

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655200

研究課題名(和文)粘土エレクトロニクスの創成

研究課題名(英文)A Strategy for Clay Electronics

研究代表者

佐藤 久子 (Sato, Hisako)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20500359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では環境に優しい低エネルギー型デバイスをめざして、無機層状化合物のみの電子デバイスに挑戦した。層状化合物の中で、粘土鉱物は天然に豊富に産する環境にやさしい無機素材として広く用いられてきた。本研究では、典型元素のみからなる粘土鉱物の剥離化によって、ナノシート化し、その透明性や柔軟性を利用して電子デバイスの絶縁層としての応用を目指した。粘土鉱物の一種である合成サポナイトナノシートを光半導体性のニオブ酸ナノシートと組み合わせて、電界制御型トランジスターの製造に挑戦し、トランジスター特性を示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently the transparent flexible semiconductors that can be fabricated into a form of ultra-thin films are a target material for the development of low energy-consuming devices. Although little attention has been paid to a class of inorganic layered compounds, they are a promising candidate particularly when they are exfoliated to individual nanosheets. In the present work, a normally-on FET was fabricated by contacting two regions on a glass substrate: the one side was a cast film of perovskite-type niobate as n-type photoconductor and the other a cast film of synthetic saponite as an insulator. The current-voltage (I-V) characteristics were obtained under the illumination of light (340 nm). This is the first FET device based on clay minerals.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機材料 層状・層間化合物 粘土鉱物 ナノシート 光伝導性 トランジスタ ペロブスカイト型ニオブ酸 合成サポナイト

1. 研究開始当初の背景

近年、電子デバイスの高密度化高機能化が進み、ナノスケールでの素子開発が盛んである。用いる材料としては分子のスケールで扱うことのできる有機物質が主役であったが、剥離によってナノメートルの厚さにまでシート化される層状無機化合物が着目されている。最近、ポストグラフェンとして2次元のナノシートへのチャレンジも注目されるようになってきた。これらはシリコンデバイスでは達成できないような性質（柔軟性、透明薄膜性）をもった電子デバイスの開発を目指したものである。

我々も種々の剥離可能な層状化合物を用いて、無機ナノシートの製造と薄膜の電子・電気物性の研究をおこなってきた。また、剥離した粘土ナノシートを人工的に1層ずつ積み上げた有機・無機ハイブリッド膜を製造する方法を開発した。人工積層による粘土ナノシートを基に酸化還元を利用した修飾電極、光機能を利用したセンサー、非線形光学素子へ応用をおこなった。一方、粘土鉱物の電気材料分野への応用としては、絶縁体シールド材として発光デバイスへの応用例があるのみである。これまでのところ、**粘土鉱物自身の電子伝導性に着目した研究は**、電子デバイス材料分野では全く見ることができない。

本研究では粘土鉱物自体に半導体性を持たせることに挑戦する。柔軟で透明な薄膜型ダイオードやトランジスタのニーズに答えるべく、粘土鉱物薄膜の電子デバイスへの応用を試みた。今まで我々の見出してきたよりももっと**高い電気伝導性の粘土鉱物を天然、人工の両分野で探索した**。薄膜化した試料について、電気伝導性、外部応答性（光、電場、磁場）などを調べた。他の無機ナノシートとの接合により、電子デバイス（例えば、ダイオードやトランジスタ型）への応用を行った。この意義として、無機ナノシートのうちで粘土鉱物(図1)はその豊富な産出量と人体への適合性などの点で極めてすぐれた環境適応型素材であることが示された。今後、

このような粘土鉱物にナノスケールの物質構造の視点からの機能性価値を見出すことができれば、人類にとっても大きな意義を有すると期待される。本研究が実現できれば、粘土鉱物という製造過程と動作過程の両面でエネルギーを極力消費しない素材の導入となり、地球エネルギー問題の解決への第1歩として、**環境に優しい低エネルギー型デバイス**の誕生となる。

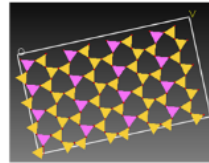


図1 層状化合物の構造：粘土層のシリカシートの構造

2. 研究の目的

本研究の Mg, Al, Si, Li などの典型元素のみからなる粘土鉱物は絶縁体であり、その透明性や剥離性を利用すれば絶縁層としての応用が考えられる。特に最近では、粘土層を一層ずつ積層する技術が開発され、それと組み合わせることによって湿式でナノメートルのオーダーで制御された絶縁層膜となりうる。そこで今回は、合成サポナイトのキャスト膜を先のニオブ酸キャスト膜と組み合わせ、電界効果型トランジスタとして働く可能性について検討した。無機層状化合物のみで構成された初めてのトランジスタである。

