

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655163

研究課題名(和文)有機薄膜トランジスタの界面ドーピングによるスピン物性探索

研究課題名(英文)Interface doping on organic thin film transistors exploring spin related phenomena

研究代表者

藤川 安仁 (FUJIKAWA, Yasunori)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70312642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空4探針STM装置に対して有機薄膜成長用真空槽と光電子顕微鏡を整備し、その性能をプロジェクトに必要なレベルまで引き上げるための電子線制御装置を整備した。さらに、界面ドーピング過程を最適化する事を視野に有機トランジスタの基板として使用されるシリコン酸化膜と有機薄膜間の界面形成過程に詳細な検討を加え、デバイス特性を左右すると考えられる成長初期過程における結晶粒の形成過程について新規な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：An organic growth system with a photoelectron emission microscope has been attached to a four-probe scanning tunneling microscope, and an electron beam controller has been installed to the photoelectron emission microscope to improve the performance. Interface formation process between silicon oxide and organic material has been investigated in detail, finding some novel knowledge on nucleation processes, which is a key factor to improve the organic device property.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：走査トンネル顕微鏡 光電子顕微鏡 有機薄膜

1. 研究開始当初の背景

これまで半導体産業の発展を支えてきた無機半導体素子において、微細化などによる性能向上の限界が見えてくると共に、有機化合物のような複雑な構造をもつ材料の応用が新しい可能性を探索する上で注目を集め始めている。特に有機半導体材料の代表格として知られるペンタセンの薄膜成長については、その薄膜トランジスタへの応用の可能性から多くの研究が行われてきており、この数年の応募者らによる低速・光電子顕微鏡 (LEEM・PEEM) を使った精力的な研究の結果、分子の持つ異方性から基板上での配向性に自由度が生じる事が原因で、無機薄膜の成長においては想定すらしない特有の現象が起こりうる事が明らかとなってきた。

中でもボトムコンタクト FET 構造に対するペンタセン薄膜の成長に関する研究では、基板上にシリコン酸化膜と金という 2 種類の異なった性質を持つ表面が混在しているためにペンタセン分子がそれぞれの表面上に異なった配向を取って結晶成長を行い、分子を取り込みやすい配向を取った金表面上のペンタセン薄膜が優先して成長し続けてシリコン酸化膜上のペンタセン膜の成長を電極端近傍において阻害する事を明らかとした。さらに金表面よりもペンタセン薄膜表面自体の活性が直接の原因となっているために、この効果は厚膜の成長においても電極への接触を遅らせて FET 特性の悪化の原因となっている事、および電極のチオール修飾によりこの効果を抑止して FET 特性が改善出来る事を示した。(Tsuruma, Fujikawa et al., *Adv. Mater.* 21, 4996 (2009).) 上記研究においては、薄膜成長を構造観察と電気伝導特性の両面から総合的に解析する事により、電極の修飾効果の本質に迫る事に成功している。

2. 研究の目的

上記研究を遂行する過程において、チオール分子で修飾した金電極を用いた FET にて閾値電圧のシフトが観察された。さらに発展としてチオフェンオリゴマーを金電極の修飾に使用した場合はさらにドラスティックな FET 特性の変化が起こり、off 特性が顕著に低下する事が分かってきた。これらの結果は、金電極と酸化膜表面が混在するボトムコンタクト FET 基板上において、金電極の修飾に使用した分子が一部酸化膜表面に拡散し、ペンタセン薄膜形成後もドーパント、あるいは界面準位として働く事を強く示唆している。本研究では、上記の結果が界面において有機薄膜のドーピングを可能にするという側面にいち早く注目し、遷移金属フタロシアニンなどの孤立スピンをもつ分子を電極修飾に用いる事により、FET 動作中の界面キャリアとスピンの間の相互作用による近藤効果や希薄磁性の発現を狙って研究を行う。

3. 研究の方法

動作状態にある超高真空 4 探針 STM 装置を用いてトランジスタ構造の原子レベル

評価と FET 測定を行う。4 探針 STM 装置に対して光電子顕微鏡を装備可能な有機薄膜成長用真空槽をドッキングさせる作業を進め、年度後半に導入予定の光電子顕微鏡の性能を、本プロジェクトを効率的に進めていく上で必要なレベルにアップグレードするための電子線制御装置を購入して、顕微鏡の整備を進めていく。

