

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号	12501
研究種目	若手研究(B)
研究期間	2011~2012
課題番号	23750209
研究課題名(和文)	有機単結晶清浄表面を舞台とした高秩序モデル界面の創製と 界面価電子バンド構造計測
研究課題名(英文)	Innovation and electronic characterization of well-ordered hetero-interfaces on the organic single crystal surfaces
研究代表者	中山 泰生 (NAKAYAMA YASUO) 千葉大学・先進科学センター・特任講師
研究者番号	30451751

研究成果の概要(和文): 有機エレクトロニクス素子の動作特性を支配する最大の要因である有機半導体と他の有機半導体, 絶縁体, あるいは電極金属との界面における電子構造を解明するため, 有機半導体単結晶表面上に高秩序なヘテロ界面を創製し, その電子構造を角度分解光電子分光法により実測した。高移動度有機半導体であるルブレン単結晶表面上に絶縁性長鎖アルカン分子層を積層した界面では, 価電子バンド分散幅から見積もられるバンド有効質量は, ルブレンそのものの値と同等であることが明らかになった。また, 有機-有機および有機-ナノ材料間のヘテロ界面の電子構造についても系統的な研究を行った。

研究成果の概要(英文): Hetero-interfaces between an organic semiconducting material and an electrode metal, gate insulator, or another organic semiconductor are one of the most crucial factors dominating the performance of the practical organic electronic devices. In the present study, the electronic structures of such organic hetero-interfaces were elucidated on well-ordered interfaces fabricated onto the organic single crystal surfaces by means of angle-resolved photoelectron spectroscopy. On the rubrene single crystals covered with an overlayer of a normal alkane molecule as a model interface of the channel region a high-mobility organic field effect transistor, un-modified valence band dispersion width (i.e. band effective mass of conducting holes) was revealed. Hetero-interfaces of organic semiconductors with other organic materials or electronically quantized metal nano-structures were also systematically investigated.

## 交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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: 有機電子材料・素子

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 有機 EL や有機電界効果トランジスタ(OFET)など有機エレクトロニクスが, まさに実現しつつある新しい半導体デバイスとして盛んに研究されている。しかし, デバイスの機能発現の要である有機半導体固体内部や電極, ゲート絶縁体, あるいは他の有機半

導体材料との界面における電荷輸送メカニズムは十分に解明されていなかった。

(2) 従来, 有機半導体物質の界面電子構造に関する研究は, 金属など導電性物質の単結晶表面に数ナノメートルの厚さの真空蒸着膜を堆積させた高秩序モデル界面に対する光

電子分光(PES)計測により行われてきた。金属単結晶表面上に有機分子を積層した高秩序モデル界面の電子構造に関する知見は、素子内に存在する電極-有機界面における電子準位接続を考える上での指針として実際に活用されてきており、特に結晶性のよい高移動度有機半導体薄膜に関しては、角度分解 PES (ARPES)により明らかにされた価電子バンド構造を用いて、電荷輸送特性が電子論的に説明されている。

(3) 他方、有機-有機界面あるいは有機半導体上に電極金属を堆積させた界面は、素子としての実用上は非常に重要であるが、PES などによる電子物性評価の成功例は限られていた。これは、下地自身の表面粗さや吸着種との相互拡散などの結果、こうした界面が必然的に乱雑なものとなり、界面特有の電子構造を抽出することが困難なためである。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究は、有機半導体と他の有機半導体、絶縁体、あるいは電極金属との界面電子構造を解明するため、有機単結晶の清浄表面上に高秩序なモデル界面を創出し、価電子バンド構造を ARPES により実測することを目的とした。

(2) 具体的には、まず高移動度 OFET の代表であるルブレ単結晶とゲート絶縁膜および金属とのモデル界面の価電子バンド構造から、実際の素子内におけるキャリア有効質量などの本質的な伝導特性を解明する。