3年間の挑戦的萌芽研究の中では、これまでの予備検討の検証をあわせて、以下の4つを主におこなった。

- (1) ニオブ酸ナノシートの基礎物性の再現性の検討
- (2) 合成ヘクトライトのP型半導体性の再現性の検討
- (3) 亜鉛サポナイトを用いたNPN型トランジスタの検証
- (4) 合成サポナイトを絶縁膜に用いたノ

ノーマリオン電界効果型トランジスタの検討

3. 研究の方法

電界効果トランジスタ製造を以下の方法でおこなった。

層状ニオブ酸の合成、剥離は既報にしたがった。絶縁膜のための粘土鉱物として合成サポナイト(スメクトン(クニミネ))を用いた。試料の作製は次の結果のところで述べる。2端子直流電流法による電流測定には Potentiostat (TOHO Technical Research 2020A, Japan) を用いた。絶縁層にかける電源には KENWOOD PS60-12 を用いた。照射するキセノン光源 (USHIO OPTICAL Module X) には 403nm フィルターを用いた。測定はすべて真空下 ($>10^{-2}$ torr) で行った。図2に製造したトランジスタの概念図を示した。ホール効果測定をおこない、移動度、キャリア数などを4端子法 (van der Pauw Technique 法) により調べた。この検討は分担者の末益教授(筑波大学)と連携しておこなった。

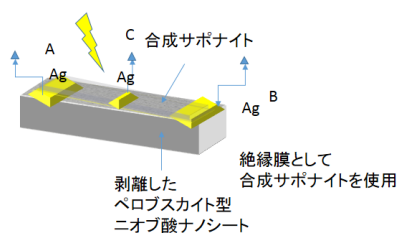


図2 電界効果トランジスタの製造：粘土膜を絶縁膜として使用：ヘテロ界面

4. 研究成果

(1) ニオブ酸ナノシートの基礎物性の測定

これまでの研究から、ニオブ酸ナノシートは温度が高いほど、電流が増大するという半導体性を示すことがわかっている。ホール効果の測定から、ペロプスカイト型のニオブ酸ナノシートがn型半導体であることがわかっ

た。このように、ニオブ酸ナノシートはキャリア濃度は低い、移動度はシリコン並みであることがわかった。剥離したペロプスカイト型ニオブ酸化物のキャスト膜が永続的光伝導性を示し、これらはn型半導体として働くことを明らかにした。

(2) 剥離した粘土膜はP型半導体になりうるか？

この期間中に、すでに出願していた特許の補正をおこなった。合成ヘクトライトナノシートの電気伝導性は高温の真空下では絶縁体であるが、酸素雰囲気中ではオームの法則に従う電流が流れることがわかった。これは、これまで扱ってきたZn(II)合成サポナイトよりも大きな電流が流れることがわかった。また、ペレット状では電流が流れないことから、剥離プロセスが伝導性発現に必要であることがわかった。合成ヘクトライト薄膜がp型半導体性を示すことを検証して、特許の登録をおこなった。

(3) PNP トランジスタへの挑戦

Zn(II)サポナイトは酸素雰囲気酸化でP型半導体性を示すことはすでに報告し、ニオブ酸ナノシートとの接合によって、光ダイオード特性を示すことを報告してきた。そこで、今回、さらに端子をつけてベースとしたバイポーラ型トランジスタが形成されるかどうかを検証した。コレクターとエミッタ間の電圧に依存した電流特性を得ることができた。コレクターとエミッタ間電圧は2V以上で飽和してゆくことがわかった。さらに、ベース電圧によって電流が大きくなることがわかった。4Vのベース電圧によって0.15 μ A程度の電流が流れることがわかった。トランジスタ特性を示すことがわかった。

