

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18540328
 研究課題名（和文）有機半導体界面における電荷輸送機構の解明と機能性単分子膜による制御
 研究課題名（英文）Study of charge transport at an interface of organic semiconductor and its control by self-assembled monolayers
 研究代表者
 諏訪 雄二（SUWA YUJI）
 株式会社日立製作所（研究開発本部）・基礎研究所・主任研究員
 研究者番号：20216500

研究成果の概要：有機トランジスタの実用化に際して課題となる半導体電子状態の局所的な制御を、界面から機能性単分子膜を接触させる事で実現する方法の有効性を、第一原理計算と実験の両面から検討した。その結果、接触抵抗低減や閾値電圧の調整などに実用的に使用できる可能性がある事がわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	1,400,000	0	1,400,000
19年度	600,000	180,000	780,000
20年度	600,000	180,000	780,000
総計	2,600,000	360,000	2,960,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

有機分子結晶または有機高分子を利用した有機トランジスタは、原料が安価に得られ、塗布による低温プロセスで作成できる可能性があることから、安価に大量生産できるデバイスとして期待されている。また、軽量でフレキシブルな基板上に作成可能である点など、無機トランジスタには無い特徴もあり、これを生かしたフレキシブルディスプレイの駆動回路や、RFID タグなどへの応用が検討されている。有機半導体をトランジスタに応用するための一番の問題点は移動度が低いことであったが、大幅な改善がありペンタセン結晶などでは実用レベルの移動度が得られるようになった。そのため、有機トランジスタの開発は現実的な目標となった。

しかし、有機半導体の利用にはシリコンの時とは別の問題が存在する。シリコンデバイスでは、イオン打ち込み法によってドーパントとなる不純物原子を注入し、n型とp型の空間的な分布を設計通りに実現する事が可能である。これにより、ソース・ドレインの形成のみならず、電極との接触部分のドーパ量増大によるショットキーバリア低減や、反対導電性領域の設定によるリーク電流低減などが可能である。しかし有機半導体では、打ち込んだ原子が分子格子を破壊する恐れが大きく、安価に製造するという本来の利点も損なわれるため、この方法を利用できない。電子状態の局所的な制御のための新しいアプローチとしては、極性のある材料を半導体に接触させ、界面から制御を行うという方法が考えられる。これは塗布・低温だからこ

そ安価であるデバイス製造プロセスと矛盾せず、位置制御も印刷技術によって可能となるので、有機半導体に最も適した方法と言える。

このような方法を実現するためには、金属／有機半導体界面や誘電体／有機半導体界面に関する基本的な理解が必要不可欠である。有機半導体の界面はミクロな構造や化学的性質が無機半導体界面とは異なるので、その理解はまだ十分ではなく、応用の可能性を考慮しつつ基本的な理解を深める研究が必要である。

2. 研究の目的

本研究では界面からの電子状態制御の具体的な方法として、自己組織化単分子膜 (SAM) を利用する方法を検討した。自己組織化単分子膜とは、塗布されて表面に吸着した分子が自発的に整理して出来る膜のことである。材料となる分子は、溶媒に溶ける性質があって、固体表面に吸着しやすい部分を持っていれば良いので、候補となる分子の種類は非常に多い。本研究の目的は、このような単分子膜を有機半導体界面で使用することによって、半導体の局所的な電子状態にどれだけの影響を与えることが可能なのか、また、どのような分子を選択したらより良い効果を得る事ができるのかを明らかにする事である。

より具体的には、有機半導体の候補をペンタセン結晶に限定し、(1)電極からホール注入を行う (p 型動作をさせる) 時、界面に単分子膜を配置してショットキーバリアを低減させる方法、(2)ゲート絶縁膜との界面に単分子膜を配置して、ゲート電圧の閾値をシフトさせる方法、(3)電極との界面に p 型動作時とは逆の極性の単分子膜を配置して、電子注入 (n 型動作) を可能にする方法の3つについて検討し、その効果の大きさを見積もり、最適な分子材料の設計を試みた。

3. 研究の方法

研究は第一原理計算に基づく理論的な検討を中心とするが、同時に実際に有機トランジスタを作成し、単分子膜の効果の実験結果と理論予測の結果を比較しながら研究を進めた。

第一原理計算にはウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、密度勾配近似 (GGA) を適用した。計算モデルとしては金属と単分子膜、または絶縁体と単分子膜の2層モデルや、その上にペンタセンを積んだ3層モデルを用い、界面に垂直な電気双極子モーメントや局所ポテンシャルの変化を計算する事により、単分子膜が界面に生み出す電位差を見積もった。この時、周期境界条件のために双極子モ

ーメントが不自然に増強される効果を相殺するために、有効遮蔽場法を適用した。また、単分子膜による接触抵抗低減効果の大きさを見積もるため、トランジスタの形状を仮定してデバイスシミュレーションを実施し、半導体内の電位の変化を予測する事も行った。

分子材料候補の中でより効果の大きいものを探索する際には、比較的計算規模の小さい2層モデルを用い、本科研費で購入したワークステーションにて計算を実施した。効果の大きさを正しく見積もるための3層構造の計算は大規模な計算となるため、スーパーコンピュータを用いて計算を行った。

実験では、金電極とペンタセンを用いた有機トランジスタを実際に作成し、単分子膜を用いた場合と用いない場合で、動作時の半導体内の電位分布がどう異なっているかを、ケルビンプローブ顕微鏡により観察した。

4. 研究成果

(1)まず、ペンタセンにホール注入を行う際に、界面の単分子膜がどれだけショットキーバリアを低減させるかを検討した。半導体側の電位が上昇するような効果が望まれるので、電気双極子モーメントが半導体側から電極側に向くような単分子膜を考え、多数の分子材料候補の計算を行って、より大きな効果が得られるものを探索した。その結果、アルキルチオールの水素を全てフッ素に置換した分子が最も有望で、アルキル鎖が短めのペンタフルオロエタニチオールなどが良い候補である事がわかった。

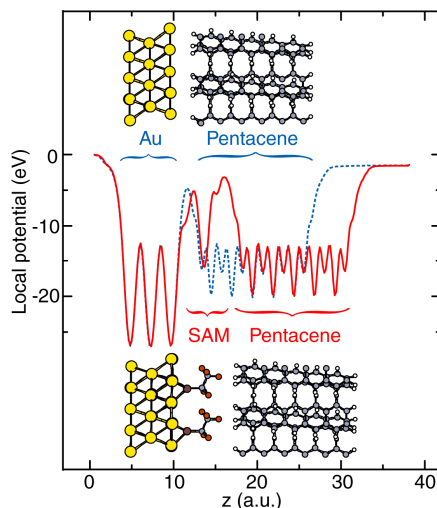


図1: 金表面のSAMにより変化した局所ポテンシャル

図1に示すように単分子膜の存在によってペンタセン部分の局所ポテンシャルがどのくらい変化したのかを計算し、見積もったところ、最大で+0.15V程度の変化である事がわかった。

続いて実験にて、ペンタフルオロフェニルチオールの単分子膜を使用した有機トランジスタを実際に作成し、電極での接触抵抗の変化を計測した。計算では、この単分子膜の効果は上記の最大値の半分程度であると予測している。

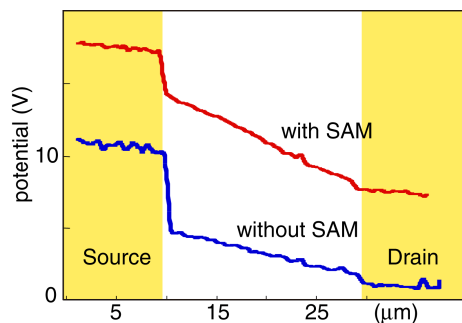


図 2: ケルビンプローブ顕微鏡による電圧降下の測定結果

ソースとドレインの間のチャネル部分での電圧降下をケルビンプローブ顕微鏡で測定したところ、図 2 に示すように特にソースとペンタセンとの接触面での電圧降下が、単分子膜があるときかなり小さくなる事がわかった。結果としてこの場合、接触抵抗は 1/3 程度に低減された。この結果から、計算から見積もられる電位差発生効果の数値は小さめだがゼロではなく、接触抵抗の低減には十分に役に立つ効果が得られるという事がわかった。

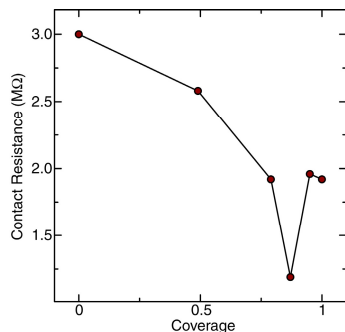


図 3: 接触抵抗の単分子膜被覆率依存性

また、この接触抵抗の低減効果は単分子膜の被覆率によって変化し、最大の被覆率の 8 割ぐらいの時に効果が最大となる事もわかった(図 3)。あまりに高密度の膜になると分子間の相互作用により効果が下がるものと理解される。

(2)次に、ゲート絶縁膜上に単分子膜を配置した場合には、どのくらいの電位差を発生させて半導体準位を変化させる事が出来るのかを検討した。絶縁膜は SiO₂ とし、シランカップリング剤を用いて単分子膜の材料となる分子をクリストバライト (111) 表面に吸着させた場合を想定して計算を行った。

その結果、単分子膜材料としてアミノフェニルシランを使い、図 4 の局所ポテンシャルの変化に基づいて電位差発生効果を計算したところ、1.5V 程度である事がわかった。更に、図 5 の様にバンド構造を求め、SiO₂ のバンドから測ったペンタセンの伝導帯及び価電子帯のエネルギー準位に基づいて電位差発生効果を見積もると、1.3V 程度であった。誤差はあるが 2 つの見積もり方で値がおおよそ一致したと言える。

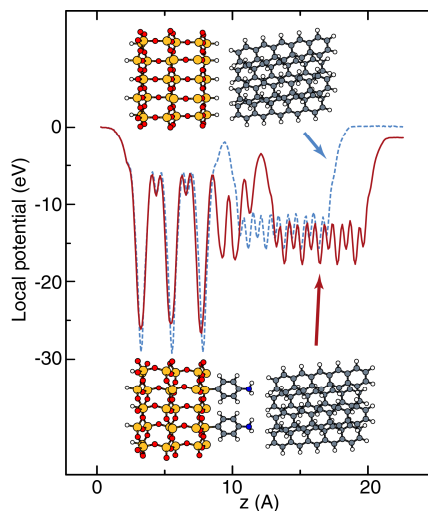


図 4: SiO₂ 表面の SAM により変化した局所ポテンシャル

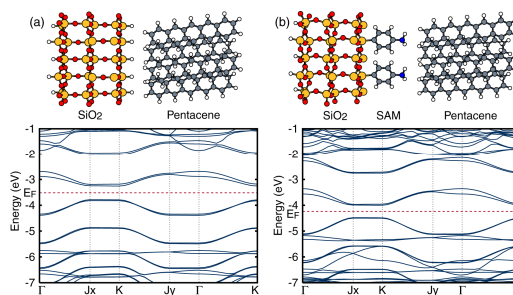


図 5: SiO₂ とペンタセンの間に SAM が (a) 無い場合と (b) ある場合のバンド構造

この値は金属との界面での電位差発生効果と比較すると一桁程度大きい。金属表面では移動して電場が小さくなるように再配置できる電荷が多いために効果が小さくなったのに比べ、絶縁膜上では自由に動ける電荷が少なく、遮蔽される事もないために効果が大きく出たものと考えられる。これだけの効果の大きさが得られるならば、閾値電圧の調整・制御のために単分子膜が役立つ可能性が十分にある。

この結果に基づいて実験を行ったところ、1.3V 以上に大きな閾値シフトの効果がある事が確かめられた。これは電圧の印加など、計算で考慮していない効果が加わった結果だと考えられる。

(3) 次に、ペンタセンに電子注入を行って n 型として動作させるために単分子膜を利用する可能性を検討した。ペンタセンの n 型動作のためには、電子トラップ準位の抑制などの課題もあるが、ここでは電極のフェルミ準位とペンタセンの伝導帯準位のエネルギー差を縮めて接触抵抗を低減するという課題に集中する。有機トランジスタを実用化する際には、p 型と n 型を同時に実現して相補型 TFT として利用する事が望ましいが、ペンタセンなどの 1 種類の有機半導体のみを使い、単分子膜を塗り分けるだけで p 型と n 型を作り分ける事ができれば、実用上都合が良い。

p 型動作の時とは逆の極性の分子材料を探索した結果、フェノールナトリウムチオールの電位差発生効果が大きく、最も有望である。効果の大きさは最大で -0.8V 程度と見積もられ、p 型用の単分子膜の最大効果と比べてかなり大きい。これは分子の先端のナトリウム原子の効果が強いのが大きな原因と考えられる。

金電極を用いてペンタセンを p 型動作させる場合には、フェルミ準位と価電子帯準位の差は 0.5eV 程度で、単分子膜の 0.15V の効果でその差を更に縮めるといった話であったが、同じ金電極とペンタセンの組み合わせで n 型動作を目指す場合、フェルミ準位と伝導帯準位の差は 1.7eV ほどあり、これを克服しなければならない。n 型用の単分子膜の効果が -0.8V あるとしても、まだ 0.9eV の差が残ることになり、非常に大きい。結論としては、ペンタセンを n 型動作させるためには銀電極を使用した上で単分子膜を利用するのが望ましい。銀電極の場合、そのフェルミ準位とペンタセン伝導帯準位の差は 0.9eV 程度であり、単分子膜の効果で十分に差を小さくできる。

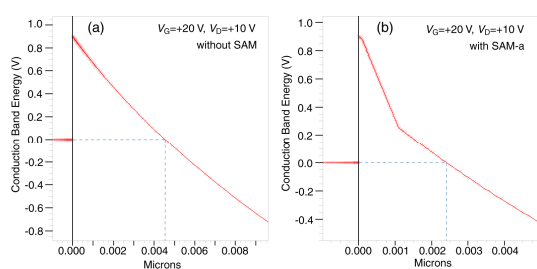


図 6: ソース電極とペンタセンの間に SAM が (a) ない場合と (b) ある場合の伝導帯準位の変化

デバイスシミュレーターを用いて、電極と有機半導体の界面近傍での伝導帯準位の変化の様子を求め、電子注入を行った場合に電子が通り抜けなければならない障壁の大きさがどれくらいなのかを見積もった例が図 6 である。銀電極の場合、単分子膜が無くてもゲート電圧を十分にかければ電子はトンネル可能だが、電流は非常に小さくなる。単分

子膜を利用するとトンネルしなければならない距離が半減し、電流は大幅に増加し、接触抵抗は減少する。同じ方法で金電極の場合を計算したところ、単分子膜を使用してもしなくても、ほとんど電流は流れないという結果であった。

本研究では有機半導体をペンタセンに限定して具体的な計算と実験を行ったが、計算上、単分子膜とペンタセンの結合はあまり強くない。従って、有機半導体としてペンタセン誘導体などの他の材料を使ったとしても、ギャップの大きさや仕事関数がペンタセンと異なるだけで、定性的、本質的な違いは生じないものと予想される。

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 1 件)

- ① 諏訪雄二、藤森正成、平家誠嗣、寺田康彦、吉本芳英、赤木和人、杉野修、橋詰富博、” Formation of dihydride chains on H-terminated Si(100)-2x1 surfaces: Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations”, Physical Review B, 74, 205308 (2006), 査読あり

[学会発表] (計 7 件)

- ① 諏訪雄二、平家誠嗣、森下英郎、伊藤耕三、橋詰富博、”第一原理計算による絶縁膜・有機半導体界面の単分子膜の研究”, 日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 22 日、岩手大学
- ② 諏訪雄二、新井唯、平家誠嗣、橋詰富博、” First Principles Study of Self-Assembled Monolayers in Organic Transistors”, The 1st International Conference of the Grand Challenge to Net-Generation Integrated Nanoscience, 2008 年 6 月 4 日、日本科学未来館
- ③ 諏訪雄二、新井唯、平家誠嗣、藤森正成、橋詰富博、”第一原理計算による金属・有機半導体界面の機能性単分子膜の研究”, 日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 21 日、北海道大学
- ④ 諏訪雄二、新井唯、平家誠嗣、橋詰富博、” First Principles Study of Self-Assembled Monolayers at the interface between Metal and Organic Semiconductor”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2007 年 11 月 14 日、東京大学駒場キャンパス

- ⑤ 諏訪雄二、平家誠嗣、藤森正成、新井唯、橋詰富博、「金属・有機半導体界面のショットキーバリア低減のための単分子膜材料設計」、ナノ学会第5回大会、2007年5月22日、つくば国際会議場
- ⑥ 諏訪雄二、新井唯、平家誠嗣、藤森正成、橋詰富博、” First Principles Study of Self-Assembled Monolayers between Metal and Organic Semiconductor” , International Symposium on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007, 2007年1月15日、大阪大学
- ⑦ 諏訪雄二、藤森正成、平家誠嗣、安藤正彦、橋詰富博、” First Principles Study of Self-Assembled Monolayers on Metal Surfaces” , 28th International Conference on the Physics of Semiconductors, 2006年7月24日、ウイーン・インペリアルパレス

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

名称：有機薄膜トランジスタアレイおよび有機薄膜トランジスタアレイの製造方法

発明者：橋詰富博、諏訪雄二、新井唯、芝健夫

権利者：株式会社日立製作所

種類：特許権

番号：特願 2008-1024

出願年月日：2008年1月8日

国内外の別：国内

名称：有機薄膜トランジスタおよびその製造方法

発明者：諏訪雄二、橋詰富博、平家誠嗣

権利者：株式会社日立製作所

種類：特許権

番号：特願 2008-57232

出願年月日：2008年3月7日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

諏訪 雄二 (SUWA YUJI)

株式会社日立製作所（研究開発本部）・基礎研究所・主任研究員

研究者番号：20216500

(2) 研究分担者

橋詰 富博 (HASHIZUME TOMIHIRO)

株式会社日立製作所（研究開発本部）・基礎研究所・主任研究員

研究者番号：70198662