

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：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310062

研究課題名(和文) 複合顕微観察による有機高次積層構造の作成制御と物性探索

研究課題名(英文) Structural control and property exploration on organic complex stacks via combined microscopic observations

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) 13,100,000円、(間接経費) 3,930,000円

研究成果の概要(和文)：原子レベルの分解能を持つ超高真空温度可変四探針STM装置に対して、サブミクロンスケールの物性マッピング機能を持つPEEM観察装置を備えた有機薄膜成長観察システムを導入して結合する事により、有機材料系の交互積層構造の作製と物性探索を目的とした研究を行った。有機薄膜に対する電極構造として有望なビスマス薄膜の電気伝導特性において原子レベルのサイズ効果を見出すと共に、有機超伝導体材料として注目されているピセンの薄膜成長において、特有の島状構造の形成を見出している。

研究成果の概要(英文)：An organic growth system equipped with a photoelectron emission microscope has been combined with an existing ultrahigh-vacuum variable-temperature four-probe scanning tunneling microscope in order to investigate a complex organic stacks with their novel properties. Atomic scale size effect has been found in bismuth thin films, which is known as a good substrate for organic thin film growth. Thin film growth of picene, which is known to exhibit superconductivity by doping, has been tested and unusual island formation has been found.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

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

近年の情報化社会の発展を支えている電子デバイス技術の急速な発展は、ムーアの法則に従ったデバイスの高度化を可能とする微細加工技術の進歩に支えられている。既にその加工精度は 10nm を突破し(Chou et al., Nature 417, 837 (2002).)、技術開発の主戦場は Sub-10nm のスケールに到達している。このようなスケールの微細構造においては、通常のドーパ密度では半導体のキャリアを制御出来ず、表面・界面準位密度が電気伝導に支配的な影響を及ぼす事が知られる(Zhang et al., Nature 439, 703-706 (2006).)など、原子 1 層分の厚みが全体の物性・素子特性に影響する現象が顕在化するようになっており、デバイスの高度化による機能付加・性能向上の技術的ハードルは益々高くなるとともに、単原子・分子スケールの現象の重要性は非常に重要となってきている。このような背景から、単原子・分子スケールのデバイスを視野に入れた微細・ナノ構造の物理が精力的に研究されている中で、有機化合物のような複雑な構造をもつ材料の応用が新機能の可能性を探索する上で注目を集め始めるようになってきた。

上記複雑系微細構造の重要性から、応募者は研究開始時まで金属・半導体・有機物といった幅広い物質系において原子・分子レベルの構造解析による薄膜・ナノ構造形成過程の理解を推し進めてきている。特に有機物については、この数年の応募者らによる低速電子/光電子顕微鏡(LEEM/PEEM)を主として使用した精力的な研究の結果、分子スケールの異方性が原因で、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る事が明らかとなってきた。例えばボトムコンタクト FET デバイス構造に対するペンタセン薄膜の成長では、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するため、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し続ける事を明らかとした。さらに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).)上記の成果は、有機分子のような複雑な構造を持つ系をデバイス構造に導入するに当たり、分子スケールの現象を理解する事が必須である事を示すと共に、分子・ナノスケール構造と微細構造物性・素子特性の情報を統合する事の重要性を示唆している。

応募者は上記の背景に鑑みて、現在原子レベル構造と物性の情報をリンクさせた統合的なナノスケール物理の理解を目指した研究を進めている。これまでに走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて SOI 構造上の Si(111)ナ

ノ膜の表面清浄化に取り組み、Si(111) ナノ膜の電気伝導の表面構造依存性の測定を行うって Si(111)-7x7 表面において観察された表面準位による伝導性が Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ga 表面では消失している事を確認している。(Fujikawa et al., Appl. Phys. Lett. 90, 243107 (2007).)さらに超薄膜・単原子層レベルの電気伝導の精密測定を行うために超高真空温度可変四探針 STM 装置を立ち上げ、金属超薄膜の単原子層成長による電気伝導度変化をその場で精度良く測定する事に成功している。