さらに、本研究計画では上記の装置整備により in-situ での FET 特性の測定を行い、かつ遷移金属フタロシアニン分子 (MPc) を電極修飾分子に使用することにより、チャンネル上に分配された分子のペンタセン薄膜に対するドーピング効果を、FET 特性を測定することによって調べる事を目的として研究を進めていく。

4. 研究成果

(1) 四探針 STM-PEEM 複合装置開発

本研究計画においては、四探針 STM 装置に対して、光電子顕微鏡 (PEEM) を装備した有機薄膜成長装置を設計してドッキングさせ、同一の試料を双方の装置において観察可能としたオリジナルな複合装置 (図 1) を使用した。また、装置が立ち上がるまでの間は共同研究を企画し、研究機関内に整備されている低速電子顕微鏡を随時利用して研究を進めた。



図 1 開発した四探針 STM-PEEM 複合装置。写真右側が今回開発した PEEM を有する有機薄膜成長装置であり、左側の STM 装置との間で試料の交換及び顕微鏡観察が可能。

研究期間中に整備した有機薄膜成長装置の真空度は 2×10^{-10} Torr 以下に達し、清浄表面を使用した薄膜成長を行うのに十分な性能を有している事が確認された。本装置においては、特に STM 観察に必要とされる試料保持の安定性と、PEEM 観察に必要な高電界下での観察可能性を両立し、更に試料の温度制御を行うために新規に両装置で共通に使用可能な試料ホルダー (図 2) の開発を行い、このホルダーを使用して STM の原子像及び PEEM による顕微像 (図 3) を得る事に成功した。特に本研究にて導入した電子線制御装置の効果についても検討を行い、装置の導入により格段に顕微像の分解能及び像コントラスト

トが向上する事を確認した。(図4)

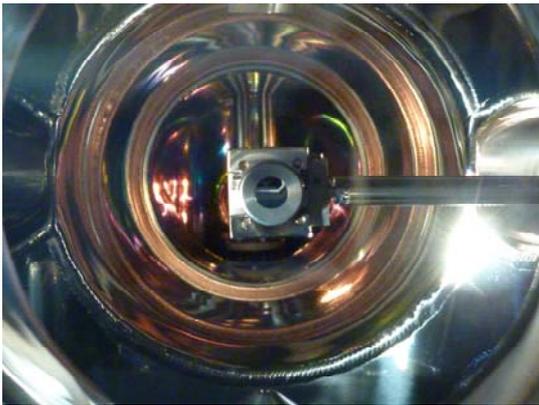


図2 研究期間中新たに開発した試料ホルダー(独自仕様)。高電界下での放電を防ぐため、試料保持部はなめらかな表面を持つ円柱状の構造を取っており、その中心に試料が保持されている。試料の裏側には試料の温度制御、加熱を可能とする電子ビーム加熱機構が備わっている。

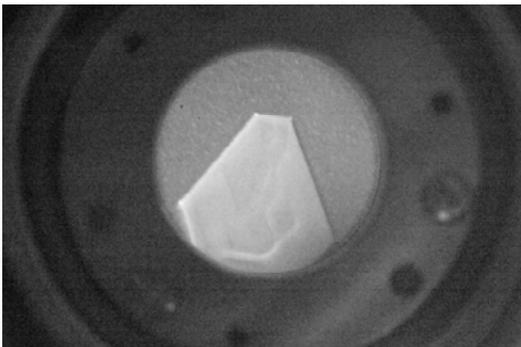


図3 開発された試料ホルダーによって観察されたPEEM顕微鏡像。試料はシリコン表面上に作成された銀アイランド構造(FOV: 25 μ m)。

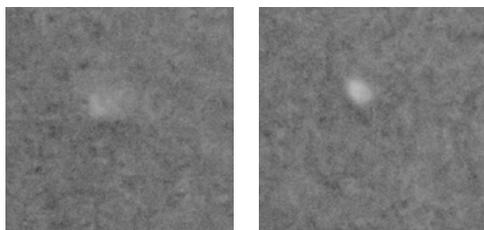


図4 本研究によって導入した電子線制御装置を動作させなかった時(左)と動作させた時(右)の銀パーティクルのPEEM像(15 μ m四方)顕微鏡像の分解能及び像コントラストが向上している事が分かる。

