

令和元年6月10日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13633

研究課題名(和文) 液相剥離法の高度化による原子層薄膜の作製とデバイス化

研究課題名(英文) Liquid exfoliation of alkyl-terminated layered germanane

研究代表者

橘 浩昭 (TACHIBANA, Hiroaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：10357428

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン系溶媒にメチル基、あるいはエチル基がインターカレートされた層状ゲルマナン粉末を加えて、ホーンタイプの超音波分散機を用いて超音波を照射することにより効率よく溶媒に分散させることができることが分かった。その分散液を用いて種々の基板の上にウェットプロセス法により薄膜を作製し、構造評価、ならびに光学特性を評価した。層状ゲルマナンのクロロベンゼン分散液、その分散液からガラス基板の上にキャストした薄膜の発光スペクトルは、365nmの紫外光を照射することにより赤色発光を示すことが分かった。また、電界発光(EL)スペクトルが、分散液と薄膜の発光スペクトルのピーク波長と異なることも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術分野の壁を越え、元来有機化学の対象でなかった化合物に有機化学・界面化学の手法を適用することによって新奇原子層膜の作製およびプロセス開発を行い、デバイス分野に利用可能な新しい機能性電子材料を提供するという点に特色がある。周期律表14族の原子層薄膜を利用した新原理デバイスを作製でき、それらの物性を解明できることに意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have fabricated dispersions of methyl- and ethyl-intercalated germanane (GeCH<sub>3</sub> and GeEt) by liquid exfoliation approach in chlorobenzene, with sufficient concentration for thin film fabrication. Monolayers and few layers of GeCH<sub>3</sub> and GeEt with lateral dimension of few micrometers were deposited from its dispersion onto a solid substrate, and characterized with scanning electron microscope (SEM). Physical properties and structures of the dispersions were investigated by UV-visible, FT-IR, and Raman spectroscopies. The sonication power for the dispersion process affected the interlayer distance between germanium sheets, as well as photoluminescence of layered germanane dispersions. Electroluminescence (EL) was observed in the near-infrared region from a device with a cast film from the chlorobenzene dispersion of layered germanane.

研究分野：材料化学

キーワード：層状ゲルマナン 分散液 電界発光素子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ITデバイスのさらなる高密度化・高速化が求められ、同時に低消費電力なデバイスの開発が急務となっている。このなかで、新奇な材料やプロセス技術の導入が試みられており、グラフェンの類縁体として、1原子層～数原子層の厚みの材料の利用が注目されている。これらの材料はバルク材料とは異なるバンド構造を持ち、キャリア移動度や電界制御性の増大など特異な物性を示すと考えられる。特に、グラフェンの原子がケイ素に置き換わったシリセン（シリコンの単原子層膜に相当）や、ゲルマニウムに置き換わったゲルマネン（ゲルマニウムの単原子層膜に相当）は大きなスピン・軌道相互作用により2次元トポロジカル絶縁体となることが予想され、これらの物質を用いた電界誘起トポロジカル・トランジスタなどへの応用が期待されている。しかし、グラファイトの壁開によるグラフェン作製が容易であるのに対して、ケイ素やゲルマニウムでは原子層膜の安定な作製方法や製膜・デバイス化の方法は確立されていない。原子層薄膜を用いたデバイス開発およびその実用化のためには、生産性に優れた溶液プロセスの適用をにらみ、分散液の作製法の確立が急務であるといえる。

## 2. 研究の目的

有機合成化学的な手法を駆使して液相法にて層状ゲルマニウム化合物の単原子層膜を作製・単離した。次に作製した分散液を用いて基板上へ薄膜素子を形成し、構造評価、ならびに光学特性の解明を行い、電界発光デバイスへの応用可能性の探索を行った。

