

電子スピン共鳴による有機薄膜両極性トランジスターおよび 有機単結晶トランジスターのマイクロ評価と特性制御

研究代表者名

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・丸本一弘

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・竹延大志

東北大学・金属材料研究所・岩佐義宏

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・藤森琢也

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・八巻佑介

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・新井徳道

1. はじめに

有機分子のエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年盛んになり、電界発光 (EL) 素子、電界効果トランジスタ (FET)、太陽電池などの有機デバイスの開発・応用が進められている。有機低分子を用いた有機 EL 素子は液晶にかわるディスプレイとして既に一部実用化され、有機低分子 FET もアモルファスシリコン FET を凌駕する特性を示し、注目されている。有機 FET 特性のさらなる向上のためには、FET 構造中の有機層と絶縁層との界面における本質的な伝導機構の解明が必要不可欠である。しかしながら、そのような本質的な性質は、FET 構造における有機分子のグレインバウンダリーなどに起因した非本質的な効果によりマスクされ、いまだ本質的な伝導機構は解明されていない。

2. 研究経過

以上の問題に取り組むため、我々は、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴 (ESR) を、有機低分子を用いた FET に適用し、グレイン内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を行ってきた。それにより、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリアの電子状態を明らかにしてきた。そして、FET 特性評価を併用し、それら ESR および FET 特性の温度依存性などから、デバイス界面におけるキャリアの本質的な伝導機構を解明してきた。さらに、有機 FET 構造の作製パラメータを制御しながら、ESR 特性と FET 特性との相関を解明して有機トランジスタ特性の制御・向上を行い、分子性材料の基礎研究およびデバイスへの応用研究を推進してきた。

3. 研究成果

平成 20 年度に挙げた成果を以下に示す。

ルブレン単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究

前年度に引き続き、単結晶 FET 研究を継続した。ルブレン単結晶を物理気相輸送法により成長させ、シリコン基板上に貼り付けて単結晶 FET を作製し、電場誘起 ESR 測定を行った。今年度は、FET 界面を自己組織化単分子膜 (SAMs) 等により界面修飾したルブレン単結晶 FET についても、電場誘起 ESR 研究を展開した。FET 特性評価により、ESR 測定用素子としては世界最高の $7.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を観測した。この高特性素子を用いて研究を行い、電界注入キャリアの ESR 観測に成功し、電荷キャリアが全てスピン $1/2$ を持つことを示した。また、この高移動度を反映し、界面未処理試料と比較して、ESR 線幅が 2-3 割減少した。これは電荷キャリアの運動に由来する ESR 線幅の運動による先鋭化 (Motional narrowing) が増強されたためで、電荷トラップ時間の減少による局所的な移動度の向上を反映し、FET 移動度の向上とも良く対応する。また、界面未処理試料と同様な、FET 界面の分子配向に起因した ESR

信号の異方性の観測にも成功した。この異方性を解析した結果、界面分子状態がバルク分子状態と異なることが明瞭に示された。この結果は、ヨウ素により極めて微量に化学ドーピングされたルブレン単結晶の ESR の結果とも一致した。よって、ルブレン単結晶の表面分子状態がバルク分子状態と異なることが結論された。上記のような FET 界面のマイクロ特性評価はこれまでに例のない世界初のものである。

4. ま と め

平成20年度はおもにルブレン単結晶トランジスタの研究に取り組んだ。ルブレン単結晶トランジスタの研究については、有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究法を確立でき、電界注入キャリアの ESR 検出に成功し、有機単結晶 FET のマイクロ評価を行えるようになった。この有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究は世界で初めての例である。今後、このマイクロ評価を反映してデバイス構造を更に検討し、特性制御を行う予定である。また、ペンタセン薄膜両極性トランジスタ研究については、ESR 測定可能で両極性動作を示す FET 構造を作製に成功したので、今後、詳細な電場誘起 ESR 研究を行う予定である。

シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御

東北学院大学・工学部 原 明人 東北大学・金属材料研究所 大野 裕、米永 一郎

1. はじめに

最近のシリコン(Si)半導体デバイスは、ヘテロ構造に起因した歪や新材料を導入し、またサイズはナノの領域に至り、その結果従来の経験や常識からは予想されないようなナノ構造欠陥が発生し、デバイスの性能・信頼性・歩留まりに影響を及ぼすようになっている。このような状況において、ナノ構造欠陥の発生機構やその物性の解明、ナノ構造欠陥の発生・増殖を制御する方法、さらにナノ構造欠陥を消滅させる方法の探索など、半導体中の局所ナノ構造欠陥に関する基礎的知識の蓄積が産業界から強く求められている。

近年、メモリデバイスにおいては欠陥制御のために窒素添加Si結晶が利用されており、窒素の欠陥形成に及ぼす挙動の解明が重要な研究課題である。本共同研究は、Si結晶中の窒素が関与するナノ構造体ドナーに注目し、その物性の解明と制御を目的とする。

2. 研究経過

窒素ドーピングSi結晶に発生するナノ構造体ドナーの起源については、ドーピングした窒素が関与する窒素関連欠陥モデルと汚染により導入された水素が関与する水素関連欠陥モデルの2つがあり、現在でも議論が続いている。Si結晶内では、水素の拡散係数は窒素に比較して桁違いに大きい。したがって、窒素ドーピングSi結晶と水素ドーピングSi結晶に対して、ナノ構造体ドナーの発生量の温度依存性を調べれば明確な差が観測されると予想される。また、ナノ構造体ドナーの発生量の時間依存性を比較すれば、ナノ構造体ドナーの発生量や発生速度に明確な違いが観測できるであろう。さらに、窒素ドーピングSi結晶と水素ドーピングSi結晶で形成されるナノ構造体ドナーのコア構造が異なれば、熱的安定性が異なるため、ナノ構造体ドナーが消滅する過程も異なると考えられる。本共同研究は、上記のようなナノ構造体ドナーの発生温度、発生速度、発生量、熱安定性等を低温での電子スピン共鳴法を駆使して観測し、上記モデルの検証を行うことを目的とする。

平成19年度では、結晶欠陥物性学研究部門の電子スピン共鳴装置を利用して、ドナーの観測条件の最適化を進め、平成20年度より本格的な物性研究をスタートした。

3. 研究成果

窒素ドーピングSi結晶と水素ドーピングSi結晶に対して、350℃から10分間の等時間熱処理を連続的に加えながらナノ構造体ドナーの発生過程を、低温での電子スピン共鳴を利用して観測した。その結果、両結晶中のナノ構造体ドナーの発生温度に明確な違いを見出した。水素ドーピングSi結晶中に形成されるナノ構造体ドナーは、350℃程度から発生するが、他方、窒素ドーピングSi結晶中に形成されるナノ構造体ドナーでは、600℃付近から発生量の急激な増加が観測される。このことは両結晶中に形成されるナノ構造体ドナーが異なることを意味する。本現象は、Si結晶中では水素不純物の拡散係数が窒素不純物よりも大きいことを考慮すると説明できる。

また同時に、両結晶中に発生したナノ構造体ドナーの消滅温度にも明確な違いがあることが明らかになった。水素ドーピングSi結晶中に形成されるナノ構造体ドナーは約550℃で消滅するのに対して、窒素ドーピングSi結晶に発生するドナーは700℃付近で消滅する。一般的に、Si結晶中において、水素と欠陥との相互作用は比較的弱いと見られ、低温で分解しやすいことが知られており、本実験結果はその傾向と一致する。

これらの結果は、窒素ドーピングSi結晶と水素ドーピングSi結晶に形成されるナノ構造体ドナーの構成成分は異なることを示唆する。

4. まとめ

結晶欠陥物性学研究部門の電子スピン共鳴装置を利用して、窒素ドーピングSi結晶と水素ドーピングSi結晶に形成されるナノ構造体ドナーの熱処理挙動を調べ、窒素ドーピングSi結晶と水素ドーピングSi結晶に形成されるナノ構造体ドナーの構成成分が異なることを明確にした。