

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04253

研究課題名（和文）単原子層薄膜を用いた無機有機超格子膜の開発

研究課題名（英文）Inorganic-organic Superlattice Thin Film of Layered Compound

研究代表者

阿澄 玲子（Azumi, Reiko）

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・研究部門長

研究者番号：40356366

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本課題は、化学的手法を用いてゲルマニウム層の間に「絶縁層」となる様々な有機基を導入することにより、高品質なゲルマニウム単原子層膜の積層膜を基板上に作製し、ゲルマニウム層を究極的に薄くすることによって由来する物性を活かした電子デバイスの部材とすることを目標とした。溶液からの有機基導入の条件を最適化することにより、長さの異なるアルキル基を同一層間に導入できることを見出すなど、ゲルマニウム層の構造と光・電気特性を制御する一手段を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工的な超格子構造をもつ電子・光機能材料の簡便な作製方法を提案した。これは、材料の構造と光・電気特性との関係の解明に役立つばかりでなく、将来の低消費電力な電子デバイスや光デバイスの開発につながりうるもので、IoT社会の発展とエネルギー問題の解決の両立に貢献可能である。

研究成果の概要（英文）：This project aimed at developing novel electronic/photonic two-dimensional materials out of semiconducting germanium monoatomic network layers terminated and isolated from one another with various insulating organic groups by chemical treatment. By optimizing the reaction condition, alkyl groups of two different chain lengths were successfully introduced at the same time between germanium layers, which may easily control the structure and photophysical properties of the semiconducting layers.

研究分野：材料化学、有機エレクトロニクス

キーワード：単原子層薄膜 ゲルマニウム 無機 - 有機ハイブリッド

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

IT デバイスのさらなる高密度化・高速化が求められ、低消費電力なデバイスの開発のため、新奇な材料やプロセス技術の導入が試みられている。このなかで、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、グラフェンの炭素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、Ge に置き換わったゲルマネン（Ge の単原子層膜に相当）も注目されつつあった。Ge はシリコンと同様バルクでは間接遷移半導体であり発光しないが、単原子層にすると直接遷移となり発光が期待されるため、シリコンフォトニクスでは作製が困難とされる光源の作製につながり、モノリシックな光デバイス技術の完成に寄与することができる。

グラフェン作製が近年容易になってきたのに対して、Ge では単原子層膜の安定な作製方法や製膜・デバイス化の方法は十分には確立されていない。我々は、 $\text{CaGe}_2$  を出発物質とした、化学物質のインターカレーション法による有機基終端の Ge 層状化合物（ゲルマナン）の作製法の確立と光・電気特性の解明に取り組んだ。

## 2. 研究の目的

本課題では、2 次元単原子層の特異な性質を保ったまま電子・光デバイスとして十分な性能を発揮させる方法を模索する。このためには、2 次元的な性質を保持させた「超格子」とする必要がある。2 次元材料のなかでも特にゲルマニウムを含む材料に挑戦し、高品質な『単原子層膜の積層膜』の作製法の確立とデバイス化を目指した。化学的手法を用いてゲルマニウム層の間に「絶縁層」となる物質を導入することにより上下方向を電氣的・光学的に「終端」し、高品質な単原子層膜の積層膜を基板上に作製し、ゲルマニウム層を究極的に薄くすることに由来する物性を活かした電子デバイスの部材とすることを目標とした。

## 3. 研究の方法

既報の方法から出発し、 $\text{CaGe}_2$  粉末ないし薄膜に、種々の有機物を挿入した材料を作製することを計画した。特に、 $\text{CaGe}_2$  粉末に鎖長の異なる種々のヨウ化アルキルを反応させることにより、Ge 原子層の軸方向にアルキル基を導入した。反応の進行は、赤外吸収スペクトル（CH 伸縮振動の存在）、薄膜 X 線回折（面間隔の増大）、などの手段を用いて確認し、ラマン分光法や原子間力顕微鏡、走査電子顕微鏡（SEM）も用いて構造を調べた。また、365nm の紫外光を励起光とした蛍光スペクトルを測定し、発光波長と構造の関係を明らかにした。

さらに、得られた積層膜の基礎的な電気特性を調べるため、ホモジナイザーを用いて exfoliation を行うことにより分散液を作製し、キャスト法により製膜し、薄膜トランジスタや電界発光（EL）素子を作製した。

## 4. 研究成果

$\text{CaGe}_2$  粉末を出発物質として、鎖長の異なる種々のヨウ化アルキルを反応させることにより、Ge 原子層の軸方向にアルキル基を導入することができた。また、ホモジナイザーを用いての分散で、条件を最適化することにより、薄膜作製に十分な濃度まで有機溶剤中に分散する条件も見出した。

材料は、アルキル基をインターカレーションした時点で紫外線（365nm）照射により挿入したアルキル基に依存した波長の発光を示し、アルキル基挿入によりゲルマニウム層間の距離が増大し、二次元の半導体材料となることを確認した。

$\text{CaGe}_2$  粉末を出発物質とした分散液を原料とする場合には、均一な膜を得るためには粒子がある程度以上薄い剥片である必要があることから、シリコン基板上にこの層状材料のキャスト膜を作製し、原子間力顕微鏡（AFM）や走査電子顕微鏡（SEM）を用いて、分散の処理条件と膜質（膜厚や均一性）の関係を検討した。また、有機薄膜トランジスタの作製方法と同様の方法（熱酸化膜つきシリコン基板上、ボトムゲートボトムコンタクト）で作製した電界効果トランジスタ（FET）構造にて電気特性の評価を試みたが、膜が十分に均一とならず、構造と電気特性の相関を確認するには至らなかった。

令和 2 年度には、より均質な薄膜の作製条件を見出すために液相剥離の効率の向上を当初の目標とし、長さの異なるアルキル基を有するヨウ化物を同時に導入することを検討した。試行した条件の範囲では、溶剤への分散濃度は、単一の種類のヨウ化アルキルを導入した場合との有意な差は認められなかった。一方で、X 線薄膜回折の結果から、一種類の面間隔を有する試料のみが得られ、ゲルマニウムネットワーク層の間隔は、長いアルキル基の仕込み量が多くなるにつれて広がっていくことから、長さの異なるアルキル基が相分離せず同一の層間に挿入されている

ことが確認され、ゲルマニウム層の構造を制御する一手段となりうることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tachibana Hiroaki, Toda Naoya, Takada Noriyuki, Mizokuro Toshiko, Ando Atsushi, Azumi Reiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Liquid exfoliation of ethyl-terminated layered germanane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S11B21 ~ S11B21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab1398	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tachibana Hiroaki, Toda Naoya, Takada Noriyuki, Azumi Reiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Highly concentrated dispersion of methyl-terminated germanane by liquid exfoliation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 105002 ~ 105002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab3875	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 H. Tachibana, T. Takada, R. Azumi
2. 発表標題 Optical properties of alkyl-intercalated germanane
3. 学会等名 15th European Conference on Molecular Electronics (ECME2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Tachibana, N. Takada, R. Azumi
2. 発表標題 Physical property of organic-terminated germanane dispersions by liquid exfoliation
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2019).
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橘 浩昭、戸田 直也、高田 徳幸、阿澄 玲子
2. 発表標題 2次元ゲルマナンの光電物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橘 浩昭、高田 徳幸、安藤 淳、阿澄 玲子
2. 発表標題 層状ゲルマナンの光電物性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 アルキル基がインターカレートされた層状ゲルマナンの物性(Physical properties of alkyl-intercalated germanane)
2. 発表標題 阿澄 玲子、橘 浩昭
3. 学会等名 理研 - 産総研第5回量子技術イノベーションコア
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Tachibana, R. Azumi, N. Toda, T. Mizokuro, N. Takada, A. Ando
2. 発表標題 Liquid Exfoliation of Alkyl-terminated Layered Germanane
3. 学会等名 International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials(ICEAN2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橘浩昭、戸田直也、高田徳幸、安藤淳、阿澄玲子
2. 発表標題 層状ゲルマニンの電界発光素子
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橘浩昭・戸田直也・高田徳幸・阿澄玲子
2. 発表標題 液相剥離による層状ゲルマニン分散液の特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 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 橘浩昭、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
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-166203	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	橘 浩昭 (Tachibana Hiroaki) (10357428)	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・研究グループ長  (82626)	
研究分担者	溝黒 登志子 (Mizokuro Toshiko) (90358101)	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  (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------