

応用物理学会関西支部 平成 26 年度第 1 回講演会

「プローブ顕微鏡と有機エレクトロニクス
～関西若手研究者からの情報発信～」

主 催：応用物理学会関西支部

日 時：2014 年 6 月 26 日 (木) 13:00～18:00 (懇親会 ～20:00 頃)

場 所：京都大学吉田キャンパス

百周年時計台記念館 2F 国際交流ホールⅡおよびⅢ



The Japan Society of Applied Physics

プログラム

「プローブ顕微鏡と有機エレクトロニクス～関西若手研究者からの情報発信～」

【講演会】

開会 (於: 百周年時計台記念館 2F 国際交流ホールⅢ)

13:00～13:05 「開会の辞」

応用物理学会関西支部 支部長 (京都大学) 斧 高一

第 1 部: 講演の部 (於: 百周年時計台記念館 2F 国際交流ホールⅢ)

13:10～13:30 I-1 原子間力顕微鏡法を用いた

固体表面の原子スケール弾性状態の測定

大阪大学 内藤 賀公

13:30～13:50 I-2 電池内部の電流経路を映像化する非破壊検査システムの開発

神戸大、JST/先端計測 木村 建次郎

13:50～14:10 I-3 対向型 2 探針 STM の開発

京都大学 黒川 修

14:10～14:30 I-4 イオン液体中における高分解能原子間力顕微鏡観察

京都大学 一井 崇

(14:30～14:45 休憩)

14:45～15:05 I-5 2 探針原子間力顕微鏡の開発と有機薄膜の局所電気特性測定

京都大学 小林 圭

15:05～15:25 I-6 低エネルギー逆光電子分光法による

有機半導体の LUMO 準位の研究

京都大学 吉田 弘幸

15:25～15:45 I-7 単一有機分子熱電素子の開発

大阪大学 筒井 真楠

15:45～16:05 I-8 フィルム状センサ素子から

省エネ・ユビキタス・快適生活実現を目指して

株式会社センサーズ・アンド・ワークス 堀江 聡

(16:05～16:20 国際交流ホールⅡへ移動)

第 2 部：ポスター発表の部（於：百周年時計台記念館 2F 国際交流ホール II）

16:20～18:00 ポスター発表

関西のプローブ顕微鏡と有機エレクトロニクス分野の研究者一同

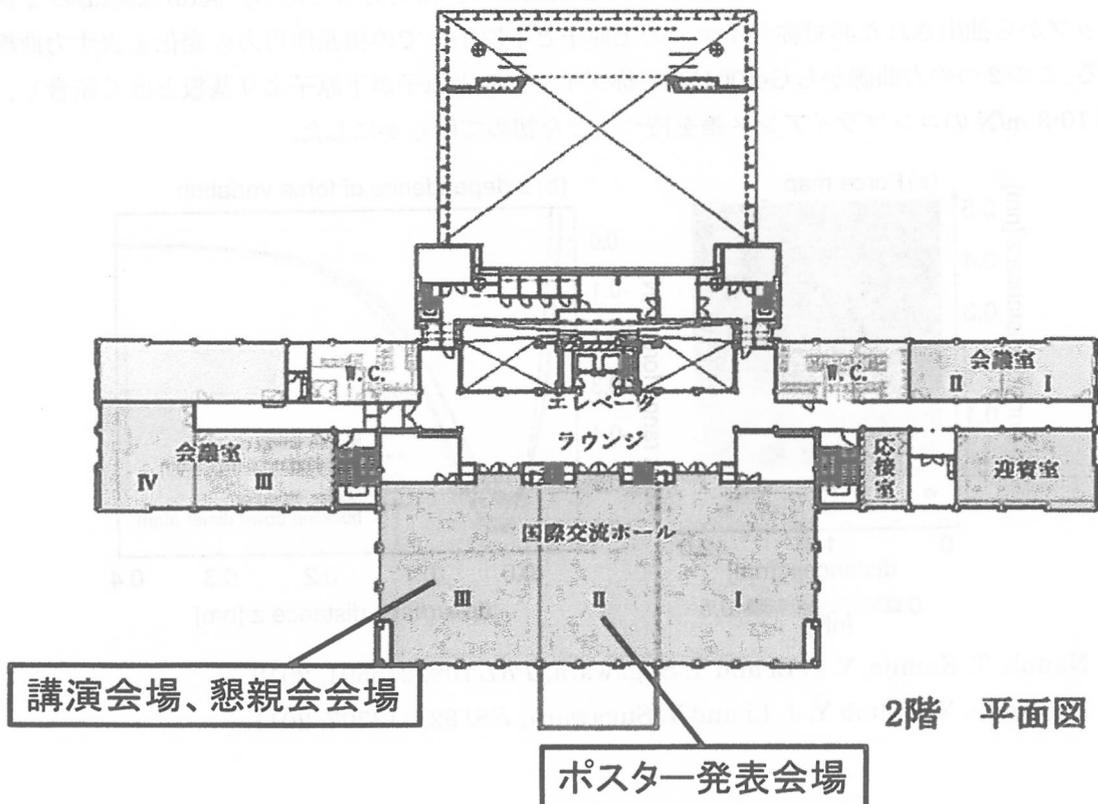
※ポスター発表者は番号を確認の上、会場内のポスターボードへポスターの貼り付けをお願いします。以下題目には第一著者のみ記しております。

- P-01 周波数変調検出方式原子間力顕微鏡を用いた
アミロイド線維の液中高分解能観察 神戸大学 片岡 寛幸
- P-02 貴金属表面に形成される炭素ナノ構造の STM 観察
京都大学 山本 大輔
- P-03 力検出を用いた近接場光学顕微鏡による高分解能イメージング
大阪大学 徳山 貴士
- P-04 周波数変調 AFM によるイオン液体／アルカリハライド界面の構造分析
京都大学 内田 辰徳
- P-05 音叉型水晶振動子 AFM フォースセンサのための Si 探針先鋭化プロセス
京都大学 大森 康平
- P-06 次世代有機電界効果トランジスタの高性能化に向けた
イオン液体／ルブレン単結晶界面における局所構造解析
大阪大学 森野 裕介
- P-07 イオン液体／ルブレン単結晶界面における探針誘起ナノリソグラフィー
大阪大学 坂東 賢一
- P-08 ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の表面構造評価
大阪大学 猪瀬 朋子
- P-09 周波数変調検出方式ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による
有機トランジスタの局所しきい値電圧マッピング 京都大学 山岸 裕史
- P-10 原子間力顕微鏡を用いた有機-電極界面における
局所インピーダンス新規評価手法 京都大学 木村 知玄
- P-11 Conductive AFM による VUV 光還元酸化グラフェンの局所電気特性評価
京都大学 屠 宇迪
- P-12 熱刺激電流測定法を用いたフッ化ビニリデンオリゴマー薄膜の焦電特性評価
神戸大学 森 陽光
- P-13 耐熱性ポリ尿素薄膜を用いた焦電特性評価
神戸大学 森本 勝大
- P-14 有機圧電型エナジーハーベスターの特性評価
神戸大学 梶原 忠夫
- P-15 気固相界面でのテトラシアノベンゼン四量化反応の機構解析
神戸大学 小柴 康子

- P-16** 低エネルギー逆光電子分光法による有機半導体薄膜の
空準位の精密測定と分子配向依存性 京都大学 山田 一斗
- P-17** ジアリアルエテン/銅粒子複合膜によるプラナー型有機メモリの評価
大阪教育大学 信長 賢輝
- P-18** フォトクロミック・ジアリアルエテン膜の
キャリア注入異性化反応メカニズムの解明 大阪教育大学 山本 一樹
- P-19** Si(111)表面へのフェロセニルポリエチレングリコールの接合とその物性評価
京都大学 杉浦 慎太郎
- P-20** Photochemical grafting of vinylferrocene molecules in Si(111) surface
Marvin Herrera, Kyoto University

【授賞式・懇親会】18:00～20:00 頃 (於: 百周年時計台記念館 2F 国際交流ホールⅢ)
懇親会にて優秀なポスター発表について表彰します(最優秀賞 1 名、優秀賞 2 名)。

【会場案内】



百周年時計台記念館 2 階平面図

原子間力顕微鏡法を用いた固体表面の原子スケール弾性状態の測定

Quantification of Atomic-Scale Elasticity on Ge(001)-c(4x2) surfaces

via Noncontact Atomic Force Microscopy

阪大工 °内藤 賀公, 上城 武司, 李 艶君, 菅原 康弘

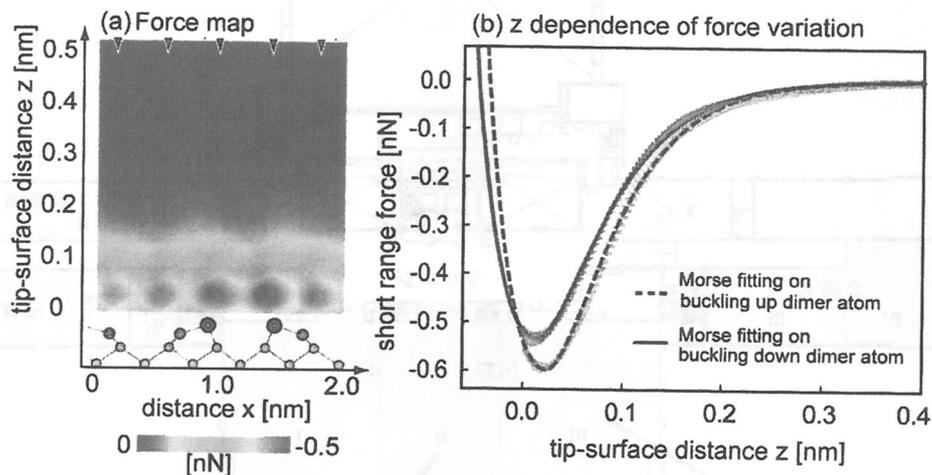
Osaka Univ. °Yoshitaka Naitoh, Takeshi Kamijo, Yan Jun Li, Yasuhiro Sugawara

E-mail: naitoh@ap.eng.osaka-u.ac.jp

固体表面原子間の結合力は、表面状態や表面構造を決定するパラメータである。その結合状態を測定することはその構造や物性を理解するだけでなく、表面に形成されるナノ構造や欠陥やそれら周囲の物性を知る上でも重要である。工学的にも、ナノ低次元構造を利用した機能性デバイス上で止む無く形成される欠陥や不純物の存在がそのデバイス特性に大きな影響を与えており、その特性変化の理解と制御が重要な課題となってきた。しかし、これまで固体表面原子の局所的な結合状態やその変化を測定できる技術はなかった。

我々は、原子間力顕微鏡法(AFM)を駆使して、固体表面の個々の原子の結合状態 (弾性状態) の違いを測定する技術を開発した[1]。本講演ではその詳細について報告したい。試料には非対称ダイマー構造を持ち、その原子間の結合状態に違いがあるとされる Ge(001)-c(4x2)表面を用いた。AFMの力センサーには市販のシリコンカンチレバーをタングステンコートしたものを用いた[2]。

図(a)は Ge(001)-c(4x2)表面上で取得された 2 次元相互作用力分布である。図(b)は図(a)の 2 次元マップから抽出された非対称ダイマーの上原子と下原子上での相互作用力の変化を表す力曲線である。この 2 つの力曲線から Ge(001)非対称ダイマーの上原子が下原子より基板と硬く結合し、 4.8×10^{-3} m/N のコンプライアンス差を持つことを初めて明らかにした。



[1] Y. Naitoh, T. Kamijo, Y. J. Li and Y. Sugawara, *PRL* 109, 215501, 2012.

[2] Y. Kinoshita, Y. Naitoh Y. J. Li and Y. Sugawara, *RSI* 82, 113707, 2011.

