

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 27 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20245039

研究課題名 (和文) 有機薄膜・界面構造の精密制御による電子構造と電荷輸送物性の統一的解明

研究課題名 (英文) Elucidation of electronic structure and charge transport properties of organic thin films by controlling molecular packing structure

研究代表者

上野 信雄 (UENO NOBUO)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：40111413

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体、有機薄膜、電荷移動度、紫外光電子分光、電子状態、バンドギャップ準位

## 1. 研究計画の概要

有機半導体の電荷輸送は電子状態と密接に関係しているが、膜構造の不完全性に起因する諸現象のため、電荷輸送に関する物質本来の姿が解明できない問題があった。本研究では、弱相互作用導体-有機半導体界面を利用して界面でのエネルギー準位接続の真の原因、電気伝導に関わる電荷移動度の機構、即ちバンド伝導とホッピング伝導を支配する物理量を実験的に求め、有機半導体の電子構造と電荷輸送物性の相互関係を明確にすることによって電荷移動度を電子論的に解明する。

## 2. 研究の進捗状況

有機デバイスの電氣的性質を有機半導体の電子構造から解明することは歴史的な要望であったが、これまでの研究によって、以下に示すような成果を得た。

(1) エネルギー準位接続の原因を研究するために、紫外光電子分光器を改良し超高感度課を回った。この結果従来に比べ最大で5万倍の感度を実現し、ペンタセン等のバンドギャップ中にフェルミ準位まで到達する電子状態が存在すること、また本方法によって「埋もれた界面」の電子状態を検出することに成功した

(2) フッ化ペンタセンを試料とし分子間相互作用の効果を反映した HOMO バンドの分裂とホール/分子振動結合を光電子分光法によって測定することに成功した。この結果、ホッピング移動度を支配する分子間相互作用の大きさと再配列エネルギーを同時に測定することに成功した。加えて、これらの実験によって有機半導体の電気伝導のキーで

あるポーラロン結合エネルギーの推定が行えることが判明しつつある。

(3) 光励起電荷注入 (光伝導) を利用して電気抵抗の大きなルブレン単結晶の角度分解紫外光電子分光測定を実現し、ホールバンドの分散を実測して、ホールの有効質量、トランスファー積分値を求め、さらにホールの散乱長を推定した。これによってルブレンのb軸方向の伝導がコヒーレントバンド伝導による可能性が大きいことを電子論的に示すことが出来た。尚、ルブレンの低温での高分解能紫外光電子分光により、伝導ホール分子振動結合の精密測定にも成功した。

(4) 超高感度非破壊紫外光電子分光法によって Cu フタロシアニン (膜厚 7nm) /Au(111)での埋もれた界面を直接測定することに成功した。また、1気圧の窒素ガスにこの Cu フタロシアニン薄膜を暴露することにより、膜への窒素分子の進入 (拡散) によって分子パッキング構造に乱れが導入されフェルミ準位の位置が変化すること、またアニールによって回復することが見出された。即ち、分子パッキングの乱れがバンドギャップ内に低密度のギャップ状態を発生させ、これがフェルミ準位の位置を決定する主原因であることが見出された。尚、この効果は酸素や水分子への暴露効果よりも大きいことも見出している。

(5) フッ素化ペンタセン/Ag(111)界面での同分子の幾何学的構造を X線定在波励起光電子分光法によって決定し、その電子状態を高分解能紫外光電子分光法によって詳細に研究した。この結果、分子配向と HOMO バンドとの系統的な相関が見出された。

以上の他、グラファイト表面上で電気双極

子を持つフタロシアニンの斥力相互作用を克服して表面垂直向きの電気双極子の一次元配列構造の作成に成功した。また一次元鎖間の間隔の制御に成功した。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

理由：当初予定を達成し、加えて分子電気双極子の配列間隔制御に成功して分子間斥力相互作用の分子集合構造形成への役割などを見出した。また、光電子分光法によるスマール(分子)ポーラロンの結合エネルギーの測定を行っている。

### 4. 今後の研究の推進方策

これまでに得られた成果を、より多くの分子に展開し、分子集合構造、電子状態、振電相互作用、電荷移動度について普遍的な関係を得る予定である。

### 5. 代表的な研究成果

(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 34 件)

