

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04944

研究課題名(和文) 無秩序化した有機ヘテロ界面を導く電子のおよび構造的要因の解明

研究課題名(英文) Elucidation of structure and electronic factors leading to disordering at organic heterointerfaces

研究代表者

赤池 幸紀 (Akaike, Kouki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：90581695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機エレクトロニクス機能発現に重要な異種有機半導体の界面(有機ヘテロ界面)の構造が不均一化する分子的起源を、走査トンネル顕微鏡(STM)と紫外光電子分光(UPS)を併用して解明した。フッ素化銅フタロシアニン(F16CuPc)/セキシチオフェン(6T)界面の形成の様子をSTMで実測することで、無秩序構造の実態を初めて明らかにしたことに加え、構造無秩序化に、分子の剛直性、異分子間相互作用、分子サイズが与える影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体界面の表面科学的な評価を通し、「構造が無秩序化した」という表現はこれまでも数々の論文で見受けられる。しかしながら、具体的に、構造が不均一化した箇所では分子がどのような状態にあるのか、をSTMを用いて明確にできたことに、学術的な意義があると言える。加えて、分子間相互作用の大きさや、剛直さの異なる分子を組み合わせることで、界面構造を制御できることも発見し、機能発現の要となる有機ヘテロ界面の設計、ひいてはデバイス設計につながる知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We elucidated molecular origins that lead to structural disordering at organic heterointerfaces, employing scanning tunneling microscopy (STM) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). Direct observation of disordered F16CuPc/6T interface with STM clarified what is the structural disordering upon the interface formation. Moreover, we could reveal the impacts on structural disordering by molecular size, molecular conformational flexibility, and heteromolecular interaction.

研究分野：表面界面物性

キーワード：有機半導体ヘテロ界面 構造無秩序化 局所構造観察

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体ヘテロ界面(有機ヘテロ界面)は、有機発光ダイオード、有機両極性トランジスタ、有機太陽電池の機能発現で重要な役割を果たす。そのため、有機ヘテロ界面の構造の解明並びにその制御は、高機能海面を設計する上で極めて重要である。しかし、有機ヘテロ界面の構造の詳細は、対象とした分子によって千差万別で、統一的理解には未だ至っていない。例えば、有機半導体の単結晶を基に形成した有機ヘテロ界面は、極めて分子秩序の高い界面構造が得られるが、分子形状のよく似たドナー・アクセプター性を有する有機半導体の界面では、分子の最配向が起きる。また、フラレンと縮環芳香族有機半導体の界面では、ディールスアルダー反応が生じる。さらに、分子の組み合わせによっては、界面形成に伴い、第1層の分子配列が著しく乱れ、無秩序混合層を形成する場合もある。この、構造無秩序化については、その実態も含め、なぜ分子配列が乱れるのかを解明するための表面科学的な試みは、ほとんどなかった。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では特に、有機ヘテロ界面における構造無秩序化を導く分子的、電子的要因を探るため、有機ヘテロ界面の形成を分子レベルでの解明を試みた。

3. 研究の方法

有機ヘテロ界面の形成に伴う構造不均一化は、研究代表者の過去の研究において、光電子分光とシミュレーションによる、電子準位接続の研究から示唆されていた。代表者は、フタロシアニン/フラレン界面とフッ素化銅フタロシアニン($F_{16}CuPc$)/セキシチオフェン(6T)界面において、非単調的な仕事関数シフトを観測し、構造不均一化に伴う状態密度分布の拡張と関連づけた(論文[1])。しかし、界面構造の実態は、全くわかっていなかった。本研究では、清浄な $Ag(111)$ 表面に形成した $F_{16}CuPc/6T$ 界面の走査トンネル顕微鏡(STM)観察により、無秩序化した分子配列の実測を皮切りに、分子形状やフッ素化の有無がヘテロ界面の構造に与える影響を明らかにした。

4. 研究成果

4.1 $F_{16}CuPc/6T$ 界面における無秩序化の実態の解明(論文[2])

