

学位申請論文

強い分子間相互作用をもつ有機ビリジカロイドの
電子状態の解明と有機電界効果トランジスタへの応用

平成29年3月

古池 晴信

目次

論文要旨	5
論文目録	8
本論文の構成	10
記号と定数	11
第1章 背景と目的	17
1.1 有機半導体	17
1.2 有機電界効果トランジスタ (OFET)	18
1.3 ビラジカル分子	22
1.4 有機ビラジカロイド Ph ₂ -IDPL	26
1.5 本研究の目的	34
第2章 測定手法の原理	36
2.1 紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 吸収分光法	36
2.2 X線回折 (XRD)	38
2.3 原子間力顕微鏡 (AFM)	39
2.4 触針段差計	40
2.5 偏光顕微鏡	40
2.6 紫外線光電子分光法 (UPS)	41
2.7 逆光電子分光法 (IPES)	44
2.8 角度分解光電子分光法 (ARPES)	46
2.9 密度汎関数法 (DFT)	47
2.10 低速電子線回折 (LEED)	48
2.11 X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)	49
第3章 Ph ₂ -IDPLの結晶性薄膜と単結晶の作製と評価	53
3.1 背景と目的	53
3.2 実験手法	55
3.2.1 ガス中蒸発法	55
3.2.2 トレインサブレーション法 (物理気相法)	56
3.3 結果と考察	57
3.3.1 ガス中蒸発法	57
3.3.2 トレインサブレーション法 (物理気相法)	59
3.4 結論	60

第4章	Ph ₂ -IDPLを用いた有機電界効果トランジスタ	62
4.1	背景と目的	62
4.2	実験手法	63
4.2.1	Ph ₂ -IDPL 薄膜を用いた OFET (電界効果移動度)	63
4.2.2	Ph ₂ -IDPL 単結晶を用いた OFET (ボトムコンタクト - ボトムゲート構造)	65
4.2.3	Ph ₂ -IDPL 単結晶を用いた OFET (トップコンタクト - ボトムゲート構造)	66
4.2.4	Ph ₂ -IDPL 単結晶を用いた OFET (トップコンタクト - トップゲート構造)	67
4.2.5	Ph ₂ -IDPL 薄膜を用いた OFET (ON/OFF 比)	68
4.3	結果と考察	69
4.3.1	Ph ₂ -IDPL 薄膜を用いた OFET (電界効果移動度)	69
4.3.2	Ph ₂ -IDPL 単結晶を用いた OFET	72
4.3.3	Ph ₂ -IDPL 薄膜を用いた OFET (ON/OFF 比・電子状態)	74
4.3.4	Ph ₂ -IDPL 薄膜を用いた OFET (ON/OFF 比・OFET 特性)	79
4.4	結論	83
第5章	Ph ₂ -IDPL の電子状態	86
5.1	背景と目的	86
5.2	実験手法	86
5.3	結果と考察	87
5.4	結論	93
第6章	Ph ₂ -IDPL / Au(111) の界面の吸着構造と電子状態	95
6.1	背景と目的	95
6.2	実験手法	100
6.2.1	Au(111) の表面出し	100
6.2.2	吸着構造の観測	100
6.2.3	界面の電子状態の観測	101
6.3	結果と考察	101
6.3.1	吸着構造の観測	101
6.3.2	界面の電子状態の観測	107
6.4	結論	114
第7章	Ph ₂ -IDPL 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体の電子状態	116
7.1	背景と目的	116
7.2	実験方法	117
7.3	結果と考察	122
7.4	結論	130

第8章 まとめ	132
参考論文・参考文献	135
謝辞	148
付録	151

論文要旨

近年、有機半導体分子をトランジスタなどの電子機器に応用するための研究が盛んに行われている。しかし、多くの有機半導体分子は、無機半導体とは異なり分子間相互作用が非常に弱く、大気中で不安定であるため、高い電界効果移動度を得ることは困難である。そのため、強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子の合成が求められてきた。

Ph₂-IDPL (diphenyl derivative of *s*-indacenodiphenalene) は、安定な有機ビラジカロイド分子であり、通常の閉殻の炭化水素の有機半導体分子には見られない非常に強い分子間相互作用を持つ。そのため、結晶中では擬一次元分子鎖を組み、高い電気伝導率を持つ。また、この擬一次元分子鎖の形成により、発達したエネルギーバンド構造を持つことがバンド計算より予想されている。さらに、非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) は両極性を示し、正孔、電子ともにバランスのとれた電界効果移動度 $\mu_{p,n} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られる。このように、Ph₂-IDPL は他の有機半導体分子とは異なる電気特性や電子状態を持つため、基礎研究と応用研究の両方の面で非常に興味深い材料であると言える。

しかし、これまでの Ph₂-IDPL の研究では、電気特性や電子状態の測定に適した高い結晶性の薄膜や単結晶の作製には成功しておらず、ビラジカル性が電気特性や電子状態に与える影響については十分に明らかになっていなかった。そこで本研究では、大きく分けて以下の四つの研究目標を設定し、Ph₂-IDPL を用いた新規 OFET の電気特性と、Ph₂-IDPL の電子状態の関係を詳細に解明した。

一つ目は、高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶の作製と評価である。Ph₂-IDPL 薄膜は従来の真空蒸着法では非晶質になることが知られていたため、新しい成膜法として、窒素雰囲気下で成膜を行うガス中蒸発法を用いた。その結果、窒素 $P_{N_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ の雰囲気下で成膜することで、結晶性が最も高くなることを明らかにした。一方、Ph₂-IDPL 単結晶に関しては、従来の再結晶法では、電気特性や電子状態の測定に適した Ph₂-IDPL 単結晶が得られなかったため、トレインサブレーション法 (物理気相法) を用いて Ph₂-IDPL 単結晶の育成を行った。これにより、電気特性や電子状態の測定に適した板状の薄い Ph₂-IDPL 単結晶の作製に成功した。これらの研究で作製した高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶を下記の OFET 作製の実験や電子状態の観測で使用した。また、これまで有機ビラジカロイドの単結晶作製の研究報告は非常に限られており、ここでの研究成果は当該分野においてインパクトがある。

二つ目は、上記の研究で作製した高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶をそれぞれ用いた OFET の作製と評価である。先行研究のバンド計算より、Ph₂-IDPL 結晶の π -バンドの分散幅が大きいことが予想されているので、非常に高い電界効果移動度が期待できる。そこで、ガス中蒸発法で得られた結晶性が高い Ph₂-IDPL 薄膜と、トレインサブレーション法で得られた Ph₂-IDPL 単結晶を用いて OFET を作製し、高い電界効果移動度の実現を目指した。その結果、高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の電界効果移動度は、 $\mu_p = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_n = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、真空蒸着法で作製した非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の電界効果移動度よりも 2 倍以上高い電界効果移動度を得ることができた。さらに、Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の電界効果移動度は、 $\mu_p = 7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、アモルファスシリコンの電界効果移動度 ($\mu \approx 0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に匹敵する値を得た。アモルファスシリコンは電子機器に多く使用されているため、OFET を商業利用する際の一つの指標である。また、Au 電極と Ph₂-IDPL の層の間に、テトラデカンチオール (TDT) の層を導入することで、両極性 OFET の長年の問題であった低い ON/OFF 比の問題を解決した。このような有機ビラジカロイドを用いた OFET 作製の研究はほとんど報告がない。また、有機ビラジカロイドを用いた OFET でアモルファスシリコン並の電界効果移動度を実現した報告は、本研究が初めてである。これらの研究から、ビラジカル性を有した有機半導体分子が、有機デバイスの新たな材料として非常に有用であることを示すことができた。したがって、当該分野において、基礎研究のみならず、応用研究の観点からも十分に価値があると考えられる。ここまでの Ph₂-IDPL の OFET に関する研究成果は、*Advanced Functional Materials* と *Japanese Journal of Applied Physics* (主論文を構成する論文 1, 5) にまとめた。

三つ目は、Ph₂-IDPL とその界面の電子状態の解明である。結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態を紫外線光電子分光法 (UPS) で観測した。この測定により、Ph₂-IDPL の電子状態は結晶性の違いにより大きく変化することを明らかにした。特に、結晶性が高い Ph₂-IDPL 薄膜は、エネルギーバンド構造が発達し、 π -バンドの分散幅が $\Delta E_d = 0.79 \text{ eV}$ にも及ぶことを明らかにした。この値は、閉殻の炭化水素の有機半導体分子と比べて非常に大きな値であるので、高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の高い電界効果移動度の発現に、大きく寄与したと考えられる。一方、界面における構造と電子状態の研究では、Ph₂-IDPL と Au(111) の界面の電子状態を角度分解光電子分光法で観測した。加えて、分子配向を決めるために、X 線吸収端近傍微細構造測定や低速電子線回折測定を行った。これらの実験から、まず、Au(111) 表面では、実際に Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖を形

成していることを明らかにした。また、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ が吸着することにより、 $\text{Au}(111)$ 表面の表面状態（ショックレー状態）が大きな影響を受け、表面電子の有効質量やフェルミ波数の大きさが変化することを明らかにした。本博士論文では、このショックレー状態の変化から、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と $\text{Au}(111)$ の界面で生じる界面電気二重層の成因についても議論した。界面電気二重層は、金属と有機半導体のエネルギー準位接続に影響を与えることがあるので、その成因を理解することは、OFET などの電子機器の動作原理の理解にとって大変重要である。ここまでの $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の電子状態に関する研究成果は、*Applied Physics Letters* と *MRS Online Proceedings Library*（主論文を構成する論文 2, 3）にまとめた。

四つ目は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子の電子状態と、OFET 特性との関係の解明である。特に、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の場合との違いに着目し、議論した。本研究では、2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes ($\text{diC}_8\text{-BTBT}$) と 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の電荷移動錯体 ($\text{diC}_8\text{-BTBT}$)(TCNQ) を用いた。 $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ は、電荷移動相互作用により $\text{diC}_8\text{-BTBT}$ と TCNQ の間で強い分子間相互作用が働く。本研究では、UPS と逆光電子分光法 (IPES) を用いて、 $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ の電子状態を解明した。 $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 薄膜の電子状態は、両極性を示す $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ とは異なり正孔の注入障壁が大きいことが明らかになった。そのため、 n 型のみ OFET 特性を示す。また、 $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 薄膜の電界効果移動度は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の電界効果移動度よりは小さい。この原因の一つとして、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶が発達したエネルギーバンド構造を持つことが挙げられる。このように、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ の電子状態と OFET 特性の比較を通し、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の特徴に関して、より詳細な議論を試みた。また、半導体的な性質を示す交互積層型の電荷移動錯体の電子状態を、UPS と IPES で観測した報告は非常に少なく、当該分野において新しい成果と言える。この $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ の電子状態に関する研究成果は、*Organic Electronics*（主論文を構成する論文 4）にまとめた。

これら四つの研究から、有機ピラジカロイド分子というこれまで有機デバイスの半導体材料としてあまり注目されてこなかった分子が、非常に興味深い特性を示すことを明らかにすることができた。また、有機ピラジカロイド分子が、有機デバイスの新しい材料として大きな可能性を持つことも示すことができた。以上のことから、本研究は新規有機半導体材料の探索の観点からも十分に意義があるものと考えられる。

論文目録

主論文

1. “*Stable Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon for Organic Field-Effect Transistors*”,
H. Koike, M. Chikamatsu, R. Azumi, J. Tsutsumi, K. Ogawa, W. Yamane, T. Nishiuchi, T. Kubo,
T. Hasegawa and K. Kanai, *Advanced Functional Materials*, **26**, 277 ~ 283 (2016)
2. “*Direct observation of energy band development in a one-dimensional biradical molecular chain
by ultraviolet photoemission spectroscopy*”,
H. Koike, T. Kubo, K. Uchida, M. Chikamatsu, R. Azumi, K. Mase, and K. Kanai, *Applied
Physics Letters*, **102**, 134103-1 ~ 134103-4 (2013)
3. “*Electronic structure of one-dimensional biradical molecular chain*”,
H. Koike, K. Ogawa, T. Kubo, K. Uchida, M. Chikamatsu, R. Azumi, K. Mase, and K. Kanai,
MRS Online Proceedings Library, **1605**, 6135 (5 pages) (2014) (査読有り)
4. “*Electronic structure of stable n-type semiconducting molecular complex (diC8-BTBT)(TCNQ)
studied by ultraviolet photoemission and inverse photoemission spectroscopy*”
H. Koike, J. Tsutsumi, S. Matsuokab, K. Sato, T. Hasegawa, K. Kanai, *Organic Electronics*, **39**,
184 (2016)
5. “*Improvement of properties of an ambipolar organic field-effect transistor by using a singlet
biradicaloid film*”
W. Yamane, H. Koike, M. Chikamatsu, T. Kubo, T. Nishiuchi, and K. Kanai, *Japanese Journal
of Applied Physics*, **55**, 011601-1 ~ 011601-5 (2016)

