

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600078

研究課題名(和文) 金属/有機半導体界面を利用した大面積高感度フレキシブル圧力センサの開発

研究課題名(英文) Development of a large-area, highly-sensitive, flexible pressure sensor based on metal/organic-semiconductor interfaces

研究代表者

野内 亮 (Nouchi, Ryo)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：70452406

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化単分子膜(SAM)で修飾した電極の間に有機半導体を挟んだ構造(電極/有機半導体/電極)に関し、外場印加による電気的特性の可逆的スイッチングを詳細に調査した。研究代表者が見出した電場誘起スイッチングに関しSAM構成分子構造を様々に変え調査することで、SAM分子の結合基によるプッシュバック効果が最大の寄与を示すことが分かった。また、当該構造の電流電圧特性を理論的に解析することで、実験的に得られた単一の電流電圧特性のみから、二つの電極/半導体界面における電荷注入障壁といった重要なパラメータが抽出可能であることを明らかにした。本現象は外力印加による高感度圧力センサへ展開可能と期待される。

研究成果の概要(英文)：Reversible switching of electrical characteristics of electrode/organic-semiconductor/electrode structures was investigated using Au electrodes modified with self-assembled monolayers (SAMs). By systematically changing the structure of the SAM molecules, the push-back effect of the bonding group was found to show the largest contribution to the switching behavior. In addition, by theoretically analyzing the electrical characteristics of the electrode/semiconductor/electrode structures, various parameters such as charge-injection barriers at the two electrode/semiconductor interfaces were found to be extracted from a single current-voltage curve obtained experimentally. The switching behavior treated in this study is expected to be applied for a highly sensitive pressure sensor detecting an external mechanical force.

研究分野：分子エレクトロニクス・原子膜エレクトロニクス

キーワード：圧力センサ 電荷注入障壁 有機半導体 電極仕事関数 自己組織化単分子膜 分子スイッチ プッシュバック効果 双極子効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機半導体を用いた電子デバイスの動作は、電極から半導体層への電荷キャリア（電子・正孔）の注入過程により大きく支配される。特に、この電荷注入に際してのエネルギー障壁高さ（図 1a）は、電荷注入の効率を決定する上で最も重要なパラメータとなる。電荷注入障壁高さは電極の Fermi 準位  $E_F$  と有機半導体の分子軌道エネルギーとの差により決まるため、電極の  $E_F$  を制御することが肝要である。有機半導体デバイス分野では、その制御法として、電極表面を自己組織化単分子膜（SAM）で修飾することが広く用いられてきた。

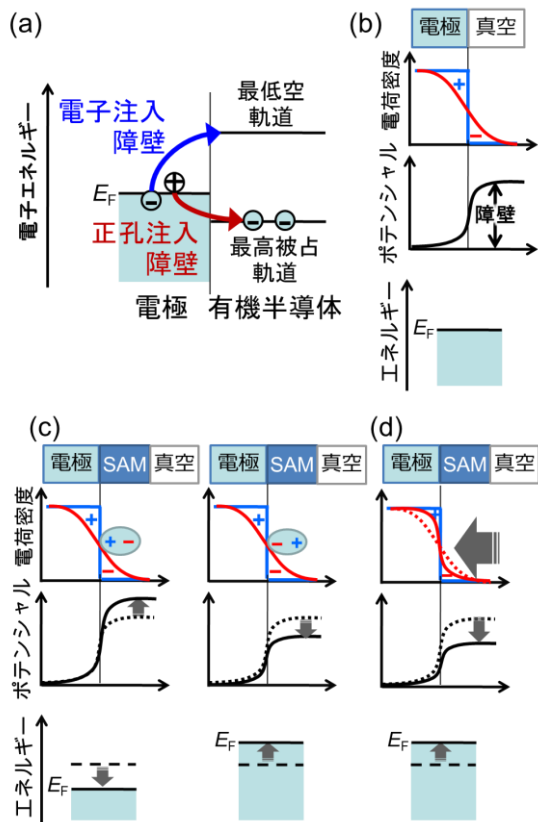


図 1 (a) 電荷注入障壁の模式図。(b) 電極表面に浸み出した電子による電気二重層とポテンシャル障壁。(c) SAM 分子の永久双極子効果による電極  $E_F$  の変調。(d) SAM 分子の電子雲のプッシュバック効果による電極  $E_F$  の変調。

(2) 電極の  $E_F$  の位置は、電極表面において電極内部から外部に浸み出した電子により形成される電気二重層により決まる（図 1b）。そのため、SAM を構成する分子が永久双極子を有していると、永久双極子の向きや大きさに応じて  $E_F$  を自在に変調可能となる（図 1c）。また、SAM 形成に伴い、電極表面に浸み出した電子雲が電極内部に押し戻されるプッシュバック効果が起こり、これによっても  $E_F$  が変調されることになる（図 1d）。

