ラジカル配位子を含む平面型金属錯体を用いた高移動度 FET デバイスの創製

北大・電子研 野呂 真一郎、東北大・金研 竹延 大志、岩佐 義宏

1. はじめに

有機薄膜トランジスタ(organic thin-film transistor (OTFT))は、シリコンを中心とする無機半導体を ベースとした既存のトランジスタでは容易に実現できない優れた特徴(分子の多様性・機械的フレキシビ リティー・シンプルな作成プロセス・大面積化・低温プロセス・ローコスト)を有するため次世代エレク トロニクス素子として注目されている。特に、論理回路や発光トランジスタへの応用を目指したアンバイ ポーラーOTFT の開発が近年精力的に行われてきた。しかしながら、p型・n型共に高移動度を示すアン バイポーラーOTFT 材料は限られている。そこで優れたアンバイポーラー電界応答を示す半導体材料の設 計指針を得るためには、アンバイポーラー特性を示す(すなわち、バンドギャップが狭い)新規半導体材 料の開発が必要不可欠であると認識している。

このような背景から、本研究ではこれまで報告例がほとんど無いラジカルジイ ミノベンゾセミキノネート配位子が配位した金属錯体 1 (図 1)を用い、配位子 の酸化還元両性機能に由来する狭いバンドギャップ(~0.8 eV)を利用して高結 晶・高配向性薄膜を作成し、アンバイポーラーMetal-Organic TFT(MOTFT)の 構築を行った。





2. 研究成果

本共同研究の開始直前に、我々は1を用いて高ホール移動度(~10⁻² cm²/Vs)を示すp型MOTFTの構築 に成功している(野呂、張、竹延、岩佐、その他、J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 10012-10013)。しかし ながら、当初予想していたアンバイポーラーFET特性を観測することができなかった。その原因としては、 (1)ソース・ドレイン電極に用いたAuの仕事関数と錯体のLUMOバンドのミスマッチングによる電子キ ャリア注入障壁の増大、(2)絶縁体-半導体界面(SiO₂/金属錯体)におけるシラノール基(-SH)によ る電子キャリアのトラッピング、が考えられる。そこで、本共同研究では、1の錯体のアンバイポーラー FET特性を見出すことを目的に研究を行った。

我々は、シラノール基フリーなポリマー絶縁膜がアンバイポーラー特性の発現に有効であるということ に注目し(*Nature*, **2005**, *434*, 194-199)、ポリメチルメタクリレートポリマー(PMMA)を絶縁膜に用いた。 SiO₂(400nm)/n-Si基板上にPMMAのトルエン溶液をスピンコートし、厚さ約 20nmの絶縁膜を作成した。 次に、1 の錯体の蒸着膜をPMMA絶縁膜上に作成し、その構造をAFM及びXRD測定から評価した。AFM から、グレインサイズは約 100nmと見積もられた。XRD測定から、1 の錯体は基板の法線方向に対して 1 軸配向した集積構造を形成していることが確認された。以上の結果より、PMMA膜上に作成された錯体 1 はSiO₂上に作成されたものと同様の集積状態を有していることが確認できた。最後に、金電極を錯体薄膜 上に作成し、図 2 のようなトップコンタクト型デバイスを作成し

た。なお、金電極の作成及び半導体特性の評価は、すべてグロー ブボックス内で行った。その結果、図2のデバイスは電子もホー ルも流れるアンバイポーラー特性を示した。さらに、図2のデバ イスはN2下でアニール処理(100度)を行うことで、電子移動度 の向上が観測された。この原因としては、1の錯体の薄膜を大気 中にさらしたときに付着した酸素の影響であると考えられる。



3. まとめ

本研究では、絶縁体-半導体界面を修飾することで、狭いバンドギャップ(~0.8 eV)を有するラジカ ルジイミノベンゾセミキノネート配位子が配位した金属錯体1の半導体薄膜が、アンバイポーラーFET特 性を示すことを見出した。今後は、金属イオン依存性の検討・配位子の置換基修飾などを行い、高性能な アンバイポーラーFET特性を示す金属錯体半導体の最適化を試みる予定である。

界面制御した有機ナノデバイスの物性

北陸先端大、CREST-JST 藤原明」 東北大・金研、CREST-JST 岩佐義

藤原明比古、仕幸英治、松岡亨卓 岩佐義宏、竹延大志

1. はじめに

「界面の効果」は、有機エレクトロニクス分野において深刻である。無機エレクトロニクスでは、エピ タキシャル成長により原子レベルでマッチングさせ、界面の不整合は限りなく小さく出来るのに対し、有 機電子デバイスは、原子で構成される電極と分子で構成されるチャンネル部分の整合性は必然的に悪くな り、電子注入に悪影響を及ぼすからである。

