

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号:12601

研究種目:基盤研究(B)

研究期間:2010~2012

課題番号:22360017

研究課題名(和文)化学修飾半導体表面—集合有機分子系の界面構造と電荷移動ダイナミクス

研究課題名(英文) The interface structure between assembled organic molecules and chemically modified semiconductor surfaces and charge transfer dynamics

研究代表者

吉信 淳(YOSHINOBU JUN)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号:50202403

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノスケールで制御された新奇な集合有機分子-シリコン半導体基板ハイブリッド系デバイスの探索を目的として、化学的に修飾されたシリコン半導体表面に有機単分子層および有機多層膜を構築し、その界面構造と電子状態を、放射光分光、走査トンネル顕微鏡、透過赤外吸収分光、光電子分光、4探針表面電気伝導測定で研究した。

研究成果の概要（英文）： For the purpose of searching novel nano-scale hybrid devices of organic materials on Si semiconductor substrates, we fabricated monolayer and multi-layers organic molecules on chemically modified Si surfaces. The interface structures and their electronic properties have been investigated by using synchrotron radiation spectroscopy scanning tunneling microscopy infrared absorption spectroscopy photoelectron spectroscopy and 4-probe surface transport measurement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2012年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎・薄膜 表面界面物性

キーワード：有機分子，表面界面，半導体，光電子分光，電荷移動，電極

1. 研究開始当初の背景

近年、有機分子を用いたデバイスの研究開発が活発に行われその特性は飛躍的に向上したが、一方では有機分子-電極界面の物性がデバイス動作に大きな影響を及ぼすことがわかってきた。有機分子-電極系の電子状態は、各物質固

有のエネルギー準位はもとより、電極材料と有機分子間の電荷移動、分子配向など様々な要素により決まる。したがって界面の電子状態を制御しデバイス特性を改善するためには、原子レベルでの有機分子-電極間相互作用の理解が必須である。しかし現状では、有機分子-電極界面

の理解は十分に進んでおらず、デバイスを用いた特性評価が先行しているといえる。

ここ数年我々の研究室では、シリコン表面の有機分子による化学修飾と反応メカニズムを、放射光光電子分光、表面振動分光、走査トンネル顕微鏡などを駆使して解明してきた。その結果、単結晶シリコン表面に様々な有機分子を結合させることができる環化付加反応群を確立した。シリコン表面を有機分子で化学修飾する手法により、(1)ダングリングボンドを末端化し表面を不活性化できる、(2)nm オーダーの有機分子絶縁膜を作製できる、(3)官能基をもつ有機分子により表面電気 2重層を調製できるなど、表面物性を有機分子で制御できる様になったことが、研究の背景としてある。

2. 研究の目的

本研究では、化学的に修飾された半導体表面に有機分子集合系を構築し、「集合有機分子-電極系」の界面構造と電子状態を、放射光分光および実験室的表面科学手法で解明する。化学修飾した表面を用いることにより、反応性や仕事関数を制御することができる。この表面に有機分子を吸着・成長させると、バルクの有機分子凝集体とは異なる構造や電子状態を有する集合有機分子系が界面領域に形成されることが期待できる。光電子分光、赤外吸収分光、走査トンネル顕微鏡、表面電気伝導測定、さらにシンクロトロン放射光を利用した高分解能内殻光電子分光、軟X線吸収分光などの表面科学的実験を駆使して、「集合有機分子-電極系」の界面構造と電荷移動メカニズムの解明をめざす。

3. 研究の方法

(1) 阻止電位型電子分析器の開発と設置

X線吸収分光(XAS)の部分収量測定のために、KEK-PFのBL13A に持ち込む吉信研究室保有の高分解能電子分光(PES)装置に、カスタムメイドの阻止電位型電子分析器を設置する。これを

用いると、同一装置内で同一試料の光電子分光とXASの測定を行なうことができる。

(2) アクセプター分子/化学修飾 Si 基板の作製と電子状態

Si(100)表面に環化付加反応により有機分子を規則正しく吸着させ、良く規定された「有機単分子層/半導体基板」系を構築すると、シリコン表面のダングリングボンドを末端化し化学反応性を抑制させるとともに、仕事関数を人為的に制御できる。例えば、Si(100)表面にエチレンや2-メチルプロペンを飽和量まで吸着させると仕事関数を約1eV 低下させることができる。この化学修飾半導体表面に、電子親和力(EA)の大きいアクセプター分子、例えばF4-TCNQ(EA=5.24 eV)を吸着させると、自発的に基板からアクセプター分子に電荷移動が生じることがわかっているが、分子と基板の化学状態を高分解能内殻光電子分光、価電子帯の電子状態を紫外光電子分光により調べる。

(3) 化学修飾シリコン表面に成長させた有機単結晶薄膜の構造と電子物性

エチレン 終端 Si(100) 表面や極薄酸化膜/Si(100)表面にペンタセンなどの典型的な有機半導体薄膜を成長させる。蒸着量を変化させながら、分子の配向や構造、電子状態を X線吸収分光(XAS)と光電子分光で明らかにする。さらに、F4TCNQをこれらの基板に基板に蒸着し仕事関数を増加させる。この表面に成長させた有機半導体薄膜の電子エネルギー準位アラインメントを光電子分光で、モルフォロジーをAFMで研究する。

(4) 有機薄膜/化学修飾シリコン基板の電気伝導特性

上記の方法で作製した「有機単結晶薄膜/化学修飾半導体基板」の表面電気伝導をマイクロ多探針電気伝導測定装置で測定する。電極と測定回路を工夫することにより、有機 FET 構造を

in-situ で実現し、有機薄膜のFET特性を測定する方法を確立する。

(5)液相化学反応を用いたシリコン基板の化学修飾と評価

水素終端 Si(111)表面を雰囲気(窒素あるいはアルゴン中)制御した熱ラジカル反応により有機分子で化学修飾する。シリコン基板に結合した有機単層膜の構造と化学状態を赤外吸収分光や光電子分光で明らかにする。

4. 研究成果

平成 22 年度は、Si(100)表面をエチレンや 2 メチルプロペンで終端化した化学修飾表面で実験を行った。この清浄表面のダングリングボンドが終端化され化学的に安定になる。この表面に強力なアクセプター分子である F4TCNQ を少量蒸着しその電子状態を KEK-PF BL13A における放射光分光と、表面電気伝導測定や走査トンネル顕微鏡などの表面科学的実験を駆使して調べた。エチレン終端面では仕事関数が F4TCNQ 蒸着により最大 2eV 増加することが分かった。これは、シリコン基板から F4TCNQ へと電荷移動が生じているためである。F4TCNQ/エチレン/Si(100)表面にペンタセン薄膜を成長させたところ、ホールインジェクションバリア(HIB)を、エチレン/Si(100)表面に成長させた場合と比較して、約 0.5eV 減少させることに成功した。また、ウェット法による Si(111)表面の化学修飾にも取り組み有機単分子層の評価を行った。超高真空透過型 FTIR 用チェンバーを設計し構築した。また、室温 Si(100)表面のダイマー列間にジアミン分子を吸着させることにより、局所的に $c(4 \times 2)$ 相を誘起し、非対称ダイマー間の相互作用を微視的に調べ、異方性があることを解明した。

平成 23 年度は、Si(100)表面をエチレンや 2 メチルプロペンで終端化した化学修飾表面で実験を行った。この清浄表面のダングリングボンドが終端化され化学的に安定になる。この表面に

強力なアクセプター分子である F4TCNQ を少量蒸着しその電子状態を KEK-PF の BL13 を主に利用した放射光分光と、表面電気伝導測定や走査トンネル顕微鏡などの表面科学的実験を駆使して調べた。

平成 24 年度の研究実績は以下の通りである。

(1)Si(100)表面をエチレン終端化した表面にペンタセンを蒸着して電子状態とモルフォロジーを原子間力顕微鏡を用いて研究した。また、化学修飾基板に F4TCNQ を蒸着したときのペンタセン薄膜のモルフォロジーを AFM で観測した。その結果、基本的にペンタセンは基板に対して立って成長することがわかった。(2)Si(111)表面に極薄酸化膜を形成させ、その表面に F4TCNQ を蒸着することにより、Si 基板の表面ドーピングを試みた。誘起されたキャリアを光電子分光および 4 探針表面電気伝導測定で見積もった。(3)ウェット法による Si(111)表面の化学修飾に取り組み、表面に形成された有機単分子膜の構造と電気特性を研究した。具体的には、Si(111)-H 表面と、フェノール、スチレン、フェニールアセチレンそれぞれの分子と反応させ評価を行った。3 つの分子とも Si(111)表面に有機分子を直接化学結合させることに成功し、ベンゼン環は基板に対してほぼ垂直であることが角度依存の透過赤外吸収分光により解明された。また、それぞれの表面被覆率はどの場合も 0.5 程度であった。これらの結果は、ベンゼン環を垂直にして配列したときの有機分子のファンデルワールス体積で説明できる。

以上3年間の研究成果とインパクトをまとめると以下のようなになる。

- ・ 透過赤外吸収分光で Si 表面の有機単分子層を評価し、化学状態と構造決定する方法を確立した。透過赤外吸収分光は簡便に行える方法なので、今後普及が期待できる。[下記文献1, 2, 5]
- ・ F4-TCNQ を化学修飾表面に蒸着することに

より、有機薄膜と Si 基板の HIB を制御することに成功した。その原因は、有機薄膜への電荷移動ではなく、界面ダイポールであることを始めて明らかにした。[論文投稿中]

- ・ 独立駆動 4 探針法を用いて、背面ゲートをかけた有機薄膜表面の任意の位置で FET 特性を測定する方法を確立した。[文献3]
- ・ ベンゼン環を有するフェノール、スチレン、フェニールアセチレンを液相法で Si(111)基板に異なるアンカー部位で接合させることに成功した。それぞれの被覆率はどの場合も約 0.5 であることを高分解能内殻光電子分光で決定した。角度分解透過赤外吸収分光によりベンゼン環面が基板に対して垂直であることを解明した。分光学に基づくこれらの詳細な解析は、従来の解析とは一線を画するものである。また、水銀電極を用いて非破壊で有機単層膜を垂直方向に通過する電気伝導測定を行い、電気伝導を支配する要因として最も重要なファクターはアンカー部位ではなく、分子層の厚みであることを提唱した。[文献1]

今後の展望:シリコン基板を化学修飾により終端化し、ペンタセンなど有機半導体薄膜を作製するとき、それらの界面にアクセプター分子(F4TCNQ)をサンドイッチして HIB を下げる技術は広範に利用できよう。液相法によりシリコン基板にアルカンおよびベンゼン環をもつ有機分子を接合する方法が確立した。表面平行方向にベンゼン環の π オービタルが重なる可能性があるため、面内方向の電気伝導度を探索することはたいへん興味深い。

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 5 件)

- (1) Y. Harada, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, "Spectroscopic

Characterization and Transport Properties of Aromatic Monolayers Covalently Attached to Si(111) Surfaces", J. Phys. Chem. C, 査読有, **117** (2013) 7497-7505.
doi: /10.1021/jp309918p

- (2) Masayuki Furuhashi and Jun Yoshinobu, "Molecular orientation of the decyl monolayer chemically bonded to Si(111) determined by angle-dependent transmission infrared spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys. 査読有 **50** (2011) 115701 (7 pages) . DOI: 10.1143/JJAP.50.115701
- (3) Shinya Yoshimoto, Takuhito Tsutsui, Kozo Mukai, and Jun Yoshinobu, "Independently driven four-probe method for local electrical characteristics in organic thin-film transistors under controlled channel potential", Rev. Sci. Instrum. 査読有, **82**, 093902 (2011)(6 pages); DOI:10.1063/1.3637489.
- (4) Md. Zakir Hossain, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Hiroshi Kawai and Jun Yoshinobu, "Real-space observation of local anisotropic correlation between buckled dimers on Si(100) induced by a bidentate adsorbed molecule", Chem. Commun. , 査読有, **47** (2011) 10392-10394.
DOI: 10. 1039/C1CC13822G.
- (5) Masayuki Furuhashi and Jun Yoshinobu "Charge Transfer and Molecular Orientation of Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface Prepared by a Wet Chemical Method" J. Phys. Chem. Lett. 査読有, **1** (2010) 1655-1659.
DOI: 10. 1021/jz100463q

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 吉本真也「F4-TCNQ 分子を用いたホールドーピングによる自然酸化 Si(111)表面の電気伝導度変化」日本物理学会, 広島大学, 2013 年 3 月 26 日~3 月 29 日.
- (2) 吉本真也ほか「Molecular Doping Effect on Si(111) Native Oxide Surface」The 10th

Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces (JRSSS10), 東京大学本郷キャンパス, 2012年9月26日~9月26日.

- (3) 原田洋介ほか「Bonding Structure and Transport Properties of Aromatic Monolayers Covalently Attached to the Si(111) Surfaces」14th International conference of "Vibrations at Surfaces", ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター, 2012年9月24日~9月28日.
- (4) 向井孝三ほか「化学修飾によって制御された Si(100)基板と F4-TCNQ の相互作用・電子状態」日本物理学会, 横浜国大, 2012年9月18日~9月21日.
- (5) 吉本真也ほか「エチレン終端 Si(100)表面とペンタセン薄膜に 挟まれた F4-TCNQ の電子状態」日本物理学会, 横浜国立大学, 2012年9月18日~9月21日.
- (6) 原田洋介ほか「Si(111)表面に化学結合させた芳香族系単分子膜の分光および電気伝導特性」日本化学会 第92回春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012年3月25日.
- (7) 吉本真也ほか「Independently driven four-probe measurement in pentacene organic thin-film transistors under controlled channel potential」ISSS-6, タウンホール船堀, 2011年12月12日.
- (8) 吉信淳「Thin film pentacene on the chemically modified Si(100) surfaces: growth, energy level alignment and electronic states」ASOMEA-6, 石川県加賀市, 2011年11月24日.
- (9) 吉信淳「アクセプター分子 F4TCNQ の吸着構造とエネルギー準位アラインメント」日本表面科学会放射光表面科学部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 東京工業大学・蔵前会館, 2010年12月10日.

- (10) 吉信淳「Organic molecules on surfaces: from static towards dynamic pictures」物構研シンポジウム'10, エポカルつくば, 2010年12月8日.

〔図書〕(計1件)

① 吉良満夫・玉尾皓平(編)「現代ケイ素化学」化学同人(2013), 第24章ケイ素単結晶表面の修飾(吉信淳).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉信 淳 (YOSHINOBU JUN)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号: 50202403

(2) 研究分担者

吉本 真也 (YOSHIMOTO SHINYA)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号: 90507831

(3) 連携研究者

なし