(4) ノーマリオン型トランジスタへの挑戦

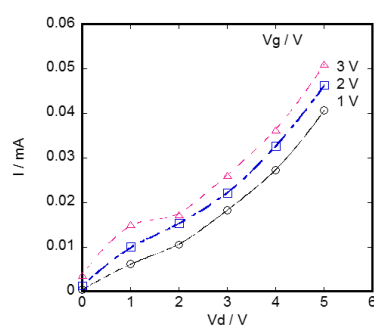
これまでの実験の検証を踏まえて、本来の

目的である電界効果型トランジスタへの挑戦をおこなった。

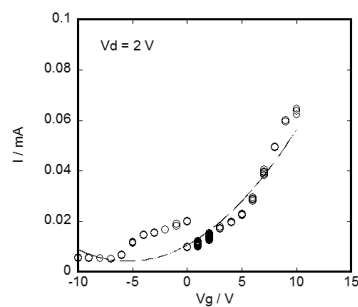
用いる試料の作製としては、まずガラス基板上に剥離した層状ニオブ酸をキャストして風乾し、厚さ $100 \mu\text{m}$ 程度のキャスト膜 ($1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$) を作った。表面洗浄のために 2 規定の濃硫酸に 15 秒程浸した後に水で洗い乾燥した。約 1 cm の間隔で両端に銀ペーストを塗り電極とした (これを電極 A, B とする (図 5))。次に合成サポナイトの水分散液 (1 g L^{-1}) を $50 \mu\text{l}$ ほどとり、電極 A, B にはかからないようにキャストして風乾した。乾燥後 50°C で 3 時間真空乾燥して両層の密着を高めた。サポナイト膜上に銀ペーストを塗布しこれを電極 B とした。AC, BC 間の間隔は約 0.5 cm である。

まず、n 型半導体である層状ニオブ酸キャスト膜の伝導性について検討した。A(+)/B(-) 間に一定電圧をかけ、真空下でキセノン光 (340 nm) を照射すると、時間とともにゆっくりと電流値が増加する永続型光伝導が生じた。空気を導入すると、酸素によって伝導性電子がトラップされ電流値はゆっくりと下降する。これより、上に塗布したサポナイト膜はニオブ酸層中の伝導性に影響を与えないこと、および酸素分子が透過することがわかる。十分な時間 (> 30 分) 照射すると、光電流値はほぼ一定値に達した。AC 間、BC 間に電圧をかけても電流は流れず、サポナイト膜は絶縁性を保っていることがわかる。そこで、A(+)/C 間に電位をかけ、光電流値の変化を調べた。その結果を図 3(a) に示す。横軸は A(+)/B(-) 間電圧、各曲線は A(+)/C(-) 間電圧である。図に示されるように、AC 間に電圧をかけることによって、AB 間に流れる電流値が変わることがわかる。すなわち、絶縁層を挟んだ C はゲートの役割をしていることがわかった。図 3(b) に A(+)/B(-) 間に 2 V の電圧をかけ、A(+)/C 間電圧を変えたときの電流値を示した。これをゲート電圧とみなすと、

一応電界効果型トランジスタとしての動作に対応している。A に対して C の電位を逆転するとその直後にプラス方向に電流値が増えた。これはサポナイト膜の分極が残っているためであると考えられた。以上の結果は、ニオブ酸層とサポナイト層の境界で n 型半導体における空間電荷領域 (欠乏層) が形成されることを示している。この結果を第 57 回粘土科学討論会で発表した。今後は C の電極形状をいろいろ変えて、ゲート電圧の効果を見る予定である。



(a) ゲート電圧依存性
AC 間の電圧を一定に保ったときの AB 間の電流・電圧曲線



(b) ドレイン電圧—ドレイン電流の関係
AB 間の電圧を 2 V に保って、AC 間に加える電圧を変えたときの電流・電圧曲線

本研究期間は主に剥離したペロブスカイト型ニオブ酸ナノシートと合成サポナイト (絶縁膜) とを接合させて、ノーマリーオン型トランジスタの製造条件に関して検討をおこなった。その結果、ニオブ酸層 (n 型)

