

論文内容の要旨

論文題目 *In situ* characterization of structures and electronic properties of organic thin films

(*In situ* 評価による有機薄膜の構造と電子物性の研究)

氏名 嘉治 寿彦

有機分子は炭素骨格や官能基の組み合わせにより多様な構造と物性を持つことが知られている。近年、有機発光素子や有機トランジスタなどの有機デバイスへの応用のために有機薄膜の半導体としての研究が盛んに行われている。有機半導体の研究においては、大きな試料依存性や雰囲気敏感な性質などによる実験上の困難にしばしば遭遇するため、電気伝導特性と電子状態の関係などにおいて未だ定量的に不明な点が多い。このような点を明らかにするためには *in situ* (その場) 評価が有用である。また将来的には、有機分子の多様性を活かし、一つ一つの分子に異なる機能を持たせた微細構造を持つデバイスへ応用されることが期待されている。そのようなデバイスを作製するためには、固体表面上での成長を制御することが重要である。固体表面・薄膜成長の研究において、真空蒸着法と表面科学的分析手法の組み合わせによる超高真空下での *in situ* 評価は物性を追求する際に妨げとなる要因を除去することができ、薄膜をよく定義された系で成長させて評価できる。

本研究では有機薄膜における構造や電子状態、電気伝導特性などの各物性の関係を明らかにすることを目的として有機薄膜の *in situ* 評価のための装置を開発・改良し、

(A) 有機薄膜トランジスタの電子状態と電荷極性、

(B) バックキーフェロセンエピタキシャル薄膜の構造と電子状態、

を対象として同一試料の超高真空雰囲気下での *in situ* 評価を追及した。(論文本文中では A, B はそれぞれ 4, 5 章に相当する。) 以下、それぞれについて詳述する。

(A) 有機薄膜トランジスタの電子状態と電荷極性の *in situ* 評価

近年、有機半導体の電界効果トランジスタ (FET) において両極性動作が報告されており、*n*-型と *p*-型の違いは有機半導体/金属電極界面におけるキャリア注入障壁によって支配されると考えられるようになってきている。ホール・電子の最高被占軌道 (HOMO)・最低空軌道 (LUMO) への注入障壁は経験的に金属の仕事関数と有機半導体のイオン化ポテンシャルを基準に見積もられる。一方で最近の表面科学

の研究においては、そのような電子状態の位置合わせは界面双極子層の生成により成立しないことが報告されている。本研究では、有機半導体の電気伝導における電子状態とキャリアの極性の実際的な関係を定量的に明らかにするために図 2a の超高真空装置を構築し、光電子分光と FET 特性などの電気伝導の両方を同一の試料を用いて *in situ* で測定した。有機半導体としては、アルミニウムクロロフタロシアニン (AIPcCl) をモデル物質として選択し FET を作製した (図 2b)。下記の実験は SiO₂ 基板と Au 電極の処理を除いて全て、超高真空装置内で行った。主な実験手順は以下の通りである。

- (1) 薄膜成長/FET 特性測定室中で処理済電極上に AIPcCl 薄膜を蒸着し、FET 特性測定。
- (2) 試料を電子分光測定室に移送し、電子状態を UPS により測定。
- (3) 再び FET 特性測定室へ移送し、超高真空中で加熱、室温まで放冷後に FET 特性測定。

