

■第14回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

高度構造制御による有機薄膜・界面電子状態の精密実験

山根宏之 (分子科学研究所・総合研究大学院大学)

1. はじめに

有機分子は我々の身近に存在する最も小さく安定な量子構造体で、分子自体の構造も化学的に多種多様に変化させることができる。また、これらを集合させることにより、量子構造体としての性質や集合体としての性質を制御できるという特徴を併せ持ち、比較的対称性の高い無機結晶に比べ、分子の立体構造を反映した電氣的・光学的性質が現れやすい。1950年に赤松・井口によって多環芳香族炭化水素の導電性が発見され¹⁾、「有機半導体」と名付けられて半世紀が経過した現在では、有機EL (electroluminescence) の技術がディスプレイや照明の分野で製品化レベルに到達し、トランジスタや太陽電池などにおいても有機半導体を利用した電子デバイス(有機デバイス)に関する研究開発が盛んに行われている。

有機デバイスの多くは、有機多層膜と電極(金属や導電性酸化物)の組み合わせで構成されており、有機層や有機/電極界面における種々の電子物性によってデバイスとしての機能・物性が発現し、その機構には最高被占軌道(highest occupied molecular orbital: HOMO)および最低空軌道(lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)が直接的な役割を果たす²⁾。これまでのエレクトロニクス分野を牽引してきた無機半導体では、系統的かつ精密な電子物性研究がその発展を支えてきた。これと同様に、有機デバイスの高性能化や新たな展開を目指す上で、多種多様な有機電子物性を正しく理解することは重要である。しかしながら、有機半導体においては、これまでに培われた無機半導体での理解で全てが説明できるわけではない。例えば、多くの無機半導体では原子の積み重ねによる非局在化した電子系で物性が発現するのに対し、局在化した分子軌道を持つ有機半導体では分子間や分子-電極間の波動関数の重なり依存した物性が発現する。そのため、有機電子物性の理解は、有機デバイスの動作機構の理解と性能向上という応用面だけではなく、物性発現の原理探求という基礎学術面でも重要な要素を持っている。

このような背景から、有機薄膜・界面の電子状態研究が世界各地で行われている。最近では有機薄膜・界面の幾何構造と電子状態の相関に関する研究も展開されつつある。これら多くの主題に関連する放射光利用研究の大まかな内容については昨年の本誌上で紹介する機会を頂いた³⁾。本稿では、これらのなかで今回の受賞に関連した研究例を紹介する。

2. 弱い分子間バンド分散関係の実測⁴⁾

一般的な有機固体は弱い van der Waals (vdW) 力で集合しており、分子に緩く結合した π 電子が電気伝導に参与する。分子間の π 電子の重なりが大きい場合、無機半導体に類似のエネルギーバンドが形成され、バンド内で電荷輸送が可能になる(バンド伝導)。一方、 π 電子の重なりが小さくなると、エネルギーバンドは形成されにくくなるか十分なバンド幅を持たなくなり、電荷は熱的に起こされた振動との相互作用で輸送される(ホッピング伝導)。このような有機薄膜中の電気伝導機構を理解する上で、角度分解紫外光電子分光法(angle-resolved UV photoelectron spectroscopy: ARUPS)は直接的かつ有効な手法である^{5,6)}。

ここで、有機固体のバンド分散は二つの成因に大別できる。一つは分子内の構成原子の繰り返しユニットが要因となる分子内バンド分散で(Fig. 1(a))、ユニット間の相互作用が原子間の強い共有結合に依るため、バンド幅は数eV程度になる。一方、固体を構成する分子の周期的な繰り返しが必要となるものを分子間バンド分散と呼ぶ(Fig. 1(b))。分子間バンド分散は、有機トランジスタなど有機固体中の電気伝導物性に関連しており、近年注目を集めている主題である。しかしながら、2002年までの分子間バンド分散の実測例としては、分子間電荷移動やカルコゲン原子の導入で分子間相互作用が大きくなるように設計された系に限定的で、そのバンド幅は0.4-0.7 eVである。一般的な有機固体では、分子間相互作用は弱いvdW力のみによるためバンド幅は非常に狭く、測定系に十分なエネルギー分解能が必要である。また、バンド分散測定に耐える配向性と安定性を持った試料膜の作製が困難な点が分子間バンド分散の実測を難しくしていた。このため、理論計算によって種々の有機結晶のバンド計算が行われるものの、比較対象となるべき実験データが不足していたため、

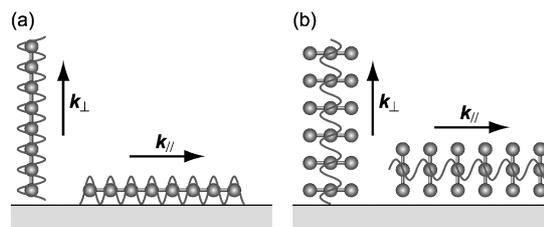


Fig. 1 Schematic of the origin of (a) intramolecular and (b) intermolecular energy band dispersion.