と合成サポナイトの境界で空間電荷層が形成されていることがわかった。また、ドレイン電流はドレイン電圧、ゲート電圧に比例して増加することがわかった。さらに、ゲート電圧を負にかけた場合はトランジスタがオフになることもわかり、ノーマリーオン型トランジスタとして働いていることがわかった。このようにして、粘土鉱物ナノシートを用いて、すべて無機ナノシートからなる光で応答するトランジスタにはじめて成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, Influence of grain size and surface oxides on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi₂ on Si(111), "J. App. Phys. In press (2014) 査読有 [J_ID: JAP DOI: 10.1063/1.4878159](https://doi.org/10.1063/1.4878159)
- ② Hisako Sato*, Kenji Tamura, Keishi Ohara and Shin-ich Nagaoka, Multi-emitting Properties of Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Iridium Complexes and the Exfoliated Nanosheets of Saponite Clay *New J. Chem.*, 38, (2014) 132-138, DOI:10.1039/C3NJ00879G.
- ③ Kazuya Morimoto, Takahiro Nakae, Keishi Ohara, Kenji Tamura, Shin-ichi Nagaoka and Hisako Sato*, *New Journal of Chemistry* 36, (2012),2467-2471 DOI:10.1039/C2NJ40351J (No 12 inside cover selected, Hot Article, Oct, 18, 2012) 査読有
- ④ Weijie Du, M. Suzuno, Muhammad Ajmal Khan, K. Toh, N. Nakamura, M. Baba, K. Toko, N.Usami, T. Suemasu, *Applied Physics Letters* 100, 152114(2012) <http://dx.doi.org/10.1063/1.3703585>. 査読有
- ⑤ T. Kogure, K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato and A. Yamagishi, "XRD and HRTEM Evidences for Fixation of Cesium Ions in Vermiculite Clay" *Chem. Lett.* 41, (2012), 380-382 DOI: 10.1246/cl.2012.380 (Editor's Choice) 査読有
- ⑥ Kazuya Morimoto, Kenji Tamura, Yasushi Umemura, Hisako Sato* and Akihiko Yamagishi, Capture of Radioactive Nuclear Wastes from Sea Water by Use of Clay Minerals, *Chem. Lett.* 40, (2011) 867-869 (朝日新聞, 蛭雪時代など、NHK 松山で放映) 査読有

[学会発表] (計 21 件)

- ① 佐藤久子 招待講演：粘土鉱物ナノシートを用いた多重発光性極微量酸素センサーの開発を目指して, 第 57 回粘土科学討論会 高知、2013 年 9 月 4 日
- ② 山岸皓彦, 田村堅志, 佐藤久子 粘土絶縁膜の伝導性素子への接合, 第 57 回粘土科学討論会 高知、2013 年 9 月 5 日
- ③ 小池信太郎, 馬場正和, 中村航太郎, K.M. Ajamal, Weijie Du, 都甲薫, 末益崇, Si(001)基板上 BaSi₂ によるトンネル接合の形成と分光感度特性の評価, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 29p-G7-7, 神奈川, 2013 年 3 月 29 日

[図書] (計 2 件)

- ① Hisako Sato, Kenji Tamura and Akihiko Yamagishi, *InTech, Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*, 2012, 259-272
- ② 佐藤久子 革新機能材料の開発と応用展開-粘土鉱物、ナノシート、メソ孔シリカと有機系層状材料を利用して”シーエムシー”出版, 2012 105-111

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：ハイブリッド膜、ガスセンサおよび発光性センサ

発明者：佐藤久子、田村堅志、山岸皓彦

権利者：愛媛大学、物質材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2012-68298

出願年月日：2012 年 3 月 23 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：P 型半導体材料およびその製造方法並びに半導体装置

発明者：佐藤久子、田村堅志、山岸皓彦

権利者：愛媛大学、物質材料研究機構

種類：特許

番号：登録第 5476157 号

取得年月日：2014 年 2 月 14 日

国内外の別：国内

[その他]

(1) ホームページ等

愛媛大学教育研究者要覧

<http://kenqweb.office.ehime-u.ac.jp/Profiles/0010/0002337/profile.html>

筑波大学研究室ホームページ

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/>

(2) Hot article

- ① *New Journal of Chemistry* 36, 2467-2471,(2012)の論文は王立化学会の inside cover selected, Hot Article に選ばれた。
- ② *Chem. Lett.* **2012**, 41, 380-382 の論文は CSJ Journal Report vol. 1 2014 の Hot article に選ばれた。

(3) 新聞発表など

Chem. Lett. 40, 867-869 (2011) の論文は朝日新聞などの新聞, 蛍雪時代、NHK 松山などで放映して紹介された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 久子 (SATO Hisako)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 20500359

(2) 研究分担者

末益 崇 (SUEMATSU Takashi)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号 : 40282339