参考論文

1. “*Electronic structure of organic biradical molecular films*”,
K. Kanai, H. Koike, R. Suizu, K. Awaga, K. Mase, T. Kubo, *Journal of The Vacuum Society of Japan*, **56**, 32-38 (2013)
2. “*Halide-Substituted Electronic Properties of Organometal Halide Perovskite Films: Direct and Inverse Photoemission Studies*”
C. Li, J. Wei, M. Sato, H. Koike, Z. -Z. Xie, Y.-Q. Li, K. Kanai, S. Kera, N. Ueno, J.-X. Tang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 11526-11531 (2016)
3. “*Nitrogen substitution impacts organic-metal interface energetic*”
A. Yang, A. F. Cañellas, M. Sato, B. Wang, R. B. Wang, H. Koike, I. Salzmänn, P. K. Thakur, T. L. Lee, L. Liu, S. Kera, A. Gerlach, K. Kanai, J. F., F. Schreiber, S. Duhm, *PHYSICAL REVIEW B*, **94**, 155426 (2016)

本論文の構成

本論文では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の結晶性薄膜と単結晶を作製し、それを用いた高い電界効果移動度を持つ有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製と評価を行った。また、その電子状態を解明することで、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を用いた OFET の電気特性と電子状態の関係を明らかにした。

本論文の構成について、第 1 章では、本研究の背景と目的を記した。第 2 章では、実験手法の原理をまとめた。第 3 章では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の結晶性薄膜と単結晶の作製について記した。第 4 章では、第 3 章で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の結晶性薄膜と単結晶を用いた OFET に関する議論をまとめた。第 5 章と第 6 章では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ とその界面の電子状態に関する議論をまとめた。第 7 章では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子に注目した研究をまとめ、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ との違いを議論した。第 8 章では、論文全体のまとめを記した。

第 1 章	背景と目的
第 2 章	実験手法の原理
第 3 章	$\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の結晶性薄膜と単結晶の作製と評価
第 4 章	$\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の結晶性薄膜と単結晶を用いた OFET 特性の解明
第 5 章	} $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ とその界面の電子状態の解明
第 6 章	
第 7 章	$\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子の電子状態と OFET 特性の関係
第 8 章	まとめ

記号と定数

a	格子定数
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	Au の単位格子ベクトル
A	吸光度
A_1	「Reference」として用いる溶液の吸光度
A_2	膜厚を求めたい試料の吸光度
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	Au(111) 上での Ph ₂ -IDPL の単位格子ベクトル
B	ピークの半値全幅
c	モル濃度
C_g	ゲート絶縁層の単位面積当たりの静電容量
d	面間隔
d_a	分子内の結合距離
d_e	密度
d_c	c 軸方向の格子定数
d_{cryst}	結晶粒の大きさ
d_1	溶質の密度
d_m	分子間距離
e	電気素量
E_A	電子親和力
E_{abs}	物質に吸収されたエネルギー
E_b	物質内の電子の束縛エネルギー
E_B^0	ショックレー状態の底の束縛エネルギー
E_b^i	物質内のある準位 i での電子の束縛エネルギー
E_{CBB}	伝導帯の一番下のエネルギー準位
E_{Cut}	装置から見た Cut-off での光電子の運動エネルギー
E_e	入射電子線のエネルギー
E_g	HOMO-LUMO ギャップ
E_k	光電子の運動エネルギー, 電子の運動エネルギー
E_k^i	ある準位 i から光電子放出で飛び出た光電子の運動エネルギー
$E_{k, \text{sp}}^i$	分光装置で観測される運動エネルギー
$E_{k, \text{sp}}^{\text{max}}$	金属のフェルミ準位から放出される光電子の運動エネルギー

E_{st}	一重項状態と三重項状態のエネルギーギャップ
E_X	X線のエネルギー
F	電子線の散乱振幅
f_{N_2}	窒素の流量
h	プランク定数
\hbar	($= h / 2\pi$)
$\hat{h}^{KS}(1)$	Kohn-Shamの一電子ハミルトニアン
I_0	入射光の強度
I_{ds}, I_d	ドレイン電流
I_e	イオン化エネルギー
I_i	物質中のある準位 i に存在する電子のイオン化エネルギー
I_{IPES}	IPESにおける放出された光の強度
I_t	透過光の強度
I_{tu}	管球電流
I_{π^*}	π^* 共鳴の吸収強度
k	波数
$k_{//}$	表面に平行方向の物質内部の光電子の波数
\mathbf{k}_e	入射電子線の波数ベクトル
\mathbf{k}_e'	散乱電子線の波数ベクトル
k_F	フェルミ波数
$K_{//}$	表面に平行方向の物質外部の光電子の波数
l	チャンネル長
l_e	試料の厚み
l_m	分子の結合軸方向の長さ
m^*	物質内部の電子の有効質量
m_0	電子の静止質量
m_1	参考溶液の溶質の質量
m_s	溶質の質量
M	分子量
M_A	アクセプター分子のモル数
M_D	ドナー分子のモル数

$n_e(r)$	電子密度
n_i	整数
n_m	モル数
N	分子数
N_A	アボガドロ数
N_m	分子の数密度
P	圧力, 真空度
P_o	入射 X 線の偏光度
P_{Ar}	アルゴンガスの分圧
P_{He}	ヘリウムガスの分圧
P_{N_2}	窒素ガスの分圧
r	位置ベクトル
r_{1A}	A 番目の原子核と 1 番目の電子の距離
r_{12}	1 番目の電子と 2 番目の電子の距離
r_d	蒸着速度
r_e	エネルギー分解能
r_w	ファンデルワールス半径
$R_{ON/OFF}$	ON/OFF 比
S	薄膜 (基板) の表面積
t_c	結晶の厚み
t_h	膜厚
t_s	試料の厚み
T_g	気体の温度
T_r	光の透過率
T_s	試料周辺の温度
T_X	X 線の透過率
V	体積
V_2	参考溶液の溶媒の体積
V_2'	膜厚を求めたい試料の溶媒の体積
V_{ds}, V_d	ドレイン電圧
V_{gs}, V_g	ゲート電圧

V_s	溶液の体積
V_{tu}	管球電圧
V_{th}	閾値電圧
v_2	2 番目の電子が存在する領域の体積
v_{xc}	交換相関ポテンシャル
W	チャンネル幅
W_f	試料の仕事関数
W_{sp}	分光装置の仕事関数
Z	原子番号
Z_A	A 番目の原子核の電荷
Δ, Δ'	仕事関数の変化量
Δ_1	1 番目の電子に対するラプラシアン
ΔE_d	バンド分散
ΔE_{CBB}	CBB のエネルギーシフト量
ΔE_s	安定化エネルギー
ΔE_{VBT}	VBT のエネルギーシフト量
$\Delta \mathbf{k}_e$	電子線の散乱ベクトル
$\Delta \theta$	角度の変化量
$\Delta \phi_{hc}$	正孔と電子の注入障壁の差
ε	モル吸収係数
ε_i^{KS}	i 番目の電子の固有値
λ	電子の de Broglie 波長
λ_e	電子の物質内での平均自由行程
λ_m	原子や分子の平均自由行程
λ_x	入射 X 線の波長
μ_a	X 線の吸収係数
μ_d	キャリアの電界効果移動度
μ_n	n 型の電界効果移動度
μ_p	p 型の電界効果移動度
$\mu_{p,n}$	p 型と n 型の電界効果移動度
ν	光の振動数
θ	入射 X 線と試料表面のなす角度

θ_{az}	吸着分子の面内の角度
θ_e	光電子の放出角度
θ_s	試料の回転角度
θ_α	吸着分子の配向角
$\rho^{(0)}(\mathbf{r})$	電子密度の初期値
$\rho(r_2)$	基底状態の2番目の電子の確率密度
ρ_m	質量密度
σ_a	X線吸収断面積
σ_e	電気伝導率
σ_m	原子や分子の衝突断面積
ϕ	電圧
ϕ_e	電子の注入障壁
ϕ_h	正孔の注入障壁
φ_i^{KS}	i 番目の電子の固有関数

第 1 章

背景と目的

第 1 章 背景と目的

1.1 有機半導体

私達の身の回りには、テレビやパソコンなどの様々な電子機器がある。これらの機器の中には、トランジスタや抵抗などの素子が一つにまとめられた集積回路と呼ばれる電子部品が多く使われている。後で詳しく記すが、多くのトランジスタは、Si などの半導体材料から作られており、電流の制御をする素子として非常に重要な役割を持つ。トランジスタの研究は、1948 年にアメリカのベル研究所の W. Brattain, J. Bardeen, W. Shockley がトランジスタの発明を公表してから急速に進んだ。有名な半導体材料として、Si や Ge に不純物を添加したもの、GaAs, CdS, ZnO, SiC などが知られており、市販されている様々な電子機器の中で使われている。これらの材料はどれも無機物に分類されるが、近年、有機物で半導体的な性質を示す材料が発見されたことにより、これらの有機半導体材料を電子機器に応用しようとする試みが盛んに行われている^[1, 2]。

多くの有機分子は、分子間相互作用が弱いことや最高占有分子軌道と最低非占有分子軌道のエネルギーギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) が大きいことにより、絶縁体になる^[3]。一方、 π 共役系などをもち、波動関数の広がりがある程度大きい有機分子は、分子間で波動関数の重なりが生じるので、半導体的な性質を示すことがある。1948 年 D. D. Eley らはフタロシアニンが半導体的な性質を示すことを発見した^[4, 5]。また、1954 年に H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga らはペリレン臭素錯体が非常に高い電気伝導率を持つことを発見した。この時、「*organic semiconductors*」という言葉が初めて用いられた^[6-8]。これらの発見は、前者は有機半導体、後者は有機伝導体 (有機導体) の分野が大きく発展するきっかけになった。また、H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga らは、日本の有機半導体の分野の発展にも非常に大きく貢献した。1950 年、H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga らは、ビオラントロンの有機半導体的な性質を明らかにした^[9]。応用面では、1986 年、A. Tsumura らは、ポリチオフェンを用いて初めて有機トランジスタを作製した^[10]。1987 年、C. W. Tan らにより、Alq₃ を用いて初めて有機 EL 素子が作製された^[11]。また、1990 年代から、K. Seki や H. Ishii らは、光電子分光法を用いて有機半導体分子の電子状態に注目した研究を活発に始めた^[12]。K. Seki らの研究により、日本で有機半導体分子の電子状態の研究が盛んに行われるようになった。近年では、有機半導体分子を用いたトランジスタを組み合わせ、インバーター^[13, 14]、フリップフロップ^[15-17]、NAND 型フラッシュメモリ^[18]に応用することや、ガスセンサー^[19]などの検出器に応用する研究が盛んに行われている。このように、有機半

導体分子は基礎と応用の両方の面から注目され、現在に至るまで様々な研究が行われてきている^[20-39].

1.2 有機電界効果トランジスタ (OFET)

トランジスタとは、電流の増幅やスイッチングの機能を持つ素子のことで、集積回路やディスプレイなど様々な電気機器の中で使用されている。トランジスタは大きく分けるとバイポーラトランジスタと電界効果トランジスタ (FET) に分けられるが、本研究では、電界効果トランジスタ (FET) に注目する。FET の初期の試みとして、J. Lilienfeld と O. Heil による試みが参考文献 [40, 41] で紹介されている。参考文献 [41] によると、O. Heil が 1939 年にイギリスで特許を取った装置が現在でいう「絶縁ゲート単極性電界効果トランジスタ」に相当する (参考文献 [42] で特許の原文を見ることができる)。J. Lilienfeld と O. Heil の試みは、電場を用いて半導体の電気伝導率を制御するという点で FET の研究の先駆けであるといえる。その後、1947 年にアメリカのベル研究所の J. Bardeen と W. Brattain が点接触型トランジスタを作製し、1948 年に W. Shockley が接合型トランジスタを発明した。これらの発見により、半導体の研究が急速に進展した^[41, 43]。最初の OFET は、1986 年、A. Tsumura らによってポリチオフェンを用いて作製された^[10]。

図 1-1 は OFET の模式図である。OFET には、様々な種類 (構造) があり、例えば、トップコンタクト - ボトムゲート構造 (図 1-1 (a))、ボトムコンタクト - ボトムゲート (図 1-1 (b))、トップコンタクト - トップゲート構造、ボトムコンタクト - トップゲート構造がある。また、上記の構造とは大きく異なり、チャンネルが上下方向に分布する縦型トランジスタと呼ばれる構造もある^[44]。これらの構造の違いは、作製方法や作製の難易度、OFET の電気特性に大きな影響を与えるため、目的に応じて作り分けられている。例えば、トップコンタクト - ボトムゲート構造は、ボトムコンタクト - ボトムゲート構造に比べ、有機半導体層と金属電極の間の接触抵抗が小さくなる傾向がある。そのため、高い電界効果移動度が得られやすい。一方、トップコンタクト - ボトムゲート構造は、ボトムコンタクト - ボトムゲート構造とは異なり、有機半導体層の膜厚に制限があり、十分に薄くする必要がある。私の経験では、有機半導体層の膜厚 (t_h) を $t_h < 100 \text{ nm}$ にした方が良い。