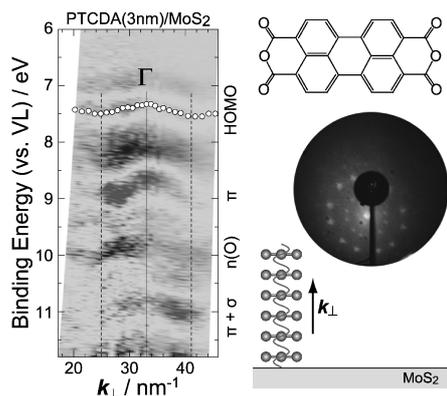


Fig. 2 Inter-molecular band dispersion of the flat-lying PTCDA multilayer on MoS₂. The molecular structure and the low-energy electron diffraction pattern of the film are also shown.

バンド計算における近似レベルに関する統一の見解すら得られていなかった。

我々は、ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA) の配向積層膜を MoS₂ 単結晶上に作製し、ARUPS の $h\nu$ 依存性を測定することで、0.2 eV という非常に狭いバンド幅を持つ分子間バンド分散の実測に成功し、そのバンド構造は隣接分子との相互作用のみを考慮した強束縛近似で良く説明できることを明らかにした (Fig. 2)⁴⁾。これは弱い分子間 vdW 相互作用を主とする有機半導体のバンド分散の観測例としては初めての結果で、良質な有機配向膜に対して広いエネルギー領域 ($h\nu = 12\text{--}81$ eV) で ARUPS を測定することで、弱い分子間相互作用に関する議論が可能であることを示した。現在では多くの有機半導体の分子間バンド分散が実測されている⁵⁾。特に、高い正孔移動度を示すペンタセンは、様々な結晶構造に依存した分子間バンド分散が実測されており、有機半導体のバンド伝導に関する理解が進展している。

3. 基板を介した分子間相互作用の増大⁷⁾

Cu(110) 上のペンタセン単分子膜は、分子長軸が Cu [1 $\bar{1}$ 0] 軸に沿ってフラットに配向した単ドメインを形成する⁸⁾。我々はこの高秩序有機/金属界面の電子構造を詳細に調べるため、精密な ARUPS 実験を行い、ペンタセン/Cu(110) 界面のエネルギー図を得た (Fig. 3)⁷⁾。ペンタセン/Cu(110) 界面においては、高秩序ペンタセン単分子膜の形成によって、Fermi 準位 (E_F) 直下の光電子強度の増大と新ピーク A-C を観測した。吸着由来ピーク A-C のエネルギーは気相ペンタセンの UPS スペクトルでは全く説明できない。さらに、放射光の直線偏光性を用いた ARUPS 実験の結果から、吸着由来ピーク A-C は単純な分子軌道の対称性に基づいた光学遷移の選択則で説明できないことがわかった。このことから、吸着由来ピーク A-C は、分子軌道と基板の波動関数の混成によって生じた準位分裂による界面準位で、これにより各準位のエネルギー

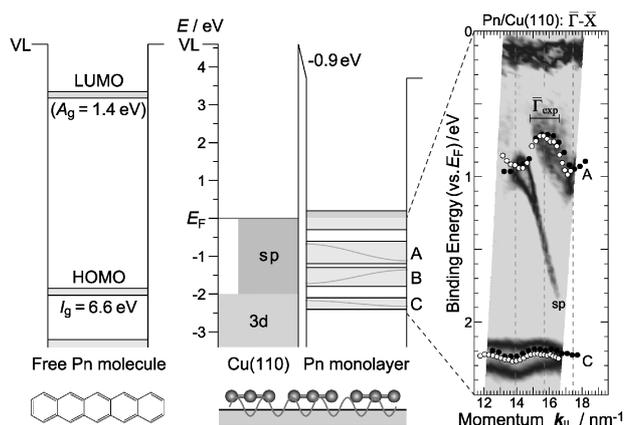


Fig. 3 The observed energy diagram and energy band map along $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} for the highly ordered pentacene (Pn) monolayer on Cu(110).

