実現する上で最も重要であった．**＜研究成果論文 4＞**が受理後，速やかに投稿予定である．

**研究テーマ C「高 Q ナノ共振器からのラマン散乱スペクトル測定」＜投稿準備中＞**

最後に，高 $Q$ 値ナノ共振器からのラマン散乱光の測定を，図 2 に示すように 3 桁にわたり異なる $Q$ 値を持つ 4 つのナノ共振器を用いて行った．図 3 に共振器に入射したパワーと測定されたラマン散乱パワーの関係を示す．ラマン散乱光が $Q$ 値に比例して増強される様子が明瞭に測定された．ナノ共振器からのラマン散乱光測定は，2005 年以降，世界中のグループが挑戦したようだが，ことごとく失敗しており，現在でも私以外から成功の報告はない．この研究に関しても**＜研究成果論文 4＞**が受理後，速やかに投稿予定である．

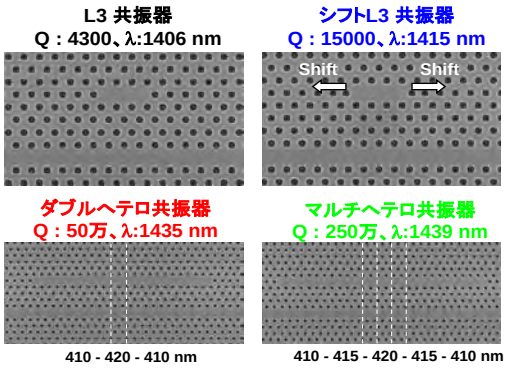



**図 2.** ラマン測定に用いた 4 つのナノ共振器の SEM 像．それぞれ $Q$ 値が異なる．

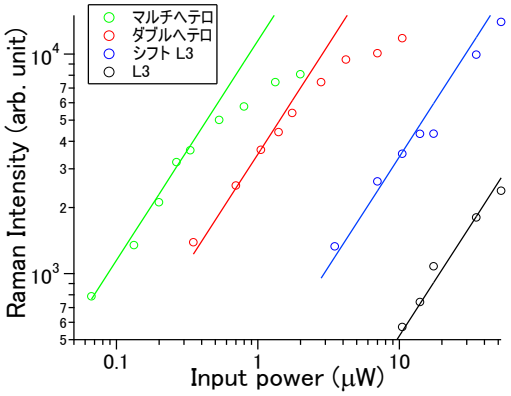



**図 3.** ラマン散乱強度の励起強度依存性．実線は線形フィッティングを表す．

**研究テーマ D「高 Q ナノ共振器シリコンラマンレーザの実現」＜論文投稿中＞**

3 つの研究の集大成として，ラマンレーザ素子の設計を行った．低閾値レーザ発振のためには，図 1 に示した2つの共振モードは，周波数（$f_p$, $f_S$），$Q$値（$Q_p$, $Q_S$），体積（$V_p$, $V_S$），電磁界分布（$E_p$, $E_S$）それぞれにおいて，様々な特長を有さねばならない．①両者の周波数差は 15.6 THz に一致すること，②なるべく高い$Q$値を持つこと，③なるべく小さい体積を持つこと，④シリコンのラマン選択則に従い高いラマン遷移確率を持つ電磁界分布の組み合わせであること，の計4つである．この厳しい条件がナノ共振器ラマンレーザの研究進展を絶望的に妨げてきた．しかも，どの程度満たせば発振するのかは，理論計算からは不明瞭で，結局のところ作って測ってみるしかないのが実際であった．

図 2 に示した共振器の中から，最も高い $Q$ 値が得られるマルチヘテロ構造ナノ共振器を採用した．図 4 が設計したデバイスの構造とバンド図を示している．これまで，ナノ共振器研究では，最も高い $Q$ 値が得られる Even のパリティを持つ基底ナノ共振モードだけが注目を浴びてきた．しかし我々は，Odd のパリティを持つナノ共振モードもヘテロ構造共振器には形成され，か

つこのモードも 10 万以上の高 $Q$ 値が得られることを，先述の研究テーマ B で発見していた．さらにこのモードは，基底共振モードからの周波数差が 15.6 THz に近く，周波数差制御も容易であることが分かった．また同一のヘテロ構造で閉じ込められるため，空間重なりも高くなることが期待できる．さらに，2 つの共振モードの空間対称性から，ナノ共振器を<100>SOI 基板の[100]方向に作製すると，高いラマン遷移確率が得られることを発見した．

最終的にこのデバイスを作製したところ，図5に示すように，超低閾値でレーザー発振が達成された．この成果は光学の歴史のなかでも，重要な一里塚とみなせる成果であり，わずか数名の研究グループで実現したことに，我ながら驚嘆する．なお、本研究を遂行するにあたり、京都大学野田進教授より大変な援助をしていただいた。ここに深く感謝いたします。

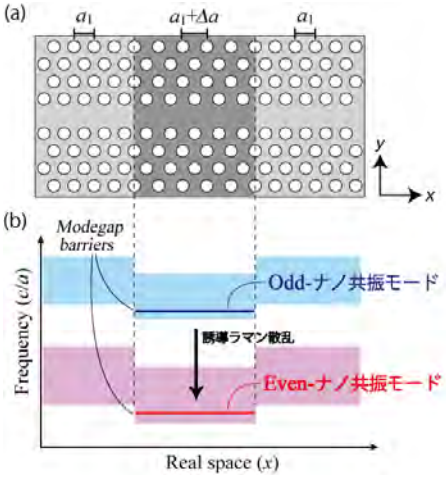



**図 4.** ラマンレーザに用いたナノ共振器構造(a)とそのバンド構造(b)．2つの高 $Q$ ナノ共振モードをレーザ発振に用いている．

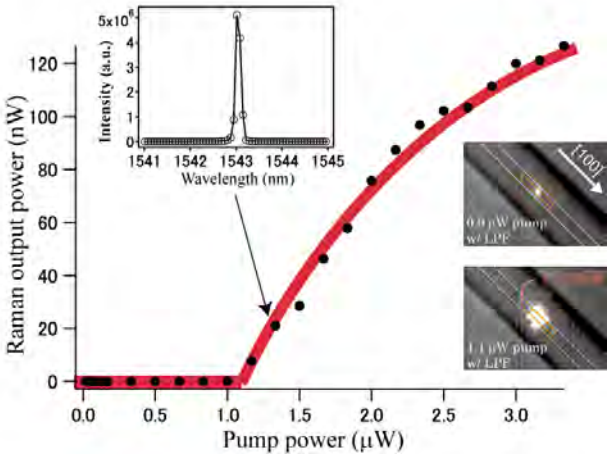



**図 5.** ラマンレーザの入力−出力特性．挿入図は発振スペクトルと発振前後における長波長透過フィルターを通したナノ共振器の赤外カメラ像である．

## 3. 今後の展開

ラマンレーザの低閾値化，高効率化を推し進め，波長変換効率 50%以上を達成する．また，1270nm−1650nm の光通信波長帯全てにおいて，ラマンレーザ発振を実現する．さらに，今回の成果を生かして，導波路構造における誘導ラマン増幅器の開発を行う．

## 4. 自己評価

研究タイトルともなっているラマンレーザの連続発振を達成できたことで，80%以上の達成率を実感している．閾値とサイズはインテルの開発したデバイスの 1 万分の1から10万分の1である．PiN 構造も必要としないため，作製コストも低く，真のシリコンレーザと呼べるデバイスだと思う．科学者として歴史的な偉業を成し遂げた達成感はある．一方で，達成した成果の大きさに比べて論文数が少ないことと，この成果を生かした発展的研究を行う時間がとれなったこと，特許戦略をほとんど練れなかったことが反省材料として残るが，これは若手研究者の待遇問題とも密接に関係しており，半分以上は仕方のないこととあきらめている．

## 5. 研究総括の見解

高橋研究者は、京大野田研在籍中に、世界最高の Q 値 200 万を達成したシリコンフォトニッ

ク結晶の専門家です。彼は、大阪府大に新しく研究室を立ち上げるに当たって、得意のフォトニック結晶技術を活かして超小型シリコンラマンレーザーの実現を図ることを提案しました。

シリコン集積回路の大規模化・高機能化にともないメタル配線での信号遅延が深刻化しています。この解決手段として、光電子集積回路が注目されていますが、シリコンは間接遷移型半導体であるため，レーザ動作や光増幅機能を実現することが困難であり，化合物半導体とのハイブリッドが模索されてきました。ところが、2002 年になってインテルの研究者が誘導ラマン散乱を用いる光増幅方法を提案し，2005 年 Si リブ型導波路を用いた Si ラマンレーザーを開発したことで、にわかにシリコンフォトニクスが現実味を帯びてきましたが、サイズが大きく集積化にはほど遠いものでした。

高橋研究者は、Q 値の高いフォトニック結晶をナノサイズ共振器として用いることで、ラマンレーザーが実現できるのではないかと考えました。このためには、Si のラマンシフトと一致した 15.6 THz の周波数差を持ち，可能な限り高い $Q$値を持ち，微小体積だけでなく高いラマン散乱確率が得られる電磁界分布を持つ2つの共振器を隣接して作りこまなければなりません．彼は、入射側には奇パリティの電磁界分布を有し、出射（ストークス光）側には偶パリティの電磁界分布を有する場合に、強い結合が生じてラマンレーザーが実現することを電磁界計算から予測し、出身研究室のプロセス技術の支援を受け、このためのフォトニック結晶構造を作製しました。

この結果、周波数差が 15.6 THz に一致していないものでも、線幅が 0.7 nmの自然ラマン散乱によるピークと偶パリティのナノ共振モードとの共鳴を経て放出された狭い線幅の強いピークが初めて同時に観測され、ラマン散乱増強が確認されました．さらに，周波数差 15.65 THzを持つナノ共振器では，$10^{-5}$という高いラマン散乱効率が得られ，励起強度依存性を調べたところ，僅かではあるが，共鳴ラマンピークの非線形な増強が確認され，初めて誘導ラマン散乱の兆候を捉えることに成功しました．なお最新の成果（非公開で）は、シリコン光配線に非常に大きな革新をもたらすもので、発表すれば世界的に大きなインパクトを与えると期待されます。

## 6. 主な研究成果リスト

### （1）論文（原著論文）発表


1. Yuki Taguchi, Yasushi Takahashi, Yoshiya, Sato, Takashi Asano, and Susumu Noda
「Statistical studies of photonic heterostructure nanocavities with an average Q factor of three million」
Optics Express 19, 11916-11921 (2011).

2. Ryo Terawaki, Yasushi Takahashi, Masahiro Chihara, Yoshitaka Inui, and Susumu Noda
「Ultrahigh-Q photonic crystal nanocavities in wide optical telecommunication bands」
Optics Express 20, 22743-22752 (2012).

3. Yoshiya Sato, Yoshinori Tanaka, Jeremy Upham, Yasushi Takahashi, Takashi Asano, and Susumu Noda
「Strong coupling between distant photonic nanocavities and its dynamic control」
Nature Photonics 6 56-60 (2012)

4. Yasushi Takahashi, Yoshitaka Inui, Masahiro Chihara, Takashi Asano, Ryo Terawaki, and Susumu Noda

5.「A μm-sized, μW-threshold Raman silicon laser」
投稿中

（2）特許出願
研究期間累積件数：1 件
1.
発　明　者：　高橋和，千原賢大，乾善貴，浅野卓，野田進
発明の名称：　ラマン散乱光増強デバイス，ラマン散乱光増強デバイスの製造方法
出　願　人：　JST
出　願　日：　2012/8/24

（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. プレスリリース「光ナノ共振器を高度化 -Q値記録を更新-」，2009/12/28，日刊工業新聞.
2. 招待講演「高Qフォトニック結晶Si ナノ共振器の光デバイス応用」，2010/1/20 日本光学会 関西講演会
3. 著作物「フォトニック結晶ナノ共振器のQ値増大と波長制御」，機能材料 5 月号（2011），シーエムシー出版.
4. 招待講演「Enhanced Raman Scattering in Silicon High-Q Photonic Crystal Nanocavities」，2012/9/10，OPU-KIST-ECUST Joint Symposium

# 研 究 報 告 書

## 「Si/III-V族半導体超ヘテロ界面の機能化と低電力スイッチ素子の開発」

研究タイプ： 通常型
研究期間： 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月
研 究 者： 冨岡 克広

### 1. 研究のねらい

ミスフィット転位とアンチフェーズドメインのない原子配列を精密に制御した Si/III-V 族半導体超ヘテロ接合界面の形成を一次元ナノ構造選択成長技術で実現し、Si/III-V 半導体接合のバンド不連続性の詳細を明らかにし、Si/III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造接合界面のバンド不連続性を機能化することで、従来の MOSFET 特性のサブスレッショルド特性の理論限界を超えるトンネルスイッチ素子を開発する。また、シリコン CMOS 技術と整合性の高い次世代 3 次元立体ゲートトランジスタの集積プロセス技術の確立を目指す。

### 2. 研究成果

（1）概要

本研究では、従来の MOSFET のスイッチ動作の理論限界を超える新型トンネルトランジスタ構造を提案・実証した。具体的には、一次元ナノ構造選択成長技術で、転位とアンチフェーズドメインのない原子配列を精密に制御した Si/III-V 族半導体ナノワイヤヘテロ接合界面を形成することで、Si/III-V 半導体接合のバンド不連続性の詳細を明らかにし、極めて転位の少ない Si/III-V 半導体接合界面でトンネル輸送を生じることを明らかにした。さらに、これら Si/III-V 半導体接合界面を新しい接合界面と位置付け、MOSFET に潜在的に存在するサブスレッショルド特性の理論限界を突破できる新型トンネルトランジスタ構造を提案した。新型トンネルトランジスタ構造の作製では、垂直自立ナノ細線構造に対して、3 次元的にソース・ゲート・ドレイン構造からなる縦型 3 端子電極構造の作製工程と先端プロセス技術を確立した。これらの加工技術を確立することで、InAs ナノワイヤ/Si ヘテロ接合界面で生じるトンネル輸送過程を縦型トランジスタに応用し、室温で 12mV/桁の急峻なサブスレッショルド特性をもつトンネルトランジスタを実現できることを世界で初めて実証した。従来の MOSFET のサブスレッショルド特性の限界値はおよそ 60 mV/桁であるため、これらの新型トンネルトランジスタを回路に実現した場合、現行の集積回路の消費電力を 1/25 にし、待機電力を大幅に削減できる潜在性を有している。

これらの研究を通して、一次元ナノ構造による低消費・高速スイッチ特性をもつデバイスをシリコン基板上に構築し、次世代化合物半導体異種集積と立体ゲート構造の作製へ向けた 3 次元立体集積プロセス技術の確立と展開を促した。さらに、提案デバイスを作製する過程で、極めて転移の少ない III-V/Si ヘテロ接合界面やコヒーレント成長とプラスチック成長の境界、ヘテロ接合界面の電子特性のバンド不連続性を明らかにし、結晶成長学、電子物性へ新しい知見を提供することができた。また、ナノメートルスケールの結晶成長技術で生じる III-V/Si 接合界面に新しい物性を見出し、低電力スイッチ素子の提案・実証することで、Si-CMOS 分野における低消費電力化への可能性について、新しい界面：Si/III-V 界面の潜在性、実証することができた。

（2）詳細

**研究テーマ A. Si/III-V 異種接合の結晶評価とコヒーレント成長**

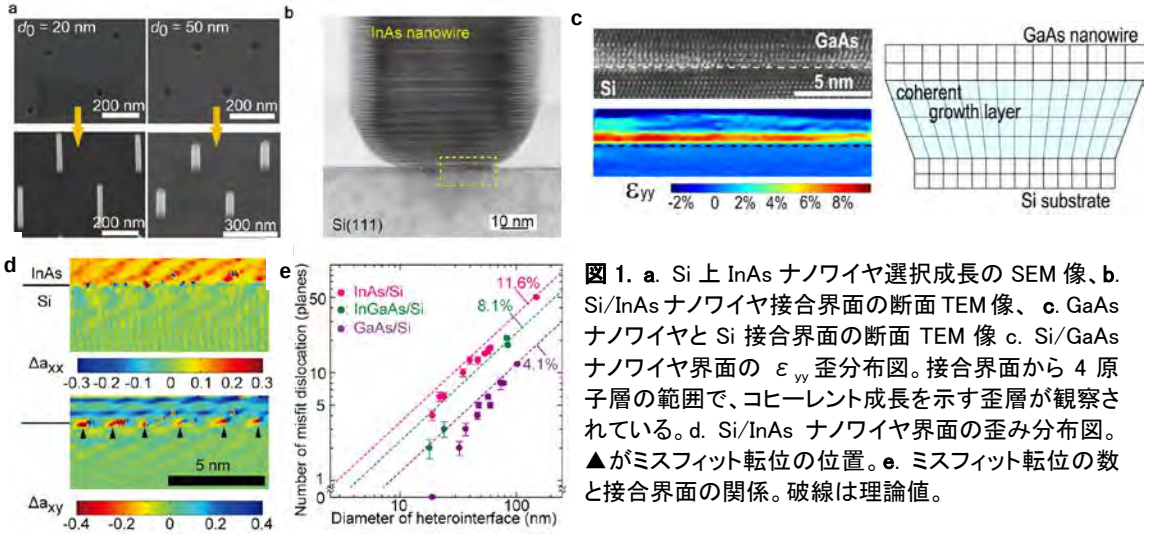



**図 1.** **a**. Si 上 InAs ナノワイヤ選択成長の SEM 像、**b**. Si/InAs ナノワイヤ接合界面の断面 TEM 像、 **c**. GaAs ナノワイヤと Si 接合界面の断面 TEM 像 c. Si/GaAs ナノワイヤ界面の $\varepsilon_{yy}$ 歪分布図。接合界面から 4 原子層の範囲で、コヒーレント成長を示す歪層が観察されている。d. Si/InAs ナノワイヤ界面の歪み分布図。▲がミスフィット転位の位置。**e**. ミスフィット転位の数と接合界面の関係。破線は理論値。

InAs、GaAs、InGaAs ナノワイヤと Si の接合界面の結晶評価を行い。微小直径からなる一次元ナノ構造の接合の場合において、格子不整合によるミスフィット転位のないコヒーレント成長を生じることを、実験的に証明した[**図 1c**]。さらに、格子不整合度の大きな Si/InAs, Si/InGaAs 界面においても、ナノメートルスケールの選択成長技術で、転位の入る数を理論値よりも少なくできることを明らかにした。これにより、格子不整合とナノワイヤの直径の制御で、超ヘテロ接合界面を実現することができることが分かり、他の III-V 化合物半導体ナノワイヤと Si の組み合わせにおいても、同様のコヒーレント成長を実現できることを示している。

**研究テーマ B. Si/III-V ナノワイヤ固相界面の電子物性評価**

Si基板上に直径 100 nm、高さ 1 μmからなるInAsナノワイヤアレイを作製し、縦型二端子電流電圧特性を調べた[**図 2(a)**]。*n*型InAs基板上のInAsナノワイヤアレイではオーミック特性を示す一方で、Si基板上のInAsナノワイヤの場合、Si/InAs接合間のバンド不連続性により図 1(b)に示すバンド構造からなる電流電圧特性を示した[1]。さらに、高濃度p型シリコン基板上においては、江崎トンネル輸送による不性抵抗微分曲線が得られた。これは**図 2(c)**に示すようなバンド不連続性が接合界面で生じたと考えられ、高濃度p型シリコンでは、フェルミ準位は価電子帯に入るためバンド間トンネル輸送を生じたと考えられる。また、p-Si/n-InAs接合界面は、staggered Type-IIに近いバンド不連続性を示すことを明らかにした。

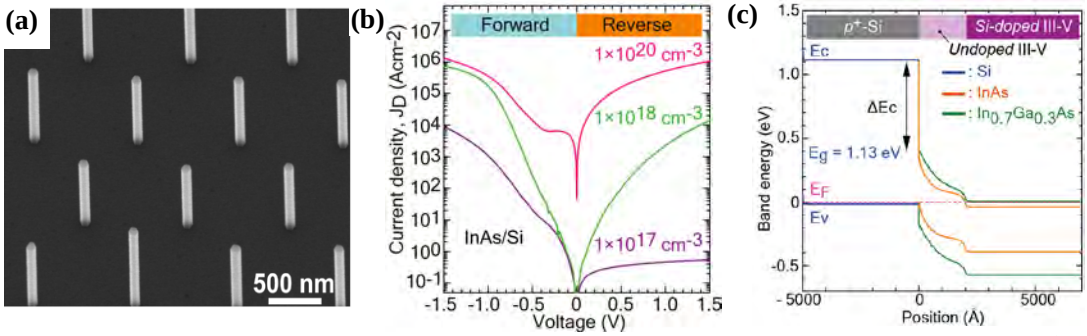



**図 2 (a)** $p^+$-Si 上に作製した *undope*-InAs/*n*-InAs ナノワイヤアレイの SEM 像、**(b)** *undope*-InAs/*n*-InAs ナノワイヤの縦型 2 端子 I-V 曲線、**(c)** $p^+$-Si/*undope*-InAs/*n*-InAs 接合界面のバンドアライメントのシミュレーション結果。

また、InGaAs ナノワイヤと Si 接合界面においても同様の特性評価を行なった。InGaAs ナノワイヤの場合にも同様に、**図 2(c)**に示すような価電子帯のバンドオフセット値が大きい特性を示した。選択成長法により接合界面に生じる転位・欠陥の発生を抑制した p-Si/III-V ナノワイヤの接合界面を従来の化合物半導体ヘテロ接合のように機能化することで新しいデバイス原理に応用することができることを示し、それらを利用した Si/III-V ヘテロ接合界面を応用したトンネル FET を作製できることを示した。

**研究テーマ C. ナノワイヤ縦型トランジスタ作製プロセスの確立**

Si基板上のInGaAs/InP/InAlAs/InGaAsコア・マルチシェルナノワイヤ作製技術にシラン($SiH_4$)によるn型ドーピングを導入し、縦型トランジスタ作製プロセスを用いた集積技術を最適化している。**図 3** はデバイス特性と、スイッチング特性である。Si基板上の半導体ナノワイヤで、世界にさきがけてHEMT構造を実現した結果である。Si上III-Vナノワイヤ縦型トランジスタでSi-MOSFETのスイッチング特性を上回る性能を示すことができた[2]。

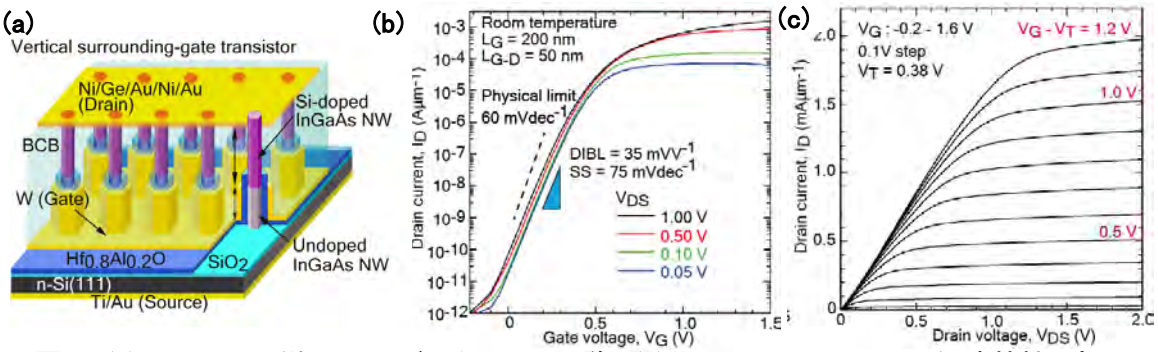



**図 3** (a) ナノワイヤ縦型トランジスタの SEM 像、(b) ナノワイヤ HEMT の伝達特性。室温で MOSEFT の理想限界(SS = 60 mV/dec)に近いスイッチ特性を示す。(c) Si 上のナノワイヤ HEMT の出力特性。

**研究テーマ D. 急峻なサブスレッショルド特性をもつ InAs/Si ヘテロ接合型トンネルトランジスタ(低電力スイッチ)の動作実証**

Si基板上のInAsナノワイヤについて、Si/InAs固相界面を利用したトンネルトランジスタの動作実証を行った。提案する固相界面では、**図 4** に示すように、従来のMOSFETの物理限界を突破(最小SS = 12 mV/dec, 平均SS = 21 V/dec)することを実証した[3]。