OFET の電気特性は、無機半導体を用いた FET と同じ方法で評価することが多い。図 1-2 は OFET の電気特性を模式的に表したものである。図 1-2 (a) は、ソース-ドレイン電極間に流れる電流 (ドレイン電流) I_{ds} 、図 1-2 (b) は、ソース-ドレイン電極間にかかる電圧 (ドレイン電圧) V_{ds} の関係を記したものである。ソース - ゲート電極間に電圧 (ゲート電圧)

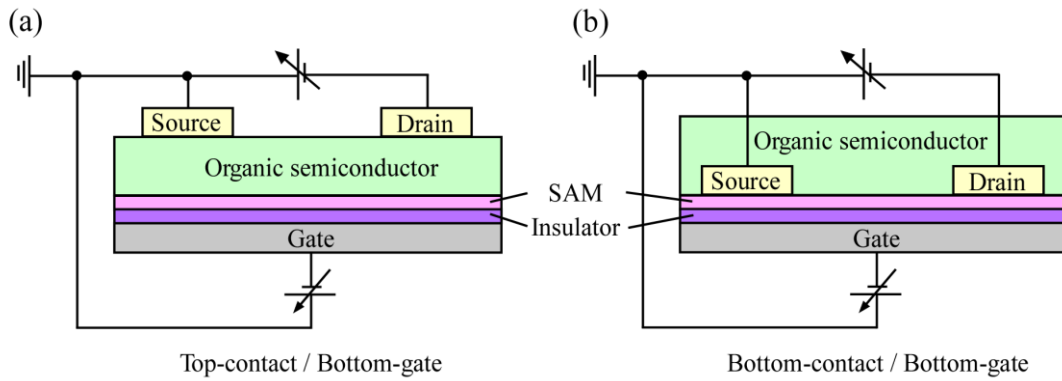


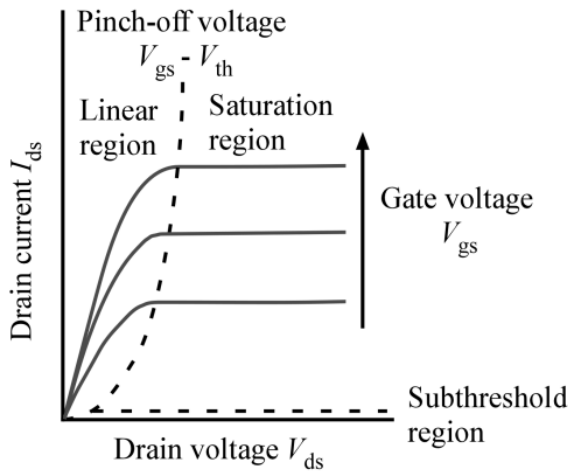
図 1-1 (a) トップコンタクト - ボトムゲート構造と (b) ボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の模式図.

V_{gs} を印加することで、絶縁層近傍の半導体層に電荷（キャリア）が誘起される．この時、ソース - ドレイン電極間に電圧をかけることで、ドレイン電圧の増加と共にドレイン電流が増加する．この領域を線形領域という（図 1-2 (a), 図 1-3 (a)）．このときのドレイン電流とドレイン電圧の関係は以下の式で書き表せる．

$$I_{ds} = \frac{W\mu_d C_g}{l} \left[(V_{gs} - V_{th})V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \right] \quad (1-1)$$

W はチャネル幅、 μ_d はキャリアの電界効果移動度、 C_g はゲート絶縁層の単位面積当たりの静電容量、 l はチャネル長、 V_{th} は閾値電圧を表す．チャネル長とチャネル幅は、ソース電極とドレイン電極の間の距離と電極の幅に対応する．電界効果移動度は OFET 中における電荷の動きやすさを表し、単位電場あたりの電荷の動く速さ $((\text{cm/s})/(\text{V/cm}) = \text{cm}^2/\text{Vs})$ を意味する．閾値電圧とは、ドレイン電流が流れ始める電圧のことである．ドレイン電圧が十分に小さい範囲では、右辺のカギ括弧の中の第一項の影響が大きいため、ドレイン電流とドレイン電圧が比例する．一方、ドレイン電圧が十分に大きい範囲ではドレイン電流は一定になる．この領域を飽和領域という．ドレイン電流が一定になるときのドレイン電圧をピンチオフ電圧 $(= V_{gs} - V_{th})$ という（図 1-2 (a), 図 1-3 (b)）．ゲート電圧の値が大きいく程、ドレイン電流の値は大きくなる．このときのドレイン電流とドレイン電圧の関係は以下の式で書き表せる．

(a) $I_{ds} - V_{ds}$ characteristics



(b) $I_{ds} - V_{gs}$ characteristics

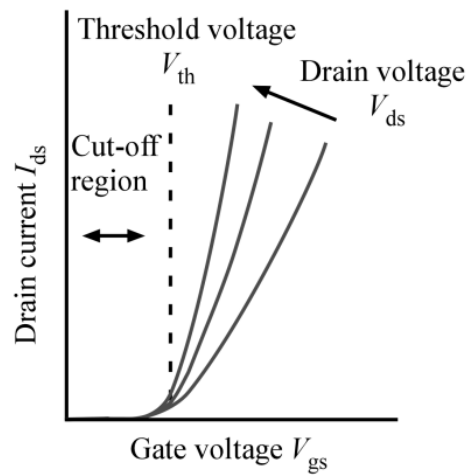
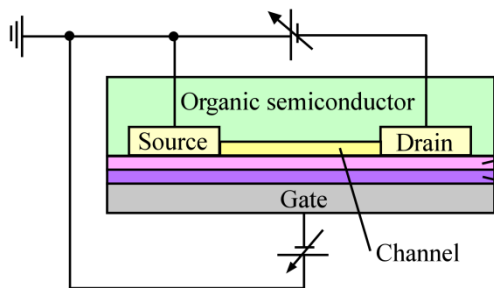


図 1-2 OFET の電気特性. (a) $I_{ds}-V_{ds}$ 特性. (b) $I_{ds}-V_{gs}$ 特性.

(a) Linear region



(b) Saturation region

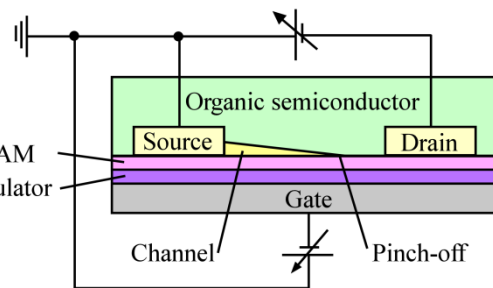


図 1-3 (a) 線形領域と (b) 飽和領域の OFET の模式図.

$$I_{ds} = \frac{W\mu_d C_g}{2l} (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (1-2)$$

さらに、ゲート電圧が十分に小さい場合、半導体層にキャリアが蓄積されないためドレイン電流がほとんど流れない。この領域のことをサブスレシヨルド (Subthreshold) 領域という (図 1-2 (a))。図 1-2 (b) より、ドレイン電流が流れ始める電圧 (閾値電圧 V_{th}) が小さい程、低電圧駆動が可能となる。閾値電圧がゲート電圧より大きい場合、ドレイン電流はほとんど流れない。この領域の事をカットオフ領域という。ゲート電圧が $V_{gs} = 0 \text{ V}$ のときのドレイン電流の値、または、ドレイン電流が最も小さいときの値 (OFF 電流) と、ゲート電極に電圧を印加し OFET が駆動しているときのドレイン電流の値 (ON 電流) の比を

ON/OFF 比と言う。ON/OFF 比が大きい程、待機電力が小さくなる。また、ドレイン電流とゲート電圧の関係は、線形領域では (1-1) 式より比例の関係にある。一方、飽和領域では (1-2) 式より 2 次関数の関係にある。これらの関数を適切な領域で用いて実験結果をフィッティングすることで、電界効果移動度を求めることができる。電界効果移動度は OFET を評価する上で最も注目すべきパラメータであり、スイッチング素子として素早いスイッチングを行うためには、高い電界効果移動度が必要である。無機半導体では、Si や Ge などの単結晶は室温で $\mu_{p,n} \approx 1 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電界効果移動度を示す。また、身の回りで使われている安価なアモルファスシリコンの場合、電界効果移動度は $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs} \leq \mu_{p,n} \leq 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値を示す。OFET の分野では、商業化を考慮し、 $\mu_{p,n} \geq 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が目標の一つになっている^[1, 41, 45-47]。

現在、最も高い電界効果移動度を持つ有機半導体材料は、私の知る範囲ではルブレン単結晶である。2007 年、J. Takeya らはルブレン単結晶で OFET を作製し、*p* 型の電界効果移動度が $\mu_p = 4.0 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることを発表した^[48]。この値は他の高い電界効果移動度を示す分子と比べ一桁以上高い。例えば、ペンタセン薄膜は *p* 型が $\mu_p = 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[49]、P3HT 薄膜は *p* 型が $\mu_p = 1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[50]、フラーレン (C₆₀) 薄膜は *n* 型が $\mu_n = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[51] などが知られている。*p* 型の OFET 特性を発現する分子の方が種類は多く、電界効果移動度も高い傾向がある。*n* 型の OFET の方が大気中で (特に、酸素分子や水分子に対して) 不安定であることが多いことが、この傾向の原因の一つとして考えられている^[52]。有機半導体材料の大気に対する不安定性は、OFET の作製や評価を困難にするからである。OFET の電界効果移動度を向上させるためには、有機半導体層中の欠陥や不純物を十分に取り除く必要があることが知られている^[21, 53, 54]。そのため、上述のルブレン単結晶の OFET のように、欠陥や不純物が入っていない有機半導体の単結晶、または、単結晶薄膜を OFET 中に作り込む必要がある。2000 年頃から、様々な有機半導体の単結晶を用いた OFET の作製が試みられてきている^[55-63]。しかし、今のところ、このような有機半導体の単結晶を用いた OFET の電界効果移動度は、多結晶質の薄膜を用いた OFET よりは高いが、無機半導体を用いた FET よりも大きく劣っている。このことは、様々な電子機器に応用する上で大きな問題点になっている。この問題点の原因は、ルブレンを含むほとんどの有機半導体の分子性結晶が、ファンデルワールス力という弱い分子間力で凝集していることである。同じ閉殻の有機半導体分子の間では、互いの分子軌道 (例えば、highest occupied molecular orbital (HOMO) と HOMO) は結合性軌道を形成せず、反発し合うため、それらの有機半導体分子の間で強い分子間力が生じない。つまり、有機半導体分子の間の波動関数の重なり (厳密には、ト

ランスファー積分)が無機半導体に比べ非常に小さいことが、分散幅の大きなエネルギーバンド構造の形成を妨げ、高い電界効果移動度の実現を困難にしている。そのため、強い分子間相互作用を持つ有機半導体材料の合成が求められてきた。

ファンデルワールス力よりも強い分子間力が生じる相互作用として、双極子と双極子の間の相互作用や、双極子と誘起双極子の間の相互作用が知られている。例えば、*p*-ヨードベンズニトリル (*p*-iodobenzonitrile) は、結晶中で窒素とヨウ素の間に強い分子間力が働き、一次元的な分子鎖を形成することが知られている。窒素とヨウ素の距離は、 $d_m = 3.18 \text{ \AA}$ であり、ファンデルワールス力による結合距離 ($d_m = 3.65 \text{ \AA}$) よりも短い^[20, 64]。また、電荷移動相互作用も強い分子間力を生じることが知られている。例えば、bis(1,2,5-thiadiazolo)-*p*-quinobis(1,3-dithiole) (BTQBT) は、電荷移動相互作用により、Ge 並の高い電気伝導率 ($\sigma_e = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) を持ち、バンド伝導をすることが明らかになっている^[65, 66]。さらに、有機ラジカル分子も、不対電子間の相互作用により、強い分子間力が生じることが知られている。ラジカル分子とは、不対電子を一つ持つ分子のことである。有機ラジカル分子は、エネルギー準位が半分占有されているため、金属のような電気特性が得られることが期待できる。この半分占有された分子軌道は、singly occupied molecular orbital (SOMO) と呼ばれる。隣り合う有機ラジカル分子の SOMO と SOMO の波動関数の重なりにより、強い分子間力が生じる。しかし、実際には、不対電子間のオンサイトクーロン相互作用により、有機ラジカル結晶は半導体的な性質になる。また、有機ラジカル分子の多くは大気中で化学的に非常に不安定であるため取り扱いが難しい。さらに、二量体化することで、電子がその中に局在化することが多く、電気伝導率の低下を引き起こすことがある^[67, 68]。

1.3 ビラジカル分子

現在に至るまでに、様々な種類の不対電子を持つ有機分子が合成されてきた。中には、大気安定性や蛍光を発するなど興味深い機能を持つ分子もある^[69-82]。不対電子を一つ持つ分子をラジカル分子、二つ持つ分子をビラジカル分子と呼ぶ。様々な議論はあるが、ビラジカル分子は図 1-4 のように分類することができる。まず、ケクレ型共鳴構造を持つ分子と、持たない分子に分類することができる。ケクレ型とは、ベンゼンの様に単結合と二重結合が交互に繰り返される構造のことである。つまり、ケクレ型共鳴構造をとるビラジカル分子は、ケクレ構造とビラジカル構造の共鳴構造をとる。このようなビラジカル分子はビラジカロイドとも呼ばれている。一方、ケクレ型共鳴構造をとらない分子は、さらに、disjoint 型と non-disjoint 型に分類される。Disjoint 型は分子両端に配置されているラジカル由来の

