

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26286011

研究課題名(和文)有機半導体のドーピングにおける分子レベル構造変化と電子物性改質の相関

研究課題名(英文)Correlation between changes of electronic properties and molecular arrangement due to doping to semiconducting molecular layer

研究代表者

佐々木 正洋 (SASAKI, Masahiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80282333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、次世代有機エレクトロニクス重要な要素技術であるドーピングの機構解明を目的とした。このために、構造が均一な高品位有機薄膜を独自に作製し、これにドーピングを施した試料の構造と電子状態をその場で計測する、独自の研究手法を採った。研究対象に、多彩な電子状態変化を示す、アルカリ元素をドーピングした芳香族分子に特に着目した。いずれもドーピングに伴い分子膜の構造変化と電子状態変化とが誘起され、分子配列変調の重要性が見出された。同時に、未ドーピングの均一有機薄膜についても、分子配列制御による電子状態や光物性の制御を研究した。以上から、次世代有機材料開発における分子配向の精緻な制御の重要性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated the mechanism of the doping of organic semiconductor materials, which is one of the key technology in the next-generation organic electronics, with a special stress on the importance of the molecular arrangement. For this purpose, we utilized well-ordered organic films that can be doped precisely, and their molecular-level structure and electronic structure were determined in-situ. We especially focused on the alkali-metal doped aromatic molecules that show variety of interesting electronic transitions. We found that the most of the systems undergo the change in the molecular arrangement upon the doping of alkali metals, suggesting the significant correlation between molecular arrangement and electronic structure. In the present study, this correlation of the structure and electronic properties was also demonstrated in the non-doped films, where we demonstrated the control of the electronic and optical properties.

研究分野：表面科学

キーワード：有機半導体分子 ドーピング 分子配置 電子物性

1. 研究開始当初の背景

有機半導体への異種物質ドーピングは、次世代有機エレクトロニクスのキーテクノロジーである。このドーピングの基礎として、これまでに、芳香族分子への金属ドーピングの基礎研究が精力的に行われてきており、電気伝導性の向上のみならず、絶縁体-金属転移や、超伝導転移などの興味深く、バラエティー豊かな電子状態変調が確認されてきた。ただし、これらの研究の再現性は必ずしも十分ではないのが現状である。これは有機固体の複雑性に起因することが指摘されている。そもそも有機固体試料は分子の幾何的配置の不均一性が大きく、これにドーピングをした系はさらに複雑性と不均一性が増す。これにより、同様に調整された試料においても、その電気的性質の実験結果は絶縁体から金属までの幅を持って報告されてきた。これらは、グループごとに用いている試料の分子配列等の形状が異なるために他ならない。

このような状況において、有機半導体へのドーピングの基礎の確立のためには、ドーピングに伴う分子の自己組織化構造を分子レベルで理解することが不可欠となる。その上で、構造と電子状態との相関を決定することが重要である。しかし、通常有機半導体は、分子間の相互作用が小さいため、良く規定された分子配置の系を作製することが困難である。そのため、これまでドーピングに関して、このような構造をよく規定した実験に十分に裏付けられた知見が非常に少ない。

2. 研究の目的

申請者らは、不活性な表面上に作製した芳香族単分子層に金属/分子ドーパントを添加すると、単分子層が均一に構造変化し、詳細な構造計測が可能となることを見出した。本研究はこれをドーピングのモデル系として採用し、特に電子状態変化が顕著である、有機芳香族超伝導体や、p/n型分子混合系等の多様な単層、多層の系に適用する。本研究ではこれらの物質のドーピングに伴う分子レベルの構造と電子状態変化を計測し、巨視的電気伝導特性との関係を解明する。この知見からドーピングによる有機薄膜の電子状態制御法を提案する。

3. 研究の方法

研究の第一段階では、反応性の低い単結晶金属基板を用い、良く構造が規定された単分子層あるいは多分子層を作製する。これを出発物質として、そこに金属あるいは有機分子ドーパントを堆積することで電子状態を変調する。系の構造変化と電子状態変化を、微視的および巨視的手法を用いてその場計測することで、分子配置と電子状態の詳細な関係を把握する。