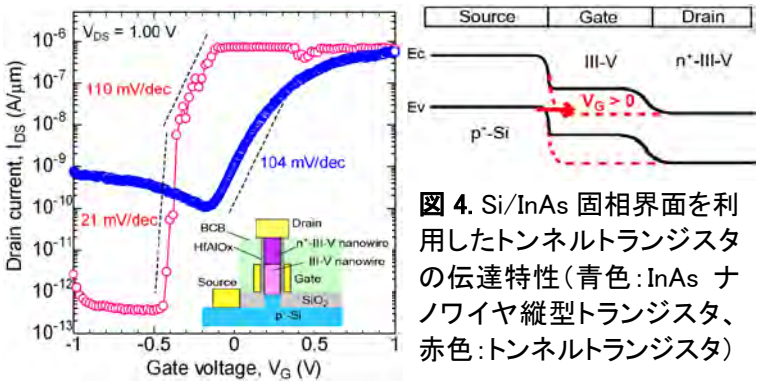



**図 4.** Si/InAs 固相界面を利用したトンネルトランジスタの伝達特性(青色:InAs ナノワイヤ縦型トランジスタ、赤色:トンネルトランジスタ)

急峻な SS 特性を実現するためには、ナノワイヤ直径の微細化で、接合界面のミスフィット転位の発生を抑制することが重要であることを明らかにし、ナノワイヤチャネルの伝導性がスイッチング特性の立ち上がり電圧制御の重要な要因となることを明らかにした。

3. 今後の展開

本研究では、従来のMOSFETのデバイス動作を超えるIII-V族化合物半導体ナノワイヤによる低消費・高速スイッチ特性をもつスイッチ素子をSi基板上に集積する結晶成長技術と3次元集積プロセス技術の展開を確立した。また、ナノメートルスケールの結晶成長技術で生じるIII-V/Si接合界面に新しい物性を見出し、低電力スイッチ素子の提案・実証することで、Si-CMOS分野における低消費電力化への可能性について、新しい界面:Si/III-V界面の潜在性、実証することができた。今後は、本研究で得られた低電力スイッチ素子を実用化するために、(i) p型トンネルFETの作製、(ii) CMOS/基本論理回路の試作、(iii) Si(100)上におけるSi/III-Vヘテロ接合界面型トンネルFETの集積、(iv)トンネル電流の高電流化技術の研究を実施し、実用化への道筋を確固たるものにする予定である。

4. 自己評価

一次元ナノ構造選択成長技術で、転位とアンチフェーズドメインのない原子配列を精密に制御したSi/III-V族半導体ヘテロ接合界面を形成することで、Si/III-V半導体接合のバンド不連続性の詳細を明らかにし、Si-MOSFETのサブスレッショルド係数の理論限界を大幅に上回るトンネルFETの作製し、Si/III-Vヘテロ接合界面の潜在性を実証した。また、Si-CMOS技術と整合性の高い次世代3次元集積プロセス技術確立した。これらの研究成果から、当初の目標であったSi/III-Vヘテロ接合界面の目標(i)新しい物性・概念の創成(初期目標)、(ii) デバイスプロセス・原理の構築(中期目標)、(iii)次世代デバイスとしての認知と実用化(後期目標)について、概ね予定通り研究項目を進めることができたと考えられる。また、次世代LSI回路の低消費電力化を実現する基本素子としてSi/III-Vヘテロ接合界面が有効であることを広く提案・実証することができた。

5. 研究総括の見解

冨岡研究者は、JSTの専任研究者として北大集積センターの福井教授のもとで研究を進める化合物半導体デバイスの研究者です。彼はInAsのナノワイヤを用いたトンネル接合型電界効果トランジスタをシリコン基板上に作製するという提案によりさきがけに採択されました。

シリコンLSIは、リソグラフィの微細化の限界、スイッチ速度の限界、消費電力低減の限界などにより、高集積化の転機を迎えています。これを克服するための方法として、冨岡研究者は化合物半導体でナノサイズの縦型トランジスタを作るとともに、化合物半導体／シリコン界面のバンド不連続性を利用したトンネル接合を用いて立ち上がりの急峻なスイッチ特性を得ることを提案しました。

はじめに、シリコン基板上に選択成長したInAs、GaAs、InGaAsナノワイヤと基板との接合界面の結晶評価を行い、微小直径からなる一次元ナノ構造の接合の場合において、格子不整合によるミスフィット転位のないコヒーレント成長を生じることを、実験的に証明しました。

つぎに、ナノワイヤアレイの縦型二端子電流電圧特性を調べた結果、選択成長法により接合界面に生じる転位・欠陥の発生を抑制したp-Si/III-Vナノワイヤの接合界面を従来の化合物半導体ヘテロ接合のように機能化することで新しいデバイス原理に応用することができること、それらを利用したSi/III-Vヘテロ接合界面を応用したトンネルFETを作製できることを明かにしました。

これを受けて、Si基板上のIII-V半導体コアシェル構造のナノワイヤで、世界にさきがけて

HEMT 構造を実現し、Si 上縦型トランジスタで Si-MOSFET のスイッチング特性を上回る性能を示すことを実証しました。さらに、Si 基板上の InAs ナノワイヤについて、Si/InAs 固相界面を利用したトンネルトランジスタの動作実証を行い、従来の MOSFET の物理限界(SS=60mV/dec)をはるかに超える最小 SS = 12 mV/dec, 平均 SS = 21 V/dec という急峻なスイッチ特性が得られること、これにより従来の 1/10 の省電力化が図れることを明らかにしました。この成果は、新聞等で大きく報道されるとともに、インテル、IBM はじめ世界の半導体産業に大きなインパクトを与えました。

このように、冨岡研究者の研究は、結晶工学的基礎研究をベースに、匠の技ともいうべき半導体プロセス技術を駆使して、世界最高レベルの半導体特性を実現したもので、真のイノベーションにつながる研究成果として極めて高く評価されます。この成果は、JST 直雇用という研究に専念できる環境があればこそできたものであるという点にも注目すべきでしょう。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表


1. K. Tomioka, M. Yoshimura, and T. Fukui, "A III-V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors" ***Nature***, Vol. 488, pp.189-192 (2012).
2. K. Tomioka, T. Tanaka, S. Hara, K. Hiruma, T. Fukui, "III-V Nanowires on Si Substrate: Selective-Area Growth and Device Applications", ***IEEE J. Selec. Topic Quant. Elec.***, Vol. 17, No. 4, pp.1112-1129 (2011).
3. K. Tomioka and T. Fukui, "Tunnel field-effect transistor using InAs nanowire/Si heterojunction", ***Appl. Phys. Lett.***, Vol. 98, pp.083114-1 ~ 3 (2011).
4. K. Tomioka and T. Fukui,"Steep-slope Tunnel Field-Effect Transistors using III-V Nanowire/Si Heterojunction" ***IEEE VLSI Technology 2012 Tech. Dig.*** pp.47-48 (2012).
5. K. Tomioka, M. Yoshimura, T. Fukui, "Vertical InGaAs Nanowire Surrounding-Gate Transistors with High-k Gate Dielectrics on Si Substrate", ***IEEE IEDM Tech. Dig.*** pp.773-776 (2011).


### (2)特許出願

研究期間累積件数:8件

### (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【受賞】

第 57 回応用物理学関係連合講演会応用物理学会講演奨励賞「MOVPE 選択成長法と再成長によるシリコン基板上の GaAs/InAs/GaAs ナノワイヤ量子井戸の作製」社団法人応用物理学会

【国際会議】

本研究に関連した招待講演:計 20 件、内第一発表者 6 件

K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui: "III-V Semiconductor Nanowires on Si: Selective Area MOVPE and Their Device Applications (招待講演)" MRS spring meeting 2011, USA, April 27 (2011).

【著作物】

1. Katsuhiro Tomioka and Takashi Fukui: Semiconductor Nanowire and Their Optical Applications, (担当:分担執筆, 範囲:Chapter 3: III-V Semiconductor Nanowires on Si by Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy.) Springer 2012 年 1 月 ISBN:3642224792

2. 冨岡克広、福井孝志、「半導体ナノワイヤデバイスの新展開」応用物理 81 号 1 巻、59-64 (2012) 2012 年 1 月

3. Junichi Motohisa, Katsuhiro Tomioka, Bin Hua, Kumar S. K. Varadwaj, Shinjiroh Hara, Kenji Hiruma and Takashi Fukui : Advances in III-V Semiconductor Nanowires and Nanodevices, edited by J. Li, D. Wang, and R. R. LaPierre (担当:分担執筆, 範囲:III-V Semiconductor Nanowire Light Emitting Diodes and Lasers) Bentham Science Publisher 2011 年 11 月

4: 冨岡克広、福井孝志、「シリコン基板を用いた新構造発光素子の開発」月刊ディスプレイ 7 号 39-46 (2010) 2010 年 7 月

【プレスリリース】

1. 「トランジスターの理論限界を突破 次世代省エネデバイス実現へ」(2012 年 6 月)
http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120613-2/index.html

# 研　究　報　告　書

## 「分子配列制御による有機トランジスタの高性能化」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成21年10月～平成25年3月
研 究 者：　中野　幸司

### 1.　研究のねらい

有機 FET は，次世代エレクトロニクスにおけるスイッチング素子として必要不可欠であり，その性能向上に向けた研究開発が世界で進められている．この有機 FET 開発では，特に半導体層にもちいる有機半導体分子の探索が大きな課題である．

これまでに，ペンタセンを有機半導体とした有機 FET において，アモルファスシリコンを超える高い電界効果移動度が報告され，ペンタセンは有機半導体材料の標準ともなっている．しかし，ペンタセンは酸素による酸化を受けやすく，化合物自体の安定性が低いという問題点も抱えている．また，低溶解性のため溶液法による素子作成には適用困難，という問題がある．したがって，新材料開発には，これらの問題を解決する必要がある．

電荷輸送を司るのは，π 共役分子間の π－π 相互作用であり，高い電荷移動度を達成するには，その π－π 相互作用に有利な分子配列を形成させる必要がある．また，一般に FET 素子中での有機薄膜は多結晶薄膜であり，分子の配向状態が異なり効果的な π－π 相互作用が阻害される結晶境界が電荷輸送のトラップとして働くため，電荷移動度の向上には，結晶境界を少なくする，すなわち長距離での分子配列が必要である．

そこで，本研究では，安定かつ塗布プロセスに適用可能な新しい有機半導体分子の開発と，それらの分子配列制御による高い移動度の達成を目的に研究をおこなった．

### 2.　研究成果

#### （1）概要

安定な有機半導体分子の開発を目指し，ベンゼン環 3 つとフラン環 2 つが交互に縮環したジベンゾ[*d*,*d*]ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b*']ジフラン（DBBDF）の各種置換体を設計・合成した．これらの DBBDF誘導体は，ベンゼン環だけでなくフラン環が縮環していることで，通常条件下でも極めて安定な分子であることが分かった．合成した誘導体のうち，ヘキシル基が置換したDBBDF誘導体の薄膜をもちいて作成したFET素子では，0.25 $cm^2/Vs$という比較的高いホール移動度を実現した．また，この分子は有機溶剤への溶解性も比較的高いため，塗布プロセスによる素子作成も可能であり，スピンコート膜をもちいた場合でも 0.17 $cm^2/Vs$程度の移動度を達成した．

酸素原子を縮環骨格にもつヘテロアセンとして，ペンタセンの中央のベンゼン環が[1,4]ジオキシンに置換されたジナフト[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]ジオキシン（DNDO）を設計・合成した．この DNDOも，通常条件下でも非常に安定である．DNDOの真空蒸着膜をもちいて作成したFET素子は，大気下での測定において，0.07 $cm^2/Vs$程度のホール移動度を示した．

置換基による分子配列の制御を試みた．無置換の DBBDF はヘリンボーンパッキングを形成する．一方，中央のベンゼン環に置換基を導入した DBBDF 誘導体では，ヘリンボーンパッキングと同様に高い電荷輸送が期待できる cofacial パッキングを形成することがわかった．また，分

子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換した DBBDF 誘導体がサーモトロピック液晶性を示す分子であることがわかった．この液晶性の DBBDF 誘導体の真空蒸着膜を相転移温度以上で加熱処理し，その薄膜をもちいて FET 素子を作成することで，加熱処理をしていない場合に比べて特性を向上させることに成功した．

（2）詳細

**２－１．フラン環が縮環したヘテロアセンの合成と有機半導体特性**

ペンタセンが酸素による酸化に対して不安定である理由は，HOMO エネルギー準位が高く（−4.6 eV），HOMO－LUMO エネルギー差が小さい（2.20 eV）ためである．一方，ベンゼン環だけでなくヘテロ芳香環も縮環させると，HOMO エネルギー準位の低下と HOMO－LUMO エネルギー差の拡大が可能である．そこで，これまでに，チオフェン環やピロール環がベンゼン環と直線状に縮環したヘテロアセンが種々合成され，安定な有機半導体として報告されている．しかし，フラン環が縮環した有機半導体の例はこれまでにほとんど無い．

本研究では，ベンゼン環 3 つとフラン環 2 つが交互に縮環したジベンゾ[*d*,*d*]ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b*']ジフラン **1**（DBBDF）の各種置換体を設計・合成した（Figure 1）．このDBBDF誘導体は，ペンタセンと同様に芳香環 5 つが直線状に縮環した構造であるが，ヘテロ芳香環が縮環することでペンタセンに比べて低いHOMOエネルギー準位と大きなHOMO-LUMOエネルギー差を有するため，酸化に対して安定である．ヘキシル基が置換した **1b**の薄膜をもちいて作成したFET素子では，0.25 $cm^2/Vs$という比較的高いホール移動度を実現した．また，この分子は，有機溶剤への溶解性も比較的高いため塗布プロセスによる素子作成も可能であり，0.17 $cm^2/Vs$ 程度の移動度を達成した．なお，素子作成および評価の過程で空気や光の遮断はおこなっていないにもかかわらず比較的高い移動度を示したことは，DBBDF骨格の高い安定性を反映した結果といえる．また，DBBDFの酸素原子を硫黄原子に置換した類縁体では，FET素子での移動度が0.001 cm2/Vsと報告されていることから，本成果は，酸素原子を導入したπ共役分子の半導体特性の高いポテンシャルを示すものである．

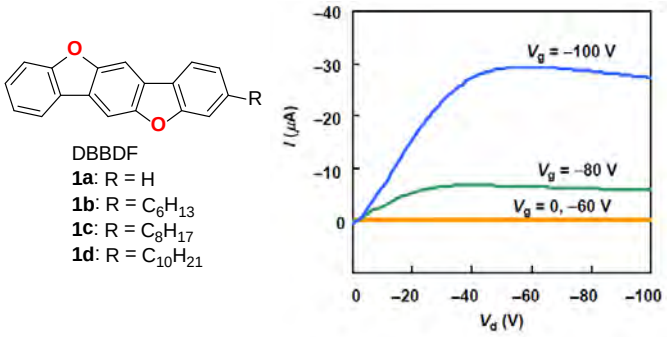



**図 1.** DBBDF 誘導体の構造と DBBDF **1b** の真空蒸着膜をもちいた FET 素子の出力特性

**２－２．ジオキシン環が縮環したヘテロアセンの合成と有機半導体特性**

酸素原子を縮環骨格にもつヘテロアセンとして，ペンタセンの中央のベンゼン環が[1,4]ジオキシンに置換されたジナフト[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]ジオキシン（**2**，DNDO）を設計・合成した（図 2）．このDNDOも，DBBDFと同様に，ペンタセンに比べて低いHOMOエネルギー準位（−5.95 eV）と大きなHOMO-LUMOエネルギー差（3.48 eV）を有し，大気下でも非常に安定である．また，ペンタセンと同様の骨格であることを反映して，単結晶中では，ペンタセンと同様の電荷輸送に有

利なヘリンボーンパッキングを形成していた．このDNDOの真空蒸着膜をもちいて作成したFET素子は，大気下での測定において，0.07 $cm^2/Vs$程度のホール移動度を示した．X線回折測定およびAFM観察の結果から，DNDOはその薄膜中で，分子長軸が基板に対してほぼ垂直になるように配列し，電荷輸送に理想的な層状構造を形成していることが示唆された．

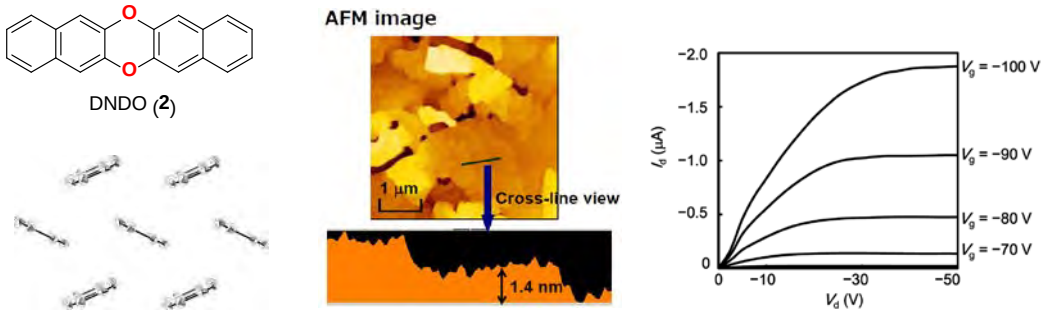



**図 2.** DBBDF の分子構造と単結晶中でのパッキング，および DNDO の薄膜の AFM 像とその薄膜をもちいた FET 素子の出力特性

### ２－３．置換基による DBBDF 骨格の配列制御

上記で述べたように，有機 FET 素子の特性向上には，分子配列の制御が必要である．そこで，DBBDF 骨格に関して，置換基による分子配列の制御を試みた．無置換 DBBDF **1a** はヘリンボーンパッキングを形成する．一方，中央のベンゼン環に置換基を導入した DBBDF 誘導体 **3** では，ヘリンボーンパッキングと同様に高い電荷輸送が期待できる cofacial パッキングを形成することがわかった（図 3）．

次に，長距離での配向制御を目指し，分子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換した DBBDF誘導体 **4**, **5** を設計・合成した（図 4）．示差走査熱量

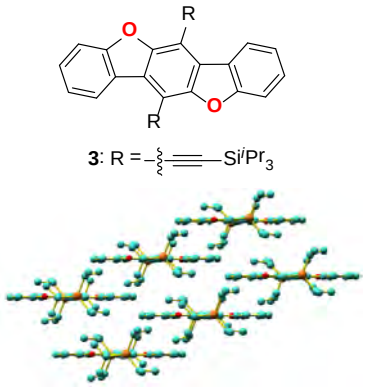
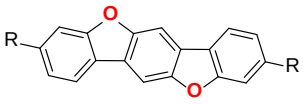



**図 3.** DBBDF 誘導体 **3** の分子構造と単結晶中でのパッキング構造




**4** (R = $C_6H_{13}$, $C_8H_{17}$, $C_{10}H_{21}$)
**5** (R = $OC_6H_{13}$, $OC_8H_{17}$, $OC_{10}H_{21}$)

| gate insulator | annealing | mobility / $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ | $V_{th}$ / V | on/off |
|---|---|---|---|---|
| HMDS/$SiO_2$ | --- | $4.2 \times 10^{-2}$ | −28 | $1.3 \times 10^5$ |
| | 120 °C, 12 h | $5.6 \times 10^{-2}$ | −11 | $1.0 \times 10^6$ |
| $SiO_2$ | --- | $1.0 \times 10^{-2}$ | −29 | $6.3 \times 10^5$ |
| | 120 °C, 12 h | $2.9 \times 10^{-2}$ | −17 | $2.2 \times 10^6$ |

channel length: 75 μm; channel width: 5 mm

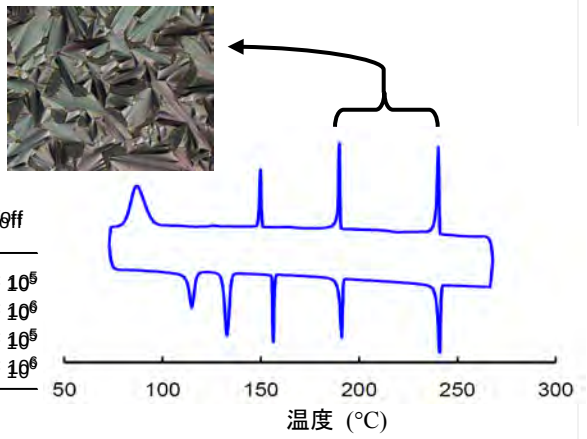



**図 4.** DBBDF 誘導体 **4** および **5** の分子構造，DBBDF **5** (R = $OC_8H_{17}$)の DSC 曲線と液晶状態での偏光顕微鏡観察像，および DBBDF **5**(R = $OC_8H_{17}$)の薄膜をもちいた FET 素子の特性

測定および偏光顕微鏡観察から，これらの化合物はサーモトロピック液晶性を示す分子であり，等方相からの冷却過程における最初の相転移後にスメクチック相を形成することがわかった．DBBDF誘導体 **5** (R = $OC_8H_{17}$)の真空蒸着膜をもちいて，ソース・ドレイン電極を金としたトップコンタクト型のFET素子を作成したところ，$SiO_2$基板の表面をHMDS処理した場合に 0.42 $\times 10^{-2}$ $cm^2/Vs$のホール移動度を確認した．次に，120 ℃で真空蒸着膜を12時間加熱処理し，その後ソース・ドレイン電極を蒸着してFET素子を作成したところ，加熱処理をしていない場合に比べてFET特性が向上した．これは，加熱によって結晶相から相転移することで分子に流動性が発現し，より分子配向が制御された良質な薄膜が形成されたためと考えられる．

3．　今後の展開

縮環骨格に酸素原子が縮環したオキサアセンを設計・合成し，有機半導体として有望な骨格であることを明らかにした．また，置換基による配列制御とトランジスタ性能向上の可能性を示唆する結果を得た．一般に，π共役系を拡張することでより高い移動度が実現できる傾向がある．そこで，本研究で開発した分子にさらに芳香環を縮環させることで，より高い移動度の発現が期待できる．

4．　自己評価

これまでにほとんど報告されていない酸素原子が縮環したヘテロアセンに着目し，新しい有機半導体分子を開発することに成功した．また，まだ既存の他のヘテロアセンを超えるには至っていないが，$10^{-1}$ $cm^2/Vs$程度の比較的高い移動度を示す分子の開発にも成功した．これらの成果は，今後の有機半導体分子の開発において，新たな分子設計の選択の幅を拡げるものを位置づけられる．

また，ヘテロアセン周囲への置換基の導入により，パッキング構造の制御や液晶状態の発現とその利用による分子配列制御にも一定の成果を得た．FET 素子における移動度向上には，ソースードレイン間という非常に長距離にわたって分子配列制御する必要があり，当初はそこまで検討する予定であったが，それを実現するには至っていない．

5．　研究総括の見解

中野研究者は、東大工学系化学生命工学専攻野崎研で博士をとった化学合成の専門家です。彼は、高性能の有機 FET(電界効果トランジスタ)をめざし、安定かつ塗布プロセスに適用可能な新しい有機半導体分子の開発と，それらの分子配列制御による高い移動度の達成を目的に研究をおこないました．

有機 FET は，次世代のフレキシブルで大面積のエレクトロニクスのためのスイッチング素子として研究開発が世界で進められています。これまでの有機 FET には比較的高い移動度を示すペンタセンが標準的に使われて来ましたが、この材料は酸化を受けやすく，化合物自体の安定性が低い、低溶解性のため溶液法による素子作成がむずかしいという問題がありました．

有機半導体において高い電荷移動度を達成するには π－π 相互作用に有利な分子配列を形成させる必要があり，長距離の分子配列によって結晶境界を少なくすることが必要です。

中野研究者は、酸化に対する安定性を高めるために、ベンゼン環 3 つと酸素を含む五員環をもつフラン環 2 つが交互に縮環したDBBDFの各種置換体を設計・合成しました。このDBBDF誘導

体は，ペンタセンに比べて低いHOMOエネルギー準位と大きなHOMO-LUMOエネルギー差を有するため，酸化に対して安定になっただけでなく、ヘキシル基で置換した誘導体を用いたFETで0.25 $cm^2/Vs$という比較的高い移動度を得ることができました。さらに、長距離での配向制御を目指し，分子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換したDBBDF誘導体を設計・合成したところ、高いパッキング性とサーモトロピック液晶性を示す分子であることが明らかになりました。加熱前後の素子で比較したところ、相転移を用いることで分子に流動性が発現し，分子配向が制御された良質な薄膜が形成されたため、移動度の向上が見られました。

中野研究者の研究成果は、有機 FET の高性能化としてはまだ道半ばですが、液晶相を介して分子配向を向上させ有機半導体の電気輸送特性も改善できることを明らかにしたという点が評価出来ます。

## 6. 主な研究成果リスト

### （1）論文（原著論文）発表

1. Koji Nakano, Hiromi Oyama, Yoshio Nishimura, Satoshi Nakasako, and Kyoko Nozaki, “$\lambda^5$-Phospha[7]helicenes: Synthesis, Properties, and Columnar Aggregation with One-Way Chirality”, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 695-699.

