

図1
サルフラワー薄膜を用いたEDLトランジスタ。
研究紹介(2)より

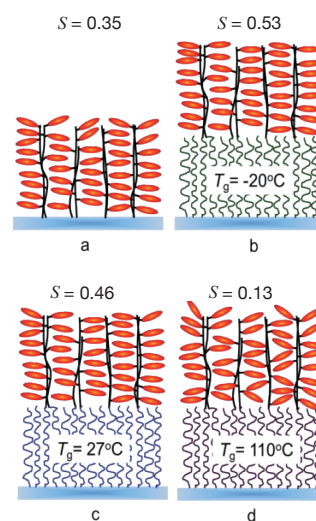


図2
Schematic illustration of photo-induced orientational order parameters, S obtained after 436 nm LPL irradiation with 500 mJcm^{-2} doses for (a) P5Az10MA, (b) PHMA-b-P5Az10MA, (c) PBMA-b-P5Az10MA and (d) PMMA-b-P5Az10MA brushes consisting of comparative thickness of azobenzene layers.
研究成果報告(2)より

CONTENTS

研究紹介(1)三次元ナノ構造が拓く新しいエレクトロニクス	2
研究紹介(2)固体電気化学の手法を利用した有機エレクトロニクスの発展	3
研究成果報告(1)らせん空孔を有する光学活性なフォルダマーの合成とその機能化	4
研究成果報告(2)Photo-induced Motions in Azobenzene Polymer Brushes	5
研究成果報告(3)ジカチオン型イオン液体表面における長時間緩和過程の研究	6
高分解能走査型電子顕微鏡利用者講習会	7
エッチング装置利用者講習会	7
レーザーリソグラフィ利用者講習会	7
VBL安全講習会	7
名大祭ラボツアー報告	7
新研究員紹介	8

研究紹介 (1)

三次元ナノ構造が拓く新しいエレクトロニクス

工学研究科 電子情報システム専攻 天野 浩

半導体結晶およびそのデバイスは、概してひ弱な優等生である。潜在能力やデバイスとしての理論性能は優れていても、結晶欠陥や余分な不純物があると大きく影響を受けてしまい、途端に実力を発揮できなくなる。例えば結晶成長中の応力によって発生する貫通転位は非輻射再結合準位を伴うため、発光デバイスは光らなくなって発熱の原因となる。またある種、貫通転位は電流のリークパスとしても働くので、パワーデバイスでは高耐圧化を阻害する要因となる。二次元的に異種材料を積層する従来のデバイス構造では、結晶欠陥の発生を逃れるために、実現可能な組成及びヘテロ接合構造の組み合わせは極めて限られていた。

三次元ナノ構造は、二次元的な構造で問題であった拘束条件が緩和されるため、欠陥の導入無しで結晶成長が可能であり、古典的な熱力学的拘束や材料力学的拘束を逃れることができる可能性がある。そのため、従来実現できなかった波長域や周波数域で高効率動作可能なデバイスの実現、量子デバイスの創成やSi集積回路との融合デバイスなど、その潜在的可能性をいかに発揮し、将来の次世代エレクトロニクスにおける基幹機能の役割を果たすものとして大いに期待される。

私たちは、Si基板上にGaAs及びGaN ナノワイヤ(Nanowire: NW)構造を成長させ、その物性、潜在能力を評価するとともに、デバイス化のための取り組みを行っている。図1(a)に示すのは、無触媒で(111)Si基板上にMBE成長したGaAs NWである。直径数十ナノメートルのNWが密集して成長していることが分かる。詳細なSTEM観察によれば、根元以外には貫通転位や積層欠陥などの結晶欠陥は発生していない。現在軸方向にInGaAs/GaAs構造を作製し、単一光子生成の可能性を検討している。図1(b)に示すのは、同じく(111)Si基板上に無触媒で成長したInGaN/GaN コアシェルNWである。LEDの効率ドロップやグリーンギャップ問題解決の切り札として期待されている。またこの構造は次世代小型■損失電力用パワーデバイスの可能性も秘めている。一方、(b)の様な構造が何故できるか、という素朴な疑問に対して、我々は表面反応化学計算ソフトウェアを流用して理解に努めている。図1(c)はGaNの表面吸着サイトごとのTMGaの吸着エネルギーの計算例を示している。