4. 研究成果

本研究課題では、分子配列制御によりその

電子・光物性を制御することを目指し、原子スケール計測に基づいて分子配置を正確に把握した上で、有機半導体分子膜の電子・光物性を計測し、その関係を詳細に検討した。

よく知られているように、有機半導体分子は、分子間相互作用が小さいために、巨視的スケールで「良く規定された」分子配置の試料を作ることが極めて困難である。そのため、分子配列と、実際の素子において利用される巨視的物性との関係が十分に明らかになっていない。本研究課題では、基板表面との相互作用を積極的に活用することにより、表面上、あるいは表面近傍に巨視的スケールで一様な分子配列の相を形成し、その電子的、光学的物性を詳細に調べる事により、両者がどのように影響し合うかを明らかにした。本研究では、以下の4種類のアプローチで研究を進めたが、全て共通した研究の手法に基づき実施した。すなわち、単結晶金属基板等の良く規定された表面と分子との相互作用を積極的に活用し、巨視的スケールにわたって均一な構造の有機半導体分子膜を作製し、研究対象とした。それらの分子配置を、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて原子レベルで明らかにするとともに、分子膜の光電子分光計測、電子輸送計測、発光分光計測等の巨視的な物性計測を行い、得られた結果を比較することで、分子配列が有機半導体薄膜の電子状態や発光特性に与える影響を詳細に検討した。

(1) アルカリ金属原子ドーピングによる有機半導体単分子層の電子状態変化

ここでは、アルカリ金属ドーピングにより超伝導化が報告されている Picene や Coronene 分子、また絶縁体-金属転移が報告されているフタロシアニン分子 (Pc) に注目した。

基板表面に並行に吸着したこれらの分子の単分子膜へアルカリ金属である K 原子を吸着させることで、均一な構造のドーピング膜を作製した。いずれの系も、一分子あたりのアルカリ金属ドーピング量が 3 原子程度までのドーピング量の場合には、秩序だったドーピング構造が確認された (図 1)。

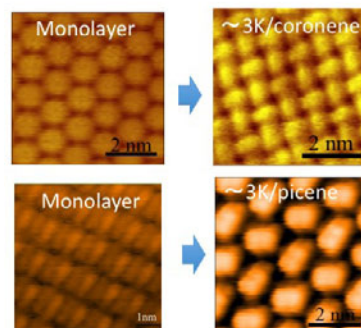


図 1 coronene (上段)、picene(下段) への K ドーピングに伴う構造変化

これらの系では、ドーピングに伴うフェルミ準位近傍での電子状態の変調が確認された (図 2)。このような結果は、不均一な膜では観察されていない。この結果は、よく規定さ

れた構造の薄膜は金属的であることを示しており、超伝導の達成には、このような均一ドープ構造が求められることが示唆された。

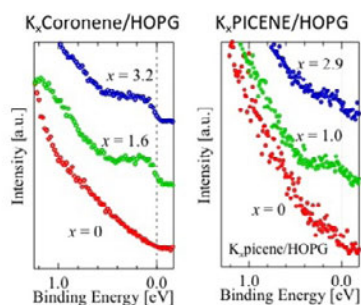


図2 coronene、picene への K ドーピングに伴う電子状態変化

一方、CuPc への K ドーピングの系では、アルカリ金属の蒸着量の増大に伴い導電率が增大するが、さらに蒸着量が増大すると伝導性が著しく低下することが知られている。まず、STM 計測をもとに、K 原子の吸着量の増大に伴い、微視的視点から Pc 単分子膜は、再配列-無秩序化することが明らかにした (図3)。

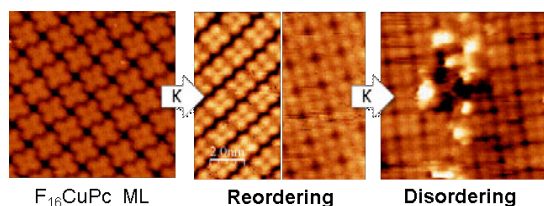


図3 F₁₆CuPc への K ドーピングに伴う構造変化

さらに、紫外線光電子分光(UPS)計測から K 原子の吸着によって金属化しない (フェルミ準位付近に新たな状態が出現しない) ことを確認した。これらの結果から、アルカリ金属ドープによる Pc 薄膜の導電性変化には、分子とアルカリ金属との相互作用による各分子における電子状態変化ではなく、分子配列変化の寄与が大きいことを示している。

以上の結果は、ドーピングの研究に関して、よく規定された構造の薄膜を使用することの重要性を明瞭に示唆する。次世代有機半導体材料の創生のためには、高品位な単結晶性の有機半導体試料へのドーピング技術の確立が重要であることを見出した。