### （2）特許出願

研究期間累積件数：2件

1.
発　明　者：中野　幸司・野崎　京子
発明の名称：らせん状の立体構造を有する化合物及びその製造方法
出　願　人：国立大学法人　東京大学
出　願　日：2011/3/8
出 願 番 号：特願 2011-050352

2.
発　明　者：中野　幸司・野崎　京子
発明の名称：有機半導体デバイス
出　願　人：国立大学法人　東京大学
出　願　日：2012/3/6
出 願 番 号：特願 2012-048901

### （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.「Synthesis and Properties of Dibenzo[*d*,*d*']benzo[1,2-*b*:4,5-*b*']difuran Derivatives」, K. Nakano, N. Chayama, K. Kawaguchi, K. Nozaki, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010（京都）, 2010 年 7 月 6 日

2.「フラン縮環ヘテロアセンの配列制御と半導体特性」, 中野 幸司, 川口恵子, 野崎 京子, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日

3.「ジオキサペンタセン骨格に基づく有機半導体材料」, 中野 幸司・丁 鎮・野崎 京子, 2012 年秋季応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 13 日

4.「炭素－ヘテロ原子結合形成を鍵とするヘテロアセンの合成とその機能」, 中野 幸司, 茶山 奈津子, Minh Anh Truong,, 児玉 俊輔, 野崎 京子, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日

5.「Heterole-fused π-Conjugated Molecules as Organic Semiconductors」, Koji Nakano, Shunsuke Kodama, Natsuko Chayama, Kyoko Nozaki, IUMRS-ICEM2012(横浜), 2012 年 9 月 25 日(Award for Encouragement of Research in Materials Science を受賞)

6. 日本化学会第 62 回進歩賞受賞(2013 年 2 月 8 日に学会 HP にて掲載)

# 研　究　報　告　書

## 「誘電体トランジスタを用いたスピン操作」

研究タイプ:通常型
研究期間: 平成21年10月～平成25年3月
研 究 者: 中村　浩之

1，研究のねらい

誘電体をチャネルとするトランジスタ構造を用いて、電子スピンを電界で操作する手法を構築する。誘電体としては$KTaO_3$などスピン・軌道相互作用の大きい 5*d*遷移金属化合物を使い、Siなど通常の半導体では実現できないスピン機能を得ることを狙いとする。具体的な目標として、電子スピンの方向をゲート電界によりナノメートルスケールで回転させることのできるスピン・トランジスタを作製する。

2，　研究成果

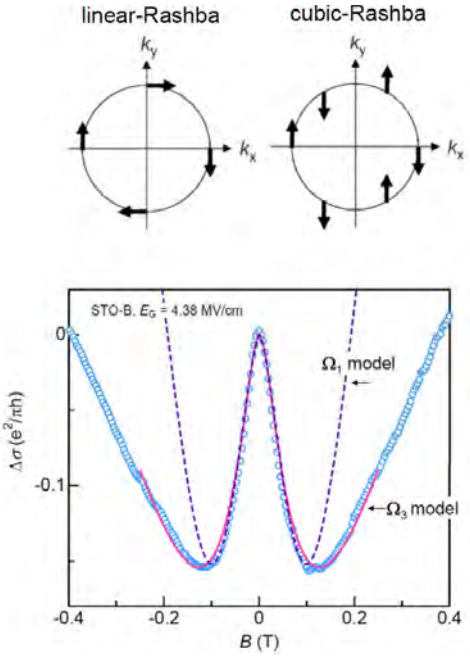
（1） 概要

本研究では、電子スピンを電場によって回転させる原理としてラシュバ効果を用いる。この効果は、電界効果トランジスタ(FET)構造においてゲート電場を印加することにより実現できるため、既存のデバイスとの整合性が極めて高い。我々はまず遷移金属酸化物をチャネルとする FET 素子を、スピン回転の評価を再現性良く行える程度にまで高品質化することを目指した。次に、高品質の酸化物ＦＥＴ素子を用いて精密なスピン回転の測定・評価を行った。

（2） 詳細

**研究テーマ A「誘電体トランジスタの高品質キャリア注入電極の開発」**

$KTaO_3$をチャネルとする電界効果トランジスタ（FET）の測定は低温での歩留まりが低く困難であった。この問題を解決するために$KTaO_3$基板の表面処理、及びFETのソース・ドレイン電極の改良を系統的に行った[文献 1,2]。その結果、緩衝フッ酸水溶液による基板の表面処理を行うことによって室温付近での閾電場が再現性良く制御できること、Al/Znの二層からなるソース・ドレイン電極がデバイスの歩留まりを大きく向上させることを見出した。特に後者の電極構造は類似の酸化物である$SrTiO_3$に対しても有効であり、この電極構造を採用することで後述するように精密な反局在効果の測定が可能になった。




（上図）1次と3次の Rashba 効果における波数空間上の有効磁場配置。（下図）$SrTiO_3$-FETの反局在効果解析[文献3より]。

**研究テーマＢ「ラシュバ効果の観測と評価」**

$KTaO_3$はゲート電界印加による大きなスピン回転機能（ラシュバ効果）を有し、低温の磁気抵抗に現れる反局在効果の解析からはスピン回転長が 20-60 nmと非常に短いことがさきがけ研究の開始時点で分かっていた。一方、伝導電子は*d*軌道を占有し、かつゲート電場による量子閉じ込めの効果を考慮する必要がある複雑な系であり、ラシュバ効果の詳細は明らかでなかった。我々は、$KTaO_3$と同じペロブスカイト型構造を有する$SrTiO_3$を用いて、反局在効果の測定および解析を行った。$SrTiO_3$はスピン軌道相互作用の強さが反局在効果の解析に適した領域にあり、$KTaO_3$よりも精密なラシュバ効果の解析が可能である。解析に用いた理論は波数に関して１次と３次のラシュバ項をいずれも含み、それぞれ、フェルミ円上で波数*k*が一回転するときに有効磁場が１回転する場合と３回転する場合とに対応する。詳細な解析の結果、3 次のラシュバ項を想定したモデルが実験と極めて良く一致することを発見した[文献 3]。

また、$SrTiO_3$、および$KTaO_3$において、反局在効果の解析によるラシュバ効果の定量的評価を行った。その結果、ラシュバ効果の大きさを表すスピン分裂エネルギーはそれぞれ 0.1-0.3 meV ($SrTiO_3$)、1-2 meV ($KTaO_3$)の範囲にあることが分かった。値が幅を持つのはゲート電場の大きさによって変調されるためである。単純に 5*d*元素であるTaのもつスピン軌道相互作用を考えると、$KTaO_3$のスピン分裂エネルギーとしてはさらに大きい値が予想されたが、III-V族系のInAs等における値と同程度であった。このことから、$KTaO_3$で得られる 20-60 nmという短いスピン回転長は、ラシュバ効果の大きさそのものが巨大なわけではなく、電子有効質量が従来の半導体系と比較して大きいこと($m^* \sim 0.5$)がその主因であることが明らかとなった。スピンの回転長を短くするアプローチとして、「電子質量を重くする」ことの有効性を示した結果であるといえる。

3，今後の展開

3 次のラシュバ効果は 1 次の効果と比べると、電子の運動方向と有効磁場の角度を任意に調整することが出来る点でスピン回転の設計自由度が大きい。今後、３次ラシュバ効果の特徴を活用した高機能なスピン素子の提案・および開発に取り組んでいきたい。

また、スピン素子としての実証実験を行う観点では、偏極スピンの生成・注入の技術を構築することが重要である。ソース・ドレイン電極に強磁性体などスピン注入機能をもつ材料を利用した場合の研究をこれから進めていく予定である。

4，自己評価

遷移金属化合物の強いスピン軌道相互作用を用いて、ナノスケールのスピン回転素子を作製することが本研究のねらいであった。$SrTiO_3$および$KTaO_3$を用いたトランジスタにおいて短いスピン回転長が得られる物理的な起源を明らかに出来たこと、また 3 次のラシュバ効果という特殊なスピン構造を観測できたことが研究期間内の大きな成果である。一方、研究期間内にスピン論理回路の作製までには至らなかった。今後、電子スピンを注入・検出する技術の構築が必要である。

5，研究総括の見解

中村研究者は、誘電体に注入された電子スピンの方向をゲート電界によりナノメートルスケールで回転させることのできる Datta-Das 型のスピン・トランジスタを目指しました。

1990 年に Datta, Das によって提案されたスピン・トランジスタは、強磁性ソース電極から注入されたスピン偏極電子に対し、ゲート電界でラシュバ効果を通じてスピン軌道相互作用を変調し、スピンを回転させて電流を制御します。しかし、通常の半導体に対しては強磁性電極からのスピン偏極電子の注入効率が低く、さらにラシュバ効果によるスピン軌道相互作用の変調度も小さいため、スピンを 90 度回転させるために必要なチャネル長（スピン回転長）が長くなることから、いまだに Datta Das デバイスは実現していません。

中村研究者は、さきがけ開始時点までの実験によって、KTaO3 はゲート電界印加による大きなスピン回転機能（ラシュバ効果）を有し、低温の磁気抵抗に現れる反局在効果の解析からはスピン回転長が 20-60 nm と非常に短いことを明らかにしていました。まず、KTaO3 の適切な表面処理と電極材料の選択により再現性のよい FET を実現しました。伝導電子は d 軌道を占有し、かつゲート電場による量子閉じ込めの効果を考慮する必要がある複雑な系であり、ラシュバ効果のメカニズムは明らかではありませんでした。中村研究者は、KTaO3 と同じペロブスカイト型構造を有する SrTiO3 を用いて、反局在効果の測定および解析を行いました。解析の結果、波数に関して 1 次のラシュバ項だけでなく、3 次のラシュバ項を想定したモデルを使って初めて実験結果をよく説明することができました。さらに、KTaO3 のスピン軌道相互作用を見積もると InAs と同程度であるにもかかわらずスピン回転長が 20-60 nm と非常に短い原因は、KTaO3 の電子の有効質量が大きいということであることを明らかにしました。

中村研究者が発見した 3 次のラシュバ効果を使うと、1 次の効果を使う場合に比べてスピン回転の設計自由度が大きいことがわかりました。当初目指したスピン・トランジスタの実現にはまだ距離がありますが、今後 3 次ラシュバ効果の特徴を活用した高機能なスピン素子の開発に期待がもてます。

6, 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表


1. H. Nakamura and T. Kimura, "Threshold electric fields controlled by surface treatments in $KTaO_3$ field-effect transistors", *J. Appl. Phys*, **107**, 074508 (2010).
2. D. Sekiya, H. Nakamura, and T. Kimura, "Enhanced Carrier Injection in Perovskite Field-Effect Transistors via Low-Barrier Contacts", *Appl. Phys. Express*, **4**, 064103 (2011).
3. H. Nakamura, T. Koga, and T. Kimura, "Experimental Evidence of Cubic Rashba Effect in an Inversion-Symmetric Oxide", *Phys. Rev. Lett.*,**108**, 206601 (2012).


（2）特許出願

なし

（3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物等）

国際会議発表（下記など 8 件）

[1] H. Nakamura, T. Koga, and T. Kimura, "Observation of k-cubic Rashba effect in

$SrTiO_3$", Workshop on Oxide Electronics (WOE 19), Apeldoorn, Netherlands (2012/10/1)

[2] H. Nakamura, D. Sekiya, T. Koga, and T. Kimura, "Phase coherence and localization effect in gated $KTaO_3$", Workshop on Oxide Electronics (WOE 18), Napa, USA (2011/9/27).

[3] H. Nakamura and T. Kimura, "Strong spin-orbit coupling and its manipulation in KTaO3 field-effect transistors", 11th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron System, Jeju Korea (2011/2/10).

[4] H. Nakamura and T. Kimura, "Antilocalization in $KTaO_3$ induced by gate electric field", International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Suita Japan (2010/5/30).

[5] H. Nakamura and T. Kimura, "Electric field control of spin precession in $KTaO_3$ field-effect transistor", American Physical Society, March meeting, Portland USA (2010/3/17).

# 研　究　報　告　書

## 「有機・無機半導体ヘテロ構造を用いた新規デバイスの開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成21年10月～平成25年3月
研 究 者：　西永　慈郎

1.　研究のねらい

フラーレン$C_{60}$は 1985 年の発見以降、ナノ材料として多くの期待を集め、超伝導や薄膜トランジスタなどへの応用が報告されてきた。$C_{60}$は他のナノカーボンと違い、構造対称性の優れた分子であり、$C_{60}$の表面は多くのπ電子に囲まれた極めて安定な分子である。そのため$C_{60}$結晶は気相成長によって得ることができ、半導体結晶基板上にエピタキシャル成長することが知られている。この$C_{60}$に無機半導体で培われた半導体結晶成長・評価技術を応用することで、新しい有機・無機半導体ヘテロ界面の作製および物性評価が可能であると考えた。図1に代表的な無機半導体の伝導帯(CB)と価電子帯(VB)、$C_{60}$の最低空軌道(LUMO)と最高被占軌道(HOMO)を示す。これらの無機半導体と有機半導体は同じ半導体でありながらも、両者を組み合わせたヘテロ界面についての基礎的理解やデバイス応用に関する報告は少なく、厳密な制御技術の確立とその電子構造の理解を深めることは、新たな研究分野の開拓に大いに寄与するものと考えられる。また、有機分子が無機半導体中にて量子ドットとして機能すれば、サイズ均一性の優れた低コストの量子ドット作製法の構築となる。

そこで、本研究の目的は分子線エピタキシー（MBE）法により、$C_{60}$/GaAsヘテロ構造を作製し、その結晶学的評価と物性評価、デバイス応用を行うことである。GaAs基板上の$C_{60}$結晶は良好なエピタキシャル成長をすることが知られており、GaAs表面再構成上にて、$C_{60}$が周期的に配列する。つまり、1 分子層膜厚以下の$C_{60}$をGaAs結晶表面に供給し、その後GaAs結晶を再成長させることで、結晶欠陥なく$C_{60}$を添加できると考えられる。実際に、MBE法により作製したところ、欠陥のない$C_{60}$添加GaAs薄膜作製に成功した。GaAs格子中の$C_{60}$は本来の電子構造をそのまま残し、$C_{60}$の空軌道にGaAs結晶からの自由電子をトラップし、GaAs結晶を高抵抗化させることがわかった。また、この電子トラップに電界を印加したところ、トラップされていた電子が放出され、$C_{60}$が無機半導体中にて電荷を蓄積・放出できることが明らかとなった。この電子トラップは赤外光を吸収し、中間準位としても機能することから、$C_{60}$が無機半導体中にてサイズが均一な量子ドットとして機能していることを示している。

図 1. 無機半導体バンド構造と $C_{60}$ の分子軌道。数値は真空準位からのエネルギー深さであり、単位は eV である。

2.　研究成果

（1）概要

本研究はMBE 法により高品質な$C_{60}$/GaAsヘテロ構造を作製し、$C_{60}$/GaAsヘテロ構造の光学的・電気的物性を明らかにすることを目的としている。$C_{60}$結晶とGaAs結晶は結晶構造も結合力も異なるため、高品質なヘテロ界面を得ることが難しいと考えられていたが、低温結晶成長法を利用することによって、結晶欠陥のない理想的な$C_{60}$/GaAsヘテロ構造の作製に成功した。GaAs結晶中の$C_{60}$は電子エネルギー損失分光法(EELS)により、$C_{60}$分子由来の空軌道が活性であることが確認され、$C_{60}$/GaAsヘテロ界面に化学結合は形成されないことを示している。また、X線回折(XRD)と結晶モデルからGaとAsの不対電子は同数存在し、再構成することによって安定化することが示唆された。

$C_{60}$ doped GaAs結晶は高抵抗を示し、$C_{60}$が電子トラップとして機能することがわかった。この電子トラップは$C_{60}$分子のLUMO由来であると考えられ、$C_{60}$/GaAsヘテロ界面のエネルギー構造は真空準位を基準としている。この電子トラップは電界や光によって電子を放出することが明らかとなり、電荷を蓄積・放出できる中間準位として機能する。GaAs pin接合のi層内に$C_{60}$を添加したところ、$C_{60}$添加層とn型層の間に空乏層が形成されることがわかった。これは電気的に中性な$C_{60}$がGaAs結晶内で電子をトラップし、負の空間電荷として機能することで、GaAsデバイスのバンド構造を変調することを示している。つまり、$C_{60}$電子トラップを利用することで高速トランジスタにメモリの機能を付加させたり、高感度の光検出器としても応用が可能であると考えている。

以上より、炭素π電子とⅢ－Ⅴ族化合物半導体の界面において、化学結合は形成されないが電子遷移は起こり、界面エネルギー構造は真空準位を基準とすることがわかった。これらの研究成果は、無機半導体のバンド構造を有機半導体の分子軌道によって変調できることを、世界で初めて示してものである。

（2）詳細

「フラーレン/GaAs ヘテロ構造の結晶成長」

MBE法によりGaAs(001)基板上にGaAs バッファー層を堆積後、Migration Enhanced Epitaxy(MEE)法により基板温度 300 ℃にて$C_{60}$ doped GaAs層を成長させた。透過電子顕微鏡(TEM)により結晶性評価を行い、EELSによりGaAs格子中の$C_{60}$の電子構造を解析した。また、XRD逆格子マップより、$C_{60}$ doped GaAs薄膜の結晶性を評価した。

図 2 に$C_{60}$ doped GaAs薄膜の断面TEM像を示す。$C_{60}$濃度 1x10$^{19}$ cm$^{-3}$の場合、結晶欠陥が多く発生するが、4x10$^{18}$ cm$^{-3}$の場合、転位等の発生は

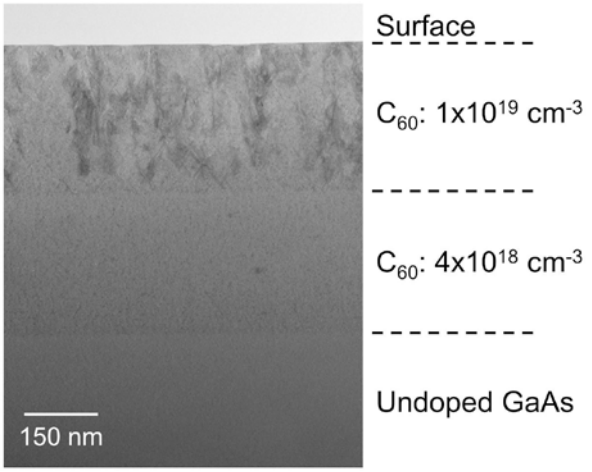



図2. $C_{60}$ doped GaAs 薄膜の断面 TEM 像

確認されない。$C_{60}$添加層には、黒点が存在し、その黒点の濃度は$C_{60}$濃度とよく一致した。図 3 に$C_{60}$濃度$4x10^{18}$ $cm^{-3}$の薄膜の高分解能TEM（HRTEM）像を示す。HRTEM像よりGaAs結晶に結晶欠陥は一切発生せず、高品質な結晶であることがわかった。

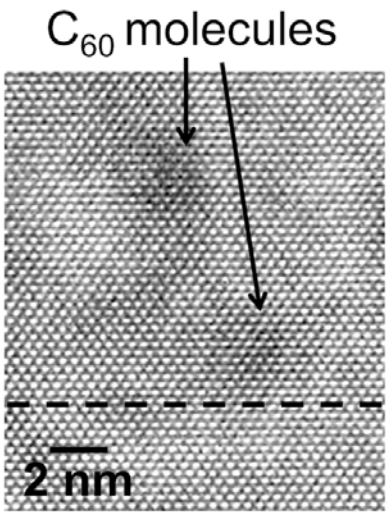



図３．$C_{60}$ doped GaAs 薄膜の HRTEM 像

図 4 に$C_{60}$ doped GaAs薄膜の高角度散乱暗視野走査TEM（HAADF-STEM)像と、A点におけるEELSスペクトルを示す。HAADF-STEM像において、$C_{60}$が多く存在する領域は黒点として観察される。黒点であるA点におけるEELS測定は、炭素原子によるエネルギー損失が確認され、Carbon 1sのエネルギー損失スペクトルが$C_{60}$単結晶のエネルギー損失スペクトルとよく一致することがわかった。これは$C_{60}$の空軌道（$\pi^*$）がGaAs結晶中においても活性であることを示しており、$C_{60}$/GaAsヘテロ界面には化学結合が形成されず、添加された$C_{60}$は本来の分子軌道（占有軌道と空軌道）を有していることがわかった。

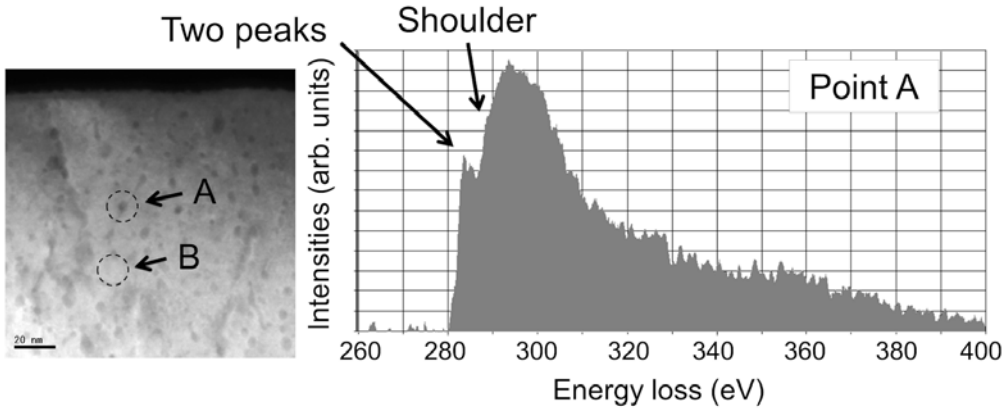



図 4. $C_{60}$ doped GaAs 薄膜の HAADF-STEM 像と A 点における EELS スペクトル

図 5 に$C_{60}$ doped GaAs 薄膜の(224)点におけるXRD逆格子マップと、GaAs格子中における$C_{60}$の結晶モデル図を示す。π電子を含めた$C_{60}$の直径は10Åであり、結晶モデル図のような空間に収まるとするとGaAs結晶は膨張する。逆格子マップより、成長層の格子定数は、[001]方向に膨張しており、結晶モデル図を支持して

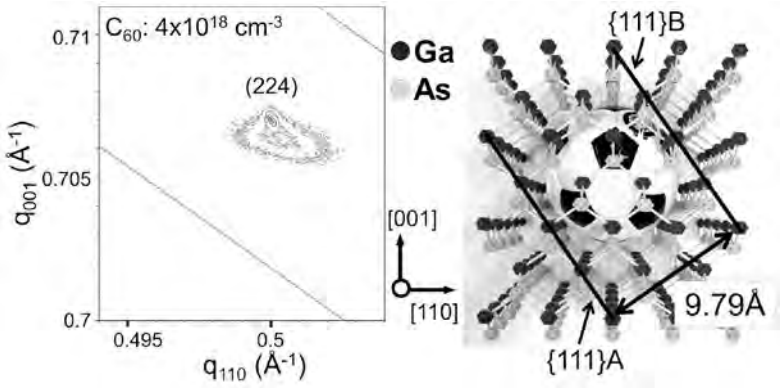



図 5. $C_{60}$ doped GaAs 薄膜の XRD 逆格子マップと結晶モデル図

いる。また、[110]方向の逆格子点のブロードニングは、$C_{60}$添加による歪が局所的であるためのモザイク性を反映していると考えられる。結晶モデル図より、$C_{60}$はGaボンド 14 個、Asボンド 14 個によって囲まれ、不対電子が同数存在し、これらが再構成することによって安定化していることが示唆された。

「$C_{60}$ doped GaAs結晶のバンド構造と電気的特性」

$C_{60}$ doped GaAs結晶は高抵抗を示し、$C_{60}$は分解されず電子トラップを形成する。図 6 に$C_{60}$ δ-doped GaAs薄膜の電子線ホログラフィー像とエネルギーバンド構造を示す。$C_{60}$に電子がトラップされることでポテンシャルが変調され、エネルギーバンド構造が変化する。$C_{60}$と共にGaAs結晶中にSiドナーも添加すると、フェルミレベルは$C_{60}$電子トラップに一致する。図に示すようなエネルギーバンド構造を考えると、電子線ホログラフィー像をうまく説明できる。

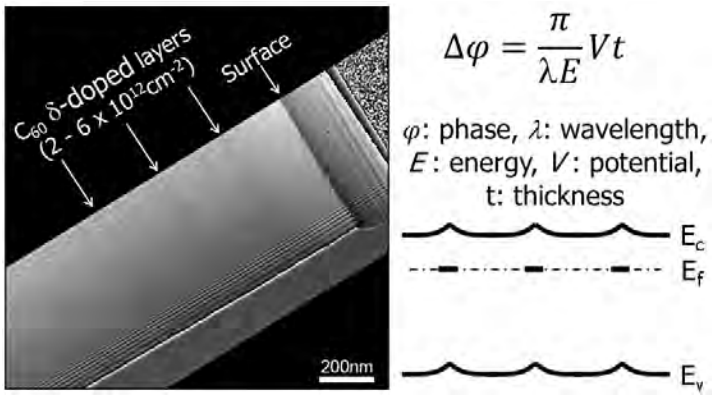



図 6. $C_{60}$ δ-doped GaAs 薄膜の電子線ホログラフィー像

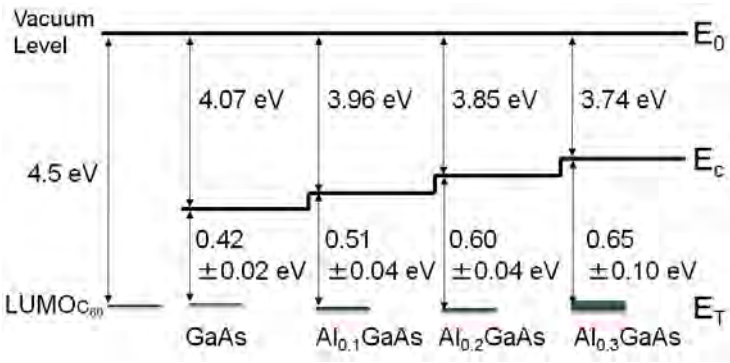



図 7. $C_{60}$ LUMO と $C_{60}$電子トラップのエネルギー構造

図７にCV測定から求めたGaAs, AlGaAs中における$C_{60}$電子トラップの活性化エネルギーと$C_{60}$ LUMOのエネルギー構造を示す。Al濃度を増やすと電子トラップの活性化エネルギーは増大するが、真空準位からの電子トラップのエネルギーは、$C_{60}$のLUMOとよく一致することがわかった。EELSスペクトルより、$C_{60}$の空軌道がGaAs結晶中にて活性であることから、電子トラップの起源は、$C_{60}$のLUMOであることが示され、$C_{60}$は量子ドットとして無機半導体中にて活性であることを示している。

3. 今後の展開

ナノカーボン・Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体ヘテロ界面の基礎的特性を評価した。$C_{60}$の空軌道に電子を与えることによって、半導体デバイスのバンド構造を変調することが可能であり、中間準位としての応用や、新規メモリとしての応用ができる。また、散乱断面積が大きいことによる効率的なキラーセンターとして応用も期待できる。今後は、これらの機能を利用した電子デバイスへの応用展開を図る。具体的には、HEMT構造の 2 次元電子ガスを$C_{60}$電子トラップによって変調し、on/off比の高いHEMTデバイスを実現させる。また、中間準位を利用したフォトトランジス

タを作製し、常温にて動作する赤外線検出器や、大きな散乱断面積による高効率アバランシェフォトダイオードへの応用を行う。

$C_{60}$は構造が対称的であるため、GaAs結晶とのヘテロ界面は理想的であった。無機半導体中に添加可能な有機分子は数多く存在するため、今後は無機半導体のみならず有機半導体を含めた半導体バンドエンジニアリングとして発展していくものと期待している。

4. 自己評価

当初の研究計画では電子デバイス応用の実証まで提案していたが、結晶成長と基礎的物性の評価が中心となった。しかし、$C_{60}$/GaAsヘテロ界面における化学結合を測定によって解析できたことは重要であったと考えている。この結果はナノカーボンのπ電子が半導体結晶中においても活性であることを示しており、有機・無機半導体ヘテロ界面の基礎的な理解を深めることができた。ナノカーボン・無機半導体ヘテロ界面の研究は、世界的に見ても大変少ないが、今後は重要な研究領域となると期待している。

5. 研究総括の見解

西永研究者は、分子線エピタキシー（MBE）法により、$C_{60}$ doped GaAs薄膜を作製し、その結晶学的評価と物性評価、デバイス応用を行いました。

$C_{60}$結晶はGaAs基板上に良好なエピタキシャル成長をすることが知られており、GaAs表面再構成上にて、$C_{60}$分子が周期的に配列することが走査トンネル顕微鏡などから確認されていました。西永研究者は、GaAs結晶のMBE成長中に$C_{60}$分子を供給することによってGaAs結晶に転位を発生することなく均一に$C_{60}$分子を添加することに成功しました。添加された$C_{60}$分子はGaAs結晶中にて電子トラップとして機能し、GaAs結晶を高抵抗化させることがわかりました。この電子トラップに電界を印加したところ、トラップされていた電子が放出されることから、$C_{60}$分子が無機半導体中にてサイズが均一な量子ドットとして機能していると考えられ、電荷の蓄積・放出を利用した新規デバイス作製の可能性があることを明らかにしました。

西永研究者は研究総括との話し合いの中で、デバイスに挑む前に$C_{60}$-doped GaAsの結晶学的諸物性や化学結合・電子的な諸物性を明らかにする必要性を認識しました。そこで、TEM、EELS、XRD逆格子マッピング、STEMなどの基礎データを調べ$C_{60}$分子の導入は母体結晶に局所的なひずみを与えるだけで、転位などの欠陥を生じないこと、$C_{60}$/GaAsヘテロ界面には化学結合が形成されず、添加された$C_{60}$分子は本来の分子軌道（占有軌道と空軌道）を有していること、$C_{60}$分子はGaボンド 14 個、Asボンド 14 個によって囲まれ不対電子が同数存在し、これらが再構成して安定化することなどを明らかにしました。また、$C_{60}$-doped GaAs薄膜の電子線ホログラフィー像は、$C_{60}$に電子がトラップされることでポテンシャルが変調され、エネルギーバンド構造が変化するというモデルで説明することができました。

このような基礎データが蓄積されたので、今後は、HEMT構造の 2 次元電子ガスを$C_{60}$電子トラップによって変調し、on/off比の高いHEMTデバイスを実現させるなどこれらの機能を利用した電子デバイスへの応用展開につながるものと期待しています。

西永研究者の研究は、有機・無機ヘテロ構造というユニークな研究に取り組み、その物性を基礎的に明らかにし、今後のデバイス設計のための指針を提供したという点で、大いに評価出来ます。

6. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, “Crystalline and electrical characteristics of $C_{60}$ uniformly doped GaAs layers” J. Cryst. Growth, 2013, in press.
2. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, “Electrical properties of $C_{60}$ and Si codoped GaAs layers” J. Vac. Sci. Technol. B, **30**, 02B116, Mar. 2012.
3. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, “Growth and characterization of $C_{60}$/GaAs interfaces and $C_{60}$ doped GaAs” J. Cryst. Growth, **323**, 135–139, May 2011.
4. 西永慈郎、堀越佳治、”GaAs基板上フラーレン$C_{60}$の結晶成長と$C_{60}$ doped GaAsの電気的特性” 表面科学、**31**、632–636、2010.
5. J. Nishinaga, T. Hayashi, K. Hishida, and Y. Horikoshi, “Electrical properties of $C_{60}$ delta-doped GaAs and AlGaAs layers grown by MBE” Physica Status Solidi C, **7**, 2486–2489, Oct. 2010.

（2）特許出願

なし

（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. J. Nishinaga, “Growth and characterization of fullerene/GaAs interfaces and $C_{60}$ doped GaAs and AlGaAs layers” Molecular Beam Epitaxy: From Quantum Wells to Quantum Dots, From Research to Mass Production (Editor: M. Henini) pp. 559–578, Elsevier, Dec. 2012. (著作物、分担執筆)
2. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, “Growth and characterization of fullerene/GaAs interfaces and $C_{60}$ doped GaAs layers” Crystal Growth: Theory, Mechanism, and Morphology (Editors: N. A. Mancuso and J. P. Isaac), pp. 235–261, Nova Science Publishers, Mar. 2012. (著作物、分担執筆)
3. 国際学会招待講演 5 件
4. 応用物理学会結晶工学分科会主催第1回結晶工学未来塾、分科会発表奨励賞、“フラーレン・GaAs ヘテロ構造の結晶成長と物性評価”、2012 年 11 月
5. The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Young Investigator MBE Award, “For pioneering contribution to MBE with opening a new field of inorganic and organic semiconductor complex systems: Demonstration of high quality $C_{60}$/GaAs heterostructures and $C_{60}$-doped GaAs”, Sep. 2012.
6. 第 31 回（2011 年秋季）応用物理学会、講演奨励賞受賞、” $C_{60}$, Si codoped GaAs薄膜の結晶学的・電気的特性”、2011 年 11 月

# 研 究 報 告 書

## 「光制御型有機単一電子デバイスの開発」

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月
研 究 者: 野口 裕

### 1. 研究のねらい

単一電子素子は、電子一つ一つの輸送を制御することができる超省エネルギー素子である。同時に、マルチドット、マルチゲートなど、素子構造の工夫により一素子で論理演算も可能とするなど高機能素子としてのポテンシャルも兼ね備えている。しかしながら、その原理上、ナノメートルサイズの構造を必要とし、微細加工技術の制約を受けるため、単一電子素子本来が持つポテンシャルは十分に発揮しきれていない。本研究では、有機分子が原子スケールで均一な構造を持つ優れたナノ構造体である点に着目し、これを単一電子素子に利用することで、その高機能性を引き出すことをねらいとした。これまでに、有機分子をクーロン島として利用した単一分子素子、トンネル層として利用したナノ粒子単電子素子などが報告されていたが、本研究では、新たに分子をフローティングゲートとして利用したナノ粒子単電子素子を提案した。化学合成により得られる直径数 nm の金ナノ粒子をクーロン島として使用することで、ボトムアッププロセスでの素子作製を可能にし、さらに単一電子素子の課題である高温動作への発展も期待できる。また、ナノ粒子と比較してもさらに小さい有機分子を用いることで、クーロン島周辺に複数のフローティングゲートを配置することが可能になる。光をゲート入力として用いれば、有機分子のもつ豊富な光応答性を介して、素子構造を変えることなく、波長選択性を持つマルチゲート単電子素子へと展開させることも期待できる。有機分子と単電子素子双方の特長を掛け合わせることで、省エネルギーかつ高機能性を併せ持つ光制御型有機単一電子素子の創成を目指した。

### 2. 研究成果

本研究の目的とする素子構造を図1に示す。素子は、$SiO_2/p^+$-Si基板上に作製されたナノギャップ電極(ソース、ドレイン、ゲート電極)、金ナノ粒子(クーロン島)、被覆分子(トンネル層)、光機能性分子(フローティングゲート)から成る。この光制御型有機単一電子素子を実現するため、まず、その基盤となる金ナノ粒子単電子トランジスタ(GNP-SET)の作製工程、測定システムを確立する必要があった。本研究では、直径数nmの金微粒子を有機分子層で被覆したナノ粒子をエレクトロマイグレーション法で作製したナノギャップ電極中に溶液プロセスを介して吸着させGNP-SETとする。GNP-SETは、光照射や電圧印加に対し十分に安定であることが要求される。本研究では、試行錯誤の結果、金に対して安定な化学結合を形成するチオール基を分子両端に有し、可視域に光吸収を持たない直鎖アルカン(オクタンジチオール:C8DT)を金ナノ粒子の被覆分子に用いることで、安定なGNP-SETを作製することに成功した。図 2 に得られたスタビリティダイアグラム($dI/dV_D$-$V_D$-$V_G$特性)を示す。クーロンダイアモンドと呼ばれるSET特有のパターンが明瞭に現れている。また、特性から見積もられるクーロン島の帯電エネルギーは、素子構造から予想される値と概ね一致し、

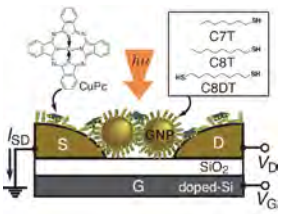


図1 色素ドープ SET と使用した分子の構造

狙いどおりの構造が作製できていることを示唆している。また、本研究では素子の作製中および作製後に吸着する不純物分子の影響や酸素を介した有機材料の劣化を避けるため、作製から測定までを大気暴露せずに行えるシステムを構築した。

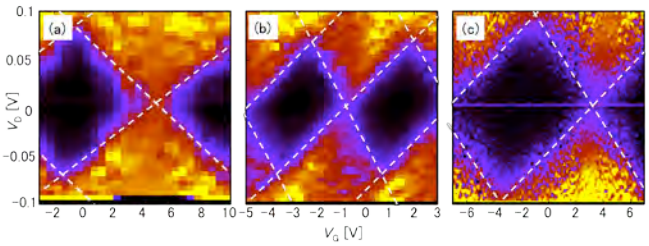



図 2 GNP-SET のスタビリティダイアグラム コンダクタンスレンジおよび帯電エネルギー (a) 0–1 nS, 78 meV (b) 0–80 nS, 66 meV,, (c) 0–0.15 nS, 96 meV

安定した GNP-SET の作製条件および測定システムを確立した後、これに光機能性分子を少量添加することでフローティングゲートとし、素子に分子由来の光応答性を付与することを試みた。ここで使用した光機能性分子、銅フタロシアニン(CuPc)は、有機太陽電池のドナー性材料やコピー機等の感光体ドラムの電荷発生層にも使用されている一般的な有機半導体で、600 nm 付近に強い光吸収帯を持ち、光を吸収すると周囲に電子を吐き出し、正に帯電しやすい性質を持つ。低温では、帯電状態を保持する双安定性を示すことも報告されている。したがって、分子フローティングゲートとして機能することが期待できる。

図 3 にCuPc添加したSETの光照射前後における$I_{SD}$–$V_D$特性を示した。照射した光は、波長:600 nm、強度:14.2 mW/cm$^2$、時間:60 sである。電圧印加は、(i)0 Vから正に掃引、(ii)負に折り返して、(iii)0 Vに戻る、という順序で行っている。まず正バイアス側の電流特性を見ると、光照射後に電流値が減少しており、行き帰りは重なっている[図 3 (a)]。一方、負バイアスでは、行き帰りで電流特性が異なり、–0.47 V付近で初期状態に戻る挙動が見られる。このスイッチング特性は、光照射と電圧印加に対して繰り返し可逆的に観測されるが、スイッチング前後の特性は光照射時間(入射フォトン数)に依存しない[図 3 (b)]。すなわち、デバイスは二つの特定の状態間を行き来しており、連続的な状態は存在しない。一方、スイッチング挙動が観測される確率は、入射フォトン数を減少させると、それにほぼ比例して減少する。我々は、CuPc導入前後で、光照射特性を測定しているが、このようなスイッチング挙動は、CuPcドープ素子に特有のものである。これらの結果より、このスイッチング特性は、単一CuPcもしくはクラスタが寄与しているものと考えられる。

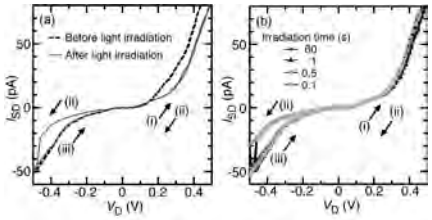



図 3 (a) (b)CuPc ドープ素子の光照射前後における $I_{SD}$–$V_D$ 特性(13 K)

観測されたスイッチング特性の起源を明らかにするため、CuPcドープ素子のスタビリティダイアグラムを測定した（図 4）。ゲート電圧 0 Vから開始し、各電圧に対してドレイン電圧を−0.1 Vから 0.1 Vまで掃引させながら測定している。図 4 には、ゲート電圧に依存して変化するクーロンブロッケイド領域（d$I$/d$V_D$=0）が現れており、このデバイスでは単電子輸送特性が支配的であることを示している。図 4 (b)は光照射後の特性だが、コンダクタンスのパターンがゲート電圧軸に沿って負方向にシフトしている様子が分かる。ゲート電圧を増加させていくと、0.67 V付近で、コンダクタンスが不連続に変化する。これより高いゲート電圧領域では、特性は初期状態に一致する。これらの結果より、CuPcドープ素子で観測された光スイッチング特性は、SETのクーロン島（GNP）のポテンシャルが近傍にあるCuPcの光誘起帯電の影響を受けて変化したことに起因すると考えられる。

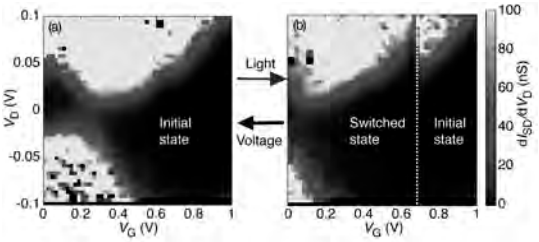



図 4 CuPcドープ素子のスタビリティダイアグラム（13 K）、（a）光照射前、(b)光照射後

図 5 に、色素ドープSETにおけるスイッチング挙動のメカニズムを示した。光照射による電流変化の直接の原因は、クーロン島となるGNPのポテンシャル変化である。スタビリティダイアグラムはゲート電圧軸に沿って負にシフトしたことから、GNPのポテンシャルは光照射後、正にシフトしたことになる[図 5 (a)]。このポテンシャル変化は、GNP近傍のCuPcが光照射によって正に帯電した結果と考えられる。CuPcは光照射後も一定の外部電圧が加えられるまで帯電状態を保持していることになるが、このような双安定性は、電荷の授受によって引き起こされる分子内外の構造緩和や遮蔽効果等によるものと考えられる[図 5 (b)]。緩和エネルギー（$\Delta E_{rel}$）はCuPcの局所的な環境にも依るが、我々の系では数百 meVのオーダーである。緩和エネルギーを相殺するバイアスがゲートもしくはドレイン電圧印加により供給されると、電極からCuPcに電子が注入し、初期状態に戻る[図 5 (b)]。帯電メカニズムの詳細はまだ分かっていないが、類似現象の波長依存性からCuPcが光励起され電子を近傍の電極に放出することによるものと考えられる。

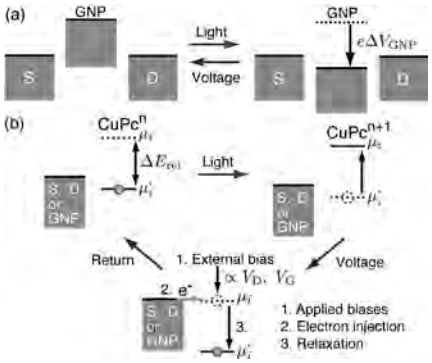



図 5 色素ドープ素子の動作メカニズム（a)GNP の光照射前後におけるポテンシャル変化、(b) CuPc の帯電機構

以上、本研究では、有機分子をフローティングゲートにしたナノ粒子 SET を提案し、光照射によるスイッチング効果を実証した。色素ドープによるSET への光機能性の付与という新たな応用が示された。今後はドープ濃度の調整や分子の選択によって、マルチゲート化や波長選択性の導入を目指す。分子の機能性を単一レベルで利用し、デバイス特性として引き出せることをプローブ顕微鏡やブレイクジャンクション等の特殊な環境ではなく、デバイス構造で示す意義は大きい。これまで、単分子エレクトロニクス素子は、分子に直接電流を流すことを前提に素子構造、分子構造が考案されてきた。この場合、分子を二つの電極で接続することが必須となり、素子作製の難易度は非常に高い。そのため、素子作製および特性の再現性が常に問題とされてきた。ここで提案する色素ドープ SET では、色素分子と電

極との接続を必ずしも必要としない。素子構造が簡略化され、作製および素子特性の再現性は大きく向上することが期待できる。分子接合にとらわれず、分子の機能性を単一レベルで活用することを考えれば、分子デバイスの多様性はさらに広がる。本研究をきっかけに、分子材料が積極的にナノエレクトロニクスで活用され、省エネルギーかつ高機能な次世代デバイスの発展に寄与していくことを期待する。

3，今後の展開

これまでの研究で、有機分子の添加によりSETに光応答性が付与できることがわかった。今後この特性を活用し、高機能 SET へと展開する。分子ドープ密度や分子構造の制御によりマルチゲート動作や波長選択性の導入を可能にすると共に、ナノ粒子に直接機能性分子を結合させる等、素子構造の再現性を高め、光応答の制御性を向上させる。また、ナノ粒子微細化および直列接続、ナノギャップ電極の先鋭化など構造を工夫し高温動作への展開も目指していく。ドナー・アクセプタ型分子の電荷分離機能を用いた高速スイッチング動作など、新規機能性分子の探索も進めていく。単一分子の機能性を活かした高機能 SET をデモンストレーションすることで、これまでの分子接合を基本とした分子素子とは異なる新しい分子エレクトロニクスの形を提案する。

4，自己評価

さきがけでの当初目標は、光制御型有機単電子デバイスの新規素子機能（A-D コンバータ、フレキシブル論理ゲート）のデモンストレーションであった。予定していた機能性分子の開発が遅れたこともあり、期間中に当初目標には届かなかったが、提案したアイデアの根幹となる分子の光機能性を介した単一電子素子の制御を実証することができた。本研究で示した色素ドープ SET は、当初提案したものよりも遥かに簡単なデバイス構造を持ち、汎用性も高い。分子を単一レベルで利用したエレクトロニクス素子として、これまでの分子接合素子とは異なる新しい構造を提案できたことが、本研究における最大の成果と考えている。

5，研究総括の見解

野口研究者は、有機分子が原子スケールで均一な構造を持つ優れたナノ構造体である点に着目し、これを単一電子素子に利用することで、その高機能性を引き出すことをねらいとし、化学合成により得られる直径数 nm の金ナノ粒子をクーロン島、金粒子を被覆する有機分子をトンネル層、微小有機分子をフローティングゲートとして利用したナノ粒子単電子素子を提案しました。

このため野口研究者は、直径数 nm の金微粒子を有機分子層で被覆したナノ粒子を金のナノギャップ電極中に溶液プロセスを介して吸着させて単一電子デバイスを形成しました。なお、ナノギャップは細線に電流を流して切断するエレクトロマイグレーション法で作製したものです。野口研究者自身は化学合成系の研究者との共同研究を通じてさまざま分子を作製し、それを用いたデバイスを探索しました。試行錯誤の結果、金に対して安定な化学結合を形成するチオール基を分子両端に有し、可視域に光吸収を持たないオクタンジチオール：C8DT を金ナノ粒子の被覆分子に用いることで、安定な単一電子デバイスを作製することに成功しました。この素子の dI/dVD-VD-VG 特性には、いわゆるクーロンダイアモンドと呼ばれる単一電子デバイス特有のパターンが明瞭に見られました。また、特性から見積もられるクーロン島の帯電エネルギーは、素子構造から予想される値と概ね一致し、狙いどおりの構造が作製できていることがわかりまし

た。金粒子を被覆している有機分子長を制御することで単一電子デバイスの課題である高温動作への発展も期待できます。

金微粒子単一電子デバイスの確立を受けて、これに銅フタロシアニン（CuPc）という色素分子を少量添加することで分子フローティングゲートを付加しました。この結果、この素子に光を照射すると、クーロンダイアモンドのパターンがゲート電圧軸に沿って負方向にシフトしている様子が見られ、ゲート電圧を増加させていくと 0.67 V 付近でコンダクタンスが不連続に変化し、暗状態にもどるという光スイッチング現象が見られました。この色素ドープ単電子デバイスでは、色素分子と電極との接続を必ずしも必要としないので素子構造が簡略化され、素子特性の再現性は大きく向上することが期待できます。

地方大学という制約の中で、有機分子を利用して再現性の高い機能デバイスを実現し、応用物理学会誌から寄稿を依頼されるまで研究レベルを高めた野口研究者の着眼点と努力には賞賛すべきものがあります。なお、せっかくの成果をイノベーションにつなげるために、知的所有権の取得にも力を注いでほしいと思います。

6，主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表


1. M. Yamamoto, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, H. Ishii, Y. Noguchi, "Photoinduced conductance switching in a dye-doped gold nanoparticle transistor", Appl. Phys. Lett. 101, 023103 (2012).

2. Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, "Charge transport in various dimensions of small networks composed of gold nanoparticles and terthiophene wire-molecules", Appl. Phys. Lett. 98, 263114 (2011).

3. Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, "Superperiodic conductance in a molecularly wired double-dot system self-assembled in a nanogap electrode", J. Appl. Phys. 108, 094313 (2010).

4. H. Yamaguchi, T. Terui, Y. Noguchi, R. Ueda, K. Nasu, A. Otomo, K. Matsuda, "A photoresponsive single electron transistor prepared from oligothiophene molecules and gold nanoparticles in a nanogap electrode", Appl. Phys. Lett. 96, 103117, (2010).


（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、著作物等）

学会発表

[1] 山本真人，照井通文，上田里永子，今津圭介，玉田 薫，坂野 豪，松田建児，石井久夫，野口 裕，“分子フローティングゲート単電子デバイスにおける光応答特性およびその波長依存性”，第 60 回応用物理学会春季学術講演会，神奈川工科大学，Mar./29/2013, 29a-G8-7.【講演奨励賞受賞記念講演】

[2] Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, “Photoinduced responses in a dye-doped gold nanoparticle single-electron device”,

M&BE7, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan. Mar./19/2013.
[3]Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, “Gold Nanoparticle Single-Electron Transistors with Molecular Floating Gates”, ICNME2012, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan. Dec./12/2012.
[4] M. Yamamoto, Y. Noguchi, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, “Wavelength Dependence of Photoresponse in a Copperphthalocyanine-Doped Gold Nanoparticle Single-Electron Device”, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan. Dec./12/2012.
[5] 山本真人，照井通文，上田里永子，今津圭介，玉田 薫，坂野 豪，松田建児，石井久夫，野口 裕，“色素分子をフローティングゲートにした光制御型有機単一電子デバイスにおけるスイッチング特性”，第 73 回応用物理学会学術講演会，愛媛大学，松山大学，Sep./11/2012, 11p-H1-15.【第 33 回応用物理学会 講演奨励賞受賞】
[6] Y. Noguchi, M. Yamamoto, T. Terui, H. Ishii, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, ″Light-induced conductance switching in a gold nanoparticle transistor functionalized by copper phthalocyanine″, ICSM2012, Atlanta, USA (2012/7/9).
[7] M. Yamamoto, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, H. Ishii, Y. Noguchi, ″Photoinduced conductance switching in a dye-doped single-electron device composed of molecule/gold-nanoparticle composite″, ISOME2012, Tokyo, Japan (2012/6/7).
[8] 野口 裕, ″単分子および金ナノ粒子トランジスタの電気伝導特性″, 「単分子エレクトロニクスの現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築」２０１１年度第３回研究会 (2012/2/18). 【招待講演】
[9] Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, ″Charge transport in various dimensions of small networks composed of gold nanoparticles and terthiophene wire-molecules″, KJF-ICOMEP2011, Gyeongju, Korea (2011.9.17).
[10] M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, Y. Noguchi, ″Photoresponce of dye-doped single-electron devices composed of molecule/gold nanoparticle composites″, KJF-ICOMEP2011, Gyeongju, Korea (2011.9.17).
[11] Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. Yamamoto, H. Ishii, K. Matsuda, M. M. Matsushita, T. Sugawara, ″Charge transport properties of gold nanoparticle/molecular hybrids in a nanogap electrode: Coulomb interactions of two gold nanoparticles and effect of network dimensionality on conductance″, ECME2011, Barcelona, Spain (2011.9.7).
[12] 山本真人、石井久夫、照井通文、野口 裕, ″有機分子／金ナノ粒子複合材料を用いた色素ドープ単電子デバイスの光応答特性″, 第 72 回応用物理学会学術講演会、山形大学 (2011.9.1).
[13] H. YAMAGUCHI, T. TERUI, Y. NOGUCHI, R. UEDA, A. OTOMO, K. MATSUDA, “A Photoresponsive Single Electron Transistor Prepared from Diarylethene-Gold Nanoparticles Hybrid System”, IKCOC-11, Kyoto, Japan (2009/11/10).
[14] 野口 裕、照井通文、片山卓也、松下未知雄、菅原 正、「オリゴチオフェン型ワイヤー分子と金ナノ粒子からなる2重ドット単電子トランジスタにおけるクーロンダイアモンドの超周期構造と粒子間相互作用」、日本化学会第 90 春季年会、近畿大学 (2010/3/29).

[15] T. TERUI, Y. NAITOH, R. UEDA, A. OTOMO, Y. NOGUCHI, H. YAMAGUCHI, K. MATSUDA, “Photoinduced Potential Shift of Gold Nanoparticle Overlaid with Photochromic Molecules in the Nano-junction”, March Meeting 2010, The American Physical Society, Portland, OR. (2010/3/16).
[16] Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, ″Charge Transport in Low-Dimensional Networks Composed of Molecularly Wired Gold Nanoparticles″, ICSM2010, Kyoto, Japan (2010/7/4-9)
[17] 野口　裕、照井通文、片山卓也、松下未知雄、菅原　正、「金ナノ粒子／オリゴチオフェン複合体を用いた double-dot 単一電子トランジスタの電気伝導特性：超周期性、エネルギーレベルシフト、および協調トンネリング」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学 (2010/3/19).

学会誌解説等
[1] 野口 裕, 山本 真人, “単一分子・ナノ粒子エレクトロニクス素子の開発”, 日本画像学会誌, Vol. 53(1) pp. 43-50 (2013).【依頼原稿】
[2] 野口　裕, “トランジスタ型分子接合の作製とその電気伝導特性”, 応用物理 第 79 巻, 第 11 号 1014 (2010).【依頼原稿】

# 研 究 報 告 書

## 「各種ナノカーボン構造体の自在実装」

研究タイプ:通常型
研究期間: 平成21年10月～平成25年3月
研 究 者: 野田 優

### 1. 研究のねらい

半導体集積回路の次世代材料候補として、十数年前にカーボンナノチューブ(CNT)が、数年前にグラフェンが仲間入りした。以来、これらナノカーボンに対し膨大な研究開発が行われて来たが、実用化には至っておらず、製造／実装プロセスの階層的な開発が重要となっている。即ち、高移動度半導体としての単層 CNT・グラフェンや高電流耐性配線としての多層 CNT・多層グラフェンといった分子構造に加え、チャネルでの孤立／面内配向成長や配線での束状／帯状成長といった集合形態、更には微細加工・集積化といった各階層を同時に制御できる必要がある。本研究では、独自のコンビナトリアル手法を援用し、分子構造の作り分けと構造体の自己組織形成法の開発を進めた。更に、階層的構造制御の具体例として微細フィールドエミッタアレイ瞬間実装法も開発した。ボトムアップとトップダウンの融合を実践し、ナノカーボン構造体を自在に形成して実装する技術基盤の構築を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

カーボンナノチューブ(CNT)およびグラフェンの電子デバイス応用の実現に向け、これらナノカーボン材料の分子構造と集合形態を制御して、デバイス基板上に実装するプロセス技術を開発した。

CNTは、金属ナノ粒子を触媒に炭化水素等を分解する化学気相成長(CVD)法にて基板上に合成できる。しかし、通常 800 °C程度と高温で、CNTの密度は 0.05 g/cm$^3$程度と低く、絶縁体上に合成される。配線応用には、400 °C以下の低温で導電性下地上に密にCNTを合成する必要がある。我々は$C_2H_2$が主要な前駆体であり、$C_2H_2$を低分圧で供給し触媒の炭化失活を防ぐことが低温成長の鍵と見出した。低温では一旦形成した触媒ナノ粒子の導電性下地との合金化や凝集を抑制できる。400 °Cにて導電性TiN下地上にNiをスパッタ担持してNi粒子を核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、$2.8\times10^{12}$ 個/cm$^2$と密にNi触媒粒子を得た。400 °Cの低温CVDにて、1 g/cm$^3$、$1.2\times10^{13}$ walls/cm$^2$と従来より数十倍密なCNT垂直配向膜を実現した。

グラフェンの大面積合成法としてCVD法が有望である。1000 °C前後の高温で触媒金属上に得るが、多くのデバイス応用では誘電体/絶縁体上で用いられる。我々は、誘電体上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に析出させる、“エッチング析出法”を考案した。$SiO_2$上にFe-C混合膜をスパッタし、600 °C にて$Cl_2$によりFeをエッチング除去することで、平均 6~7 層、体積抵抗率 150 μΩ cmのグラフェン膜を均一に得ることに成功した。層数制御、パターン形成、大粒径化などを進めている。

更に、シリコンへの集積に加え、安価なガラス基板上に大面積にナノカーボン材料を高速実装するニーズも高い。我々は、ガラス上のパターン電極上に触媒を担持し、炭素原料供給下で電極を 1 秒間通電加熱することで、ガラスを損傷せずに CNT アレイを電極上に瞬間実装した。常圧・ヒーターも不要な簡易な高速実装技術である。

以上、CNT およびグラフェンの構造体をデバイス基板上に自在に実装する技術基盤を構築した。今後、連携を通じて各種デバイス応用に積極的に展開したい。

(2) 詳細

**研究テーマ A「導電性下地上での CNT の低温稠密成長技術の開発」**

$SiO_2$や$Al_2O_3$等の絶縁性材料上にFe, Co, Ni等の触媒ナノ粒子を担持し、800 °C前後の高温で$C_2H_2$等の炭素原料を供給することで、CNTを垂直配向成長させる、化学気相成長(CVD)法が確立されている。10 minで数mmという高速成長も可能だが、半導体集積回路の配線として用いるには、導電性下地上に 400 °C以下の低温でCNTを合成する必要がある。我々は、低温ほど触媒への炭素取り込みよりも触媒からのCNTとしての炭素析出が遅くなり、触媒が炭化失活してしまうこと、温度低下にあわせ$C_2H_2$分圧を下げることで安定してCNTを合成できることを見出した(図 1a)。また、CNTの初期成長速度と失活速度を実験的に求め、広範なCVD条件でのCNT成長を説明できるモデルを構築した(図 1b)。

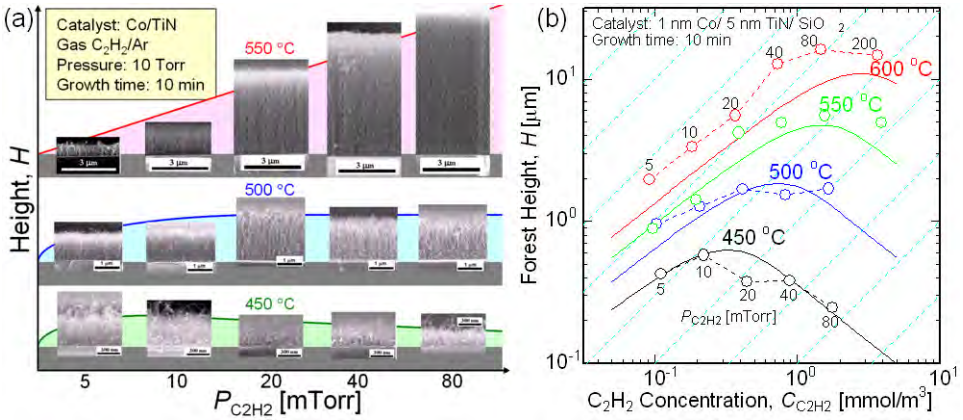



図 1. CNT の低温成長 (a)各条件での CNT の SEM 像 (b)CNT 高さのモデルによる説明

また通常のCVDで得られるCNTは、膜密度が 0.03~0.07 g/cm$^3$程度と低く、配線のほとんどを空隙が占め高抵抗な点が問題である。従来の触媒担持法は、予め形成した触媒粒子を基板上に担持する方法(図 2a)と、基板上に触媒源を担持した後に粒状化させる方法(図 2b)に大別されるが、両者とも本質的に稠密な担持は難しい。我々は、触媒粒子を導電性下地上で核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、触媒粒子を密に得る方法を検討した(図 2c)。TiN上にNiを基板加熱スパッタで担持し、表面拡散長と堆積量を丁寧に制御することで、$2.8\times10^{12}$ 個/cm$^2$と密に触媒粒子を得、1 g/cm$^3$と従来より数十倍密なCNT垂直配向膜を 400 °Cの低温で得た。CNTは平均 8 層で、10 nm四方に 12 wallsという高密度である。現在、デバイスの専門家と共同で電気特性を評価している。今後、民間企業との連携も積極的に進める。

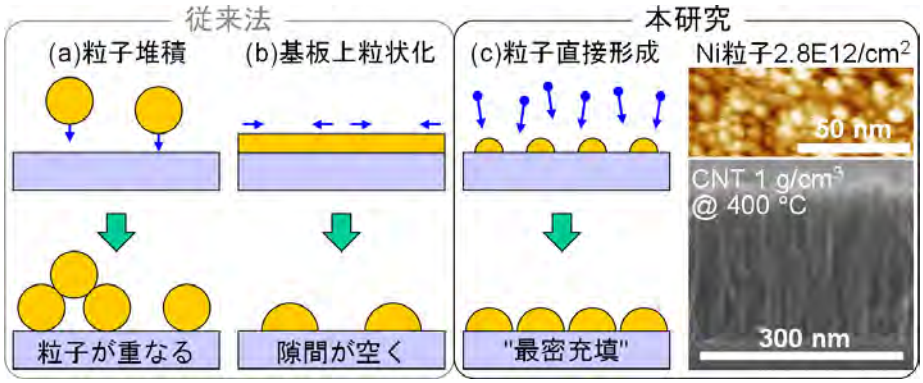



図 2. "最密充填"触媒と、低温合成した稠密 CNT 配列

**研究テーマ B「誘電体基板上へのグラフェンの直接形成技術の開発」**

グラフェンのCVD合成は 2009 年頃から急速に発展し、大面積合成法として有望視されている。CuやNiの箔や薄膜を触媒に、1000 °C前後の高温で$CH_4$等の炭素原料を供給することで、触媒上にグラフェンを得る。しかしデバイス利用には絶縁体等のデバイス基板上に転写する必要があり、グラフェンの損傷や、グラフェンより数桁厚い触媒金属を全て溶かして無駄にする課題がある。我々は、誘電体基板上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に直接析出させる、“エッチング析出法”を考案した（図 3）。従来のCVD法と異なり転写が不要で転写時のグラフェンの損傷やしわ形成がなく、また金属・炭素混合膜を予めパターニングしておくことでグラフェンもパターン形成でき、集積回路配線などでの複雑な構造体の作製も狙える。

図 3. 独自の"エッチング析出法"による誘電体上へのグラフェンの直接形成

$SiO_2$/SiないしSiO$_2$基板にFe-C混合膜をスパッタし、600 °Cにて$Cl_2$によりFeをエッチング除去して得たグラフェン膜を図 4 に示す。独自技術により、$SiO_2$上への金属フリーグラフェンの直接形成を達成した。シート抵抗 760 Ω/sq.、可視光透過率 86%で、平均 6~7 層、体積抵抗率 150 μΩ cmのグラフェン膜である。Cの固溶度の大きいFeでは多層の、固溶度の小さいNiでは薄層のグラフェン形成に適していることが分かっている。今後、Cの仕込み量制御による層数制御、金属・炭素固溶体膜のパターニングによるグラフェンパターン形成、組成分布制御による大粒径化に取り組むとともに、民間企業との連携も積極的に進める。

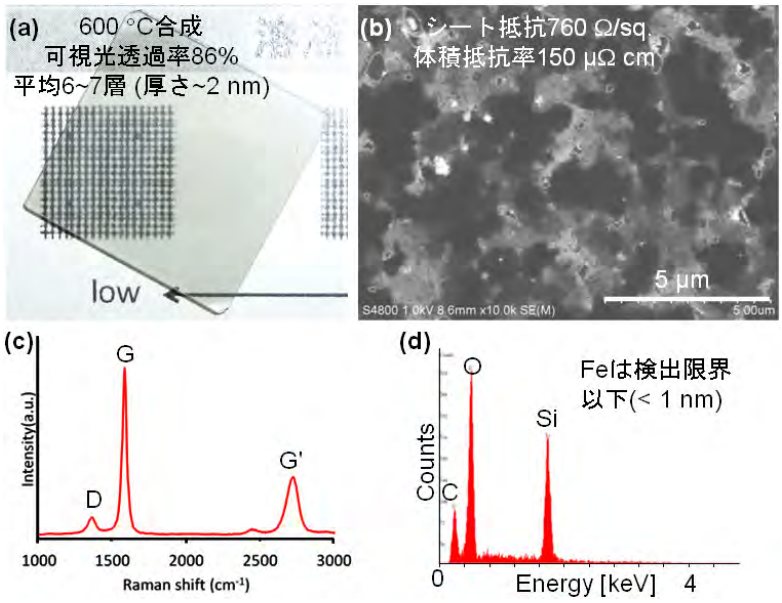



図 4. 独自の“エッチング析出法”により石英ガラス上に直接形成した金属フリーグラフェン

**研究テーマ C「パターン電極上への CNT エミッタアレイの瞬間実装技術の開発」**

デバイスの構築には、トップダウンで形成したパターンに沿ってナノ構造体をボトム形成する、トップダウンとボトムアップの融合が重要である。しかしパターンの高精細化によりリソグラフィは非常に高価になっている。CNT は電子エミッタとしても有用であるため、CNT エミッタ・パターンアレイの電子ビームリソグラフィ電子源への利用を検討した。図 5 はフォトリソグラフィを用いて親エミッタを作製、親エミッタを電子源にレジストを露光し子エミッタを作製した例である。パターンの複製に成功したが、CNT は 10 nm 程度の間隔で形成し、そのうちの極一部がエミッションサイトとなるため、分解能は sub μm 程度が限界であることも明らかになった。

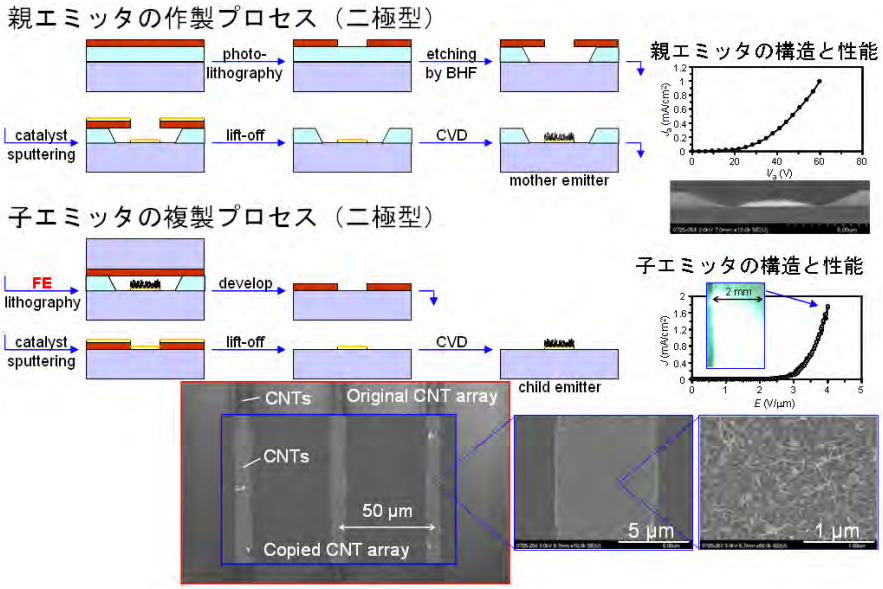



図 5. CNT エミッタアレイを電子源に用いた CNT エミッタアレイの複製

また、シリコンへの集積に加え、ディスプレイ等の他の広範な用途では安価なガラス基板を損傷させずに部材を大面積に高速実装することも望まれる。ガラスの耐熱温度

500 °C 以下への CVD の低温化が盛んに検討されたが、温度低下とともに反応速度と生産性が指数関数的に低下する難題がある。一方で 800 °C の高温では CNT は数 μm/s と高速に成長する。我々は、耐熱温度ではなく"耐熱時間"という逆転の発想で、高温・瞬間成長を検討した。ガラス上にリソグラフィでパターン電極を作製、その上に触媒を担持し炭素原料供給下で電極を通電加熱することで、CNT を形成するオリジナル技術である。通電を 1 s と短時間にパルスで行うことで、ガラスを損傷せずに電極上に CNT エミッタアレイを瞬間実装した（図 6）。

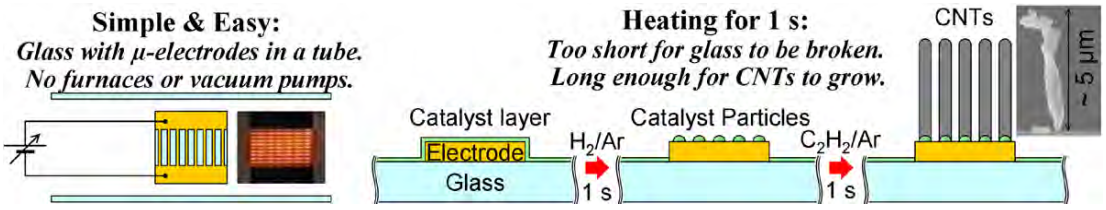



図 6. 触媒付き電極の 1 秒通電加熱によるガラス上への CNT アレイの瞬間実装

以上のように、CNT およびグラフェンの構造体をデバイス基板上に、目的に応じてかなり自在に実装する技術基盤を構築した。

## 3. 今後の展開

CNT に関しては、400 °C 以下での電極上での CNT の稠密成長や、ガラス基板上の電極上への CNT アレイの 1 秒実装など、相当自在な実装を簡易なプロセスで実現している。今後はデバイスの専門家や民間企業と連携し、具体的なデバイスをターゲットに開発を進め、物性・機能面も満たすデバイスの実現へ繋げたい。一方、グラフェンに関しては誘電体上への金属フリーでの直接形成を実現したが、実用化への第一歩と認識している。電極・配線用途では結晶性の向上、結晶粒径の拡大、層数の拡大、パターン形成等の開発要素が多数有り、微細加工の専門家や民間企業と連携して研究開発を進めたい。一方、半導体やスピン用途では結晶性向上・結晶粒径拡大に加え、1, 2, 3 層といった均一な薄層形成が欠かせない。これら薄層形成のプロセス技術開発を進めるとともに、デバイスの専門家にサンプルを提供しデバイス化技術の開発を支援したく考えている。

## 4. 自己評価

本提案で掲げた目標は、何れも世界トップを超える、ないし世界で初のものである。CNT 形成技術に関しては、研究者のこれまでの蓄積も有り、低温稠密形成や 1 秒実装といった世界トップの技術を実現できたと考える。一方で、デバイスの専門家との連携が不十分で、物性・機能面の検討に課題が残る。グラフェン形成に関しては、本提案で初めて研究した。世界中で最適化の進んでいる触媒金属上の CVD グラフェンと比べ膜質では劣るが、誘電体上への直接形成という世界中で望まれる技術を、偶然ではなく必然の手法で実現できたことは画期的と考える。論文執筆まで手が回らなかったことが大きな課題である。これら世界中で共通目標となっている実装を、枯れた簡易な要素技術の組み合わせで実現しているために実用的であり、また要素技術を自在に組み合わせることで多様なニーズに対応できるプロセス屋は世界でも他に居ないと自負している。

5.　研究総括の見解

野田研究者は、ナノカーボンの化学プロセス技術の専門家です。ナノカーボンの半導体集積回路への導入のためには製造／実装プロセスの階層的な開発が重要となっています。野田研究者は独自のコンビナトリアル手法を援用し、分子構造の作り分けと構造体の自己組織形成法の開発を進めたほか、ボトムアップとトップダウンの融合を実践し、ナノカーボン構造体を自在に形成して実装する技術基盤の構築を目指しました。

カーボンナノチューブを高密度に生成するためには、基板上に触媒粒子高密度に分散させる必要がありますが、野田研究者は、触媒粒子を核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、触媒粒子を密に得る方法を考え、Ni触媒粒子を 2.8　[2]個/$cm^2$という高密度で堆積することに成功、これを用いてこれまでより数十倍も高密度にカーボンナノチューブ垂直配向膜を得ることができました。この技術は現在デバイスの専門家と共同研究して実用化を進めています。

また、大面積にわたって高速にカーボンナノチューブを形成するために、ガラス上にリソグラフィでパターン電極を作製その上に触媒を置き、炭素原料供給下で電極に短時間通電して加熱することによってナノチューブを形成するオリジナル技術に取り組み、通電を 1 s と短時間にパルスで行うことで、ガラスを損傷せずに電極上にカーボンナノチューブ・エミッタアレイを瞬間実装することに成功しました。

次に野田研究者は、グラフェンの直接析出法に取り組みました。誘電体基板上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に直接析出させる新たな手法“エッチング析出法”を考案しました。この方法によって、石英ガラス上に直接金属フリーグラフェンの形成に成功しました。世界中で最適化の進んでいる触媒金属上の CVD グラフェンと比べ膜質では劣るが、誘電体上への直接形成という世界中で望まれる技術を実現できたことは画期的でしょう。

これらの研究成果はいずれも世界初のオリジナルなものであり実用上も注目され、多数の国際学会での招待を受けているほか、知的所有権の確立にも努力している点が評価されます。ただ、野田研究者の研究手法はあまりにもプロセス技術に偏っており、デバイス実用化のために必要な物性評価が不十分であったことは残念なことです。デバイス研究者とのより深い共同研究を志向されるとよいでしょう。また、トップオーサーの論文もきちんと残して欲しいと思います。

6.　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表


1. H. Sugime and S. Noda*, "Cold-gas chemical vapor deposition to identify the key precursor for rapidly growing vertically-aligned single-wall and few-wall carbon nanotubes from pyrolyzed ethanol," Carbon **50** (8), 2953-2960 (2012).
2. K. Sekiguchi, K. Furuichi, Y. Shiratori, and S. Noda*, "One second growth of carbon nanotube arrays on a glass substrate by pulsed-current heating," Carbon **50** (6), 2110-2118 (2012).
3. K. Hasegawa and S. Noda*, "Moderating carbon supply and suppressing Ostwald ripening of catalyst particles to produce 4.5-mm-tall single-walled carbon nanotube

forests," Carbon **49** (13), 4497-4504 (2011).

4. S. Noda*, H. Sugime, K. Hasegawa, K. Kakehi, and Y. Shiratori, "A simple combinatorial method aiding research on single-walled carbon nanotube growth on substrates," Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2), 02BA02-1-7 (2010).

5. Y. Shiratori*, K. Furuichi, Y. Tsuji, H. Sugime, and S. Noda*, "Efficient field emission from triode-type 1D arrays of carbon nanotubes," Nanotechnology **20** (47), 475707-1-7 (2009).

（2）特許出願

累積特許出願件数 3 件

・発明者：野田優，高野宗一郎
出願人：科学技術振興機構
発明の名称：基板上グラフェンの製造方法、基板上グラフェン、ならびに、グラフェンデバイス
出願日 2011 年 2 月 28 日，出願番号：特願 2011-42781.
発明の名称：グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェン
国際出願日：2012 年 2 月 27 日，出願番号PCT/JP2012/054810.
国際公開日：2012 年 9 月 7 日，出願番号：WO/2012/118023.
国内移行日：2012 年 6 月 4 日，出願番号：特願 2012-525791.
日本国特許登録日：2012 年 12 月 14 日，特許第 5152945 号.

・発明者：野田優，朴相昱，伊藤龍平，長谷川馨，杉目恒志
出願人：国立大学法人東京大学
発明の名称：カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブの製造装置、カーボンナノチューブ、およびカーボンナノチューブ構造体
出願日：2010 年 7 月 9 日，出願番号：特願 2010-156278.
公開日：2012 年 1 月 26 日，公開番号：特開 2012-17228, .

・発明者：野田優，白鳥洋介
出願人：国立大学法人東京大学
発明の名称：パターン状電子源の製造方法、パターン状電子源
出願日：2010 年 6 月 11 日，出願番号：特願 2010-133888.
公開日：2011 年 12 月 22 日，公開番号：特開 2011-258502.

（3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物等）

招待講演（国際 8 件、国内 9 件）

・°S. Noda, "Understanding and customizing rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays," 2012 A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Environments, 3-11, Sendai, Miyagi, Japan, Oct. 31, 2012 (invited).

・°S. Noda, "Understanding and customizing rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays." The 2011 Nanotechnology Materials and Devices Workshop, Talk 3, Cincinnati, Ohio, USA, Oct. 3, 2011 (invited).

・°S. Noda and K. Hasegawa, "Effects of water on rapid growth of single-walled carbon

nanotubes," Guadalupe Workshop 2011, San Antonio, Texas, USA, Apr. 11 (invited).

- °S. Noda, "Understanding and customizing vertically aligned growth of carbon nanotubes," PACIFICHEM 2010, Session 135, No. 730, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 17, 2010 (invited).
- °S. Noda, "Customizing carbon nanotube mat growth: from direct implementation on device substrates to mass production by fluidized bed," 2010 MRS Spring Meeting, R6.1, San Francisco, CA, USA, Apr. 7, 2010 (invited).

# 研　究　報　告　書

## 「III 族酸化物／窒化物半導体複合構造の界面制御とデバイス応用」

研究タイプ:　通常型
研究期間:　平成21年9月～平成25年3月
研 究 者:　東脇　正高

### 1.　研究のねらい

半導体ヘテロ構造の材料選択の幅を広げ、既存デバイスの特性改善および新規デバイス構造実現のために、III 族酸化物/窒化物半導体複合構造の作製に関する研究を本さきがけ研究課題として提案しました。酸化物/窒化物もしくは窒化物/酸化物構造において、界面構造を原子レベルで制御することで、形成される界面準位エネルギーおよび密度を制御し、新たなバンドエンジニアリングの可能性を探ることが目的です。

一つ目の研究方向性としては、GaNヘテロ構造トランジスタ（HFET）の特性改善および新規デバイス構造実現のために、$AlO_x$をAlGaN/GaN HFET構造上に、分子線エピタキシー（MBE）高真空成長室内で連続的に成長する点が技術的な大きな特徴となります。これは、大気中での表面自然酸化等の外的な影響が無い、理想に近い状態の酸化物/窒化物界面を得るためです。このように、高品質ゲート絶縁膜と成りえる酸化物材料および構造を探索し、最終的にはGaN HFETに代表される実際のデバイスに応用し、そのデバイス特性向上、新機能実現が目標となります。

もう一つの方向性として、新ワイドギャップ半導体酸化ガリウム（$Ga_2O_3$）上に窒化物を成膜した構造についても、合わせて検討を進めています。こちらは、新しいIII族酸化物半導体を開拓し、将来的にはその上に窒化物半導体を形成した窒化物/酸化物複合構造へと展開することを目指すものです。

### 2.　研究成果

（1）概要

III族酸化物を窒化物半導体上に形成する構造に関しては、酸化物のMBE成長シーケンスの開発を行いました。現在までに、GaNやAlNといった窒化物半導体上に、(1) 200℃以下の低温で極薄層のAlメタルをデポ、(2) それをそのまま低温で酸素プラズマを照射することで酸化、(3) 酸素プラズマの供給を停止後、基板昇温し、800℃において高温アニール、いう3ステップで、窒化物表面を均一に覆う$AlO_x$薄膜が成長可能なことを見出しました。今後、この開発したMBE成長技術を元にして、更に複雑な酸化物/窒化物複合構造の開発へと研究を進めていきます。また、この酸化物/窒化物複合構造MBE成長に関する研究の前段階として、窒化物半導体表面に形成される酸化物構造およびその形成過程と、表面ドナー準位のエネルギー分布および密度の関係を、実験結果から考察し、第一原理計算による理論予測とも合わせて、その物理モデルを提案しました。

もう一つの研究の方向性である、新ワイドギャップ半導体$Ga_2O_3$に関する研究においては、

単結晶$Ga_2O_3$膜をチャネル層としたシンプルなFET構造であるMESFETを作製し、トランジスタ動作実証に世界で初めて成功しました。そのデバイス特性は、非常にシンプルな構造であるにもかかわらず、オフ電流、耐圧、オン/オフ比といった、今後のパワーデバイス応用が期待できる特性面が特に優れておりました。今後、この$Ga_2O_3$上にAlNを始めとする窒化物半導体を形成し、窒化物/酸化物複合構造の開発へと展開していく予定です。

（2）詳細

(1) AlGaN 表面バリアハイトに対する酸化の影響

まず初めに、AlGaN/GaN ヘテロ構造の AlGaN 表面バリアハイトに対する、アニールプロセス中に起こる表面酸化の影響について調べました。二次元電子ガス濃度の AlGaN 膜厚依存性および X 線光電子分光（XPS）スペクトルの両方の実験結果から、高温（800℃以上）でアニールしたサンプルにおいては、AlGaN 障壁層厚によらず一定の表面バリアハイトが得られました。一方、ノンアニールおよび比較的低温（400℃）でアニールしたサンプルでは、障壁層厚に比例して表面バリアハイトが増大しました。また、Al–O 結合に起因する XPS ピーク強度が、400℃ではアニール前とほとんど変わらないが、800℃アニール後では雰囲気ガスの種類によらず増大し、また短時間で飽和することが観察されました（図 1）。これらの実験結果およびその相関から、AlGaN 表面に形成される Al 酸化物の構造が、表面ドナーのエネルギー分布、密度に大きな影響を与えていることが考えられます。また、その酸化物構造は、形成時の温度に最も強く依存していることが伺われます。これらの結果は、第一原理計算による理論予測と定性的には概ね一致しています。

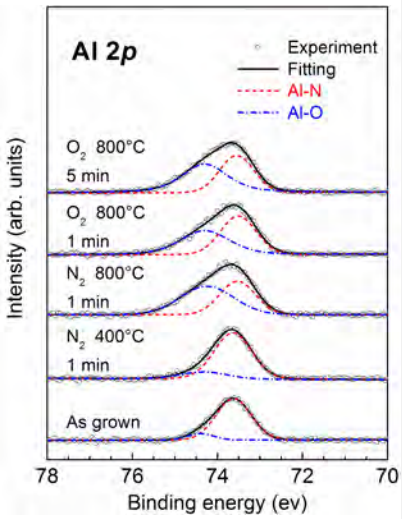


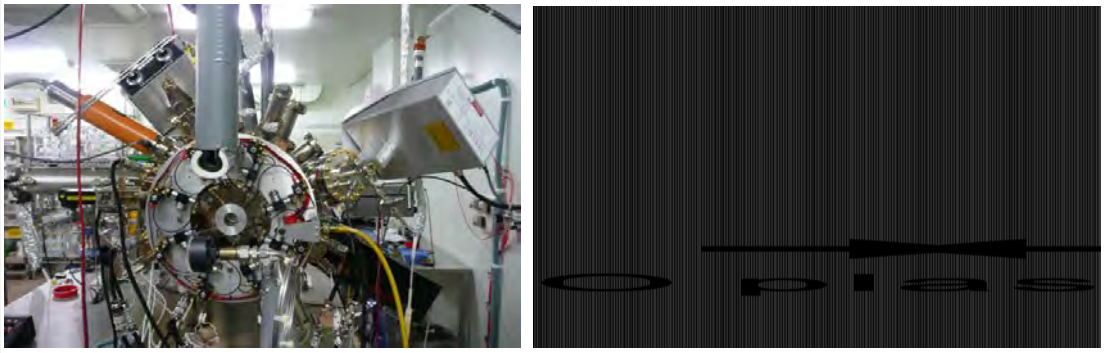
図 1： Al 2*p* XPS スペクトル

(2) $AlO_x$/GaNヘテロ構造のMBE成長

続いて、実際に高品質な界面を有する酸化物/窒化物構造を作製する手始めとして、$AlO_x$/GaNヘテロ構造のMBE成長に取り組みました。使用したMBE装置は、同一成長室内に窒素、酸素両プラズマセルを有し、試料を大気中に取り出すこと無く、真空一貫で酸化物/窒化物複合構造を成長することが出来ます（図 2）。様々な成膜シーケンスを試した結果、(1) 低温でAl蒸着、(2) Oプラズマによる酸化、(3) 高温でのアニールの 3 ステップ成膜により、表面被覆性および平坦性に優れた$AlO_x$膜が得られています[図 3(b)]。

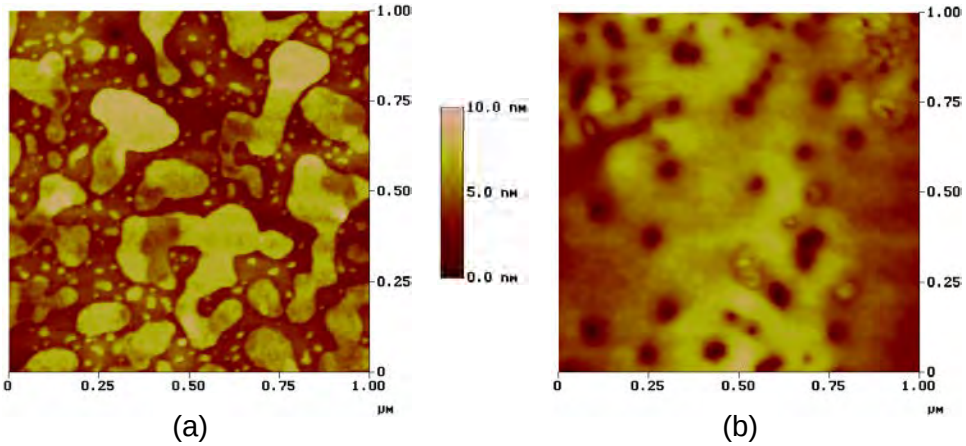
一方、本構造を用いて作製したダイオードの電気的特性においては、成長プロセス中の酸素プラズマ照射により、GaN表面が酸化し、それに伴いリーク電流が増大するという問題が残っています。現在、電気的特性改善のためにAlN薄層を挿入する等の構造最適化を進めています。現在までの構造評価の結果からは、AlNの膜厚が 3 nm以下と非常に薄い領域において、Alメタルドロップレットも確認されず、AlN表面を一様に覆う$AlO_x$連続的薄膜が得

られております。今後、この上に、Alと酸素プラズマを同時供給することで、厚さ 10–20 nm程度の$AlO_x$膜を形成した$AlO_x$/AlN/GaNヘテロ構造を作製する予定です。その上で、実際のトランジスタとしてのデバイス特性の改善につなげることを目指します。



(a) (b)

図 2： 酸化物・窒化物半導体複合構造 MBE 装置：(a) 外観写真、(b) 成長室模式図




(a) (b)

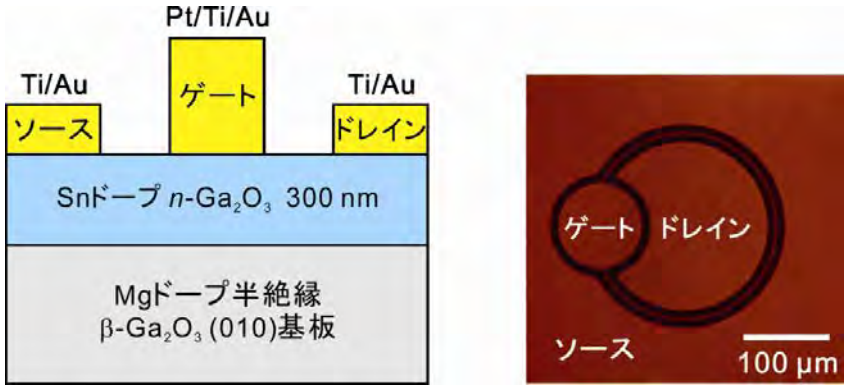
図 3： $AlO_x$/GaN ヘテロ構造の表面 AFM 像：(a) 高温アニール処理無し、(b) 有り

(3) 窒化物/$Ga_2O_3$複合構造

上述(1), (2)の窒化物半導体の上に酸化物を成膜する構造とは反対の構造に当たる、Ⅲ族酸化物半導体の上に窒化物を成膜した複合構造についても検討を進めています。

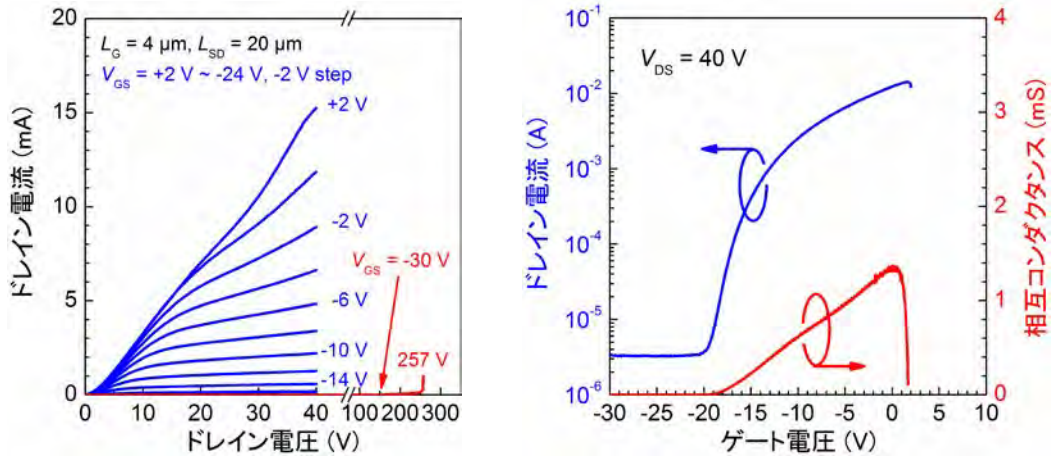
現状、酸化物半導体としては$Ga_2O_3$をメインに検討しています。我々は、2011 年 7 月に単結晶$Ga_2O_3$層をチャネルとしたトランジスタ（MESFET）の動作実証に世界に先駆けて成功しました（図 4）。そのデバイス特性は、非常にシンプルなデバイス構造であるにもかかわらず、オフドレイン耐圧 250 V以上、オン/オフ比約 4 桁などに代表されるように優れたものでありました（図 5）。また、もう一つのパワーデバイス部品の構成要素であるショットキーバリアダイオードに関しても、良好な特性が得られております。

これらの結果、$Ga_2O_3$の半導体としての素性の良さおよび主にパワーデバイス応用の高い可能性を示すに十分なものであると考えます。




(a) (b)

図 4： $Ga_2O_3$ MESFET の（a）断面模式図、(b）光学顕微鏡写真




(a) (b)

図 5： $Ga_2O_3$ MESFET の（a）電流－電圧特性、(b）トランスファー特性

## 3. 今後の展開

酸化物/窒化物半導体および窒化物/酸化物ヘテロ構造に分けて、今後の展開を記述いたします。

酸化物/窒化物半導体ヘテロ構造においては、現在の研究を継続し、AlN/GaN HFET構造上に$AlO_x$に代表される酸化物絶縁膜薄膜を形成し、その界面および界面近傍の結晶構造を精密に制御します。そして、界面準位の密度、エネルギー分布を制御し、GaN HFETのノーマリーオフ動作時のデバイス特性、信頼性の改善等につなげることを目指します。また、酸化物/窒化物半導体ヘテロ構造という、未開拓の半導体ヘテロ構造を実現することで、上述の短期的な目的だけでなく、新デバイス構造への研究展開を探っていきます。

窒化物/酸化物半導体ヘテロ構造においては、AlN/$Ga_2O_3$ヘテロ構造を用いた、高性能ノーマリーオントランジスタの開発を目指します。通常の障壁層にドーピングすることでそのヘテ

ロ界面に二次元電子ガス（2DEG）チャネルを形成するHEMT構造（例えば*n*–AlGaAs/GaAs, *n*–InAlAs/InGaAs HEMTなど）の場合、障壁層内への新たなチャネル形成、パラレル伝導を防ぐためには、ヘテロ界面チャネルの 2DEG濃度（$n_s$）が $5\times10^{12}$ $cm^{-2}$程度以下に限定されます。そのため、一般的に電子有効質量が比較的大きいワイドギャップ半導体の場合、移動度が抑えられ、チャネルシート抵抗が大きくなってしまう問題が生じます。この問題を回避するため、GaN HFETにおいては、結晶内分極効果および障壁層表面ドナー準位を利用して、$n_s=1\times10^{13}$ $cm^{-2}$を超える高濃度 2DEGを誘起する方式が一般的に用いられております。このGaN HFETの概念を、$Ga_2O_3$に導入することを目指します。具体的には、窒化物障壁層（主にAlNを想定）の分極効果、表面ドナーを利用して、窒化物/$Ga_2O_3$界面に高濃度 2DEGを形成できるのではと考えております。

更に将来的には、酸化物半導体と窒化物半導体を自由に組み合わせることにより、材料選択の幅を広げ、既存の化合物半導体系では不可能な新規デバイス構造の提案、実現へと展開していきます。この時、電子デバイスだけに限らず、光デバイス等へも範囲を広げて行く予定です。

4. 自己評価

さきがけ研究期間内当初の目標は、酸化物/窒化物ヘテロ構造（$AlO_x$/AlGaN/GaN HFET）に主に取り組み、デバイス実証まで行うことでした。その上で、さきがけ後に向けて$Ga_2O_3$エレクトロニクスおよび窒化物/$Ga_2O_3$ヘテロ構造にも着手するつもりでした。しかし実際は、$Ga_2O_3$トランジスタの動作実証に関する論文発表後の反響が大きく、その対応および今後の研究体制の準備に、2011 年 10 月以降は多くの時間を割く必要がありました。その結果、酸化物/窒化物ヘテロ構造に関しては、当初の予定より研究進捗が遅れております。その逆に、$Ga_2O_3$パワーデバイスおよび窒化物/$Ga_2O_3$ヘテロ構造の検討に関しては、当初の予定より大幅に前倒しで、国内産学官連携コンソーシアムによる、産業化へ向けた大規模なデバイス研究開発が進められる環境が整いつつあります。また同時に、$Ga_2O_3$を柱とするⅢ族酸化物半導体という新しい研究分野が世界的にも盛り上がりを見せつつあります。

以上のように、さきがけ研究 3 年半という比較的短期的なスパンで見た場合、当初予定と現状の達成状況は多少食い違いがあります。しかし、研究者自身の長期的（10 年程度）研究プランの中では、ほぼ計画通りかやや予想より順調に進んでいると考えております。

5. 研究総括の見解

東脇研究者は、ワイドギャップ半導体デバイス特性の向上をめざして、III 族酸化物と窒化物半導体の界面を制御する研究を行いました。酸化物/窒化物もしくは窒化物/酸化物構造において、界面構造を原子レベルで制御することで、形成される界面準位エネルギーおよび密度を制御し、新たなバンドエンジニアリングの可能性を探ることを目的としています。

東脇研究者は、2つの方向で研究しました。一つ目の研究方向性としては、GaNヘテロ構造トランジスタ（HFET）の特性改善および新規デバイス構造実現のために、$AlO_x$をAlGaN/GaN HFET構造上に、分子線エピタキシー（MBE）高真空成長室内で連続的に成長します。もう一つの方向性として、新ワイドギャップ半導体酸化ガリウム（$Ga_2O_3$）上に窒化物を成膜した構造について検討を行ないました。

第 1 の方向については、まず、AlGaN 表面バリアハイトに対する酸化の影響を調べることで、表面の原子配列に関する情報を得ようとしました。AlGaN 表面に形成される Al 酸化物の構造が、表面ドナーのエネルギー分布、密度に大きな影響を与えており、その酸化物構造は、形成時の温度に最も強く依存していることが伺われます。第 1 原理計算によると、界面には EC(electron counting)と OS(oxide stoichiometry)の 2 つの場合が考えられますが、低温(400℃)では前者が、高温(800℃)では後者であることが明かになりました。

第 2 の方向として、Ⅲ族酸化物半導体の上に窒化物を成膜した複合構造についても研究を進めました。酸化物半導体としては$Ga_2O_3$をメインに検討しました。2011 年 7 月に単結晶$Ga_2O_3$層をチャネルとしたトランジスタ(MESFET)の動作実証に世界に先駆けて成功しました。そのデバイス特性は、非常にシンプルなデバイス構造であるにもかかわらず、オフドレイン耐圧 250 V以上、オン/オフ比約 4 桁などに代表されるように優れたものでありました。

第 2 の方向が急速に進展し、$Ga_2O_3$パワーデバイスおよび窒化物/$Ga_2O_3$ヘテロ構造の検討に関しては、当初の予定より大幅に前倒しで、国内産学官連携コンソーシアムによる、産業化へ向けた大規模なデバイス研究開発が進められる環境が整いつつあります。また同時に、$Ga_2O_3$を柱とするⅢ族酸化物半導体という新しい研究分野が世界的にも盛り上がりを見せつつあります。

東脇研究者は、採択時点で UCSB に滞在しており、採択の翌年 4 月からのスタートとなりました。NICT の研究職という制約から、なにごとも 1 人で進める必要がありましたが、このような大きな成果が得られたことは非常に高く評価出来ます。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表


1. Masataka Higashiwaki, Srabanti Chowdhury, Mao-Sheng Miao, Brian L. Swenson, Chris G. Van de Walle, and Umesh K. Mishra, "Distribution of donor states on etched surface of AlGaN/GaN heterostructures", Journal of Applied Physics vol. 108, pp. 063719-1-6 (2010).
2. Masataka Higashiwaki, Srabanti Chowdhury, Brian L. Swenson, and Umesh K. Mishra, "Effects of oxidation on surface chemical states and barrier height of AlGaN/GaN heterostructures", Applied Physics Letters vol. 97, pp. 222104-1-3 (2010).
3. Masataka Higashiwaki, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Takekazu Masui, and Shigenobu Yamakoshi, "Gallium oxide ($Ga_2O_3$) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal $\beta$-$Ga_2O_3$ (010) substrates", Applied Physics Letters vol. 100, pp. 013504-1-3 (2012).
4. 東脇 正高、佐々木 公平、倉又 朗人、増井 建和、山腰 茂伸, "酸化ガリウムをパワー素子に - SiCよりも安く、高性能に -", 日経エレクトロニクス 4 月 2 日号、pp. 81-89 (2012).
5. Kohei Sasaki, Masataka Higashiwaki, Akito Kuramata, Takekazu Masui, and Shigenobu Yamakoshi, "$Ga_2O_3$ Schottky barrier diodes fabricated by using single-crystal $\beta$-$Ga_2O_3$

(010) substrates", IEEE Electron Device Letters, in press (2013/04).

（2）特許出願

研究期間累積件数：13件（国内出願 7件、PCT 国際出願 6件）

1. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高
   発明の名称： $Ga_2O_3$系半導体素子
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構
   出 願 日： 2011/9/8
   出願番号： 特願 2011-196435

2. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高、藤田 静雄、大友 明、大島 孝仁
   発明の名称： $Ga_2O_3$系HEMT
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大、東京工業大
   出 願 日： 2011/9/8
   出願番号： 特願 2011-196436

3. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高、藤田 静雄
   発明の名称： $Ga_2O_3$系半導体素子
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大学
   出 願 日： 2011/9/8
   出願番号： 特願 2011-196437

4. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高、藤田 静雄
   発明の名称： $Ga_2O_3$系半導体素子
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大学
   出 願 日： 2011/9/8
   出願番号： 特願 2011-196438

5. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高、藤田 静雄
   発明の名称： $Ga_2O_3$系半導体素子
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大学
   出 願 日： 2011/9/8
   出願番号： 特願 2011-196439

6. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高
   発明の名称： $Ga_2O_3$系半導体素子
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構
   出 願 日： 2011/9/8
   出願番号： 特願 2011-196440

7. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高
   発明の名称： $Ga_2O_3$系半導体素子
   出 願 人： (株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構
   出 願 日： 2011/11/9
   出願番号： 特願 2011-245520

8. 発 明 者： 佐々木 公平、東脇 正高、藤田 静雄、大友 明、大島 孝仁
   発明の名称： $Ga_2O_3$系HEMT

出　願　人:　(株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大、東京工業大
出　願　日:　2012/9/7
出願番号:　PCT/JP2012/072896

9. 発　明　者:　佐々木　公平、東脇　正高
発明の名称:　$Ga_2O_3$系半導体素子
出　願　人:　(株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構
出　願　日:　2012/9/7
出願番号:　PCT/JP2012/072897

10. 発　明　者:　佐々木　公平、東脇　正高、藤田　静雄
発明の名称:　$Ga_2O_3$系半導体素子
出　願　人:　(株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大学
出　願　日:　2012/9/7
出願番号:　PCT/JP2012/072899

11. 発　明　者:　佐々木　公平、東脇　正高、藤田　静雄
発明の名称:　$Ga_2O_3$系半導体素子
出　願　人:　(株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構、京都大学
出　願　日:　2012/9/7
出願番号:　PCT/JP2012/072900

12. 発　明　者:　佐々木　公平、東脇　正高
発明の名称:　$Ga_2O_3$系半導体素子
出　願　人:　(株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構
出　願　日:　2012/9/7
出願番号:　PCT/JP2012/072902

13. 発　明　者:　佐々木　公平、東脇　正高
発明の名称:　$Ga_2O_3$系半導体素子
出　願　人:　(株)タムラ製作所、(独)情報通信研究機構
出　願　日:　2012/11/8
出願番号:　PCT/JP2012/078985

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

招待講演(国際会議)

1. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "New widegap semiconductor $Ga_2O_3$ MESFETs and Schottky barrier diodes", 2012 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2012), Okinawa Seinen-kaikan, Japan, 2012/06/27-29.
2. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "Single-crystal gallium oxide metal-semiconductor field-effect transistors", 39th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2012), University of California, Santa Barbara, USA, 2012/08/26-30.
3. M. Higashiwaki, S. Chowdhury, B. L. Swenson, U. K. Mishra, T. Igaki, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Interface control of III-Oxide/Nitride composite structures", 2012

International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), Kyoto International Conference Center, Japan, 2012/9/25-27.

4. K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, ″MBE grown $Ga_2O_3$ and its power device applications″, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), Nara Prefectural New Public Hall, Japan, 2012/9/23-28.
5. M. Higashiwaki, ″Potential applications of wide bandgap semiconducting oxides″, International Workshop on ″Novel Semiconducting Oxides″, Schrödinger Zentrum, Campus Adlershof, Humboldt University, Germany, 2012/10/08.
6. M. Higashiwaki, ″Present status and future prospects of AlGaN for nitride-based electrical devices″, Intensive Discussion on Crystal Growth of Nitride Semiconductors″, Tohoku University, Japan, 2012/10/22-23.
7. M. Higashiwaki: “Device process techniques for gallium oxide ($Ga_2O_3$) electrical devices”, the 2013 Workshop on Compound Semiconductor Materials & Devices (WOCSEMMAD), Le Pavillon Hotel, New Orleans, Louisiana, USA, 2013/02/17-20.
8. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi: “Development of gallium oxide power devices”, 2013 DPG (German Physical Society) Spring Meeting, the University of Regensburg, Regensburg, Germany, 2013/03/10-15.
9. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi: ““Development of gallium oxide power devices (tentative)”, 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2013), Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, 2013/09/24-27.

招待講演(国内会議、セミナー)

1. 東脇　正高, Srabanti Chowdhury, Yi Pei, Rongming Chu, Brian L. Swenson, and Umesh K. Mishra, “AlGaN/GaNヘテロ構造における表面ドナー準位とドレイン電流コラプス”、電子情報通信学会電子デバイス研究専門委員会 11 月研究会「GaNトランジスタの進展と課題」、大阪大学中之島センター、2010/11/12.
2. 東脇　正高、“米国における窒化物半導体開発動向; 超高周波GaN 電子デバイス”、第 10 回窒化物半導体応用研究会、名古屋銀行協会大ホール、2011/3/10.
3. 東脇　正高、佐々木 公平、倉又 朗人、増井 建和、山腰 茂伸、“単結晶酸化ガリウムMESFET”、SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会第20回講演会、ウィンク愛知、2011/12/8, 9.
4. 藤田 静雄、東脇　正高、佐々木 公平、倉又 朗人、増井 建和、山腰 茂伸、大島 孝仁、大友 明、“酸化ガリウム半導体の機能とデバイス応用”、日本学術振興会第 161・162 委員会合同研究会「AlGaN, II-VI族, 酸化物の伝導制御とデバイス展開～ワイドギャップ半導体を俯瞰して～」、主婦会館プラザエフ、2012/3/2.
5. 藤田 静雄、東脇　正高、佐々木 公平、倉又 朗人 、増井 建和 、山腰 茂伸 、大島 孝仁 、大友 明、“ワイドギャップ半導体酸化ガリウムの基本特性と応用”、日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会第 55 回研究会、アイビーホール青学会

館、2012/4/27.

6. 東脇 正高、“酸化ガリウムパワーデバイスの開発・技術動向と 応用及び今後の展開”、日本技術情報センターセミナー「低コスト化進む次世代パワーデバイスの開発・技術動向と応用及び今後の展開」、メディアボックス（新宿）、2012/5/31.
7. 東脇 正高、“新材料：酸化ガリウム ～SiCよりも安くて高性能なパワー素子を目指して～”、日経エレクトロニクス「パワー半導体フォーラム 2012」、化学会館、2012/06/26.
8. 東脇 正高、佐々木 公平、倉又 朗人、増井 建和、山腰 茂伸、“酸化ガリウムパワーデバイス開発の現状と今後”、電気学会「クライド時代のユビキタス電子デバイス調査専門委員会」、法政大マイクロ・ナノテクノロジー研究センター、2012/07/10.
9. 東脇 正高、佐々木 公平、倉又 朗人、増井 建和、山腰 茂伸、“Single-crystal gallium oxide ($Ga_2O_3$) metal-semiconductor field-effect transistors”、第 31 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ修善寺、2012/07/11-13.
10. 東脇 正高、“新ワイドバンドギャップ半導体酸化ガリウムデバイスの研究開発動向”、日本ファインセラミックス協会イブニングセミナー、一光浜松町ビル、2012/07/26.
11. 東脇 正高、“$Ga_2O_3$電子デバイス研究開発の現状と今後”、日本学術振興会半導体界面制御技術第 154 委員会第 82 回研究会、首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス、2012/08/01.
12. 佐々木 公平、東脇 正高、倉又 朗人、増井 建和、ガルシア ビジョラ、島村 清史、山腰 茂伸、“$Ga_2O_3$のMBE成長とパワーデバイス応用”、日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会第 57 回研究会、アイビーホール青学会館、2012/10/19.
13. 東脇 正高、“新材料酸化ガリウムを用いたSiCより安価で高性能な次世代パワーデバイスの開発と今後の展望”、日本半導体商社協会最新技術講演会、伯東㈱本社、2012/10/25.
14. 東脇 正高、“酸化ガリウムパワーデバイス研究開発の現状と今後の展望”、「プラナリゼーションCMPとその応用技術専門委員会」第 121 回研究会、主婦会館プラザエフ、2012/10/26.
15. 東脇 正高、“$Ga_2O_3$パワーデバイス研究開発の現状と今後”、応用物理学会応用電子物性分科会研究会「ワイドギャップ半導体の基板から展開するデバイス ～実用デバイスへの展開～」、京都テルサ、2013/06/07.
16. 佐々木 公平、東脇 正高、倉又 朗人、増井 建和、山腰 茂伸：「Development of gallium oxide power devices (tentative)」、第 32 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖、2013/07/10-12.

受賞

1. 平成 24 年度情報通信研究機構成績優秀表彰（個人）、「高性能パワー半導体の研究開発 －世界初の酸化ガリウム($Ga_2O_3$)トランジスタの開発－」、2012/4/18.

著作物

1. 東脇　正高、“酸化ガリウム（$Ga_2O_3$)トランジスタを世界で初めて実現”、月刊セラミックス vol. 47, no. 5, pp. 379、2012/5/1.
2. Masataka Higashiwaki, "Gallium oxide trumps traditional wide bandgap semiconductors", Compound Semiconductor vol. 20, pp. 20–23、2012/6/1.
3. 東脇　正高、佐々木　公平、倉又　朗人、増井　建和、山腰　茂伸、“酸化ガリウムトランジスタ”、機能材料 vol. 32, no. 12, pp. 27–33、2012/11/5.
4. 東脇　正高、“$Ga_2O_3$基板・応用デバイス”、「2013 化合物半導体技術大全」, 2 編, 7 章, 4 節, pp. 98–101、電子ジャーナル、2013/01/21.
5. 東脇　正高、“5.3　超高速電子デバイス”、「ワイドギャップ半導体－あけぼのからエコ最前線へ－」、5 章　情報・通信エコ技術、pp. 334–344、培風館、2013/01/31.
6. 東脇　正高、“5.4　近未来情報・通信エコシステムへの展開”、「ワイドギャップ半導体－あけぼのからエコ最前線へ－」、5 章　情報・通信エコ技術、pp. 344–349、培風館、2013/01/31.
7. 東脇　正高、“新規ワイドギャップ半導体・酸化ガリウムの成膜と物性およびMESFET試作評価”、「次世代結晶性半導体におけるナノ成膜ダイナミックスと界面量子効果」、（株）エヌ・ティー・エス、2013/03 出版予定.

# 研　究　報　告　書

## 「グラフェン量子ドットを用いた新機能素子の実現」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成21年10月～平成25年3月
研 究 者：　町田　友樹

1．　研究のねらい

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状に配列された単原子層膜であり、2004 年に劈開法により初めて実現された。グラフェン中のキャリアはディラックフェルミオンと呼ばれる相対論的粒子として振る舞うため、極めて特異な物性を示すとともに、既存の材料系では不可能な素子応用が実現できる可能性があり、基礎・応用の両面で重要な新規材料系である。

本研究では、グラフェンナノ構造の物性制御による新機能素子の実現を目的として、①グラフェンナノ構造作製手法の確立、②グラフェンナノ構造におけるバリスティック（弾道的）伝導の観測、③グラフェンナノ構造へのスピン注入、④グラフェンナノ構造を用いた超高感度光検出器の実現に向けて研究を行った。

①ナノ構造の作製では、グラフェンに対する新しいリソグラフィー手法として、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた局所酸化法を行った。グラフェンは基板表面に形成された単原子層膜であるため、分解能の点でAFM局所酸化法に最も理想的な系であり、一般的な電子線リソグラフィー法では作製できないような微小ナノ構造の実現を目指した。②バリスティック伝導の観測では、h-BNをグラフェンの下地とすることでキャリア移動度を大幅に向上させ、室温における巨視的な平均自由行程を実現した。キャリアの伝導がバリスティック的になることによる特異なキャリア伝導現象や、ディラックフェルミオンの特殊性に起因する物理現象の観測を試みた。③スピン注入の実現では、(a)ALD（Atomic Layer Deposition）法により堆積した$Al_2O_3$/PTCAトンネルバリア、(b)ホイスラー合金電極、(c)六方晶窒化ホウ素（h-BN）トンネルバリアという3種類の手法を用いて、グラフェンへの安定・高効率なトンネルスピン注入手法の確立を目指した。④超高感度光検出では、ディラックフェルミオンが磁場中で形成する特異なランダウ準位を利用し、サイクロトロン吸収による光起電力効果の観測を行った。半導体では同種の光検出は極低温（10 mK – 4.2 K）のみでしか実現できないため、実用温度領域である 77 K以上での高感度光検出と検出可能波長域の拡大を目指した。

2．　研究成果

（1）概要

グラフェンナノ構造の作製およびh-BN上へのグラフェン転写という2つの重要な素子作製要素技術を確立し、単電子トンネリング、バリスティック伝導などの量子輸送現象を観測し、さらにサイクロトロン吸収による高感度光検出、独自のトンネルバリア構造を利用したスピン注入手法を実現した。技術的な側面では、AFMを用いた局所酸化手法を確立し、グラフェン及び酸化グラフェンナノ構造の作製を行った。また、高移動度グラフェン/h-BNを作製し、通常のグラフェン/$SiO_2$の 10 倍以上のキャリア移動度を実現した。量子輸送現象の側面では、バリスティック伝導現象としてキャリア集束効果および磁気整合効果を観測した。

ディラックフェルミオンのサイクロトロン半径と伝導チャネル幅の整合よる磁気抵抗効果を観測し、グラフェン固有の磁気整合係数の存在を見出した。新機能素子応用の側面では、ディラックフェルミオンが磁場中で形成するランダウ準位間のサイクロトロン共鳴を利用することにより、高感度中赤外光検出を実現した。200 K程度まで光起電力効果が観測可能であり、実用温度領域である77 K以上での高感度光検出を実現した。また、グラフェンへの高効率スピン注入を実現するため、(i)ALDにより堆積した$Al_2O_3$/PTCAトンネルバリア、(ii)h-BNトンネルバリア、(iii)ホイスラー合金電極、を利用した 3 種類のスピン注入手法を実現した。さらにグラフェンにおけるスピン緩和メカニズム解明に向けて、コヒーレントな(弱局在)領域におけるスピン緩和を調べ、スピン緩和との相関を議論した。

(2)詳細

研究テーマ A「グラフェンナノ構造の作製」

(a)電子線リソグラフィー法によるナノ構造作製と伝導特性評価

メカニカル劈開法により作製した単層グラフェンに対して、電子線リソグラフィーと酸素プラズマエッチングを用いて、グラフェンナノ構造の作製を行った。グラフェンナノリボンにおける伝導ギャップの形成、グラフェン量子ドットにおけるクーロンブロッケード効果と単電子トンネリング、直列二重量子ドットにおける電荷安定度ダイアグラムの測定と量子ドット間結合の制御、並列二重量子ドットにおける単電子スイッチング効果を観測した。

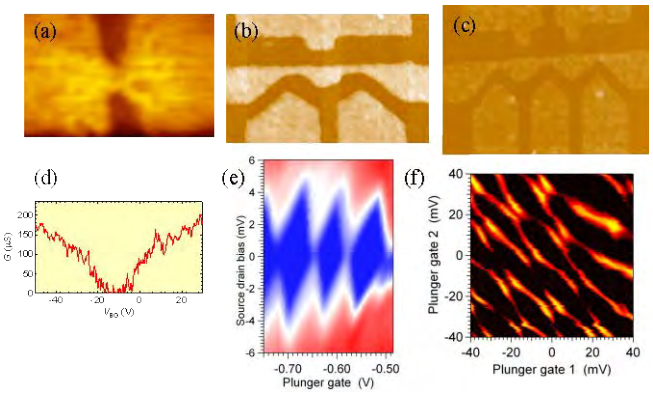



図1 グラフェンナノ構造と伝導特性。(a)ナノリボン。(b)単一量子ドット。(c)直列二重量子ドット。(d)伝導ギャップ形成。(e)クーロンダイヤモンド。(f)電荷安定度ダイアグラム。

(b) 原子間力顕微鏡(AFM)局所酸化法によるグラフェンナノ構造の作製

メカニカル劈開法により作製した単層グラフェンに対して、AFM を用いた局所酸化法により、グラフェンナノ構造の作製を行った。AFM カンチレバーに電圧を印加して掃引することにより、カンチレバー近傍のグラフェンを酸化(絶縁化)することで、グラフェンナノ構造の作製が可能になる。グラフェンのリソグラフィー加工では電子線描画法とプラズマエッチングの組み合わせが一般的であるが、AFM の利用により、より微細な構造を電子線レジストを使用せずに作製することに成功した。酸化条件の最適化により最小チャネル幅 10 nm のグラフェンナノリボンの作製を実現した。グラフェンナノリボンにおけるトランスポートギャップの形成および単電子トンネリングを観測した。さらにカンチレバー電圧の調整により、酸化グラフェン領域のト

ランスポートギャップが制御可能であることを示した。局所的なバンドギャップエンジニアリングに対応する。

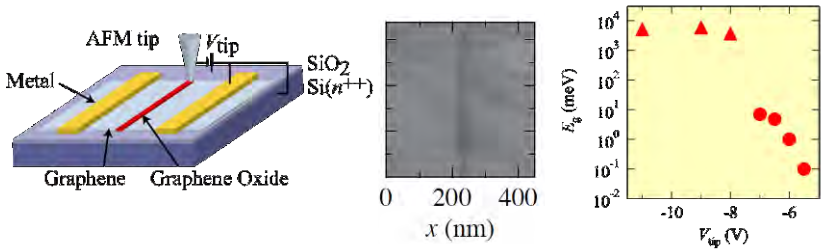



図2　AFM 局所酸化法によるグラフェンナノ構造の作製。(a)局所酸化法。(b)グラフェン/酸化グラフェン/グラフェン接合。(c)伝導ギャップ制御。

研究テーマ B「グラフェンにおけるバリスティック伝導の観測」

グラフェンをh-BN結晶上へ転写することによってキャリア移動度を大幅に向上させ、バリスティック伝導に起因する磁気整合効果を観測した。シリコン基板との相互作用を抑制することにより 100,000 $cm^2/Vs$以上のキャリア移動度が得られ、平均自由行程は室温においても 1 μm程度に達した。さらに伝導度の温度依存性からグラフェン中の散乱機構の解析を行い、不純物散乱と基板の光学フォノンによる散乱の抑制により平均自由行程が増大していることを明らかにした。

十字型細線構造において、バリスティック伝導に起因するキャリア収束効果を観測した。磁場の反転、キャリア種類の反転により系統的に非局所電圧が生じる様子が観測された。多重反射による信号も得られ、グラフェン端における鏡面散乱度を定量的に評価した。

伝導チャネルにおけるバリスティック伝導とチャネル端における拡散的散乱の結果として、サイクロトロン半径と伝導チャネル幅の整合に起因する特異な磁気抵抗効果が観測された。グラフェンにおける整合係数として $\alpha = W / R_C = 0.95$ が得られ、半導体二次元電子系の場合（$\alpha = 0.55$）とは異なる値を取り、グラフェンに固有な端散乱の存在を示唆している。

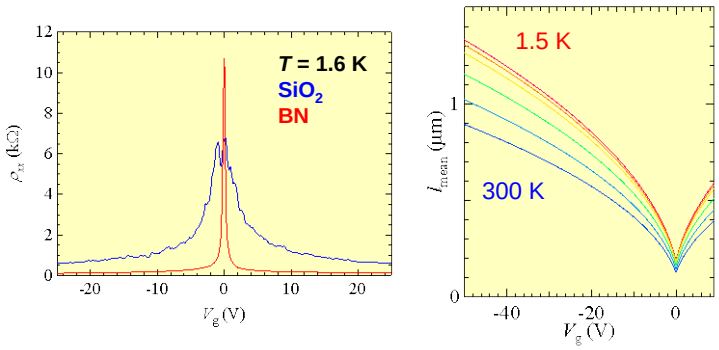



図3　高移動度グラフェン/h-BNとグラフェン/$SiO_2$の電気伝導特性の比較。伝導度より導出したキャリアの平均自由行程。

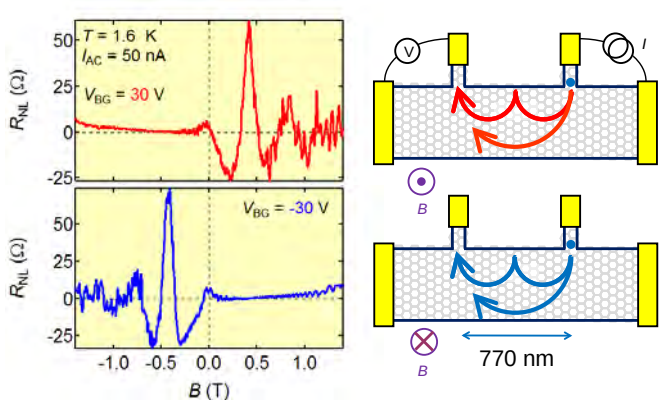



図4　高移動度グラフェン/h-BN におけるバリスティック伝導。キャリア収束効果により非局所電圧が生じる。

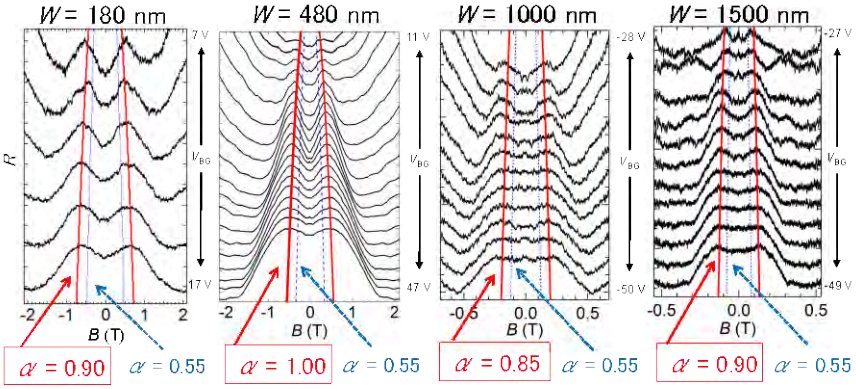



図5　高移動度グラフェン/h-BN におけるバリスティック伝導。ディラックフェルミオンのサイクロトロン半径と伝導チャネル幅の整合により磁気抵抗効果が生じる。

研究テーマ C「グラフェンにおける高感度光検出の実現」

グラフェン/h-BN ホールバー型素子に対して波長 10 μm の中赤外光を照射することにより、2 種類の光応答が観測された。一方の光応答信号は量子ホール状態間遷移領域で観測され、低温、大バイアス電流の条件下で支配的である。もう一方の光応答信号は量子ホール状態で観測され、高温、小バイアス電流の条件下で支配的である。前者の信号強度はバイアス電流に比例し、広い磁場範囲の量子ホール状態間遷移領域で観測され、ボロメトリック効果によるものである。後者の信号強度はバイアス電流に依存せず、電流値ゼロでも観測される。サイクロトロン共鳴に対応する磁場でのみ共鳴的に観測されるため、サイクロトロン吸収に起因する光起電力効果である。両者の温度依存性は顕著に異なり、ボロメトリック効果による光応答が低温のみで観測されるのに対し、サイクロトロン吸収に起因する光起電力効果は 200 K 程度の比較的高温域まで観測可能である。素子応用の観点からは 77 K 以上の実用温度域における超高感度光検出の実現が望まれており、グラフェン高感度光検出器への応用可能性を示している。グラフェンナノリボンにおけるボロメトリック効果を用いた光検出も実現している。

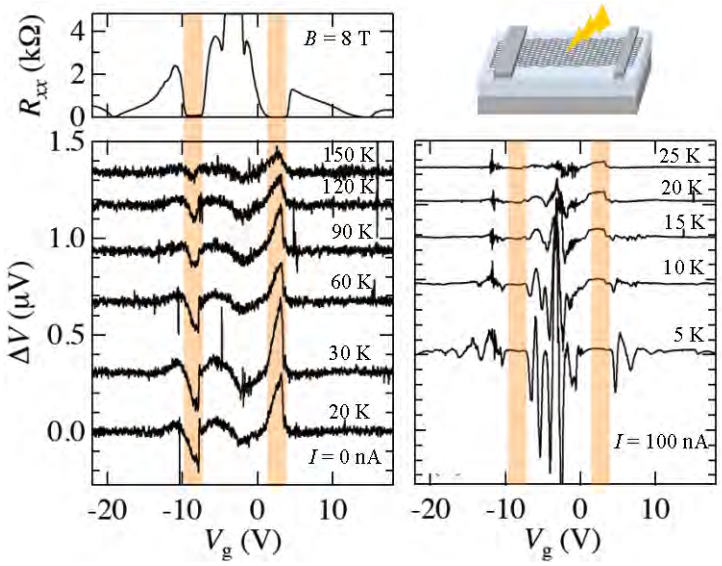



図6　高移動度グラフェン/h-BN における光応答。量子ホール状態におけるサイクロトロン吸収に起因する光起電力効果（左図）と量子ホール状態間遷移領域におけるボロメトリック効果に起因する光抵抗効果（右図）。

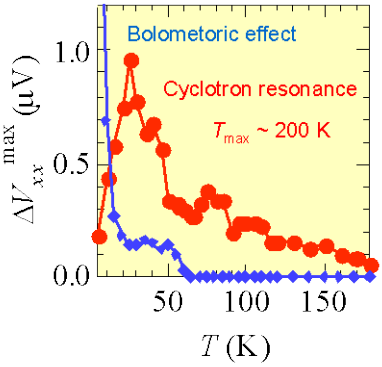



図7　高移動度グラフェン/h-BN における光応答の温度依存性。

研究テーマ D「グラフェンへのスピン注入とスピン伝導制御」

グラフェンはスピン伝導のための理想的なチャネル材料として期待されている。高効率の安定したスピン注入には強磁性電極/グラフェン界面におけるトンネルバリア制御が重要であり、新規なトンネルバリア作製法として、PTCA (perylene tetracarboxylic acid)自己形成単分子膜とALD (atomic layer deposition)法を用いた$Al_2O_3$堆積の組み合わせによるトンネルバリア導入を行った。トンネル抵抗の制御が可能になり、明瞭な磁気抵抗効果が観測され、グラフェンへのトンネルスピン注入を実現した。Hanle効果によりスピン緩和時間を実験的に決定し、スピン緩和のメカニズム解明を進めた。さらに、低温におけるスピン緩和とキャリアの局在の相関を明らかにした。

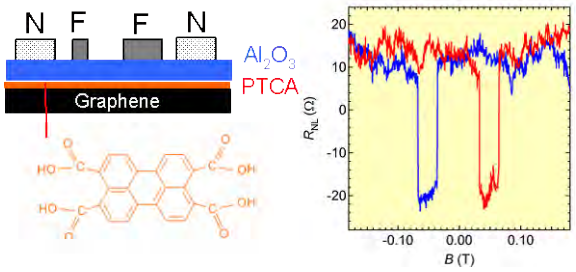
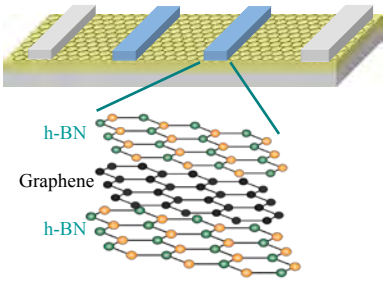



図8　ALD-$Al_2O_3$/PTCAトンネルバリアを有するグラフェンスピンバルブ素子におけるトンネルスピン注入。

より高品質なトンネルバリア実現のため、h-BN/グラフェン/h-BN 構造を作製し、単原子層 h-BN をトンネルバリアとして用いることにより、磁気抵抗効果の観測に成功した。h-BN/グラフェン/h-BN サンドイッチ型構造を利用することにより、グラフェンのキャリア移動度を極めて高い状態に保持したまま、原子層数制御したトンネルバリアを用いたトンネルスピン注入が可能となった。

さらに別のスピン注入手法として、ホイスラー合金 CoFeSi をグラフェンへ接合してスピン注入を行い、スピン伝導の観測に成功した。ホイスラー合金の高いスピン偏極率を利用することにより磁気抵抗効果が拡大され、さらに長距離に渡るスピン伝導の観測が可能となった。ホイスラー合金を用いたグラフェンへのスピン注入は初めての実現である。



グラフェンにおける高効率・安定なトンネルスピン注入手法を確立したことを利用して、グラフェンナノ構造へのスピン注入とスピン伝導制御に向けて展開する。スピン緩和メカニズムの解明およびスピン緩和時間の延長も試みる。単一量子ドットスピンバルブ素子におけるスピン伝導を制御し、スピン FET 実現へのステップとする。

4. 自己評価

電子線リソグラフィー法によるグラフェンナノリボン、量子ドット、直列二重量子ドット、並列二重量子ドットの作製に成功するとともに、AFM 局所酸化を用いたグラフェンナノ構造の作製手法を確立した。酸化グラフェンの酸化度制御も実現し、様々な設計のグラフェンナノ構造を自在に作製することが可能となり、「グラフェンナノ構造の作製」のねらいはほぼ実現した。

h-BN 上グラフェンの作製による超高キャリア移動度の実現は、当初の計画に含めていなかったテーマであるが、キャリア移動度の向上は提案したいずれの素子の実現にも必要不可欠であるとともに、基礎・応用の両面で極めて重要な要素であり、本技術を確立することが出来たことは、今後の発展に向けた重要なステップである。この技術を活用することでバリスティック伝導の観測、磁気整合効果、Fabry-Perrot 干渉、Klein トンネリングの観測へ展開することができた。この点では、当初のねらい以上の成果が上げられた。

グラフェン/h-BN におけるサイクロトロン共鳴に起因する光起電力効果の観測はこれまでに報告されている半導体およびグラフェンにおける光伝導とは異なる現象であり、物理的な新規性があるとともに、200 K において高感度中赤外光検出を実現しており、「高感度光検出器の実現」の点で大きな進展である。一方、グラフェン量子ドットにおける単一光子検出は実現に至らなかったが、単一光子検出に必要な量子ホール端状態-バルク状態間非平衡分布がサイドゲート付きホールバー素子において観測できている。また、並列二重量子ドットを用いた単一光子検出に必要な単電子スイッチング効果も実現できており、いずれの原理の利用によっても、今後の展開で単一光子検出の実現が期待できる。

ALDにより堆積した$Al_2O_3$/PTCAトンネルバリアによるグラフェンへのスピン注入、単層h-BNトンネルバリアによるスピン注入、ホイスラー合金からのスピン注入、という3つの新しい手法でグラフェンへのトンネルスピン注入を実現したことは、「グラフェンスピン伝導」の点で最も基盤となる基礎技術要素を確立したことになり、グラフェンナノ構造におけるスピン伝導制御への道筋が拓けた。

5. 研究総括の見解

町田研究者は、ナノ加工したグラフェンドットを使った様々な機能デバイスの研究に取り組みました。まず、グラフェンナノ構造の作製および h-BN 上へのグラフェン転写という 2 つの重要な素子作製技術を確立し、これを用いて単電子トンネリング、バリスティック伝導などの量子輸送現象を観測しました。さらにサイクロトロン吸収による高感度光検出に成功したほか、独自のトンネルバリア構造を利用したスピン注入を実現しました。

技術的な側面では、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた局所酸化手法を確立し、グラフェン及び酸化グラフェンナノ構造の作製を行いました。また、高移動度グラフェンをh-BN基板上に

作製し、$SiO_2$基板上のグラフェンの 10 倍以上のキャリア移動度を実現しました。

量子輸送現象については、磁界下でキャリアが集束する効果および磁気整合効果を観測することができ、グラフェン中でバリスティック伝導が起きていることを実証しました。伝導チャネルにおけるバリスティック伝導とチャネル端における拡散的散乱の結果として、サイクロトロン半径と伝導チャネル幅の整合に起因する特異な磁気抵抗効果を見いだし、グラフェンにおける整合係数は半導体二次元電子系の場合とは異なる値を取り、グラフェンに固有な端散乱があることを見いだしました。

新機能素子応用については、ディラックフェルミオンが磁場中で形成するランダウ準位間のサイクロトロン共鳴を利用することにより、実用温度領域である 77 K 以上での高感度光検出を実現しました。

また、グラフェンへの高効率スピン注入を実現するため、(1)ALDにより堆積した$Al_2O_3$/PTCAトンネルバリア、(2)ホイスラー合金電極、(3)2 原子層h-BNトンネルバリアという 3 種類のトンネルスピン注入手法を実現しました。これによって、トンネル抵抗の制御が可能になり、明瞭な磁気抵抗効果が観測され、グラフェンへのトンネルスピン注入を実現しました。またスピン緩和のメカニズム解明のため磁場によって抵抗が変調される効果（Hanle効果）の観測に成功し、スピン緩和時間を実験的に決定しました。このような結果は、BN上に作製しなければ見られなかったもので、すばらしい成果だと思います。

町田研究者は、当初の計画をほぼ実現しただけでなく、一部は計画以上の成果を得ることができたという点で大いに評価されます。しかし、これだけ多くの研究成果が出ているにもかかわらず、第一著者論文、学会発表、特許がやや少ないので、早いうちにきちんとまとめたものを発表されることを期待します。

6. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表


1. S. Masubuchi, K. Iguchi, T. Yamaguchi, M. Onuki, M. Arai, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida, “Boundary scattering in ballistic graphene”, Phys. Rev. Lett. **109**, 036601-1-5 (2012).
2. T. Yamaguchi, S. Masubuchi, K. Iguchi, R. Moriya, T. Machida, “Tunnel spin injection into graphene using $Al_2O_3$ barrier grown by atomic layer deposition on functionalized graphene surface”, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 849-852 (2012).
3. S. Masubuchi, M. Arai, and T. Machida, “Atomic force microscopy based local tunable oxidation of graphene”, Nano Letters **11**, 4542-4546 (2011).
4. M. Arai, S. Masubuchi, T. Yamaguchi, and T. Machida, “Observation of single electron switching in graphene parallel double quantum dots”, J. Phys. Conf. Ser. **334**, 012041-1-4 (2011).
5. S. Masubuchi, K. Suga, K. Kindo, S. Takeyama, and T. Machida, “Observation of quantum Hall effect in mono- and bi-layer graphene using pulse magnet”, J. Phys. Conf. Ser. **334**, 012037-1-4 (2011).

（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）

# 研　究　報　告　書

## 「電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成21年10月～平成25年3月
研 究 者：　山本　浩史

1．　研究のねらい

これまでデバイス材料として用いられることの少なかった有機強相関物質を使って、新しい原理の有機デバイスを開発するということを主眼に研究を行った。有機電子デバイスは近年フレキシブルエレクトロニクスとして注目を集めているが、その動作速度や安定性についてはまだ改良の必要があり、材料および動作原理についての革新的発展が求められている。そこで、本研究ではこれまで有機デバイスの材料としてあまり検討されていない化合物型有機半導体（電荷移動錯体）に注目し、デバイス作製技術の開発と動作原理の解明を行った。特に、電荷移動錯体のなかでも強相関電子系であるモット絶縁体の諸物性はバンドフィリングに敏感で、電子間のクーロン反発のために通常の半導体や金属では起きないような現象が見られることから、研究対象を有機モット絶縁体に絞った。このような物質群では電子系の相転移が数多く知られており、これを利用することがユニークで効率の高いデバイス開発に結びつく可能性がある。そこで本研究ではそうした強相関物質ならではの特性を有機エレクトロニクスに適用し、高効率のフレキシブルデバイスを開発することをねらいとした。

2．　研究成果

（1）概要

本研究課題においては、有機系で世界初となる『相転移トランジスタ』を2種類開発することに成功した。ひとつは界面においてモット転移を起こすモット型電界効果トランジスタ（Mott-FET）、もうひとつは超伝導を誘起する超伝導 FET である。またこれに付随して、動作温度向上のための単分子膜（SAM 膜）モット FET の開発や、積極的な電子相関制御のための歪み制御手法の開発も行った。

（2）詳細

研究テーマA「有機モット FET の動作原理の解明」

まず研究を推進する上で重要となるデバイス動作原理の解明に取り組んだ。通常の有機電界効果トランジスタ（FET）においては、ゲート電界によって誘起された電荷が分子・絶縁体界面に蓄積され、これがキャリアとなってソース・ドレイン電極間に電流が流れるようになる。ところが有機モット絶縁体の界面に同様のゲート電界をかけたときの動作様式は必ずしも自明ではない。これは図1右に示すような、モット絶縁体が置かれている特殊な状況に起因する。すなわちモット絶縁体中の電子は、ちょうど格子点密度と同じ濃度（バンドフィリング＝0.5）を有することにより、互いの間に働くクーロン斥力が最大化され、身動きのとれない状況になっている。ところが化学的ドーピングあるいは電界によるフィリング制御を行

い、バンドフィリングを 0.5 から少しでもずらしてやると、急激にクーロン斥力が遮蔽され、金属的な電子相が実現する。(モット転移)。このような状況では電界によって誘起されたキャリアだけでなく、元からバンド中に存在する高密度の電子が全て伝導に関与するようになり、電子相変化(相転移)による劇的なON／OFFのスイッチング特性が期待できる。

そこで我々が開発した有機モットFETにおいて、κ-Br と呼ばれるモット絶縁体チャネル中での相転移が実現しているかどうかという点を検証することとした。トランジスタ界面において相転移が起きたかどうかを検証するためには、ゲート電圧印可後に界面が金属状態になっているかどうかを調べることが有効である。そのためにはキャリア密度の値やフェルミ面存在の有無がキーポイントとなるため、これらの状況を検証するためのホール効果測定とゼーベック効果測定を行った。まず5～50Kの領域でゲート電圧を変えながらホール係数を求め、キャリア密度を見積もったところ、ゲート印加後の界面におけるキャリア密度は金属状態と同様の非常に高い密度であることが明らかとなった。これは通常のFETで見られるような単純な誘起キャリア密度の増減によるスイッチングではなく、バンド中に存在する高密度のキャリアがモット転移を起こした結果、モビリティが急激に変化してトランジスタのスイッチングが起きたことを示している。

一方、ゼーベック効果の測定においては、ゼーベック係数の異方性に着目して実験を行った。κ-Br は金属状態において異方的なフェルミ面を持っていることが知られており、a 軸方向にはホール的(正のゼーベック係数)、c 軸方向には電子的(負のゼーベック係数)を与える。そこでゲート電圧を変えながらモットFETのゼーベック係数を a,c 両軸方向について測定した。まずトランジスタがOFFの状態でゼーベック係数を測定したところ、a 軸、c 軸方向ともに正の値を示した。ところがゲート電圧を上げていくと、c 軸方向のみ符号反転が起き、金属的なフェルミ面から期待される異方性が出現した。これはホール効果の結果と同様、ゲート印加によってバンド構造がスイッチしていることを示しており、有機モットFETが強相関電子特有の性質に基づく相転移トランジスタであることを証明出来している。このモットFETは有機系で初の相転移FETである。

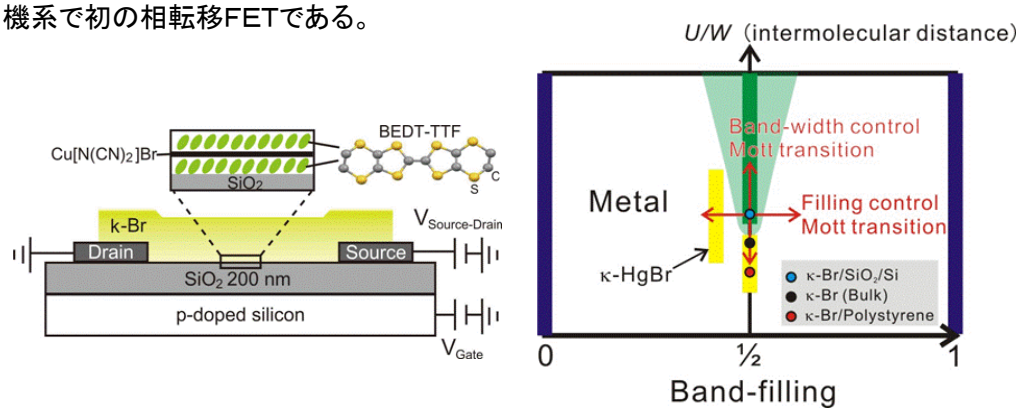



図1:有機モットFETの断面図(左)と有機モット絶縁体の電子系相図(右)。薄膜状のモット絶縁体(κ-Br)単結晶を基板に貼り付けることによってデバイスを作製する。κ-Brの正式な化学組成式は $(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)。右図において、緑の線で描かれている部分がモット絶縁体、黄色い線で描かれている部分が超伝導体、周囲の白い部分が金属領域となっている。

研究テーマB「電場誘起超伝導トランジスタ」

図１右に示されているように、モット絶縁体の周囲には低温において超伝導相が隣接しており、十分な量のキャリア注入ができれば絶縁体-超伝導転移を用いた相転移トランジスタを創成することができると考えられる。そのためには歪み制御によってκ-Brの電子相をモット転移のごく近傍に持っていくことが重要と考えられるため、基板としてシリコンよりも熱収縮率の大きい$SrTiO_3$を用いることとした。ゲート絶縁膜として$Al_2O_3$を積層し、その上にκ-Brをのせてゲート電圧を印加したところ、8V以上のゲート電圧をかけたとき、$T_C$ = 5 Kで超伝導転移が起きることが明らかとなった(図３)。IV曲線の測定結果から、デバイス中ではジョセフソン接合（JJ）が形成されており、このスイッチングがゲート操作によって誘起されていると推測される。これはκ-Br中で超伝導相とモット絶縁相の分離が起きており、ゲート操作によって各相の存在比が変わることによるスイッチングが起きているためと考えられる。JJは量子コンピューティングやRapid-Single-Flux-Quantumなどの'Beyond CMOS'デバイスで使われる素子であるが、これまでゲートによる制御を行うことは困難であった。今回開発された素子はゲートによってJJのスイッチングを行うことを可能とするため、こうした超伝導回路の量子状態を用いる計算手法に活用されることが期待される。

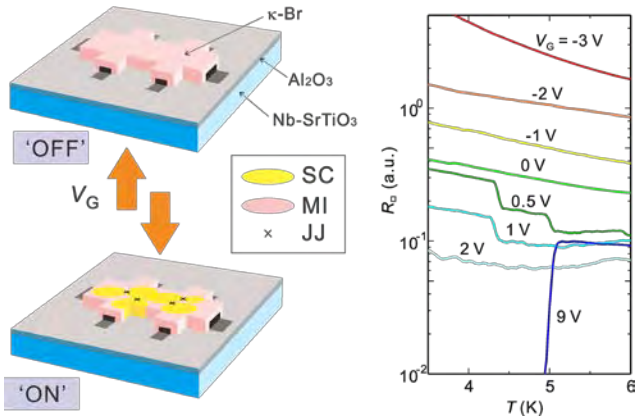



図３：各ゲート電圧における抵抗値の温度依存性（右）と、デバイスの模式図（左）。デバイスのOFF 状態ではモット絶縁相(MI)が全体を覆っているが、ゲート電圧をかけると超伝導相(SC)が出現し、ジョセフソン接合(JJ)ネットワークを作ることによってON 状態になる。

研究テーマC「室温動作への試み」

（1）で述べたモットFETに関する実験は低温での動作を検証したものであるが、原理的には同様のトランジスタ動作を室温でも実現出来るはずである。室温動作のためにはより高いモットギャップをもったモット絶縁体がなるべく薄い膜厚でチャネル形成することが必要である。高いモットギャップを持ったチャネルを形成するために、他の有機モット物質の検討・開発、Self-Assembled-Monolayer(SAM膜)形成による単分子チャネルの活用、および機械的歪み制御によるギャップ制御などを行った。機械的歪み効果を使うと、Mott-FETの電界効果モビリティーは最高で 900 $cm^2/Vs$を示すことが明らかとなった。

3. 今後の展開

本課題による研究成果によって、これまで注目されることの少なかった有機電荷移動錯体

が相転移トランジスタの材料として利用可能であることが明らかとなった。まずその室温動作については、今後物質探索も含めて行っていきたい。また電荷移動錯体においては、モット転移の他にも電荷整列転移、パイエルス転移、反強磁性転移、強誘電転移など様々な転移が知られており、伝導性だけでなく磁性・誘電性・光学特性などが結合した相転移の利用が可能である。原理的にはこれらの相転移はバンドの充填率によって制御可能なはずで、今後は様々な物性が結合した電子素子の開発が考えられる。また、今回開発した超伝導トランジスタは超伝導のコヒーレンス制御に展開出来る可能性があり、ゲート電圧による制御が可能な SQUID 素子の開発についても検討したいと考えている。

4. 自己評価

有機材料を用いて新しい原理の強相関トランジスタを開発する、という当初の最重要課題は十分に達成されたと考えている。とりわけトランジスタ界面で相転移が起きていることを証明し、最初に開発したモット転移トランジスタのみならず、超伝導転移トランジスタまでも実現できた点は当初の予想以上の成果である。また、デバイス移動度の目標としていた 200 $cm^2/Vs$という数値も、限定的な条件ながら 900 $cm^2/Vs$という値を出すことが出来たので、数値としては達成出来たと言うことができる。一方で動作温度の上昇については未だに改良の余地があるが、現状ではモットギャップの大きな物質の探索と分子活性層の薄膜化をさらに進めるという設計指針を得ることが出来た点が評価出来ると考えている。

5. 研究総括の見解

山本研究者は、化学合成の専門家でありながら、物性・デバイスに深い知見を有する研究者です。彼は、これまでデバイス材料として用いられることの少なかった有機強相関物質を使って、新しい原理の有機デバイスを開発するということを提案し、これまで有機デバイスの材料としてあまり検討されていない電荷移動錯体と称される有機化合物半導体のうちモット絶縁体を取り上げ、デバイス作製技術の開発と動作原理の解明を行いました。この結果、有機系で世界初となる『相転移トランジスタ』を2種類開発することに成功しました。

相転移トランジスタのひとつは、界面においてモット転移を起こすモット型電界効果トランジスタです。κ−Br と略称される有機モット絶縁体をチャネルとしてバックゲート型FETを作製したところ、非常に立ち上がりの急峻なスイッチング特性を得ることができました。ホール効果・熱電効果の測定から、通常のFETで見られるような単純な誘起キャリア密度の増減によるスイッチングではなく、バンド中に存在する高密度のキャリアがモット転移を起こした結果、移動度が急激に変化してスイッチングが起きたことを明らかにしました。有機系でモット転移を用いたトランジスタを作製したのは世界初で、世界中から注目されています。モットギャップを大きくすれば室温動作も可能であり、今後の期待が持てます。

もうひとつは電界で超伝導を誘起する超伝導 FET です。基板と薄膜の熱膨張係数の違いを利用した歪み制御によって κ−Br の電子相をモット転移のごく近傍に誘導し、8V 以上のゲート電圧をかけたとき、TC = 5 K で超伝導転移が起きることを明らかにしました。κ−Br 中で超伝導相とモット絶縁相の分離が起きていてジョセフソン接合になっており、ゲート操作によって各相の存在比が変わることによるスイッチングが起きていると考えられます。今後、ゲート電圧による制御が可能な SQUID 素子の開発も視野に入っており、発展が期待されます。

このように、有機物で世界初となる相転移トランジスタが開発された点、高く評価できます。なお、できれば、原理特許となるような知的所有権を確立されることを期待します。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表


1. Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Electric-Field-Induced Mott Transition in an Organic Molecular Crystal", Phys. Rev. B, 84, 125129/1-125129/9 (2011).
2. Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Field-Induced Carrier Delocalization in the Strain-Induced Mott Insulating State of an Organic Superconductor", Phys. Rev. Lett., 103(11), 116801/1-116801/4 (2009).
3. H. M. Yamamoto, M. Hosoda, Y. Kawasugi, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Field Effect on Organic Charge-Ordered/Mott Insulators", Physica B:Condensed Matter, 404(3-4), 413-415 (2009).
4. T. Kiss, A. Chainani, H. M. Yamamoto, T. Miyazaki, T. Akimoto, T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Fukaya, R. Kato, and S. Shin, "Quasiparticles and Fermi Liquid Behaviour in an Organic Metal", Nature Communications, 3, 1089/1-1089/6 (2012).
5. T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, "Bilayer Mott System Based on $Ni(dmit)_2$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) Anion Radicals: Two Isostructural Salts Exhibit Contrasting Magnetic Behavior", Inorg. Chem., 51(21), 11645-11654 (2012).


### (2)特許出願

該当無し。

### (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)


1. 山本浩史、川椙義高、「静電キャリアドーピングによる電界誘起モット転移」固体物理, 46, 75-85 (2011).
2. 山本浩史、「有機モット絶縁体界面を用いた相転移トランジスタ」表面科学, 32, 33-38 (2011)
3. 山本浩史、「分子性導体のデバイス化と有機モット FET の開発」Molecular Science, 4, A0032/1-A0032/9 (2010).
4. H. M. Yamamoto, "Field-induced superconductivity at an organic transistor interface", IWAMSN2012, Ha Long, Vietnam (Nov. 2012) (Invited)
5. H. M. Yamamoto, "Electrostatic doping into an organic superconductor" M2S, Washington D.C., U.S.A. (Aug. 2012) (Invited)
6. H. M. Yamamoto, "Field-induced Mott-transition in an organic FET interface", Workshop on Dirac Electron Systems 2011, Tsukuba, Japan (Jan., 2011) (Invited)
7. H. M. Yamamoto, "Field Effect Transistor Based on an Organic Mott-Insulator", ICSM2010,

Kyoto, Japan (July, 2010) (Invited)

8. H. M. Yamamoto, "Mott-Transition in Organic FET device", OFET2010, Diablerets, Switzerland (May, 2010) (Invited)