

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620070

研究課題名(和文)分子で創る超格子：分子ヘテロ界面形成過程の直接観察からのアプローチ

研究課題名(英文)Direct observation of the growth process of hetero-molecular interface

研究代表者

若山 裕 (Wakayama, Yutaka)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：00354332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は異種分子を積み重ねた「分子超格子」の創生技術の確立を目的にした。まずn型有機半導体のフッ素化フタロシアニンとp型有機半導体のペンタセンの組み合わせでSTM観察による界面の形成過程解析に取り組んだ。第一層目をフタロシアニン、第二層目をペンタセンとした場合には混晶二重層が形成された。蒸着する順番を逆にするとペンタセン層の格子間にフタロシアニンが挿入された固溶相が形成された。これらは両分子間の水素結合によって安定な構造を取るべく、異種分子が混合することも明らかにした。最後に混合相を形成しないペリレン誘導体とチオフェン分子の組み合わせで平坦かつ急峻な異種分子ヘテロ界面の形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The main purpose of this study is to establish a growth process of molecular superlattice, where heterogeneous molecular layers are stacked layer-by-layer in a single molecular level. First, STM observation was carried out to clarify the formation process of hetero-interface of fluorinated phthalocyanine and pentacene as a typical combination of n-type and p-type organic semiconductors. We found that these molecules formed well-mixed bilayers, e.g., molecular alloy bilayer and solid solution, which were depending on the sequence of deposition. Here, hydrogen bonding between fluorine atoms and hydrogen atoms were found to be responsible to these mixed layer growth, that is, these intermolecular interaction prevented well-defined molecular hetero-interface. Based on these findings, we adopted a perylene derivative and thiophene oligomer, which have no intermolecular interaction. As a result, we successfully formed well-defined hetero-molecular interface with flat interface.

研究分野：有機半導体工学

キーワード：超格子 有機半導体 ヘテロ界面 走査型トンネル電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機デバイスでは電荷の分離や再結合などの電荷プロセスがヘテロ界面で起きている。そのためヘテロ界面の精密な設計が重要なことは論を待たない。しかし実際のデバイスは簡便な蒸着技術で作製されており、肝心のヘテロ界面の平坦性や分子配向まで考慮されていない。これに対し超平坦分子界面や分子超格子が実現できれば、電荷プロセスの高効率化(再結合の抑制、電荷分離の促進、キャリア輸送の向上)やキャリアの閉じ込め効果と高効率発光など従来の無機半導体で実現されてきた量子効果が分子材料でも期待できる。

(2) これに対し我々は異種分子が混成した分子膜の STM 解析を進めてきた。その中で異種分子を順次蒸着すると固相反応を起こしつつヘテロ界面が形成されていることを明らかにしてきた。一方で、分子層を一層ずつ積層させる技術開発に取り組んできた結果、熱平衡に近い状態で成膜できる「ホットウォール蒸着法」を確立した(特許第 5077919 号)。これらの研究から、STM 解析と積層技術を融合させれば分子ヘテロ界面の精密設計が実現でき、分子を使った超格子の作製や電荷プロセスの高効率化に発展できるとの着想に至った。

2. 研究の目的

超平坦な分子界面や分子超格子を作製する技術を確立する。これにより電荷プロセスの高効率化やキャリアの閉じ込め効果と高効率発光など従来の無機半導体で実現されてきた量子効果を分子材料でも実現できることを実証する。