(3) さらに、研究対象を有機-pnヘテロ接合や、有機分子とナノ材料との間の特異な「分子間相互作用」へと拡張し、デバイス開発における動作効率の飛躍的な向上や革新的デバイス開発につながる基礎学理を提供することを目指した。

## 3. 研究の方法

(1) 代表的な高移動度 OFET として知られるルブレ単結晶を第一の研究ターゲットとし、ARPES による価電子バンド構造を精緻に決定する。

(2) さらに、現実の OFET 素子の動作特性を決定する伝導チャンネル領域の伝導機構を解明するため、ルブレ単結晶清浄表面上に有機絶縁体分子層を積層したモデル界面を原子間力顕微鏡(AFM)および ARPES により計測する。

(3) 有機 EL や有機太陽電池において素子の機能発現の心臓部となる有機-有機ヘテロ

界面における電荷移動プロセスの解明を目指し、有機薄膜上に作製した実素子に近いヘテロ界面から、有機単結晶上に形成した高秩序ヘテロ界面の電子構造まで、重層的に PES により研究する。

(4) 量子サイズ効果によってエネルギー離散化を生じた金属ナノ薄膜と有機分子との間に生じる特異な「分子間相互作用」を ARPES により研究し、量子効果による有機-金属界面の制御を通じた革新的有機ナノエレクトロニクスへの先鞭をつけることを目指す。

## 4. 研究成果

(1) シンクロトロン放射光を用いた ARPES および励起エネルギー依存直出射 PES により、ルブレ単結晶の価電子バンド構造のフルマッピングを行った。特に、良伝導分子面内における2次元価電子バンド構造を強結合近似によってフィッティングすることにより、隣接分子間の移動積分の異方性を定量的に明らかにすることに成功した(図1)。分子間移動積分は、有機半導体のような分子固体内部における電荷輸送に関連する最も基本的な物理量である。本研究の成果は論文3などにて発表した。

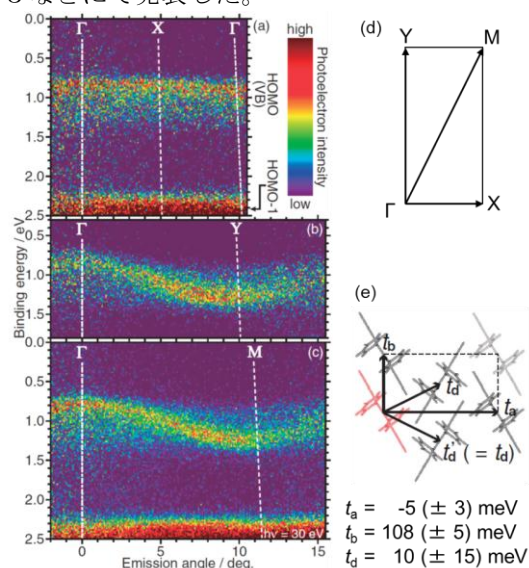


図1: (a)-(c) ルブレ単結晶の良導電性分子面内の3方位に対する ARPES スペクトル。(d) ルブレ単結晶の表面ブリュアン帯形状。(e) 2次元強結合近似によって見積もられた分子間移動積分。

(2) ルブレ単結晶 OFET の伝導チャンネル領域のモデルとして、ルブレ単結晶清浄表面上に絶縁性有機分子である長鎖アルカン( $n$ -C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>; TTC)を積層した高秩序ヘテロ界面を作製し、電子構造評価を行った。TTC 被覆層の成長様式は AFM により決定した。その

結果、室温蒸着では TTC は凝集してクラスター状の構造を形成するのに対し、これを TTC の融点程度まで加熱することで平坦で高秩序な単分子被覆層に変化することが明らかになった。さらに、この TTC 単分子層に被覆されたルブレン単結晶の価電子バンド構造を PES によって実測することに成功した。その結果、バンド分散幅は TTC 被覆によっては変化せず、OFET のチャンネル領域におけるバンド有効質量はバルクと同等であることが明らかになった (図2)。本研究の成果は論文1などとして発表した。