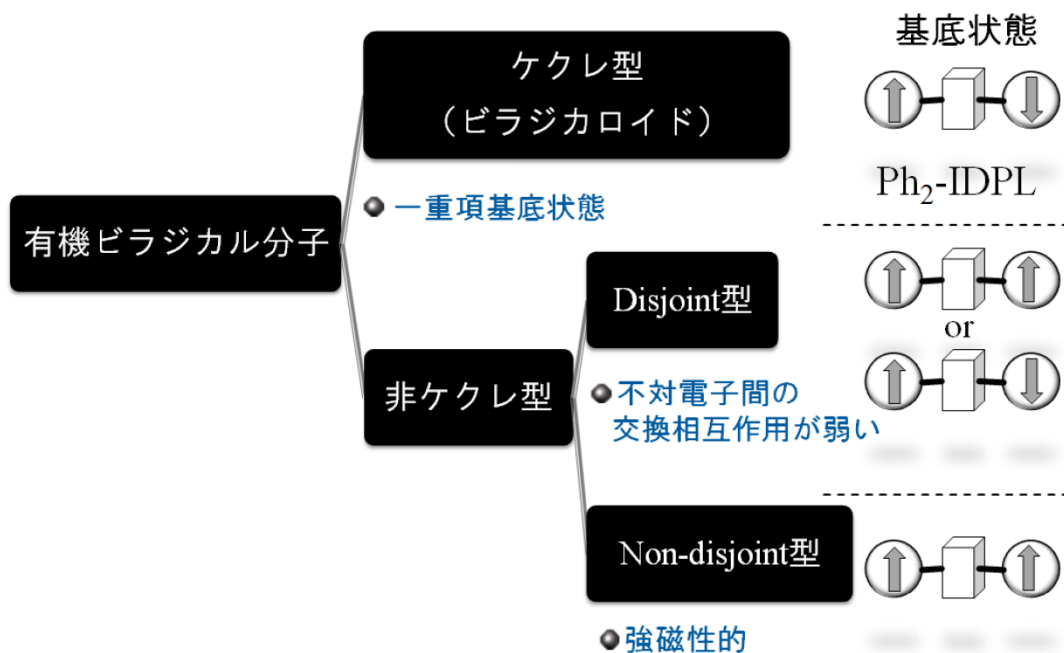


図 1-4 ビラジカル分子の種類. 右側の図の矢印はスピンの向きを表す.

二つの singly occupied molecular orbital (SOMO) が直交している構造を持つため, 不對電子由来のスピン間の磁氣的相互作用は小さく, 基底状態に於いて一重項状態と三重項状態がほぼ縮退している^[83, 84]. 一方, non-disjoint 型は, 二つの SOMO が空間的な重なりを持ち, 不對電子間に強磁性的な相互作用が働く^[85].

近年, 有機デバイスのための新しい有機半導体材料として, 様々な有機ビラジカル分子の合成が試みられてきた^[82]. まず, 本研究で注目する分子である diphenyl derivative of *s*-indacenodiphenalene (Ph₂-IDPL) はケクレ型のビラジカル分子である. Ph₂-IDPL は二つのフェナレニルラジカル分子の構造を持つことでビラジカル性を発現している. 図 1-5 は Ph₂-IDPL の分子構造を表す. Ph₂-IDPL はビラジカル構造とケクレ構造の共鳴構造を持ち, 分子の両端にはフェナレニルラジカルの分子構造がある. 図 1-6 はフェナレニルラジカルの分子構造を表す. フェナレニルラジカルは分子内で不對電子が非局在化しているため, 図 1-6 の右図のように表すことがある. フェナレニルラジカルは大気中で非常に不安定であり, 固体として安定に単離することは出来ないが, Ph₂-IDPL は大気中で保管できるほど安定である. この Ph₂-IDPL 分子の特徴については次の章で詳しく説明する^[86].

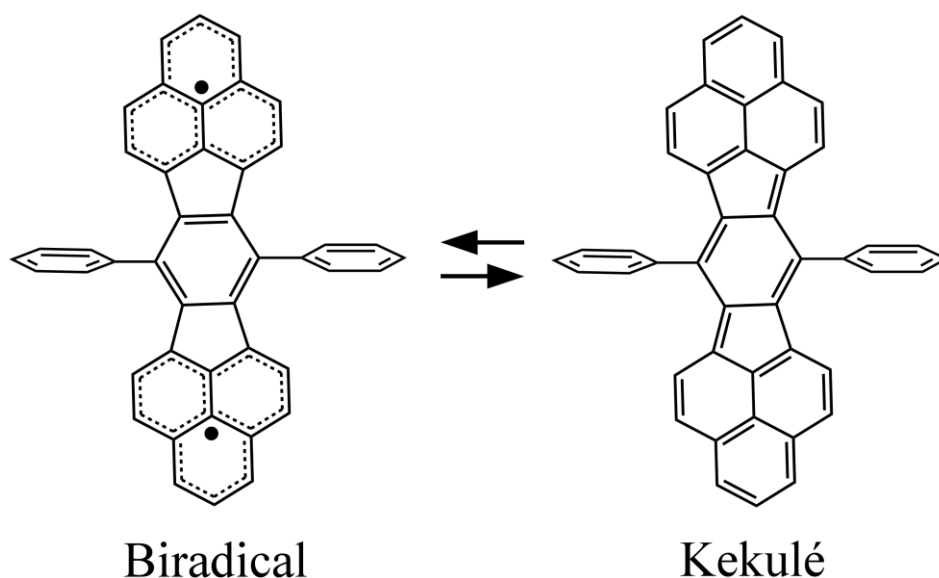


図 1-5 Ph₂-IDPL の分子構造. Ph₂-IDPL は共鳴構造を持つ. 左がビラジカル構造, 右がケクレ構造を表す.

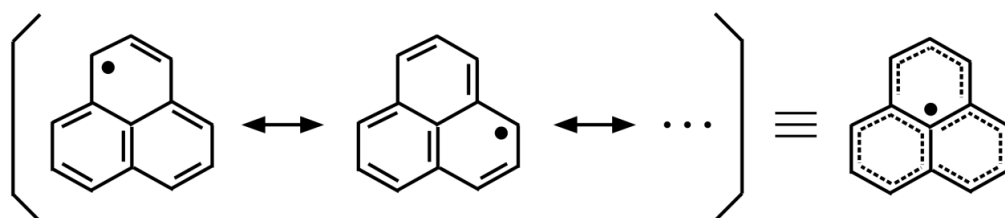


図 1-6 フェナレニルラジカルの分子構造. 共鳴構造をまとめて, 右側の図のように表す.

この他にも, ケクレ型のビラジカル分子として, Ph₂-IDPL の真中のベンゼン環がチオフェン環になった *tetra-tert-butyl*dicyclopenta[*b:d*]thieno[1,2,3-*cd*;5,6,7-*c'd'*]diphenalene^[87] や, Ph₂-IDPL の真中のベンゼン環の向きが異なる *tetra-tert-butyl-as-indaceno*[1,2,3-*cd*:6,7,8-*c'd'*]-diphenalene^[88], Ph₂-IDPL の真中のベンゼン環をナフタレン環^[78] やアントラセン環^[75] に置き換えた分子が知られている. また, フェナレニルラジカルの向きが異なる *zethrene* や *heptazethrene* と呼ばれる分子もある^[89]. これらのビラジカル分子は, 単体では不安定なフェナレニルラジカル分子を上手く結合させることで得られた分子である. 置換基による立体障害がなければ, フェナレニルラジカル分子の構造を介して, 二つの分子間に強い引力が働くと考えられる.

このようなフェナレニルラジカル分子に関する研究は盛んに行われている. ビラジカル分子ではないが, フェナレニルラジカル分子に置換基を導入することでフェナレニルラジカル分子の二量体化による電子の局在化を妨げ, 高い電気伝導度を得ようとする研究も行

われている。例えば、ターシャリー (tert-) ブチル基を導入する方法や、水素原子を塩素原子に置き換える方法、硫黄原子を用いた置換基を導入する方法などが報告されている^[90-95]。

フェナレニルラジカル分子の構造は持たないが、ケクレ型のビラジカル分子として分類される分子として、indeno[2,1-*b*]fluorine^[76]、2,6,10-Tri-*tert*-butyltriangulene^[96]などが知られている^[97,98]。

次に、disjoint 型のビラジカル分子に注目する。非常に簡単な構造をもつ disjoint 型のビラジカル分子として、tetramethyleneethane が知られている。この分子は一重項基底状態をもつ。また、一重項状態と三重項状態のエネルギーギャップは非常に小さく、 $E_{st} = 0.13$ eV である^[99]。4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) (BDTDA) は、ビラジカル性により二量体を生じるだけでなく、分子間で S 原子の π 軌道を介して強い分子間力が生じることが知られている。この強い分子間力により、エネルギーバンド構造が形成されることが観測されている。また、ビラジカル分子では珍しく、有機太陽電池の有機半導体層に応用した報告がある。このとき、その有機太陽電池は BDTDA 単層で光起電力を生じるという非常に興味深い特徴を示した。一般的に、有機太陽電池は *p* 型の有機半導体材料と *n* 型の有機半導体材料を組み合わせることで光起電力を生じる。BDTDA が単層で光起電力を発生させる原因は明らかになっていない^[83,84,100]。その他にも様々な種類の disjoint 型のビラジカル分子がある^[101-103]。

最後に、non-disjoint 型のビラジカル分子に注目する。最も簡単な構造をもつ non-disjoint 型の有機ビラジカル分子として trimethylenemethane が知られている。この分子は二つの非結合性軌道と三重項基底状態を持つ^[104]。また、特殊な例として、1,2-Bis[6-(1-oxyl-3-oxide 4,4,5,5-tetramethyl-imidazolin-2-yl)-2-methyl-1-benzothiophen-3-yl]hexafluorocyclopentene は、disjoint 型のビラジカル分子だが、紫外線を当てることで分子構造が変わり non-disjoint 型のビラジカル分子になることが知られている。このとき、一重項基底状態を示す。さらに、この状態で可視光線を当てることで分子構造が元に戻り、disjoint 型のビラジカル分子に戻る^[105,106]。この他にも様々な種類の non-disjoint 型のビラジカル分子がある^[107]。

このように、有機ビラジカル分子には様々な種類がある。しかし、有機半導体デバイスなどの応用研究に利用した例は非常に限られている。次の章で詳しく記すが、本研究では、ケクレ型のビラジカル分子である Ph₂-IDPL に注目し、有機電界効果トランジスタ (OFET) への応用や、Ph₂-IDPL の電子状態の解明を目指す。

1.4 有機ビラジカロイド Ph₂-IDPL

Diphenyl derivative of *s*-indacenodiphenalene (Ph₂-IDPL) は、安定なビラジカロイドで、炭化水素の有機半導体の中では、非常に高い電気伝導率を持つ ($\sigma_e = 5.0 \times 10^{-5}$ S/cm) . 図 1-5 は Ph₂-IDPL の分子構造を表している. Ph₂-IDPL はビラジカル構造とケクレ構造の共鳴構造を持ち、分子の両端にはフェナレニルラジカル分子の構造がある (図 1-6) . Ph₂-IDPL は二つの分子のフェナレニルラジカル構造の間で強い分子間力が働くことが明らかになっている. そのため、結晶中では、図 1-7 のように擬一次元分子鎖を形成する. Ph₂-IDPL の単結晶構造解析より、Ph₂-IDPL の π - π スタッキングの距離は $d_m = 3.137$ Å であり、この距離は炭素原子 - 炭素原子間のファンデルワールス半径の和 $d_m = 3.4$ Å よりも小さい^[86].

図 1-8 と図 1-9 は、フェナレニルラジカル単量体と Ph₂-IDPL 単量体の分子軌道計算の結果である. 分子軌道計算は Gaussian 09^[108] にて密度汎関数法 (PW91/6-31G (d)) を用いた. Ph₂-IDPL はベンゼン骨格を二つのフェナレニルラジカルで挟んだ構造をしている. そして、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO と LUMO には、フェナレニルラジカル SOMO 由来の分子軌道の形が存在している. そのため、Ph₂-IDPL の分子構造はフェナレニルラジカルとベンゼンの分子構造から成り立っている、または、フェナレニルラジカルと *s*-インダセンの分子構造から成り立っていると考えられる.

前者の考え方の場合、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO より、ベンゼン骨格上の分子軌道はベンゼンの単量体の LUMO-a の分子軌道に似ている (図 1-10 を参照. ベンゼンの HOMO と LUMO はどちらも二重縮退している.) . 加えて、ベンゼン上の波動関数はフェナレニルラジカル SOMO 由来の波動関数と符号が揃い繋がっているため、図 1-11 のように、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO はベンゼンの LUMO-a とフェナレニルラジカル SOMO の結合性軌道から成り立っていると解釈することができる. この場合、フェナレニルラジカルからベンゼンへ π 電子が供与されるため、ベンゼンが二つのフェナレニルラジカル π 電子を繋ぐ役割を果たしていると考えられる.