3. 研究の方法

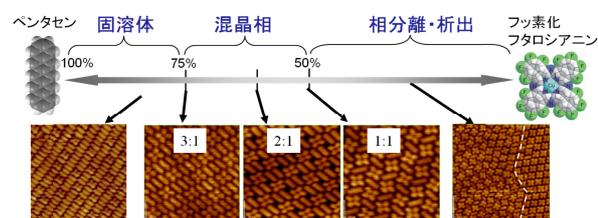
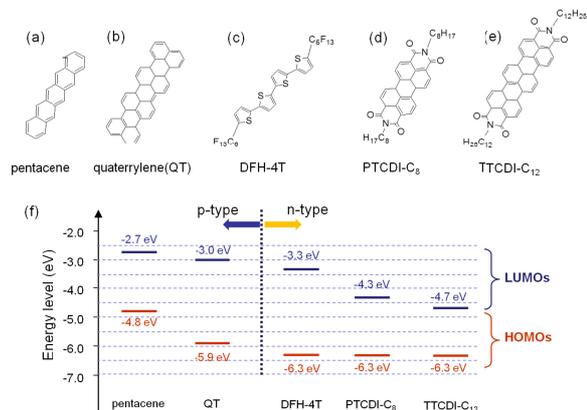
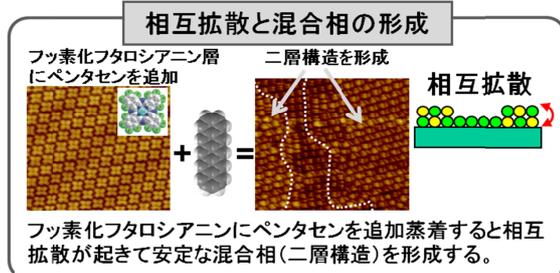
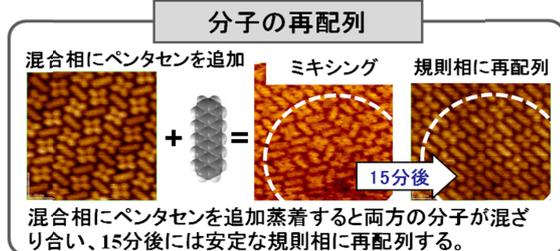
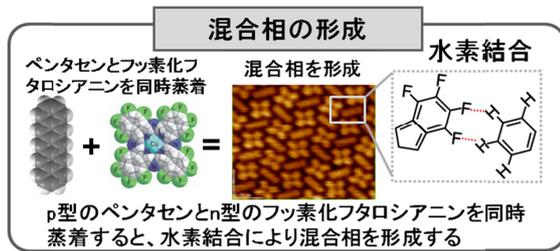
(1) 期間前半には STM でのリアルタイム解析に注力した。p 型としてペンタセン、n 型半導体としてフッ素化フタロシアニンの二種類の分子を順番に蒸着しながら、その場で STM 観察して界面形成の様子を直接観察した。予備的実験では異種分子間で相互拡散や混合相の形成が起きることが分かっていた。その具体例を右上段に示す。そこで混合比を系統的に変えながら混合層がどのように形成されるかを解析した。

(2) 期間後半では分子超格子構造の作製に取り組んだ。ここでは異種分子間の固相反応を避けるため特に n 型半導体にはアルキル鎖が付けられたものを選択し、直接的な相互作用を抑制した。その分子群の分子構造とその電子準位(HOMO - LUMO レベル)を右中段に示す。

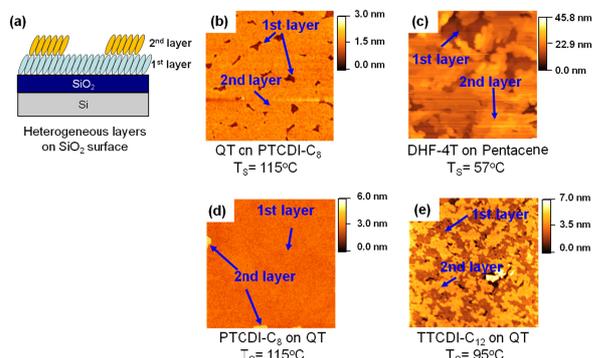
4. 研究成果

(1) STM 観察による解析結果を右下段に示す。混合比の違いにより固溶体・混晶相・

異種分子間の界面反応の実例



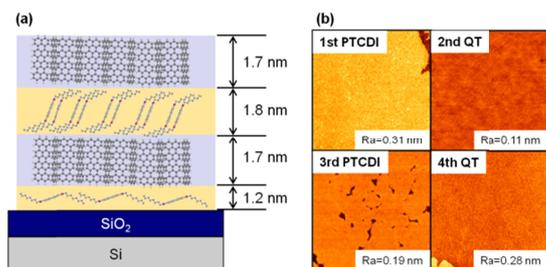
相分離および析出といったさまざまな固相反応と混合相を形成することが分かった。さらにこの形成機構を理論計算から解析したところ異種分子間に形成される水素結合がその駆動力となっていることも分かった。従来の有機素子に使われている有機半導体ではこの様な固相反応が起きていることが容易に想像できる。この様に分子の組み合わせと蒸着する順番、混合する比率などにより分子レベルで平坦なヘテロ界面が形成