(2) 結晶性有機薄膜モデル系の構築の試みとバンド構造制御

(1) において、単結晶性の有機半導体試料へのドーピング技術の確立が重要であることが示された。(1) では基礎研究として結晶性の単分子層を利用したが、有機デバイス応用を見据えた場合、より厚い膜において結晶性の均一分子配列を達成する必要がある。ここでは、分子間力の強い DNTT 分子と Picene 分子において、基板から分子への影響を利用して分子配列を制御し、均一な分子配置の単分子膜を作製し、それをテンプレートとするこ

とで多層分子膜を作製した。

これらの分子の単分子層の STM 計測から、不活性で平坦な Au(111)基板では、両分子共に、低被覆率で特徴的な分子配置を有する安定で規則正しい相を形成するが、吸着分子の被覆率増大に伴い、密度が高く単結晶に近い分子配列の安定な単分子膜が形成されていることを観測した (図4)。また、被覆率の高い高密度相では、最高占有軌道(HOMO)の重なりが増大し分子軌道が分裂することを UPS 計測で観測するとともに、密度汎関数理論(DFT)計算により再現できることを確認した。

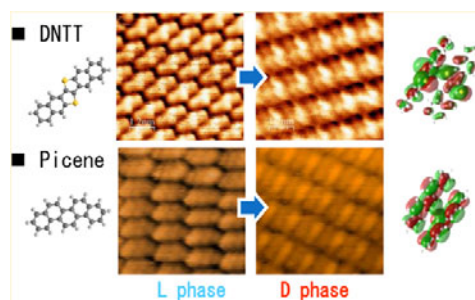


図4 picene, DNTT の単分子層の構造変化

これらの分子による均一単分子層は、単なる face-on 分子による単分子層とは異なり、バルク結晶中の(110)面と類似した分子配列をとっている。このためこれをテンプレートとした結晶性の厚膜の成長が見込める。

実際に厚膜成長を行うと、強い分子間力を反映した密な単分子層が形成できるが、分子間の相互作用が強いため、層状成長が抑制されるとともに、巨大な3次元構造が形成されることがわかった。X 線解析によればこの構造では分子が平面状に積層しており、単分子層を鋳型としていることが示唆された。通常、これらの分子の厚膜は、分子の長軸方向が基板と垂直な C 軸配向となることが知られているが、ここで形成された厚膜はそれとは大きく異なる。分子配向が異なることで厚膜の形状も従来報告されているものとは異なり一軸配向性を有することが明らかになった (図5)。このような構造は 100 μm 以上の長さを有し、mm の領域で均一な一軸配向性を示した。

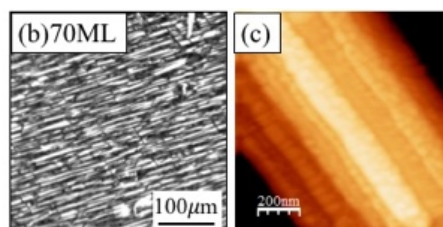


図5 Au(111)上の picene 多層膜の光学顕微鏡と AFM 像

一方、基板として異方性の強い Ag(110)などを用いると、分子-基板間の相互採用が強いため、比較的疎な単分子層が得られる。このような単分子層上にさらに成長をつづけると、層状成長が進行することがわかった。これを利用すると、良質な単ドメインの多分子膜

を得ることができることを示している。

本研究では、分子間力の強い DNTT と Picene についてこのような成長を研究した (図 6)。いずれも均一な一次元構造を有する多層膜が得られていることがわかる。特に、Picene/Ag(110)での角度分解紫外光電子分光 (ARPES)計測により、分子がパイスタッキングしている方向のバンド構造を評価したところ、単結晶とは異なる、特徴的な分子配列に対応する分散を有するバンド構造を観測した (図 6 右)。これにより、得られた多分子層は非常に均一な分子配列構造であることが示唆された。またバンド分散は picene の単結晶のそれとは異なったが、バンドの分散幅 (約 200 meV)はこれまで単結晶で報告されている値とほぼ同等である。