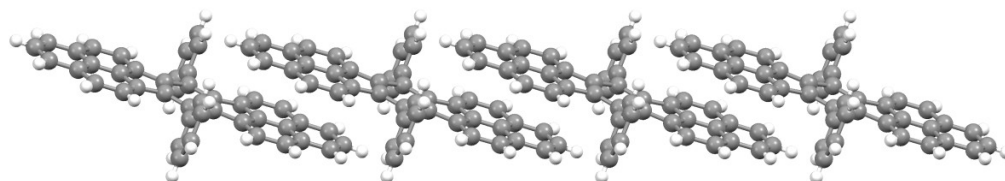


図 1-7 Ph₂-IDPL の擬一次元分子鎖. 黒丸は炭素原子、白丸は水素原子を表す.

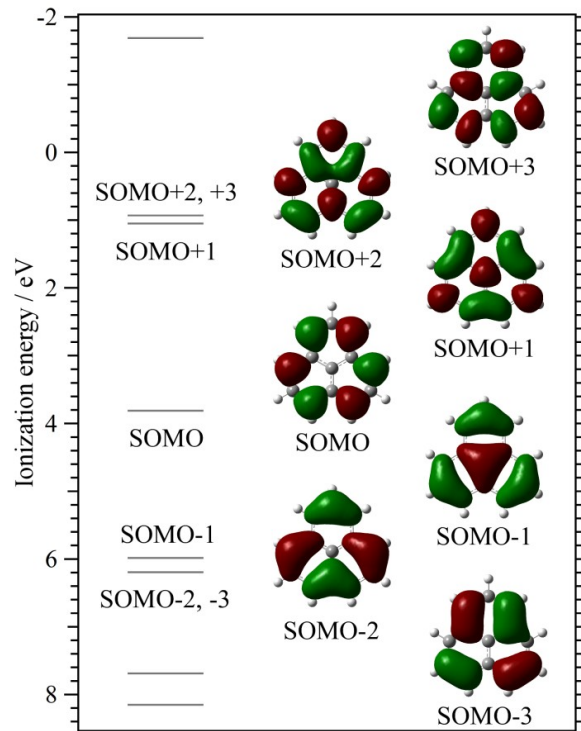


図 1-8 フェナレニルラジカルの分子軌道計算の結果. 緑色と赤色の領域は波動関数の符号の違いを表す. 縦軸は真空準位基準の束縛エネルギーを表す.

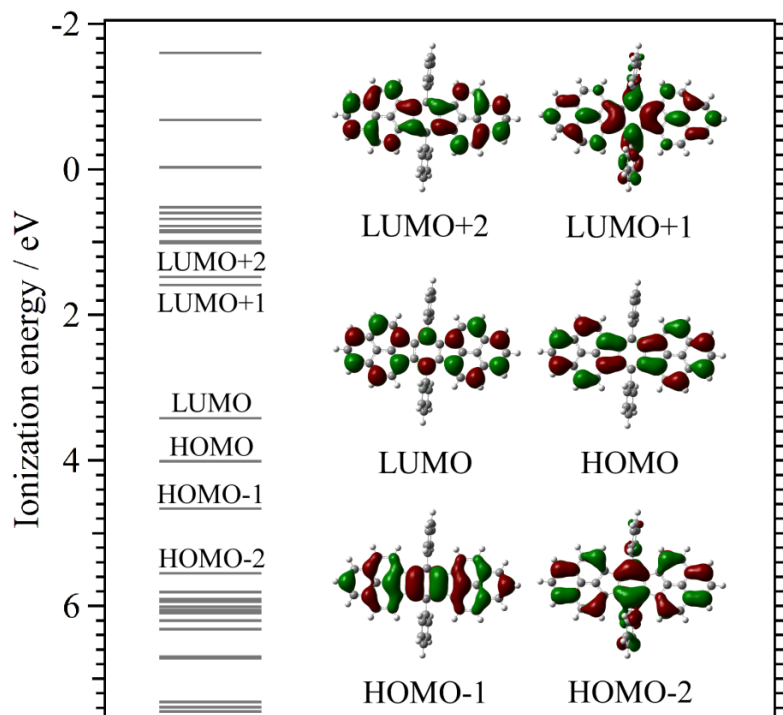


図 1-9 Ph₂-IDPL の単量体の分子軌道計算の結果.

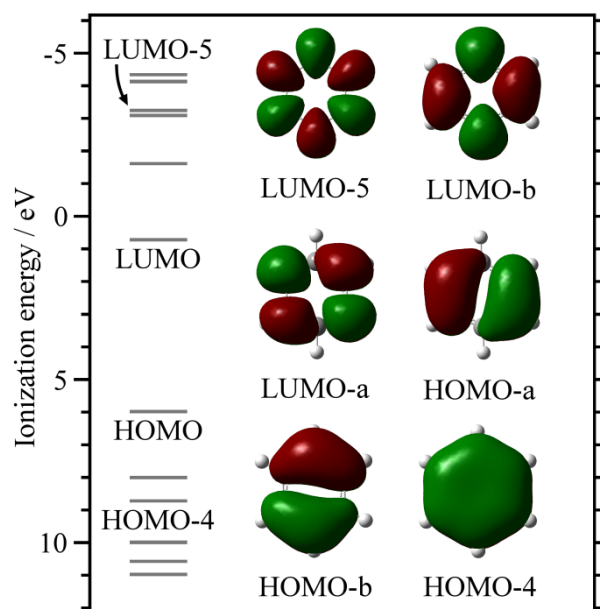


図 1-10 ベンゼンの分子軌道計算の結果. HOMO と LUMO はどちらも二重縮退している.

次に, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体の LUMO は, ベンゼン骨格上の分子軌道がベンゼンの単量体の HOMO-b を少し変形させた分子軌道, または, HOMO-b と LUMO-5 を足し合わせた分子軌道に似ている. ただし, ベンゼン骨格上の分子軌道は両端のフェナレニル骨格上の分子軌道とは波動関数の符号が異なり, ベンゼン骨格とフェナレニル骨格の境目の炭素原子上の波動関数が節になっている. つまり, ベンゼンとフェナレニルラジカルの間は非結合的であると解釈することができる. したがって, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体の LUMO は, 図 1-11 のように, ベンゼンの HOMO-b とフェナレニルラジカルの SOMO, または, ベンゼンの HOMO-b と LUMO-5 の混成軌道とフェナレニルラジカルの SOMO の非結合的な軌道から形成されていると解釈することができる. さらに, ベンゼンとフェナレニルラジカルが非結合的につながっていることが, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体の LUMO のエネルギー準位がフェナレニルラジカルの SOMO のエネルギー準位からあまり変化していない原因になっていると考えられる.

一方, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の分子構造をフェナレニルラジカルと *s*-インダセンの分子構造から成り立っていると考えた場合, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体の HOMO の *s*-インダセン骨格上の分子軌道は, 図 1-12 より, *s*-インダセンの HOMO-1 の分子軌道とよく似ている. また, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体の HOMO-1 の *s*-インダセン骨格上の分子軌道は, *s*-インダセンの HOMO の分子軌道とよく似ている. さらに, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体の LUMO の *s*-インダセン骨格上の分子軌道は, *s*-インダセンの LUMO の分子軌道とよく似ている. したがって, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と *s*-インダセンの分子軌道は HOMO と HOMO-1 の関係が逆になっているが, よく対応していることが分かる.

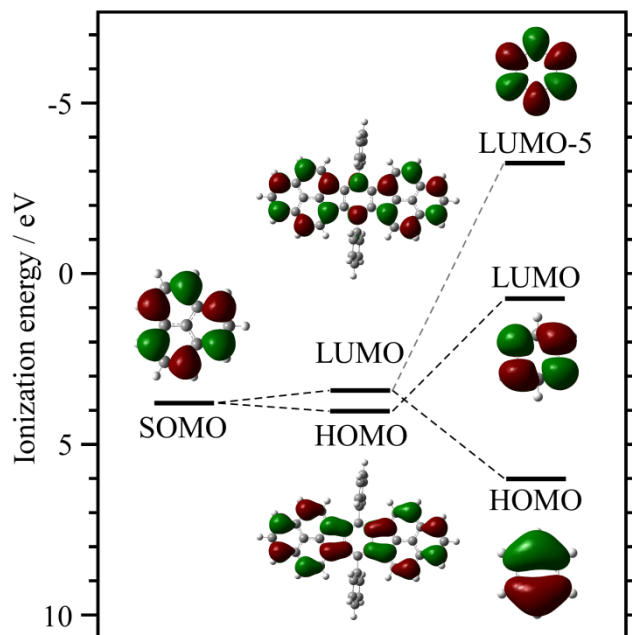


図 1-11 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の HOMO と LUMO の由来. 左からフェナレニルラジカル, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$, ベンゼンの分子軌道を表している.

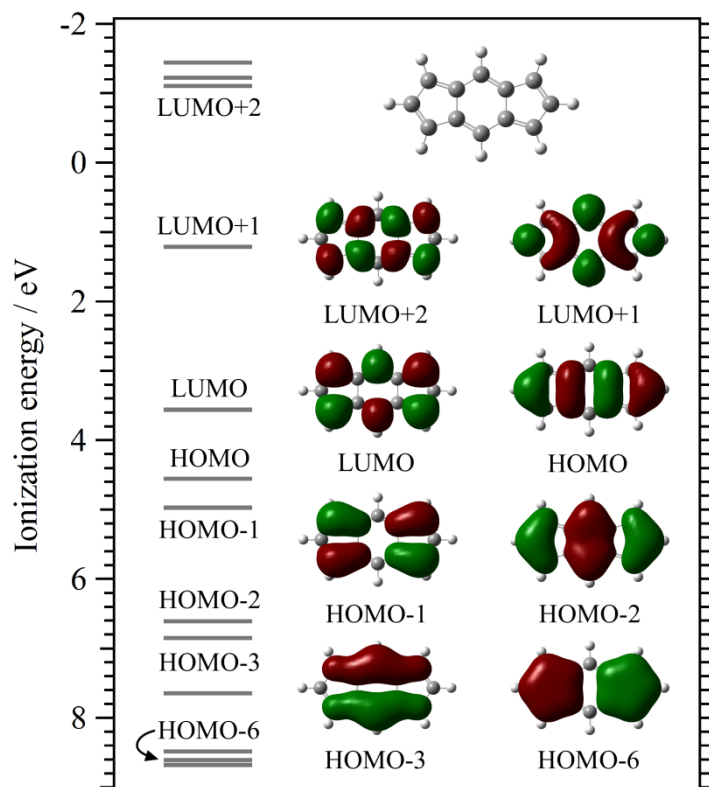


図 1-12 s -インダセンの分子軌道計算.

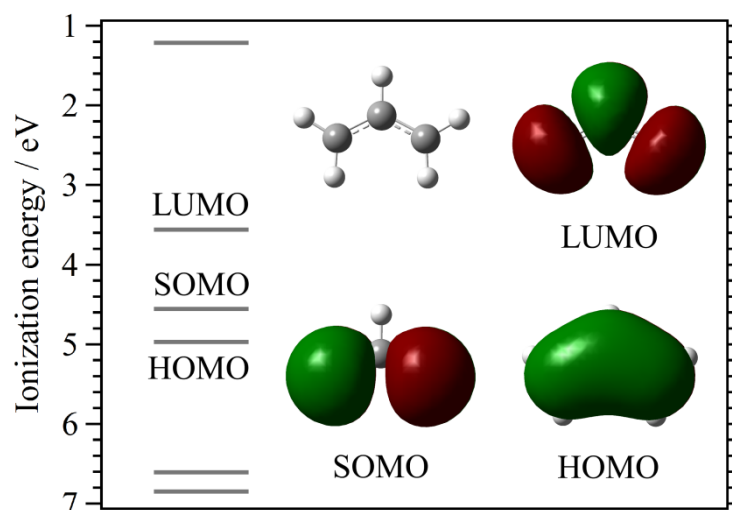


図 1-13 アリルラジカルの分子軌道計算.

また、ベンゼン（図 1-10）と *s*-インダセン（図 1-12）の分子軌道の比較より、ベンゼンの LUMO-a, LUMO-b, HOMO-b, HOMO-a の分子軌道が、*s*-インダセンの LUMO+2, LUMO+1, LUMO, HOMO の六員環上の分子軌道とそれぞれ対応していることが分かる。この原因は *s*-インダセンがキノイド構造を持つことに由来すると考えられる。つまり、キノイド構造を還元することでベンゼン環が形成されることを反映していると考えられる。また、*s*-インダセンの HOMO-1 は、LUMO+2 の六員環上の波動関数と五員環上の波動関数の符号を逆転させたものに対応すると考えられる。視点を変えると、六員環と五員環の結合性軌道が HOMO-1 で、反結合性軌道が LUMO+2 と解釈することもできる。さらに、*s*-インダセンの分子構造を六員環と五員環ではなく、ベンゼンとアリルラジカル（図 1-13）で構成されていると考えた場合、*s*-インダセンの HOMO-1 と LUMO+2 は、それぞれベンゼンの LUMO-a とアリルラジカルの SOMO の結合性軌道と反結合性軌道から成り立っていると解釈することもできる。したがって、*s*-インダセンの HOMO-1 は、ベンゼンの LUMO-a の寄与を持つと考えられる。これらのことは、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO がベンゼンの LUMO-a の寄与を持ち、Ph₂-IDPL の単量体の LUMO がベンゼンの HOMO-b の寄与を持つ原因になっていると考えられる。

以上のことから、Ph₂-IDPL の分子構造がフェナレニルラジカルとベンゼンの分子構造から成り立っていると考えた場合、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO は、ベンゼンの LUMO-a とフェナレニルラジカルの SOMO の結合性軌道から形成されており、Ph₂-IDPL の単量体の LUMO は、ベンゼンの HOMO-b とフェナレニルラジカルの SOMO、または、ベンゼンの HOMO-b と LUMO-5 の混成軌道とフェナレニルラジカルの SOMO の非結合的な軌道から形

成されていると解釈することができる。一方、Ph₂-IDPL の分子構造がフェナレニルラジカルと *s*-インダセンの分子構造から成り立っていると考えた場合、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO は *s*-インダセンの HOMO-1 の寄与があり、Ph₂-IDPL の単量体の LUMO は *s*-インダセンの LUMO の寄与があることが分かる。また、*s*-インダセンの HOMO-1 では、六員環と五員環（または、アリルラジカル）の間で結合性軌道が形成されており、一方、LUMO では反結合性軌道が形成されている。このことは、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO がベンゼンの LUMO-a の寄与を持ち、Ph₂-IDPL の単量体の LUMO がベンゼンの HOMO-b の寄与を持つ原因になっていると考えられる。さらに、through-space 相互作用の視点より、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO の場合、二つのフェナレニルラジカルの SOMO 由来の分子軌道は、波動関数の符号が異なっているので、エネルギー的な不安定化に寄与していると考えられる。一方、Ph₂-IDPL の単量体の LUMO の場合、二つのフェナレニルラジカルの SOMO 由来の分子軌道は、波動関数の符号が同じであるため、エネルギー的な安定化に寄与していると考えられる。したがって、Ph₂-IDPL の単量体の HOMO-LUMO ギャップが非常に小さい原因は、フェナレニルラジカルとベンゼンの間の相互作用と、二つのフェナレニルラジカル間の相互作用の影響によるものであると解釈することができる。また、フェナレニルラジカルとベンゼンや *s*-インダセンの分子軌道から、Ph₂-IDPL の分子軌道の成り立ちを推測することができる。

図 1-14 より、Ph₂-IDPL の二量体の LUMO, HOMO-1, HOMO-3 は、分子間でフェナレニルラジカルの構造を通して、結合性軌道が形成されていることが分かる^[108, 109]。この結合性軌道の形成が Ph₂-IDPL の擬一次元分子鎖を形成に寄与していると考えられる。さらに、Ph₂-IDPL の二量体化により、HOMO-LUMO ギャップが小さくなっていることが分かる。実際の実験結果では、Ph₂-IDPL の非晶質の薄膜は HOMO-LUMO ギャップが $E_g = 1.2$ eV で、Ph₂-IDPL の低い結晶性の薄膜は $E_g = 0.8$ eV であることが分かっている。そのため、結晶性の向上とともに HOMO-LUMO ギャップが小さくなる傾向があることが分かる。それにより、Ph₂-IDPL の高い結晶性の薄膜や単結晶は、より小さな HOMO-LUMO ギャップを持つことが期待されている^[110]。さらに、バンド計算から、Ph₂-IDPL は閉殻の炭化水素の有機半導体材料の中では、非常に大きなバンド分散 ($\Delta E_d = 0.6$ eV) を持つことが予想されている^[86, 111]。そのため、応用面では、高い電界効果移動度を持つ OFET の作製を目指す研究が行われている。先行研究として、M. Chikamatsu らは、Ph₂-IDPL の非晶質薄膜を用いて、電界効果移動度 $\mu_{p,n} \approx 3 \times 10^{-3}$ cm²/Vs の両極性 OFET を作製した。また、その両極性 OFET を活用して、complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) インバーターの作製に成功した^[112]。こ

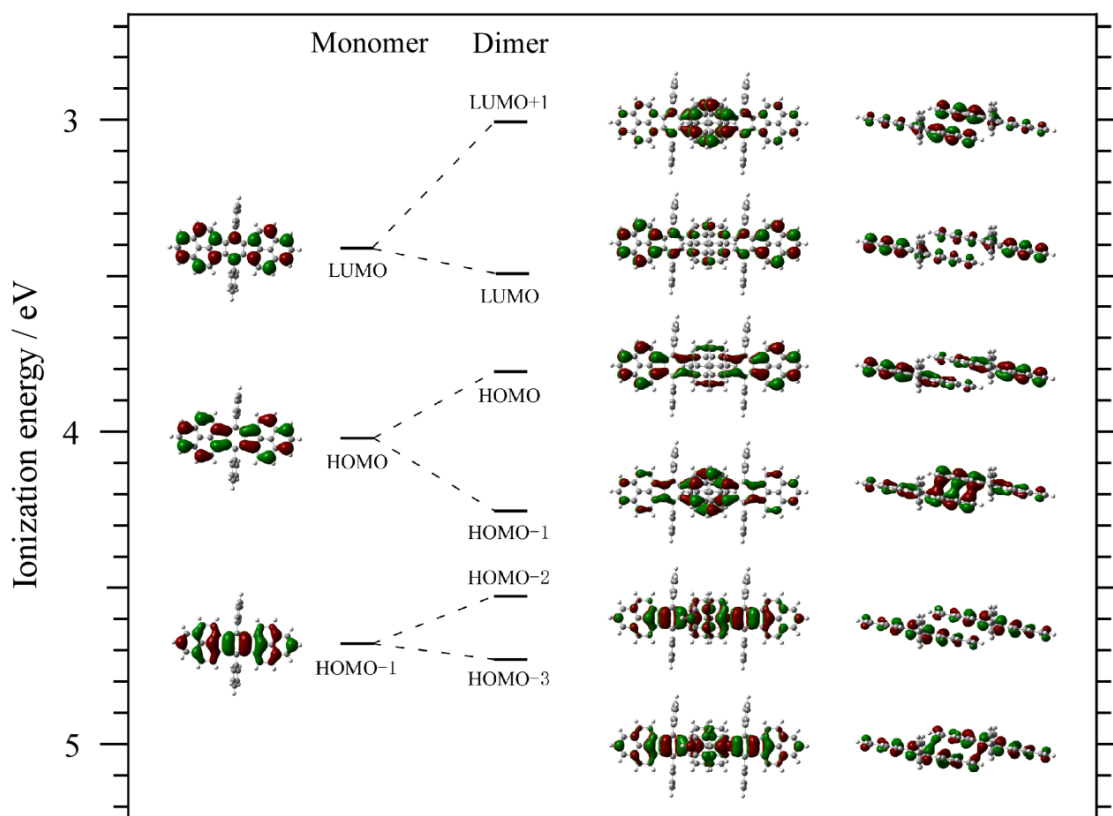


図 1-14 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体と二量体の分子軌道計算.

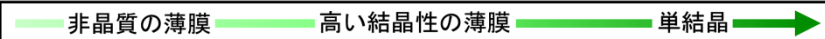
のように、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ はビラジカル性により、他の閉殻の炭化水素の有機半導体材料とは異なる特異な電子状態を持つので、基礎研究と応用研究の両方の面から注目されている。

しかし、これまでの研究より、結晶性の高い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の作製や、測定に適した単結晶の作製は出来ていないため、それを用いた高い電界効果移動度の OFET の作製や、発達したエネルギーバンド構造の観測には至っていない。そのため、強い分子間力が有機半導体の電気特性や電子状態などの物性に与える影響については、未だ十分な理解は得られていない。表 1-1 に私が研究を始めた時点で解明されていたことと、解明されていなかったことをまとめた。真空蒸着法で非晶質の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜が形成されることは明らかになっていたので、その電子状態^[84] や、それを用いた OFET の電気特性^[112] は、明らかになっていた。しかし、高い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の作製方法は明らかになっていなかった。また、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の作製に関しては、再結晶法で小さな針状結晶ができることは明らかになってはいたが、その形状が電子状態の測定や OFET の作製に適していなかったため、電子状態や電気特性の知見は得られていなかった。

そこで本研究では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ のビラジカル性による強い分子間力を上手く利用し、高い

結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を作製する。そして、それらを用いた高い電界効果移動度を持つ OFET の作製を目指す。加えて、OFET の高性能化のために、両極性 OFET の長年の問題である低い ON/OFF 比の問題の解決も試みる。さらに、結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態を観測することで、エネルギーバンド構造の観測を目指す。また、OFET の電気特性は有機半導体と金属の界面の電子状態の影響を大きく受けることが知られているので、Ph₂-IDPL と金属の界面の電子状態も明らかにする。さらに、他の強い分子間力を持つ有機半導体分子と Ph₂-IDPL の比較も行い、Ph₂-IDPL の電気特性と電子状態の特徴についてより詳細に明らかにする。本研究を通して、Ph₂-IDPL の電気特性と電子状態に関し、包括的に明らかにすることを試みる。

表 1-1 Ph₂-IDPL の研究の問題点。OFET の電気特性は参考文献 [112] を引用した。電子状態は参考文献 [84] を引用した。

結晶性		
作製手法	真空蒸着法	?
OFET	電界効果移動度 $\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$ <i>p</i> type 2.6×10^{-3} <i>n</i> type 3.2×10^{-3}	?
	On/off比	1×10^3
電子状態	薄膜	単量体の電子状態と一致する。
	界面	?

1.5 本研究の目的

以下に本研究の目的を記す.

- ① OFET の電気特性の測定や電子状態の測定に適した高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶の作製と評価.
- ② 高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を用いた高い電界効果移動度を持つ OFET の実現.
- ③ Ph₂-IDPL と OFET の Au 電極の界面の制御による両極性 OFET の ON/OFF 比の向上.
- ④ 高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜のエネルギーバンド構造の観測.
- ⑤ Ph₂-IDPL と Au 電極の界面の吸着構造と電子状態の解明.
- ⑥ 他の強い分子間力を持つ有機半導体分子と Ph₂-IDPL の電気特性と電子状態の比較.

①は第 3 章, ②と③は第 4 章, ④は第 5 章, ⑤は第 6 章, ⑥は第 7 章にまとめた.

第 2 章

測定手法の原理

第 2 章 測定手法の原理

2.1 紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 吸収分光法

UV-Vis-NIR 吸収分光法は紫外線から近赤外線までの領域の光の吸収を測定する手法である。この領域では、主に電子励起が生じる。有機半導体分子の場合、この領域で見られる最も低いエネルギーの吸収は、HOMO-LUMO ギャップの吸収に由来することが多い。

以下に UV-Vis-NIR 吸収分光法の測定原理について記す。図 2-1 はダブルビーム方式という測定方法を図示したものである。まず、光源から出た光は回折格子で分光され単色光になる。次に、その単色光はビームスプリッターで分割され、「Reference」と「Sample」に設置された試料を通過する。例えば、「Reference」に比較用の試料として有機半導体分子が溶け込んでいない溶液、または、洗浄した石英基板を入れ、「Sample」に有機半導体分子が溶け込んでいる溶液、または、有機半導体分子が製膜された石英基板を入れる。そして、それぞれの吸光度を測り差分を取ることで、溶質（有機半導体分子）、または、有機半導体薄膜の吸光度を得ることができる。本実験では、横軸を入射光の波数 (cm^{-1})、または、エネルギー (eV)、縦軸を吸光度として測定した。つまり、吸光度が大きい所では、その波数（エネルギー）に対応した光の吸収があることを意味している。

単色の入射光の強度を I_0 、透過光の強度を I_t とすると、透過率 T_t は、

$$T_t = \frac{I_t}{I_0} \quad (2-1)$$

で与えられる。ベール - ランベルトの法則より、試料の厚み l_e 、モル濃度を c 、モル吸収係数を ε とすると、

$$I_t = I_0 \times 10^{-\varepsilon c l_e} \quad (2-2)$$

となる。吸光度 A を、

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (2-3)$$

とすると、(2-2) 式と (2-3) 式より、

$$A = \epsilon c l_e \quad (2-4)$$

となる。つまり、吸光度はモル濃度 c に比例する。モル濃度とは、単位体積あたりのモル数 n_m を表す。溶液の吸光度を測定した場合、モル数は溶質（有機半導体分子）の質量 m_s をその分子量 M で割ることで得られる。溶液の体積を V_s とすると、

$$c = \frac{n_m}{V_s} = \frac{m_s}{MV_s} \propto \frac{m_s}{V_s} \quad (2-5)$$

となる。ここで、 m_s / V_s は溶液の濃度を意味するので、吸光度は溶液の濃度に比例する。

上記の原理を応用することで、溶液の吸光度を用いて、石英基板上に作製した有機半導体薄膜の膜厚を概算することができる。まず、石英基板上に成膜した有機半導体と同じ種類の有機半導体を溶かした溶液を作製する。これを「Reference」として用いる。そのときの溶質の質量を m_1 、溶媒の体積を V_2 、「Reference」として用いる溶液のある波数での吸光度を A_1 とし、溶質が微量で溶液の体積のほとんどが溶媒によるものと仮定すると、吸光度は溶液の濃度に比例するので、

$$A_1 \propto \frac{m_1}{V_2} \quad (2-6)$$

となる。次に、石英基板上に作製した有機半導体薄膜を、体積 V_2' の溶媒に溶かした溶液を作製し、吸光度 A_2 を測定する。このときの石英基板上に作製した有機半導体薄膜の膜厚を t_h 、その薄膜（基板）の表面積を S 、その薄膜の密度を d_1 とする。上述と同様の仮定の下で吸光度と濃度の関係を記すと、

$$A_2 \propto \frac{S t_h d_1}{V_2'} \quad (2-7)$$

となる。ここで、(2-6) 式と (2-7) 式の比より、

$$t = \frac{A_2}{A_1} \times \frac{m_1}{sd_1} \times \frac{V_2'}{V_2} \quad (2-8)$$

となり，膜厚を求めることができる^[113,114]。

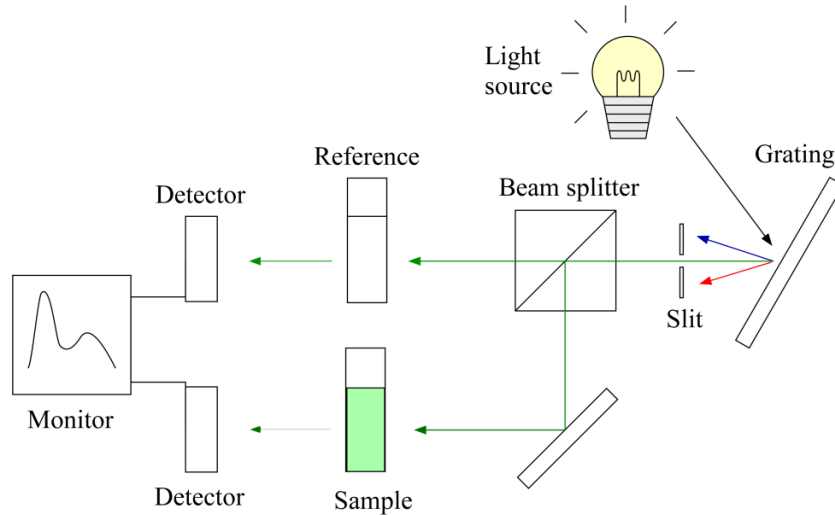


図 2-1 UV-Vis-NIR 吸収分光法の概略図。

2.2 X 線回折 (XRD)

X 線回折は，対象となる結晶や薄膜の構造を調べるための手法である．本論文では， θ - 2θ 法を用いた． θ は入射 X 線と試料表面のなす角のことを意味し， 2θ は入射 X 線と回折 X 線のなす角を意味する．物質表面に X 線を当てると，Bragg の法則を満たす角度で回折 X 線が現れる．

$$2d \sin \theta = n_i \lambda_x \quad (2-9)$$

ここで， d は面間隔， θ は回折角， n_i は整数， λ_x は入射 X 線の波長を表す．表面に対して平行方向の構造を観察する手法を *out-of-plane*，垂直方向の構造を観察する手法を *in-plane* という．ピーク強度が強ければ，そのピークに対応した面方向に分子や原子が並んでいると考えられる．ピークの強度が弱く幅が広ければ，結晶性が低い，結晶粒が小さいと考えられる．また，Debye-Scherrer の式を用いることで，ピークの幅から結晶の厚さを概算することができる．

$$t_c = \frac{0.9\lambda_x}{B \cos \theta} \quad (2-10)$$

t_c は結晶の厚み、 B はあるピークの半値全幅を表す。ただし、ピークの幅は、入射 X 線のすべてが厳密には同じ方向を向いていない問題や、X 線が厳密には単色光でない問題によっても広がるため、Debye-Scherrer の式だけから厳密な結晶の厚さを求めることはできない。そのため、概算値として用いる^[115, 116]。

2.3 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡には、コンタクトモード (スタティックモード) , ノンコンタクトモード (ダイナミックモード) , タッピングモードの三つのモードがあるが、本研究ではノンコンタクトモードを用いた。ノンコンタクトモード (図 2-2) では、カンチレバーは常に振動しており、カンチレバーの先端が試料からの原子間力 (ファンデルワールス力) を感じる距離まで近づくと、その距離に応じてカンチレバーの振動振幅が減衰する。この振動振幅の減衰の大きさが一定になるように探針を試料表面で動かすことで、表面の形状を測ることができる。カンチレバーと試料までの距離は、試料の台となっているピエゾスキャナによって制御される。そのため、スキャンできる範囲は、ピエゾスキャナの可動範囲によって制限される。また、本研究で用いたピエゾスキャナは弧を描くように動くため、広い範囲をスキャンする場合、得られる像に歪みが生じる。ノンコンタクトモードは、その他のモードとは異なりカンチレバーが試料に触れないため、試料の破壊が起こりにくい。したがって、有機物などの柔らかい試料の測定に適している^[117, 118]。

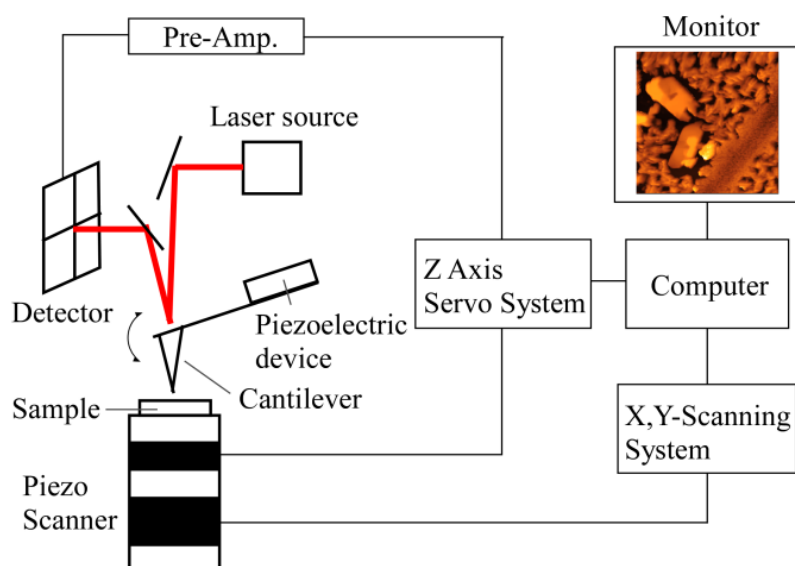


図 2-2 ノンコンタクトモードの AFM の概略図。

2.4 触針段差計

触針段差は、図 2-3 の様に探針を一定の力で試料表面に押しえつけながら走査することで、表面の段差や粗さを測ることができる手法である。表面に段差に合わせて探針が上下し、段差が記録される。空間分解能は 1 Å 程度である。ただし、有機物のような軟らかい試料の場合、表面を削る可能性があるため注意が必要である。針を押しえつける力を弱めに設定する必要がある^[119]。

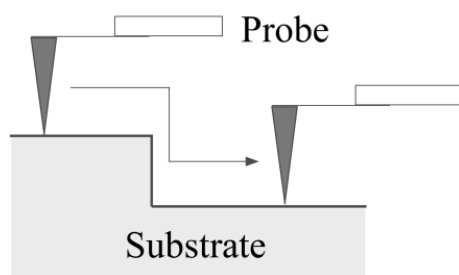


図 2-3 触針段差計の概略図。

2.5 偏光顕微鏡

偏光顕微鏡は、図 2-4 のように、通常の光学顕微鏡の構造に加え、試料を偏光子と検光子で挟み込む配置をしている。偏光子だけが入っている配置をオープンニコル、試料を偏光子と検光子で挟み、その二つの偏光板の向きが直交している配置をクロスニコルという。オープンニコルでは、試料台を回転させることで試料の色が変化することがある。これを多色性という。これは光源からの直線偏光が試料を通ったことにより角度依存で減光を受けるためである。また、クロスニコルでは、試料台を回転させることで試料の色が変化することがある。これを干渉色という。これは試料を通過したことで、透過光の電場ベクトルの方向が入射光の電場ベクトルの方向から変化するためである。試料（結晶）の屈折率が等方的でない場合、結晶の光学軸（常光線と異常光線が分かれずに進む方向）に対してある角度をつけて入射した光は、常光線と異常光線に分かれる。これは、入射光の電場ベクトルの方向に応じて屈折率が異なるためである（複屈折）。そのため、電場ベクトルの方向によって位相差が生じるので、入射光とは偏光方向が異なった光が放出される。さらに、波長によりその位相差が異なるので、元の色とは異なる色（干渉色）が見える^[120-122]。

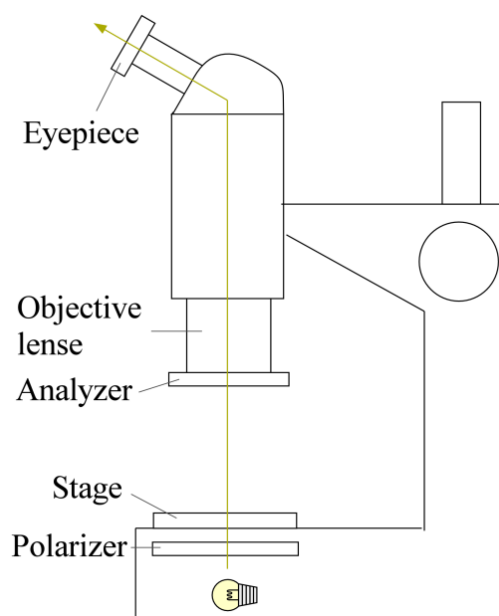


図 2-4 偏光顕微鏡の概略図.

2.6 紫外線光電子分光法 (UPS)

物質にその物質のイオン化エネルギー I_0 よりも大きなエネルギーを持った光 ($h\nu$) を当てることで、光電子が飛び出すことが知られている。このことを外部光電効果という。イオン化エネルギーとは、原子や分子をイオン化するために必要なエネルギーのことである。この現象を利用し、試料の占有電子状態を調べる手法のことを光電子分光法と呼ぶ。特に本研究では、入射光に紫外線を用いるため、紫外線光電子分光法 (UPS) と呼ばれる手法を用いる。一方、入射光に X 線を用いる手法は X 線光電子分光法 (XPS) と呼ばれる。図 2-5 に UPS の概略図を表した。図 2-6 に試料と分光装置のエネルギーダイアグラムを示した。図 2-7 に試料のエネルギー準位と光電子スペクトルの関係を示した。物質中のある準位 I に存在する電子のイオン化エネルギーを I_i とし、ある準位 i から光電子放出で飛び出た光電子の運動エネルギーを E_k^i 、物質内のある準位 i での電子の束縛エネルギーを E_b^i 、その物質の仕事関数を W_f とすると、

$$h\nu = I_i + E_k^i \quad (2-11)$$

$$I_i = E_b^i + W_f \quad (2-12)$$

となる。これらの式より、入射光のエネルギー $h\nu$ を予め調べ、光電子の運動エネルギーを測ることで、イオン化エネルギーや、物質内での電子の束縛エネルギー、仕事関数を調べることができる。しかし、実際には分光装置の光電子の検出器も仕事関数を持つため、それを考慮しなければならない。分光装置の仕事関数を W_{sp} とし、分光装置で観測される運動エネルギー $E_{k,sp}^i$ とすると、

$$h\nu = E_b^i + W_{sp} + E_{k,sp}^i \quad (2-13)$$

となる。UPS 測定は光源として、He I ($h\nu = 21.218 \text{ eV}$) などの希ガスの共鳴線や放射光を用いることが多い。希ガスの共鳴線を用いる方法とは異なり、放射光はエネルギーの大きさを変えられる利点を持つ。有機半導体分子のようにフェルミ準位の位置をそれだけでは決められない物質では、まず Au などの金属基板の UPS 測定を行う。このとき、金属のフェルミ準位からは、最も大きい運動エネルギーを持った光電子が飛び出す。このときの運動エネルギーを $E_{k,sp}^{\max}$ とする。この金属上に有機半導体分子を成膜すれば、金属と有機半導体分子のフェルミ準位は一致すると考えられるため、 $E_{k,sp}^{\max}$ を有機半導体分子のフェルミ準位とみなすことができる。勿論、有機半導体の HOMO からの光電子は、 $E_{k,sp}^{\max}$ よりも小さな運動エネルギーを持つ。また、試料の仕事関数は、分光装置から見た最も小さな光電子の運動エネルギー E_{Cut} から求める。光電子スペクトルを見ると低エネルギー側で急激に放出強度が落ちることから Cut-off と言われている。 $W_{sp} > W_f$ の場合、試料から放出された光電子が分光装置の仕事関数を超えられないため、分光装置の方で Cut-off 由来の光電子を検出できない。そのため、基板に電圧 ϕ を印加して、光電子を加速させる。したがって、(2-13) 式を用いることで仕事関数は、

$$W_f = h\nu - \{E_{k,sp}^{\max} - (E_{\text{Cut}} - \phi)\} \quad (2-14)$$

と求められる^[8, 123 - 127]。

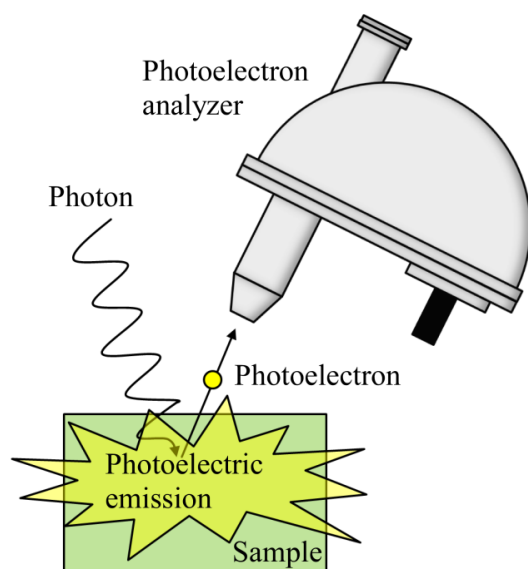


図 2-5 UPS の概略図.

