

令和 2 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18867

研究課題名（和文）磁性透明導電膜による有機材料へのスピン注入とそのデバイス応用

研究課題名（英文）Spin injection into organic materials using magnetic transparent conducting films

研究代表者

中村 敏浩（Nakamura, Toshihiro）

京都大学・国際高等教育院・教授

研究者番号：90293886

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：希薄磁性半導体と透明導電膜とを融合した「磁性透明導電膜」による有機材料へのスピン注入を検証するために、結晶性の異なるMn添加ITO薄膜とFe添加ITO薄膜を作製した。ITO薄膜にMnやFeを添加することにより、導電性と透明性がともに損なわれないことを確認したうえで、有機薄膜積層素子への適合性を評価した。また、磁性透明導電膜の表面処理を行うための大気圧プラズマ源の開発も進めた。さらに、有機薄膜の形成過程が下地である磁性透明導電膜の結晶構造に大きく依存することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アモルファス～多結晶半導体をホストとする希薄磁性半導体においても、伝導電子のスピンを介した局在スピンの強磁性的相互作用が生じているものと推察されるが、その強磁性発現のメカニズムはよくわかっていない。磁性透明導電膜による有機材料へのスピン注入が実現できれば、アモルファス～多結晶磁性半導体の強磁性発現のメカニズムに迫ることができるとともに、有機ELディスプレイや電子ペーパーなどの高機能化に資することが期待される。

研究成果の概要（英文）：We prepared transition-metal-doped indium-tin oxide (ITO) films with different degrees of crystallinity to investigate spin injection into organic materials using magnetic transparent conducting films. The deposited films of Mn-doped ITO exhibit low electrical resistivity and high optical transmittance. We developed atmospheric-pressure glow-discharge plasmas for surface treatment of the magnetic transparent conducting films. We also deposited organic films on the prepared Mn-doped ITO films for the device application. The growth of the organic films was found to be significantly dependent on the crystallinity of the Mn-doped ITO films.