電池内部の電流経路を映像化する非破壊検査システムの開発

Development of Nondestructive evaluation system for
Electric current density distribution inside Rechargeable battery cell

神大院理, JST/先端計測 木村 建次郎

Kobe University, JST-SENTAN Kenjiro Kimura

E-mail: kimura@gold.kobe-u.ac.jp

【序論】本研究は、実用リチウムイオン蓄電池内部の状態を非破壊画像診断し、蓄電池内部の電氣的な短絡個所、最終的には自己放電箇所を特定し、安全かつ長期蓄電可能な蓄電池の開発を支援することを目的としている。蓄電池の基本的な構造は、金属電極平板にて覆われた構造をとるため、生体における非侵襲画像診断のように、マイクロ波や X 線を用いてその内部構造を映像化することは一般に容易ではない。そこで本研究では、蓄電池内部にて流れる電流が発する静磁場の分布を、蓄電池外殻表面にて測定し、得られた結果を基に、蓄電池内部の電流経路を映像化する手法を提案する。蓄電池が非磁性の材料にて構成されている場合、測定によって得られた静磁場の 2 次元データマトリックスを用いて、蓄電池内部の静磁場の分布をマックスウェル方程式を解くことで、電流密度の高い領域を映像化することが可能となる[1,2,3]。我々の提案する再構成方法では、磁場を測定する磁気センサ周辺の磁気発生源の影響も考慮されており、磁気センサ“背後”の機構部品や電子部品由来の磁場の影響を再構成の計算過程の中で低減することが可能である。

【方法】蓄電池内部の電流経路の映像化においては、磁場ベクトルの蓄電池表面方向の成分を測定することが不可欠である。静磁場に関する基礎方程式として、定常状態のマックスウェル方程式から、 $\Delta \mathbf{H} = -\nabla \times \mathbf{J}$ が導かれる。電極表面の導電率が一律とみなせることから、本式において、磁場ベクトルの電極平面法線成分 (Z 成分) はゼロとなる。一方で、X 成分、Y 成分に関しては、電解液中の導電率が一律でない場合、すなわち、電極の活物質のムラや電極間距離のバラつき、例えば dendrite が発生している場合は、ゼロとならず、電池内部の導電率の非一様性と直接関係する。本研究における一連の実験においては、蓄電池の充放電過程における蓄電池表面方向の磁場を測定し、蓄電池内部の磁場分布を再構成し、電流経路の映像化を行った。磁場の測定には、Integral Geometry Instruments 社製 FOCUS001 を用いた。磁気センサには、室温にて磁気抵抗比 200% (典型値) のトンネル磁気抵抗効果素子を用いた。講演では、測定方法の詳細に加え、様々な不良蓄電池モデルの測定結果を紹介する。

- [1] 木村建次郎, 美馬勇輝, 木村憲明, 大藪範昭, 稲男健, エレクトロニクス実装技術 28, 16 (2012).
- [2] 木村建次郎, 美馬勇輝, 大藪範昭, 稲男健, 木村憲明, 非破壊検査 62, 527 (2013).
- [3] Y. Mima, N. Oyabu, T. Inao, N. Kimura, K. Kimura, Proceedings of IEEE CPMT Symposium Japan 257 (2013).

対向型 2 探針 STM の開発

Development of face to face dual tip STM

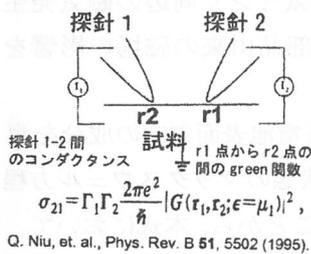
京大工 黒川 修

Kyoto Univ.

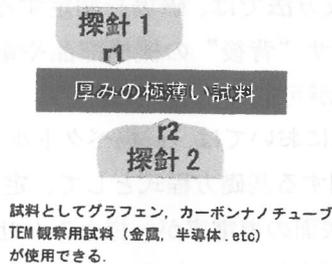
E-mail: kurokawa.shu.4m@kyoto-u.ac.jp

複数の探針を備えた多探針 STM は微小スケールの構造の電子伝導特性の測定に用いられているが、通常のセットアップでは探針同士の間隔を数 10nm 以下に接近させることは難しく、またお互いの干渉を避けるため、多探針の制御には技術を要する。従って、興味あるバリスティック伝導領域（一般に数 10nm 以下）まで探針を接近させて微小構造の電子伝導特性の測定を行うことは困難である。このようなことから、図 1 に示すように、2つの探針が互いに正対した構成の 2 探針 STM を発想し、現在開発を進めている。この構成では探針同士の最近接距離は試料厚さになるため、試料は極薄のものに限られる。将来的には微細加工を施した様々な物質・構造も計測の対象になると思われるが、扱いやすく電子伝導特性そのものにも興味があるグラフェンを最初の試料として、研究を進めている。グラフェン試料はナノ構造の支持膜としても利用できるため、この手法の試料としては最適である。

(a) 従来の多探針 STM



(b) 今回提案の対向型 2 探針 STM



(c) 作製した大気中動作の対向型 2 探針 STM の外観

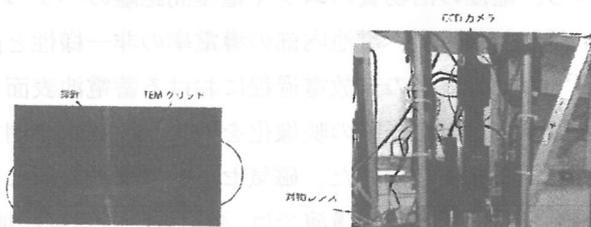


図 1 : 対向型 2 探針 STM の概略. (a) : 従来の多探針 STM (b) : 今回開発の対向型 2 探針 STM の概略. (c) 開発した装置の外観. 顕微鏡下で探針を比較的容易に接近可能である.

現在までに顕微鏡下での探針の接近、両探針でのグラフェン試料の走査が可能になっている。測定の結果探針が十分に近接した場合には 2 つの探針の動きの間に相関が見出された。今回のような free standing のグラフェン上の走査の場合、探針-試料間の相互作用によって走査中にグラフェンが大きく変形する。検討の結果、上記の探針の相関は探針誘起の膜変形を介したものであると考えている。現在、電子伝導の直接測定を目指して研究を進めている。当日は、現在の開発状況・将来の応用に関して議論する。

現在までに顕微鏡下での探針の接近、両探針でのグラフェン試料の走査が可能になっている。測定の結果探針が十分に近接した場合には 2 つの探針の動きの間に相関が見出された。今回のような free standing のグラフェン上の走査の場合、探針-試料間の相互作用によって走査中にグラフェンが大きく変形する。検討の結果、上記の探針の相関は探針誘起の膜変形を介したものであると考えている。現在、電子伝導の直接測定を目指して研究を進めている。当日は、現在の開発状況・将来の応用に関して議論する。

イオン液体中における高分解能原子間力顕微鏡観察

High-resolution AFM Imaging in Ionic Liquid

京大院工, 一井 崇

Dept. Materials Sci. and Eng., Kyoto Univ., Takashi Ichii

E-mail: ichii.takashi.2m@kyoto-u.ac.jp

イオン液体とは常温溶融塩とも呼ばれ、アニオンとカチオンのみからなる、常温で液体状の物質である。イオン液体は、水や有機溶媒にはない様々な興味深い物性を有する。たとえば、蒸気圧が極めて低いため難燃性であり、さらに真空中で扱うこともできる。高い熱的・電気化学的安定性に加え、イオン伝導性を有する。様々な物質を溶解させることができる一方で、水や有機溶媒とは相分離するものもある。これらの物性の多くは、アニオンとカチオンとの組み合わせにより制御可能であり、多種多様な液体を得られる。このような特徴により、基礎科学から応用まで幅広い分野で研究が進められている。

特に、イオン液体-固体界面は、溶解・潤滑・電気化学など、多様なアプリケーションにつながる場であることから、その分析は重要である。われわれはイオン液体-固体界面構造分析のための周波数変調原子間力顕微鏡 (Frequency-modulation Atomic Force Microscopy; FM-AFM) の開発を進めてきた [1-4]。イオン液体は、水や有機溶媒に比べて著しく粘度が高く (典型的に水の100倍)、そのため通常の Siカンチレバーを用いた FM-AFM では Q 値が著しく低下し、高分解能観察は容易ではない。われわれは、金属探針を有する音叉型水晶振動子をフォースセンサとし、その探針先端のみをイオン液体中に浸漬することで、高い Q 値を維持し、イオン液体中における固体基板の高分解能観察、さらに、フォースカーブ測定ならびにフォースマッピングによるイオン液体溶媒和の構造分析に取り組んできた。本講演では、これら一連の装置開発とともに、これを電気化学的測定法と組み合わせた、いわゆる電気化学 AFM を用いたイオン液体-電極界面分析結果についても紹介する。

【参考文献】

- [1] T. Ichii, M. Fujimura, M. Negami, K. Murase, H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 (2012) 08KB08.
- [2] M. Negami, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura, *ECS trans.* 50(111) (2012) 349-355.
- [3] T. Ichii, M. Negami, M. Fujimura, K. Murase, H. Sugimura, *Electrochemistry*. 82(5) (2014) 380-384.
- [4] T. Ichii, M. Fujimura, M. Negami, K. Murase, H. Sugimura, *submitted*.

2 探針原子間力顕微鏡の開発と有機薄膜の局所電気特性測定

Local electrical measurements on organic thin films by dual-probe AFM

京大白眉セ¹, 京大工² ◦小林 圭^{1,2}, 山田 啓文²

The Hakubi Center for Adv. Res., Kyoto Univ.¹, Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.²

◦Kei Kobayashi^{1,2}, Hirofumi Yamada²

E-mail: keicoba@iic.kyoto-u.ac.jp

われわれは、単一分子や少数分子で構成される微小薄膜グレインへの直接電氣的アクセスの確立と局所的な電気特性測定を実現するため、複数の探針を有するマルチプローブ原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) の開発に取り組んできた。最近、大気中・真空中・ガス中・液中等、多環境動作が可能で、2本の独立駆動カンチレバー探針を擁するデュアルプローブ AFM (DP-AFM) システムの開発に成功した (Fig. 1)。当該システムは、直上入射光での変位検出系を備えており、2本の探針の接触点間距離を約 300 nm まで近接させることができる。これまでに、真空中や大気中において、絶縁性基板上に置いた Au ナノロッドの電気特性計測や[1]、有機半導体の単一グレインの局所電気特性の計測に成功した[2]。

Fig. 2 に、有機半導体であるチオフェン 6 量体 (α -6T) の単一グレインの局所電気特性計測例を示す。熱酸化膜を有するシリコン基板上に電子線リソグラフィおよびウェットエッチングにより幅 200 nm、深さ 10 nm の溝を 400 nm 周期で作製し、真空蒸着法により α -6T 分子を周期溝構造に堆積して結晶成長させた (グラフォエピタキシー法)。真空中で周波数変調 (FM) 検出方式による AFM 観察をおこない、所望のグレイン上に 2本の金コート探針を位置決めした。その後、カンチレバーの励振を停止し、両探針をグレイン上に接触させ、各々をドレインおよびソース電極とし、シリコン基板にゲート電圧を加えて、探針間を流れるドレイン電流 (I_d) を測定したところ、p 型電界効果トランジスタ (FET) 特性を示した。

[1] E. Tsunemi, K. Kobayashi, N. Oyabu, M. Hirose, Y. Takenaka, K. Matsushige, and H.

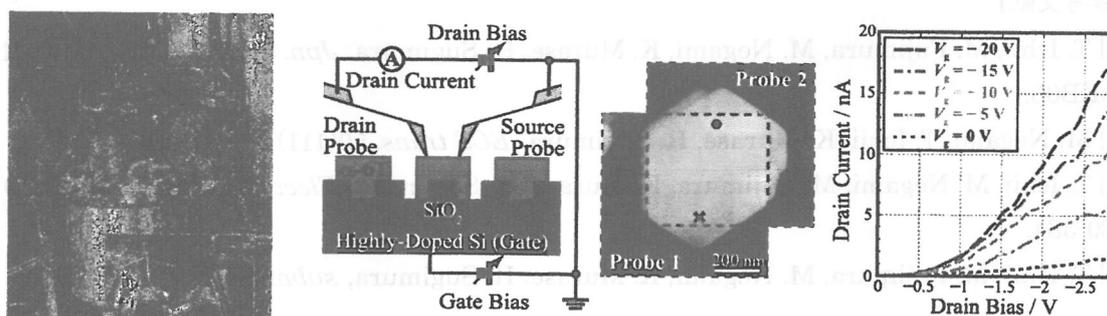


Fig. 2: Schematic of the electrical transport measurement setup using the DP-AFM, topography of an α -6T single crystalline grain, and local I_d - V_d curves of the grain.

Yamada: *Rev. Sci. Instrum.* 84, 083701 (2013).

[2] M. Hirose, E. Tsunemi, K. Kobayashi, and H. Yamada: *Appl. Phys. Lett.* 103, 173109 (2013).

低エネルギー逆光電子分光法による有機半導体の LUMO 準位の研究

Low-energy Inverse Photoemission Study of LUMO Levels of Organic Semiconductors

京大化研¹ ○吉田 弘幸¹Kyoto Univ.¹, ○Hiroyuki Yoshida¹

E-mail: yoshida@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp

有機太陽電池(OPV)や有機 EL 素子(OLED)などの半導体デバイスは、ホールと電子が働くことで動作する。このことから、ホール伝導を担う価電子準位 (HOMO 準位) と電子伝導を担う空準位 (LUMO 準位) の両方を調べる必要がある。これまで HOMO 準位については、光電子分光法 (photoemission spectroscopy; PES) により詳細に研究されてきたのに対して、LUMO 準位を測定する有効な研究手段がなく、研究が大きく遅れている。デバイス研究では、LUMO 準位の下端である電子親和力を、サイクリックボルタンメトリーで求めた還元電位から見積もることが多いが、溶液中で測定するため固体での正確な電子親和力を求めることはできない。また、固体試料の空準位を調べる方法として、PES で測定した HOMO 位の上端(イオン化エネルギー)に光吸収分光法により求めた光学ギャップを加えるという方法もしばしば用いられる。しかし、有機固体の光学ギャップは、実際のバンドギャップに比べて、0.2~1 eV 狭いため、電子親和力を実際よりも大きく見積もってしまう。

最近、我々は新しい LUMO 準位測定法、低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を開発した[1]。この方法では、低エネルギー電子線を薄膜試料に照射し、この電子が LUMO 準位に緩和する際の近紫外光を検出する。電子エネルギーが有機分子の損傷閾値以下であるため、試料のダメージはほとんどない。また、近紫外光を検出するため、高分解能・高感度での光測定が可能である。これにより、有機半導体の LUMO 準位と電子親和力を、PES とほぼ同程度の 0.1 eV 以上の精度で決定できるようになった。

我々は、この LEIPS をさまざまな有機半導体の測定に適用してきた[2-7]。LEIPS による精密な測定により、従来の測定では説明できない現象が明らかになったり、従来の常識を覆すような結果が得られている。従来の測定では本講演では、LEIPS の原理とともに、OPV アクセプター材料の LUMO 準位と解放端電圧の関係や OLED 研究への応用例を紹介する。

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* 539-540, 180 (2012); H. Yoshida, *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 2231 (2014).
- [2] S. Fabiano, H. Yoshida, Z. Chen, A. Facchetti, M. A. Loi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 4417 (2013).
- [3] W. Han, H. Yoshida, N. Ueno, S. Kera, *Appl. Phys. Lett.* 103, 123303 (2013).
- [4] H. Yoshida, *MRS Symposium Proc.*, 1493, 295 (2012).
- [5] Y. Ie, M. Karakawa, S. Jinnai, H. Yoshida, A. Saeki, S. Seki, S. Yamamoto, H. Ohkita, Y. Aso, *Chem. Commun.*, 50, 4123 (2014).
- [6] H. Yoshida (submitted).
- [7] Y. Zhong, S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, T. Koganezawa, H. Yoshida (submitted).

単一有機分子熱電素子の開発

Thermoelectric transport in single-molecule junctions

○筒井真楠¹Osaka Univ.¹

E-mail: tsutsui@sanken.osaka-u.ac.jp

物質中に温度差が存在すると、物質内の多数キャリアは、高温域から低温域へと拡散し、その結果、電位差が生じる。この熱電現象を利用することで、機械駆動部を介することなく、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができる。これは一つの理想的なクリーンエネルギーであることから、これまでに、熱電発電の産業応用に向けた研究開発が広く展開されてきている。熱電デバイスが抱える課題の一つが、その低いエネルギー変換効率である。熱電デバイスの発電性能は、用いられる材料の無次元性能指数 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ (σ : 電気伝導率, S : ゼーベック係数, κ : 熱伝導率, T : 温度) で表され、熱電発電システムの産業応用には、 ZT が 3 を上回るような材料が必要になると言われている。しかし、バルク熱電材料開発においては、電荷キャリアによる熱輸送の寄与のため、電気伝導率の上昇に付随して熱伝導率も上昇するなどのジレンマがあり、材料の熱電性能を容易に改善させることが難しかった。

そのような中で最近注目されているのが、低次元ナノ構造材料である。低次元構造では、量子閉じ込め効果により、局所的に急峻な電子状態密度の変化が現れることから、高いゼーベック係数が得られる。またその効果は、ゼロ次元構造において最も顕著になると予測されている[1]。

一方、当方では、電極間に架橋した単一有機分子(単一分子接合)における熱電現象の研究を行っている。有機分子は、化学的に決められた構造を持つゼロ次元ナノ構造体であり、新しい熱電材料の候補として期待されている。その特徴は、分子の最高占有分子軌道(HOMO)および最低非占有分子軌道(LUMO)に生じる急峻な状態密度の変化を利用することで、高いゼーベック係数が得られることや、分子-電極界面における大きな熱抵抗を利用して、低い熱伝導度が達成できることである[2]。

本講演では、単一分子接合における熱電現象に関するこれまでの研究例と共に、我々が開発を行った、温度センサー/マイクロヒーター組込み型 MCBJ (Mechanically-Controllable Break Junction) 素子[3]を応用した 1 分子熱電性能評価法について紹介する。また、これまでの測定結果として、金原子サイズ接合における熱起電力の振動現象[4,5]や、単一分子素子における熱電特性の接合構造感性について発表する。本成果は SCOPE(122107001)の委託研究に基づくものである

参考文献:

- [1] G. D. Mahan and J. O. Sofo., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93, 7436 (1996).
- [2] Y. Dubi and M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* 83, 131 (2011).
- [3] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* 2, 217 (2012).
- [4] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* 3, 3326 (2013).
- [5] T. Morikawa et al., *Nanoscale*, in print.

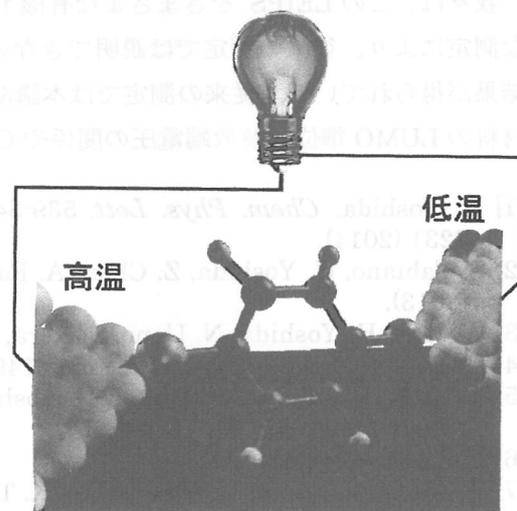


図 1. 単分子接合の模式図。1 個の有機分子が金属電極に配線されている。接合両端に温度差があれば、熱起電力が生じる。

招待講演要旨 I-8

フィルム状センサ素子から省エネ・ユビキタス・快適生活実現を目指して
 Tailor-made human motion sensing devices and service with organic sensor elements

株式会社センサーズ・アンド・ワークス¹, 神戸大学工学研究科² ◯堀江 聡¹, 石田 謙司^{1,2}

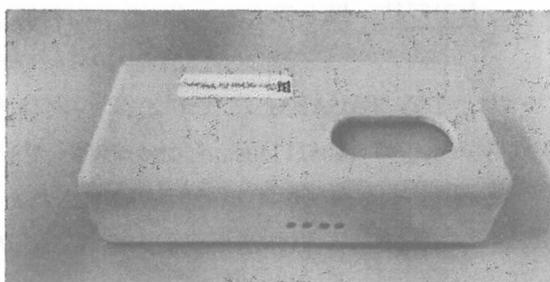
Sensors & Works Co., LTD.¹, Kobe Univ.², ◯Satoshi Horie¹, Kenji Ishida²

E-mail: info_SW@sensorsandworks.com

人感センシング技術は、省エネ・ユビキタス・少子高齢化社会への対応など様々な場面での応用が期待されている。その方式は種々あるが、低消費電力、低コスト、外乱の影響を受けにくいという点で焦電型赤外線センシングは広く普及している。焦電型センサの動作原理は、赤外線が焦電材料に入射した際に生じる体積膨張等に伴う自発分極変化の検出にある。そして分極変化によって生じた焦電電流を外部回路でI/V変換することでセンサ出力としての電圧信号を得る。つまり、焦電型センサは温度変化を検知する微分応答型検出器として機能する。有機系のフィルム状焦電素子は、比較的大面積化、パターンニング化が容易である。また、感度を伴った応答速度や波長選択性制御が構造変更で可能な点も優位性のひとつであり、多様なニーズに応える多品種少量生産において有望な材料であると言える。

近年の通信技術の発展により、ネットワークを介した情報インフラが整備されるとともに、センシング情報も遠隔地を結んで共有できる時代となった。また、目立たず、気づかず（アンビエント）、いつでも、どこでも、あらゆるモノを結ぶユビキタスネットワーク社会の実現においてセンサは重要なデバイスであると言える。人感センサにおいても、こうした社会ニーズに則した技術の進展を遂げていくべきであろう。特に、方向検知や、空間分解能を有するような人感センサは多様な人の動きの情報を提供するには必要な機能と言える。

筆者らが 2011 年に設立した大学発ベンチャー企業である株式会社センサーズ・アンド・ワークスでは有機フィルムセンサ素子を用いた人感センサアレイモジュール“Sign”の販売を開始している。センサの方向検知機能による入退室管理や、人の動線（人流）情報管理などに役立てることを想定しており、医療、介護福祉、工場、施設などの動線情報管理などのソリューションとして提案している。将来的には多人数多方向からの複数検知、情報家電機器における非接触入力端末などへの展開を計画している。



用途	手や人体の方向検知、速度検知で各種機器の ON/OFF や制御、情報収集
検知数	1軸方向 (Ver2で2軸方向: 近日発売予定)
検知距離	数mm~3m
出力	検知結果出力: デジタル/I/O, シリアル(UART)
電源	DC2.0 ~ 5V (USB給電対応)
付属品	簡易モニタ用ソフトウェア

センサアレイモジュール “Sign”

ポスター発表要旨

P-01 周波数変調検出方式原子間力顕微鏡を用いたアミロイド線維の液中高分解能観察

片岡寛幸、増田裕輝、木村建次郎、茶谷絵理

¹⁾神戸大学理学研究科

生命現象におけるタンパク質の役割を理解する上で、その詳細な構造解析は不可欠である。本研究では、液中にて原子分子分解能を有する周波数変調方式の原子間力顕微鏡を用いて、インスリンを前駆体とするアミロイド線維の構造解析を行った。線維に沿ってクロス β 構造由来の約 0.50 nm 間隔の周期構造と、 β ストランド上の官能基に由来する約 0.70 nm 間隔の周期構造の観察に成功した。

P-02 貴金属表面に形成される炭素ナノ構造の STM 観察

山本大輔、黒川修、酒井明

京都大学工学研究科材料工学専攻

金や銀などの貴金属の表面にアークプラズマガン (APG) という装置を用いて炭素を蒸着すると、小さなフラーレンが一次元に配列したような特異な構造が観察される。走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた種々の観察や、第一原理計算を用いて安定構造や電子状態を調べることで、この構造の詳細を解明することを目的としている。

P-03 力検出を用いた近接場光学顕微鏡による高分解能イメージング

徳山 貴土、山西 絢介、内藤 賀公、李 艶君、菅原 康弘

大阪大学大学院工学研究科

走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) は固体表面の光学特性を測定するツールとして広く用いられているが、近接場光観察における原子分解能は未だ達成されておらず、技術的なブレークスルーが必要となっている。我々の研究では、原子的に平坦かつ清浄な表面において、光を力として検出する手法により、近接場光観察における原子分解能を達成することを目的としている。この手法では光照射により、シリコン探針先端に生じる表面光起電力を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて静電気力として測定する。

P-04 周波数変調 AFM によるイオン液体/アルカリハライド界面の構造分析

内田辰徳、根上将大、一井 崇、杉村博之

京都大学大学院工学研究科

本研究では、音叉型水晶振動子をフォースセンサとする FM-AFM によりイオン液体と KCl(100)面との界面の分析を行った。これまで、マイカあるいは Au(111)面とイオン液体との界面では、フォースカーブ測定によりイオンペアサイズを周期とする層状構造が界面に検出された。しかし、KCl(100)との界面では、このような層状構造は検出されず、固体基板表面の電荷がその構造に強く寄与している可能性が示唆された。

P-05 音叉型水晶振動子 AFM フォースセンサのための Si 探針先鋭化プロセス

大森康平、一井 崇、杉村博之
京都大学大学院工学研究科

われわれの研究室では、これまで音叉型水晶振動子をフォースセンサとする AFM により、高粘度イオン液体中での高分解能観察を実現してきた。ここで、これまで電解研磨したタングステンを探針に用いてきたが、タングステンは比重が大きく、それによる共振周波数の著しい低下が問題となっていた。本研究では、タングステンに代わり、軽くてヤング率の大きい材料としてシリコンに着目し、電解研磨と異方性エッチングを組み合わせた先鋭化プロセスを開発したので、これを報告する。