しかしながら、これまでの変調は静的な変調

にとどまっていた。即ち、変調後の  $E_F$  は単一の値で規定されていた。そのような中、研究代表者は、SAM に構造乱れが存在すると、SAM 修飾電極を用いた有機半導体デバイスの動作に不安定性が見られることを見出した [引用文献①]。これは、電子デバイスの動作時に印加されている電圧が SAM 分子の永久双極子に電気的に作用することで構造変化を引き起こし、結果として電荷注入効率の変調として観測されたものと考えられる。即ち、変調後であっても SAM の構造変化により  $E_F$  をスイッチングし得ることを示唆しており、 $E_F$  の動的な制御というべきものである。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が見出した構造乱れを有する SAM の不安定さを逆に利用し、あえて積極的に構造乱れを有する SAM を用いることで電荷注入効率にスイッチング特性を付与することを目指すものである。そのスイッチングの誘起には、外場として外部電場（電圧）の印加や外力（圧力）の印加が考えられる。どちらも SAM の構造変化を誘起するため、電荷注入効率の変調を介して電気的特性の変化として観測される。

前者の電気的刺激によるスイッチングに関しては抵抗変化型メモリ様の動作が期待されるのに対し、後者の外力誘起スイッチングに関しては新奇圧力センサの開発につながると期待される。本研究は、これまでの研究代表者の予備的知識をそのまま使える前者を利用して当該スイッチング現象の理解を進めると共に、後者の圧力センサ開発を目指すものである。

3. 研究の方法

(1) 電気的刺激によるスイッチングは、これまでの研究代表者の実験手法を踏襲し、絶縁体基板上に形成した 2 つの SAM 修飾 Au 電極上に有機半導体層を形成した構造について調査した。本研究では、SAM 分子として種々のベンゼンチオール誘導体を用い、有機半導体層としては物理気相輸送法を用いて作製したルブレ単結晶を電極上に貼り合わせた。SAM 分子構造を系統的に変えることで、当該スイッチング現象の詳細なメカニズムについて調査することが可能となる。

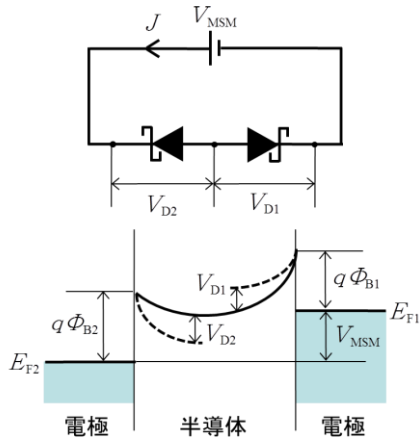
(2) 外力誘起スイッチングに関しては、上から伝導性の圧力印加端子を押し付けながら電気的特性を測定するため、伝導性基板上に形成した SAM 修飾 Au 電極上に有機半導体層を積層した縦型構造を用いた。有機半導体層としては C8-BTBT 層を用い、上部電極としては上記の圧力印加端子（ステンレス製）をそのまま用いた。上部端子へ印加する圧力により下部電極上の SAM が構造変化を起こし、それによりスイッチングが誘起されると

期待される。

#### 4. 研究成果

(1) 電氣的刺激スイッチングも外力誘起スイッチングも共に、電極/有機半導体/電極の構造の電氣的特性変化として検出する。そのため、まずは電極/半導体/電極の構造における電流電圧特性が理論的にどう表現されるかを知っておく必要がある。特に、本研究においては外場により電荷注入障壁に非対称性が導入されると考えられ、即ち、二つの電極/半導体界面における電荷注入障壁が異なる場合を検討する必要がある。そこで、図2のような構造の電流電圧特性の理論式を、熱電子放出モデルにより構築した。

(a) 電子伝導の場合



(b) 正孔伝導の場合

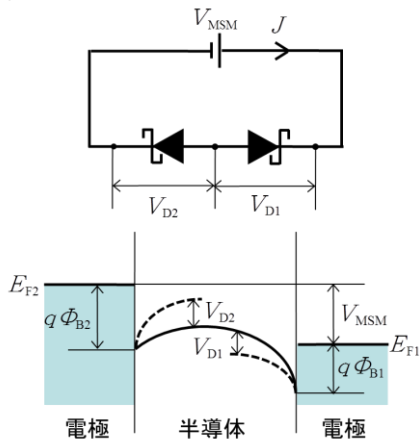


図2 電極/半導体/電極構造の等価回路図とエネルギーバンド図。(a) 電子伝導の場合。(b) 正孔伝導の場合。

また、電流電圧特性を詳細に調査することで、両界面における電荷注入障壁に代表される種々のパラメータを、単一の電流電圧特性から抽出可能であることが分かった。これまでに、単一の電極/半導体界面に関しては、実験的に得られた単一の電流電圧特性から種々のパラメータを抽出する手順が知られていたが、電極/半導体/電極の構造における二つの界面についてパラメータ抽出する手順が見出されたのは初めてである。本研究