## 3. 研究の方法

主にゲルマニウムなど周期律表 14 族の元素を含む化合物の原子層膜の安定合成法の確立および光学特性の解明を目指した。

(1) 化学剥離・分散による単原子層膜の作製

(2) 終端制御による安定性の評価

(3) 得られた単原子層膜の分散液を用いた薄膜作製による、基礎物性の評価とデバイス化

## 4. 研究成果

(1) メチル基やエチル基がインターカレートした層状ゲルマナン ( $\text{GeCH}_3$ 、 $\text{GeEt}$ ) を超音波分散によりハロゲン系溶媒に高濃度で安定に分散できることを見出した。 $\text{GeCH}_3$  や  $\text{GeEt}$  は、 $\text{CaGe}_2$  とヨードメタンやヨードエタンをアセトニトリル中、室温下で1週間以上攪拌した後、沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、減圧乾燥することにより得られた。得られた化合物は、X線回折パターン、FT-IR およびラマンスペクトルからメチル基やエチル基が層状ゲルマニウム化合物の層間にインターカレートされていることを確認した。ハロゲン系溶媒に  $\text{GeCH}_3$  や  $\text{GeEt}$  粉末を加えて、ホーンタイプの超音波分散機を用いて超音波を照射した所、 $1\text{mg/ml}$  以上の分散液が得られることが分かった。得られた分散液は、空気中で半年以上、安定に存在した。得られた  $\text{GeCH}_3$  や  $\text{GeEt}$  分散液からウェットプロセスによるキャスト法を用いてガラス基板上に作製した薄膜のSEM像から、分散液が数 $\mu\text{m}$ サイズの層状化合物から作製されていることが分かった。

(2)  $\text{GeCH}_3$  や  $\text{GeEt}$  分散液、ならびに分散液からのキャスト膜に  $365\text{nm}$  の紫外光を照

射することにより赤色発光を示すことを明らかにした。次に、GeCH<sub>3</sub>やGeEt分散液から電界発光(EL)素子を作製した。ガラス/PEDO:PSS/GeCH<sub>3</sub>あるいはGeEt/Al(100 nm)のEL素子構造を作製し、電流・電圧・輝度特性を評価した。GeEtのEL素子では、12Vで駆動して、14Vで0.4 cd/m<sup>2</sup>の輝度が観測された。GeCH<sub>3</sub>とGeEtのELスペクトルは、それぞれのキャスト膜の発光スペクトルと異なっており、GeEtのELスペクトルはGeCH<sub>3</sub>のELスペクトルより長波長に観測された。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

H. Tachibana, N. Toda, N. Takada, T. Mizoguro, A. Ando, R. Azumi、Liquid exfoliation of ethyl-terminated layered germanane、Jpn. J. Appl. Phys.、査読有、印刷中

### 〔学会発表〕(計5件)

橋浩昭、戸田直也、阿澄玲子、層状ゲルマナン分散液の作製の試み、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年

H. Tachibana, N. Toda, N. Takada, T. Mizoguro, A. Ando, R. Azumi、Liquid exfoliation of ethyl-terminated layered germanane、14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures(ACSIN-14)、2018年

H. Tachibana, R. Azumi, N. Toda, T. Mizoguro, N. Takada, A. Ando、Liquid Exfoliation of Alkyl-terminated Layered Germanane、International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials(ICEAN2018)、2018年

橋浩昭、戸田直也、高田徳幸、安藤淳、阿澄玲子、層状ゲルマナンの電界発光素子、2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年

橋浩昭・戸田直也・高田徳幸・阿澄玲子、液相剥離による層状ゲルマナン分散液の特性、日本化学会第99春季年会、2019年

### 〔産業財産権〕

#### 出願状況(計1件)

名称：発光分散液の製造方法および発光分散液から得られる薄層を含む電界発光素子

発明者：橋浩昭、阿澄玲子、溝黒登志子、安藤淳、則包恭央

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願2018-166203

出願年：2018年

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：阿澄 玲子

ローマ字氏名：AZUMI Reiko

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：エレクトロニクス・製造領域

職名：副研究部門長

研究者番号（8桁）：40356366

(2)研究協力者

研究協力者氏名：安藤 淳

ローマ字氏名：ANDO Atsushi

研究協力者氏名：溝黒 登志子

ローマ字氏名：MIZOKURO Toshiko

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。