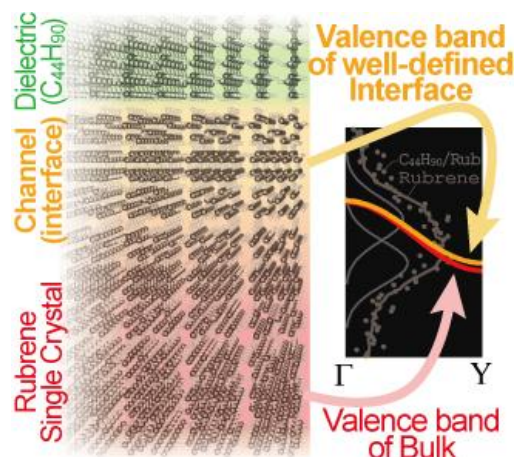


図2: ルブレン単結晶のバルクおよび有機絶縁体(TTC)分子層との界面における価電子バンド分散構造の模式図。

(3) 現実の有機 EL 素子内の有機-有機 p n 接合部において生じている電荷移動現象を解明するため、代表的な有機 p 型材料である NPB 薄膜上に、性格の異なる各種有機 n 型を堆積した界面の電子構造を PES により系統的に研究した。これにより、p n 接合部において生じる電荷移動効率は、従来から信じられていたような各材料間のエネルギー準位関係よりは、積層材料の持つ分子双極子の自発配列によって生じる界面固定電荷層の存在が重要であることを示唆する結果が得られた (図3)。この研究成果は論文4などとして発表した。現在、この仮説を裏付けるため、分子層内の双極子配列の極性が逆転する材料を堆積層として用いるなどの研究を進めている。

一方で、有機太陽電池の p n 接合部のモデル界面として、典型的な有機 p 型材料であるペンタセンの単結晶上に、n 型有機太陽電池材料の代表である C<sub>60</sub> を積層した界面の電子構造を ARPES および光電子収量分光法により調べる研究にも着手している。これについては、国際学会にて研究報告を行った他 (学会発表7)、ペンタセン単結晶の電子構造評価については論文を投稿中であり、C<sub>60</sub> 被覆層との界面電子構造については原著論文を準備中である。

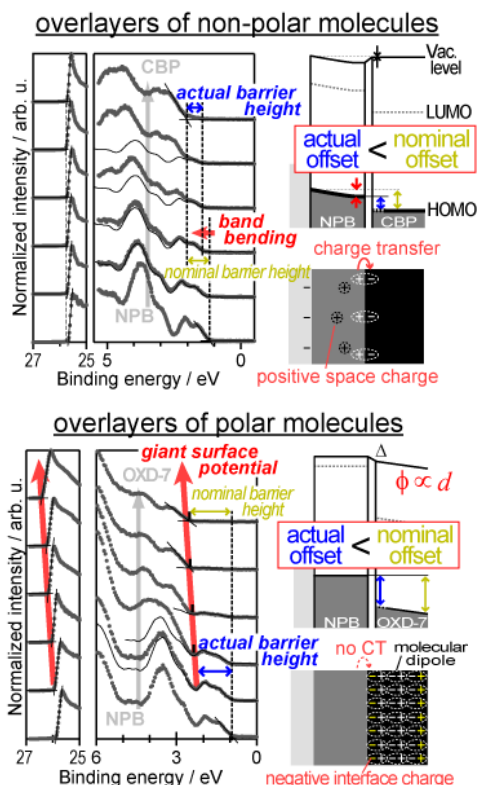


図3: (上)永久双極子を持たない分子, および(下)これをもつ分子と、p型有機半導体材料との界面電子構造と、エネルギー準位接合、および界面電荷移動の有無を表す概念図。