で見出したパラメータ抽出手順を次に示す。

- ① 実験的に得られた電流  $I$  電圧  $V$  特性から、直列抵抗  $R_s$  を既知の手法 [例えば J. H. Werner, Appl. Phys. A **47**, 291 (1988).] により算出する。その際に用いる  $|V|$  の範囲は、 $I$ - $V$  特性での最初の極大点 ( $I$ - $V$  特性での極大点よりやや低い  $|V|$  に相当) より低い領域とする。
- ② 算出した  $R_s$  を用いて、 $V$  を電極/半導体界面部のみに印加される電圧値  $V_{MSM} \equiv V - IR_s$  へと補正する。
- ③ 高い方の電荷注入障壁とダイオード理想因子  $n$  を  $\ln|I| \cdot V_{MSM}$  特性の線型フィッティングにより得る。その際に用いる  $|V_{MSM}|$  の範囲は①と同様であるが、 $|V_{MSM}| \gg nkT/q$  となる領域 (線型性の高い領域) のみとする必要がある。ここで  $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は絶対温度、 $q$  は素電荷である。
- ④  $I$ - $V_{MSM}$  特性の極大を与える  $V_{MSM}$  値は、両界面の電荷注入障壁の差を  $\Delta\Phi_B$  とすると  $V_{MSM} = n\Delta\Phi_B$  と表されるため、③で求めた高い方の電荷注入障壁の値と理想因子  $n$  により、低い方の電荷注入障壁を算出できる。

(2) 電氣的刺激スイッチングは図3aに示す素子構造を用いて調査した。特に、SAMの構造スイッチングが電荷注入障壁変調へとつながるメカニズムの解明をめざし、種々のベンゼンチオール誘導体 (図3b) を SAM 分子として用いて包括的な理解を試みた。図4aに、スイッチングの代表例として、B2Tを用いたデバイスの電氣的特性の変化および対応するエネルギーバンド図を示す。これは、スイッチングに用いた電圧  $|V_{sw}|$  が 7 V の結果である。

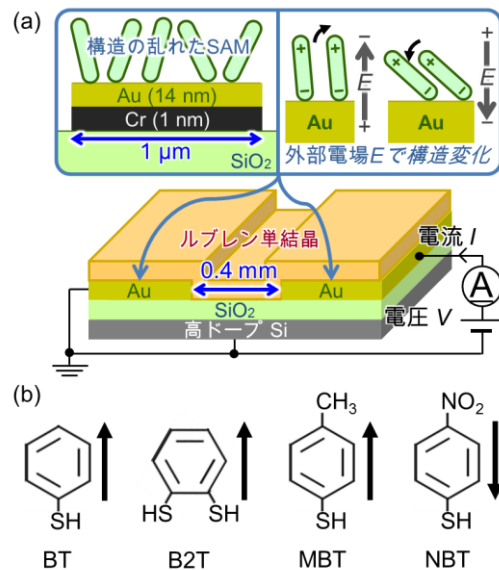


図3 電氣的刺激によるスイッチングの調査に用いた (a) 素子構造と (b) SAM 分子種。矢印は各分子全体として有する永久双極子の向き。

同様の実験を異なる SAM 分子種を用いたデバイスに対して様々な  $V_{sw}$  について行った結果、スイッチング方向は、SAM 分子が有する永久双極子に関して、その全体としての向きではなく、結合基（チオール基；-SH）が有する永久双極子の向きにより決まることが分かった。特に、結合基の傾きに伴うプッシュバック効果はその主体であることを明らかにした。そのことは同時に、結合基の反対側に存在する末端基が、スイッチング方向を決めるほどの効果は持たず、スイッチング強度を変調する程度であることを意味している。また、図 4b に示すように、結合基を複数有する分子（B2T）の方がスイッチング強度を高くできることを確認した。

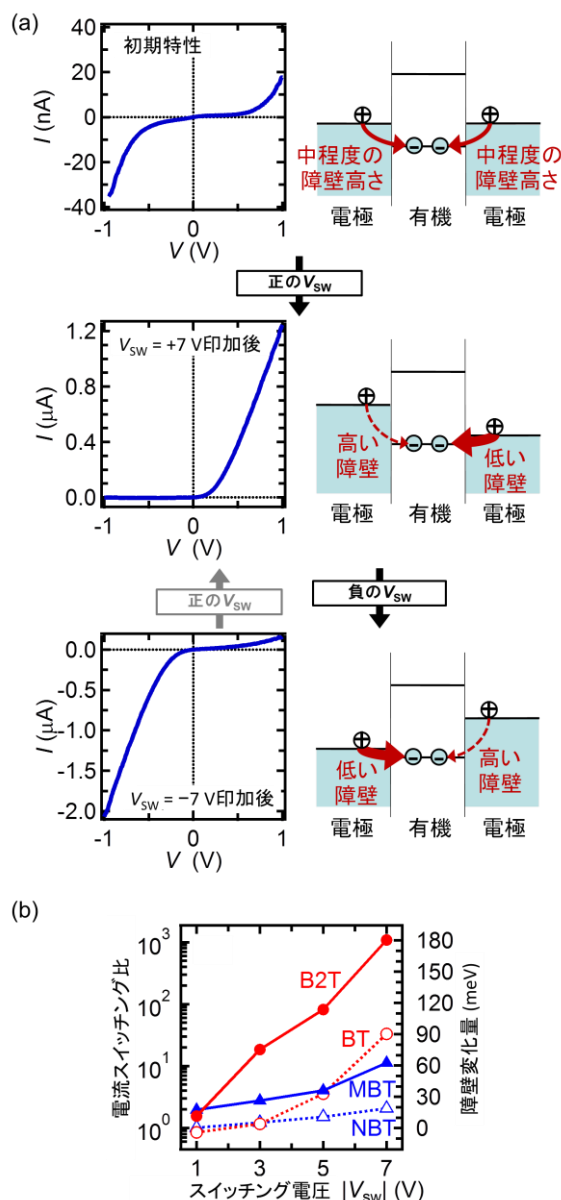


図 4 (a) B2T を用いたデバイスのスイッチング特性と対応するエネルギーバンド図。(b) スwitching 強度の SAM 分子種依存性。対応する電荷注入障壁高さの変化量も併せて示してある。

(3) 外力誘起スイッチングに関して、まずは SAM で修飾した電極を用いて縦型積層膜（SAM 修飾電極/有機半導体/電極）を作製し、圧力印加による電気的特性の変化を調査した。当該積層膜に一軸性の圧力を印加し、電気的特性の変化を確認しようとしたが、低い圧力の再現性の良い安定的な印加において問題が生じており、本研究期間内において電気的特性の系統的变化はまだ得られていない。今後は圧力印加機構の見直しを行い、より安定的な印加が可能な機構で再挑戦したい。

<引用文献>

① Ryo Nouchi, Yoshihiro Kubozono, Anomalous Hysteresis in Organic Field-Effect Transistors with SAM-Modified Electrodes: Structural Switching of SAMs by Electric Field, *Org. Electron.*, 11 巻, pp. 1025-1030  
DOI: 10.1016/j.orgel.2010.02.017

#### 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 2 件)

① Ryo Nouchi, Extraction of the Schottky parameters in metal-semiconductor-metal diodes from a single current-voltage measurement, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 116 巻, 2014, 184505

DOI: 10.1063/1.4901467

② Ryo Nouchi, Masanori Shigeno, Nao Yamada, Tomoaki Nishino, Katsumi Tanigaki and Masahiko Yamaguchi, Reversible switching of charge injection barriers at metal/organic-semiconductor contacts by structurally disordered molecular monolayers, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 104 巻, 2014, 013308  
DOI: 10.1063/1.4861164

[学会発表] (計 5 件)

① Takaaki Tanimoto, Ryo Nouchi, Effect of Permanent Dipoles of Interfacial Modification Molecules on Switching of a Charge-Injection Barrier at Electrode/Organic-semiconductor Interfaces, 2014 Materials Research Society Fall Meeting, 2014 年 11 月 3 日, Boston, Massachusetts (U.S.A.)

② 谷本敬明、野内亮、電極/有機半導体界面の電荷注入障壁スイッチングに対する電極表面分子の永久双極子の効果、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 20 日、北海道大学札幌キャンパス（北海道札幌市）

③ 野内亮、谷本敬明、単一の電流電圧特性からのダブルショットキーパラメータ抽出、

日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 8 日、中部大学春日井キャンパス（愛知県春日井市）

④ Ryo Nouchi, Takaaki Tanimoto, Electrically-Stimulated Reversible Switching of Charge Injection Barriers at Metal/Organic Interfaces with Disordered Molecular Modification Layers, 2014 Materials Research Society Spring Meeting, 2014 年 4 月 22 日, San Francisco, California (U.S.A.)

⑤ 谷本敬明、野内亮、電極/有機半導体界面における電荷注入障壁スイッチングの外部電場依存性、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 27 日、青山学院大学相模原キャンパス（神奈川県相模原市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野内 亮 (NOUCHI, Ryo)

大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・講師  
研究者番号：70452406