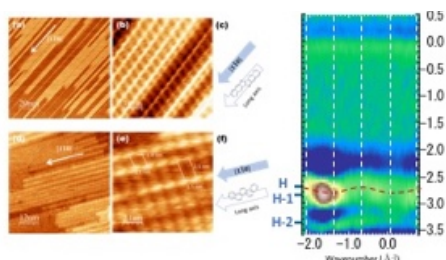


図 6 Ag(110)上の DNTT(左上) , Picene (左下) 多層膜の形状と、Picene/Ag(110)の ARPES スペクトル

以上の知見を元に、近日中にここで得られた多層膜に対してドーピングを実施し、分子配置と物性変調との関係を明らかにする予定である。

(3) フラーレンの金属内包ドーピング

C_{60} のような中空構造をとる分子へのドーピングとして、分子の外部からドーピングするだけでなく、分子内部にドーパントを挿入する内包ドーピングがあげられる。ここでは、 C_{60} への Li 内包ドーピングの基礎研究を行った。ドーパントとしては Li^+ イオンを選択し、内包ドーピングにより C_{60} の電子アクセプター性の増大を狙った。本研究では、 C_{60} への低速 Li^+ イオンビーム照射による $Li^+@C_{60}$ 生成過程の実験的・理論的調査を行った。さらに、この結果を用いて最適化された合成方法により作製した $Li^+@C_{60} [PF_6]^-$ 塩を用い、 $Li^+@C_{60}$ の電子状態の詳細な評価を行った。

C_{60} 分子層への Li^+ イオンビーム照射研究では、まず、第一原理計算により、 Li^+ イオンが内包される確率はイオンビームのエネルギーが約 30 eV で極大となることが明らかになった。また、六員環を通して Li^+ イオンが挿入されるのが最もエネルギーが低い。このため、Cu(111)単結晶表面上に作製した C_{60} 単分子層に注目した。Cu(111)上では、 C_{60} は六員環を真空側に向けて規則配列することが知られている。このような単分子膜に対して、in-situ での 30 eV の Li^+ イオンビームの照射を行い、照射後の分子を走査トンネル顕微鏡 (STM) で直接観察した。この結果、単分子層中の大部分の C_{60} 分子はイオンビームによりスパッタ

されることがわかったが、NMR 計測により表面に残っている C_{60} 分子には Li が内包されていることが示唆された。

次に、 $Li^+@C_{60} [PF_6]^-$ 塩を用い、塩中の $Li^+@C_{60}$ と、塩の真空昇華により作製した Cu(111)表面上の $Li^+@C_{60}$ 分子を対象とした電子状態の詳細計測を行った。塩中の $Li^+@C_{60}$ の電子状態は、Li イオンが +1 価、 C_{60} がほぼ中性の状態を保っていることが見られ、理論計算の結果と一致した。さらに、塩の真空昇華で作製した $Li^+@C_{60}$ 単分子層を評価したところ、約 70%の分子から Li^+ イオンが脱離していることがわかった。しかし、残る 30%の分子は Li^+ イオンを内包しており、STM による電子状態の計測結果は理論計算と一致した (図 7)。

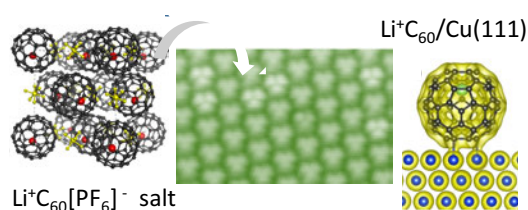


図 8 $Li^+@C_{60} [PF_6]^-$ 塩の昇華による $Li^+@C_{60}$ 単分子層

(4) 有機 EL 薄膜の発光特性制御

上述の研究で培われた有機半導体分子膜の制御技術の応用の一つとして、有機 EL 薄膜の光取り出し効率の向上を目指した有機 EL 分子の配向制御を試みた。有機 EL 素子の発光効率は、分子の励起子-光変換効率である内部量子効率と光取り出し効率と呼ばれる素子前面に光を取り出す効率の積で決定される。前者は近年 100 パーセント近い値が報告され始めたが、後者はまだ 20 パーセント程度にとどまり、これが素子の効率を大きく制限している。光取り出し効率の向上には、分子膜中の (平均) 遷移双極子モーメントを面内配向にすることが有効であり、このためには分子の配向をできる限り均一にすることが有効であるとされる。このため、従来マトリクス中に希薄分散されてきた発光分子を、単体膜 (ニート膜) として用いようという研究が始められている。発光分子の単体膜では分子配向が十分に均一化できる可能性がある。しかし、有機 EL 材料の単体膜の研究はまだ始まったばかりであり、構造と発光の関係は十分に解明されていない。このため本研究では配向有機 EL 材料の単体膜の基礎研究を行った。

本研究では、精密な分子設計に基づいて合成された、100%の内部量子効率を実現する熱活性型遅延蛍光 (TADF) 特性を有する 4 CzIPN 分子を対象とした。この分子を Au(111)、Ag(111)基板に低速で蒸着させることにより均一で結晶性の高い単分子膜を作製した (図 9)。

UPS 計測とこの分子配置を模擬したモデルでの DFT 計算から、ここでの 4 CzIPN 単分子膜の電子状態は孤立状態にある単分子のもの

に近く、TADF 特性を維持していることが予想される。この知見を利用して、SiO₂ 基板にも非常に均一な構造の 4CzIPN 多分子膜を作製し、フォトルミネッセンス(PL)特性を調べた。面直方向の PL 強度が高いことから、分子は高い配向性を有しており、条件を精密に制御して形成した 4CzIPN 多分子膜では、この分子本来の高い効率での発光が実現できる可能性があることを示している。

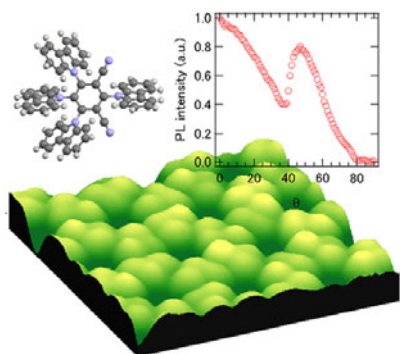


図 9 Ag(111)上の 4CzIPN 分子膜とその PL 角度分布

以上のように本研究では、分子レベルで構造の均一な有機半導体薄膜を構築し、従来の手法では得難い知見を得た。本研究で確立した精緻な研究手法とそこで得られた成果は、有機半導体薄膜の電子・光物性の理解と制御手法の確立のみならず、次世代光・電子素子の設計指針の構築に貢献するものである。

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 9 件)

1. Electronic structure of Li+@C60: Photoelectron spectroscopy of the Li+@C60[PF6-] salt and STM of the single Li+@C60 molecules on Cu(111)

Yoichi Yamada; A. V. Kuklin; Sho Sato; Fumitaka Esaka; Naoya Sumi; Chunyang Zhang; Masahiro Sasaki; Eunsang KWON; Yasuhiko Kasama; P. V. Avramov; Seiji Sakai
Carbon **133**, 23 (2018)

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.106>

2. Well-ordered films of disk-shaped thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules
Hasegawa, Yuri; Minami, Hayato; Kanada, Satoru; Yamada, Yoichi; Sasaki, Masahiro; Hosokai, Takuya; Nakanotani, Hajime; Adachi, Chihaya
J. Photon Energy **8**, 032110 (2018)

<https://doi.org/10.1117/1.JPE.8.032110>

3. Interface-induced perpendicular magnetic anisotropy of Co nanoparticles on single-layer h-BN/Pt(111)

Takahiro Watanabe, Yoichi Yamada, Akihiro Koide, Shiro Entani, Songtian Li, Zakhar I. Popov Pavel B. Sorokin, Hiroshi Naramoto, Masahiro

Sasaki, Kenta Amemiya, and Seiji Sakai

Appl. Phys. Lett. **112**, 022407 (2018)

<https://doi.org/10.1063/1.5010836>

4. Extensive First-Principles Molecular Dynamics Study on the Li Encapsulation into C₆₀ and Its Experimental Confirmation

K Ohno, A Manjanath, Y Kawazoe, R Hatakeyama, F Misaizu, E Kwon, H Fukumura, H Ogasawara, Y Yamada, C Zhang, N Sumi, T Kamigaki, K Kawachi, K Yokoo, S Ono, and Y Kasama
Nanoscale **10**, 1825-1836 (2018).

(10.1039/C7NR07237F)

5. Pt- and Au-induced Monodirectional nanowires on Ge(110),

T. Watanabe, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Sakai, Y. Yamauchi,

Surf. Sci. Lett. **653**, 71-75 (2016).

doi.org/10.1016/j.susc.2016.05.009

6. Overlapping of Frontier Orbitals in Well-Defined DNNT and Picene Monolayers

Hasegawa, Yuri; Yamada, Yoichi; Hosokai, Takuya; Wakayama, Yutaka; Koswattage, Rasika; Yano, Masahiro; Sasaki, Masahiro

J. Phys. Chem. C **120**, 21536-21542 (2016).

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06838

7. Well-ordered monolayers of alkali-doped coronene and picene: Molecular arrangements and electronic structures,

M. Yano, M. Endo, Y. Hasegawa, R. Okada, Y. Yamada, and M. Sasaki

Journal of Chemical Physics **141**, 034708 (7 pages) (2014).