(4) ゲルマニウム単結晶清浄表面上に数原子層の銀を低温で積層し、これを室温まで昇温すると、均一で平坦な金属ナノ薄膜が形成される。こうした薄膜内では、面内方向では自由電子的で、薄膜の厚み方向にのみ量子閉じ込め効果により離散化した「量子井戸」と呼ばれる電子構造が生じる。この離散化した量子化準位のエネルギーは薄膜の厚さを変えることで制御することが可能である。本研究では、金属との相互作用の小さい有機絶縁体(TTC)分子を銀超薄膜「量子井戸」上に積層し、薄膜内に閉じ込められた電子が境界で反射される際の位相シフトが、有機材料との界面の形成に伴ってどのように変化するか明らかにした (論文2)。また、p 型有機半導体である亜鉛フタロシアニン分子との界面において、「量子井戸」の膜厚によってエネルギーが変化する特異な有機-金属界面準位が生じることを明らかにした (論文5)。現在、分子内電荷分布の異なる各種有機分子と「量子井戸」との界面電子構造を系統的に調べる研究を進めている。

#### 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 15 件）

1. “Valence band structure of rubrene single crystals in contact with an organic gate dielectric”  
Yasuo Nakayama, Jens Niederhausen, Shin’ichi Machida, Yuki Uragami, Hiroumi Kinjo, Antje Vollmer, Jürgen P. Rabe, Norbert Koch, Hisao Ishii  
Organic Electronics, **14**(7) (2013) 1825-1832. 【査読あり】
2. “The interfacial properties at organic/metal interface probed by the quantum-well states”  
Meng-Kai Lin, Yasuo Nakayama, Chin-Yung Wang, Jer-Chia Hsu, Shin-ichi Machida, Tun-Wen Pi, Hisao Ishii, S.-J. Tang  
Physical Review B, **86**(15) (2012) 155453-1~5. 【査読あり】
3. “Full picture of valence band structure of rubrene single crystals probed by angle-resolved and excitation-energy-dependent photoelectron spectroscopy”  
Yasuo Nakayama, Yuki Uragami, Shin’ichi Machida, Kaveenga Rasika Koswattage, Daisuke Yoshimura, Hiroyuki Setoyama, Toshihiro Okajima, Kazuhiko Mase, Hisao Ishii  
Applied Physics Express, **5**(11) (2012) 111601-1~3. 【査読あり】
4. “Electronic structures at organic hetero-junctions of *N,N'*-bis(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (NPB)-based organic light emitting diodes”  
Yasuo Nakayama, Shin’ichi Machida, Yukimasa Miyazaki, Tatsuhiko Nishi, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii  
Organic Electronics, **13**(12) (2012) 2850-2855. 【査読あり】
5. “Interface electronic structure of zinc-phthalocyanine on the silver thin-film quantum-well”  
Yasuo Nakayama, Meng-Kai Lin, Chin-Yong Wang, Tun-Wen Pi, Hisao Ishii, S.-J. Tang  
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **10** (2012) 149-152. 【査読あり】

他, 原著論文 7 件, 紀要など 3 件

〔学会発表〕（計 21 件）

1. “Photoemission investigation inside the organic semiconductors: two-dimensional valence band structures, buried interfaces, and low-density of gap states”  
Yasuo Nakayama, Shin’ichi Machida, Yuki Uragami, Hiroumi Kinjo, T. Luan Nguyen, Masayuki Yamamoto, Yusuke Ozawa, Kazuhiko Mase, Yutaka Noguchi, K. Rasika Koswattage, Hisao Ishii  
The 2013 EMN Spring Meeting; Orlando, USA, Apr./10/2013 (A35). 【招待講演】
2. “Photoelectron Yield Spectroscopy and Low Energy Photoemission to Investigate Two-Dimensional Valence Band Structures, Gap States, and Buried Interfaces”  
Hisao Ishii, Yasuo Nakayama  
2013 MRS Spring Meeting; San Francisco, USA, Apr./3/2013 (KK6.02). 【招待講演】
3. “Electronic investigation inside crystalline organic semiconductors: two-dimensional valence band structures, gap states, and buried interfaces”  
Yasuo Nakayama, Shin’ichi Machida, Jens Niederhausen, Yuki Uragami, Hiroumi Kinjo, K. Rasika Koswattage, Kazuhiko Mase, Antje Vollmer, Jürgen P. Rabe, Norbert Koch, Hisao Ishii  
International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces (OFET2012); Princeton, USA, Oct./28/2012. 【招待講演】
4. “Photoemission Observation of Hetero-interfaces Formed onto the Rubrene Single Crystal as the Model Interfaces of an Organic Field Effect Transistor”  
Yasuo Nakayama, Shin’ichi Machida, Jens Niederhausen, Hiroumi Kinjo, Yuki Uragami, Antje Vollmer, Norbert Koch, Hisao Ishii  
The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012); Tokyo, Japan, Sep./6/2012. [S30-O4] 【セッション内招待講演】
5. 「光電子計測による有機半導体の電子構造分析 ～モデル系から現実のデバイスへ向けて」  
中山泰生

