

令和元年6月20日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05406

研究課題名(和文) ドット集積構造の原子制御による電子相関誘起

研究課題名(英文) Atomic precise control of dot material system to induce electronic correlation

研究代表者

佐藤 宗英 (Sato, Norifusa)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：00509961

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：ドット集積構造の原子制御は材料・デバイス中の電子制御に革新をもたらす可能性を有している。このような熱力学的に不安定ナノ構造を原子精度で構築するため、強固なイオン性共有結合からなる酸化物に着目し、溶液プロセスを用いる原子制御酸化物ドットの形成と真空プロセスであるALD法と組み合わせる独自のドット集積構造原子制御手法を精査し、ドット間距離の制御や溶液プロセスと真空プロセスの融合など新規な機能物性の開拓や電子デバイス等の開発に資する基礎基盤研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たな機能・物性を示すことで知られる量子ドットの研究では、分子線エピタキシー(MBE：ノーベル物理学賞2000年)を用いた研究が先行しているが、下地基板との原子配列の不一致から生じる歪みからドット構造(島状突起)を誘起するためドット集積構造の原子制御はできなかった。本研究では複雑でありながら単一の有機物を原子レベルで合成できる化学合成の論理学(ノーベル化学賞1990年)に基づいてドット集積構造の原子制御を目指しており、生体タンパク質や有機物のような複雑性を有する新たな無機物質・材料を作り出せると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Atomically precise dot material system has a innovative potential on electron control in materials and devices. To construct metastable dot material system in atomic precision, we employ oxide with strong ionic covalent and strive to integrate a wet process for atomically precise dot deposition and a dry process for atomic layer deposition to cultivate an untrodden materials science and new devices.

研究分野：多段階無機合成

キーワード：原子層堆積技術

1. 研究開始当初の背景

電子制御技術を俯瞰すると以下のようになる (Table 1)。バルク材料では電子は Boltzmann 分布するが、ドット構造の形成する量子化準位は材料・デバイスにエネルギー散逸を伴わない電子制御をもたらす (*Science*, **1996**, 271, 933)。これまでに極低温下において量子ドットの単一準位への電子集積は実証されている (*Nature*, **1996**, 379, 413)。しかし、室温駆動には量子化準位が室温の熱エネルギーを上回る様に、ドットサイズを 2 nm 以下とする必要がある (*Science*, **1996**, 272, 1323)。すなわち、原子制御する必要があるため、最小構造ユニットである分子の利用が検討された (*Nature*, **2002**, 417, 722)。しかし、基板上の分子ドットは熱振動・熱拡散してしまうため、結局、極低温が必要であった。加えて、これらの分子利用において固体デバイスを指向していることもあり、溶媒和の重要性が考慮されていなかった。溶媒和によって局在化電荷を安定化させることでリチウムイオン電池などの電気化学デバイスは、分子やイオンの酸化還元電位に上手く電子を室温で貯蔵している。しかし、電極上の活物質から生じたイオンが溶媒和によって溶出、イオン輸送及び交換反応を伴うため、デバイス応答を律速、電極に力学疲労を引き起こしていた (*Nature*, **2001**, 414, 359)。すなわち、室温での純粋な電子制御にはドット構造の原子制御と同時に、電解質溶液を用いずに溶媒和を再現する必要がある。

