

平成21年4月1日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：平成19年度～平成20年度

課題番号：19760012

研究課題名 (和文) 高移動度デバイス化のための有機単結晶欠陥研究

研究課題名 (英文) The effect of crystal defects on the mobility of organic single crystals

研究代表者

城 貞晴 (JO SADAHARU)

愛知学院大学教養部

研究者番号：00329856

研究成果の概要：

本研究は、有機単結晶を高速応答デバイスに応用するにあたって問題となる結晶欠陥についての知見を深め、いかに格子欠陥由来の問題を克服するか検討するために実施された。X線トポグラフィと走査型プローブ顕微鏡を主たる手法として実験研究に取り組み、数種の有機低分子結晶並びに高分子結晶の格子欠陥導入方位の特定に至った。また、異種物質間の界面安定性に関する新たな知見をはじめ、多くの新規科学的知見を得ることが出来た。本成果は、順次学術学会誌等に開示しつつある。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	700,000	0	700,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総 計	1,200,000	150,000	1,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目： 分科/応用物理・工学基礎 細目/応用物性・結晶工学 (4901)

キーワード：結晶成長, 結晶工学, 格子欠陥, 表面界面物性, 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジー技術の飛躍的躍進と共に、有機分子デバイス開発研究が全世界的規模で盛んに行われてきた。これは、シリコンベースの技術における微細加工の原理的限界が近づきつつあることに主たる原因があり、代替となる新規技術が必要となってきたことに拠る。これまで有機分子デバイス構築にあたって、主に薄膜が用いられてきた。結晶ではなく敢えて薄膜を素材として用いる

理由は様々であるが、一因として高品質結晶を得ることそれ自体が大きな障壁となっていたことが挙げられる。これに伴い、有機薄膜に期待が集まり、表面形態観察が盛んに行われてきたが、多くの有機薄膜は、現実的に無数のドメインを含み、薄膜ですら決して高品質とは言い難いことが判ってきた。換言すると、仮に超高純度の有機薄膜を構築でき、かつ理想的な担体移動が可能な条件が整っ

たとしても、なおドメインの存在によって移動度が律速されることで、デバイスとして十分な性能を発揮し得ない可能性が高いことを示唆している。

そのような状況下で、着実に、高品質な有機単結晶構築を試みてきたのが米国 Bell Labs. の Laudise や Kloc, Batlogg たちである。彼らは、有機単結晶を極めて短時間に育成する気相法の活用の有効性を示したが、その功績は画期的であった。気相法有機結晶は、すぐさまデバイス構築の素材として用いられ、その特性について学会等で盛んに議論された。一方で、気相法有機単結晶の形態評価そのものは全くと言って良いほど遂行されず、その品質は不明のまま取り残されていた。

気相法有機結晶が有機薄膜に類似する特徴を有すものと仮定すると、有機単結晶は薄膜と同じように粒界などの欠陥を多く含んでいて、そのような箇所が原因で移動度が律速される可能性が高いと推測された。しかし、このこと自体の実証が不十分であり、検証への取り組みが遅延として進んでいなかったのである。

そこで、本研究で、デバイス化を目的とする有機単結晶の欠陥の研究を行うに至ったのである。

2. 研究の目的

上述のような背景のもとで本研究を行ったが、目的は「デバイス化のための」有機単結晶の欠陥研究である。いわゆる、応用を目的としない、データベース構築のための欠陥研究とは異なる。デバイス化に不利とならない担体の通り道を見出すことが大切である。つまり、欠陥の方位を実験的に明らかにした上で、如何にすれば無欠陥の結晶を育成することが出来るか、あるいは、無欠陥結晶を育成することが困難であることを認めた上で、如何なる結晶学的方位に担体を移動させれば、欠陥の影響を最小限にとどめることができるかを見出すことが本研究の目的であった。

この目的を達成するために特に次のような事項を念頭に置いた。デバイス性能向上の視点から考慮すべきポイントは担体数増加

と移動度向上であるが、いずれの場合も結晶の品質が大きな影響を及ぼす。その主な原因は不純物や結晶粒界、格子不整合などであり、たとえ理想的な周期構造部分で高移動度が実現出来ていたとしても、粒界等による律速の結果、結晶全体での移動度の向上が見込めなくなる。結晶品質の改善が無論最重要であるが、これが達成されない場合であったとしても、物質特有の結晶欠陥の特徴を十分に把握し、そのような部位を回避する方位を活用すれば移動度向上が見込める。