上記の装置開発により、有機薄膜成長に関する実験を可能とする環境を整備する事が出来た。

(2) シリコン酸化膜上ペンタセン薄膜の成長過程に関する基礎的研究

上記の装置整備と平行して、本研究において良質な有機トランジスタ構造を作製するための基礎研究として、ペンタセン薄膜の成長に関する基礎的研究を、特に基板との相互作用の効果の観点から進めた。ペンタセンをビスマス薄膜の様な半金属的な性質を持つ表面の上に成長すると、直径がミリメートルスケールに達する巨大な単分子層結晶粒が成長可能である事は既に研究代表者らによって2005年に報告されており、その原因としてペンタセン薄膜と基板間の相互作用が薄膜成長の動的過程を通じて結晶粒の大きさに影響を与える事が同じく研究代表者らによって指摘されてきた(Phys. Rev. B 82 (2010) 235421.) 本研究では、有機薄膜トランジスタ作成の標準的な成長基板となっているシリコン酸化膜表面上に対するペンタセン薄膜の成長を詳細に調べ(Adv. Funct. Mat. 23 (2013) 2653-2660)、ビスマス修飾したシリコン基板の様な分子に対して強い相互作用を持つ成長基板のケース(図5)とは対照的に、2層目の方が初層より大きくなるという、「逆島状成長」とも言える現象が起こっている事を見出した(図6)。

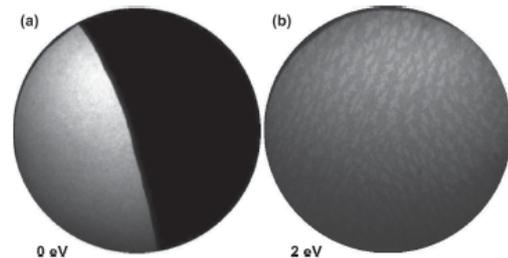


図5 ビスマス修飾したSi(111)表面上に成長したペンタセンの初層(a)および2層目の低速電子顕微鏡像。初層の結晶粒の大きさの方が、基板との相互作用の強さを反映して2層目に比べて格段に大きくなっている。

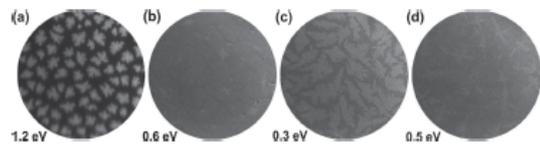


図6 シリコン酸化膜上に成長したペンタセンの初層(a)と2層目(b-d)の成長過程。(a)と(c)を比較すると、明らかに核生成密度が2層目において下がっており、大きな結晶粒が成長している事が分かる。

この現象は、分子に対して強い相互作用を示す基板上にて観察されてきた結晶粒サイズの増大効果と同じ物理によって説明可能である。すなわち絶縁体であるシリコン酸化膜に比べて半導体であるペンタセン薄膜の

方が上に積層されるペンタセン層に対して大きな相互作用を示すため、層を形成するために分子が立ち上がる際に必要なエネルギーが増大するために、2層目において核生成頻度が小さくなり、大きな結晶粒が生成されていると考えられる。

