

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360020

研究課題名（和文） *In-situ*リアルタイム分光法による有機極薄膜の電荷移動計測と制御

研究課題名（英文） Measurement and control of charge transfer between organic ultrathin layers and substrates by means of in-situ real-time spectroscopy

研究代表者 田中 正俊 (TANAKA MASATOSHI)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：90130400

研究成果の概要（和文）： 表面反射分光，光電子分光等の *in-situ* リアルタイム分光法を用いて，様々な修飾したシリコン表面の特性とこの基板上的 α -sexithiophene 超薄膜における分子の配向を調べ，分子の配向と分子と基板間の電荷移動の関係を明らかにした．この電荷移動は表面修飾法に著しく依存しており，この結果は修飾方法と基板温度によって分子の配向を制御できる可能性を示している．

研究成果の概要（英文）： Physical properties of chemically modified silicon surfaces and the orientations of α -sexithiophene molecules in the ultrathin overlayers were investigated by means of in-situ real-time surface reflectance spectroscopy and photoelectron spectroscopy. The relationship between the orientation and the charge transfer between molecules and substrates has been clarified. The charge transfer remarkably depends on the surface modification, which means the orientation of molecules can be controlled by the modification and substrate temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性，光物性，超薄膜，マイクロ・ナノデバイス，超分子化学

1. 研究開始当初の背景

超微細加工技術に基づいた無機半導体テクノロジーの限界をクリアするため，有機分子の自己組織的配列を利用して固体表面にナノスケールの構造を形成する方法が注目され，電子デバイス，光エレクトロニクスデバイスなどを目指して様々な研究が報告されてきた．デバイスとして使用するには，分子間相互作用だけでなく分子と基板との相互作用を調節し，分子-基板間の電子またはホ

ールのキャリアダイナミクスを制御する必要がある．分子-基板間の電荷移動は分子の荷電状態を変化させ，分子が単独で有している固有の機能，例えば，伝導性，発光色，反応性などを変化させる．さらに，電荷移動で生じた強い局所電場は表面原子ならびに周囲の分子に大きな影響を与える．これらの現象を *in-situ* リアルタイムで検出して制御できれば，トランジスタ，フォトダイオード，LED，バイオセンサー，バイオ光デバイス等

の高品質な有機デバイスを効率的に作り出せる可能性がある。

分子-基板間の相互作用に関して、従来多くは金属表面での研究であった。ところが、デバイスとして使用する大気中では、Au, Pt等の貴金属以外の金属基板は酸化されてしまい、超高真空中での配列や電荷移動の知見は役に立たない。また、金属表面上で有機分子は、一層目は分子-基板間の相互作用により基板に平行に、多層膜では分子間相互作用が勝って垂直に配向と大体配向の傾向が決まっています。制御の余地が少ない。さらに、電子回路との整合性を考えると、半導体表面上での有機分子の配列や電荷移動の研究が必要であることがわかる。

2. 研究の目的

このような背景から、半導体表面上での有機分子の配列の機構を電子状態の観点から明らかにすることが本研究の目的である。しかしながら、半導体の清浄表面には化学的に活性なダングリングボンドがあるため有機分子が強く結合されて構造制御ができにくく、大気中に取り出すと酸化されて構造が変化することは金属表面と同様である。そこで、多様な面方位の半導体表面を酸化など様々な分子で修飾して不活性化し、その上に有機分子を堆積させて配列を制御する方法を用いた。本研究では、In-situリアルタイム分光法を用いてこれらの修飾した半導体表面での分子-基板間の相互作用を観測し、最終的には、有機分子-基板間の電荷移動を計測する方法と制御する方法を確立し、半導体表面上に所望の荷電状態にある有機分子を自己組織的に配列させることを目指している。

3. 研究の方法

有機分子として金属表面での挙動が比較的良好に研究されているオリゴチオフェンを、その中でも移動度が高く将来の分子エレクトロニクス材料として注目されている α -sexithiophene (6T)を選んだ。そして、標準的な半導体基板であるシリコンの修飾表面上での振る舞いの研究を行った。