3. 研究の方法

主に、断面X線トポグラフ実験と走査型プローブ顕微鏡実験による有機単結晶の品質評価を行った。結晶は、気相法によって作製した。アントラセンなどは、板状結晶として得られるが、断面トポグラフ法により鮮明な転位像を映し出すために、運動学的並びに動力学的回折理論に基づくそれぞれの計算を行って、転位コントラストが明瞭となる結晶の厚さを決定し、その厚さ以上のサイズの結晶を育成するように試みた。予備実験で使用したポリジアセチレンについて、およそ 1 mm 以上の厚みが必要であることが実験と計算の両面より判っており、吸収係数との関係から結晶が厚すぎても薄すぎてもよくないため、随時、物質毎に正確な計算を行って適切な厚さの結晶を育成し、実験試料とした。断面X線トポグラフ実験では、スリット幅を数 $10\text{ }\mu\text{m}$ × 数 mm 程度に調整して実施した。また、摩擦係数測定により転位線方位に摩擦係数が低下するかを調べた。転位線と平行な方位に走査することにより摩擦係数が低下することが判っており、この実験を行うことにより転位の消滅法則によって決定される転位の種類を補償できる。また、断面像を取得して表面に現れている高低差を調査し、転位に起因する面すべりを生じているか調べた。面すべりが生じている場合には何層程度のすべりであるかを計算によって見積もった。アントラセンの場合、1 層以下(1/4 層)の面すべりが生じていることを確認済であるが、このような知見は、デバイス構築の上で欠かすことの出来ない重要データとなり得る故に、念入りに再実験を実施した。

また、有機半導体をデバイスに用いる際に配線の設置が必要となるが、有機・無機界面の構造安定性の課題が浮上する。この問題の検証を実験・理論の両面から取り組んだ。炭化水素分子末端 CH_3 -基を CF_3 -基に変えた化合物、さらに $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -を $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ -に変えるように、系統的にフッ素化した炭化水素分子の自己組織化膜をつくり、その表面エネルギーの変化を調査した。さらに、無機・無機界面安定性に関して、モデルとして Nd/Mo(110) , Ba/Mo(110) を選定して、各系における表面超構造の安定性に関する考察を理論的に行って比較検討した。

格子欠陥に関する検証を行った有機結晶について、デバイス化の基礎的知見を得る目的で、半導体電流－電圧特性を実験・理論両面から検討した。実験的には、微小領域測定に極めて有効な走査型プローブ顕微鏡を使用した。導電性原子間力顕微鏡(AFM)モードを用いて、電流－電圧特性を評価した。チャンネル幅は数百～数十 nm に設定した。測定電流域は ± 100 nA 程度であり、印可電圧を ± 10 V の範囲で制御した。観測された非オーミック挙動に関して、ポーラロンホッピング理論、パーコレーション理論、共鳴トンネリング理論を主に適用し、理論的解析に取り組んだ。格子欠陥に関する実験結果と、この理論的検証結果の双方を比較検討することで、総合的に、移動度低下を回避できる結晶学的方位の決定に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 板状及び樹脂状ペンタセン結晶の品質について

ペンタセン結晶について、平板状単結晶と平板樹枝状結晶の二形態の出現が確認された。光学顕微鏡と走査型プローブ顕微鏡によって形態を評価したところ、両者は一見全く異なる形態を示すにも関わらず、出現する面に差異は認められないことが判った。また、いずれの形態の結晶も同一の成長条件下で得られ、成長条件にも大きな差異はない。X 線回折による歪み評価の実験結果を解析したところ、比較的長い成長時間で得られた樹枝状結晶の品質が、短い成長時間で得られた平板単結晶よりも良いことが示唆された。樹

枝状結晶は一般的に枝同士の接合部位に欠陥が入りやすく、このため品質が低く見なされるケースが多い。しかし気相法で得られたペンタセン結晶に関しては、その柱面に板状結晶と同一面を有していることが多かったことから、転位の導入は比較的少ないと考えられ、品質は板状結晶と大きく変わらない可能性が高い。X 線トポグラフによる転位像観察など、他の要素を今後十分考慮する必要はあるものの、デバイス化を視野に入れる場合の重要な指針ともなり得る成果と言える。本成果は、学術学会誌への投稿の準備を進めている段階にある。また、分子構造の類似するアントラセン等についても同様の傾向があると思込まれることから、本知見の一般化のための実験検証を進めている。