上記のように、シリコン酸化膜上にペンタセン薄膜の成長を行うと、初層よりも2層目の粒径の方が大きくなってしまいうため、必然的に2層目と初層との間にはエピタキシャル方位のミスマッチが起きる領域が存在する。図7に示すように、この様な領域は2層目の低速顕微鏡像において、入射ビームの角度を調整することによりコントラストが分かれて観察される(a, b)。特に結晶形から同じ核から成長を開始した結晶粒であると判断できるケース(c)においても、初層の結晶方位が異なるために結晶粒内でコントラストが分かれるケースが観察され、明るい部分がエピタキシャル、暗い部分がノンエピタキシャルであると同定される。このケースにおいて、Kalihari らによって報告された薄膜内でのポテンシャル変化(Adv. Mater. 21 (2009) 3092.)を検証するため、図中の各部において電子ビームの反射率を測定すると、初層と2層目の間では電子の全反射エネルギーにKalihari らの結果と一致する差が観察されるものの、2層目の部分では全反射エネルギーに差は見られず、エピタキシャル方位にかかわらず表面ポテンシャルは均一であるという結果となった。この結果は薄膜トランジスタ構造内において、層内にポテンシャルの不均一は存在しない事を示す重要な結果であると考えられる。

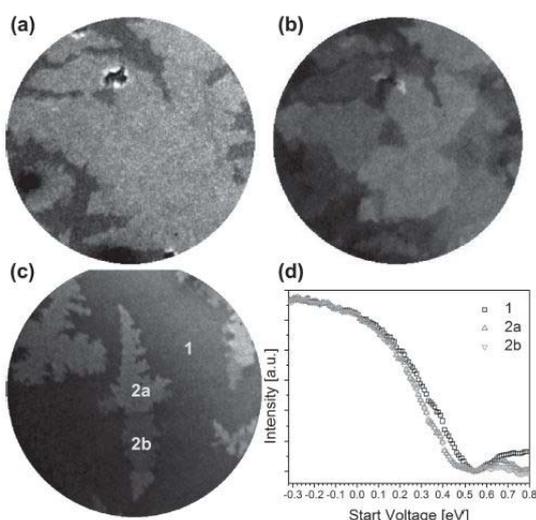


図7 シリコン酸化膜上に成長したペンタセン薄膜の低速電子顕微鏡像。(a)垂直入射条件(b) (a)と同様の領域で入射ビームを傾けた条件(c)単一結晶粒内での下地の方位変化によるコントラスト変化((b)と同様の入射条件)(d) (c)の各部における電子の反射率測定結果。

一方で、初層と2層目との間で、結晶粒の大きさの違い以外でエピタキシャル方位のミスマッチが生じるかどうかを調べるため、初層と2層目の成長温度を変えて初層の結晶粒サイズを大きくすると、図8に示すように初層と2層目の結晶形の長軸が同じ方向へ必ず向く、つまり初層と2層目の間はエピタキシャル関係を保つ事が明らかとなった。このことから、これまで観察されている初層と2層目の間のノンエピタキシャル成長の主原因は、核形成時における方位の回転ではなく、結晶粒サイズの違いによって2層目が隣の初層結晶粒に乗り上げてしまう事が主原因であると言える。