本研究では、有機薄膜を駆動(チャンネル)領域とした電界効果トランジスタ(FET)を作製し、様々 な界面状態におけるデバイス特性(電子注入効率)から、有機エレクトロニクスにおける「界面の効果」 の低減を目的とする。

2. 研究経過

チャンネル部分にはC₆₀ - Pdポリマーを用い、電極には白金 (Pt)を用いたFETを作製した(図1)。チャンネル幅は100µm、 チャンネル長は 5µmとした。C₆₀ - PdポリマーとPtの電気的結 合が強く、電極ーチャンネル界面がオーミック接触になること が期待される。チャンネル部分へのC₆₀ - Pdポリマーの配置は、 真空素着法ではなく、溶液塗布後乾燥によって行った。測定は、 真空プローバーと半導体特性評価装置を用いて、室温、真空下 で行った。

3. 研究成果

図2に、これまで作製した C_{60} FETの出力特性(様々なゲート 電圧に対するIV特性)を、図3に C_{60} -PdポリマーFETの出力特 性を示す。

 C_{60} FETは、これまでの報告と同様に、印加電圧4V付近でIV 特性が下に凸の非線形的伝導特性を示している。これは、電極 -チャンネル界面にショットキー障壁が起源として理解できる 。一方、 C_{60} - PdポリマーFETの出力特性では、このような非線形 性は見られず、直線的なIV特性であった。このため、 C_{60} - Pd ポリマーをチャンネルに、Pt を電極に用いたFETでは、PdとPt の電気的結合により、電極-チャンネル界面がオーミック接触 になったと理解できる。

4. まとめ

 C_{60} - Pdポリマーをチャンネル、Ptを電極に用いたFETを作製した結果、電極ーチャンネル界面がオーミック接触となっている事を示唆するデバイス出力特性を観測した。但し、この場合期待される易動度等のデバイスパラメータの向上は見られず、液相プロセスによる C_{60} - PdポリマーFETでは、チャンネル部分の伝導特性が悪いことが示唆された。この点に関しては、サイズ依存性を調べることにより、チャンネル部分と接触抵抗部分の成分を独立に求めることにより確認できる。

今後は、ポリマーの鎖長の評価、ナノサイズ電極の作製、溶 媒除去方法の確立により、C₆₀FETよりデバイスパラメータの良い FET作製が期待される。

5. 発表(投稿)論文

[1] "Transport properties of C_{60} thin film FETs with a channel of several-hundred nanometers", Y. Matsuoka, N. Inami, E. Shikoh, and A. Fujiwara, Sci. Technol. Adv. Mater. **6** (2005) 427-430. [Field Number : 15]



図1. 作製したフラーレン誘導体 FET デ バイス.



レドックス活性金属錯体を用いた薄膜電界効果トランジスタの開発

東北大 金 研 竹延 大志 京都大学 張 浩徹

1. はじめに

本研究では、(1)レドックス(酸化及び還元)に対し活性なオルトキノン型金属錯体を用いて、*配 位子上で混合原子価状態をつくりだし、*ドナー性配位子部位とアクセプター性配位子部位の直接的な分 子間相互作用により、有効な重なり積分とバンドの広がりを促し、バンド伝導に基づき、電子・正孔の 高速移動を達成する。また、(2)/*ドイポーラTFT 活性能*を評価することで作成した薄層相の構造均一 性を評価し、「薄膜相構造—電子物性相関」を総合的に明らかにする。具体的課題としては、より均一 性の高い(単結晶性の高い)薄膜相を得るために、薄膜成長条件(錯体分子構造、蒸着速度、基盤温度、 蒸着速度、キャリアガス種、基盤種等)の最適化を行う。またより高い移動度を達成することを目的に、 薄膜の単結晶性の向上や酸化還元電位(HOMO-LUMO 準位、ギャップ)の最適化を遂行すると共に、 バンド伝導に必要な錯体分子間相互作用の増強に基づくデバイス能の向上を試み、世界に先駆的に錯体 分子バイポーラ TFT を開発することを目的とした。

