

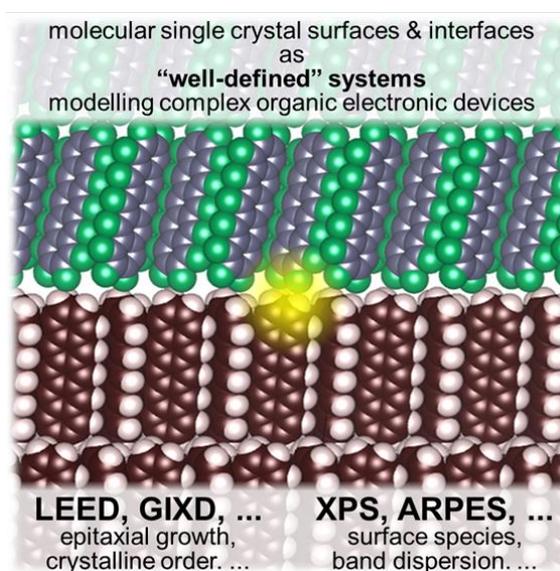
Accounts of Materials & Surface Research

‘Surface science’ approaches on molecular semiconductor single crystals

Yasuo Nakayama*

Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan
nkym@rs.tus.ac.jp

Essential electronic processes driving organic electronic devices occur mostly at functional interfaces in the devices. The importance of understanding fundamental physicochemical properties and behaviors of semiconductor molecules at such interfaces is commonly recognized even on the application side, nevertheless, it can hardly be achieved by adopting practical devices themselves of inhomogeneous and complex structures as research objectives. In this context, paradigms of the surface science research, that is, simplifying the target systems into homogeneous and “well-defined” surfaces and interfaces based on single crystal substrates of the materials, potentially open routes for accessing molecular-scale understandings of the electronic processes in the organic electronic devices. In this account, methodologies and research achievements for the surface science exploration conducted on single crystal surfaces of pentacene, one of the most representative organic semiconductor species, are reviewed with the following contents; preparation techniques of the organic semiconductor single crystal samples in Section 2, surface chemical analysis by X-ray photoelectron spectroscopy on pentacene single crystal samples in Section 3, valence band measurements by angle-resolved photoelectron spectroscopy for the pentacene single crystal surface in Section 4, and well-defined molecular interfaces of epitaxial crystalline thin-films of perfluoropentacene built on the single crystal surface of pentacene in Section 5.



Keyword: organic semiconductor electronics, inter-molecular electronic band, photoelectron spectroscopy, grazing-incidence X-ray diffraction, pentacene

Yasuo Nakayama received his Dr.(Sci.) degree in 2005 from The University of Tokyo (Department of Chemistry, Graduate School of Science) under the supervision of Prof. Toshiaki Ohta. He studied as a Post Doc. in a CREST research project c/o Department of Physics, Graduate School of Science, The University of Tokyo from 2005 to 2007, in Center for Frontier Science, Chiba University from 2007 to 2013, and as an assistant professor in Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University from 2013 to 2015. Then, he launched his own research group in 2015 as a junior associate professor in Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science, and is at present an associate professor from 2021. His research interests are



on fundamental physicochemical properties of organic semiconductor materials.

有機半導体単結晶を「基板」とする表面科学的研究の試み

中山泰生

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科

1. はじめに

従来の半導体は、ケイ素に代表される無機元素が共有結的に集合することで構成される、いわば原子の固体(結晶)である。これに対し、「有機半導体」は、主骨格に π 共役を有する(高)分子がファンデルワール的に集合してできる分子固体であり、近年こうした材料の電荷輸送特性や光機能性を活用する有機エレクトロニクスが存在感を増しつつある。ディスプレイ素子として一般化している有機 EL(あるいは Organic LED)や大面積印刷による低環境負荷・省エネルギーでの大量生産が期待される有機電界効果トランジスタなど、殆どの有機エレクトロニクスデバイスにはその雛型となる無機半導体の従来デバイスが存在する。素子としての外観や用途、あるいは動作性能について違いはあるにせよ、電流を光に変換する、電圧信号を電流の ON/OFF として増幅する、などといった現象としての素子機能だけを見れば両者に大差はない。しかし、デバイス動作の素過程となる荷電キャリアの移動に関しては、本質的に固体である無機半導体に対して、分子固体としての有機半導体においては「固体」よりも「分子」の性質が主として現れる。このため、有機エレクトロニクスの動作には、個々の有機半導体分子が異種材料(電極金属や異なる分子材料)と接触している界面の特性に強く影響される^{1,2)}。

物質の表面や異種材料との界面に発現する物性を原子・分子スケールで探究する学問分野が表面科学である。表面科学の基本スタイルは、「構造と組成の観点からよく定義された(well-defined)結晶表面を扱うこと」³⁾であるといえる。現実の材料系における複雑な界面を単純化した well-defined な試料は、界面で生じている現象の本質のみを抽出することを可能にする。有機エレクトロニクスに関する研究・開発においても、

有機半導体分子を金属単結晶表面へ積層した界面を対象とした物性研究から導かれたエネルギー準位接続の概念⁴⁾が、最適な有機-電極接合を設計するための基本的な指針となるなど、表面科学研究の成果が現実のデバイス開発に果たしてきた役割は大きい。その一方、異種の有機半導体分子間の界面については、それが半導体デバイスにおける「p-n 接合」に相当する極めて本質的な機能を担っているにもかかわらず^{5,6)}、表面科学的なアプローチからその物性を分子スケールで解明しようとする研究は少ない。