シリコン表面上の6T分子の超薄膜形成過程における表面差分反射分光 (SDRS) スペクトルをin-situリアルタイムで測定するため、冷却型CCD検出器を用いたマルチチャンネル分光システムを田中研の超高真空槽に設置し、光学測定系を構築した。2009年10月4-5日には来日中の研究協力者Prof. Weightmanを招き、反射率差分分光 (RDS) について情報交換を行なった。6T分子の配列構造は横山研の走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察した。有機分子蒸着用のK

セル、ターボポンプ、スパッタイオン銃を田中研の超高真空槽に設置し、横山研と同じ条件で有機薄膜を形成することを可能にした。真空紫外領域のRDSは安田研、表面第二高調波発生 (SHG) の測定は鈴木研の装置を部分的に改造して行った。

光電子分光関係のin-situリアルタイム測定は外部研究機関の共同利用実験として行った。放射光光電子分光 (SRPES) の測定は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設 (KEK-PF) BL-13Aで、吸収端近傍X線吸収微細構造 (NEXAFS) の測定は日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門との共同研究としてKEK-PF, BL-27Aで行った (いずれも課題番号2011G079)。紫外光電子分光 (UPS) は東京大学物性研究所の吉信研で行った。

電子状態計算に関しては、第一原理計算により有機分子-半導体界面の最適構造を決定し、この構造に対応する誘電応答関数を計算する方法を大野研で検討した。2009年4月24日には来日中の研究協力者Dr. Seinoとも打ち合わせを行い、 H_2O 修飾 Si(001)表面のRDスペクトルについて計算データの提供を受けた。

4. 研究成果

(1) シリコン表面の修飾方法についての研究

有機分子と基板との相互作用の研究を行う前に、基板となる修飾されたシリコン表面の特性を調べておく必要がある。シリコン表面の不活性化法として最もよく知られているのは酸化であり、酸化物表面上での有機分子の研究は半導体表面よりは盛んである。従って、様々な修飾シリコン表面を研究する際にシリコン酸化表面は基準となるので、原子層一層程度の酸化膜の形成過程とその表面界面の評価に関する研究を行った。SiO₂/Si(001)の形成過程の研究は、プレーナー型金属酸化物半導体電界効果型トランジスタ (MOSFET) の微細化に伴いゲート絶縁膜の原子スケールでの制御が必要とされているため、それ自体で価値のあるものである。また、ナノワイヤに代表される3次元チャネルを用いた次世代FETで重要となるSiO₂/Si高指数面も有機分子に対して異なる相互作用を示すはずであるので、この系の形成過程についても研究を行った。さらに、H₂O, H₂, C₂H₄, Ag, K, Naなどで修飾したシリコン表面についてその特性を研究した。

① Si(001)の酸化

まず、表面反射分光スペクトルを解析するためDimer-interstitial & dimer backbond

モデルを用いて、酸化した表面に対する SDR スペクトルの計算を行った。次に、クラスターモデルを用いて初期酸化過程の反応経路を計算し、各種構造とそのエネルギーを求めた。エネルギーの低い平衡状態の構造は既知の構造をよく再現し、エネルギーの高い遷移状態の構造は高温において拡散するときの構造と解釈された。

Si(001)の酸化過程については本研究グループも含めて良く研究されているが、選択的な有機分子の配列構造を効率よく得るために、以下のような研究を行った。まず、電子線照射によって局所的に酸化を行うことを目指して、電子線照射下での酸化過程の RDS、SDRS の測定を行った結果、電子線によって形成された表面欠陥などの吸着サイトによって酸化が促進されることが観測された。この照射効果は室温から 110K までの範囲で見られたが、電子刺激脱離のためにその効果はあまり顕著ではなかった。次に、アルカリ金属による酸化促進効果を調べるため、室温で K を飽和吸着させた後酸素に露出して RD スペクトルを測定したところ、初期に O₂ 分子が K 原子に素早く捕獲される KO_x の形成過程と、その KO_x によって電子励起された O 原子による早い酸化過程が観測された。K 原子による酸化促進反応が室温で観測されたことにこの結果の価値がある。さらに、遷移金属による酸化促進効果を調べるため、Ti/Si(001)表面の室温酸化の際の Si 2p 光電子スペクトルを測定した結果、TiO_x との間の急峻な界面の下に化学量論的組成に近い SiO₂ が形成されることが示された。この酸化促進効果も TiO_x によって電子的に励起された O 原子によるものと考えられる。室温でしかも化学量論的組成に近い SiO₂ が形成されたことは画期的である。

以上のように、電子線照射による局所的な酸化、K を用いた高速酸化、Ti による化学量論的組成に近く急峻な SiO₂/Si 界面の形成の可能性が示された。これらを利用して時間的、空間的により良く制御された SiO₂ 表面を作成できれば、その上に実用レベルの有機分子配列を形成できる可能性がある。

② Si 高指数面の酸化

Si 高指数面の代表として、(113), (331), (120), および低指数面である(110)を選んだ。4 種類の面方位のうち、Si(113)面において最も顕著な酸化誘起 RD 信号が真空紫外領域で観測され、その信号強度は酸化温度が高いほど大きくなる傾向にあった。この酸化誘起 RD スペクトルの特徴は、界面に一原子層高さの凹凸を仮定したシミュレーションにより再現することができた。さらに、この異方的凹凸の発生に伴い界面準位密度が低下するという相関関係が得られた。この界面には

Si(001)-like な配位構造と Si(111)-like な配位構造の原子が交互に現れ、(111)-like な原子が優先的に酸化されると考えると RDS の結果と一致する。(11n)型表面の酸化においては、酸化温度を高くすることにより(001)-like な原子が界面に多く現れることが示唆された。

(113), (120)面の初期酸化過程を SRPES で観測し、(001)面の初期酸化過程と比較したところ、高指数面では酸化速度が低く、Si²⁺の形成が抑制されることがわかった。また、(113)面では他の面と異なり歪んだ Si-O-Si 結合が存在することを示唆する結果が得られた。

以上のように、高指数面では(001)面とは異なる酸化面が生じており、この上に有機分子を吸着させると異なる配向や電子状態を取ることが予想される。

③ 酸化以外の Si(001)面の修飾

酸化による Si(001)面の不活性化は精密に制御できるが、(2)で示すように一層の SiO₂ でも多層の自然酸化膜でもその上に作成した 6T の配列構造は類似していた。つまり、一層の SiO₂ があるだけで 6T 分子と基板の相互作用は 6T 分子間の相互作用より小さくなる。従って、6T 分子の配向と電子状態を制御するためには、基板との相互作用がもう少し大きくなるような修飾方法が必要である。そこで、以下のように、清浄表面を様々な分子で修飾した Si(001)面の研究を行った。

H₂O による修飾では、室温の表面を H₂O 雰囲気中に露出して飽和吸着面を作成した。SDRS と RDS の測定から、この表面では H₂O が H と OH に解離してダングリングボンドに吸着する構造が支配的であることを示した。H₂による修飾では、600K の表面をフィラメント点灯下で H₂ 雰囲気中に露出して飽和吸着面を作成した。やはり SDRS と RDS の測定から、この表面は H がダングリングボンドとのみ結合したモノハイドライド構造であることを示した。C₂H₄による修飾では、液体窒素温度の表面を C₂H₄ 雰囲気中に露出して飽和吸着面を作成した。このとき C₂H₄ は C=C 二重結合が切れてそれぞれダングリングボンドと結合した構造となる。CO による修飾では、液体窒素温度の表面を CO 雰囲気中に露出して吸着面を作成した。STM による観察から、CO 分子は初め terminal site に吸着するが、tip からの非弾性トンネリングにより一部が bridge site へ変換されること示した。K, Na などのアルカリ金属による修飾では、室温の表面にアルカリディスプレイで蒸着を行った。STM の観察から複数の被覆率領域においてクラスターが形成されること、この表面からの SHG では表面準位間の遷移による共鳴が観測されることが示された。以上の様々な分子での修飾により、(2)で示すよ

うな様々な配向と電子状態が得られた。

(2) 表面修飾 Si(001) 面上の α -sexithiophene 分子の配向と電子状態
 室温の Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag 表面に 6T 分子を蒸着し 78K で観察した STM 像を図 1 に示す。6T 分子は基板と平行に吸着しており、

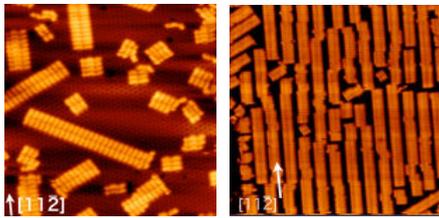


図 1 Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag の STM 像. (a)0.4ML, (b)0.7ML

被覆率が高くなると分子間相互作用により [112] 方向に配列する様子が見て取れる。表面の修飾方法や被覆率、基板温度を変えたときに配列構造がどのように変化するかを観測するのが本研究の主目的である。超高真空中で清浄化したシングルドメインの Si(001) 表面を O₂, H₂O, H₂, C₂H₄ で修飾し、その上に 6T 分子を 5nm 程度まで蒸着していき、SDRS, RDS, UPS, SRPES, NEXAFS などの in-situ リアルタイム分光法を用いて 6T 分子の配向と電子状態を系統的に解析した。酸化表面については、870K で 1.0×10^{-5} Pa の O₂ に露出して一層だけ酸化した表面でも、多層の自然酸化膜でも、6T の配列構造は酷似していたので、両者を区別せずに取り扱う。

① 表面反射分光による研究 (論文投稿済)

6T 分子の一番強い π - π^* 遷移の双極子モーメントは分子の長軸方向を向いている。従って、SDRS では Brewster 角付近の入射角で p 偏光を用いるので、standing な吸着状態の 6T 分子を検出することができる。O₂, H₂O, H₂ 修飾面では図 2 に示すように 6T 固体の π - π^* 遷移のエネルギー 3.5eV 付近

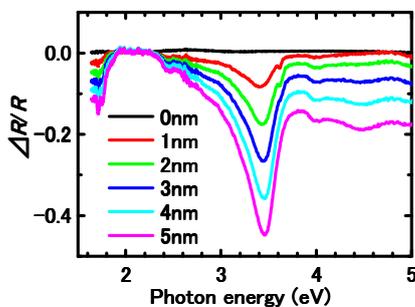


図 2 H₂O 修飾 Si(001) 面の SDRS スペクトル

にピークが成長するので、大部分の 6T 分子が standing な状態で凝縮して堆積していくことが分かる。これに対して、C₂H₄ 修飾面ではこの遷移が全く見られず、大部分は基板に flat lying な状態で堆積していくことがわかった。

RDS では垂直入射で測定するので、SDRS と反対に flat lying な吸着状態の面内異方性を検出することができる。酸化面では面内異方性が見られなかった。H₂O 吸着面では、図 3 のように 3nm 位まで孤立した 6T 分子がダイマー列に平行に堆積する傾向が見られた。H₂ 修飾面では異方性が見られないので、H₂O が解離吸着した後の H 基ではなく OH 基の方が 6T 分子と結合していると考えられる。C₂H₄ 修飾面でも孤立した 6T 分子がダイマー列に平行に堆積する傾向が見られ、さらに、凝縮して固体に近い構造の 6T 分子がダイマー列に垂直に配向する傾向が

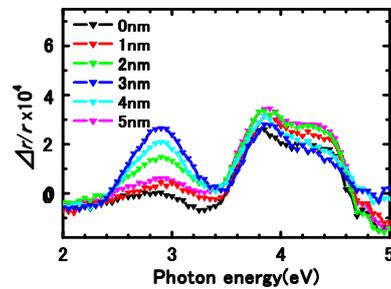


図 3 H₂O 修飾 Si(001) 面の RD スペクトル

見られた。

② 光電子を用いた分光法による研究 (論文投稿準備中)

SRPES で化学シフトが検出できれば、6T 分子と Si 基板の間に化学結合が生じて電荷移動が起こった証拠となる。H₂O 修飾面に 1nm, 3nm, 10nm 蒸着したときの S2p の XPS スペクトルを図 4 に示す。横軸は S2p_{3/2} を基準とした相対束縛エネルギーであり、縦軸は S2p_{3/2} のピーク強度で規格化し

