

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)

研究期間：2007 ~ 2008

課題番号：19850007

研究課題名(和文) 新しい顕微鏡を用いた動的格子変位による表面化学反応制御の機構解明

研究課題名(英文) Development of new laser-based microscopy and its application to observation of dynamic lattice displacement during chemical reaction

研究代表者

中井 郁代 (NAKAI IKYUO )

京都大学・大学院理学研究科 ・助教

研究者番号：30446257

研究成果の概要：固体表面、接合界面における化学反応や、電気伝導等の物性現象の機構を理解するためには、表面、界面における化学種や電荷の状態の空間分布を詳細に知ることが重要である。本研究においては、それらを測定することのできる新しい顕微鏡を用いて、格子変位が起こっている表面および有機半導体電子デバイスの接合界面における分子振動の空間分布を測定することに成功した。電子デバイスの界面において、これまで提唱されてきた単純なモデルでは説明できない電荷分布を観測した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,350,000	0	1,350,000
2008 年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：表面化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：レーザー顕微鏡、和周波発生振動分光、表面化学反応、触媒反応、有機デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

表面化学反応において、反応特性は、表面の構造に大きく依存する。その原因として、純粋に幾何構造的な要因に加え、幾何構造の変化に起因する電子構造の変化も重要な因子となる。これらの因子が表面吸着種の吸着構造、反応特性を支配する機構を知ることは、表面反応の理解において不可欠である。また、実用的には、構造的因子、電子的因子を変化させることができれば、触媒反応の制御が可能になる。強誘電体結晶に高周波を印加したときに生じる弾性表面波を利用して金属薄膜に動的な格子変位を誘起し、その表面で起

こる反応の活性や選択性を変化させるという研究が行われているが、その物理化学的な機構に関しては、理解が進んでいない。

また、有機半導体を用いた電子デバイスは、急速に開発が進み、エレクトロニクスの重要な要素となっている。しかし、その動作機構に関しては不明な点が多い。有機半導体デバイスにおいては、電極と有機半導体の界面、有機-有機接合面など、異種物質接合界面に電荷が蓄積されたり、受け渡しされたりする現象が、表面や内部の接合界面が動作メカニズム、動作特性に果たす役割が極めて大きい。しかしながら、界面の電荷の状態や、構成有

機分子層の構造等については、それらを選択的に測定する適切な手法が少ないこともあり、理解が進んでいない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的の第一は、表面化学反応や界面電気伝導現象の起こっている試料に対し、表面、界面の分子振動スペクトルの空間分布を計測できる手法を確立することである。これは、和周波発生および第二高調波発生過程と顕微鏡システムを組み合わせて実現する。

次に、確立したシステムを用い、表面化学反応の制御手法として用いられる、強誘電体表面における高周波を用いた格子変位発生過程に対して、格子変位と表面電子状態の変化の相関を明らかにする。

別の適用例として、有機半導体デバイスの埋没界面において、電荷分布と、界面分子の構造の分布の相関を明らかにする。

さらに、得られた情報から、表面化学反応制御や電気伝導において、電子状態や化学状態の空間分布が果たす役割を考察し、明らかにすることを最終的な目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 和周波発生振動分光顕微鏡

一般に、物質表面や界面のごく少数の原子、分子が関与する現象に関して、圧倒的に多数のその現象に関与しないバルク物質と区別して、表面、界面の活性種の分光学的情報を選択的に得ることは容易ではない。そうした分光法の一つとして、和周波発生(SFG)振動分光法がある。物質に可視光と赤外光を同時に照射すると、それらの和の周波数をもった新しい光が放出される。この過程は二次の非線形光学過程であり、中心対称性を持った物質では、表面や接合界面でしか起こらない。赤外光の波長を変化させながら測定を行うことで、表面、界面の分子の振動スペクトルを選択的に得ることができる。また、単一の波長の光を照射した場合でも、倍の周波数を持った光が放出される。(第二高調波発生、SHG)。SFG同様に界面選択性があるが、可視、紫外域の光を用いると、その信号強度は表面、界面の電子構造を敏感に反映する。

研究代表者の属するグループでは、SFGやSHGを空間分解で測定することのできる、SFG振動分光顕微鏡のシステムを立ち上げた。図1に模式図を示すが、試料から放出されたSFG信号スポットを、複数の光学レンズを用いて拡大し、CCDカメラを用いて撮像するというものである。これにより、表面および界面の振動スペクトルの空間マッピングを行うことが可能となった。空間分解能は約5 nmで

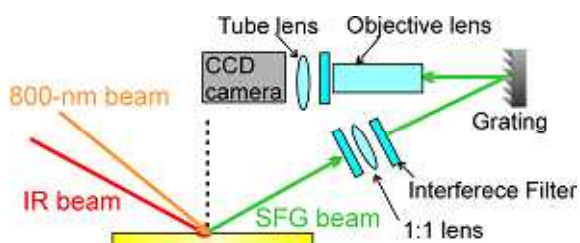


図1: 和周波振動分光顕微鏡の光学系

ある。赤外光を用いず、可視光の倍波を観測できるように、検出器の角度や波長カットフィルターの種類を変更するだけで、SHG顕微鏡測定に切り替えることもできる。

本研究課題においては、触媒試料に格子変位を起こすための高周波や、有機半導体デバイスを動作させるための静電圧を印加できるように、試料位置周辺に改良を加え、これらの外部駆動電圧を与えながらのSFG顕微鏡測定が行えるように測定装置を整備した。

### (2) 触媒表面の格子変位による電子状態変化の観測

強誘電体であるニオブ酸リチウム結晶の表面に櫛形電極を蒸着し、電極間隔にマッチした周波数の高周波を印加すると、弾性表面波(surface acoustic wave, SAW)が発生し、格子が変位する。この表面に触媒反応を起こすような金属薄膜を蒸着しておく、金属薄膜も同様に格子変位を起こす。金属薄膜上での触媒反応の反応性が、SAWを印加することで変化することがすでに分かっている。例えば、銀蒸着膜の上でのメタノール酸化反応の選択性が変化する現象が知られている[ N. Saito and Y. Inoue, J. Phys. Chem. B 106, 5011 (2002) ]。そこで、銀蒸着膜表面で、SAW印加によって電子状態がどのように変化するのかを明らかにするため、SHG顕微鏡を用いて表面を観察し、SHG信号の空間分布を調べた。

### (3) 有機電界効果トランジスタの界面の振動スペクトルの空間分布

有機電界効果トランジスタ(FET)を、有機半導体デバイスの界面観測の一例として取り上げた。用いた試料の概要を図2に示す。デバイスはトップコンタクト型で、有機半導体としてペンタセンを用いている。また、ゲ

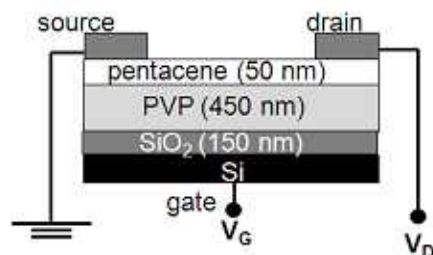


図2: 用いたFET試料の断面図

ート絶縁膜としてポリビニルフェノール (PVP)を用いている。

有機分子層とゲート電極の界面が電気伝導の重要な役割を担っていると考えられるが、界面は膜の中に埋もれており、界面敏感なSFGはこの点を研究するのに最良の方法である。3つの電極に適宜電圧をかけながら、SFG顕微鏡測定を行い、界面の振動スペクトルのマッピングを行った。SFGは、界面に存在する分子種の振動を与えるものであるが、界面に電場が存在する場合には、その電場に比例する成分を含むことが知られており、分子振動の分布の情報と同時に、注入電荷の作る電場の分布に関する情報も得ることができる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 格子変位による電子状態変化の観測

ニオブ酸リチウム結晶の表面に銀薄膜を蒸着した試料に関して、SAWを印加する前後でSHG顕微鏡像を測定した。SAWの波長は100  $\mu\text{m}$ 程度、SHG測定に用いた可視光の波長は800 nmであった。

SAWを印加する前は、試料表面は空間的に均質であり、SHG顕微鏡像においても、当然ながら空間パターンは何も観測されず、均一な明るさの信号が放出された。

過去の研究[文献 など]によると、SAWを印加することで薄膜表面の仕事関数が変化することが知られている。仕事関数の変化の原因は、表面の電子状態が変化したことであると考えられるが、格子変位は定在波であり、振幅の大きいところと、小さいところでは、電子状態変化の程度も違っていると考えられる。つまり、SHG強度は、SAWの波長に related 空間的に不均一なパターンをとると予想される。実際にSAW印加表面でSHG顕微鏡像を測定してみると、電子状態変化に由来すると考えられる強度の変化は確かに観測されたが、予想に反して、その変化は空間的に均質に起こっていた。つまり、SAWの存在による電子状態の変化が、単に振幅が大きいところほど大きく起こるといった局在的なものではなく、表面全体に非局在化したものであることが明らかになった。