P-06 次世代有機電界効果トランジスタの高性能化に向けた

イオン液体/ルブレン単結晶界面における局所構造解析

森野 裕介¹⁾、原 援又¹⁾、坂東 賢一¹⁾、岡田 悠悟^{2,3)}、今西 哲士¹⁾、
植村 隆文^{2,3)}、横田 泰之¹⁾、竹谷 純一^{2,3)}、福井 賢一¹⁾

¹⁾大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻、

²⁾東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻、

³⁾大阪大学 産業科学研究所

ルブレン単結晶半導体とイオン液体を利用した有機電界効果トランジスタ (OFET) は界面での電気二重層形成によって従来よりも省電力でホールを誘起することが可能であり、高い動作性能を示す。本研究では、パルスバルブ法により作製した極微量イオン液体/ルブレン単結晶界面の微視的構造を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察し、巨視的な FET 性能との関係をより詳細に理解することにより更なる性能向上を目指す。

P-07 イオン液体/ルブレン単結晶界面における探針誘起ナノリソグラフィー

坂東 賢一¹⁾、原 援又¹⁾、森野 裕介¹⁾、今西 哲士¹⁾、横田 泰之¹⁾、
岡田 悠悟²⁾、植村 隆文²⁾、竹谷 純一²⁾、福井 賢一¹⁾

¹⁾大阪大学 大学院基礎工学研究科、²⁾東京大学 大学院新領域創成科学研究科

イオン液体とルブレン単結晶を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) において、その界面構造の制御の可能性はデバイス性能向上への礎となり得る。本研究では周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いたナノリソグラフィーによる界面構造の制御を目的とした。

イオン液体/ルブレン単結晶界面において、FM-AFM 探針掃引によるルブレン分子一層分のリソグラフィーに成功した。さらに電位制御下でのリソグラフィーについても併せて議論する。

P-08 ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の表面構造評価

猪瀬朋子¹⁾、田中大輔¹⁾、Liu Jie²⁾、Oleksandr Ivashenko³⁾、太田雄介¹⁾、
田中啓文^{1,4)}、Steven De Feyter³⁾、米田忠弘²⁾、小川琢治¹⁾

¹⁾大阪大学理学研究科、²⁾東北大学多元研、³⁾KU Leuven、⁴⁾九州工業大学

単分子磁石は、一分子で磁石のような性質を示すため、将来のメモリー素子等への応用が期待されている。我々は以前、オクタエチルポルフィリンダブルデッカー型錯体 (OEP-DD) のプロトン付加体、アニオン体、ラジカル体を合成することで、プロトンの脱着を利用した単分子磁石性のスイッチングに成功した。今回我々は、金表面上にプロトン付加体 OEP-DD を蒸着し、STM のパルスを利用することにより、表面上でダブルデッカー型錯体の電子状態をプロトン付加体からラジカル体へと変化させることに成功した。

P-09 周波数変調検出方式ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による

有機トランジスタの局所しきい値電圧マッピング

山岸 裕史¹⁾、野田 啓²⁾、小林 圭^{1,3)}、山田 啓文¹⁾

¹⁾京都大学工学研究科、²⁾慶應大学理工学研究科、³⁾京都大学白眉センター

走査プローブ顕微鏡の応用手法の一つである周波数変調検出方式ケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (FM-KFM) では、探針-試料間に働く静電気力を高感度に検出することで試料表面のポテンシャル分布を計測する。本研究では FM-KFM 技術を有機デバイス計測に応用し、p チャネル有機トランジスタのチャネル周辺の局所的なしきい値電圧の計測及びそのマッピングを行った内容について発表する。

P-10 原子間力顕微鏡を用いた有機-電極界面における局所インピーダンス新規評価手法

木村知玄¹⁾、小林圭^{1,2)}、山田啓文¹⁾

¹⁾京都大学大学院工学研究科、²⁾京都大学白眉センター

周波数変調方式走査インピーダンス顕微鏡 (SIM) は印加した交流電圧による静電気力検出を通して、有機薄膜を電極間に架橋せずとも有機-電極界面のインピーダンス変化が可能となる手法である。注入・掃出時の応答変化や周波数分光測定を踏まえ、理論上の応答と比較しながら有機-電極界面のエネルギー障壁や接触抵抗について議論を行う。

P-11 Conductive AFM による VUV 光還元酸化グラフェンの局所電気特性評価

屠 宇迪、一井 崇、宇都宮 徹、杉村 博之

京都大学大学院工学研究科

当研究室では、高真空環境での真空紫外 (Vacuum-ultraviolet, VUV) 照射による酸化グラフェン (GO) の還元法およびパターンニングプロセスを報告した。本発表では、VUV 照射により還元された GO (rGO) の電流計測 AFM (Conductive AFM) を用いた電気特性評価について報告する。これにより rGO 面内の導電領域 (sp² ドメイン) および非導電領域 (sp³ ドメイン、残留酸素含有ドメイン) を可視化ことに成功した。この結果は rGO 微細加工における VUV 光還元プロセスの有用性を示すものである。

P-12 熱刺激電流測定法を用いたフッ化ビニリデンオリゴマー薄膜の焦電特性評価

森 陽光¹⁾、小谷 哲浩²⁾、高 明天²⁾、金村 崇²⁾、小柴 康子¹⁾、三崎 雅裕¹⁾、石田 謙司¹⁾

¹⁾神戸大学大学院工学研究科、²⁾ダイキン工業

有機強誘電体ポリフッ化ビニリデンのオリゴマー体である VDF オリゴマーの焦電特性を詳細解明するため、熱刺激電流測定法(TSC 法)による解析を行った。測定結果から焦電係数(p)を算出し、温度依存性、残留分極量(P_r)との関係性を評価した結果、 $0\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲では p は一定であるものの、 0°C 以下では温度低下とともに p が減少し、 -45°C にて焦電特性は消失した。また、残留分極量 P_r と p は比例関係を示すことが分かった。