できないため、素子特性の阻害要因となり得る。そのため素子特性の向上を目指す場合には分子構造の適切な選択が求められる。

(2)これらの結果を受けて、p型・n型半導体の各組み合わせで単一分子層を積層したときのAFM像を上図に示す。ここで示すとおり、蒸着条件を最適化すれば単一分子レベルで平坦な積層構造が形成できることが分かった。なおこれらの積層構造はいずれも独自に開発したホットウォール蒸着法で作製した。この手法は一時間に単一分子層という極めて低速の蒸着速度を制御できるためこのような単一分子レベルでの積層が可能になった。

(3)最後にp型半導体としてクウォーテリレン分子を、n型半導体としてPTCDI-C8分子を選択して、これらを交互積層した分子超格子の結果を下図に示す。各層を一層ずつ積層する毎にAFM像を観察して平坦な表面を持つ単一分子層が形成されていることを確かめて、かつその分子層厚みから分子の配向までを決定している。右図には各層表面のAFM像を、左図にはこうして形成された分子超格子構造の模式図を示している。なお、こうして作製された分子超格子構造のエネルギーダイアグラムを光電子分光法と光学吸収スペクトルにより評価した。その結果、各分子独自の電子準位でヘテロ界面が接合されていることが分かった。すなわち前頁に示したような各分子の電子準位がそのままヘテロ界面で接合されている。これは界面間での電荷移動が抑制されていることを示している。この結果から、無機半導体と同様のバンドエンジニアリングが有機半導体で初めて実現された。



5. 主な発表論文等

{ 雑誌論文 } (計 4 件)

Asymmetric response toward molecular fluorination in binary copper-phthalocyanine/pentacene assemblies
D. G. de Oteyza, J. M. Garcia-Lastra, E. Goiri, A. El-Sayed, Y. Wakayama, J. E. Ortega
J. Phys. Chem. C **118** (2014) 18626-18630. 査読有り DOI: 10.1021/jp506151j

Exciton dynamics at the heteromolecular interface between N,N-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide and quaterylene, studied using time-resolved photoluminescence
Nobuya Hiroshiba, Kenta Morimoto, Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama Tatsuo Mori, Kiyoto Matsuishi
AIP Advances **4** (2014) 067112-1-11 査読有り DOI:10.1063/1.4880495

Layer-by-layer growth of precisely controlled hetero-molecular multi-layers and superlattice structures
Nobuya Hiroshiba, Jonathan P. Hill, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Ariga Katsuhiko, Kiyoto Matsuishi, Yutaka Wakayama
Thin Solid Films **554** (2014)74-77. 査読有り DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.082.

Understanding energy level alignment in donor-acceptor/metal interfaces from core-level shifts
Afaf El-Sayed, P. Borghetti, E. Goiri, C. Rogero, L. Floreano, G. Lovat, D. J. Mowbray, J. L. Cabellos, Y. Wakayama, A. Rubio, J. E. Ortega, D. G. de Oteyza
ACS Nano **7** (2013) 6914-6920. 査読有り DOI: 10.1021/nn4020888

{ 学会発表 } (計 2 件)

International conference on Advanced Materials and Nanotechnology (Nov. 4-6, 2014, Kathmandu, Nepal)
STM study on solid-state reactions in binary molecular assemblies
Yutaka Wakayama
TMS2014 143th Annual Meeting & Exhibition (Feb. 16-20, 2014, San Diego, USA)
STM study on solid-state reactions in binary molecular assemblies
Yutaka Wakayama

{ 図書 } (計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：有機半導体トランジスタ及びその製造方法

発明者：若山裕、呉承俊

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2014-189603

出願年月日：2014 年 9 月 18 日

国内外の別： 国内

名称：デュアルゲート有機薄膜トランジスタ

発明者：若山裕、石黒康志、早川竜馬、安田剛

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2013-117654

出願年月日：2013 年 6 月 4 日

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/kyushu/en/labo/wakayama/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若山 裕 (WAKAYAMA, Yutaka)

独立行政法人物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：00354332