

有機半導体における電子物性の解明と制御

山根宏之 分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38
 上野信雄 千葉大学大学院融合科学研究科 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
 関一彦† 名古屋大学大学院理学研究科 〒464-8602 愛知県名古屋市中種区不老町
 †2008年6月30日逝去

要旨 次世代産業の中核を担うであろう有機 EL 素子, 有機トランジスタ, 有機太陽電池などの有機デバイスでは, 有機固体や界面の電子状態がデバイスの機能発現や効率に大きく影響する。これらのデバイスを構成する有機半導体は異方性を持った量子構造体で, その集合体である有機固体・界面は多種多様な構造を形成し, 集合状態に依存した物性が現れる。最近では, 試料作製技術や各種分析法の飛躍的発展により, 分子の集合状態と電子状態の相関についての詳細な議論が可能となってきた。本稿では, 有機半導体分野の分子配向や電子物性に関する研究の進展について紹介する。

1. はじめに

1.1 有機デバイス関連界面の電子状態

赤松・井口らによって多環芳香族炭化水素の導電性が発見され, 「有機半導体」と名付けられて半世紀以上が過ぎ¹⁾, 現在ではディスプレイや照明などで有機 EL (electroluminescence) 素子が実用域に達した。また, トランジスタや太陽電池などの有機デバイスの研究・開発も急速に進展している。これらのデバイスは, 軽量・柔軟といった特徴を持つだけでなく, エネルギー・環境問題にも貢献できる可能性を持つ。ここで, 有機デバイスの動作原理について有機トランジスタを例に考えると, 有機/金属界面での電荷授受, 有機/絶縁層界面での電荷蓄積, 有機層での電荷輸送などの種々の有機電子物性によってデバイスとしての機能が発現し, その機構には有機半導体の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital; HOMO) や最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) が直接的な役割を果たす (Fig. 1)。特に有機/金属界面での電子準位接続 (energy level alignment; ELA) は界面電荷注入の物性に関連しており, 関 (名大) らのグループによる先駆的研究²⁾を契機に世界的に精力的な研究が行われている。一般に清浄な金属基板上に有機分子を堆積すると, 数分子層以内の界面直近では電荷分布の再構成が生じ, 正負電荷のシートが向かい合った界面電気二重層 (interface dipole; ID) が形成される。多くの有機/金属界面では, ID によって界面にポテンシャル段差が生じ, 有機層と金属の真空準位 (vacuum level; VL) が界面で一致せず, この VL シフト (Δ) が有機/金属界面の ELA に影響する (Fig. 1)。これはつまり, (i)半導体/金属界面で両者の VL は一致し, (ii)両者の Fermi 準位 (E_F) が揃うように半導

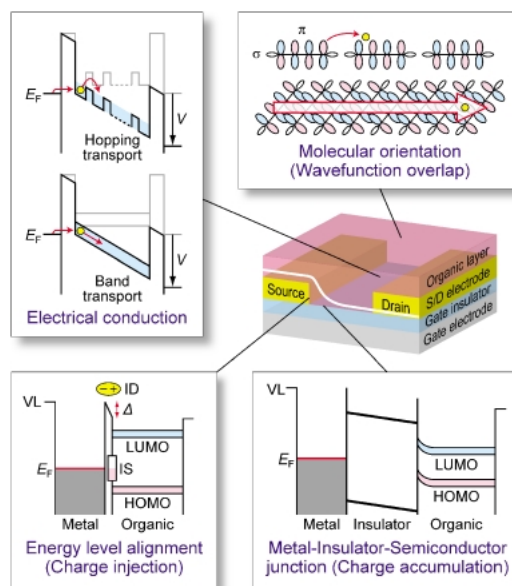


Fig. 1 Energy diagrams related to organic devices: the case of organic field-effect transistors.

体のバンドが曲がる, という仮定に基づいた Mott-Schottky モデルが有機/金属界面では適用できないことを意味する。このような ID が形成される要因としては, (1)電荷移動, (2)化学結合, (3)鏡像効果による金属に接した分子内の電子雲の片寄り, (4)金属表面からしみ出した電子雲の分子吸着による押し戻し効果, (5)極性分子の配列, などが複合的に働いていると考えられる²⁾。ID による ELA の変動は有機デバイス分野の黎明期では十分に認識されていなかったが, 現在では, 実デバイスに関連した界面電子構造を実測する重要性が多くの研究者に認知されている。最近で

は、有機/金属界面の ELA を定量的に推測するための理論モデルを確立するため、界面に形成される界面単位 (interface state; IS) の成因とその役割が注目されている。この主題に関する詳細は文献²⁻⁴⁾を参照して頂きたい。

これまでのナノエレクトロニクスを牽引してきた Si などの無機半導体では、精密かつ系統的な基礎物性研究がその発展を支えてきたように、有機デバイスの高性能化や新たな展開を目指す上で、多種多様な有機電子物性を正しく理解することは重要である。しかしながら、上述したように、有機半導体の基礎物性においては、これまでに培われてきた無機半導体での理解で全てが説明できるわけではない。また、無機半導体では原子の積み重ねによる非局在化した電子系で物性が発現するのに対し、有機半導体では固体内部や界面における有機分子の局在化した分子軌道の重なり方に依存した物性が発現する。言い換えれば、有機デバイスを構成する有機分子自身の特性とその集合状態の制御によって、有機電子物性の制御が可能となる。そのため、有機電子物性の理解と制御は、有機デバイスの動作機構の理解と性能向上という応用面だけではなく、物性発現の原理探求という基礎学術面でも重要である。

このような背景から、有機半導体の基礎物性は世界各地で研究されているが、多種多様な有機電子物性に対する統一的理解は得られていないのが現状である。これは、有機分子自身の化学構造や有機薄膜・界面の幾何構造の複雑さによって現象の解釈が難しくなるためである。しかしながら最近では、試料作製技術や表面科学的手法の飛躍的発展により、種々の有機電子物性に対する有機薄膜・界面の幾何構造との相関について詳細な議論が展開され始めている。

1.2 有機半導体分野の放射光利用研究

有機半導体の基礎物性を調べる上で、放射光利用研究は有効なアプローチの一つで、後述のように、分子配向の決定や電荷輸送の物性に関連した研究を展開できる。有機固体に対応した放射光利用研究ビームラインが建設されたのは、HASYLAB のビームライン F2 が最初である。その後、分子科学研究所の UVSOR に有機固体専用角度分解光電子分光ビームライン BL8B2 が建設され⁵⁾、これまでに様々な有機固体の研究が展開されている。例えば、3 節で紹介する有機固体のバンド構造は、有機デバイスにおける電気伝導機構解明という観点から重要であるが、BL8B2 では古くからこの主題に関する研究が行われ、世界をリードする結果が得られている。また、2 節で述べる光電子強度の角度分布の解釈についても、最近のドイツ物理学会などで注目され始めているようである。現在では、MAX-lab, ELETTRA, BESSY といった世界各地の高輝度放射光施設に有機固体研究に対応したビームラインが建設されており、ドイツの先端技術を結集した SMART (spectromicroscope for all relevant techniques) 計画では、最初の研究例として有機薄膜成長のリアルタイム顕微

分光が採用されている⁶⁾。このことから、有機固体に対する放射光利用研究の有効性と重要性が伺えよう。国内においてもこのような動きは例外ではなく、KEK-PF では有機薄膜・生体分子研究用 VSX ビームラインの建設が進められており、UVSOR においても BL8B2 以外のビームラインで有機固体の研究が展開されている。

本稿では、有機半導体分野における基本的かつ重要な薄膜構造 (分子配向・配列) と電荷輸送機構の問題に対する最近の研究の進展について、放射光利用研究を中心に紹介する。

2. 薄膜構造の決定と制御

有機半導体の薄膜構造制御は有機電子物性の解明と制御につながる重要な主題である。固体表面に作製した有機薄膜の構造と成長は、主として分子-基板間相互作用と分子間相互作用のバランスで決まる。このバランスを制御することが有機薄膜の構造制御につながり、具体的な方法としては、有機分子への官能基の導入、基板元素の選択、成膜時の基板温度、自己組織化単分子膜やステップバンチ (微傾斜) を利用した基板表面の修飾などが挙げられる。このようにして作製した有機薄膜について、どのようにして分子配向・配列を決定するのかについて紹介する。

2.1 X 線吸収分光法

有機薄膜の分子配向を決定できる一般的な手法として、X 線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy; XAS) が挙げられ、多くの放射光施設で有機薄膜の XAS 実験が行われている。XAS とは、元素によってエネルギーが大きく異なる内殻準位の励起に伴う軟 X 線の吸収強度を測定する手法である。有機半導体は主として炭素、窒素、酸素などの軽元素からなり、これらの吸収端近傍では内殻準位から空準位への電子遷移が多く生じ、その XAS スペクトルは空準位の部分状態密度を反映する。また、同じ元素でも周辺環境が異なればエネルギーが異なることを利用して、サイト選択的な局所電子状態解析も可能である。XAS には様々な計測法があり、脱出深度の深い低速二次電子まで計測する全電子収量法 (total electron yield; TEY) はバルクの寄与をかなり含む。表面感度を高めるには、遅い電子を電場で追い返す部分電子収量法 (partial electron yield; PEY) や特定元素の Auger 電子のみを計測する Auger 電子収量法 (Auger electron yield; AEY) がある。一方、試料からの蛍光 X 線を計測する蛍光収量法 (fluorescence yield; FY) は脱出深度が 100 nm のオーダーであるため、バルク敏感な方法である。

一例として、SiO₂/Si(111) 基板に典型的な有機半導体である亜鉛フタロシアニン (ZnPc) を 50 nm 堆積させた試料の C K 吸収端 FY-XAS スペクトルを Fig. 2 に示す (UVSOR, BL3U で測定)。基板温度 300 K で作製した

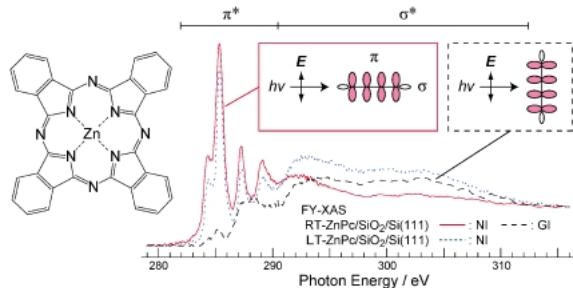


Fig. 2 FY-XAS spectra of the 50-nm-thick ZnPc films on SiO₂/Si(111) prepared at the substrate temperature of 300 and 88 K.

ZnPc 薄膜 (RT-ZnPc) の場合、FY-XASスペクトルは顕著な入射角依存性を示す。斜入射 (GI) では光の電場ベクトル E が基板表面にはほぼ垂直で、そのスペクトル (黒波線) にはほとんど吸収ピークがない。一方、直入射 (NI) では光の電場ベクトル E が基板表面に平行で、そのスペクトル (赤実線) には C 1s から π^* 軌道への遷移に由来する鋭い吸収ピークが現れる。内殻励起の選択律によれば、C 1s から π^* 軌道への遷移は、 π 電子系を構成する C2p_z 軌道の軸に E が平行 (垂直) なときに許容 (禁制) 遷移となる。このことから、RT-ZnPc/SiO₂/Si(111) では、分子は基板表面に対して立っていることが分かる。これは、基板表面が不活性な絶縁膜であることと、膜厚が十分に厚いことから分子-基板間相互作用が弱く、分子間相互作用が優先的に薄膜形成に作用するためである。一方、基板温度88 K で作製した ZnPc 薄膜 (LT-ZnPc) の場合、FY-XAS スペクトルは顕著な入射角依存性を示さず、室温蒸着膜の NI と GI のスペクトルを足し合わせたような形状を示す (青点線)。これは、成膜時の基板温度が十分低い場合、分子間相互作用による薄膜の結晶化が生じず、非晶質膜が形成されたためである。このような結晶構造に依存した分子間相互作用の変化は、筆者らが最近行った軟 X 線発光分光法によって観測に成功している⁷⁾。

XAS による分子配向の研究は有機単分子膜の系にも適用することが可能であるが、その C K 吸収端に注目したい場合、ビームライン光学系の炭素汚染に注意しなければならない。炭素汚染が問題にならない場合は、基板表面における分子配向に関する知見に加え、有機-金属間の電荷移動による空準位電子状態の変化といった知見を得ることも可能である^{8,9)}。

2.2 角度分解紫外光電子分光法

固体内部に束縛された電子を外部光電効果によって励起し、真空中に放出された電子のエネルギー分布を計測する手法を光電子分光法 (photoemission spectroscopy; PES) と呼び、PES スペクトルは被占準位の状態密度を反映する。特に直線偏光を用いた角度分解紫外光電子分光法 (angle-resolved UV photoemission spectroscopy; ARUPS)

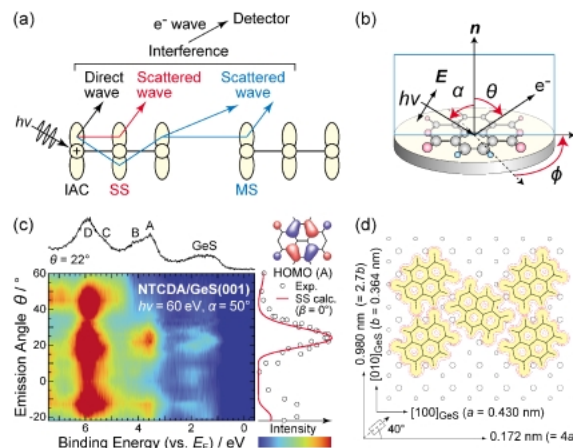


Fig. 3 (a) Schematic of independent atomic center (IAC), single scattering (SS), and multiple scattering (MS) approximation in the photoemission process. (b) Experimental geometry. (c) Intensity map for θ dependence of the ARUPS spectra of the NTCDA single-domain monolayer on GeS(001). (d) Two-dimensional lattice and molecular orientation at lattice points determined for the NTCDA single-domain monolayer on GeS(001).

で計測される光電子強度は、始状態分子軌道の空間分布を強く反映した角度分布を示す。一般的には、光学遷移の選択則から定性的に分子配向を推定したり、分子軌道と同じ対称性の原子軌道に単純化して解析したりできるが、この方法では光電子強度の角度分布を定量的には説明できない。有機半導体のような大分子系における光電子強度を定量的に解析できる実用的な方法として、「ある分子の始状態分子軌道を構成する個々の原子軌道からの光電子波に、分子軌道係数と原子位置の差による干渉効果を取り入れて光電子強度を計算する」独立原子中心 (independent atomic center; IAC) 近似に基づく方法がある¹⁰⁾。これに終状態として残された正孔による散乱や、終状態波動関数において周りの原子ポテンシャルによる光電子の一回散乱 (single scattering; SS) を考慮することで近似レベルを上げることができ (Fig. 3 (a)), 多くの有機薄膜の ARUPS スペクトルに対して定量的な解析が行われている^{10,11)}。この主題の研究は、上野 (千葉大) らのグループを中心に展開されており、最近では、基板表面の原子や周辺分子などによる多重散乱 (multiple scattering; MS) 効果を取り込む試みも行われている¹²⁾。この解析法による研究を行うにあたって、実験的には、励起光の入射角 (α), 光電子の放出角 (θ), 基板の面内方位角 (ϕ) をパラメータとした ARUPS 実験 (Fig. 3 (b)) を行い、光電子強度の角度分布を得る必要がある。その後、分子軌道計算から得られる始状態の分子軌道係数を用い、実験上の上記パラメータに加え、分子の傾斜角 (β) と基板の結晶軸に対する分子軸の回転角 (ϕ_m), および近似レベルをパラメータとして実験結果を解析する。

Fig. 3 (c) は、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

(NTCDA)の単結晶単分子膜を GeS(001)表面上に作製し、ARUPSの θ 依存性をUVSORのBL8B2で測定した結果である¹¹⁾。横軸を基板の E_F を基準とした束縛エネルギー、縦軸を θ とし、光電子強度をカラーマップ化している。この実験では、前もってIAC近似とSS近似による分子軌道のイオン化断面積の角度依存性を計算しており、HOMOからの光電子強度が最も強くなる条件($h\nu = 60$ eV, $\alpha = 50^\circ$)で実験を行った。実験結果を見ると、3.5 eV付近に現れるピークAはNTCDAのHOMO準位に帰属され、これよりも低エネルギー側に現れる弱い構造はGeS基板のGe4pとS3pバンドである。ここで、HOMOピーク強度の θ 依存性を見ると、 $\theta = -15^\circ$ と 26° で極大を示している。この結果について、SS近似による解析を行ったところ、分子の傾斜角が $\beta = 0^\circ$ のときに実験結果を良く再現できた。また、光電子強度の ϕ 依存性の実験とその解析から、Fig. 3(d)に示す分子配向・配列モデルを決定できた¹¹⁾。しかしながら、光電子強度の ϕ 依存性については、SS近似で実験結果を完全には再現できなかった。これはSS近似のレベルが不十分であることを示しており、より詳細な解析には、基板による後方散乱や周辺分子による多重散乱の影響を考慮する必要がある。

2.3 X線定在波法

有機/金属界面のELAの問題においては、界面電気二重層IDや界面準位ISの成因とその役割を解明しようとする研究が展開されており、分子-基板間の吸着距離がこれらの問題における重要なパラメーターとして指摘されている^{13,14)}。このような有機/金属界面の吸着構造と電子状態には、界面で働く交換相関エネルギーに加え、van der Waals (vdW) 相互作用が重要な役割を果たすことが理論研究によって指摘されている¹⁵⁾。しかし、表面・界面の理論研究で広く用いられている密度汎関数法ではvdW相互作用を適切に取り入れ難いことが多く、有機-金属間の吸着距離を正確に推定するのは容易ではない。これを補う方法として、吸着種構成元素と基板表面に対する位置情報が得られるX線定在波法(X-ray standing wave; XSW)の有機/金属界面への適用が注目され、電子状態との相関について議論が展開されている¹⁶⁻¹⁸⁾。

XSWは入射X線と反射X線がBragg条件下で干渉する際に生じる定在波を利用して内殻準位の電子を励起し、そのPESスペクトルを計測する手法である。X線の入射角や励起波長の掃引によって定在波を走査し、注目する原子と定在波の腹(節)の位置が一致すると、そのPESピークは極大(極小)を示す。このような定在波走査で得られたPESピーク強度の変化(XSWプロファイル)に対して、入射X線の電場(E_i)と反射X線の電場(E_d)の重ね合わせで得られる電場強度 $I(E)$ を用いた線形解析を行うことで、基板表面と吸着種との結合距離に関する知見が得られる。

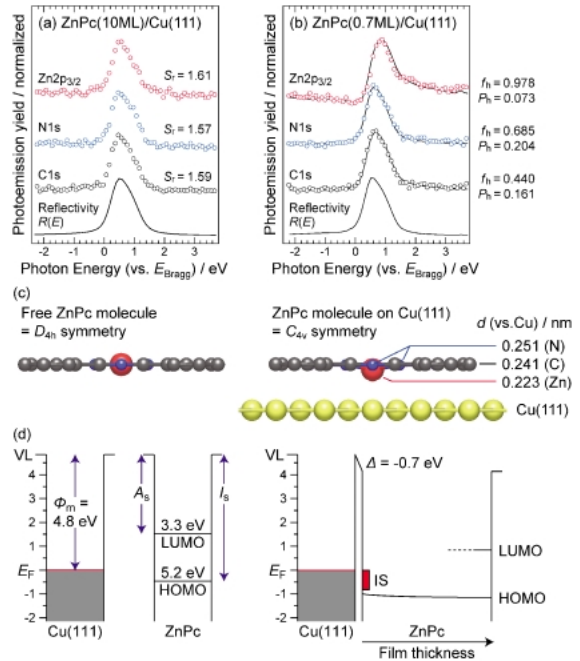


Fig. 4 XSW profiles obtained from (a) multilayer and (b) monolayer films of ZnPc on Cu(111). (c) Schematic conformation of free ZnPc and ZnPc on Cu(111) derived from XSW. (d) Energy diagram of the ZnPc/Cu(111) system derived from ARUPS.

$$\begin{aligned}
 I(E) &= |(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_d) \cdot \mathbf{E}_i|^2 \\
 &= 1 + S_f R(E) + 2C |S_i| \sqrt{R(E)} f_h \\
 &\quad \times \cos \left(\int R(E) dE - 2\pi P_h \right)
 \end{aligned}$$

ここで、 S_f は非双極子因子、 S_i は非双極子項、 $R(E)$ はX線反射率、 f_h はコヒーレント率、 P_h はコヒーレント位置である。

一例として、Cu(111)表面上に作製したZnPc薄膜に対するXSW実験の結果をFig. 4に示す¹⁹⁾。XSWは垂直入射条件での励起波長掃引法を採用し、欧州放射光施設(ESRF, Grenoble)のID32で実験を行った。平面分子であるZnPcはC, N, Zn, Hで構成され(Fig. 2)、ZnPc多層膜(Fig. 4(a))では、C1s, N1s, Zn2p_{3/2}のXSWプロファイルはほぼ同じ線形を示す。一方、ZnPc単分子膜(Fig. 4(b))では、C1sとN1sのXSWプロファイルはほぼ同じ線形を示すものの、Zn2p_{3/2}のXSWプロファイルは異なった線形を示す。このXSWプロファイルに対する線形解析から、Cu(111)表面のZnPc分子は分子構造が変動し、ZnPcの中心金属Znが基板側に突き出した構造をとり、C原子とN原子も基板との結合距離が互いに若干異なることが分かった(Fig. 4(c))。この結果は、有機/金属界面での分子-基板間相互作用が局所的に異なっていることを示唆しており、分子軌道の安定化がサイト毎に異なっていることが考えられる。実際に、ZnPc/Cu(111)界面において

は、ZnPcのイオン化ポテンシャル ($I_s = 5.2$ eV) と電子親和力 ($A_s = 3.3$ eV) およびCu(111)の仕事関数 ($\Phi_m = 4.8$ eV) の大小関係では説明できないISが形成される (Fig. 4 (d))¹⁹⁾。このような有機/金属界面に特有のISの発現には、分子構造の変動による電子構造の変動や、基板を介した分子間相互作用が密接に関与していると考えられる。

3. 有機固体の電気伝導機構：バンド伝導

一般的な有機固体は弱いvdW力で集合しており、分子に緩く結合した π 電子が電気伝導に参与する。分子間の π 電子の重なりが大きい場合、無機半導体に類似のエネルギーバンドが形成され、バンド内での電荷輸送が可能になる(バンド伝導)。一方、 π 電子の重なりが小さくなると、エネルギーバンドは形成されにくくなるか十分なバンド幅を持たなくなり、電荷は熱的に起こされた振動との相互作用で輸送される(ホッピング伝導)。これらの機構を理解する上で、ARUPSは直接的かつ有効な手法として知られている。本節では、ARUPSによる有機薄膜のバンド伝導に関する研究の進展について述べ、次節でホッピング伝導に関する研究の進展について述べる。

ARUPSによるバンド構造の決定法について簡単に説明する。Fig. 5は光電子放出過程におけるエネルギーと波数の保存則の模式図である。光電子放出過程における始状態と終状態の電子のエネルギーをそれぞれ E_b と E_k とし、励起波長を $h\nu$ とすると、 $E_k = h\nu + E_b$ が成り立つ。ここで、電子が固体表面を通過して真空中へ脱出する際、Fig. 5 (b)に示すように、表面平行方向では波数ベクトルの表面平行成分は保存され、表面垂直方向では、電子の感じるポテンシャル勾配の存在によって波数ベクトルの表面垂直成分は保存されない。これより、終状態の電子は固体内部の平均ポテンシャル (V_0) の影響を受けている以外は自由電子的であるとし、終状態の電子の有効質量は自由電子質量 (m_0) と等しいとすると、以下のエネルギーと波数の関係が成り立つ。

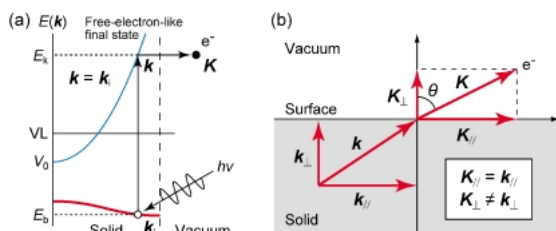


Fig. 5 Conservation of wave vector. (a) Photoexcitation: the wave vector of initial state k_i is conserved for photoexcitation, $k = k_i$. (b) Escape from the surface: the component of parallel to the substrate ($k_{||}$) is conserved at the solid/vacuum interface, while the vertical component (k_{\perp}) is not conserved.