(2) ポリジアセチレンの高分子鎖方位決定の実験手法について

2007 年 12 月にヘルシンキで開催された EuroNanOSH 国際会議において、ポリジアセチレンの高分子鎖方位の検証に摩擦顕微鏡実験が有効であることを報告した。従来、ポリジアセチレンの高分子鎖方位決定の方法として用いられてきたのは X 線回折等の放射線を用いる手法であった。摩擦顕微鏡によるポリジアセチレン単結晶並びに LB 膜表面観測の結果、高分子鎖方位と平行に摩擦測定を行った場合には低摩擦力を観測し、一方、高分子鎖と垂直の方位に走査した場合には高摩擦力を観測した。摩擦力の最低値は、高分子鎖方位に走査した場合であったことから、ポリジアセチレンの高分子鎖決定手法として摩擦顕微鏡が適していることを結論付けた。放射線のように実験者の被曝可能性を有する実験手法を回避できる新手法の開拓は、ヒューマンヘルス・セーフティという観点で重要である。同時に、結晶学に深い伝統を有すヘルシンキ大学鉱物学の専門研究者との議論の内容は本研究推進に大きな指針を与えるものであった。

(3) アントラセン等有機低分子結晶並びに高分子ポリジアセチレンの電流－電圧特性の検証

有機デバイス化のための基礎として欠陥

の方位を調査した試料について、デバイスを構築する前段階の試験的特性評価を目的として、導電性 AFM による局所領域電流-電圧特性を調べた。試験対象とした試料は、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ポリジアセチレンである。局所領域とは長くとも数百 nm 程度であり、数十 nm 程度のチャンネル幅での評価を特に集中的に実施した。高い再現性で非線形特性を得ることが出来たが、その評価は、ポーラロンホッピング理論、パーコレーション理論、共鳴トンネリング理論などにに基づき、多角的に検証しているところである。いずれにせよ半導体特性が現われているが、移動度向上の観点から、さらに踏み込んだ議論を要する。特に、アントラセン結晶(001)面に平行に入る欠陥を回避する方位にて電流-電圧特性評価を行うことの有用性が判ったことは本研究における大きな進歩と言ってよい。

(4) ヘテロエピタキシャル薄膜の構造解析について

本研究推進は、ヘテロエピタキシャル薄膜の構造と成長に関する進展につながった。マイカ及びグラファイト低指数基板表面上への有機低分子結晶の育成の結果、エピタキシャル方位関係を維持することが確認された。有機デバイス構築の目的でエピタキシーの検討を行う過程で、副次的に Nd/Mo(110)、Ba/Mo(110)各系のエピタキシャル方位関係に関する研究成果が挙げられた。

Nd/Mo(110)系に関しては、Nd 蒸着膜の膜厚と基板 Mo(110)表面の温度とを 2 軸とする 2 次元表面状態図を作成した。Nd 蒸着膜厚 1 原子層以下において、1 次元周期構造をはじめ、 (14×2) 、 (13×2) 、 (11×2) 、 (8×2) 、 (6×2) 、 $c(6 \times 2)$ 、 $c(4.5 \times 2)$ 、 $c(5 \times 3)$ の 9 種類の各表面超構造の出現する条件を明らかにすることが出来た。また、蒸着膜厚 1 原子層以上の条件においては、低温領域では、層状成長、高温領域では、層上島成長することが明らかとなった。この成果は、磁性デバイス構築の際の指針として有望である。本成果は、国際学会誌へ掲載され、開示されている。

Ba/Mo(110)系に関しては、Ba 蒸着膜厚 1 原子層以下において、3 種類の表面超構造の出

現を確認した。特に、 $c(2 \times 2)$ 構造に関して、反射高速電子回折実験の結果、回折ストリークが異常に伸延する特徴を有し、再現性があることから、構造モデルの検討が求められていた。本研究成果では、解析的にその説明を行ったものである。本成果は、既に国際学会誌に掲載され、開示されている。