筆者らの研究グループでは、有機半導体分子の単結晶試料を用い、その物質そのものの固体電子物性を解明しようとする研究⁷⁾や、これらを基板表面としてよく定義された分子間界面を構築することで分子間接合に固有の物性を明らかにすることを目指す研究⁸⁾を進めている。本稿では、代表的なp型(ドナー)有機半導体であるペンタセン(Fig. 1(a))を基板分子として筆者らが進めてきた一連の研究を例に、表面科学的な方法論を有機半導体分子材料に適用することでどのようなことが解るのか、ということを紹介する。

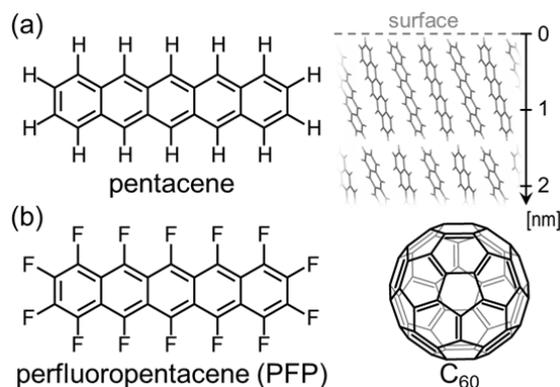


Figure 1. (a) Molecular structure and a schematic image of the cross-sectional molecular arrangement in its single crystals of pentacene. (b) Molecular structures of n-type materials perfluoropentacene (PFP) and C₆₀.

2. ペンタセン単結晶試料の調製

一般に分子量が1000程度までのいわゆる「低分子」有機半導体材料は分子性固体であり、昇華性を有するものが多い。ペンタセンも熱分解温度より低い温度で十分な昇華性を示すため、気相中での再結晶により比較的容易に単結晶試料を製造することが可能である。

低分子有機半導体の単結晶試料の製造によく用いられるのが、物理気相輸送法 (physical vapor transport, PVT) と呼ばれる手法⁹⁾である。この手法では、反応性の低い気体の気流 (キャリアガス) 中において原料物質を昇華させ、これを下流側の低温部に輸送して再結晶させる。キャリアガスとしては窒素やアルゴンが用いられる例が多いが、水素ガスを混ぜて還元的な雰囲気とされることもある。装置構成は、材料の昇華・再結晶を行う石英管と加熱炉、キャリアガスの発生源とその流量を制御できる導入口よりなるのが一般的である。当グループでペンタセン単結晶試料の製造に用いている装置 (Fig. 2(a)) は、内径 26 mm の石英管と三連式の電気炉、それぞれの炉に独立に電力を供給するスライドトランスよりなる。キャリアガスの発生源としては液体窒素タンクを用い、そこから発生する窒素ガスを脱水・脱酸素カラムを通した上でマスフローコントローラにより $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ で供給している。結晶原料は金属製の皿に入れて三連炉の中央に配置し、下流側には金属管を縦半分に割った部材を設置してそこに結晶を析出させる。これは、生成する分子結晶の薄片は石英のような絶縁性物質の表面に静電気力でひとたび吸着してしまうと採取が困難となるためである。上流側の炉はキャリアガスの余熱用として中央の炉と同じ出力電圧を供給する一方、下流側の炉の出力を調整することで温度勾配を最適化する。製造された結晶試料は大気中に取り出されて採取されることが多い。この際、環境光に含まれる紫外成分が試料表面の光酸化を引き起こす懸念があるため、紫外線カットフィルタを張ったブース内に結晶作製装置全体を設置している。また、当グループの装置は下流側を窒素置換グローブボックスに連結しているため⁸⁾、製造後の結晶

表面を大気に曝露することなく取り扱うことも可能である。

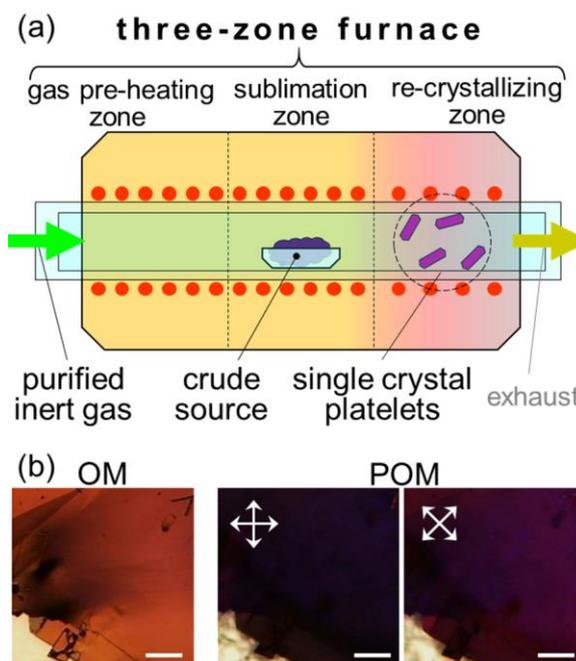


Figure 2. (a) Schematic illustration of the PVT equipment. (b) Optical microscopy (OM) and crossed Nicols polarized optical microscopy (POM) images of a pentacene single crystal sample on a polycrystalline diamond substrate. Scale bars: 0.1 mm.

表面物性評価に用いられる結晶は、典型的には厚さ数 μm 、面積数 mm^2 角の結晶片であり、これを基板上に固定して実験試料とする。表面 X 線回折や原子間力顕微鏡のように、測定にあたって電子の出入りを伴わない手法に用いる試料は、Si ウェハ片のような平坦な表面上に結晶片をそのまま静電気力で吸着させて固定することで調製する。一方、測定時に電子放出を伴う光電子分光法などによる分析に用いる試料については、結晶片を Au 被覆 Si ウェハ片のような平坦かつ導電性の基板上に配置し、さらに結晶片の外周を取り囲むように導電性の Ag ペーストを塗布することで、試料の導電性を確保する。いずれの場合も、偏光顕微鏡により結晶方位の一様性を確認した後に (Fig. 2(b)) 下記に挙げるような実験に用いており、重要な試料については非接触原子間力顕微鏡を用いて試料表面の様態も併せて検証するのが一般的である。

3. ペンタセン単結晶の表面化学組成

上述のように、製造された有機半導体単結晶試料は多くの場合に大気中に取り出され、その後の分析試料として調製される。このため、そのままの状態における試料表面が表面科学的なセンスで清浄であるとは言えない。ただし、ペンタセンも含めて多くの有機半導体材料は不対電子をもたない「閉殻」の分子であり、その結晶表面はダングリングボンド持たず、化学的には不活性である。このため、多くの金属や無機半導体物質のように結晶表面が大気曝露後直ちに厚い酸化膜に覆いつくされる、ということは有機半導体分子の結晶試料においては起こらない。実際、大気中での通常の試料調製手順を経たペンタセン単結晶試料に対して X 線光電子分光(XPS)測定を行ったところ、O1s ピークの存在は確認されたものの、C1s 強度比から見積もられる O の組成比はせいぜい 2%程度に過ぎず、大気曝露後にも表面の大部分はペンタセンが保たれていることが確認された¹⁰⁾。

有機半導体単結晶の表面清浄化を行うための方法論は未だに確立されているとは言い難い。ペンタセンは、Fig. 1(a)に模式的に示すような層状の結晶構造を有しており、層間の分子間相互作用は層内に比べて弱い。このため、薄片状のペンタセン単結晶試料においてはその表面が劈開面となる。この性質を利用し、予め表面に粘着テープを貼付したペンタセン単結晶試料を高真空環境へ導入し、そこで粘着テープを剥離することで、大気曝露起因の酸化不純物を含まない表面を得ることが可能である¹¹⁾。このように表面清浄化を行ったペンタセン単結晶試料については、分子内の非等価な炭素原子に起因する僅かな化学シフトの差を分離できるような先鋭な C1s ピークが得られ、表面内殻準位シフトやシェイクアップ過程に帰属される低運動エネルギー側のサテライト構造を識別することもできる(Fig. 3(a))。特に後者は、試料を再び大気に曝露すると、酸化体に帰属される C1s 成分と同等の結合エネルギー領域に現れるため(Fig. 3(b))、酸化不純物が極小化された清浄表面でなければ評価が困難である。

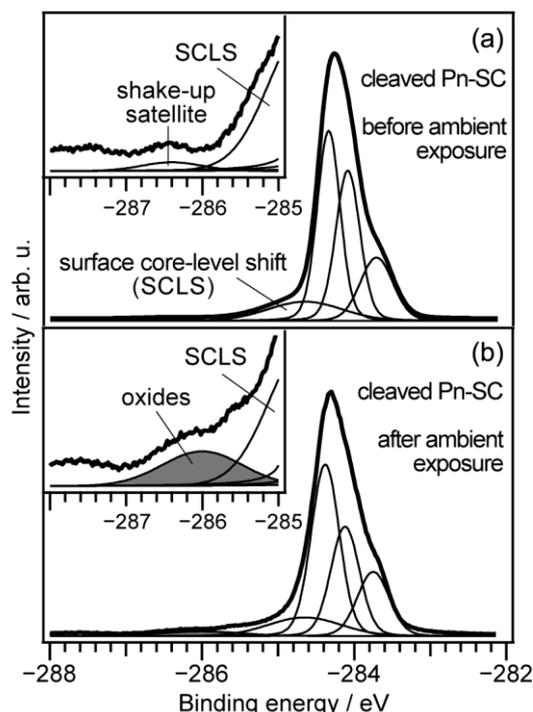


Figure 3. C1s XPS spectra of a cleaved pentacene single crystal (Pn-SC) sample (a) before and (b) after the exposure to air. Note that the electron binding energy is taken in negative values consistently in this article. (Insets) Extended spectra in the vertical scales.

酸化不純物の生成は、グローブボックスに直結された結晶作製炉を用い、製造後の試料への大気曝露を回避することでも抑制できる。Figure 4 に、大気曝露を回避したペンタセン単結晶試料およびそれに対して1時間の大気曝露を行った表面に対する XPS 測定結果から見積もられる O 組成比を示す¹²⁾。大気曝露を回避した試料においても C に対して 0.5%程度の O の存在が検出されているが、この要因としては、測定に利用する超高真空装置への試料導入には、グローブ付きのプラスチックバッグ(いわゆる「グローブバッグ」)を用いた簡易的な窒素置換環境で行っているため、大気成分の排除が完全でなかったことが疑われる。ただし、この例のように酸化不純物の完全な排除に至らないにしても、大気曝露の回避がペンタセン単結晶表面の電子分析に有意な効果を及ぼすことを後節に示す。なお、励起 X 線のエネルギーを変えることで、評価対象である O1s 光電子の運動エネルギーも変化し、それによって表面からの検出

深度を調整することができる^{13,14)}。これにより見積もられる O の存在量は表面から少なくとも 2.5 nm までの領域については検出深度に依存しない。ペンタセン単結晶における一分子層の厚さが 1.41 nm であることを考慮すると、大気曝露による酸化不純物の生成は結晶の最表面分子層のみに止まるものではないことが示唆される。

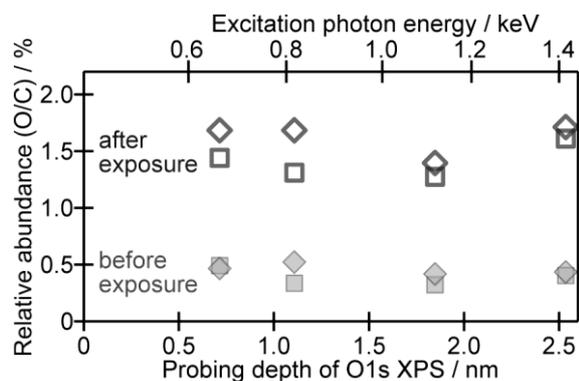


Figure 4. Atomic abundance O/C ratios for Pn-SC samples before (filled symbols) and after (open symbols) exposure to the ambient conditions plotted as a function of the excitation photon energy for the XPS measurements (top axis) and of the corresponding probing depth for the O1s photoelectrons (bottom axis).

4. ペンタセン単結晶表面の電子構造分析

前述のように、ペンタセンは電子的に「閉殻」な中性分子であり、その結晶はファンデルワールス相互作用で弱く凝集した分子固体である。教科書的には、分子固体の電子構造は構成要素である個々の分子自体の状態と大きくは変わらない、というように簡単に片付けられることが多い。有機半導体エレクトロニクスの観点でも、例えば有機半導体のアモルファス固体を利用する有機 EL については、材料選定にあたって考慮されているのは(一様な誘電体中に置かれた)単分子としての電子準位であることが殆どであり、固体(結晶)に特有の物性が問題とされることは少ない。一方で、こうしたアモルファス有機半導体内の荷電キャリアの輸送機構は局在した個々の分子軌道間での間欠的な電荷移動反応(いわゆる「ホッピング伝導」)であり、結晶全体に広がった価電子帯・伝導帯を介した連続的な電荷輸送(いわゆる「バンド伝導」)に比べて、移動度

が著しく劣る。これに対して、有機半導体の結晶においては、共有結合性の無機半導体よりは小さいとは言え、有限の大きさの分子軌道間相互作用によって電子バンドのエネルギー分散が生じる。実際、ある種の分子材料においてはバンド伝導的な電荷輸送特性の発現も実証されている^{15,16)}。

結晶試料(表面)における電子バンドのエネルギー分散構造は、角度分解光電子分光法(ARPES)により実測することができる。一般的な ARPES 実験では、電子のエネルギーを光電子の運動エネルギーとして、運動量の表面平行成分を光電子の放出角度として、それぞれ計測しており、エネルギー・運動量の保存則から結晶試料内部における電子のエネルギーと運動量(波数)の分散関係を導いている。試料が良導電性である場合、適切に接地されていれば、上記保存則の要請はほぼ自動的に満たされると考えてよい。しかし、電気伝導率が低い物質を対象とする場合は、ARPES 実験により試料表面から光電子が放出された後に生じる「正孔」が速やかに補償されることなく残存し、それによって生じる不均一な電場によって光電子のエネルギー・運動量に変調を受けることが起こる。これがいわゆる「チャージアップ」と呼ばれる現象である。有機半導体物質の電気伝導率は一般に絶縁体並みに低い。このため、有機半導体の単結晶試料に対して光電子分光法を適用することはチャージアップにより困難であったが、筆者らの研究グループでは、試料への可視レーザー光の同時照射により光伝導を利用して光電子放出に伴うチャージアップを解消し、有機半導体分子単結晶試料の価電子バンド分散計測に成功した¹⁷⁾。前節で紹介したペンタセン単結晶試料の XPS 計測も、同様の方策によりチャージアップを解消することで可能となったものである。

Figure 5(a)にペンタセン単結晶表面の二つの異なる対称方位に対して測定した ARPES スペクトルを示す¹²⁾。測定方位は低速電子回折(LEED)により決定した(Fig. 5(b))。ペンタセン単結晶の単位格子には非等価な二分子が含まれているため、これらの相互作用により価電子帯(最高被占軌道)は二つに分裂する。結合エネ

ルギー0.7 - 1.4 eV の領域に見られる二本のバンドは、いずれもペンタセンの最高被占軌道に由来する価電子帯である。これら二つを合わせたエネルギー分散の総幅はいずれの方位についても0.4 - 0.5 eVほどで大差がないが、 Γ -M方位においては二つのバンドが分離しているのに対し、 Γ -M'方位ではブリュアン域(BZ)の中盤で両者が交差している様子がみてとれる。p型有機半導体としてのペンタセンの伝導電荷である正孔は価電子帯上端(VBM)に生成する。ペンタセン単結晶のVBMはBZのM点ないしM'点に位置することがARPESの結果より確認できる。電荷輸送特性がバンド伝導的である場合、荷電キャリアの移動度 μ_D はその有効質量 m^* の逆数の関数として下式のように表される。

$$\mu_D = q\tau(m^*)^{-1}$$

ただし、 q は荷電キャリアの電荷量、 τ は荷電キャリアの散乱時定数である。有効質量 m^* は、自由電子モデルではエネルギー E の運動量 $\hbar k$ に対する分散関係の曲率(二階微分)から定義されるが、今回のペンタセン単結晶の場合のように分散関係が次元強結合近似でよく再現できる場合は、そのバンドの頂点(正孔)あるいは底(電子)における $(m^*)^{-1}$ は、エネルギー分散幅 W を用いて、下式のように近似できる。

$$(m^*)^{-1} = \left| \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \right| \approx \left| \frac{W}{2\hbar^2 L^{*2}} \right|$$

L^* は計測している方位における隣接逆格子点間の距離である。ペンタセンの場合、報告されている結晶構造¹⁸⁾から導かれる L^* は Γ -Mおよび Γ -M'方位についてそれぞれ12.52 nm⁻¹および13.62 nm⁻¹であり、大差はない。一方、角度ごとの光電子スペクトルをピーク分離して得られる各バンドのエネルギー位置の推移から、M点あるいはM'点においてVBMを与えるバンドの W は、それぞれ68 meVおよび159 meVと見積もられる。後者は前者より2倍以上大きく、こちらの方が m^* の差として強く効く。より軽い方の Γ -M'方位において正孔の m^* は電子の静止質量の3.7倍と見積もられる。ペンタセン単結晶における正孔の移動度については、計測する方位に依存して最大で3.5倍程度の異方性が報告されているが、価電子バンド構造から上述のように

見積もられる正孔有効質量の結晶方位依存性と定性的には対応していると考えられる。

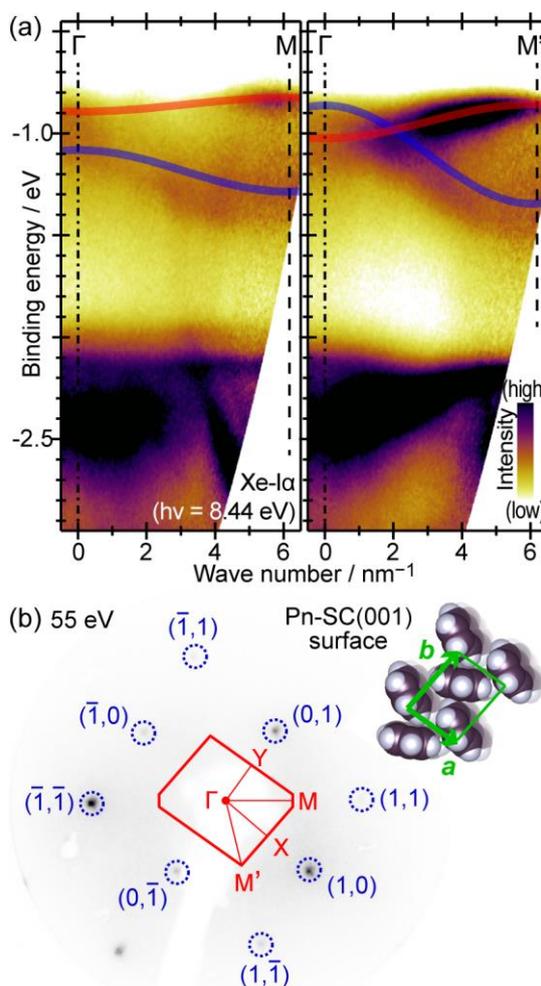


Figure 5. (a) ARPES spectral maps of Pn-SC in the Γ -M (left) and Γ -M' (right) directions. Tight-binding fitting results for upper and lower valence bands are indicated as red and blue curves, respectively. (b) LEED pattern of the Pn-SC sample. The surface Brillouin zone is indicated as a red polygon on the image. (Inset) Molecular arrangement of the Pn-SC(001) surface.

なお、Fig. 5 で示した結果は、作製後の大気曝露を回避したペンタセン単結晶試料に対するものである。大気曝露を経たペンタセン単結晶試料についてもARPES測定により価電子バンド分散の存在は確認できるが¹⁹⁾、Fig. 6 に示すように、大気曝露に伴って真空準位が若干上昇するとともに、スペクトル構造が明確にブロード化している。分子結晶表面は化学的には活性

が低く、大気曝露によって生じる不純物も表面上に部分的に存在するに過ぎないとは言え、ペンタセンのように分散幅が数 10 から数 100 meV 程度しかない有機半導体結晶の電子バンド構造を正確に評価するためには表面清浄性を維持する方策が必要であることを、この結果は示唆している。

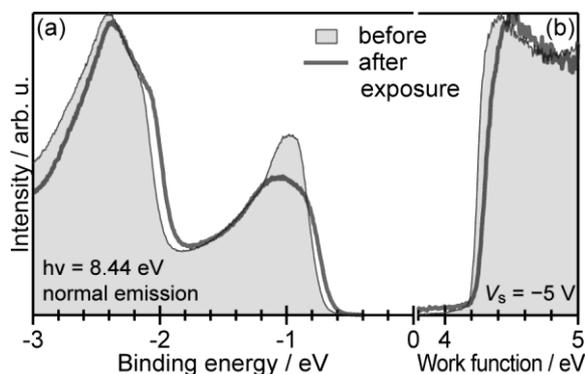


Figure 6. Photoemission spectral profiles (a) at the Γ point and (b) of the secondary electron cutoff region of a Pn-SC sample before and after the exposure to the ambient conditions.

5. ペンタセン単結晶表面上での高秩序な分子間界面の構築と、その電子構造評価

最後に、ペンタセン分子の単結晶表面を基板として、その上に異種分子材料をエピタキシャル成長させた高秩序分子間界面の結晶構造および電子物性を明らかにした研究例を紹介する。

グラファイトや遷移金属二カルコゲナイドなどの層状結晶物質の不活性面上に、分子材料が高秩序に結晶成長する現象は既に 1980 年代から精緻に研究されており、いわゆる「ファンデルワールス・エピタキシー」として学術的に体系化されている²⁰⁾。分子材料のファンデルワールス・エピタキシーとして報告されている一例は $\text{MoS}_2(0001)$ 表面上での C_{60} 分子の成長であり、両者の格子定数は整合しないにも拘わらず、 C_{60} が自身の fcc 結晶構造を保った (111) 配向で隣接分子間方位を MoS_2 表面の [1010] 方位に揃えて結晶成長することが見出されている²¹⁾。 $\text{MoS}_2(0001)$ 面も $\text{C}_{60}(111)$ 面も表面の原子/分子配列が六角形状であることは共通しているが、ファンデルワールス・エピタキシーは表面格子の対称性が全く一致しない組み合わせでも実

現する。例えば C_{60} は、三斜晶系をとるペンタセンの単結晶表面上でも、 MoS_2 表面上と同様に (111) 配向でエピタキシャル成長する^{22,23)}。この場合、ペンタセンの表面格子は二軸の長さが異なる平行四辺形となるが、 C_{60} の隣接分子間方位は表面格子の対角方位である [110] に沿う。面内方向における C_{60} 単一結晶子のサイズは室温製膜で平均 100 nm を超えており^{24,25)}、界面の結晶性はかなり良好といえる。なお、 C_{60} は代表的な n 型分子として用いられる材料であり、このように形成された界面は単結晶性の有機半導体 p-n 接合としての意味をもつ。

C_{60} 分子の形状はペンタセンとは全く異なるが、ペンタセン分子に含まれる H 原子を全て F 原子で置き換えたパーフルオロペンタセン (PFP) は、ペンタセンと共通の対称性を有し、「相補的な」 n 型有機半導体として機能することが知られている²⁶⁾。ペンタセン単結晶表面上に膜厚 20 nm の PFP を積層して作製した有機半導体 p-n 接合試料に対して、二次元 X 線ディテクタを用いて計測した微小角入射 X 線回折 (GIXD) パターンを Fig. 7 に示す²⁷⁾。この実験にあたっては、入射 X 線に対する試料の面内方位角 ϕ を 360 度回転させながら回折パターンを取得しており、Fig. 7 はそのうち特定の二つの試料配向で取得されたスナップショットに対応する。ペンタセン単結晶に由来する回折スポットは、試料が単一配向であることから、特定の ϕ においてのみ回折条件を満足し、実際、例えば 100 回折スポットは $\phi = 0^\circ$ でのみ観測され、その他の試料配向 (例えば $\phi = 42^\circ$) では見られない。PFP に由来する回折スポットについても ϕ 依存性を確認すると、ペンタセン単結晶由来のスポットと同様に特定の ϕ でのみ検出される。このことは、この試料において PFP の結晶薄膜も特定の面内配向をとっている、つまりペンタセン単結晶表面に対してエピタキシャルに成長していることが判る。ペンタセン、PFP それぞれの回折スポットが現れる面内配向の関係から、PFP の最近接分子方位は、同じ基板上に C_{60} をエピタキシャル成長させた場合と同様に、ペンタセン単結晶の [110] 方位に沿っていることが確認された。一方、PFP 由来の回折線幅から見積もられる面内の平均結

晶子サイズは 100 nm に達せず, C_{60} の場合より有意に小さいことも明らかになった²⁸⁾。

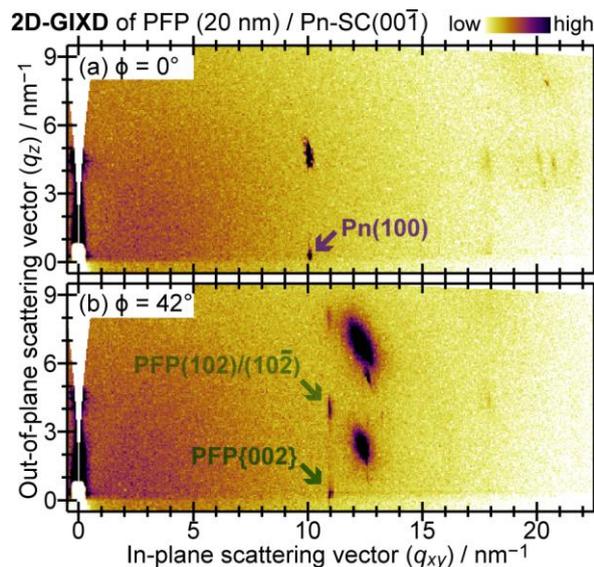


Figure 7. Two-dimensional (2D) GIXD patterns of a Pn-SC sample covered with a 20 nm-thick PFP thin-film taken in different in-plane ϕ orientations. Reprinted with permission from Ref. 27. Copyright 2019 American Chemical Society.

下地であるペンタセン単結晶と同様に, その上に成長させたPFPの結晶薄膜も電子バンド分散を示す。Figure 8(a)は, PFP の最近接分子方位に対応する Γ -Y 方位(Fig. 8(b))に対して計測された光電子強度 I をエネルギー E に対して二階微分して得られる ARPES スペクトル像であり, 0.5 eV 程度の比較的広いエネルギー分散が現れている²⁷⁾。見積もられる正孔の m^* は電子の静止質量とほぼ等しく, ペンタセン単結晶における正孔より軽い。ただし, PFP は専ら n 型半導体として機能する分子であり, 輸送特性の理解に必要なのは正孔ではなく電子の m^* , つまり価電子帯ではなく伝導帯の情報である。電子に占有されていない伝導帯の構造を計測する実験手法として, 光照射によって放出される電子を検出する光電子分光とは逆に, 試料に電子を照射して放出される発光を検出する逆光電子分光法 (IPES) があるが, 一般に分子材料は電子照射に伴って結合開裂や重合化といった化学損傷を受けやすく, 有機半導体に対する IPES の適用には注意が必要である。最近, 照射電子線を極低速化することで照射損傷を抑えて有機半導

体材料の空準位計測を可能にする低エネルギー IPES (LEIPES) が開発され²⁹⁾, グラファイト上の有機半導体結晶薄膜に対する角度分解 LEIPES による伝導帯計測結果も報告されているが³⁰⁾, 分子単結晶表面については未だ成功例がない。PFP の伝導帯構造についても実験的な計測例は報告されていないが, バンド計算では伝導帯においても価電子帯と同程度のエネルギー分散幅を示す方位があることが予測されており³¹⁾, かつ価電子帯については計算結果が今回の ARPES 実験結果とよく一致していることを考慮すると, 伝導帯についても計算で予測されているエネルギー分散が実際に存在し, バンド伝導的な非局在化伝導電子が実現している蓋然性が高いと考えられる。

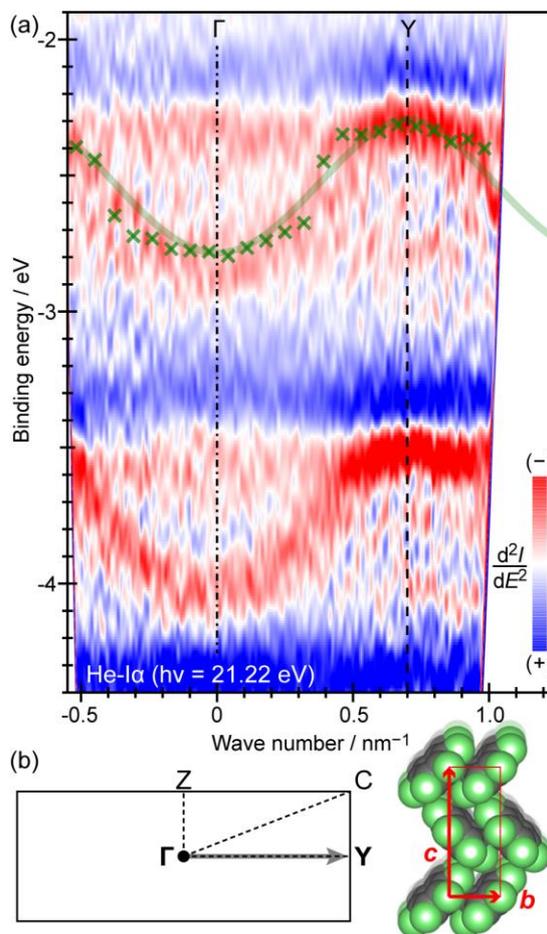


Figure 8. (a) ARPES d^2I/dE^2 mapping image of epitaxial PFP on a Pn-SC sample. Green cross marks and curves indicate the valence band peak positions and a tight-binding fitting result. (b) Surface Brillouin zone (left) and molecular arrangement (right) of epitaxial PFP.

6. まとめ

物質そのものや材料間の接合部における本質的な基礎物性を解明するために、その物質の単結晶表面やその上に高秩序で積層された界面を「よく定義された」モデル系として物性探査の対象とする、という表面科学の方法論を有機半導体材料に適用した研究の試みを、代表的な有機半導体分子であるペンタセンの単結晶試料に対する研究結果を実例として紹介した。単結晶表面の電子バンド構造の実測により、特に高移動度を示す結晶性有機半導体の電荷輸送機構を固体電子物性の枠組みから解明する道筋が拓かれ、分子単結晶を基板表面として用いることで、構造的によく定義されたエピタキシャル分子接合の構築と界面電子物性評価が可能となることを示した。なお、電子物性評価の手法として本稿では特に XPS および ARPES の結果について採り上げたが、この他にも光電子収量分光法 (PYS)³²、二光子光電子分光法 (2PPE)³³、光電子顕微鏡法 (PEEM)³⁴、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)³⁵ のような伝統的あるいは先進的な表面科学的実験手法の有機半導体単結晶試料に対する適用例として報告されている。他方、表面・界面構造評価手法に関しても、本稿で紹介した LEED および GIXD の他に、走査型トンネル顕微鏡 (STM)³⁶ や反射高速電子回折法 (RHEED)³⁷ の適用例が挙げられる。有機半導体の物性研究は、どちらかというところとエレクトロニクス応用の観点から先行しており、デバイス動作の要である異種分子間界面についても、実デバイス様の構造秩序の低い試料を対象とする研究が殆どである。一方で、筆者らが最近行った研究では、乱れの多い真空蒸着分子膜上の界面試料ではみられなかった電荷移動準位が、同じ分子の単結晶を基板として高秩序界面を形成すると明確に検出される結果も得られている³⁸。表面科学的な方法論の適用により、従来研究では見落とされていた有機半導体材料に特有の界面現象の本質が、今後ますます明らかとなっていくことが期待される。

7. 謝辞

本稿で紹介した内容は、筆者が東京理科大

学および千葉大学において実施した研究成果をまとめたものである。紙幅の都合上、実施に御協力頂いた全ての方のお名前を挙げることはできないが、石井久夫教授、上野信雄名誉教授 (以上、千葉大学)、解良聡教授、田中清尚准教授 (以上、分子科学研究所)、間瀬一彦教授 (KEK)、小金澤智之博士 (JASRI)、細貝拓也博士 (AIST)、さらに東京理科大学および千葉大学において協力いただいた学生の皆さん、特に筆者の研究グループ立ち上げから6年間にわたって一緒に研究を進めていただいた鶴田諒平博士 (現 筑波大学) から多大なご教示、ご助力を賜った。本研究は、科学研究費補助金 [23K23323(22H02055), 21H05405, 16K14102, 15H05498, 23750209]、双葉電子記念財団、村田学術振興財団、日揮・実吉奨学会、精密測定技術振興財団、東電記念財団、矢崎科学技術振興記念財団、泉科学技術振興財団、および分子科学研究奨励森野基金の資金援助により行われた。以上、ここに記して感謝申し上げる。

参考文献

- 1) G. Malliaras, R. Friend, *Phys. Today*, **2005**, *58*, 53-58.
- 2) N. Koch, *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 1438-1455.
- 3) K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science An Introduction*, **2003**, Springer.
- 4) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605-625.
- 5) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- 6) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- 7) Y. Nakayama, S. Kera, N. Ueno, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 9090-9132.
- 8) Y. Nakayama, R. Tsuruta, T. Koganezawa, *Materials (Basel)*, **2022**, *15*, 7119.
- 9) R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, *J. Cryst. Growth*, **1998**, *187*, 449-454.
- 10) Y. Nakayama, Y. Uragami, M. Yamamoto, K. Yonezawa, K. Mase, S. Kera, H. Ishii, N. Ueno, *J. Phys. Cond. Matter*, **2016**, *28*, 094001.

- 11) Y. Mizuno, M. Yamamoto, H. Kinjo, K. Mase, H. Ishii, K. K. Okudaira, H. Yoshida, Y. Nakayama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *648*, 216-222.
- 12) Y. Nakayama, M. Hikasa, N. Moriya, M. Meissner, T. Yamaguchi, K. Yoshida, M. Murata, K. Mase, T. Ueba, S. Kera, *J. Mater. Res.* **2018**, *33*, 3362-3370.
- 13) M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interf. Annal.* **1979**, *1*, 2-11.
- 14) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Annal.* **1994**, *21*, 165-176.
- 15) V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 226601.
- 16) J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, Y. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1393-L1396.
- 17) S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, H. Ishii, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 156401.
- 18) C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. de Boera, T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr. C*, **2001**, *57*, 939-941.
- 19) Y. Nakayama, Y. Mizuno, M. Hikasa, M. Yamamoto, M. Matsunami, S. Ideta, K. Tanaka, H. Ishii, N. Ueno, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1259-1264.
- 20) 小間 篤, *応用物理*. **1993**, *62*, 758-769.
- 21) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1892-L1894.
- 22) Y. Nakayama, Y. Mizuno, T. Hosokai, T. Koganezawa, R. Tsuruta, A. Hinderhofer, A. Gerlach, K. Broch, V. Belova, H. Frank, M. Yamamoto, J. Niederhausen, H. Glowatzki, J. P. Rabe, N. Koch, H. Ishii, F. Schreiber, N. Ueno, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2016**, *8*, 13499-13505.
- 23) 鶴田諒平, 水野裕太, 細貝拓也, 小金澤智之, 石井久夫, 中山泰生, *表面科学*. **2016**, *37*, 429-434.
- 24) R. Tsuruta, Y. Mizuno, T. Hosokai, T. Koganezawa, H. Ishii, Y. Nakayama, *J. Cryst. Growth*, **2017**, *468*, 770-773.
- 25) Y. Nakayama, R. Tsuruta, A. Hinderhofer, Y. Mizuno, K. Broch, A. Gerlach, T. Koganezawa, T. Hosokai, F. Schreiber, *Adv. Mater. Interf.* **2018**, *5*, 1800084.
- 26) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138-8140.
- 27) Y. Nakayama, R. Tsuruta, N. Moriya, M. Hikasa, M. Meissner, T. Yamaguchi, Y. Mizuno, T. Suzuki, T. Koganezawa, T. Hosokai, T. Ueba, S. Kera, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1312-1318.
- 28) 中山泰生, 鶴田諒平, 水野裕太, 戸上雄太, 松山槇吾, 小金澤智之, 細貝拓也, *表面科学*. **2017**, *38*, 324-329.
- 29) H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *539-540*, 180-185.
- 30) H. Sato, S. A. A. Rahman, Y. Yamada, H. Ishii, H. Yoshida, *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 910-916.
- 31) H. Yoshida, K. Yamada, J. Tsutsumi, N. Sato, *Phys. Rev. B*, **2015**, *92*, 075145.
- 32) Y. Nakayama, S. Machida, T. Minari, K. Tsukagoshi, Y. Noguchi, H. Ishii, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 193305.
- 33) T. Ueba, J. Park, R. Terawaki, Y. Watanabe, T. Yamada, T. Munakata, *Surf. Sci.* **2016**, *649*, 7-13.
- 34) M. Iwasawa, R. Tsuruta, Y. Nakayama, M. Sasaki, T. Hosokai, S. Lee, K. Fukumoto, Y. Yamada, *J. Phys. Chem C*, **2020**, *124*, 13572-13579.
- 35) Y. Nakayama, F. C. Bocquet, R. Tsuruta, S. Soubatch, F. S. Tautz, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* submitted.
- 36) H. Ding, C. Reese, A. J. Mäkinen, Z. Bao, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 222106.
- 37) H. Mitsuta, T. Miyadera, N. Ohashi, Y. Zhou, T. Taima, T. Koganezawa, Y. Yoshida, M. Tamura, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4622-4627.
- 38) Y. Nakayama, T. Yamada, T. Koda, K. Kikuchi, K. Yamauchi, H. Hattori, K. Mase, K. Ozawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* submitted.