8. Microscopic structure of K-doped organic monolayers

Masahiro Yano, Ryosuke Okada, Megumi Endo, Ryosuke Shimizu, Yuri Hasegawa, Yoichi Yamada and Masahiro Sasaki

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **12**, 330-333 (2014).

9. Reordering and Disordering of the Copper Hexadecafluorophthalocyanine (F16CuPc)

Monolayer by K Doping,
Yuri Hasegawa, Yoichi Yamada, and Masahiro Sasaki

J. Phys. Chem. C **118** (42), pp 24490-24496 (2014)

[学会発表] (計 1 2 件)

1. Field emission from carbon-related materials (invited)

Masahiro Sasaki

2017 YOUNG RESEARCHERS IN VACUUM MICRO, NANO ELECTRONICS

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, Oct. 5-6, 2017.

2. Field Emission from Adsorbed Fullerene Molecules (oral) (NMC-C3)
Masahiro Sasaki, Yoichi Yamada, Ken Asanagi, Manabu Adachi, Yuji Nishiyama
 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC-2017)
 Regensburg, Germany, July 10-14, 2017
3. Fabrication of Highly Oriented Molecule Films Utilizing Well-ordered Monolayer as Template
 C. Zhang, Y. Hasegawa, Y. Wakayama, Y. Yamada and M. Sasaki
 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) Oct. 22, 2017, Tsukuba
4. Doping to surface by adsorption of CuPc/F16CuPc on surface superconductor of Si(111)-(√7×√3)-In
 N. Sumi, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yoshizawa and T. Uchihashi
 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) Oct. 22, 2017, Tsukuba
5. Band structure of highly ordered Picene and DNTT thin film on Ag(110)
 Y. Hasegawa, Y. Yamada and M. Sasaki
 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) Oct. 22, 2017, Tsukuba
6. Exciton Dynamics at the Controlled Interface of C60 and Pentacene
 M. Iwasawa, Y. Hasegawa, T. Hosokai, H. Matsuzaki, Y. Nakayama, R. Tsuruta, Y. Yamada and M. Sasaki
 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) Oct. 22, 2017, Tsukuba
7. Superior field emission from carbon related nano-materials not only caused by their sharp shapes (Invited)
Masahiro Sasaki and Yoichi Yamada
 The 11th. International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC 2016)
 Koreana Hotel, Seoul, Korea, Oct. 17-20, 2016.
8. Hydrogen adsorption on electron-doped fullerenes observed with helium atom scattering (invited)
Masahiro Sasaki and Yoichi Yamada
 2016 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2016), Taipei, TAIWAN
 Dec. 22-25, 2016
9. Coverage-dependent molecular packing and electronic structure of DNTT and Picene monolayer on Au(111)
 Yuri Hasegawa, Takuya Hosokai, Yutaka Wakayama, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki
 European Conference on Surface Science

- (ECOSS31)
 International Convention Center of Barcelona, Barcelona, Spain, 31 Aug – 4 Sep, 2015
10. STM studies on Alkali Doping of Organic Monolayers
Yoichi Yamada, Masahiro Yano, Yuri Hasegawa, Masahiro Sasaki
 European Conference on Surface Science (ECOSS31)
 International Convention Center of Barcelona, Barcelona, Spain, 31 Aug – 4 Sep, 2015
11. Well-Ordered Monolayers of Alkali-doped Coronene and Picene
Y. Yamada, M. Yano, M. Endo, R. Shimizu, Y. Hasegawa, M. Sasaki
 Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014)
 Hapna Beach Prince Hotel, Hawaii, Dec.7-11, 2014
12. Molecular arrangements and electronic modification of coronene and picene monolayers by K-doping
 M. Yano, M. Endo, R. Okada, Y. Hasegawa, Y. Yamada, M. Sasaki
 Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014)
 Hapna Beach Prince Hotel, Hawaii, Dec.7-11, 2014

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~surflab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 正洋 (Masahiro Sasaki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：8 0 2 8 2 3 3 3

(2) 研究分担者

若山 裕 (Yutaka Wakayama)

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・グループリーダー

研究者番号：0 0 3 5 4 3 3 2

(3) 研究分担者

山田 洋一 (Yoichi Yamada)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：2 0 4 3 5 5 9 8