と対称性に変動が生じたと考えられる⁷⁾。

さらに、ペンタセン/Cu(110) 界面においては、光電子放出角の変化に伴う界面準位 A-C の折り返しシフトを観測した。Fig. 3 は ARUPS から得たバンドマップの一例 ($\bar{\Gamma}$ - \bar{X} , k_{\parallel} //Cu[1 $\bar{1}$ 0]) で、Cu(110) 基板のバンド分散に加えて界面準位 A と C が明瞭に観測されている。このピーク A, C は光の入射エネルギーに依存せずに同一周期で折り返しシフトをしており (○: $h\nu = 20$ eV, ●: $h\nu = 30$ eV), 界面準位がバンドを形成していることがわかる。このバンド分散の $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} 方向の周期性から Cu[1 $\bar{1}$ 0] 方向の格子間隔は 1.6 nm と求まり、文献 8 で報告されているペンタセン/Cu(110) のユニットセルの Cu[1 $\bar{1}$ 0] 方向の大きさと良く一致する。ここで、基板表面に対してフラットに配向したペンタセン薄膜では、面内方向の分子間相互作用は弱い σ - σ 相互作用で、これによるバンド幅を分子軌道計算で推定すると 0.05 eV 以下にすぎず、実験で観測したバンド幅 (0.25 eV) より非常に狭い。このことから、界面準位 A-C の周期的シフトは、基板電子を介した分子間相互作用によって大きくなったエネルギーバンド分散が観測されたものと考えられる。これは、分子-金属間の軌道混成によって HOMO や LUMO が分裂して形成する界面準位のエネルギーバンド分散 (有機/金属界面での分子軌道の非局在化) を明瞭に観測した世界初の結果である。

4. 今後の展望

本稿では真空紫外領域の放射光利用研究の結果を紹介したが、軟 X 線や硬 X 線領域の放射光を利用した有機薄膜・界面の研究も盛んに行われている。そのメリットはサイト選択性にあり、局所電子状態 (共鳴光電子分光法, X 線吸収・発光分光法等) や局所幾何構造 (X 線定在波法, 光電子回折法等) の評価が可能である。近年の分析手法や試料作製法の発展により、複雑な試料形態の中に隠れていた重要な有機電子物性の議論が可能となり、その系統的な

理解が漸く得られつつある。多角的な視点から有機半導体の精密科学を展開し、基礎と応用の両面で無機半導体分野の議論レベルまで発展させることが当面の課題である。

謝辞

本研究は多くの方のご指導とご協力に支えられることで行うことができました。特に関一彦教授（名古屋大学・故人）、上野信雄教授（千葉大学）、金井要博士（名大/現岡山大学）、解良聡准教授（千葉大学）には各研究グループに配分されたマシンタイムを優先的に配分させて頂くばかりか、好き勝手に動き回る私を温かく見守って頂き、多忙にも関わらずデータの解釈に関する議論において多くのご助言を頂きました。本研究を行った UVSOR BL8B2での実験については吉村大介博士（現佐賀 LS）と隅井良平博士（現 KEK-PF）、および多くの学生のご支援を頂きました。紙面を借りて感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Akamatu and H. Inokuchi: *J. Chem. Phys.* **18**, 810 (1950).
- 2) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- 3) 山根宏之, 上野信雄, 関一彦: *放射光* **22**, 192 (2009).
- 4) H. Yamane *et al.*: *Phys. Rev. B* **68**, 033102 (2003).
- 5) N. Ueno and S. Kera: *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- 6) S. Kera, H. Yamane and N. Ueno: *Prog. Surf. Sci.* **84**, 135 (2009).
- 7) H. Yamane *et al.*: *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007); *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 793 (2008).
- 8) S. Söhnchen, S. Lukas and G. Witte: *J. Chem. Phys.* **121**, 525 (2004).

● 著者紹介 ●



山根宏之

分子科学研究所光分子科学研究領域・助教

E-mail: yamane@ims.ac.jp

専門：有機固体・薄膜・界面物性

【略歴】

2004年：千葉大学自然科学研究科博士工期課程修了，博士(理学)。千葉大学，名古屋大学での博士研究員を経て，2008年より現職。