研究分野：電気電子工学およびその関連分野

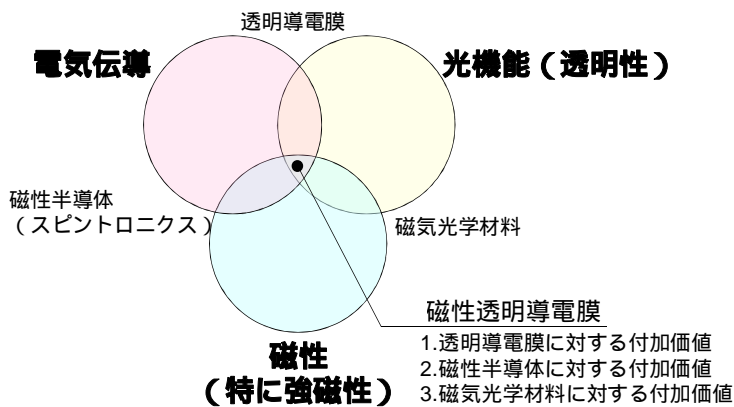
キーワード：磁性透明導電膜 希薄磁性半導体 透明導電膜 スピン注入

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体材料を構成する正イオン元素を磁性イオンで置換することにより磁性機能を発現する「希薄磁性半導体」が、次世代スピントロニクス材料として注目されてきた。従来、希薄磁性体薄膜作製においては、良好な結晶性を意識した高温成膜が主流で、母体半導体には、専らエピタキシャル成長させた単結晶様薄膜が用いられてきた。それに対し、我々は、希薄磁性半導体薄膜の母体材料としてアモルファス～多結晶半導体を用いることの可能性を追求してきた。そして、透明導電膜として広く用いられている酸化インジウムスズ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) に Mn 元素を添加することにより、室温で強磁性を示す透明導電膜(「磁性透明導電膜」)を作製することに成功した(中村敏浩 他, 「低抵抗透明強磁性体材料及びその製造方法」, 特願 2006-162404, 特開 2007-335111)。得られた薄膜の電気特性と光学特性を解析したところ、室温強磁性に加えて $3.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低抵抗率と可視域で平均 80% 以上の透過率といった透明導電膜としての特性も併せ持つことが分かった(T. Nakamura *et al.*, J. Appl. Phys., **101**(9) (2007) 09H105.)。その後、フレキシブルポリマー基板(ポリエチレンナフタレート)上への磁性透明導電膜の低温作製にも成功した(T. Nakamura *et al.*, J. Appl. Phys., **105**(7) (2009) 07C511.)。さらに、X 線吸収分光による Mn 添加 ITO 薄膜の局所構造解析により、Mn が In_2O_3 結晶の特定の In サイトを占めていることを突き止めるなどの成果を上げてきた(T. Nakamura, J. Phys. D, **49**(4) (2016) 045005.)。これらの研究成果を踏まえ、磁性透明導電膜のデバイス応用について、電気・磁気・光学特性の観点から検討してきた。

「磁性透明導電膜」の概念と位置づけを図 1 に示す。磁性透明導電膜は、透明導電膜、磁性半導体、磁気光学材料といった従来からの材料に新たな価値を付加する材料である。これまでに我々は、Mn 添加 ITO 薄膜において、異常ホール効果の観測に成功し、その強磁性は伝導電子のスピンの偏極に由来することを示唆する結果を得た。(T. Nakamura *et al.*, J. Appl. Phys., **101**(9) (2007) 09H105.)。異常ホール効果が観測されたことから、このようなアモルファス～多結晶半導体をホストとする希薄磁性半導体においても、伝導電子のスピンを介した局在スピン間の強磁性的相互作用が生じているものと推察される。本研究は、ITO ベースの磁性透明導電膜の活用を基本技術としていることから、既存の透明導電膜利用デバイスの生産ラインにもスムーズに導入できるなど事業化面でのメリットも大きく、これまで思いもよらなかった透明導電膜利用デバイスの創成・実用化も期待される。



2. 研究の目的

希薄磁性半導体と透明導電膜とを融合した「磁性透明導電膜」による有機材料へのスピン注入を探索・検証することを目的とした。例えば、その具体的なデバイス応用として有機 EL 素子からの発光の偏光制御が考えられる。母体半導体として ITO を使用し、磁性元素である遷移金属を添加することで、透明導電膜として高い特性を保ちつつ、希薄磁性半導体としての性質も併せ持った遷移金属添加 ITO 薄膜に着目し、有機材料へのスピン注入するための強磁性透明電極として最適な薄膜を開発することを目的として研究を進めた。スピン注入有機 EL デバイスからの発光の偏光特性の磁場依存性から磁性透明導電膜のスピン偏極率を評価することができれば、アモルファス～多結晶磁性半導体の強磁性発現のメカニズムを解明できるのではないかとこの観点も視野に入れて研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 磁性透明導電膜の作製と薄膜構造制御

「磁性透明導電膜」による有機材料へのスピン注入を探索・検証するためには、その目的に適した磁性透明導電膜を用意する必要がある。そこで、まず、さまざまな結晶性を有する磁性透明導電膜を作製した。具体的には、RF マグネトロンスパッタリング法により Mn 添加 ITO 薄膜および Fe 添加 ITO 薄膜をさまざまな基板上に作製し、作製した薄膜の結晶性を X 線回折法により評価した。

また、磁性透明導電膜を有機 EL 素子の透明陽極として用いる場合、磁性透明導電膜からホール輸送層へのホール注入が効率よく行われることが必須である。スピン注入効率を向上させるためには、磁性透明導電膜の仕事関数がホール輸送層の分子の HOMO 準位よりも大きくする必要があり、この点を踏まえ、仕事関数が大きい磁性透明導電膜を得るための最適な成膜条件を探