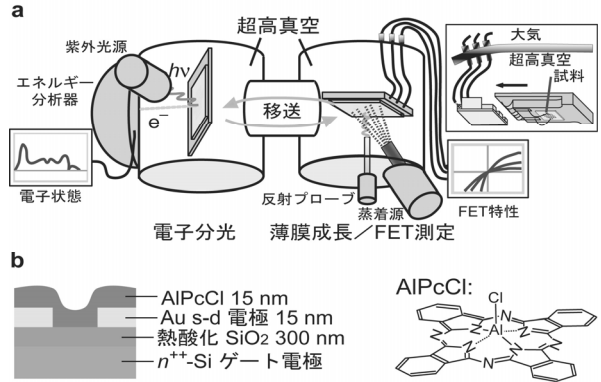


図 2 *in situ* 測定装置と AIPcCl-FET の概略

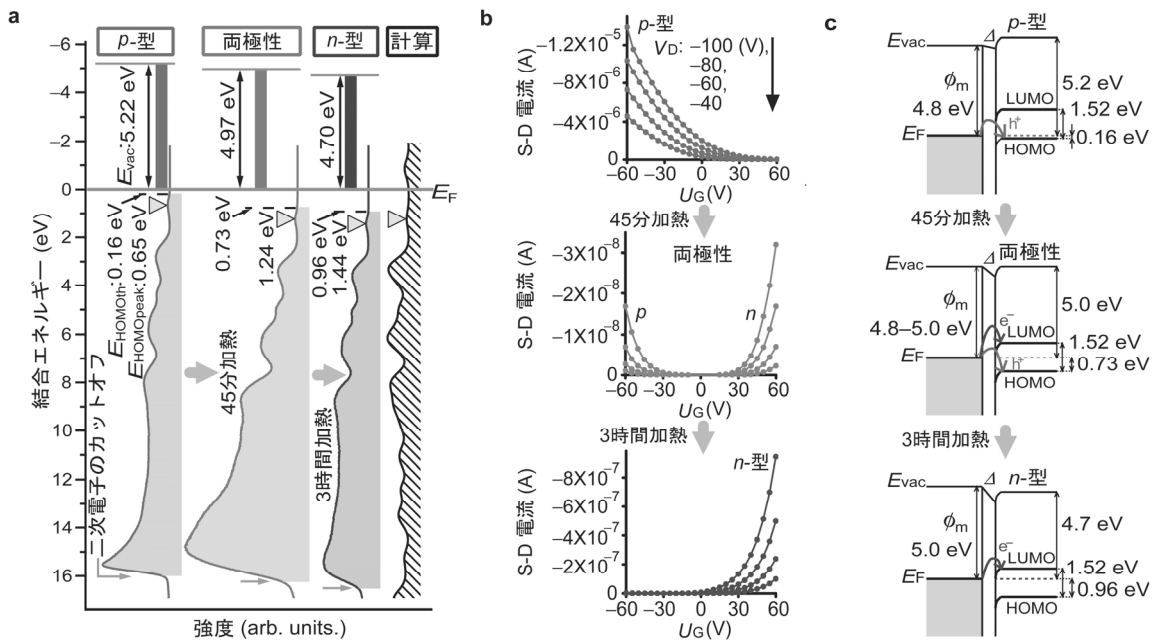


図 3 同一試料の AIPcCl-FET における電子状態とキャリアの極性の変化

この(2)と(3), FET測定→UPS→加熱→FET測定→..., の測定の繰り返しにより同一の有機薄膜における電子状態の変化とキャリアの極性変化を追跡した. 図3に界面の状態変化に応じた各段階における測定結果を示す. 図3aには, UPSの測定結果がフェルミ準位を零点にして並べられている. HOMOの閾値(E_{HOMOth})とピーク位置(E_{HOMOpeak})は加熱により高結合エネルギー側に動き, 真空準位(E_{vac})もそれに応じて変化した. 図3bはFETの伝達特性である. 右下がりの線は*n*-型, 左下がりは*p*-型のキャリア増幅を表し, キャリアの極性が*p*-型から両極性を経て*n*-型へ反転したことが明らかである. 図3cは測定結果から得られたAlPcCl薄膜とAu電極の電子状態をフェルミ準位で合わせて描いたエネルギーダイアグラムである. これらのエネルギー準位とキャリアの極性の関係の一般的な傾向は, 経験的な予測と一致している. しかし, 本研究での準位変化の要因は金属の仕事関数とHOMO/LUMOのバルク状態でのエネルギーの差によっては説明できない. 金属/有機半導体界面での双極子層の形成/阻害によりそれぞれの電子状態の相対位置が変化し, その結果としてのエネルギーの差がキャリアの種類を決定していると考えられる.

最後に, キャリアの極性が決定される機構を定量的に評価するために, キャリア注入障壁とキャリア移動度を図3から見積もった(図4a). キャリア注入障壁がキャリア移動度を減少させることは定性的に知られている. しかしこの関係について, 定量的な研究は報告されていない. 図4aの移動度はホールと電子の双方に対してほぼ同一の直線上に乗ることがわかる. どちらの移動度もそれぞれの注入障壁に同様に応答し, 指数関数的に減少することを示している. この近似曲線から図4bの模式図をした. μ_{max} は有機半導体の薄膜本来のキャリア移動度と考えられ, μ_{eff} は障壁が増えると μ_{max} から0までの範囲で指数関数的に減少する. この描像は電子とホールの両方に適用できるので, E_{F} の移動は両方のキャリアにおける μ_{eff} の変化を同時に引き起こす. その結果として, 主となるキャリアの極性が逆転することができる. 特に, 双方の μ_{eff} の値が近いとき, 有機半導体は両極性伝導を示す. ただし, そのような μ_{eff} は μ_{max} より桁違いに小さいこともこの図からわかる.

以上のようにAlPcCl-FETにおけるキャリアの極性と電子状態の関係を調べ, 有機半導体のキャリア極性決定機構を定量的に明らかにした.