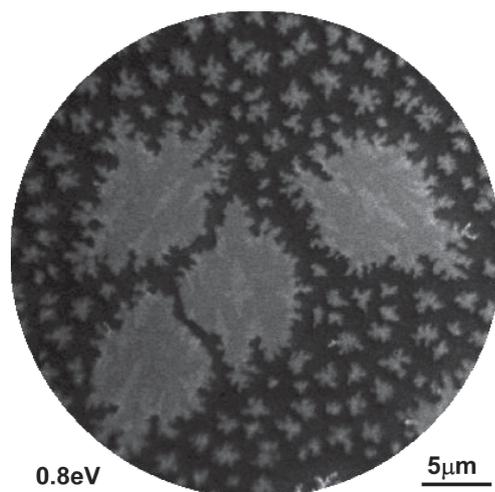


図8 高温で成長した初層の上に成長された2層目のペンタセン薄膜の低速顕微鏡像。初層の長軸と2層目の長軸が同じ方向に向いている

(3) ペンタセントランジスタ構造の真空内作製に関する試み

金電極構造に対するペンタセン薄膜成長の検討を行った結果、真空外で作製する電極構造ではドーブ材料となるフタロシアン分子の吸着力が十分でなく、良質なデバイス構造を作製する事が困難である事が判明した。そのため、真空内にて作製可能な銀の島状構造について応用の可能性を検討し、今回整備した光電子顕微鏡にてその島状構造の観察を行う事に成功した。(例: 図3) この表面上にペンタセン薄膜の成長を行い、その構造について光電子顕微鏡観察を進め、現在詳細に解析を行っている。さらに、基板となるシリコン表面に対して真空内で絶縁膜構造を作製するため、有機鎖状分子であるドデセンのシリコン表面に対する薄膜成長を行い、その局所構造を走査トンネル顕微鏡観察により解析した。その結果、500°Cでのアニールにより Si(100)表面上に整列構造が作製出来る事が分かり、極薄絶縁膜としての利用に向けて研究を進めている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Kajiwara, K. Uchida, D. Kikuchi, T. An, Y. Fujikawa and E. Saitoh, Spin-relaxation modulation and spin-pumping control by transverse spin-wave spin current in Y3Fe5O12, 査読有, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 052404.
- ② Z. Qiu, K. Ando, K. Uchida, Y. Kajiwara, R. Takahashi, H. Nakayama, T. An, Y. Fujikawa and E. Saitoh, Spin mixing conductance at a well-controlled platinum/yttrium iron garnet interface, 査読有, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 092404
- ③ A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, T. Sakurai, and J. T. Sadowski, Real-time microscopy of reorientation driven nucleation and growth in pentacene thin films on silicon dioxide, 査読有, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 2653-2660.
- ④ H. Nakayama, K. Ando, K. Harii, T. Yoshino, R. Takahashi, Y. Kajiwara, K. Uchida, Y. Fujikawa, and E. Saitoh, Geometry dependence on inverse spin Hall effect induced by spin pumping in Ni81Fe19/Pt films, 査読有, Phys. Rev. B85 (2012) 144408.
- ⑤ Dazhi Hou, Z. Qiu, K. Harii, Y. Kajiwara, K. Uchida, Y. Fujikawa, H. Nakayama, T. Yoshino, T. An, K. Ando, Xiaofeng Jin, and E. Saitoh, Interface induced inverse spin Hall effect in bismuth/permalloy bilayer, 査読有, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 042403.
- ⑥ Hiroyasu Nakayama, Jianting Ye, Takashi Ohtani, Yasunori Fujikawa, Kazuya Ando, Yoshihiro Iwasa, and Eiji Saitoh, Electroresistance Effect in Gold Thin Film Induced by Ionic-Liquid-Gated Electric Double Layer, 査読有, Appl. Phys. Express 5 (2012) 023002.
- ⑦ Z. Qiu, Y. Kajiwara, K. Ando, Y. Fujikawa, K. Uchida, T. Tashiro, K. Harii, T. Yoshino, and E. Saitoh, All-oxide system for spin pumping, 査読有, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 022402.
- ⑧ K. Harii, Z. Qiu, T. Iwashita, Y. Kajiwara, K. Uchida, K. Ando, T. An, Y. Fujikawa, and E. Saitoh, Spin pumping in

a ferromagnetic/nonmagnetic/spin-sink trilayer film: spin current termination, 査読有, Key Engineering Materials 508 (2012) 266-270.

[学会発表] (計 4 件)

- ① Y. Fujikawa, E. Saitoh, Layer-by-Layer Transport Analysis on Bi Thin Film Phase, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2013, Dec. 2-6, Kailua-Kona, HI, USA.
- ② Y. Fujikawa, E. Saitoh, Oscillation of conductivity in layer-by-layer growth of Bi thin film phase, American Physical Society March Meeting 2013, Mar. 18-22, Baltimore, MD, USA.
- ③ Y. Fujikawa, E. Saitoh, In-Situ Conductivity Measurement on Layer-by-Layer Growth of Bi Thin Film Phase, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 17-19, Naha, Japan.
- ④ Y. Fujikawa, E. Saitoh, In-situ transport measurement of kinetically controlled Bi atomic layers, AVS 59th International Symposium & Exhibition, Oct. 28-Nov. 2, Tampa, FL, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤川 安仁 (FUJIKAWA, Yasunori)
弘前大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70312642

(3) 連携研究者

齊藤 英治 (SAITOH, Eiji)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：80338251