

金属原子の有機 SAM 膜への侵入過程に関する理論的検討

First-principles Study of Metal-atom Penetration into Self-Assembled Monolayers

千葉大理¹, °(M1)渡邊 駿汰¹, 中山 隆史²

Chiba Univ.¹, °Shunta Watanabe¹, Takashi Nakayama²

E-mail: adda1810@chiba-u.jp

有機鎖状分子が van der Waals 力によって整列した SAM 膜は、欠陥の少ない有機絶縁膜としての利用が期待されている。しかし、SAM 膜に Au や Al の金属電極を蒸着すると、金属原子が SAM 内部に侵入しリーク電流の原因となることが知られている。一方、SAM 膜表面の終端分子を COOH、COOK 等に変更すると侵入が抑えられる[1,2]。我々のグループは以前、第一原理計算を用いて、終端分子が単独の金属原子の侵入を抑制すること[3]、侵入した金属原子は原子種によりクラスター化すること等[4]を示したが、金属原子が膜を形成したりデバイス稼働時に電場が印加すると侵入がどのように変化するかは明らかでない。そこで、本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算 (VASP code, PW91) を用いて、金属原子の SAM 膜へ侵入過程に関して再検討した。

Fig.1(b)に、CH₃、COOH、COOK で終端した SAM 膜への Au、Al 原子の侵入の拡散断熱ポテンシャルを金属原子の位置(Fig.1(a))の関数として示す。真空中に金属原子が単独で存在する時のエネルギーを基準(0eV)にしている。通常の CH₃ で終端された SAM 膜ではポテンシャルは平坦で、原子は容易に SAM 内部に拡散するが、COOH、COOK 終端では 0.5~2eV のポテンシャルの谷が発生し、金属原子が表面にトラップされ侵入が抑制されることがわかる。これら結果は実験と一致している[1,2]。この原因は、表面の終端分子と金属原子との反応性の違いにある。一方、Au が表面で電極としての薄膜を形成すると、侵入のポテンシャルは Fig.1(c)のように変わり、終端分子に依らず 3.5~4eV の障壁ができて熱的には侵入しにくくなる。これは Au 薄膜内では Au 原子同士が強く金属結合するためである。

講演では、電場をかけた場合の侵入や他の有機半導体基板への侵入についても議論する予定である。

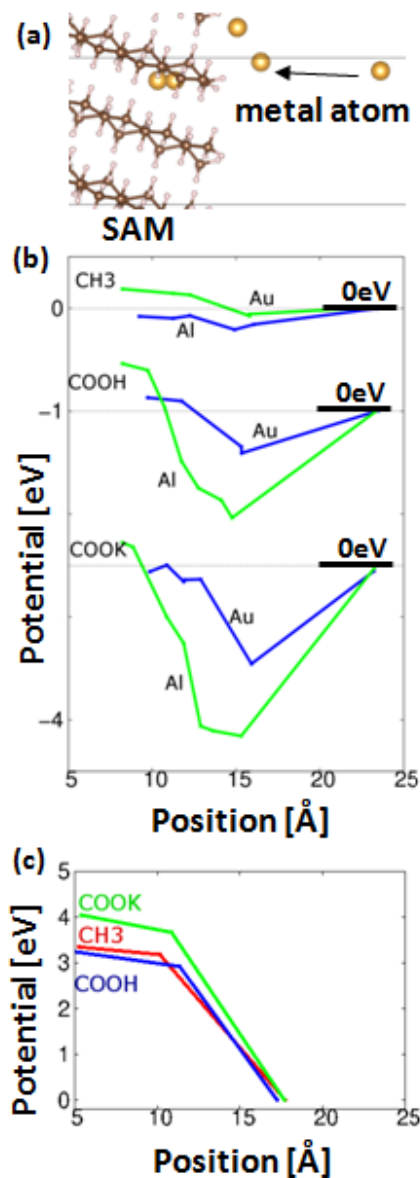


Fig1. Calculated potentials for Au (blue) and Al (green) atom penetration into SAM film from (b) vacuum and (c) metal film electrode, as a function of metal-atom position shown in (a).

[1] A.Hooper et al. J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 8052. [2] Z.Zhu et al. J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 13710. [3] 吉田一行, 中山隆史, 表面科学学術講演会要旨集, Vol.33 (2013) 27P026. [4] Y. Tomita et al., J. Electronic Materials, 46 (2017) 3927.