P-13 耐熱性ポリ尿素薄膜を用いた焦電特性評価

森本勝大、小柴康子、三崎雅裕、石田謙司

神戸大学大学院工学研究科

ポリ尿素は耐熱・耐水性に有し、優れた強誘電性が期待される。これまで我々は電流密度-電界曲線から $17000\text{mC}/\text{m}^2$ の巨大な電気変位量を測定し、その発生メカニズムを報告してきた。本研究では、ポーリング処理した脂肪族ポリ尿素薄膜を作製し、三角波温度変調時の焦電電流測定から焦電係数を算出した。成膜後の焦電係数は $5.11 \cdot \text{C}/\text{m}^2\text{K}$ と見積もられ、その後薄膜を $150^\circ\text{C}2\text{hr}$ 熱処理した後も $4.34 \cdot \text{C}/\text{m}^2\text{K}$ と焦電性を保持していた。

P-14 有機圧電型エネルギーハーベスターの特性評価

梶原忠夫、上野慶和、辻浦裕一、小柴康子、三崎雅裕、神野伊策、石田謙司

神戸大学大学院工学研究科

有機圧電型振動発電 (エネルギーハーベスター) の発電効率向上にむけて、有機強誘電体ポリフッ化ビニリデン三フッ化エチレンランダム共重合体(P(VDF/TrFE))の残留分極量、圧電定数と発電特性との相関を検証した。特に、延伸処理した一軸配向 P(VDF/TrFE)の分子配向と発電量との関係から高効率な振動発電を実現する配向軸を決定した。

P-15 気固相界面でのテトラシアノベンゼン四量化反応の機構解析

小柴康子、西本光穂子、松本美菜子、三崎雅裕、石田謙司

神戸大学大学院工学研究科

1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)を、金属蒸着膜、またはアルカリハライドと減圧封管中で加熱すると、気-固相界面で環状四量化して基板上にオクタシアノ金属フタロシアニン(OcPc)薄膜が生成する。これまで、OcPc のロッド状の成長と薄膜構造、n 型半導体特性は報告されているが、OcPc 薄膜生成過程については明らかにされていない。本研究では、原料である TCNB の大気下、真空中での蒸発・昇華過程を観察し、その場分光測定により大気下での四量化反応の解析を行った。

P-16 低エネルギー逆光電子分光法による

有機半導体薄膜の空準位の精密測定と分子配向依存性

山田 一斗¹⁾、吉田 弘幸¹⁾、堤 潤也²⁾、佐藤 直樹¹⁾¹⁾京大化研、²⁾産総研

空準位の測定が高分解能で可能な低エネルギー逆光電子分光法を用いて、ペンタセン、フッ素置換ペンタセン薄膜の空準位を観察した。電子親和力は、イオン化エネルギーと同じ分子配向依存性を示し、配向の違いにより約 0.8 eV の差を生じることが分かった。これらの結果と既報の実験や理論計算のデータに基づき、イオン化エネルギーと電子親和力への静電分極エネルギー、バンド分散、表面電気二重層の寄与を議論する。

P-17 ジアリアルエテン/銅粒子複合膜によるプラナー型有機メモリの評価

信長賢輝、土肥愛実、辻岡強

大阪教育大学

高分子膜に貴金属ナノ粒子を分散した有機抵抗メモリが提案されているが、そのメモリの不安定さが問題となっている。この不安定さは、高電圧印加による記録で有機層中に配列した金属粒子伝導パスが、再び有機膜中に分散していくのが原因であり、この伝導パスの形成には有機膜のガラス転移点に関係する。そこで本研究では、光異性化反応でガラス転移点が可逆的に変化するフォトクロミック・ジアリアルエテン (DAE) を有機層とした新構造のプラナー型有機メモリ素子を検討し、記録の安定化を図った。この素子において未記録による高抵抗状態と記録による低抵抗状態での双安定性が確認された。今後、DAE の異性化反応によるメモリ安定性についても検討する。

P-18 フォトクロミック・ジアリアルエテン膜のキャリア注入異性化反応メカニズムの解明

山本 一樹、辻岡 強

大阪教育大学

フォトクロミック・ジアリアルエテン(DAE)は、光による異性化反応だけでなく、電氣的キャリア注入によっても異性化反応が生じ、有機半導体メモリに応用することができる。この異性化反応で注入電流量が変化するが、DAE 膜中の分子の異性化状態については不明な点が多い。本研究では、異性化に基づく電流値、分子の励起状態から生じる微弱発光、及び吸収スペクトルの変化を観測することにより、膜中の異性化状態の様子を調べた。その結果、キャリア注入異性化反応による膜中の異性化分子の分布が、光反応のそれと異なることが分かった。

P-19 Si(111)表面へのフェロセニルポリエチレングリコールの接合とその物性評価

杉浦 慎太郎, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之
京都大学工学研究科

当研究室ではこれまで、ビニルフェロセンなどの 1 nm 程度の分子長を持つフェロセン誘導体自己集積化単分子膜について電気化学特性を調査してきた。本研究では 7 nm 程度の分子長を有するフェロセニルポリエチレングリコールのシリコン基板への接合を行い、電気化学測定によってフェロセニル基とシリコン基板との間の電子移動特性について解析を行った。

P-20 Photochemical grafting of vinylferrocene molecules in Si(111) surface

Marvin Herrera, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura
Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

We demonstrated producing vinylferrocene-terminated Si(111) on both n-type and p-type substrates using photochemical grafting technique . The grafted molecular films are mainly composed of neutral ferrocenyl molecules, monolayer-thick layer, have atomically flat structure, and are electrically connected with the Si surface. The grafting of vinylferrocene molecules on the n-type and p-type Si surfaces with the aid of visible light is fast, having optimum grafting time of 0.5 h and 1 h, respectively.

賛助会員

応用物理学会関西支部の本事業活動に関し、下記賛助会員各位よりご支援を頂いております。ここに社名を記載させて頂き、感謝の意を表します。

(株) アドバンテスト
エア・ウォーター(株)
(株)SDI
(株) 大阪真空機器製作所 堺工場
京セラ(株)
(株) 神戸製鋼所 技術開発本部
(株) 島津製作所
シャープ(株) 研究開発本部
新日鐵住金(株) 技術開発本部 尼崎研究開発センター
住友電気工業(株)
大陽日酸(株)
東京エレクトロン(株)
東京応化工業(株)
ネオアーク(株)
パナソニック(株) R&D 本部 技術政策室 技術外交チーム
(株) 日立ハイテクノロジーズ
(株) フジキン
三菱電機(株) 先端技術総合研究所
(株) 村田製作所
(株) リガク
ローム(株)

(2014 年 5 月 31 日現在、50 音順)