STM で $F_{16}CuPc/6T$ 界面を観察すると、著しい分子配列の乱れが分子レベルで明らかとなった。 $Ag(111)$ に $F_{16}CuPc$ を形成すると、 $[1-21]$ 方向にクローバー状の分子が整列している[図 1(a)]。この単分子層に 0.20 ML の 6T を蒸着すると、状況は一変する。図 1(b) に示すように、 $F_{16}CuPc$ の分子配列はほとんど無秩序化され、紐状の 6T が $F_{16}CuPc$ の間に入り込み、混合している様子が見てとれる。また、6T 孤立分子の最安定構造は、全てのチオフェン環がオールトランスで、直線であるが、 $F_{16}CuPc$ と無秩序混合すると、様々な形状に屈曲した 6T 分子が存在する。その例を図 1(c) に示した。拡大した STM 像から、チオフェン環の回転に応じて U 字や S 字の分子が存在する。それらの 6T を $F_{16}CuPc$ が取り囲んでいる。チオフェン環 1 つ当たりのエネルギー障壁がわずか 0.75 kJ/mol (~ 7.7 meV) のため、昇華した 6T に屈曲した分子が含まれていても良いし、室温に保持した界面形成においては、3 箇所のモノマー結合部における回転が起きてても良い。若干エネルギー的に不安定な屈曲 6T 分子を、 $F_{16}CuPc$ が取り囲み、分子間水素結合で安定化していると考えられる。なお、加熱処理をすると、S 字型の 6T が支配的となり、 $F_{16}CuPc$ と交互に配列する様子もわかっている。また、6T の代わりに、ジヘキシル 6T を用いた場合にも、同様の構造無秩序化が観測された。

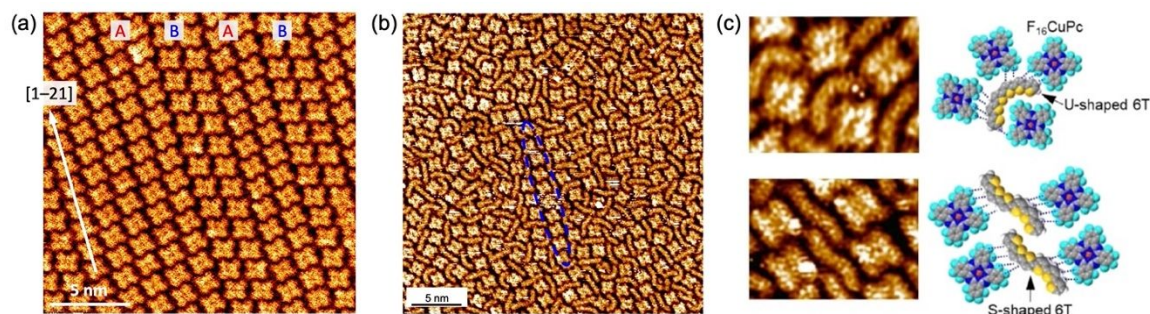


図1 (a) $Ag(111)$ 上に形成した $F_{16}CuPc$ 単分子層の STM 像。A と B は、面内配向の異なる分子配列を示す。(b) $F_{16}CuPc$ 単分子層に 6T を 0.20 ML 積層した後の STM 像。 $F_{16}CuPc$ の分子秩序はわずかにしか残らない。(c) 拡大した構造無秩序化部分と分子配列のモデル。

4.2 蒸着順序の影響

次に、第1層に 6T を形成した後、 $F_{16}CuPc$ を蒸着した場合の界面構造も STM で調べた。 $Ag(111)$ 上の 6T 単分子層の分子配列は、図 2 に示すように、 $F_{16}CuPc$ を蒸着後もほとんど影響を受けない。これは、6T 単分子層が $Ag(111)$ 基板と強く相互作用することを示唆するが、紫外光電子分光

(UPS)では界面準位の形成などは確認されなかった。しかし、ドイツ・マールブルグ大学との共同研究で、Ag(111)/6T界面の赤外反射吸収分光(IRRAS)を測定したところ、Fano型の吸収が見られた。これは、Agと6Tの界面での電子移動を含んだ相互作用の存在を示唆する。そのため、安定な6T単分子層が形成されるのは、分子-基板相互作用の効果であると考えがちだが、F₁₆CuPc単分子層の場合はAg基板からF₁₆CuPcのLUMOに電子が移動する様子がUPSで明らかなることから、単分子層の構造安定性は分子-基板相互作用だけでは決まらない。F₁₆CuPc単分子層はフッ素原子間の電子反発によって密度が疎になるが、6T単分子層の場合は分子が密にパッキング可能である。分子間の相互作用で分子膜の安定性が決まっていると考えられる。

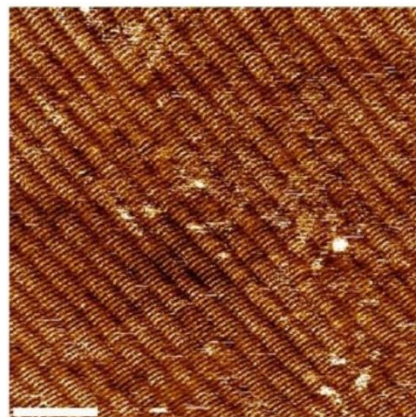


図2 6T単分子層にF₁₆CuPcを0.13 ML蒸着した後のSTM像。蒸着前後で第1層の分子配列は変わらない。スケールバーは10 nm。

4.3 有機ヘテロ界面形成に対する分子形状の影響

6Tの代わりに、C-H結合の立体障害によってモノマー間での回転自由度がないセキシフェニレン(6P)とF₁₆CuPc界面の局所構造観察をSTMで行った。F₁₆CuPc/6T界面と同様に、F₁₆CuPc単分子層の元々の分子配列は、6Pの蒸着に伴って完全に消失する。その代わりに、6Tの場合と異なるのは、(i)6Pが期待通り、棒状のままF₁₆CuPcと混合していること、(ii)F₁₆CuPcと6Pが2:1の割合で混合した錯体を形成し、それがランダムに並んでいることである。6Pの長軸方向の長さがF₁₆CuPc2分子のサイズと同等であることから、面内で水素結合した有機錯体を形成する。組み合わせる分子の形状や相対的なサイズによって、無秩序化の様子も変わる。

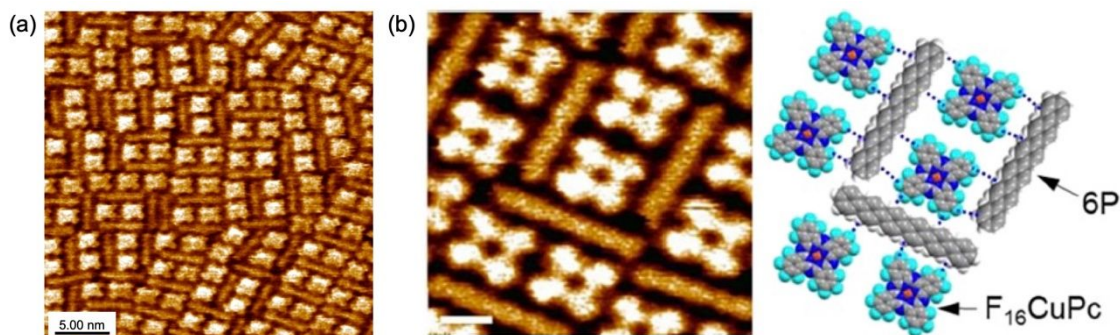


図3 (a)F₁₆CuPc単分子層に0.18 MLの6Pを蒸着した後のSTM像。(b) 拡大像。スケールバーは1 nm。右側は分子配列のモデル。

4.4 置換基の影響

F₁₆CuPc/6TおよびF₁₆CuPc/6P界面で2種の有機半導体が無秩序混合もしくは錯体形成する理由は水素結合にあると考えた。水素結合の重要性を定性的に確かめるため、Ag(111)上に形成した銅フタロシアニン(CuPc)に6Tを蒸着したヘテロ界面のSTM観察を行った。Ag(111)上で整列したCuPc単分子層[図4(a)]に0.13 MLの6Tを蒸着すると、CuPcと6Tは混合せず、相分離した[図4(b)]。CuPcドメインと6Tドメインの界面に無秩序なCuPc分子、6T分子が存在するものの、それぞれのドメインでは基本的に、Ag(111)表面上に形成した単分子層と同様の分子配列を示した。

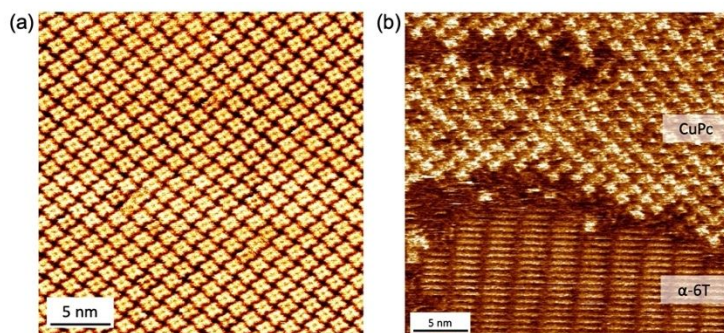


図4 (a)Ag(111)に形成したCuPc単分子層。(b)CuPc単分子層に0.13 MLの6Tを蒸着した後のSTM像。

6TがCuPc上に膜を形成せず、CuPcを押し退けてAg基板上に単分子ドメインを形成したことは、IRRASスペクトルで6Tの振動モードがFano形状を示すことから、確認できた。6Tの蒸着

量を少しずつ増やしながらか STM 観察を行っていくと、6T 分子が CuPc の結晶粒界にまず吸着し、6T 分子が徐々に CuPc ドメインを押し退けるように単分子ドメインを形成するようが観測された。

4.5 和周波発生分光(SFG)を用いた有機ヘテロ界面の分析

STM 観察に加え、研究代表者が 2018 年 12 月に産総研に移動した後、表面・界面の分子配向を調べることのできる SFG を有機ヘテロ界面に適用し、界面構造の解明を試みた。SFG の測定は、有機太陽電池の光電変換界面として機能する(論文[3])、6T/C₆₀ 界面に対して行った。ガラス基板上に形成した C₆₀ 薄膜では、五員環のブリージングモード由来の SFG が非常に弱く観測される。しかし、6T を蒸着すると、この SFG の信号強度が著しく増大する。モデル 2 分子界面の DFT 計算から、界面形成に伴って IR 活性が高くなり、超分極率が数桁高くなることがわかった。様々な比較実験と理論計算から、分子接触による電荷密度分布変化を反映している可能性がある。本項目の成果は、近いうちに論文発表する予定である。