$$E_k = \frac{\hbar^2(k_{||}^2 + k_{\perp}^2)}{2m_0} + V_0$$

ここで、表面平行方向に周期的ポテンシャルが形成されている場合、波数ベクトルの平行成分のみに着目すれば $K_{||} = k_{||}$ であるため、光電子放出角 θ を用いることで、次式が得られる。

$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m_0(h\nu + E_b)}}{\hbar} \sin \theta$$

つまり、 $h\nu$ を固定して ARUPS の θ 依存性を測定することで、波数ベクトルの表面平行成分を走査でき、表面平行方向のバンド構造を決定できる。一方、表面垂直方向に周期的ポテンシャルが形成されている場合、表面垂直方向の電子を検出すれば良いため $K_{||} = k_{||} = 0$ であり、波数ベクトルの表面垂直成分は保存されないため、次式が得られる。

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m_0(h\nu + E_b - V_0)}}{\hbar}$$

つまり、垂直放出条件で ARUPS の $h\nu$ 依存性を測定することで、波数ベクトルの表面垂直成分を走査でき、 V_0 を何らかの方法で決定することによって、表面垂直方向のバンド構造を決定できる。この方法は、 $h\nu$ を連続的に変える必要があるため、波長可変なシンクロトロン放射光が必要である。以上の実験で得られたエネルギーと波数の関係 $E(\mathbf{k})$ から、伝導電荷の有効質量 (m^*) や電荷移動度 (μ) に関する議論が可能となる。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{d^2E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2}, \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

3.1 分子内バンド分散

有機固体のバンド構造が ARUPS で実測されたのは、1980年代の関、上野らによるポリエチレンのモデル化合物の分子内バンド分散が最初であり^{20,21)}、その後、多くの系に研究が展開されている²²⁻²⁵⁾。分子内バンド分散とは、Fig. 6 (a) に示すように、一つの分子を構成している繰り返しユニットがバンド分散の要因となっているものである。

一例として、Cu(100)表面に作製したポリエチレンのモデル化合物 (TTC) のフラット配向膜に対する ARUPS の θ 依存性²²⁾ から得られたエネルギーと波数の関係を Fig. 6 (a) に示す。分子内バンド分散では、ユニット間の相互作用は原子間の強い共有結合に依存し、バンド幅は数 eV 程度になる。ポリエチレンのモデル化合物においては、多くの系に対して分子内バンド分散の実測が行われており、実測したバンド構造は ab initio 計算で得られた理想的な一

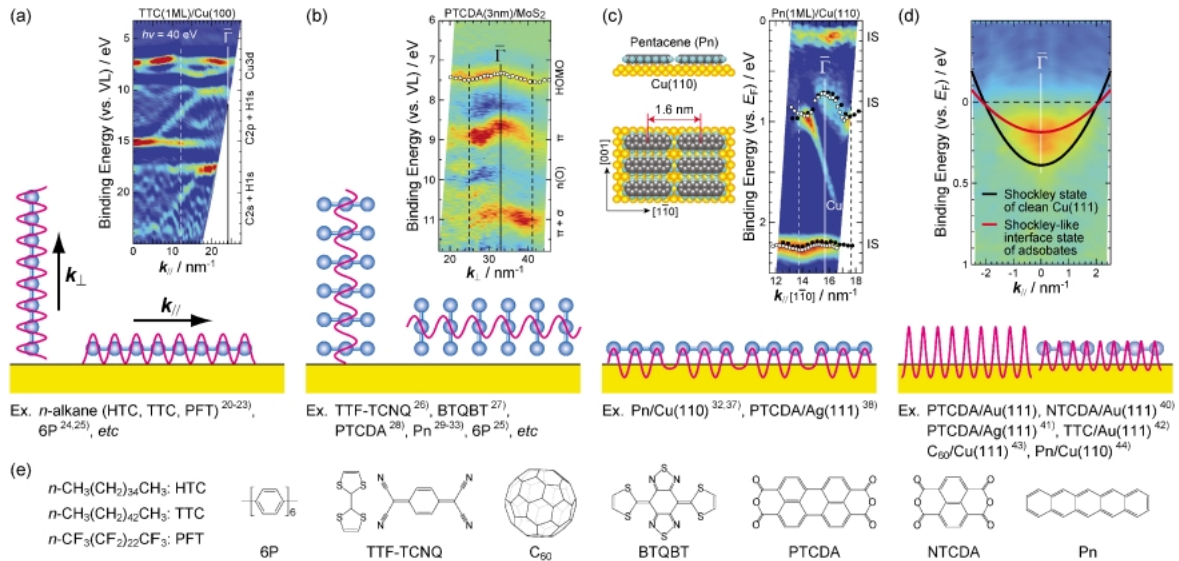


Fig. 6 Schematics and examples of energy band dispersion of organic thin films: (a) intramolecular band dispersion, (b) inter-molecular band dispersion, (c) substrate-mediated band dispersion, and (d) surface-state modification. (e) Molecular structure of hexatriacontane (HTC), tetratetracontane (TTC), perfluorotetracosane (PFT), sexiphenyl (6P), tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ), C₆₀, bis(1,2,5-thiadiazolo)-*p*-quino-bis(1,3-dithiole) (BTQBT), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid-dianhydride (PTCDA), napthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid-dianhydride (NTCDA), and pentacene (Pn)

次元鎖のバンド構造と良い一致を示す²⁰⁻²³)。これにより、ポリエチレンの電子構造は一本のアルキル鎖に局在する一次元的なバンドで支配されており、このような相互作用は16個のユニットにも存在することが分かっている²³)。また、分子内の繰り返しユニットがたかだか6個であるセキシフェニル(6P)では、曖昧ながらも光電子放出過程における波数保存則が成り立つことが示唆され²⁴)、その後、高秩序結晶膜の作製によって、6Pの分子内バンドと分子間バンドが明瞭に観測されている²⁵)。

3.2 分子間バンド分散

固体を構成している分子の周期的な繰り返しをバンド分散の要因となっているものを分子間バンド分散と呼ぶ(Fig. 6 (b))。分子間バンド分散は、有機トランジスタなどの有機固体における電気伝導物性に関連していることから、近年注目を集めている主題である。しかしながら、2000年代までの分子間バンド分散の観測例としては、テトラチアfulvalen-テトラシアノキノジメタン (TTF-TCNQ) などの電荷移動錯体²⁶)、カルコゲン原子を含むビス(1,2,5-チアジアゾロ)-*p*-キノビス(1,3-ジチオール) (BTQBT)²⁷)など限定的であった。これらは分子間電荷移動や分子へのカルコゲン原子の導入によって分子間相互作用が大きくなるように設計されており、そのバンド幅は0.4-0.7 eVである。しかし一般的な有機固体では、分子間相互作用は弱いvdW相互作用のみによるためバンド幅は非常に小さく、測定系に十分なエネルギー分解能が必要である。また、バンド分散測定に耐えうる配向性と安定性を

持った試料膜の作製が困難な点が、分子間バンド分散の実測を難しくしていた。このため、理論計算によって種々の有機結晶のバンド計算が行われるものの、比較対象となるべき実験データが不足していたため、バンド計算における近似レベルに関する統一の見解すら得られていなかった。

2000年代になると、それまでの高品質有機薄膜の作製に関するノウハウの蓄積や、測定系の飛躍的発展により、分子間バンド分散の研究が進化した。筆者らは、ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)の配向積層膜をMoS₂単結晶上に作製し、ARUPSの $h\nu$ 依存性を精密測定することで、0.2 eVという非常に狭いバンド幅を持つ分子間バンド分散を実測することに成功した(Fig. 6 (b))²⁸)。その後、種々の有機半導体に対して分子間バンド分散の研究が展開され²³)、特に有機トランジスタで高い正孔移動度を示すペンタセン(Pn)では、様々な結晶構造に依存した分子間バンド分散が実測されており²⁹⁻³³)、結晶構造の僅かな違いが電荷移動度に大きく影響することが証明された。また、これらの実験から得られたバンド構造の多くは、隣接分子との相互作用のみを考慮した強束縛近似で良く再現できることが明らかとなった。最近では、Pn多結晶膜のUPSスペクトルからバンド構造を抽出・推定する試みも行われている³⁴⁻³⁶)。

3.3 基板を介したバンド分散

Cu(110)表面上のPn単分子膜は、分子長軸が基板の[110]軸方向に沿ってフラット配向した単ドメイン膜を形成する(Fig. 6 (c))⁹)。筆者らはこの高秩序Pn/Cu(110)

界面の電子構造を詳細に調べるため、ARUPSの光電子放出角 θ および面内方位角 ϕ 依存性を測定した。得られた実験結果に対し、単純な分子軌道の対称性に基づいた光学遷移選択則による解析を行った結果、Pn/Cu(110)界面では分子軌道と基板の波動関数の強い混成によって生じた準位分裂に由来する界面準位ISが形成され、これによって分子軌道のエネルギーと対称性が変動していることを明らかにした³⁷⁾。

興味深いことに、このPn/Cu(110)界面においては、 θ の変化に伴うISの周期的な繰り返しシフトを観測した。Fig. 6(c)は $[1\bar{1}0]$ 方向におけるARUPSの θ 依存性をエネルギーと波数の関係で表したもので、0.8 eV付近と2.2 eV付近に現れるISが同一周期の折り返しシフトを示す。この折り返しシフトの周期性から、 $[1\bar{1}0]$ 方向の格子間隔は1.6 nmと求まり、この値は $[1\bar{1}0]$ 方向におけるPn薄膜のユニットセルの大きさと一致することが分かった。ここで、基板表面に対してフラット配向したPn薄膜では、面内方向の分子間相互作用は弱い σ - σ 相互作用で、これによるバンド幅を分子軌道計算で推定すると0.05 eVにすぎず、実験で観測したバンド幅0.25 eVよりかなり狭い。このことから、ISの周期的な繰り返しシフトは、基板電子を介した分子間相互作用によって大きくなったバンド分散が観測されたものと考えられる。これは、分子-基板間の軌道混成によってHOMOやLUMOが分裂して形成するISの分子間バンド分散を初めて観測したものである³⁷⁾。このような基板を介した分子間バンド分散は、PTCDA/Ag(111)の走査型トンネル顕微分光法の研究でも観測されている³⁸⁾。

3.4 Shockley 表面準位の変動

固体表面では固体内部の原子配列周期性によって発生するブロッホ状態が破綻して新たな状態を作る。これに由来する準位をShockley準位と呼び、表面での周期性破綻メカニズムからspバンドギャップ内に形成され、二次元自由電子的に振る舞う。Shockley準位の物理モデルは吸着種/金属界面でも成立するはずで、実際にReinertらは希ガス/金属界面に対して高分解能ARUPSを測定し、Shockley準位の変動(ピーク位置と分散曲率の変化)を観測している³⁹⁾。吸着種によってShockley準位が変動する機構として、吸着種-金属表面間の波動関数の重なりによって生じるパウリ反発が重要な役割を果たすと提案されている。

最近では、この主題の有機/金属界面への適用例が報告され始めている⁴⁰⁻⁴⁴⁾。前出のReinertらはPTCDAやNTCDAの吸着によるAu(111)のShockley準位の変動を観測しており、希ガス吸着系のデータと併せて、Shockley準位のシフト量と吸着エネルギーの間に良い直線関係が成り立つことを示した⁴⁰⁾。また、角度分解2光子光電子分光法により、表面電子の波動関数が界面において有機

薄膜側に染み出ていることを示した⁴¹⁾。金井らはHOMO-LUMOギャップの大きいTTCの吸着によるAu(111)のShockley準位の変動を観測しており、TTCの秩序配列による周期的ポテンシャルの形成によって自由電子的な表面電子系の再構成が生じると提案した⁴²⁾。この表面準位の変動の問題は、電荷輸送の物性というよりは、有機/金属界面の相互作用や準位接続を如何に定量的に議論するかという主題であり、今後の展開が興味深い。

4. 有機固体の電気伝導機構： ホッピング伝導

有機固体において分子の配向・配列に乱れがある場合や、そもそも分子間の π 電子の重なりが小さい場合、3.2項で述べた分子間のバンド伝導は期待できず、電荷は熱的に起こされた振動との相互作用によって分子間をホッピング伝導する。この機構は、物質のイオン化における基底状態と励起状態での電子の自己交換反応と同じ機構で説明でき(Fig. 7(a))、その理解にはMarcus理論が基本となる。Marcus理論によれば、ホッピング伝導による電荷移動度(μ)は次式で与えられ、再配向エネルギー(λ)と分子間重なり積分(t)が重要な役割を担っており、移動度の向上には、 λ を小さく、 t を大きくするように分子や積層構造を設計する必要がある。

$$\mu = \frac{ea^2}{k_B T} \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) t^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(\frac{-\lambda}{4k_B T} \right)$$

有機半導体では、分子振動の方が格子フォノンよりエネルギーが大きいため、電荷と分子振動の相互作用に関する理

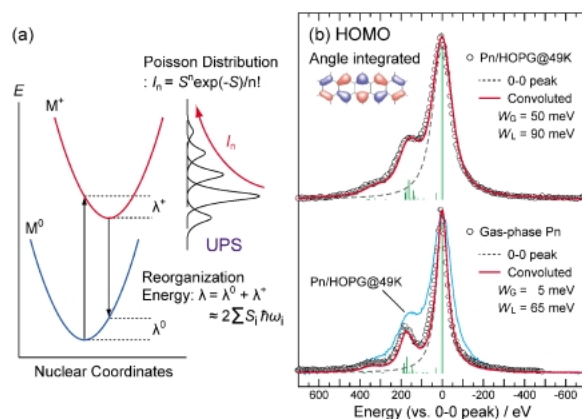


Fig. 7 (a) Typical adiabatic energy surfaces of neutral (M^0) and ionized (M^+) states. The UPS intensity of vibration satellites I_n is shown. The relaxation energy in the ionized state (λ^+) ψ αν βε οβταυεδ βυ μεασθρινγγ I_n . (b) The angle-integrated thin-film and gas-phase UPS spectra of Pn with the best-fit convoluted curves. Vertical bars indicate 0-0 and 0-2 transition intensities of 18 A_g vibrational modes.

解が重要である。この研究には電荷と振動の相互作用に由来する構造が観測できる高分解能 UPS 実験が有効だが、一般的な有機固体では種々の要因によって UPS ピークが拡がりを持ってしまいうために振動構造を検出できない。その代わりに、気相分子の UPS から得られる振電微細構造からホッピング伝導の議論が行われてきた⁴⁵⁾。しかし、有機固体中のホッピング伝導を正しく理解するには、気相分子の UPS では観測できない、隣接分子の分極効果など固体特有の現象も考慮する必要がある。

以上の背景のもと、筆者らは UPS ピークが拡がりを持ってしまいう要因を極力排除した有機薄膜を作製し、その UPS ピーク形状を精密測定することで、電荷と分子振動の相互作用に由来する振電微細構造を種々の有機薄膜に対して観測することに成功した⁴⁶⁻⁴⁸⁾。Fig. 7(b)は、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板に作製したペンタセン (Pn) 超薄膜 ($T = 49$ K) と気相 Pn の HOMO 領域の UPS スペクトルを比較した結果である^{47,48)}。薄膜の UPS は基板からの光電子放出の寄与を差し引いており、比較のため、HOMO の主ピークをエネルギー原点とした。Pn の HOMO は単一の π 軌道からなるにも関わらず、薄膜および気相の UPS ピークは少なくとも 3 つの成分を含んだ非対称形状を示す。この構造は分子振動がイオン化に伴い励起された構造、つまり正孔-分子振動結合に由来する振電微細構造と解釈できる。この構造を比べると、薄膜の UPS では気相の UPS より小さいエネルギー間隔で振動構造が現れ、その強度は気相の UPS より大きい。得られた振電微細構造に対して振動エネルギー分布 ($\hbar\omega_i$) と振動強度分布 (S_i) を考慮した線形解析を行うことで、 λ を求めることができる (Fig. 7(a))。本研究では、Pn 分子の全ての全対称振動 (A_g) が励起され、振動サテライト強度はポアソン分布に従うと仮定した解析を行った。その結果、UPS ピークの振動サテライトには分子面内 C-C 伸縮振動の成分が主として含まれることがわかった。これは、Pn 薄膜中のホッピング伝導には電荷と分子面内 C-C 伸縮振動の振電相互作用が支配的であることを示唆している。また、“ $\lambda_{\text{film}} = 109$ meV ($= 1.14 \lambda_{\text{gas}}$)” というホッピング伝導による電荷移動度を議論する上で重要な再配向エネルギーを有機薄膜の UPS 実験で初めて得た⁴⁷⁾ (最近、解析法の改良によって値が修正されている⁴⁸⁾)。薄膜と気相で λ が異なるのは、薄膜中に生じた正孔に対する周辺分子による分極効果が関与しているためと考えられる。

ここで紹介した内容は室内光源を用いた結果だが、高輝度放射光を用いることで、励起する振動モードの対称性の選択や、UPS ピークの裾構造の定量的解析が可能になると考えられる⁴⁸⁾。特に後者は伝導電荷のダイナミクスに関連しており興味深い。

5. おわりに

以上で述べてきたように、有機薄膜の構造制御を行うことで、有機固体や有機界面における電荷輸送機構の第一原理的な実験研究が展開できるようになった。本稿では紹介しなかったが、軟 X 線発光分光法による局所価電子状態の研究⁴⁹⁾、共鳴光電子分光法の応用による有機/電極界面での電子移動ダイナミクスの研究⁵⁰⁾、有機薄膜の磁気円二色性実験による有機スピントロニクスの研究⁵¹⁾なども展開され始めており、有機固体・界面の放射光利用研究は着実に発展している。このような多角的かつ精密な実験研究を進めることで、有機電子物性の総合的理解をさらに深めることができ、実デバイス研究の発展に向けたブレークスルーが期待できる。

本稿で紹介した研究の多くは筆頭著者 (HY) がこれまでに行った研究をまとめたもので、分子内バンド分散の図 (Fig. 5(a)) は吉村大介博士 (佐賀 LS) より実験データを提供して頂いて再編集したものです。また、XSW による研究は Frank Schreiber 教授 (Tübingen 大学) との共同研究によるものです。これらの実験結果に関する議論に付き合ってもらった解良聡准教授 (千葉大)、金井要博士 (現岡山山大) をはじめ、多くの方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Akamatsu and H. Inokuchi: *J. Chem. Phys.* **18**, 810 (1950).
- 2) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- 3) J. Hwang, A. Wan and A. Kahn: *Mater. Sci. Eng. R* **64**, 1 (2009).
- 4) S. Braun, W. R. Salaneck and M. Fahlman: *Adv. Mater.* **21**, 1450 (2009).
- 5) K. Seki *et al.*: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **246**, 264 (1986).
- 6) Th. Schmidt *et al.*: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 223 (2002).
- 7) H. Yamane *et al.*: in preparation.
- 8) Y. Zou *et al.*: *Surf. Sci.* **600**, 1240 (2006).
- 9) S. Söhnchen *et al.*: *J. Chem. Phys.* **121**, 525 (2004).
- 10) S. Hasegawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **48**, 2596 (1993).
- 11) S. Kera *et al.*: *Chem. Phys.* **325**, 113 (2006), and references therein.
- 12) S. Nagamatsu *et al.*: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 461 (2005).
- 13) H. Vázquez *et al.*: *J. Chem. Phys.* **126**, 144703 (2007).
- 14) Y. Morikawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **69**, 041403R (2004).
- 15) P. Sony *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176401 (2007).
- 16) N. Koch *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7300 (2008).
- 17) L. Kilian *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136103 (2008).
- 18) C. Stadler *et al.*: *Nat. Phys.* **9**, 153 (2009).
- 19) H. Yamane *et al.*: in preparation.
- 20) K. Seki *et al.*: *Chem. Phys. Lett.* **103**, 343 (1984).
- 21) N. Ueno *et al.*: *J. Mol. Electron.* **1**, 19 (1985).
- 22) D. Yoshimura *et al.*: *Phys. Rev. B* **60**, 9046 (1999).
- 23) N. Ueno and S. Kera: *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- 24) S. Narioka *et al.*: *Phys. Rev. B* **52**, 2362 (1995).
- 25) G. Koller *et al.*: *Science* **317**, 351 (2007).
- 26) F. Zwick *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2974 (1998).
- 27) S. Hasegawa *et al.*: *J. Chem. Phys.* **100**, 6969 (1994).

- 28) H. Yamane *et al.*: *Phys. Rev. B* **72**, 153412 (2005).
 29) N. Koch *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156803 (2006).
 30) H. Kakuta *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007).
 31) E. Annese *et al.*: *Surf. Sci.* **601**, 4242 (2007).
 32) H. Yamane *et al.*: *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 793 (2008).
 33) S. Berkebile *et al.*: *Phys. Rev. B* **77**, 115312 (2008).
 34) H. Fukagawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **73**, 245310 (2006).
 35) N. Ueno, S. Kera, K. Sakamoto and K. K. Okudaira: *Appl. Phys. A* **92**, 495 (2008).
 36) H. Yoshida and N. Sato: *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).
 37) H. Yamane *et al.*: *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007).
 38) R. Terimov *et al.*: *Nature* **444**, 350 (2006).
 39) S. Hüfner *et al.*: *Z. Phys. Chem.* **222**, 407 (2008).
 40) J. Ziroff *et al.*: *Surf. Sci.* **603**, 354 (2009).
 41) C. H. Schwalb *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 146801 (2008).
 42) K. Kanai *et al.*: *Thin Solid Films* **517**, 3276 (2009).
 43) A. Tamai *et al.*: *Phys. Rev. B* **77**, 075134 (2008).
 44) A. Scheybal *et al.*: *Phys. Rev. B* **79**, 115406 (2009).
 45) J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil: *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004).
 46) S. Kera *et al.*: *Chem. Phys. Lett.* **364**, 93 (2002).
 47) H. Yamane *et al.*: *Phys. Rev. B* **72**, 153412 (2005).
 48) S. Kera, H. Yamane and N. Ueno: *Prog. Surf. Sci.* **84**, 135 (2009).
 49) Y. Harada *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1147 (2005).
 50) P. Vilmercati *et al.*: *Surf. Sci.* **603**, 1542 (2009), and references therein.
 51) M. P. de Jong *et al.*: *Phys. Rev. B* **75**, 064407 (2007).

● 著者紹介 ●



山根宏之

分子科学研究所光分子科学研究領域・助教

E-mail: yamane@ims.ac.jp

専門：有機固体・薄膜・界面

【略歴】

2004年：千葉大学自然科学研究科博士工期課程修了，博士(理学)。千葉大学，名古屋大学での博士研究員を経て，2008年より現職。



上野信雄

千葉大学大学院融合科学研究科・教授

E-mail: uenon@faculty.chiba-u.jp

専門：有機薄膜物性

【略歴】

1976年：東北大学大学院工学研究科博士課程修了，工学博士。：千葉大学助手(1977-90年)，同大学助教授(1990-96年)，をへて1996年より現職(1996-98年：分子科学研究所教授)。2003-08年：21 COE 拠点リーダー，2008年-現在：GCOE 拠点リーダー。



関一彦

専門：物性化学

【略歴】

1975年：東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了，理学博士。学振奨励研究員をへて分子科学研究所物性化学部門助手(1978-86年)。その後，広島大学理学部物性学科助教授(1986-91年)，名古屋大学理学部化学科教授(1991-98年)，名古屋大学物質科学国際研究センター教授(1998-2005年)，名古屋大学理学部化学科教授(2005-08年)。2002-07年：21 COE 拠点リーダー。2008年6月30日逝去。

Elucidation and control of electronic properties related to organic semiconductors

Hiroyuki YAMANE Institute for Molecular Science
38 Nishi-gonaka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585 Japan

Nobuo UENO Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

Kazuhiko SEKI Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

Abstract The electronic structure of organic solids and interfaces plays a crucial role in the performance of optoelectronic devices using organic semiconductors such as light-emitting diodes, field-effect transistors, and photovoltaic cells. The functionality of these organic devices is seriously dominated by the geometric structure, which varies depending on the molecular structure and the sample preparation condition. Due to the rapid progress in sample preparation methods and surface science techniques, we can now discuss in detail the correlation of the electronic structure with the geometric structure of organic solids, films, and interfaces. This paper reviews the recent progress of studies in the geometric and electronic structures related to organic semiconductors.