った。

(2) 磁性透明導電膜表面の大気圧プラズマ処理

本研究で作製するスピン注入デバイスは、磁性透明導電膜の物性のみならず、磁性透明導電膜と有機層との界面の状態に大きく依存することが予想される。有機層を積層する前に、磁性透明導電膜に対してH₂O大気圧プラズマ処理を施すことにより、H₂O大気圧プラズマ中のOHラジカルがITO表面に作用して、ITOの仕事関数を増大させるとともに、ITO表面を平坦化できることが期待される。この視点に基づいて、表面処理に最適な大気圧プラズマ源を開発するとともに、その特性を解析した。

(3) 磁性透明導電膜上への有機薄膜の作製と評価

「磁性透明導電膜」による有機材料へのスピン注入を探索・検証するために、磁性透明導電膜上に有機薄膜を作製した。具体的には、Mn添加ITO薄膜上に、有機ELの正孔注入層として用いられる銅(II)フタロシアニンと、正孔輸送層として用いられるN,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニルベンジジンの薄膜を真空蒸着法により作製し、有機薄膜の磁性透明導電膜上への形成過程を解析した。

4. 研究成果

基板材料としてイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 単結晶、無アルカリガラス、ポリエチレンナフタレート (PEN) を用いて RF マグネトロンスパッタリング法により Mn 添加 ITO 薄膜および Fe 添加 ITO 薄膜を作製し、作製した薄膜の結晶性を X 線回折法により評価した。作製条件を最適化することにより、(100)、(110)、(111)の 3 つの異なる面方位の YSZ 単結晶基板上へのエピタキシャル成長に成功した。図 1 に、Mn 添加 ITO 薄膜を YSZ(100)単結晶基板上に作製した薄膜試料の典型的な XRD パターンを示す。逆格子マッピングも併用して、単結晶基板の面方位に対応したエピタキシャル成長膜が得られていることを確認した。また、ガラス基板上への成膜では、多結晶膜の成長を確認するとともに、特定の面方位が優先配向して成長する条件も見出した。さらに、PEN 基板上に低温作製した薄膜はアモルファス様であることを確認した。

加えて、作製した Mn 添加 ITO 薄膜ならびに Fe 添加 ITO 薄膜の抵抗率を四探針法により測定するとともに、透過率を紫外・可視吸収分光法により評価した。図 3 に Mn 添加 ITO 薄膜の典型的な紫外・可視吸収スペクトルを示す。いずれの薄膜も、Mn あるいは Fe を添加したことにより、導電性と透明性とにも損なわれず、透明導電膜として十分に利用できる特性を有することが確認された。

また、有機層を積層する前に磁性透明導電膜に対して大気圧プラズマ処理による仕事関数の最適化を行うための大気圧プラズマ源の開発も進めた。特に、O₂ や H₂O の添加がプラズマ特性に及ぼす効果に注目して解析を進めた。図 4 に大気圧プラズマの発光スペクトルの供給ガス種依存性を示す。N₂ ガスのみ供給したときには、NO による発光ス