< 論文 >

- [1] K. Akaike*, N. Koch, G. Heimel, M. Oehzelt, *Adv. Mater. Interfaces*, **2**, 1500232 (2015).
- [2] K. Akaike*, A. Onishi, Y. Wakayama*, K. Kanai, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 12242 (2019).
- [3] K. Akaike*, T. Kumai, K. Nakano, S.A.Abd-Rahman, S. Ouchi, Y. Uemura, Y. Ito, A. Onishi, H. Yoshida, K. Tajima*, K. Kanai, *Chem. Mater.*, **30**, 8233–8243 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawase Masaki, Akaike Kouki, Aoyama Kenichi, Ito Yuta, Tamura Masafumi, Kanai Kaname	4. 巻 273
2. 論文標題 Elucidation of the enhanced photoactivity of melon calcined with MoO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 119068 ~ 119068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2020.119068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosokai Takuya, Nakanishi Taiyo, Honda Akinori, Akaike Kouki, Tsuruta Ryohei, Itoh Hiroshi, Nakanotani Hajime, Nakayama Yasuo	4. 巻 124
2. 論文標題 H ₂ O-Induced Crystallization of Organic Luminescent Thin Films by Direct Film Storage in a High Vacuum	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 24919 ~ 24929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08968	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katagiri Chiho, Akaike Kouki, Miyamae Takayuki	4. 巻 86
2. 論文標題 Relationship between the surface structure of the gate insulator and the performance of organic thin-film transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105928 ~ 105928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2020.105928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akaike Kouki	4. 巻 13
2. 論文標題 Distributions of Potential and Contact-Induced Charges in Conventional Organic Photovoltaics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2411 ~ 2411
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13102411	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kouki Akaike, Akira Onishi, Yutaka Wakayama, Kaname Kanai	4. 巻 19
2. 論文標題 Structural Disorder upon Formation of Molecular Heterointerfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12242-12248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 赤池 幸紀、田嶋 一樹	4. 巻 3
2. 論文標題 産総研における接着関連研究～ラボ、コンソーシアム、研究事例の紹介～	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Web Journal	6. 最初と最後の頁 28-33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akaike Kouki, Onishi Akira, Wakayama Yutaka, Kanai Kaname	4. 巻 123
2. 論文標題 Structural Disorder upon Formation of Molecular Heterointerfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12242-12248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akaike Kouki, Kanai Kaname	4. 巻 Chapter 10
2. 論文標題 Solar Cell Applications of π -Conjugated Molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials (Springer)	6. 最初と最後の頁 293 ~ 332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-13-3417-7_10	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akaike Kouki, Kumai Takumi, Nakano Kyohei, Abdullah Shed, Ouchi Shun, Uemura Yuuki, Ito Yuta, Onishi Akira, Yoshida Hiroyuki, Tajima Keisuke, Kanai Kaname	4. 巻 30
2. 論文標題 Effects of Molecular Orientation of a Fullerene Derivative at the Donor/Acceptor Interface on the Device Performance of Organic Photovoltaics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8233 ~ 8243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b03659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Yuta, Akaike Kouki, Fukuda Takeshi, Sato Daisuke, Fuse Takuya, Iwahashi Takashi, Ouchi Yukio, Kanai Kaname	4. 巻 123
2. 論文標題 Impact on electronic structure of donor/acceptor blend in organic photovoltaics by decontamination of molybdenum-oxide surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205501 ~ 205501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5027574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 赤池 幸紀、細貝 彩子、片桐 千帆、嶋村 彰紘、浅川 大樹、中西 大耀、細貝 拓也、永島 裕樹
2. 発表標題 シアナミド修飾されたグラファイト状窒化炭素薄膜の合成
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中西 大耀、本田 暁紀、赤池 幸紀、鶴田諒平、岩澤 証人、山田洋一、井藤 浩志、中野谷一、中山泰生、細貝 拓也
2. 発表標題 真空その場発光測定によるIr(ppy)3薄膜の結晶化観察
3. 学会等名 有機EL討論会 (2020年) 第31回例会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片桐 千帆、赤池 幸紀、宮前 孝行
2. 発表標題 有機薄膜トランジスタにおけるSAM絶縁膜の表面構造が素子特性に与える影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片桐 千帆、赤池 幸紀、宮前 孝行
2. 発表標題 和周波発生分光法による有機高分子トランジスタの電荷挙動の観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kouki Akaike
2. 発表標題 Effect of Acceptor's Orientation on Device Performance of Bilayer Organic Solar Cell
3. 学会等名 The 9th NANOTEC-NMRI Joint Research Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kouki Akaike
2. 発表標題 Structural Disorder upon Formation of Organic Heterointerfaces
3. 学会等名 the 13th China Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤池 幸紀
2. 発表標題 有機 / 有機界面の形成における構造無秩序化
3. 学会等名 日本表面真空学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤池 幸紀
2. 発表標題 窒化炭素ポリマーの電子状態
3. 学会等名 有機EL討論会 第29回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤池 幸紀、片桐 千帆、下位 幸弘、宮前 孝行
2. 発表標題 有機ヘテロ接合の和周波発生分光
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川瀬 雅樹、青山 健一、伊藤 優太、赤池 幸紀、金井 要
2. 発表標題 窒化炭素ポリマーとモリブデン三酸化物の混合物の光触媒活性向上機構の解明
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Akaike
2. 発表標題 Characterizing electronic structure of polymeric carbon nitride
3. 学会等名 International Workshop on Organic Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Akaike, T. Kumai, H. Yoshida, K. Tajima, K. Kanai
2. 発表標題 Effects of molecular orientation of fullerene derivative on device performance of bilayer solar cell
3. 学会等名 9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤池 幸紀、熊井 拓実、中野 恭兵、吉田 弘幸、但馬 敬介、金井 要
2. 発表標題 PC61BMの配向が有機太陽電池の特性に与える影響
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大西 瞭、赤池 幸紀、若山 裕、金井 要
2. 発表標題 無秩序化した有機ヘテロ界面の局所構造観察
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大西 瞭、赤池 幸紀、若山 裕、金井 要
2. 発表標題 有機ヘテロ界面における局所的無秩序化に関するSTM解析
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	若山 裕 (Wakayama Yutaka) (00354332)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・副拠点長 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------