- (1) H. Fukagawa, S. Hosoumi, H. Yamane, S. Kera, N. Ueno, Dielectric properties of polar-phthalocyanine monolayer systems with repulsive dipole interaction, *Phys. Rev. B* 83, 085304-1-8 (2011) 査読有
- (2) A. Habib, T. Hosokail, N. Mitsuo, R. Nakagawa, S. Nagamatsu, M. Aoki, S. Masuda, S. Kera, N. Ueno, Observation and analysis of small inclination of thymine molecules on graphite, *J. Phys. Chem. C*, 115, 511-515 (2011) 査読有
- (3) S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, H. Ishii, Highest occupied molecular orbital band dispersion of rubrene single crystals as observed by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 104, 156401-1-4 (2010) 査読有
- (4) T. Sueyoshi, H. Kakuta, M. Ono, K. Sakamoto, S. Kera, N. Ueno, Band gap states of copper phthalocyanine thin films induced by nitrogen exposure, *Appl. Phys. Lett.* 96, 093303-1-3 (2010) 査読有
- (5) T. Sueyoshi, H. Fukagawa, M. Ono, S. Kera, N. Ueno, Low-density band-gap states in pentacene thin films probed with ultrahigh-sensitivity ultraviolet photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 95, 183303-1-3 (2009) 査読有
- (6) N. Ueno and S. Kera, Electron spectroscopy of functional organic thin films: Deep insights into valence electronic structure in relation to charge transport property, *Prog. Surf. Sci.* 83, 490-557 (2008) 査読有

[学会発表] (計 65 件)

- (1) N. Ueno (Invited): Ultrahigh-sensitive detection of molecular orientation at surfaces with metastable atom electron spectroscopy,

Practical Instrument and Analytical Technology in Nanostructure Characterization at NonoMedicine 2010, Beijing, Oct 23-25, 2010

- (2) N. Ueno and S. Kera: First-principles measurements of electrical conductivity in organic semiconductors by UPS: Direct measurements of charge delocalization, electron-phonon coupling and band-gap states, The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Oct. 17-20, 2010, Kyoto.
- (3) N. Ueno (Invited): Open a door to the mysteries at organic-device interfaces: Detection of ultralow density-of-states in the band gap, Symposium IRIS 1: HYBRID SYSTEMS FOR OPTICS AND ELECTRONICS, July 13-14, 2010, Berlin-Adlershof, Germany.
- (4) 上野信雄 (招待): 角度分解光電子分光による有機半導体のバンド分散・電子/振動相互作用, 物理学会シンポジウム: 「有機半導体界面における電子状態プローブの展開」, 2010年3月20日, 岡山大学
- (5) N. Ueno (Plenary lecture): On the way to First Principles Experiment of the hole mobility of organic semiconductors with ultraviolet photoelectron spectroscopy, The 8th International Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures, June 6-10, Beijing, China.
- (6) N. Ueno (Invited): The first principles measurement of charge mobility of organic semiconductors with UPS, 2009 MRS spring meeting, Symposium B on Concepts in Molecular and Organic Electronics, April 13 - 17, 2009, San Francisco, USA.

著書, 編集, 解説など

- (1) 上野信雄, 解良聡: 有機半導体の電子状態と界面の特徴: 電気伝導の解明へ, 表面科学 Vol. 32, No. 1, pp. 3-8, 2011
- (2) 上野 信雄: 有機半導体の電気伝導と電子状態を結ぶ: 歴史的課題と現状, 月刊ディスプレイ, 有機EL最前線, 9, 1-9, 2010
- (3) 山根 宏之, 上野 信雄, 関 一彦: 有機半導体における電子物性の解明と制御, 放射光, 22 (4), 192-201, 2009
- (4) N. Ueno, M. Fahlman, and N. Koch, 編集: Preface for Special issue "Molecular materials for electronic function", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2009
- (5) 上野信雄  
「有機デバイスのための界面評価と制御技術」, シーエムシー出版, 第I編第7章「電子状態と電気伝導: 界面電子準位接続と電荷移動度研究の課題と現状」, 2009年8月17日

[その他]

千葉大学融合科学研究科グローバルCOEプログラムホームページ

<http://www.gcoe.tf.chiba-u.jp/>

千葉大学 上野信雄研究室ホームページ

<http://ulab-www.tf.chiba-u.jp/>