放射光セミナー 東京大学物性研究所  
(2013年5月17日)【招待講演】

6. 「シンクロトロン放射光を用いた有機半導体単結晶の価電子バンド構造評価の試み」

中山泰生

UVSOR 研究会「UVSOR 有機固体専用ラインの今後の展開」 分子科学研究所 (2012年9月25日)【招待講演】

7. “Electronic structures of the pentacene single crystal and its hetero-interface”

Yasuo Nakayama, Yuki Uragami, Masayuki Yamamoto, Shin'ichi Machida, Kazuhiko Mase, Kaveenga Rasika Koswattage, and Hisao Ishii

Seventh international conference on molecular electronics and bioelectronics (M&BE7); Fukuoka (Japan), Mar./18/2013. 【口頭発表】

8. “Metals and Insulating Molecules on the Rubrene Single Crystal Surface: Model Interfaces of an Organic Field Effect Transistor”

Yasuo Nakayama, Jens Niederhausen, Shin'ichi Machida, Hiroumi Kinjo, Yuki Uragami, Antje Vollmer, Norbert Koch, Hisao Ishii

5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12); Thessaloniki, Greece, Jul./3/2012. 【口頭発表】

9. “Electronic Structures of Novel Metal-on-Organic and Organic-on-Metal Interfaces”

Yasuo Nakayama, Shin-ichi Machida, Jens Niederhausen, Hiroumi Kinjo, Chin-Hung Chen, Che-Chia Hsu, Meng-Kai Lin, Chin-Yong Wang, Antje Vollmer, Tun-Wen Pi, S.-J. Tang, Norbert Koch, Hisao Ishii

The 6th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA6); Ishikawa, Japan, Nov./24/2011. [1-2A] 【口頭発表】

他, 国内学会口頭発表 7 件, 国際学会ポスター発表 3 件, 国内学会ポスター発表 2 件

[図書] (計 4 件)

1. 「光電子分光」

中山泰生 (分筆担当)

『薄膜の評価ハンドブック』 第 I 部 「基本的評価技術」 第 3 章 「組成・結合状態の分析」

第 6 節 「有機薄膜の形状・構造・組成評価」 第 3 項 「有機薄膜の組成・結合状態の分析」 (3) (pp. 209 - 212)

(金原稔, 吉田貞史 監修; 中川茂樹, 波多野睦子, 山田寿一, 吉川正信 編) テクノシステム (2013)

2. 「有機半導体結晶の光電子分光」

中山泰生 (分筆担当)

『有機デバイスのための塗布技術』 第 3 章第 5 節 (pp. 87 - 94)

(竹谷純一 編) CMC 出版 (2012).

3. 「光電子分光」

中山泰生 (分筆担当)

『大学院講義 物理化学 第 2 版』 第 3 巻 第 7 章第 10 節 (pp. 244 - 254) (阿波賀邦夫, 小谷正博, 横山利彦 編) 東京化学同人 (2012).

他, 1 件 (分筆担当)

[産業財産権]  
該当なし

[その他]  
該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

中山泰生 (NAKAYAMA YASUO)

千葉大学・先進科学センター・特任講師  
研究者番号: 23750209

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし