氏　　名	Chunyang Zhang
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 9265 号
学位授与年月日	令和元年9月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	

Study on Thin Film Growth of Organic Semiconductor Molecules with Enhanced Intermolecular Interaction
(増強された分子間相互作用を有する有機半導体分子の薄膜成長に関する研究)

主	査	筑波大学教授　博士(工学)　佐々木正洋
副	査	筑波大学准教授　博士(理学)　小林 伸彦
副	査	筑波大学准教授　博士(工学)　山田 洋一
副	査	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 副拠点長　博士(工学)　若山 裕

論　文　の　要　旨

有機半導体は、低コストで、シリコン等の無機半導体にない多様な機能を付加した電子デバイスを実現できることから、近年、精力的に研究が進められているが、キャリアの易動度があまり高くなく、使用できる範囲が限定される問題がある。最近になり、実デバイスでも高い易動度が実現できるよう分子間相互作用が増強された分子が開発されたが、この様な分子で実際にどのように有機半導体薄膜が形成され、どのような電子状態が実現されるか十分に検討されていない。本論文は、分子間相互作用が増強された分子として新たに開発されたpicene、DNTT※、sumaneneに注目し、その薄膜形成過程と電子状態を詳細に検討したものである。ここでは、良く規定された金属単結晶表面での薄膜成長を試み、形成した薄膜の分子配置、その電子状態を実験的に明らかにすると共に、第一原理計算により求めた分子間相互作用の大きさと比較し、このような分子の有効性が詳細に検討された。

本研究では、反応性の比較的低い面心立方金属単結晶表面である、Au(111)、Ag(111)、Cu(111)を原子スケールで清浄化、平坦化したものを基板として用い、そこに、極めて低い成長速度で半導体分子薄膜を成長させた。その過程を、走査トンネル顕微鏡を用いて原子分解能で、原子間力顕微鏡を用いて分子分解能で、さらに光学顕微鏡を用いてμm スケールで成長過程を精密に計測するとともに、光電子分光法を用いてその電子状態を計測するとともに、X線回折により巨視的な結晶性の評価を行っている。また、分子間相互作用がGaussian 03wを用いて密度汎関数(DFT)法による第一原理計算により、独自に、

求められている。

picene では、堆積量が少ない場合には、分子が規則的に表面に平行に貼り付いて吸着し、表面を単分子層で覆うが、堆積量が増えると、分子の配置を大きく変化させ、表面に沿って並んだ分子が交互に立ち上がる picene 単結晶に類似した配置になることが観測された。前者の形態は有機半導体分子の成長で良く現れるもので、そのまま成長を継続すると、その上には、一般に下地とは全く異なる、表面凹凸の大きい樹状の形態を発現し、十分な電子輸送特性が得られなくなることが知られている。しかし、ここで単結晶に類似した分子配置が現れたということは、それを手本として、そのままの形態で単結晶に近い分子配置で成長が進行することが期待される。実際、期待通り、その配置を維持したまま、この配置による高密度で配位の揃った針状結晶が 100 μm 程度の長さにまで成長することが観測された。強い分子間相互作用に対応し、mm のスケールまで単一の方向に分子が配列することが観測されたが、これは特筆すべき現象である。光電子スペクトルから分子間の電子状態が強く結合することが、X線回折から特定の配位の巨視的サイズの結晶が形成されていることが観測されている。

DNTT においても、picene と同様の形態で成長が進行することが明らかになっている。すなわち、低堆積量では、分子は表面に並行に吸着するが、堆積量の増大に伴い、単結晶に類似した分子配置に変化してゆく。さらに成長を進めると、表面に平行に針状の結晶成長が起こるが、ただし、この分子の場合、その長さは 10 μm 止まりであり、広範囲で結晶の方向が揃う現象は観測されなかった。

sumanene は、分子を椀状に湾曲させることにより分子間の相互作用を増大させているが、状況が他と大きく異なることが示されている。低堆積量の範囲で、Au(111)基板、Ag(111)基板では、分子は表面に貼り付き、表面に対して、椀の凹・凸を交互に繰り返しながら吸着したが、Cu(111)基板では、分子が椀を重ね(Boul-stacking)ながら表面に沿って列をなし、列ごとに異なる角度で分子が表面から立ち上がり1次元的な周期構造を形成した。ここで、立ち上がる向きが 5 列ごとに周期的に変化するという複雑な構成になっている。この場合、分子間の電子的な結合は強く、角度分解光電子スペクトルには、電子状態がバンド構造を形成したことに対応した電子の波数によるエネルギーの分散構造が観測されている。さらに成長を続けると、明瞭なX線回折ピークは現れないまま成長が進行し、結晶性に優れた薄膜形成には至っていない。

第一原理計算によると、分子間相互作用に対応した力係数は、表面吸着で現れた分子が交互に並んだ分子同士で比較すると、picene は DNTT より大きいとする結果が得られている。この場合、得られた薄膜の結晶性の相違は分子間相互作用の強さで説明できそうである。一方、椀を積層した構造の sumanene では、さらに大きな分子間相互作用が存在するものの、得られた薄膜の結晶性がむしろ劣るという結果になり、単純ではない。今後、異なる側面からの検討が必要であるとしている。

すなわち、分子間相互作用の増強により、一部の分子については薄膜の結晶性の改善は明確に示されたものの、その効果は限定的で、結晶性が分子間相互作用の大きさだけでは決まらないことが明らかとなった。

※DNTT: dinaphtho[2,3-b:2′,3′-f]thieno[3,2-b]thiophene

審　　査　　の　　要　　旨

〔批評〕

　これまで、有機半導体による電子デバイスの作製にあたって、求められる膜厚まで成長した場合に十分な電子輸送特性が得られないことが問題になっていた。この問題を解決するために分子間相互作用を増強させた分子が開発されてきたが、これまで、その効果が十分に検証されてこなかった。良く規定された基板材料、成長条件で薄膜を形成し、その原子スケールからの形態と電子状態を詳細に検討したところ、picene と DNTT では、単に分子間相互作用の増強により、薄膜の結晶性の改善は明らかに示されたものの、sumanene では、予想に反して、その効果は分子間相互作用の大きさだけでは決まらないことが明らかとなった。この知見は、ここでなされたような、緻密な研究によってはじめて実現できたものであり、学術的に極めて重要な意味を持つものである。さらに、質疑応答の中で、成長時の温度の効果、基板と有機分子の間の相互作用について深い議論がなされ、本論文の意義が更に明確になった。

〔最終試験結果〕

　平成元年　8月20日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

　上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。