2. 研究経過

上述の目的を達成するためにM^{II}(SQ)₂錯体(M = Ni, Pd, Pt)型錯体の薄膜化をまず試みた。これらの錯体 は、 [M^{II}(BQ)(SQ)]⁺ → M^{II}(SQ)₂ → [M^{II}(SQ)(Cat)]⁻(四配位平面型)の酸化還元過程を示し、一電子酸化又 は還元により配位子上で混合原子価状態を生ずる。金属錯体の薄膜化は、真空蒸着機により行い蒸着時 の真空度、基盤温度、蒸着速度、キャリアガス種、基質純度の最適化を試みた。薄膜構造解析は粉末X 線回折及び電子顕微鏡により行った。本研究では、高均一性、高純度薄膜の作成及び金属錯体の混合原 子価化によりアモルファスシリコンの電荷移動度を越える移動度の達成を目的とした。この様なデバイ ス特性を明らかにし、デバイス構造の最適化(物理的パラメータ)及び置換基効果や立体効果制御(化 学的パラメータ)を試みた。

3. 研究成果

本研究ではM^{II}(SQ)₂錯体(M = Ni, Pd, Pt)を真空蒸着機をもちいて薄膜化することに成功した。X線回折 実験により、一軸配向膜であることが明らかとなった。更に本研究では、これらの薄膜が良好なp型電 界効果トランジスタとして駆動することを見出し、世界に先駆けて金属錯体のトランジスタ能を報告し た。また真空蒸着によらない結晶融解法によるトランジスタの作成実験を行い、白金錯体において電流 の増幅現象を見出すにいたり、今後の新展開が期待される新しい物質、物性を見出すことができた

4. まとめ

このような金属錯体の物理的電荷注入の可能性に着眼し、本研究ではレドックス活性錯体、 Ni^{ll}(o-diiminosemiquinonate)₂、の薄膜形成並びにp型電界効果トランジスタ能の発現に世界に先駆け成 功し、レドックス活性錯体への物理的電荷注入と電荷輸送の実行性を示した。以上の結果から今後、更 なるデバイス特性の向上や金属錯体特有の物性発現が今後期待される。

5. 発表(投稿)論文

"Metal-Organic Thin-Film Transistor (MOTFT) Based on Ni^{II}-o-diiminobenzosemiquinonate Complex" Shin-ichiro Noro*, **Ho-Chol Chang***, Taishi Takenobu*, Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Tanaka, Takayoshi Nakamura, Susumu Kitagawa, Yoshihiro Iwasa, Tetsuya Aoyama, Takafumi Sassa, Tatsuo Wada *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10012-10013.

薄膜--ナノスケールでのフラーレン集積デバイスの作製に関する研究

岡山大・院自然 久保園芳博, JST-CREST 野内 亮, 岡山大・院自然 長野高之, 岡山大院・自然 増成宏介, 東北大・金研 岩佐義宏

1. はじめに

有機薄膜電界効果トランジスター(FET)デバイスは、広面積化が可能であること、ショックに強く柔軟性があること、低温・低コストプロセスでの作製が可能であることなどから近年注目されている。デバイス材料の開拓や作製過程における様々なテクニックの開発は化学の観点から重要な研究テーマである。 一方、FET 特性に直接反映するキャリア濃度、キャリア移動度、界面でのトラッピングなどはデバイスの物理学の観点から非常に興味深い研究テーマと言える。我々は、上記に示したデバイス化学とデバイス物理学の両方の立場から、フラーレン関連物質を使ったFET デバイス作製を行っている.

2. 研究経過

フラーレンを始めとするカーボンクラスターマテリアルの FET デバイスを作製し,動作特性の制御と特性向上に向け た研究を行った.また,FET デバイスの集積化に向けて,数 個のデバイスを集積して反転論理ゲート回路の作製を行っ た. 有機 FET デバイスの利点である低温・低コストプロセ スでの作製の一例として,溶液プロセスでのフラーレン FET デバイスの作製も行った.

3. 研究成果

図1に C₆₀をポリイミド絶縁膜上に蒸着して作製した FET デバイスのデバイス特性を示す.電子が伝導を担う n チャ ネルノーマリオフ型の FET 特性が観測された,移動度は $10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^1 \text{s}^1$ 程度の値であり,フレキシブル FET デバイ スとして比較的高い特性を示した.図2は,フラーレンの 誘導体であるフラーレンデンドリマーを活性層とする溶液 プロセスで作製した FET デバイスである.これは, n チャ ネルノーマリオフ型の特性を示し,移動度は $10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^1 \text{s}^1$ であった.溶液プロセスと高分子ポリマー絶縁膜を融合し て,フレキシブル FET デバイスを作製することにも成功し



の注入効率が増加して、移動度が上昇したものと考えるこ とができる.さらに、C60/penntasene 薄膜を使った両極性 FET デバイスを集積して、反転論理ゲート回路を作製し た.これを基礎に電極も有機導電性分子を用いた全有機論 理ゲート回路の作製を進めている.