2. 研究の目的

本研究では、これまで応募者が取り組んできた有機分子系薄膜成長における原子・ナノスケールの構造およびダイナミクスに関する研究の経験を生かしつつ、さらに四探針 STM 装置を使用したその場構造観察と電気伝導測定の情報と有機的にリンクさせる事により、有機材料系の交互積層構造やデバイスパターンへの積層構造など、高度な積層構造の制御とその物性の探索を目的として研究を進めていく。そのため、現有の超高真空温度可変四探針 STM 装置に対して PEEM 観察装置を備えた有機薄膜成長観察システムを導入して結合する事により、四探針 STM 装置で得られる原子分子ナノスケールの構造とその電気伝導・電子状態に関する情報と、PEEM 装置で得られるナノマイクロスケールの構造やそのダイナミクスに関する情報を相補的に運用出来る薄膜成長観察・物性測定システムの立ち上げを行う。本システムを用いて、有機積層構造の作成を PEEM 観察下で制御しつつ行い、四探針 STM 装置を用いてその原子分子レベル構造観察と電気伝導測定を行う事により、試料の構造と物性の相関を総合的に理解した上で新奇な物性の発現や物性制御の可能性を探索していく。

3. 研究の方法

四探針 STM 装置と PEEM 装置を統合的に運用出来る有機薄膜成長観察システムの整備を行い、その完了後となる年度後半よりピセンを中心とした有機薄膜成長制御に関する本格的な実験を開始する。ピセンについては薄膜成長の理解を進めてその最適化に関する指針を得た上で、ピセンとペンタセン間の超格子の作成などの試みを行っていき、物性制御と新物性発現の可能性について探索を行っていく。

上記の研究を進めていくため、まずは現在稼働中の四探針 STM 装置に対して薄膜成長用の真空装置をドッキングさせ、ELMITEC 社製 PEEM Spector を装備する事により有機薄膜成長観察システムを導入する。四探針 STM 装置の試料導入槽が置かれている部分には既に追加真空槽用の取付部が設計済みであり、PEEM 装置を装備した真空装置の接続により装置のアップデートを完了させる。

装置の整備を行った後、有機分子系高度構

造の成長の試みを、これまで研究を行ってきたペンタセンおよび近年注目を浴びる様になってきたピセンについて行っていく。ピセン(C22H14)は、ペンタセンと同じく芳香環5つが連なった分子構造を取り、薄膜トランジスタにおいて高い移動度を示すこと(Okamoto et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 10470 (2008).)、およびアルカリ金属のドーピングにより超伝導を示すこと(Mitsuhashi et al., Nature 464, 76 (2010).)が示され、注目を集めている。その分子構造はペンタセンとは異なり分子端がアームチェア型の構造で構成されることが特徴となっているが、結晶構造はペンタセンと同様のヘリングボーン様の層状構造を取る。まずピセン薄膜成長機構を単分子層レベルで理解するために、成長観察システムにおける PEEM 観察と四探針 STM 装置における分子レベル構造観察を併用した構造解析を行い、ペンタセンの結晶成長との類似点や相違点を明らかにしていく事によりピセン薄膜成長機構の理解を進め、薄膜成長の最適化の指針を得る。さらに得られたナノ薄膜構造に関して、四探針 STM を使用してその電気伝導特性を測定する事により、薄膜の電気伝導およびデバイス特性の最適化に関する直接的な指針を得る。

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、まずこれまで開発してきた四探針 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な複合装置の開発を行った。(図 1)



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。

新しく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 観察に必要な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。

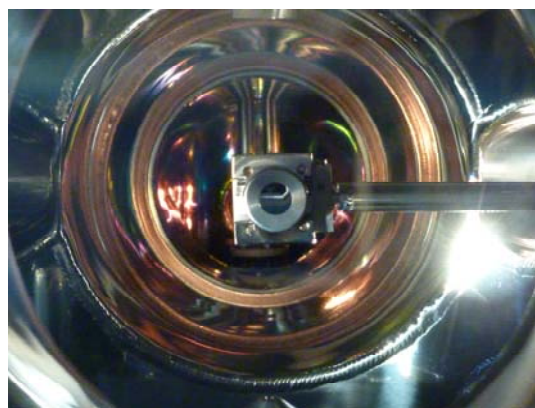


図 2 新たに開発した試料ホルダー (独自仕様)。高電界下での放電を防ぐため、試料保持部はなめらかな表面を持つ円柱状の構造を取っており、その中心に試料が保持されている。試料の裏側には試料の温度制御、加熱を可能とする電子ビーム加熱機構が備わっている。

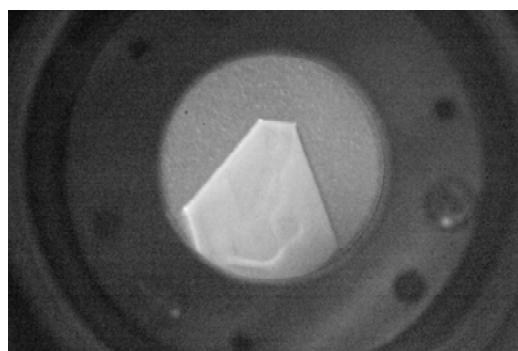


図 3 開発された試料ホルダーによって観察された PEEM 顕微像。試料はシリコン表面上に作成された銀アイランド構造 (FOV: 25 μ m)。

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) ビスマス超薄膜の原子レベル同定とその電気伝導測定

ビスマス薄膜に対してペンタセン薄膜の成長を行うと、ミリメートルスケールにも及ぶ大きな単分子層結晶粒を成長する事が可能である事が知られている。このことは有機高度積層構造を作成する上で、ビスマス薄膜が電極部材料等として重要な役割を果たしうる事を示唆している。本研究ではこのビスマス薄膜の成長初期過程における電気伝導特性の解明を行う事を目的として、四探針 STM 装置を用いた局所結晶構造解析と、探針

の直接接触によるその場電気伝導測定を行った。

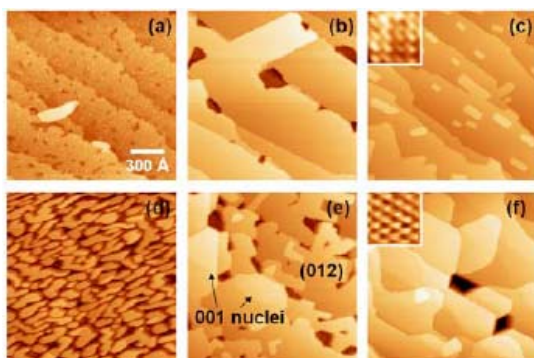


図4 ビスマス超薄膜のSTM像（蒸着量：左2ML、中4ML、右6ML）。(a-c)成長温度82K、(d-f)常温成長。全ての試料について330Kでのアニールによる平坦化を行っている。

図4に示したのがビスマス超薄膜のSTM観察結果である。下段に示した常温成長の結果は以前研究代表者も含めた研究グループにより2004年に報告されている結果と同様のものであり、成長初期に形成される不連続なBi薄膜相が、被覆率が增大するに連れてBiバルク相に相転移を起こす過程がSTMにより観察されている。(f)の挿入図は相転移後のSTM像であり、Biバルク相表面の持つ6回対称に近い原子配列を反映した原子像が得られている。それに対し、成長温度を液体窒素温度付近に設定すると、被覆率が常温で相転移を起こす値となっても相転移が起らず、薄膜相の成長がアニール後もする事が分かる。更に、平坦な4MLの薄膜について常温より低い基板温度での成長を被覆率4ML以降で継続すると、図5に示すように、常温成長では作成することが難しい奇数層からなる平坦な薄膜相も作製可能である事が判明した。

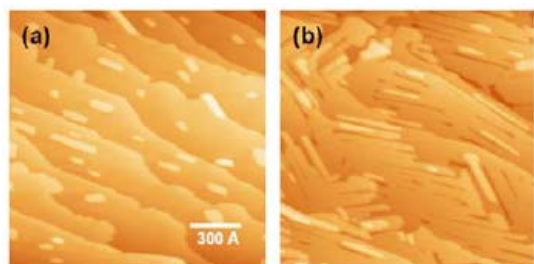


図5 4MLのBi薄膜相(a)上に低温でBiの成長を継続した試料(b)のSTM像。均一な5MLの薄膜相が成長している事が分かる。

上記の結果は、薄膜成長中に奇数層と偶数層の薄膜相について四探針電気伝導測定によりその場で物性の違いを測定することが可能である事を示しており興味深い。実際に

薄膜成長中に電気伝導測定を行い、被覆率に対する微分伝導率を求めた結果を図6に示す。薄膜相の微分伝導率は単原子層の積層ごとに振動しており、奇数層が完成する直前の被覆率で極大値を取っている事から、奇数層の薄膜はその不安定性を反映して金属性が高い性質を持っている事が分かった。また、被覆率が10ML程度になるとステップの乱雑さが増した事に対応して、微分伝導率の極大位置がずれると共に振幅が目に見えて減衰する事も分かった。