(5) アントラセン結晶の断面 X 線トポグラフについて

アントラセン結晶について、断面 X 線トポグラフ実験で得られたデータを解析したところ、高い再現性で、層状の(001)面と平行な方位にストライプ状のコントラスト像が確認された。これは、アントラセン結晶の転位方位を特定する上で有力な手がかりであると考えられる。より多くの追試を行ない、目下解釈を深めている。

(6) 自己組織化膜表面の濡れ性について

有機デバイス構築の基礎として、界面安定性に関する議論を行った。特に、自己組織化単分子膜表面の濡れ性について実験と理論の両面から考察をした。特に、炭化水素分子の末端にある CH_3 -分子を CF_3 -分子に変えた化合物、さらに $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -を $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ -に変えるように、系統的に分子レベルでフッ素化した炭化水素分子の自己組織化膜を創製し、その表面エネルギーの変化を調査した。実験・理論の検討結果は、共に、自己組織化膜の最表面から 5 分子層のフッ素化によって炭化フッ素分子表面と同等の表面が形成されることが判った。このことは、2 種類以上の分子種層からなる薄膜表面の性質は、最も表面に近い分子種層の性質だけで決まるのではなく、その最表面からの膜内方向の分子種に依存することが判明した。

SPring-8 と学習院大学、山口東京理科大学におけるシンポジウム等における講演を行い、専門研究員らとの議論を行うことで、実験結果の解釈を深めることが出来た。

2 年の期間で成果をあげるため、当初予定したエフォート 30%を超えた労力を費やしたにも関わらず、議論の煮詰めのために時間を要し、欧文関連学会誌ならびに国内外

の会議報告が未だ数報にとどまっている。目的に沿う研究推進はおよそ 60～70%程度達成したと見ているが、学術的あるいは実用的な影響力を考慮すると、実験事実の解釈の信頼性を高める意味で、より多くの追従実験並びに切り口の異なる実験を実施する必要があると考えている。2009 年度以降、本研究成果の検討を継続・深化させ、順次、出来るだけ早く学術学会誌等に報告する所存である。

本科学研究補助金の大きな援助のもとに、順調に研究活動を実施できたことを心から感謝している。

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 3 件)

- ① Sadaharu Jo and Yoshihiko Gotoh:
Slight Rotation of c(2×2) Structure of Ba/Mo(110) System,
Japanese Journal of Applied Physics,
47 (2008)8010-8011.
査読有り
- ② Mitsuru Takenaga, Sadaharu Jo,
Michael Graupe, T Randall Lee:
Effective van der Waals surface energy
of self-assembled monolayer films
having systematically varying degrees
of molecular fluorination,
Journal of Colloid and Interface
Science **320** (2008) 264-267.
査読有り
- ③ Sadaharu Jo and Yoshihiko Gotoh:
Two-Dimensional Phase Diagram of
Nd/Mo(110) System,
Japanese Journal of Applied Physics
46 (2007)1620-1621.
査読有り

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① Sadaharu Jo and Mitsuru Takenaga:
Determination of Backbone Chain
Directions of PDA using FFM
European NanOSH Conference
-Nanotechnologies:
A Critical Area in Occupational Safety and
Health, Helsinki, Finland
- ② 城 貞晴
気相法有機単結晶の構造評価
Spring-8 利用者懇談会 平成 19 年度 第

1 回 X 線トポグラフィ研究会(大阪, 2007 年 8 月)

- ③ 城 貞晴、竹永 満
輸送気相法による有機単結晶の育成と構造評価
学習院大学計算機センター特別研究プロジェクト「結晶成長の数理」
第 2 回研究会(東京, 2008 年 12 月)
- ④ 城 貞晴、竹永 満、浅野 鎌宏
PDA 薄膜の電流特性に現われる共鳴トンネリングと電界放出現象
山口東京理科大学液晶研究所・先進材料
研究所合同シンポジウム(2008 年 3 月)
- ⑤ 城 貞晴、竹永 満、浅野 鎌宏
Au 基板上 PDA 薄膜に及ぼすアニーリング効果
山口東京理科大学液晶研究所・先進材料
研究所合同シンポジウム(2008 年 3 月)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

城 貞晴 (JO SADAHARU)
愛知学院大学教養部・講師
研究者番号：00329856

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし