

## 有機薄膜の構造とフロンティア電子構造の相関

(京大化研) 佐藤 直樹

「局所電子構造の理解に基づく物質科学」という本シンポジウムの標題が専攻する具体的な系として、「強相関電子物性」、「分子系物性」、「界面物性」の三つが挙げられている。一方、日本をはじめとして半世紀前に発見された有機半導体は、今や有機エレクトロニクス発展を担う主役として注目され、基礎・応用の両面からの研究がますます盛んになりつつある。このような研究には生体物質も視野に入れられており、その先には生命機能の理解につながる問題の本質が控えているようにも思われる。目下取り組まれている有機半導体の特性に限っても、上記の三つの系のうちとりわけ後の二つは、直面する問題の特徴を端的に表現している。このような認識をもちつつ筆者らは有機半導体薄膜の構造と電子構造との相関に関する研究を進めており、その過程で得られている結果や問題点のいくつかを報告したい。

筆者らが有機半導体を研究対象にする場合、薄膜に注目することが多い。応用方面で薄膜の利用価値が高いこともその理由の一つだが、むしろ基礎的な観点からの興味が一番の理由である。そのような薄膜の電子物性は、膜の成分分子の構造と特性がまず重要な決定要因だが、膜中の分子の配向、配置、配列にしばしば大きく依存する。したがって、このような薄膜構造と電子物性の相関は、たとえばエレクトロニクス素子の設計・構築にとって重要なポイントとなるだけでなく、分子間相互作用を念頭に置いた基礎的視点からも鋭意解明すべき問題であると考えている。

ところで、有機薄膜の調製法といっても一通りではないが、熱的に安定な分子についてはしばしば真空蒸着法が適用され、ことに芳香族性低分子の有機半導体では最も多用される。蒸着法による膜形成に関しては、基板の材質と処理過程に応じた表面構造や化学特性、膜調製時には真空度もしくは雰囲気ガスなどの周囲環境とともに基板温度、蒸着速度、膜厚など、さらには形成後の薄膜のアニールや(とくに有機物質の場合には)溶媒(蒸気)暴露等の処理などが、得られる膜の構造や性質を決定づける。したがって、有機蒸着膜の調製やその特性把握に際しては、これらの要素を一つ一つ確かめながら、膜の構造と電子構造との相関を常に念頭に置いて取り組む必要がある。

筆者らもそのような問題意識をもって有機半導体蒸着薄膜の研究を行っており、分子の特徴を踏まえながら、膜の構造、電子構造、電子物性間の関係を明らかにすることを目指している。そして、薄膜の大域的/局所的な構造を捉えるためには、通常のまたは薄膜に特化したX線回折法・電子線回折法や走査プローブ顕微鏡、顕微あるいは界面敏感など特徴的な手法を含む各種分光法を利用している。また、電子構造については、半導体特性を特徴づけるエネルギーギャップ直下直上のいわばフロンティア電子状態(高エネルギー価電子電子状態と低エネルギー空状態)の電子構造をなるべく直接的に観測するため、それぞれ紫外光電子分光法(UPS)と逆光電子分光法(IPES)を主法として適用し研究を進めている。

一例として、分子は安定な中性ラジカルでその結晶や薄膜は真性半導体的であり、多形によって異なる電導性や磁性を示すリチウムフタロシアニン (LiPc) の結果について述べる。x 形と  $\alpha$  形の LiPc 薄膜を作り分け、そのフロンティア電子構造を観測したところ、価電子状態については違いがなく、空状態に対して図 1 に示すような差異を認めた。すなわち、半非占有軌道 (SUMO) に当たる状態は  $\alpha$  形の方がエネルギーは低く、第一隣接最低非占有軌道 (NLUMO) から導かれるスペクトル構造は  $\alpha$  形では広幅の単一形状であり、x 形では二つに分裂していることが分かった。構造

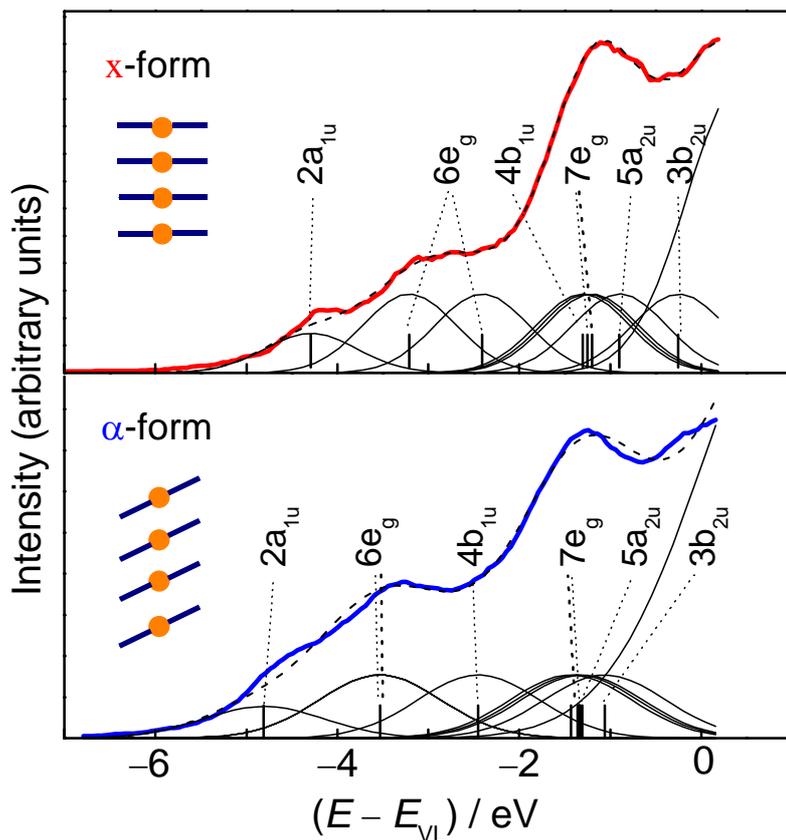


図 1 . リチウムフタロシアニン (LiPc) の x 形薄膜と  $\alpha$  形薄膜 (厚さ約 10 nm) の IPES スペクトル (赤・青の実線)。横軸は真空準位基準の状態エネルギー。破線は実細線のガウス関数 (帰属表記) によるフィッティング。

については x 形のみ積層分子間の有意な原子間接触が存在し、SUMO も NLUMO もこの原子間接触に関わることから、x 形では分子間の軌道相互作用が  $a_{1u}$  軌道のエネルギーを押し上げ、 $e_g$  軌道の縮退を解くことに寄与していると考えられる。この結果に基づく考察からは、両多形についての電子物性の違いに対しても有力な示唆が得られる。なお、この結果は、固体中の分子間で非占有準位の間にはたらく有意な軌道相互作用を直接とらえた初めての例と考えることができる。

有機半導体の薄膜構造は成分分子の特徴に応じて実に多彩であり、これまでもたとえば、縮合ヘテロ環化合物について基板材質に依存した集合構造の違い、ケイ素を含む複素環化合物のシロール誘導体については蒸着速度に依存する結晶秩序、縮合多環芳香族炭化水素のペンタセンについては膜厚に依存した多形構造や膜調製時の基板温度に依存した結晶秩序・形態など、多様な膜構造とそれに対応したフロンティア電子構造の特徴について調べている。また、薄膜の構造 - 電子構造相関の問題は、(電極) 基板界面の電子準位整合に対しても影響を及ぼしている。

#### 《関連論文》

N. Sato, H. Yoshida, K. Tsutsumi, M. Sumimoto, H. Fujimoto and S. Sakaki, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 438; R. Murdey, N. Sato and M. Bouvet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 455 (2006) 211; H. Yoshida and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 101919.