これまでに、本研究代表者は化学を主軸に合成、物性、デバイス、理論と幅広く研究を展開してきた。これらの研究における要素技術を再編成し、単分子磁石 (*Nature*, **1996**, 383, 145) に由来する分子性酸化物をエレクトロニクス分野で高誘電体ゲート絶縁膜として有用な原子層堆積 (ALD) 酸化物 (*Chem. Rev.* **2010**, 110, 111) で取り囲むことで原子制御されたドット集積構造を創出することを提唱している。酸化物は構成するイオン性共有結合が強固なため、熱力学的には生成しない人工的で不安定ナノ構造の構築に適しており、原子制御した極微小な酸化物ドットを基板上で維持することができることを世界で初めて実証している (Satoh, *et al. Nat. Nanotech.* **2008** & *Sci. Rep.* **2013**)。この様な分子サイズドットへの電子集積は、前述のように分子化学的な要請として溶媒などに代表される周囲マトリックスの溶媒和が支配すると予想される (Marcus 理論:ノーベル化学賞 1992 年)。従って、微細化によって応答速度が上がるナノスケールのエレクトロニクス素子と異なり、分子スケールのドットでは電荷が局在化するため微細化で減速する。従って、高誘電 ALD 酸化物によって電荷を安定化させることが必要である (Satoh, *Chem. Lett.* **2014**)。一方、酸化還元準位を用いるが、エネルギー損失となるイオン輸送や後続する化学反応ではなく純粋に ALD 溶媒和によって局在電荷を安定化する。すなわち、エレクトロニクスや電気化学とも異なる前衛的室温電子制御手法を見出せる可能性がある。しかし、原子制御した極微小な酸化物ドットの上に高誘電 ALD 酸化物を堆積するドット集積構造の原子制御手法は十分に開拓されていなかった。

Table 1. 既存の電子制御手法と原子制御ドット集積構造での電子制御の比較

	エレクトロニクス		電気化学	本研究
	半導体	量子ドット/分子	溶液中/固体イオニクス	
温度	室温	極低温	室温	室温
サイズ	バルク	100 nm~分子	分子~イオン	分子
電子準位	Boltzmann 分布	量子化	量子化	量子化
溶媒和	無	無視可能/無視	有	有
溶液利用	無	無	有/無	無
律速過程	電子拡散	電子トンネリング	イオン輸送+交換反応	電子移動

2. 研究の目的

ドット集積構造の原子制御は材料・デバイス中の電子制御に革新をもたらす可能性を有している。このような熱力学的に不安定ナノ構造を原子精度で構築するため、強固なイオン性共有結合からなる酸化物に着目し、溶液プロセスを用いる原子制御酸化物ドットの形成と真空プロセスである ALD 法と組み合わせる独自のドット集積構造原子制御手法を精査し、ドット間距離の制御や溶液プロセスと真空プロセスの融合など新規な機能物性の開拓や電子デバイス等の開発に資する基礎基盤研究を行う。

3. 研究の方法

ドット前駆体の化学合成：原子制御酸化ドットの前駆体として Mn12 核錯体に着目し、ドット間の電子相関を誘起するため、より小さな有機配位子で置換することで Mn12 の間隔を制御する可能とするドット前駆体合成を試みた。

キャスト法、真空スプレー法：ドット形成の成否を決定づけるドット前駆体のキャスト方法についても長期的な視野で再検討した。具体的には、ドット前駆体のキャストする際の溶媒系、ALD 真空チャンバー内で溶液プロセスからなるドット形成を可能とする真空スプレー法を検討した。

ドットへの電子注入評価：ドット前駆体から得られる Mn12 ドットへの電子注入過程を評価する目的で、ALD 酸化層に Mn12 ドットを挿入した金属-酸化物-半導体 (MOS) メモリ構造をシリコン基板上に作製した。

ALD 装置の自作：当初の研究計画にはなかったが、NIMS ナノテクノロジープラットフォームにおける共用 ALD 装置の利用料が事前予告なく 4 倍となったことに端を発し、急遽、予算内で可能な ALD 装置を自作した。

自動合成装置の検討：ALD 装置の自作経験を活かし、前述の真空スプレー法と合わせて、溶液プロセスを用いる原子制御酸化ドットの形成と真空プロセスである ALD 法を一つのチャンバー内で自動化するための検討に資する合成検討装置を設計した。

4. 研究成果

ドット前駆体の化学合成：前駆体のサイズを小さくすると表面張力が増し、その結果として前駆体が凝集するとキャストした後に基板上で単分子膜を形成することが難しくなるので、有機配位子間の分子間力を抑制できるため分岐を有するアルキル鎖を新たに 4 種類検討した。このような単一分子量でありながら非結晶性の多核金属錯体高分子の同定は一般に困難であるが、設計通り 4 種類のドット前駆体が化学合成されていることは、MALDI-TOF 質量分析と熱重量減少解析、FT-IR を組み合わせることで同定に成功している。

キャスト法：ドット前駆体のキャストする際の溶媒系については、基板への濡れ性を接触角、揮発性を簡易的に溶媒の沸点を指標とし、成膜性を走査型エリプソメータで評価した。その結果はノウハウとして管理している。

真空スプレー法：真空チャンバー内で溶液プロセスを可能とする真空スプレー法に関しては、ウェハに 1 ショットで大面積に均一にスプレーできることが好ましいが、既存の一流体スプレー法もしくは二流体スプレー法では達成できないため、両者の長所を組み合わせた独自のスプレー法を開発した (Fig. 1)。一流体スプレー法では大面積に均一に噴霧することが可能であるが、真空中で使用すると液ダレが発生する。一方、二流体スプレー法はニードルバルブが内蔵されているため液ダレを生じないが、小面積かつ不均一にしか噴霧できない。そこで、一流体スプレーノズルの流体流入口を金属ロットで押さえることで、減圧下でも液ダレなく噴霧することに成功した (Fig. 2)。

ドットへの電子注入評価：共用 ALD 装置の利用料が 4 倍となったことに端を発する対応で進捗が遅れが生じているが、MOS メモリ構造中のドットへの電子注入に対するポストアニーリングや電極金属の与える影響の検討に関して一定の進捗があり、自作 ALD 装置も用いて今後、詳細の検討を行っていく。

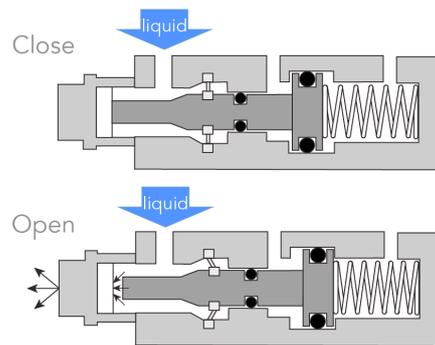


Fig. 1 真空スプレーユニット

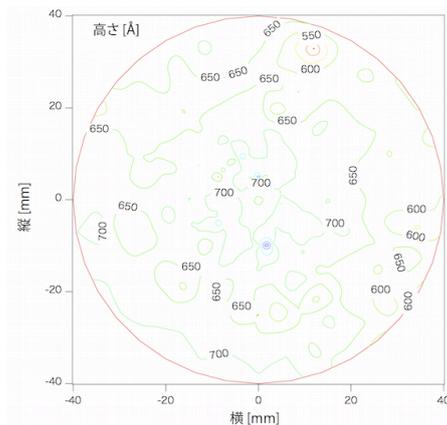


Fig. 2 減圧下でスプレー噴霧されたポリ酢酸ビニルの膜厚分布

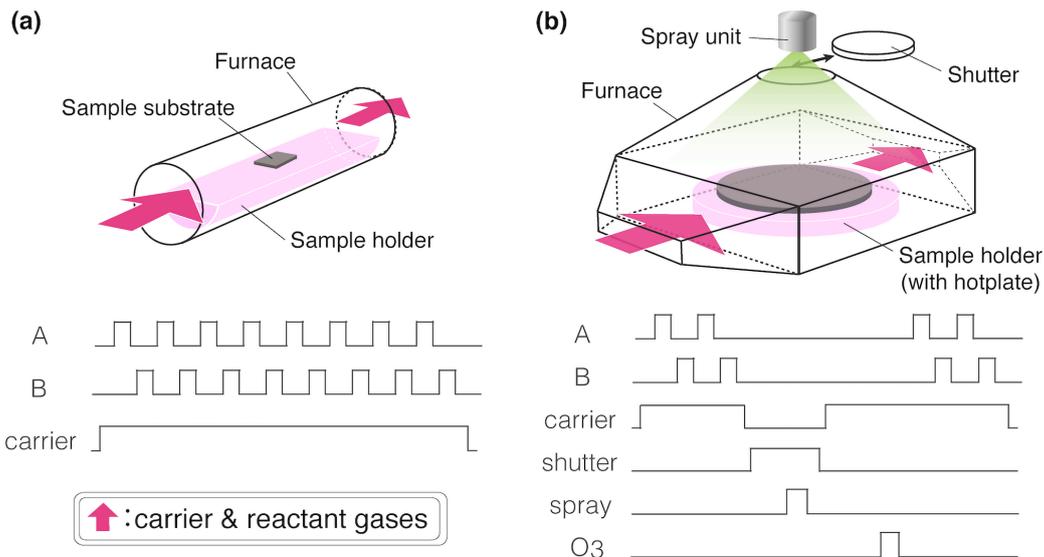


Fig. 3 ALD 装置 (a) と多段階無機合成の自動合成装置 (b) の反応炉とシーケンス

ALD 装置の自作：ALD 法では ALD 前駆体が基板上で自己組織化膜を形成することで自己停止機能を有するため原子層レベルで膜厚を制御できる。プロセスとしては ALD 前駆体と酸化剤を交互にガス置換することになる (Fig. 3a)。共用 ALD 装置はウェハーサイズの基板を数枚同時に処理できる大型装置であったため、ガス置換と熱安定に時間を要していた。予算内で急遽自作する必要があったこともあり、管状小型の ALD 装置とすることでガス置換と熱安定が容易となりプロセス時間を 5 倍以上短縮可能となった。

自動合成装置の検討：最終的な自動合成装置では原子制御ドット堆積法及び ALD 法の両プロセスを干渉しないように組み合わせるため複雑な制御が必要となるが (Fig. 3b)、そのためには真空スプレー法を実際の自動合成条件により近い状態で検討する必要がある。より簡便・低コストで検討を行うため、既製品の組み合わせでありながら、実際に原子制御ドット堆積法及び ALD 法の両プロセスが両立する合成検討装置を設計・組み上げることに成功した (Fig. 4)。



Fig. 4 合成検討装置の外観

以上、外的要因もあって結果として、ドット前駆体の化学合成からプロセス検討、デバイス作成、合成装置の開発まで幅広く基礎基盤研究を実施した。原子制御ドット堆積法及び ALD 法は溶液プロセス、真空プロセスという違いがあるものの、それぞれドットと原子層を形成するために関与する金属イオンの量を制御することで原子制御を可能としており、化学合成の論理学 (ノーベル化学賞 1990 年) に基づいている。従って、化学合成の論理学に基づく多段階有機合成が合理的に複雑な分子構造を有する有機物を与えるように、本手法も原子制御された複雑なドット集積構造を与える多段階無機合成と定義できる。量子ドットの研究では、分子線エピタキシー (MBE: ノーベル物理学賞 2000 年) を用いた研究が先行しているが、下地基板との格子不整合による歪みからドット構造 (島状突起) を誘起するためドット集積構造の原子制御はできなかった経緯があり、本研究は人類にとって未踏の複雑系無機物質・材料科学を創出すると期待できる。

<引用文献>

佐藤宗英、薄膜の多段階無機合成の自動化に向けた真空スプレー技術、一般財団法人サムコ科学技術振興財団 研究成果報告書

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Ioannis Petsagkourakis, Klas Tybrandt, Xavier Crispin*, Isao Ohkubo, Norifusa Satoh & Takao Mori
Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation
Science and Technology of Advanced Materials, 19, 836-862 (2018). 「査読あり」
2. Norifusa Satoh*, Masaji Otsuka, Tomoko Ohki, Akihiko Ohi, Yasuaki Sakurai, Yukihiro Yamashita & Takao Mori*
Organic π -type thermoelectric module supported by photolithographic mold: a working hypothesis of sticky thermoelectric materials
Science and Technology of Advanced Materials, 19, 517-525 (2018). 「査読あり」
3. Norifusa Satoh*
Multistep inorganic synthesis of thin films
Interdiscip J Chem, 1, 52-57 (2017). 「査読あり」
4. Norifusa Satoh*
A Potential in Thermoelectric Oxide Phononic Crystal
Solid State Phenomena, 257, 156-159 (2017). 「査読あり」
5. Yuping Yuan, Tsuyoshi Michinobu*, Norifusa Satoh*, Minoru Ashizawa and Liyuan Han
Efficient synthesis and photosensitizer performance of nonplanar organic donor-acceptor molecules
J. Nanosci. Nanotechnol., 15, 5856–5866 (2015). 「査読あり」

[学会発表] (計 14 件)

1. 佐藤宗英
ALD 反応炉内での原子制御型ドット堆積を目指したスプレー法の開発
第 25 回シンポジウム「原子層堆積/原子層エッチングの基礎と応用」
2017 年 2 月 1 日、東京
2. 佐藤宗英
精密有機無機ハイブリッド剤によるナノ粒子の原子制御 (招待講演)
第 35 回無機高分子研究討論会
2016 年 11 月 17 日~18 日、東京
3. Norifusa Satoh
ALD toward a game-changing thermoelectric application with atomically precise dot deposition
The 3rd International Conference on ALD Applications & 2016 China ALD Conference
Suzhou, China, Oct. 16-19 2016
4. Norifusa Satoh
Uniform wide-angle spray technique in a vacuum towards atomically precise dot deposition in ALD chamber
16th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD2016 Ireland)
Dublin, Ireland, July 24-27 2016
5. Norifusa Satoh
Atomically precise dot towards material innovation
The 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2016)
Zaragoza, Spain, April 12, 2016
6. Norifusa Satoh
Nanotechnology for fine electron manipulation (Inv.)
Asian International Symposium @ The 94th CSJ Annual Meeting,
Nagoya, Japan, March 25, 2016
7. Norifusa Satoh
Supermolecular Chemistry Achieving the Ultimate Nanotechnology
CEMSupra 2016,
Tokyo, Japan, Jan. 13-14, 2016

8. Norifusa Satoh
Oxide artificial atoms
Pacifichem 2015,
Honolulu, Hawaii, USA DECEMBER 15 - 20, 2015
9. Norifusa Satoh
Insight into molecular electronics: Marcus theory to explain the diode properties in dye-sensitized solar cell
Pacifichem 2015,
Honolulu, Hawaii, USA DECEMBER 15 - 20, 2015
10. Norifusa Satoh
Atomic precise oxide dots to address nanoscale phenomena
4th Nano Today conference,
Dubai, December 6-10, 2015,
11. Norifusa Satoh
Bio-inspired atomitectonics for atomic precise oxide dot array
BIT's 4th Annual World Congress of Advanced Materials-2015,
Chongqing, China May 28th, 2015

他 3 件

〔図書〕 (計 1 件)

1. Norifusa Satoh
Soft matter assembly for atomically precise fabrication of solid oxide, in: X. Chen, H. Fuchs (Eds.),
Soft Matter Nanotechnology, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, pp. 217-232.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：量子ドット製造装置
発明者：佐藤 宗英
権利者：国立研究開発法人 物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2016-012941
出願年：2016
国内外の別：国内

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：木村 登士雄
ローマ字氏名：Toshio Kimura

研究協力者氏名：大塚 雅二
ローマ字氏名：Masaji Otsuka

※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。