##### (2)有機 FET の電極界面における振動スペクトル分布

図3にゲート電圧( $V_G$ )を印加しないとき、-50 V印加したときのFET試料のSFG像を示す。ゲート電圧を印加しない時、2本の金電極が明るい筋として見えており、その間の暗く見えている領域がチャンネル領域に相当する。-50 Vの電圧印加により、チャンネル領域のSFG信号強度が著しく増強され、明るく見

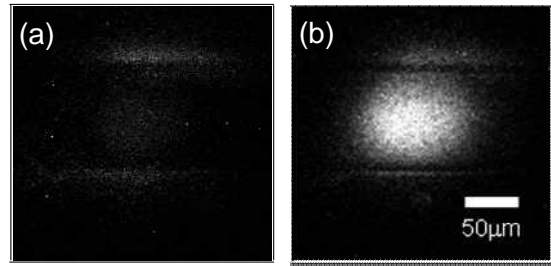


図3:  $V_G=0$  V (a), -50 V (b)の時のSFG顕微鏡像 ( $\omega_{\text{IR}}=2958$   $\text{cm}^{-1}$ )

えるようになっている。その増強度は約10倍である。

図4に、C-HおよびO-H伸縮振動領域で赤外光の波長を掃引しながらチャンネル領域の信号を積分して得たSFGスペクトルを示す。ゲート電圧を印加しないときにはピーク構造はほとんど見られないが、-50 Vのゲート電圧印加により、複数の明確なピーク構造が現れている。参照試料を用いた実験から、これらの電圧印加時に見られるピーク構造は、ペンタセン層ではなく、ゲート絶縁膜のPVPに由来することが明らかになった。電気伝導に直接関与しないPVP層の信号がなぜこれほどにも増強されるのかを明らかにするため、SFG信号強度のゲート電圧依存性を調べた。結果を図5に示す。光の電場以外の電場  $E_0$  が存在する時、SFGには2次と3次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  が関与し、SFG強度は、

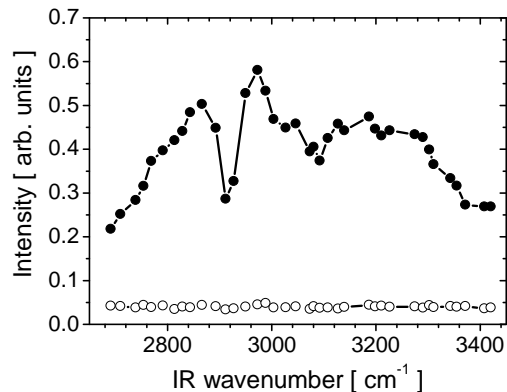


図4:  $V_G=0$  V (○), -50 V (●)の時のSFGスペクトル

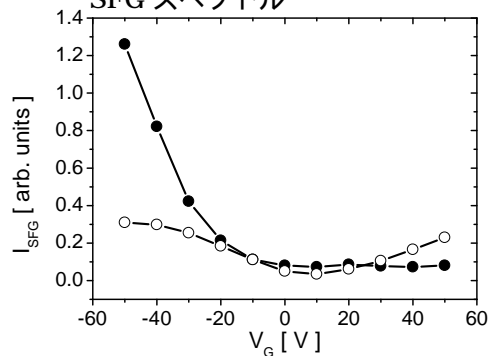


図5: SFG強度のゲート電圧依存性はFET試料、○はPVP層に直接電極を蒸着したもの( $\omega_{\text{IR}}=2958$   $\text{cm}^{-1}$ )

$I_{SFG} \propto |\chi^{(2)} E_{VIS} E_{IR} + \chi^{(3)} E_{VIS} E_{IR} E_0 e^{i\phi}|^2$  (1)
 と書けるが、もしゲート電圧として印加した静電場そのものしか3次の項に寄与しないのであれば、図中に示したPVP層に直接電極を蒸着したFETとして動作しない試料の場合と同様に、SFG信号強度は正負のゲート電圧に対して対称な依存性を示すはずである。しかし、FET試料は、電荷注入が起こる負電圧の側でのみ著しいSFG強度の増強を示している。このことから、ゲート電圧印加でペンタセン-PVP界面に注入された電荷がPVP層内に作る局所電場を $E_0$ として含んだ3次の項によって、PVPの振動スペクトルが著しく増強されていることが明らかになった。

このように、ゲート絶縁膜であるPVPの $\chi^{(3)}$ における振動共鳴を通して、注入された電荷が著しく増強されて観測されることを利用し、注入電荷の空間分布を高感度に計測することに成功した。ドレイン電圧 $V_D$ を印加せず、ゲート電圧 $V_G$ のみを印加したとき、FETは平行平板コンデンサーとみなすことができるが、このモデルと(1)式を合わせて、得られたSFG強度分布を電荷密度分布に変換した。ドレイン電圧 $V_D$ を印加したときの電荷の空

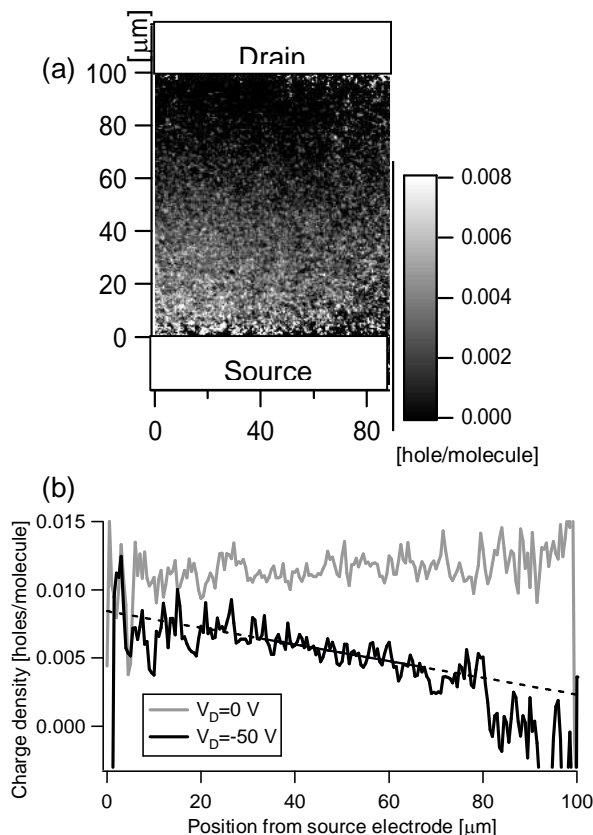


図6: (a)  $V_G = -50$  V,  $V_D = -50$  Vを印加したときの電荷密度分布, (b)電荷密度の電極平行方向の平均値 ( $V_G = -50$  V,  $V_D = 0$  or  $-50$  V) 細い黒線は直線フィット、点線はその外挿。

間分布の変化を図6に示す。(b)に示したように、ドレイン電圧 $V_D$ を印加しないときには

1分子あたり約0.01個のホールが注入されていることが分かる。ここに $V_D$ を印加すると、(a)および(b)のように、電荷がソース電極側に偏在するのが観測された。両電極の中央付近の電荷分布は直線でよくフィットされ、ソース-ドレイン間の電場がゆるやかに直線的に変化するというgradual channel modelに合致する。一方、両電極付近では明らかに直線からのずれが観測されている。このことは、この単純なモデルでは電荷注入過程を説明できないということを示唆しており、今後の検討を要する。

## 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1件)

Ikuyo Nakai, Yoshiyasu Matsumoto, Noriaki Takagi, Susumu Okazaki " " Structure and thermal fluctuation of one-dimensional Ag(110) chains on Ag(110) surfaces studied with density" Journal of Chemical Physics 129, Article number 154709 (8 pages), 2008年, 査読有

[学会発表](計6件)

立岡正明、中井郁代、上田正、渡邊一也、松本吉泰 「赤外・可視和周波発生顕微鏡による有機電界効果トランジスタ電極界面におけるキャリア空間分布測定」分子科学討論会、2008年9月26日、福岡

立岡正明、中井郁代、上田正、渡邊一也、松本吉泰 「Imaging of carrier at semiconductor-dielectric interface of organic field-effect transistors by sum frequency generation microscopy」エクストリームフォトンクス研究会、2008年11月11日、蒲郡

立岡正明、中井郁代、上田正、渡邊一也、松本吉泰 「赤外・可視和周波発生顕微鏡の有機電界効果トランジスタ電極界面への応用」表面科学学術講演大会、2008年11月15日、東京

立岡正明、中井郁代、上田正、渡邊一也、松本吉泰 「和周波発生振動分光顕微鏡を用いた有機半導体デバイスの半導体-誘電体界面の観測」表面界面スペクトロスコピー2008、2008年12月6日、大阪

立岡正明、中井郁代、上田正、渡邊一也、松本吉泰 「和周波発生振動分光顕

微鏡を用いた有機単分子膜の観察」日本化学会春季年会、2009年3月27日、船橋

立岡正明、中井郁代、上田正、渡邊一也、松本吉泰「和周波発生振動分光を用いた有機 FET の半導体/誘電体界面における電場誘起効果の研究」応用物理学関係連合講演会、2009年3月31日、つくば

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中井 郁代 (NAKAI IKYUO)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30446257