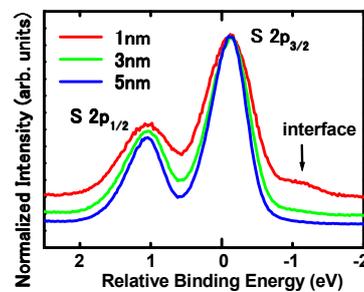


図 4 H₂O 修飾 Si(001) 面の規格化した S2p XPS スペクトル

である。1nm 蒸着したときのみ、-1eV に肩構造が出現していることがわかる。この肩構造は蒸着量の増加と共に小さくなるので、6T 分子が基板と結合したことにより界面に特有な状態が生じていると考えられる。そして、SDRS と RDS の結果を併せて考えると、この結合は H₂O が解離して生じた OH 基から flat lying な堆積状態にある 6T 分子の S 原子へ電荷が移動することによって生じていると考えるのが妥当である。一方、酸化面ではこのような界面状態は観測されず、6T 分子の S 原子と酸化膜の間には結合が生じていないことがわかった。図 5 には H₂O 修飾面の C1s の XPS スペクトルを示す。横軸は 6T 分子の S 原子と結合した C1s(C-S) を基準とした相対束縛エネルギーで、縦軸は規格化していない信号強度である。-0.8 eV のピークは 6T 分子の C 原子と結合した C1s(C-C) に対応している。酸化面でも同様なスペクトルが得られた。C1s(C-S) と C1s(C-C) のピーク強度が等しくないのは、C1s(C-C) の一部が界面状態に移っているためと考えることができる。図 5 のスペクトルを三成分の Gaussian でフィッティングすると、確かに界面状態に対応する成分が分離でき、膜厚が薄くなるに連れてさらにその成分が大きくなることが分った。SDRS と RDS の結果を併せて考えると、基板に垂直に堆積した 6T 分子では C 原子と結合した C 原子から基板へ電荷が移動することによって化学結合が生じていると考えられる。

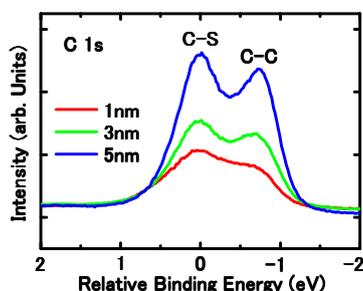


図 5 H₂O 修飾 Si(001)面の C1s XPS スペクトル

吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) では分子の配向を直接的に解析することができる。図 6 に H₂O 修飾面の S1s の NEXAFS スペクトルを示す。膜厚は 0.6nm である。θ は試料表面から測った X 線の入射角度である。θ = 90° (垂直入射) で 2472.7 eV の S1s → π* 遷移によるピークが、θ = 55°, 20° では 2473.7eV の S1s → σ* (S-C) 遷移によるピークがそれぞれ観測されている。始状態が 1s の NEXAFS では、X 線の偏光方向に平行な終状態への遷移がピークとして現れる。6T の π* 軌道は分子面に垂直方向で、σ* 軌道は分子面に平行である。従

って、これらのピークは分子面が基板に対し

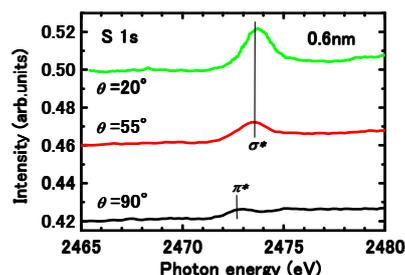


図 6 H₂O 修飾 Si(001)面の S1s NEXAFS スペクトル

て垂直方向を向いていることを示している。この結果は膜厚によらず、2.6 nm, 4.3 nm でも同様であった。また、酸化面についても同様に、膜厚によらず分子面が基板に対して垂直方向を向いているという結果が得られた。さらに、S1s → π* 遷移と S1s → σ* 遷移の強度の入射角依存性から、分子の配向の角度とその膜厚依存性を定量的に求めた。

UPS からは、スペクトル構造の鋭さから分子配向の規則性について情報が得られる。図 7 に H₂O 修飾面と酸化面上にそれぞれ 6T 分子を 1nm 蒸着した試料の UPS スペクトルを示す。H₂O 修飾面上では 6T 分子の 4 つの π 軌道 π_{a1}, π_{a2}, π_{a3}, π_b と 1 つの σ 軌道の明瞭なピークが観測されるが、酸化面上では π_b 軌道と σ 軌道のブロードなピークしか観測されない。従って、6T 分子の配向は、H₂O 修飾面上では規則的で、酸化面上ではあまり規則的でないことがわかった。

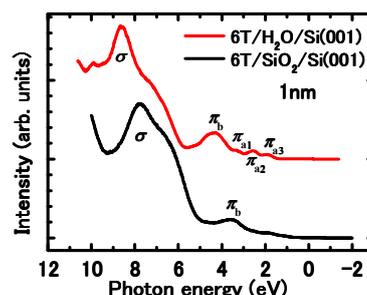


図 7 H₂O 修飾面と酸化面上の 6T 分子薄膜 (1nm) の UPS スペクトル。

(3) まとめと今後の展望

様々な表面修飾した Si(001)表面への 6T 分子の堆積過程を多角的な実験手法で研究した結果、基板によって決まる 6T 分子の配向とその時に生じている基板-分子間の電荷移動を明らかにすることができた。酸化面では吸着初期から standing の状態でランダムな配向を取る。このとき、6T 分子の C 原子と結合した C 原子が基板原子と化学結合

し、C 原子から基板原子へ電荷が移動している。H₂ 修飾面でも同様である。H₂O 修飾面では、膜厚 3nm 位までは 2 種類の吸着様式をとる。ダイマー列に平行に flat lying する孤立分子と standing に凝縮した分子である。flat lying のときは基板の OH 基から 6T 分子の S 原子へ電荷が移動し、standing のときは酸化面と同様である。膜厚 3nm 以上では flat lying に吸着していた分子も standing へ配向を変えていく。C₂H₄ 修飾面では 2 種類の吸着様式をとる。ダイマー列に平行に flat lying する孤立分子とダイマー列に垂直に flat lying する凝縮した分子である。

以上のように、本研究によって 6T 分子超薄膜の成長様式は、(1)チオフェン環の S 原子と基板原子との相互作用、(2)チオフェン環の C 原子と基板原子との相互作用、(3)6T 分子間の相互作用、の競合の結果として決定されている、と統一的に理解できることが示された。

この報告書に記載した実験では室温基板にのみ 6T 分子を蒸着しているが、低温で蒸着したり、その後室温に戻したりすると、室温蒸着の場合とは異なる配向をとることが既に予備実験で示されている。従って、今後基板温度をパラメータとして一連の実験を行えば、将来表面修飾の方法と温度条件を選択することにより、Si(001)基板上で 6T 分子の配向方向を制御できるようになることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

①S. Ohno, K. Shudo, F. Nakayama, K. Yamazaki, Y. Ichikawa, M. Tanaka, T. Okuda, A. Harasawa, I. Matsuda and A. Kakizaki: "Enhanced silicon oxidation on titanium-covered Si(001)", J. Phys.: Condens. Matter 23, 305001 (1-8) (2011). (査読有)

②S. Ogata, S. Ohno, M. Tanaka, T. Mori, T. Horikawa and T. Yasuda: "Vacuum-ultraviolet reflectance difference spectroscopy for characterizing dielectrics-semiconductor interfaces", Thin Solid Films 519, 2830-2833 (2011). (査読有)

[学会発表] (計 24 件)

①平賀健太, 豊島弘明, 大野真也, 小澤健一, 間瀬一彦, 向井孝三, 吉信淳, 田中正俊: 「表面修飾 Si(001)表面上の α -sexithiophene 分子の構造と電子状態」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 26pPSB-22 (関西学院大学, Mar. 2012).

②豊島弘明, 井上隼, 大野真也, 横山崇, 田中正俊: 「表面反射分光による Si(001)表面上の α -sexithiophene 分子配列構造の解析」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 25p-BC-11 (神奈川工科大学, Mar. 2011)

③H. Toyoshima, S. Ohno, T. Yokoyama and M. Tanaka: "Real-time optical measurement of α -sexithiophene adsorption processes on modified Si(001)-(2x1) surfaces", 18th International Vacuum Congress, P3-SS-7 (Beijing, China, Aug. 2010).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 正俊 (TANAKA MASATOSHI)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 90130400

(2) 研究分担者

大野 真也 (OHNO SHIN-YA)
横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員
研究者番号: 00377095
大野 かおる (OHNO KAORU)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 40185343
横山 崇 (YOKOYAMA TAKASHI)
横浜市立大学・生命ナノシステム研究科・教授
研究者番号: 80343862
安田 哲二 (YASUDA TETUJI)
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス部門・研究員 (部門付)
研究者番号: 90220152
鈴木 隆則 (SUZUKI TAKANORI)
防衛大学校・応用物理学科・教授
研究者番号: 60124369