4. まとめ

フラーレン FET デバイスの高性能化—高機能化に多方面 から挑んできた.とくに、東北大金研—岩佐グループとの 協力により、薄膜の光学吸収スペクトルやラマン散乱スペ クトルを使って、物質固有の電子構造ならびに薄膜の構造 に関する知見を得てデバイスの高性能化—高機能化を進め る手法がうまく機能し、当初予定の研究目標に近づくこと ができた.







- 5. 発表(投稿)論文
- Fabrication and characterization of field-effect transistor device with C_{2v} isomer of Pr@C₈₂
 T. Nagano, E. Kuwahara, T. Takayanagi, Y. Kubozono and A. Fujiwara, Chem. Phys. Lett. 409, 187-191 (2005).
- Metallic phase in metal-intercalated higher fullerene Rb_{8.8(7)}C₈₄
 Y. Rikiishi, Y. Kashino, H. Kusai, Y. Takabayashi, E. Kuwahara, Y. Kubozono, T. Kambe, T. Takenobu, Y. Iwasa, N. Mizorogi, S. Nagase and S. Okada, *Phys. Rev. B* 71, 224118-1 224118-6 (2005).
- Fabrication of field-effect transistor device with higher fullerene C₈₈
 T. Nagano, H. Sugiyama, E. Kuwahara, R. Watanabe, H. Kusai, Y. Kashino, Y. Kubozono, Appl. Phys. Lett. 87, 023501-1 023501-3 (2005).
- 4) Pseudo Jahn-Teller effect observed in $Eu@C_{60}$

S. Emura, K. Shirai and Y. Kubozono, Phys. Scripta. T115, 507-509 (2005).

5) Fabrication of a logic gate circuit based on ambipolar field-effect transistors with thin films of C_{60} and pentacene.

E. Kuwahara, H. Kusai, T. Nagano, T. Takayanagi, Y. Kubozono, Chem. Phys. Lett. 413, 379-383 (2005).

- Fabrication of C₆₀ field-effect transistors with polyimide and Ba_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.96}O₃ gate insulators
 Y. Kubozono, T. Nagano, Y. Haruyama, E. Kuwahara, T. Takayanagi and K. Ochi, *Appl. Phys. Lett.* 87, 143506-1 143506-3 (2005).
- Nanoscale patterning by manipulation of single C₆₀ molecules with a scanning tunneling microscope S. Fujiki, K. Masunari, R. Nouchi, H. Sugiyama, Y. Kubozono and Akihiko Fujiwara, *Chem. Phys. Lett.* 420, 82 – 85 (2006).
- Field-effect transistors with thin films of perylene on SiO₂ and polyimide gate insulators T. Ohta, T. Nagano, K. Ochi, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 88, 1-3 (2006).
- Fabrication of field-effect transistor devices with fullerodendron by solution process
 H. Kusai, T. Nagano, K. Imai, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, N. Akima, Y. Iwasa, S. Hino, *submitted*.
- 10) Nebular ring of C_{60} polymers formed by electron/hole injection from a scanning tunneling microscope tip

R. Nouchi, K. Masunari, T. Ohta, Y. Kubozono, Y. Iwasa, submitted.

11) Field-effect transistor devices with thin films of C₇₆ and C₇₈
H. Sugiyama, T. Nagano, T. Ohta, K. Imai, H. Kusai and Y. Kubozono, *submitted*.

ロータス型ポーラス金属の電気・磁気特性に関する研究

阪大・産研 大西洋史、玄 丞均、多根正和、中嶋英雄 東北大・金研 薬師寺 啓、高梨弘毅

1. はじめに

発泡金属やセル構造体などのポーラス金属は、軽量化構造材料、大きな表面積を利用した触媒・電極材料、多 孔貫通性を利用したフィルターやヒートシンクなどの機能性材料として幅広い応用が期待されており、同時に 様々な基礎研究が行われている。中でも、近年開発されたロータス(レンコン)型ポーラス金属は、多数の平行 な円柱状の微細孔を有し、従来のポーラス金属より優れた機械的性質を持つことが知られている[1]。

我々はこれまでにロータス型ポーラス銅の熱伝導度[2]やロータス型ポーラスニッケルの電気伝導度[3]の研究 を行ってきた。その結果によれば、熱伝導度も電気伝導度も共に気孔の向きに強く依存した異方性を示すことが 見出した。一方、電気伝導と密接な関係を有する磁性に関しては全く研究が行われていないのが現状である。そ こで、本研究では、ロータス型ポーラスニッケルの磁化や磁気抵抗など磁気特性の測定を行い、気孔率や気孔径、 気孔のアスペクト比がロータス型ポーラスニッケルの磁気特性にどのように影響するかを明らかにすることを 目的とした。

2. 実験方法

ロータス金属は溶融金属と凝固金属におけるガスの溶解度差を利用して作製することができる。しかしながら、 我々のグループでは、ガスを用いずに溶融金属を凝固させる際に、鋳型中の水分を利用して微細な均一な気孔サ イズと気孔率を持つロータス型ポーラスニッケルを作製することに成功した[4]。本研究でも水分を利用してロ ータス型ポーラスニッケルを作製した。純度 99.9%の電解ニッケル約 150 gをアルミナ坩堝に入れ、Arガス(0.4, 0.8, 1.6 MPa)またはAr +H₂混合ガス(Ar 0.38 H₂ 0.02, Ar 0.76 H₂ 0.04, Ar 1.52 H₂ 0.08 MPa)としたチ ャンバー内で高周波溶解し、1873 Kで鋳込み、様々な気孔径・気孔率を有する試料(平均気孔径が 15.7 ~ 186 μ m、気孔率が 11.1 ~ 35.7%の3 種類)を作製した。鋳型には、円筒型に加工した厚さ 0.1 mmのMo薄板の内側 に、体積比で 8:2:5 のアルミナ粉末・珪酸ナトリウム溶液・水の混合物を塗布したものを使用した。この塗布物 中に保持された水分によって気孔を生成させることができ、水分量は約 0.1 gで一定とした。また、比較材とし て塗布物を用いずに一方向凝固したノンポーラス試料も作製した.作製したロータス型ポーラスニッケルから放 電加工機で磁気特性測定用の試料を切り出した。試料のサイズは、気孔の成長方向に垂直・平行方向に長手軸を 有する 10×3×1 mm³とした。

磁気抵抗の測定は四端子法を用いて行い、-7000 ~ 7000 Oe の磁場中で 100 mA の電流を試料の長手軸方向 に流した。それぞれの試料の 10 or 3 mm 長さ方向に平行に磁場を印加し測定した。抵抗率の値が安定する-7000 ~ -2000、2000 ~ 7000 Oe の領域での抵抗率を平均し、磁場印加方向による抵抗率の平均値の比をとり AMR (異方性磁気抵抗効果)の値とした。また、VSM を用いて磁化曲線の測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 磁気抵抗測定

ノンポーラス試料では、凝固方向に垂直あるいは平行に電流を流した場合で磁場一抵抗率の関係がほぼ等しく 得られた。また、ポーラス試料では、気孔の伸び方向に平行に電流を流した場合には、磁場一抵抗率の関係がノ ンポーラス試料と等しくなる傾向を示した。しかしながら、気孔の伸び方向に垂直に電流を流した場合には、磁 場上電流の際に、気孔率が増加するにつれて抵抗率の推移が変化していく傾向を示した。それぞれの試料に関し て凝固方向と垂直あるいは平行に電流を流した際の AMR と気孔率の関係をまとめたものを Fig. 1 に示す。ノン ポーラス試料に関しては、凝固方向の影響を受けず AMR の値はほぼ等しい値を示した。ポーラス試料に関して は、凝固方向に平行に電流を流した場合、AMR は気孔率の増加に伴いわずかに減少する傾向を示した。凝固方 向に垂直に電流を流した場合においても同様の傾向が見られたが、AMR の減少する割合が大きくなった。

一般に、磁場印加方向に対して平行に電流が流れる際には抵抗率が大きくなるが、垂直に流れる場合は抵抗率が小さくなることが知られており、この現象に起因していると考えられる。Fig.2に示すようにポーラス試料に 電流を流した場合、電流が気孔部を迂回して流れる際に、抵抗率の異なる部分を通過している。気孔の伸び方向





Fig. 1 ロータス型ポーラスニッケルにおける気孔率と AMRの関係



と平行に電流を流す際には、長く伸びた気孔を迂回することになるため、抵抗率の異なる部分を通過する割合は低くなる。したがって、AMRの値はノンポーラス試料の値と近くなる。一方、気孔の伸び方向と垂直に電流を流す際には、平面的に見ると円状に分布した気孔を迂回する状態になるため、抵抗率の異なる部分を通過する割合が多くなる。したがって、磁場印加方向による抵抗率の違いが小さくなり、AMRの値が減少していると考えられる。

3.2 磁化測定

ポーラス試料とノンポーラス試料で飽和磁化の大きさに 違いが見られた。これは、ニッケルが強磁性体であること を考えると、試料のバルク部分の体積(気孔率)の違いに 起因した飽和磁化量の差であると予想される。ノンポーラ ス試料に対するポーラス試料の飽和磁化量の割合が、試料 のバルク部分の割合(試料全体から空洞部を除いた割合) と一致する傾向を示した。このことから、ノンポーラス試 料の飽和磁化量と比較することによって、ロータス型ポー ラス金属の気孔率が非破壊で測定可能であると予想される。

また、ポーラス試料とノンポーラス試料の磁化曲線を比較した際、磁場印加方向 // 凝固方向では磁化曲線に大きな 違いは見られなかったが、磁場印加方向」凝固方向では 0



磁場近辺で磁化曲線の傾きに違いが見られた。これを飽和磁化量に対する磁化量(磁化率)で考えてみると、2000 Oeより低磁場および2000 Oeより高磁場の領域ではポーラス試料とノンポーラス試料で大きな変化は見られな かった。しかしながら、-2000 ~ 2000 Oeの領域において Fig.3 に示すような気孔率による磁化率の変化が観 察された。この磁化率の変化はバルク部の形状による形状磁気異方性に起因するものであると考えられる.気孔 の伸び方向が磁化容易軸となり、気孔率が増加するに従ってより磁化しやすくなっているため、気孔の伸び方向 と垂直に磁場を印加した場合には気孔率に依存して磁化率が減少していると考えられる.

4. まとめ

ロータス型ポーラスニッケルの磁気抵抗測定および磁化測定を行った。AMR(異方性磁気抵抗効果)の値は 凝固方向に垂直に電流を流した際には気孔率に依存してバルクの値よりも小さくなった。凝固方向に垂直に磁場 を印加した際には、気孔率が大きくなるにしたがって低磁場領域(-2000 ~ 2000 Oe)での磁化率が低くなっ た。今後は、気孔近傍での磁区状態の観察などを行い、より詳細にロータス型ポーラスニッケルの磁気特性の研 究を行う予定である。

参考文献

H. Nakajima, T. Ikeda and S.K. Hyun: Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 377.
 T. Ogushi, H. Chiba, H. Nakajima and T. Ikeda: J. Appl. Phys. 95 (2004) 5843.
 M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima: J. Appl. Phys. 97 (2005) 103701.
 Y. Suematsu, S.K. Hyun and H. Nakajima: J. Japan Inst. Met. 68 (2004) 257.

ペロブスカイト型マンガン酸化物の放射線物性の探索とその応用

東北大・院工 越水正典、束原大貴、浅井圭介 東北大・金研 後藤孝

1. はじめに

近年、放射線照射に対して永続的な伝導度変化が観測される物質が相次いで発見されている。ペロブス カイト型マンガン酸化物もその一種であり、伝導度変化のミクロなメカニズムの解明のみならず、これら の物質を利用した新規放射線検出素子への応用も期待される。

2. 研究経過

放射線照射により、永続的な伝導度変化を示す物質として、チオスピネル化合物であるCuIr₂S₄を用いた。重粒子線照射による電気伝導度変化を観測し、重粒子線による励起領域の大きさを定量的に見積ることに成功した。

3. 研究成果

図1にCulr₂S₄の電気伝導度の温度依存 性を示す。既報と同様に、230Kにおいて金 属絶縁体転移が観察された。また、図2に H+照射によるCulr₂S₄の伝導度変化を示す。 照射量の増加に伴い電気伝導度が上昇し、 一定値へと近づく様子が観察された。その 後、110Kまで温度を上げると伝導度が照射 前の値に戻った。これにより、H+照射によ って誘起された状態が準安定状態であるこ とが分かった。

高エネルギーの重粒子線は、円筒状の領 域において電子励起を引き起こし、その半 径はナノメートルオーダーであると言われ ている。測定した電気伝導度変化を次式

 $\sigma_{(x)} = \sigma_{\infty} + (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \exp(-Sx)$

にフィッティングすることより求められる 断面積は、1.3[nm²]となり、予想されるもの と同程度であることが分かった。これによ り、ナノワイヤー状の伝導相が形成されてい る可能性が示唆された。

【結言】低温でCuIr₂S₄に重粒子線の照射に 伴う電気伝導度の上昇を観測した。また、ナ ノワイヤー状に伝導相が形成されている可 能性が示唆された。

【記号】x: H⁺粒子線の線量、 $\sigma_{(x)}:$ 電気伝 導度、 $\sigma_{\infty}:$ 最終的な電気伝導度、 $\sigma_{0}:$ 照射 前の電気伝導度、S: H⁺粒子線により伝導相 が形成された断面積 10^{2}_{0} 10^{1}_{0} 10^{1}_{0} 10^{2}_{0} 10

4. まとめ

低温で CuIr2S4 に重粒子線の照射に伴う電気伝導度の上昇を観測した。また、ナノワイヤー状に伝導 相が形成されている可能性が示唆された。

新規固体電解コンデンサーの開発

大阪府立大学·工学研究科	千星 聡
東北大学·金属材料研究所	正橋直哉、花田修治

はじめに

近年、携帯電話、パソコンなどといったモバイル機器の小型化、多様化にともない、これらの主要電子部 品である固体電解コンデンサーの高性能化が求められている。固体電解コンデンサーは、弁金属を陽極とし、 その表面に電気絶縁性のある酸化物(陽極酸化皮膜)を形成させ、電解液等を含浸させた構造となっている。 陽極酸化皮膜は用いる弁金属により大きく変化し、現在、タンタル(Ta)を弁金属としたコンデンサーが最も 広く使用されているが、近年、ニオブ(Nb)、あるいはNb合金を弁金属としたコンデンサーも提案されている。 NbはTaと同族元素であり、Taに比べ埋蔵量が多いため原料価格が安い。さらに、Nb 陽極酸化皮膜の比誘 電率は約40であり、Ta 陽極酸化皮膜の比誘電率(約25)に比べて大きいので、Nb あるいは Nb 合金を素材 としたコンデンサーが実現されれば、固体電解コンデンサーの更なる大容量化、小型化が期待できる。

2. 研究経過

Nb を基板とした固体電解コンデンサーは Ta 固体電解コンデンサーと比較して、静電容量では同程度以上の値を示すが、漏れ電流、バイアス依存性などに問題がある。そこで、昨年度まではNb-Ti 合金、Nb-Zr 合金を素材とした固体電解コンデンサーの試験体を作製し、その誘電特性を評価した。Fig.1 に示すように、Nb-Ti 合金系では Nb-1~7 at.%Ti の範囲で参照用の Nb のみの試



Fig. 1 Nb-Ti 合金、Nb-Zr 合金、Nb-N 合金の(a) CV 値および(b)漏れ電流値の組成依存性

験体と比較してCV値が10%程度向上し、同時に、漏れ電流も約30%抑制されることを見出した。

本年度は Nb-Ti 合金基板の陽極酸化皮膜への影響について金属組織学的観点からの知見を得ることを 主眼におき、走査型電子顕微鏡(SEM: Scattering electron microscopy, HITACHI 大阪府立大),透過型電 子顕微鏡(TEM: Transmission electron microscopy, JEOL 2000-FX,大阪府立大),分光エリプソメトリー (大阪府立大),オージェ電子分光法(AES:Auger electron spectroscopy, JEOL 附属金属ガラス総合研究 センター装置)、およびX線光電子分光法(XPS:X-ray photoelectron spectroscopy, SSX-100 附属金属ガ ラス総合研究センター装置)を用いて、酸化皮膜の構成元素の分布および化学結合状態を調査した。

3. 研究成果

Fig. 2 は AES による深さ方向構成元素の分布プロファイルである。純 Nb 試験体と比べ Nb-15at.%Ti 合金試験体では、陽極酸化皮膜の厚さは増加し、陽極酸化皮膜と基板間に形成される半導体層の厚さは減少していることが示唆される。Ti 添加量にともなう陽極酸化皮膜の厚さは TEM 観察および分光エリプソメトリーから



Fig. 2 AES による(a)Nb、および(b)Nb-15at. %Ti 合金を基板とした陽極酸化処理材の Nb, 0, Ti プロファイル

Table I のように定量的に見積もられ、純 Nb 試験体と比べ Nb-Ti 試験体では、Ti 含有量の増加にともない、 陽極酸化皮膜の厚さは増加することが分かった。Fig.1 の CV 値測定および Table I の皮膜厚さより、陽極酸 化皮膜の比誘電率を求めると、Nb-Ti 試験体では Ti 含有量の増加にともない比誘電率が増加していることも 分かった。一方、XPS 解析より、基板 Nb-Ti 合金上の陽極酸化皮膜には Nb₂O₅に加えて TiO₂ が存在するこ とが確認できた。比誘電率は、Nb の酸化物である Nb₂O₅の比誘電率が約40 であるのに対し、TiO₂ の比誘電 率は約 100 であるとの報告がある。よって、Ti 含有量の増加にともなう Nb-Ti 合金上における陽極酸化皮膜 の比誘電率の増加は、TiO₂ が形成されたことに起因すると考える。

Fig.3 は Nb、Nb-15at.%Ti を基板とし、陽極酸化処理にて化成皮膜を形成させた試験体表面の FE-SEM 像をしめす。純 Nb 試験体と比較して、Nb-15at.%Ti 合金を基板にした試験体では、試料表面の凹凸が減り、 平滑になっている様子が観察された。漏れ電流が Ti 添加によりに抑制された原因として、陽極酸化皮膜表 面が欠陥を含まず均一に形成されたためであると考える。加えて、Fig.2に示すようにTi 添加した試験体では 陽極酸化皮膜の厚さの増加し陽極酸化皮膜の緻密性が増したこと,陽極酸化皮膜-基板間の半導体層の 厚さが減少したことも、漏れ電流減少の要因であると考える。以上の結果から、Nb-Ti 合金系では、Nb-1~7 at.%Ti の範囲でCV値、漏れ電流の両方の特性が改善される陽極酸化皮膜が得られることが示される。

Table TEM および分光エリプソメトリーによる Nb、Nb-5at.%Ti、Nb-15at.%Ti 合金上陽極酸化皮膜の厚さ。それより算出される陽極酸化皮膜の比誘電率				
	Nb	Nb-5at.%Ti	Nb-15at.%Ti	

	Nb	Nb-5at.%Ti	Nb-15at.%Ti
TEM	45~60nm	50~65nm	55~70nm
エリプソメトリー	51.5±0.7nm	58.3±0.7nm	65.7±2.0nm
比誘電率	41.3~42.4	50.6~51.8	53.2~56.5





4. まとめ

合金元素および添加量を系統的に変化させた種々の Nb 合金に化成皮膜を形成させて、その誘電体特性を評価した。本研究より、添加元素や添加量に依存して静電容量(CV 値)および漏れ電流は変化することが確認された。また、Nb に対する添加元素および添加量を最適に選択することにより、従来の製品より優れた特性を有する固体電解コンデンサーが実現可能であることも示唆された。現在では Nb-Zr 合金、Nb-Hf 合金、Nb-Ta 合金、Nb-N 合金、および 3 元系合金などについて、試験体を作製し、その誘電体特性を調べることにより誘電体特性に及ぼす合金化の効果を系統化している。さらに、合金に形成される化成皮膜の構造を詳細に調査することにより固体電解コンデンサーの開発に有益な基礎的知見を蓄積している。

現行の固体電解コンデンサーは比表面積を増大させるため、原料粉末を多孔質状に焼結させた構造を とる。したがって、今後の展開として、固体電解コンデンサーとして有望な Nb 合金からなる多孔質試験体を 作製し、更なる実用化を目指した研究を進めていく。

<u>謝辞</u>本研究の遂行にあたりまして、オージェ電子分光分析および X 線光電子分光分析の測定・解析には 附属金属ガラス総合研究センター 村上義弘様、大津直史様の多大なご助力を賜りましたことに感謝いた します。

5. 投稿論文

- 1. <u>Satoshi Semboshi</u>, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, and Shuji Hanada: "Fracture Behavior of Niobium by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication", *Metallurgical and Materials Transactions A*, in press.
- 2. <u>Satoshi Semboshi</u>, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada: "Microstructural Observation of Ordered β-Ta₂H in Hydrogenated Tantalum", *Metallurgical and Materials Transactions A*, submitted (on 2005/ Sep./ 07).

6. 特許出願

- 1. 【発明の名称】: 電解コンデンサ用陽極酸化材料, 【発明者】千星 聡, 吉田 勝洋, 2005. (特許出願中)
- 2. 【発明の名称】: 微細 Nb 合金粉末の作製プロセス, 【発明者】千星 聡, 2005. (特許出願中)