SEM images of GaAs nanowires

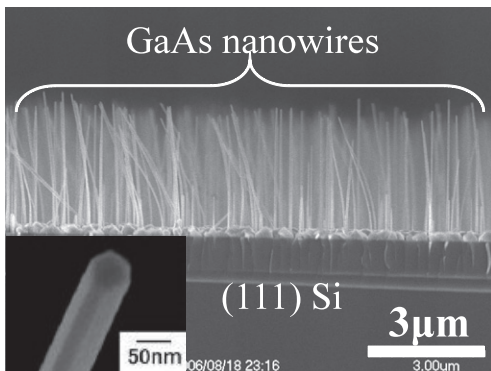
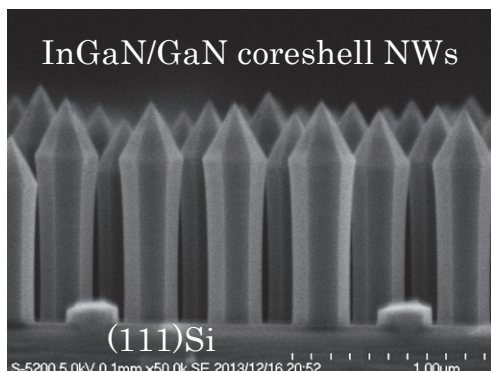
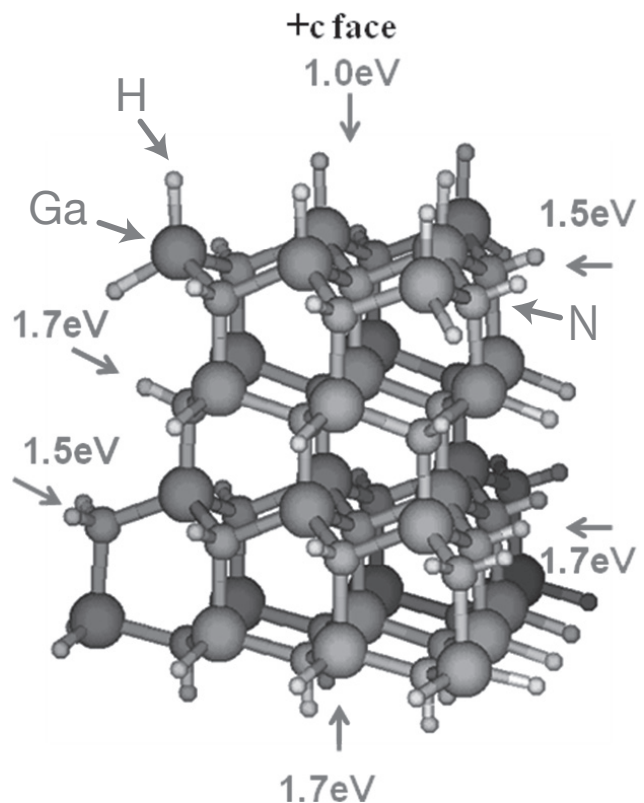


図1 (a) MBEで成長した(111)Si基板上的GaAsNWsのSEM写真



(b) MOVPE法により成長した(111)Si基板上的InGaN/GaNコアシェルNWsのSEM写真



(c) Gaussianを用いて計算したGaNの表面吸着サイトとTMGaの吸着エネルギー

研究紹介 (2)

固体電気化学の手法を利用した有機エレクトロニクス的发展

物質科学国際研究センター 阿波賀 邦夫

近年、有機太陽電池や有機トランジスタなどに代表される有機エレクトロニクスに注目が集まっている。その中でも電気二重層トランジスタは、電解質溶液中に生じる電気二重層がつくる強電場を利用することによって、低電圧駆動などの利点が期待されているが、有機物には一般に電解質溶液への溶解性という難点があり、その研究は限定されていた。本研究では、強い van der Waals 相互作用や静電的相互作用によって強構造を有する薄膜を半導体層に用いることで、有機物の電気二重層トランジスタを作製し、固体酸化還元電位とトランジスタの閾値電圧の相関、移動度や閾値電圧に対するイオン液体の効果などを分子論的に解明した。

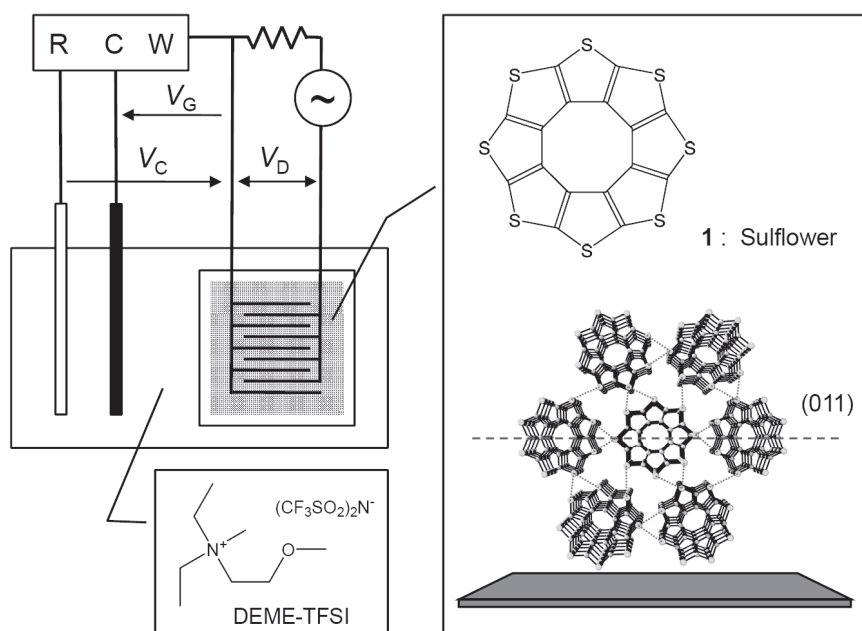


図1 サルフラワー薄膜を用いたEDLトランジスタ。

有機半導体として、サルフラワーと呼ばれる octathio[8]circulene やポルフィラジン類縁体を用いた。サルフラワーは 2006 年に発表された 8 角形の美しい分子だが、その薄膜試料について図1のような電気セルをつくり、固体電気化学物性と、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ特性を調べた。さらにイオン液体を変えながら、電気化学セルと電気二重層トランジスタの作用相関を系統的に検討した。その結果、電気二重層からのキャリア注入は、対イオンの膜内侵入を伴う電気化学的酸化電位より低い電位で生じることを突き止め、その差を定量的に決定した。さらに、トランジスタ閾値電圧はイオン液体の自然電位で説明される一方、参照電極から測定したキャリア注入電位は、イオン液体のアニオンのサイズや分極率に支配されることを見出した。すなわち、分極が大きくサイズの小さなアニオン分子が、ホールとより安定な電気二重層をつくり、キャリア注入電位を軽減する。さらに、有機エレクトロニクスへの展開を考え、二酸化ケイ素とイオン液体によるデュアルゲート構造を作製して移動度を大きく引き上げるとともに、電気二重層トランジスタの欠点である低い on/off 比を克服した。

有機半導体とイオン液体を結びつけた光電変換にも挑戦している。これまでの研究により、[電極1 | 電荷分離層 | 絶縁分極層 | 電極2] なる構造から、巨大過渡光電流を取り出すことを見出している。絶縁分極層をイオン液体 DEME-TFSI とし、電荷分離層を ZnPc•C₆₀ とし [ITO | ZnPc•C₆₀ | DEME-TFSI | Al] なる光電セルを作製したところ、これまでの固体絶縁分極層をもつ光電セルに対して、一桁大きな過渡電流をつくり出すことができた。さらに本研究では、イオン液体中の電荷二重層の形成は、電極間距離や電極の構造に依存しないことを利用して、二つの電極を同一基板上に配する構造の光電セルを提案し、実際、同様な過渡光電流を取り出すことにも成功している。

参考文献：T. Fujimoto, K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 8983-9006.

研究成果報告 (1)

らせん空孔を有する光学活性なフォルダマーの合成とその機能化

VBL 非常勤研究員 逢坂 直樹

ここ20年間で、DNAの二重らせんや α -ヘリックス等のらせん構造を人工的に模倣したフォルダマーと呼ばれるオリゴマーの研究が活発に展開され、多種多様な骨格からなるフォルダマーが合成された[1]。これらのオリゴマーのらせん構造の形成と安定化には、主鎖に沿った連続的な分子内水素結合、もしくは芳香環同士の疎溶媒性相互作用が主に寄与している。また、側鎖や鎖末端または主鎖を繋ぐリンカー部位へ光学活性基を導入することで、らせんの巻き方向を一方向巻きに制御されたフォルダマーは、光学分割や不斉触媒等のキラル材料への応用が期待される。その中でも、らせん空孔を有するフォルダマーは、その外部と隔離された空間に機能性部位を導入することで、より高度な機能を発現する可能性を有する。

本研究では、らせん空孔と側鎖に光学活性基を有する新規なフォルダマーの合成を行い、アキラルなリンカーでフォルダマー鎖を二量化させることで、らせん構造の安定化とらせんの巻き方向の制御を目指した。さらに、得られたフォルダマーの不斉触媒への応用についても検討した[2]。

キラルな側鎖を有し、*p*-フェニレンエチニレンスパーサーを介して*o*-, *m*-フェニレン環の交互配列からなるオリゴ(フェニレンエチニレン)の片末端にサリチルアルデヒド基を導入したフォルダマー (**1**)を合成した。さらに、アキラルなジアミンとのイミン結合の形成を介してフォルダマーの二量化 (**2a**)ならびに、生成したアキラルなサレン部位へNi^{II}イオンを配位させたフォルダマー (**2b**)を合成した。二量化した**2a**, **2b**のらせん構造の安定性とらせんの巻き方向の片寄り、単量体**1**に比べ著しく増加した。また、アキラルなサレン部位にMn(III)が配位した**2b**を触媒として用いてクロメン誘導体の不斉エポキシ化反応を行ったところ、不斉選択性は低いものの、不斉触媒として働くことが分かった。今後、本研究結果を踏まえ、らせん空孔内に触媒部位を有する新規フォルダマーを設計・合成し、高度な機能の発現を目指す。

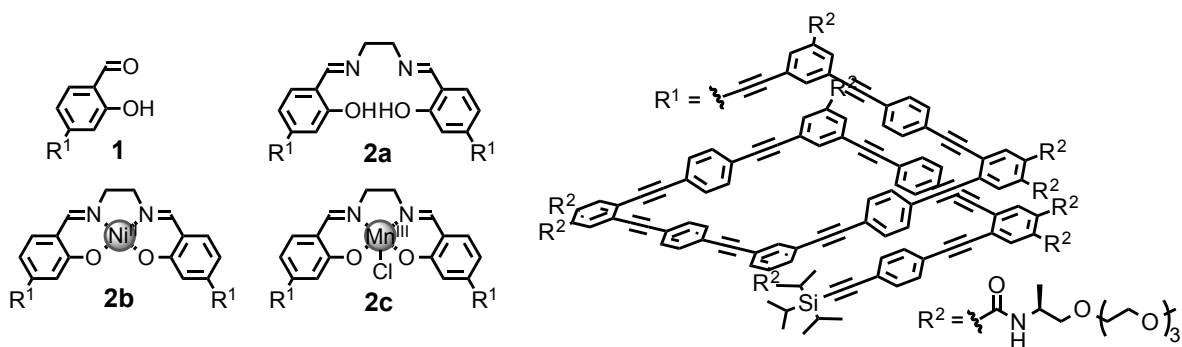


図1. フォルダマー鎖**1**と(金属)サレンフォルダマー**2a**, **2b**, **2c**の構造

[1] *Foldames: Structure, Properties and Applications* (Eds.: Hecht, S.; Huc, I.), Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

[2] Ousaka, N.; Yamaguchi, T.; Yashima, E. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 512.

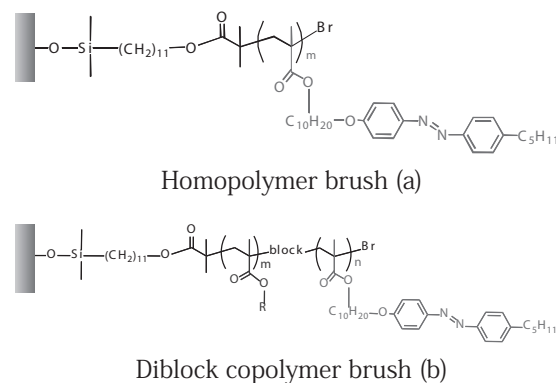
研究成果報告 (2)

Photo-induced Motions in Azobenzene Polymer Brushes

VBL Researcher Hafiz Ashraful Haque

Polymers at interfaces mostly termed as polymer brushes, provide the fascinating surface properties for recent practical applications. Recently, we prepared a high density liquid crystalline homo polymer brush (Scheme 1.a) bearing azobenzene mesogenic moiety either by surface-initiated (SI) atom transfer radical polymerization (ATRP)¹ or ring opening metathesis polymerization (ROMP)² which exhibited quite different properties than the conventional cast, spin-cast, dip-coat or LB films. In this type of brushes, high density liquid crystalline brush tethered from solid substrate readily provide a highly ordered liquid-crystal (LC) arrangement as a result of photoalignment which leads to efficient light absorption of the Az unit and accomplish vertical planar smectic LC structure.

Latterly we extend the above homo polymer system to block copolymer architectures (Scheme 1.b) by SI-ATRP. A flexible poly (hexyl methacrylate) (PHMA, $T_g \sim -20^\circ\text{C}$) amorphous chain was first introduced between the LC azobenzene block and a solid substrate. Due to the existence of the flexible chain, the brush film exhibited a significant improvement in the induction of in-plane optical anisotropy and unveiled a significant lubricant role in photoresponsive motions ascribed by the flexible chain spacer.^{3,4} Furthermore, a series of different amorphous polymer chains with varied T_g (PHMA $\sim -20^\circ\text{C}$, poly(butyl methacrylate) (PBMA) $\sim 27^\circ\text{C}$, poly(methyl methacrylate) (PMMA) $\sim 110^\circ\text{C}$), i.e. the rubbery/glassy state led to substantial differences in the in-plane photoinduced motions.⁵ As shown in Figure 1, the orientational order parameters (S) at the optimum temperature ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) became sufficiently high (0.53 and 0.46) if the underlying polymer chains were in the rubbery state (PHMA and PBMA respectively), however, it was hardly enhanced (0.13) for the glassy polymer PMMA. As a general trend, with lowering T_g of the underlying amorphous polymer layer, the resulting LC photo-alignment ordering in the LC azobenzene layer became higher in diblock copolymer brushes.



Scheme 1. Structure of homopolymer (a) and diblock copolymer (b) brushes prepared on quartz surfaces

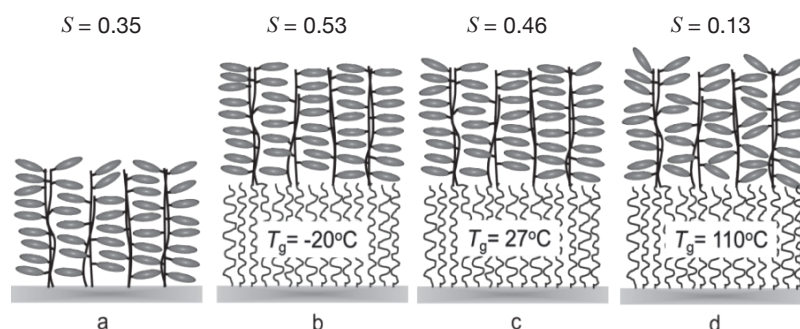


Figure 1. Schematic illustration of photo-induced orientational order parameters, S obtained after 436 nm LPL irradiation with 500 mJcm^{-2} doses for (a) P5Az10MA, (b) PHMA-*b*-P5Az10MA, (c) PBMA-*b*-P5Az10MA and (d) PMMA-*b*-P5Az10MA brushes consisting of comparative thickness of azobenzene layers.

References:

- [1] T. Uekusa, S. Nagano, T. Seki, *Langmuir* **2007**, *23*, 4642.
- [2] H. A. Haque, S. Kakehi, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Langmuir* **2013**, *29*, 7571.
- [3] H. A. Haque, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6095.
- [4] H. A. Haque, S. Nagano, T. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2013**, *583*, 10.
- [5] H. A. Haque, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecule* **2013**, *46*, 8275.

研究成果報告 (3)

ジカチオン型イオン液体表面における長時間緩和過程の研究

VBL非常勤研究員 酒井 康成

近年注目を集めている物質のひとつに、「イオン液体」と呼ばれる100℃以下で液体となる塩がある。多くの場合、イオン液体は有機カチオンと種々のアニオンからなり、低い蒸気圧・難燃性・各種物質に対する幅広い溶解能・比較的高いイオン電導性などを有している。難燃性やイオン伝導性に注目したリチウムイオンバッテリーの溶媒としての利用や、難燃性や溶解能に注目した有機溶媒の代替としての反応溶媒や抽出溶媒へ利用などが検討されている。

イオン液体ではカチオン・アニオンの組み合わせによりその物性が大きく変わることが知られている。中でも、2つのカチオンをアルキル鎖やポリエーテル鎖等のスペーサーで繋いだジカチオンを有するイオン液体は、モノカチオン型イオン液体と比較し、粘度や密度、熱安定性が高いことが報告されている [1,2]。また、モノカチオン型イオン液体を含む熔融塩に関して、表面張力とモル体積の間に一定の相関があることが報告されているが [3]、ジカチオン型イオン液体は異なる相関を示すため [4]、その表面構造等もモノカチオン型イオン液体と大きく異なる可能性がある。そのため本研究では、ジカチオン型イオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の表面構造を表面選択性の高い振動分光法である、赤外-可視和周波発生振動分光 (IV-SFG) 法 [5] を用いて調べた。

$n \geq 8$ のイオン液体においてスIV-SFGベクトル形状が時間経過とともに変化する緩和現象を観測した。 $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の CH_2 反対称伸縮振動のSF振幅強度を図2に示す。十数時間以上かかる非常に遅い緩和現象であり、モノカチオン型イオン液体ではこのような現象は知られていない。振幅強度の増加はカチオンの構造がSF活性の低い構造AからSF活性が高い構造をBへ変化したためと考えられる。グラフは反応速度定数を k としたとき反応速度が $k[A][B]$ で表される自己触媒反動的なモデルを用いて良く再現でき、カチオンが単独で構造変化を起こした訳ではないことが伺われる。また、反応速度定数のArrhenius解析により活性化エネルギーを求めると 19 kJ mol^{-1} 程度あり、アルキル鎖のゴーシュ-トランス回転障壁と近い値であった。

本研究で、 $n \geq 8$ のジカチオン型イオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ は表面においてカチオンが非常に遅い構造緩和をし、その緩和過程はカチオンが単独で構造変化を起こす様な単純なものではないことが示された。

【参考文献】

- [1] K. Ito, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1295.
- [2] J. L. Anderson, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
- [3] H. Ji, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 81.
- [4] H. Shirota, *et al.*, *J Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2543.
- [5] T. Iwahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.

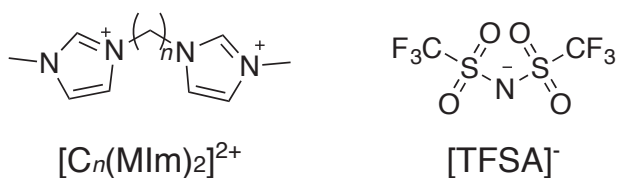


図1. $[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$ よび $[\text{TFSA}]^-$ の構造式

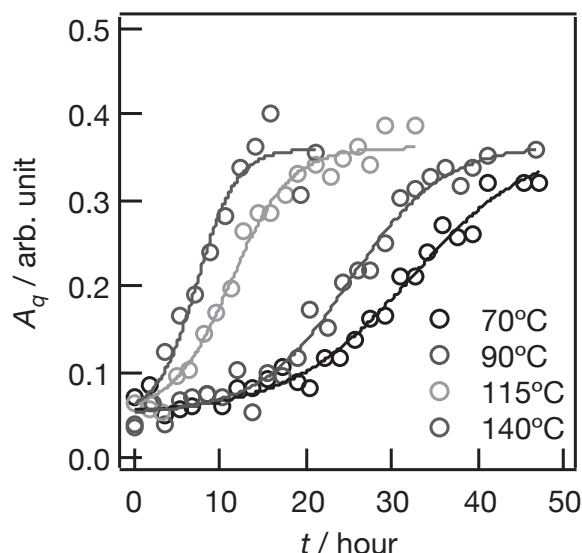


図2. $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の CH_2 反対称伸縮振動の振幅強度；
○は実験値、実線はフィッティング結果

高分解能走査型電子顕微鏡利用者講習会

S5200 の利用者講習会が5月20日・21日の2日間に分けて行われた(受講者13名)。受講対象者は同1階にある汎用SEM(S4300)の利用経験者に限定しており、また学内利用者は講習会を受講しなければ利用できない。今回はここ1年で2回トラブルがあった試料ロッドのハンドリングを重点的に行った。EDXは支援センターの齋藤氏に依頼すれば別途説明会を行っていただける。



エッチング装置利用者講習会

RIEとICPの2台のエッチング装置の講習会を5月28日、10名の受講者に行った。RIEはフッ素系ガスである CF_4 と SF_6 、 O_2 、 Ar のガスが利用でき、シリコンやシリコン酸化膜、高分子膜などのエッチングに活用されている。ICPは昨年度末プロセスガス供給システムを増やし、 Cl_2 、 BCl_3 、 O_2 、 Ar 、 N_2 ガスの導入が可能となり、エッチング対象によって装置を選択するよう説明があった。また、装置が故障した事例をあげて丁寧に取扱うよう呼びかけた。



レーザーリソグラフィ利用者講習会

6月4日に5研究室・受講者10名で支援センターの齋藤氏が担当して行った。本装置の仕様を次に示す。レーザーは405nm半導体レーザー、ヘッドは最小描画サイズ $1\mu m$ (描画スピード $10\text{ mm}^2/\text{min}$)と $0.6\mu m$ (描画スピード $3.0\text{ mm}^2/\text{min}$)の2つでデフォルトは $1\mu m$ 用。基板サイズ $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ から $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ まで。光学またはエアを使ったオートフォーカス機能のどちらかを選択して描画することができる。レーザー強度は徐々に下がるため、Energy、Defocは最新の数値入れるよう説明があった。本装置も講習会受講者のみの利用としている。

VBL安全講習会

6月5日午後1時から1時間、今年度はクリーンルーム利用者を対象に講習会を開催した。受講者は105名で参加研究室は16研究室と多くの学生や職員が受講した。内容は建物概要と利用できる装置の紹介や利用方法、クリーンルームの入退出のルール、クリンドラフトの使い方や薬品の管理、高圧ガス異常警報時の対処など、また休日の実験は一人では行わないよう説明があった。終了後、希望者に1階前室で空気呼吸器の装着練習を行ったが、救助活動は決して一人では行わないよう注意があった。



名大祭ラボツアー報告

今年も名大祭の研究室公開の企画に参加し、期間中の6月7日(土)、8日(日)の両日、「VBL実験室公開」と題して、VBL棟1階の実験室の見学会を行った。高解像度走査型電子顕微鏡により観察された様々なナノ構造の写真をお見せし、現在のトップダウン技術とボトムアップ技術を紹介した。実際に、実験の行われるVBLのクリーンルームに入り、蒸着装置、STM、電子線描画装置、MBEなどの装置の見学と説明を行った。見学者には理系の高校生も多く見られ、ナノ・原子レベルの構造の制御技術に大変興味を持たれたようであった。本年度は、半導体ナノ構造や半導体ナノプロセス、リソグラフィーの原理など純粋な科学的な興味からの質問が多かったことが印象的であった。



研究員紹介



私は昨年10月よりVBL研究員に着任しました。現在、工学研究科 量子工学専攻の宮崎誠一教授のもとで、電界効果トランジスタや抵抗変化型メモリを対象として、先端デバイスに求められる新しい電子材料の物性を理解し、異種材料界面で生じる化学反応を制御することを目的に研究を行っています。特に、集積デバイスでは、素子縮小と共に界面の特性が色濃くパフォーマンスに反映されるため、その精密制御が希求されています。VBL研究員として、研究や教育など幅広く貢献できるように励みたいと思います。どうぞよろしくお願いいたします。

大田 晃生



私は、マテリアル理工学専攻 材料工学分野 宇治原・田川研究室にて、宇治原徹教授のもと、可視光励起光電子分光(VPS)法の装置立ち上げと測定に携わっています。VPS法では、小さな仕事関数を持つ表面を形成することで、可視光程度の励起によって、フェルミ準位より上のエネルギーを持つ伝導電子のエネルギー分散を高分解能で観測できます。これにより、固体材料の電子構造に対して新しい知見を得ることが期待できます。VBL研究員としても、幅広い視野をもって教育・研究活動に関わっていきたいと思います。よろしくお願いいたします。

川口 昂彦



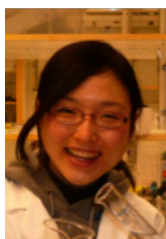
Si-Young Bae received the B.S. degree (information and mechatronics) and the M.S. degree (electronics and telecommunication engineering) from Gwangju Institute of Science and Technology (GIST) in 2009 and in 2013 in South Korea. He worked as a postdoctoral researcher at GIST in 2013-2014. Currently, he has worked at Nagoya university as a postdoctoral researcher of the Venture Business Laboratory since April 2014 and mainly collaborated with Prof. Amano. His research interest covers the epitaxial thin film growth and micro-/nano-fabrication for optoelectronic device applications, especially on the nitride-based III-V compound materials.

Si-Young Bae



私は現在、プラズマナノ工学研究センターの堀勝教授の下で、半導体製造プロセスに必要な不可欠であるプラズマエッチングの研究を行っています。SiやSiO₂といったSi系材料のみではなく、CoやTiといった難エッチング材料の低損傷、高精度加工を実現するプロセス確立のために、エッチング後の表面分析とプラズマ診断を行い、得られた知見をガスケミストリーへ反映させる事で、新規エッチングプロセスの確立が期待できます。VBL研究員として、自分の研究だけでなく、幅広く研究・教育に貢献したいと思います。よろしくお願いいたします。

宮脇 雄大



現在、工学研究科 結晶材料工学専攻の大槻主税教授の下で、有機・無機ハイブリッド材料に関する研究を行っています。天然由来のナノファイバー等を材料として、バイオミメティックな手法を用いて材料を作製しています。ナノ次元での構造制御を行うことにより優れた特性を発現させ、構造材料に限らず生体材料にも展開できる材料の創成を目標としています。これからVBL研究員として、引き続き研究に励むとともに教育にも貢献したいと考えています。よろしくお願いいたします。

守谷 せいら