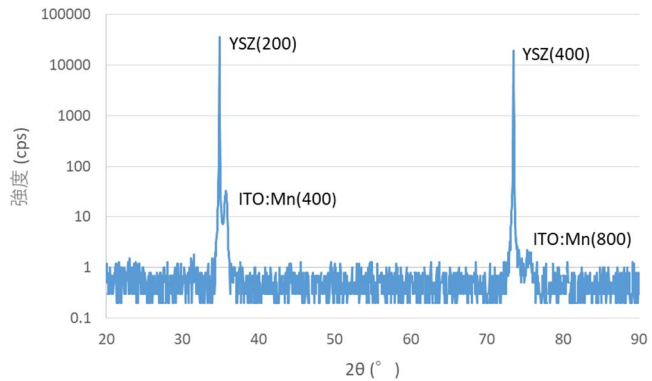


図 2 Mn 添加 ITO 薄膜を YSZ(100)単結晶基板上に作製した薄膜試料の XRD パターン

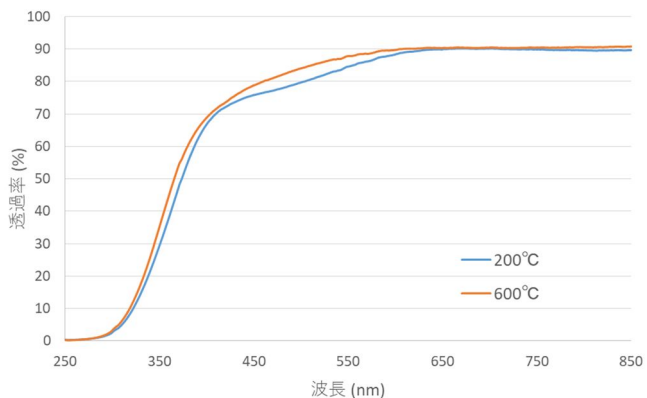


図 3 YSZ(100)単結晶基板上に作製した Mn 添加 ITO 薄膜試料の紫外・可視吸収スペクトル

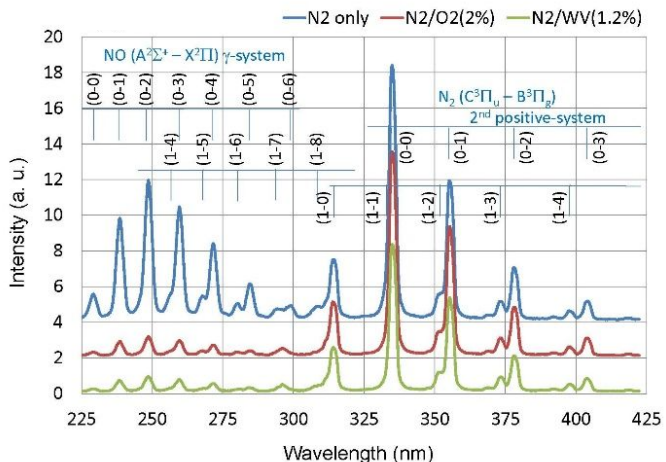


図 4 大気圧プラズマの発光スペクトルの供給ガス種依存性

ペクトル線が明瞭にされたのに対し、磁性透明導電膜表面の酸化を促す O_2 や H_2O を加えると、NO による発光スペクトル強度が大きく減少していることがわかった。

さらに、結晶性の異なる Mn 添加 ITO 薄膜 (エピタキシャル成長膜、多結晶膜、アモルファス薄膜) 上に、有機 EL の正孔注入層として用いられる銅(II)フタロシアニンや、正孔輸送層として用いられる N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニルベンジジンなどの有機薄膜を真空蒸着法により作製した。その結果、有機薄膜の形成過程が下地である磁性透明導電膜の結晶構造に大きく依存することがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Tachibana and T. Nakamura	4. 巻 58
2. 論文標題 Characterization of dielectric barrier discharges with water in correlation to productions of OH and H ₂ O ₂ in gas and liquid phases	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 046001-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/aafe73	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 K. Tachibana and T. Nakamura	4. 巻 52
2. 論文標題 Comparative study of discharge schemes for production rates and ratios of reactive oxygen and nitrogen species in plasma activated water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 385201-1-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab2529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Tachibana and T. Nakamura	4. 巻 59
2. 論文標題 Examination of UV-absorption spectroscopy for analysis of O ₃ , NO ₂ -, and HNO ₂ compositions and kinetics in plasma-activated water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 056004-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab86fd	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K. Tachibana and T. Nakamura
2. 発表標題 Dependency of Production Yield and Composition of Reactive Oxygen and Nitrogen Species on Discharge Schemes and Microstructures
3. 学会等名 The 10th International Workshop on Microplasmas (IWM-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橘 邦英, 吳 準席, 滝野 結公, 八田 章光, 中村 敏浩
2. 発表標題 プラズマ活性水中のNO ₂ ⁻ , HNO ₂ , O ₃ の紫外吸収分光分析に関する考察
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考