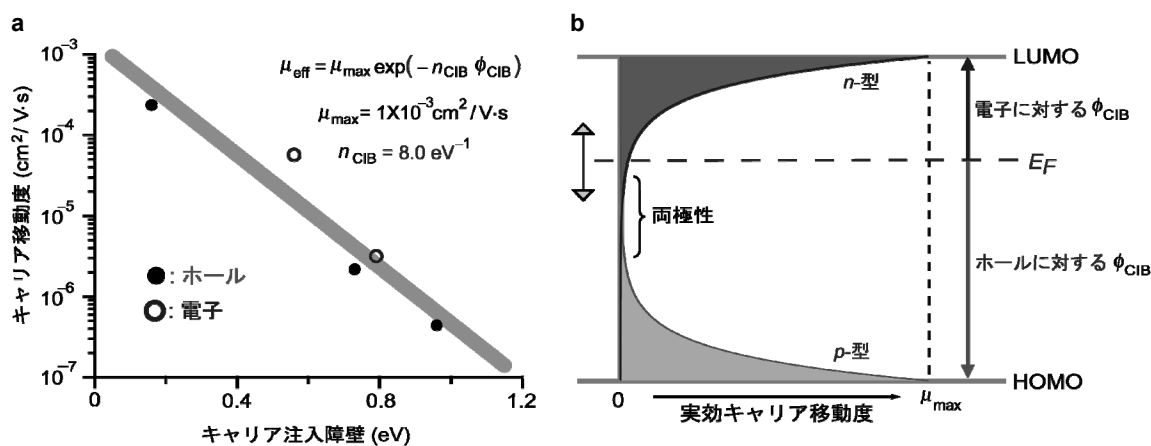


図4 有機半導体の極性決定機構

(B) バッキーフェロセンエピタキシャル薄膜の構造と電子状態の *in situ* 評価

様々なフラーレン誘導体が、触媒や遺伝子担体のような化学的、生物学的機能を探求するために合成されている。しかし、フラーレン誘導体の固体物性は詳細には研究されていない。バッキーフェロセンは共同研究者により最近合成されたフェロセンとフラーレンのハイブリッド分子であり、Feのd電子とフラーレンの π 電子の相互作用による特異な電子構造とそれに由来する興味深い物性を持つことが期待される。この分子はフラーレン誘導体の中では熱的に安定なので、溶媒分子を含まない単結晶における分子の配向構造と電子状態を調べるために、バッキーフェロセン ($\text{Fe}(\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}_5)$ 図 1a) の単結晶基板上への真空蒸着を試みた。

分解温度以下で十分な蒸着量を得るために基板との距離を短くした蒸着源を作製し、 $\text{MoS}_2(0001)$ 劈開面上および $\text{Ag}(111)$ 表面上に分子線エピタキシー (MBE) 法によりバッキーフェロセンの薄膜を成長させた。反射高速電子線回折 (RHEED) により薄膜の構造を、紫外光電子分光 (UPS) により価電子帯の電子状態を解析した。薄膜の組成は X 線光電子分光 (XPS) により確認し、また、成長初期の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。RHEED 像 (図 1b) などから、バッキーフェロセン薄膜は MoS_2 表面および Ag 表面の六方格子に対して 30° 回転した六方格子を組んでいることと、薄膜表面の格子定数が 1-2 分子層 (ML) における 11 \AA から、3 ML 以上における 10 \AA へと成長中に変化したことがわかった。(図 1c) これらの格子定数はどちらも基板の格子定数とは整合していないことから、分子の配向の変化により格子定数が変化したと考えられる。分子の大きさを考慮すると、まず分子が表面に対し長軸を傾けて自由回転しており、次に、長軸が表面に垂直に揃うように配向が変化するというモデルが考えられる。さらに UPS の測定結果においてシクロペンチル基 (Cp) 起源のピークがエピタキシャル多層膜のスペクトルには認められ、アモルファス膜のスペクトルでは認められないことから、エピタキシャル多層膜の最表面により多くの Cp が存在することがわかり、分子の長軸が表面に垂直に揃っていることが確認された。これらの結果は従来報告のなかった新しいエピタキシャル成長の機構を示している。

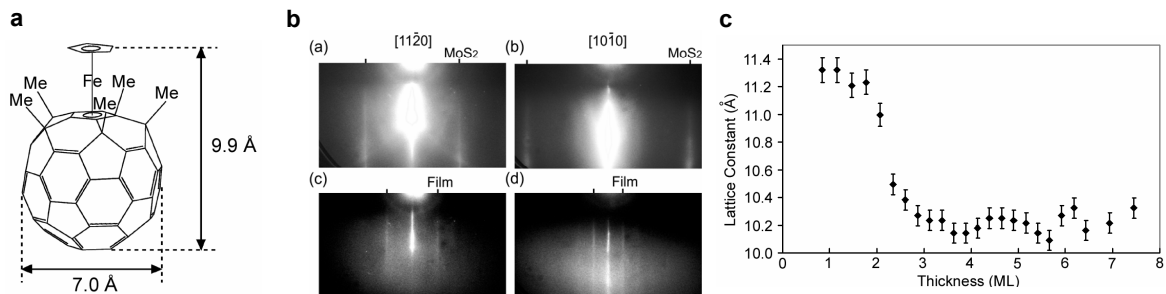


図 1 バッキーフェロセンのエピタキシャル成長中の格子定数の変化

以上のように、有機薄膜の *in situ* 評価を発展させ (A) においては電荷極性の決定機構について、(B) においてはエピタキシャル成長機構について新しい知見を得ることができた。