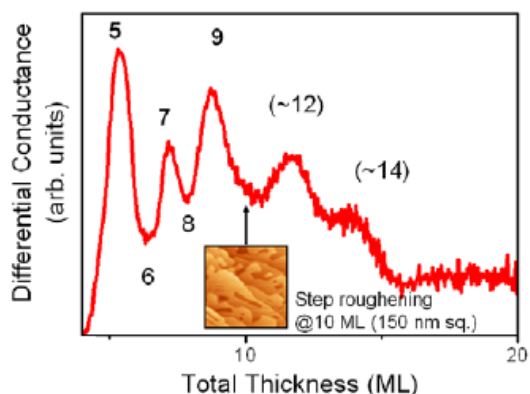


図6 薄膜相の成長中における、その場電気伝導測定の結果

以上の結果は、単原子・分子層レベルの薄膜の物性を理解する上で、四探針STM装置が強力なツールとなりうる事を示していると考えられる。

(3) ピセン薄膜の成長

ピセン薄膜の分子層レベルの制御を行うため、特に超格子構造を実現する上で重要なペンタセン薄膜上における成長、及び金属電極上への成長のモデルケースとして、銀薄膜表面上への薄膜成長を試みた。その結果、現在の所双方の基板上において、蒸着されたピセン分子は非常に凝集する傾向が強い事が分かり、現在のところ制御された均一な単分子層の作製は成功していない。均一な単分子膜を得るための指針を得るため、分析が可能なSTM像が得られた銀表面のケースについて、成長初期に形成されたピセンのアイランド構造の顕微像を図7に示す。蒸着量が2ML程度で得られる巨大な島状構造のエッジ部においては一部単分子層相当のステップが観察されているものの、蒸着量が1ML程度の成長初期に観察される小アイランドについては2分子層相当の厚みを持つ分子層が形成されており、このことはピセン分子同士が特異的に大きな分子間結合を持つ事を示唆していると考えているが、詳細については現在検討中である。

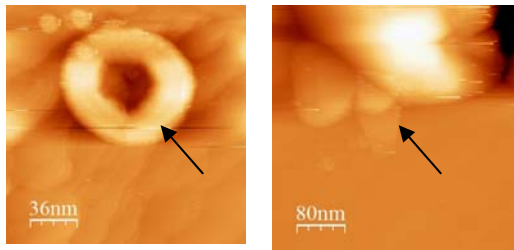


図 7 銀薄膜表面上に成長したピセン島状構造 ((左) 1ML (右) 2ML) の STM 像。矢印で示したステップがそれぞれ 2 分子層 (左) および 1 分子層 (右) の高さに対応する。

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 9 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.

⑨ K. Ando, S. Takahashi, J. Ieda, Y. Kajiwara, H. Nakayama, T. Yoshino, K. Harii, Y. Fujikawa, M. Matsuo, S. Maekawa, and E. Saitoh, Inverse spin-Hall effect induced by spin pumping in metallic system, 査読有, J. Appl. Phys. 109 (2011) 103913.

[学会発表] (計 5 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, 2013, 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, 2013, 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, 2012 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, 2012 Tampa, FL, USA.

⑤ Y. Fujikawa, Y. Tsuruma, A. Al-Mahboob, T. Sakurai, K. Saiki, Mesoscopic Observations of Pentacene Growth on Silicon Oxide, 8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, May 22-24, 2011, Seoul, Korea.

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

照井 通文 (TERUI, Toshifumi)
独立行政法人情報通信研究機構・未来 ICT
研究センター・主任研究員
研究者番号：50359098