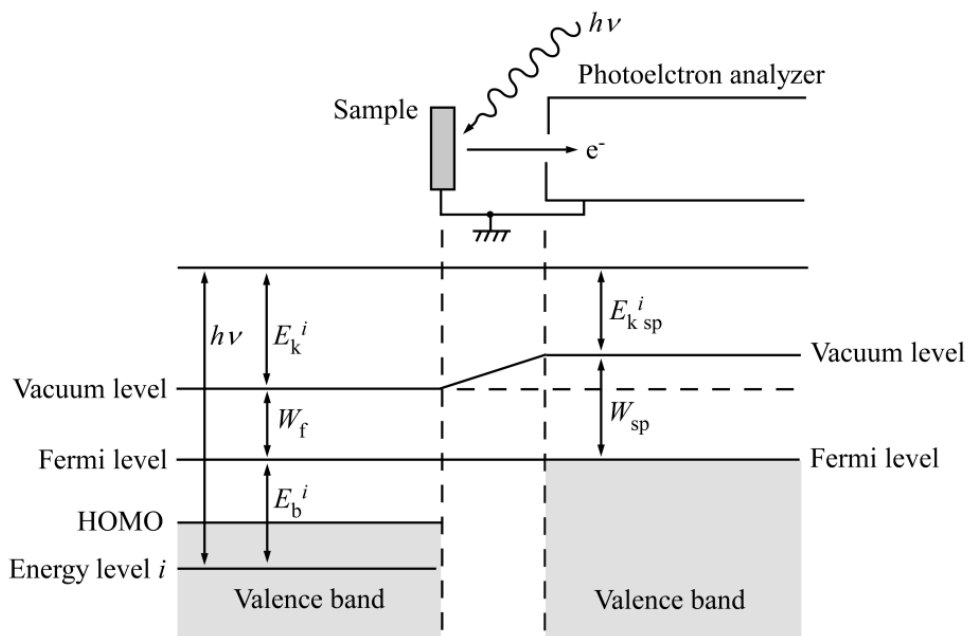


図 2-6 試料と光電子分光装置のエネルギーダイアグラム.

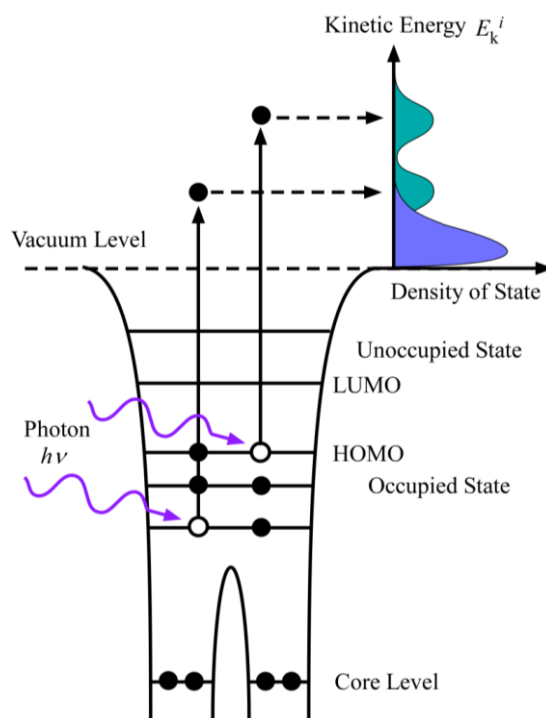


図 2-7 UPS における試料のエネルギー準位と光電子スペクトルの関係.

2.7 逆光電子分光法 (IPES)

逆光電子分光法 (IPES) は, 光電子分光の逆過程を利用し, 非占有電子状態を調べる手法である. つまり, 試料に電子を当て, 光子が放出される過程を用いる (図 2-8). ただし, 測定時の試料中の電子の数 (N_e) は, UPS は電子を抜き取るため $N_e - 1$ 個だが, IPES は電子を入れるため $N_e + 1$ 個である. IPES の測定方法は大きく分けて二つの方法があり, 入射する電子のエネルギーを一定にし, 放出される光子のエネルギーを測定する Tunable Photon Energy (TPE) モードと呼ばれる方法と, 入射する電子のエネルギーを変えて, 特定のエネルギーを持った光のみ検出する Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy (BIS) モードと呼ばれる方法がある. 本研究では, 後者の手法を用いた (図 2-9). したがって, (2-13) 式より, 価電子帯の束縛エネルギー E_b^i を伝導帯の束縛エネルギー $E_c^i (< 0)$ に書き換えると (E_c^i : 伝導帯の i 番目の束縛エネルギー),

$$E_c^i = h\nu - W_{sp} - E_{ksp}^i \quad (2-15)$$

となる^[8, 123].

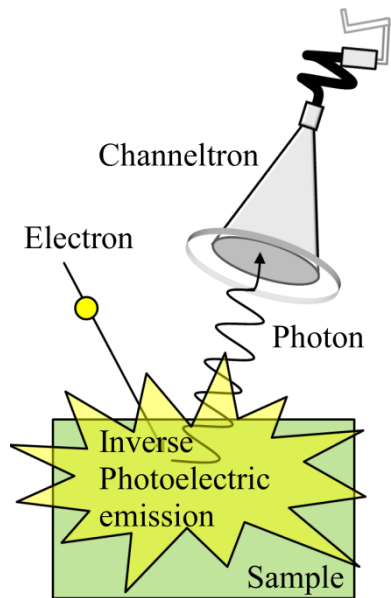


図 2-8 IPES の概略図.

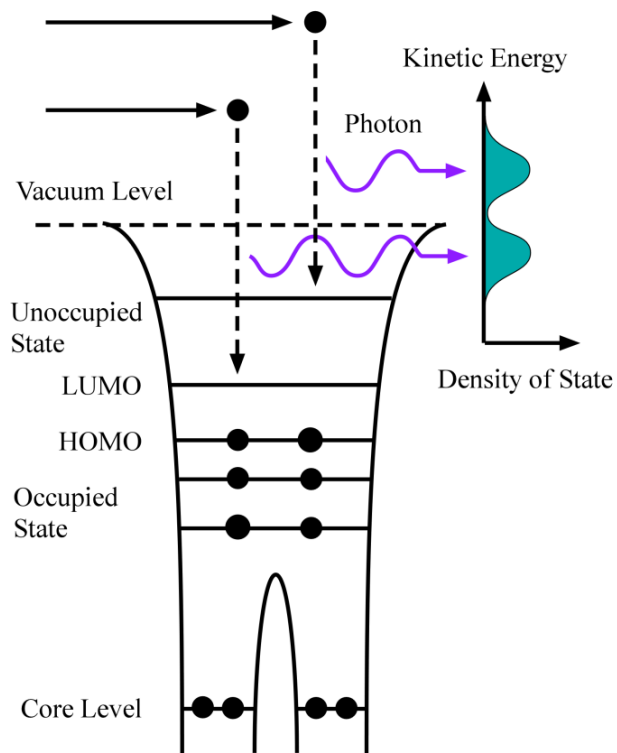


図 2-9 IPES における試料のエネルギー準位と逆光電子スペクトルの関係.

2.8 角度分解光電子分光法 (ARPES)

角度分解光電子分光法 (ARPES) (図 2-10) はエネルギーバンド構造を直接観測することができる手法である。光電効果により試料表面から飛び出た光電子は、物質の中と外で異なる運動量を持つ。表面に対して平行方向の運動量は保存するが、表面に対して垂直方向の運動量は保存されず減少する。表面に平行方向の物質内部の光電子の波数を $k_{//}$, 表面に平行方向の物質外部の光電子の波数を $K_{//}$ とすると,

$$k_{//} = K_{//} \quad (2-16)$$

$$k_{//} = \frac{\sqrt{2m^*E_k}}{\hbar} \sin \theta_e \quad (2-17)$$

となる。 m^* は物質内部の電子の有効質量, E_k は光電子の運動エネルギー, $\hbar (= h / 2\pi)$, θ_e は光電子の放出角度を表す。このとき, $m^* = m_0$ と仮定すると (m_0 は電子の静止質量),

$$k_{//} \approx 0.512 \sqrt{E_k} \sin \theta_e \quad (2-18)$$

となる。ただし, 波数の単位は \AA^{-1} , エネルギーの単位は eV である。したがって, (2-13) 式と (2-18) 式を用いることで, $E_k - \theta_e$ の関係から, $E_b - k_{//}$ の関係を得ることができる。 E_b は物質内の電子の束縛エネルギーを表す^[8, 128 - 131]。

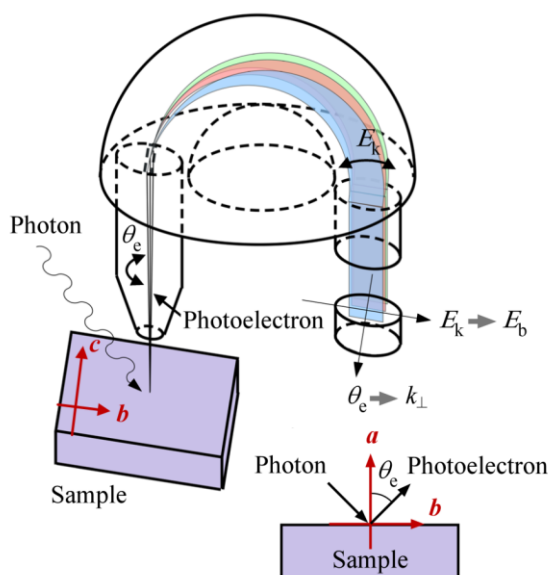


図 2-10 ARPES の概略図.

2.9 密度汎関数法 (DFT)

密度汎関数法は、エネルギーなどの物理量を電子の確率密度の汎関数として求める手法である。下記の Kohn-Sham 方程式を用いて解く。

$$\hat{h}^{\text{KS}}\varphi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i^{\text{KS}}\varphi_i^{\text{KS}} \quad (2-19)$$

$$\hat{h}^{\text{KS}}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dv_2 + v_{\text{xc}}(r_1) \quad (2-20)$$

$\hat{h}^{\text{KS}}(1)$ は Kohn-Sham の一電子ハミルトニアン、 φ_i^{KS} は i 番目の電子の固有関数、 $\varepsilon_i^{\text{KS}}$ は i 番目の電子の固有値、 Δ_1 は 1 番目の電子に対するラプラシアン、 Z_A は A 番目の原子核の電荷、 r_{1A} は A 番目の原子核と 1 番目の電子の距離、 $\rho(r_2)$ は基底状態の 2 番目の電子の確率密度、 r_{12} は 1 番目の電子と 2 番目の電子の距離、 v_2 は 2 番目の電子が存在する領域の体積、 v_{xc} は交換相関ポテンシャルである。(2-20) 式の第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は電子と外部ポテンシャルのクーロン相互作用のエネルギー、第 3 項は電子同士のクーロン相互作用のエネルギー、第 4 項はそれ以外のエネルギーで電子間の交換相関エネルギーを与える項である。解き方は、まず適当な電子密度の初期値 $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ を選んで、 φ_i^{KS} を求め、 $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ を新たに求めなおす。これを繰り返して $\rho(\mathbf{r})$ をつじつまの合う方法 (self-consistent) で求める。計算精度を上げるために、勾配補正汎関数や混成汎関数というものをを用いる方法もある。

本研究では、汎関数として PW91 や B3LYP というものをを用いた。また、基底関数系として二倍基底関数系 (6-31G) や分極基底関数系 (6-31G(d)) をを用いた。基底関数には、Slater 型軌道 (STO) と Gauss 型軌道 (GTO) がある。GTO の一次結合による規格化された軌道を縮約ガウス軌道 (CGTO) という。6-31G の 6 とは、内殻に 6 個の GTO から成る CGTO を、原子価殻に 3 個の GTO から成る CGTO と 1 個の GTO を割り当てることを意味している。したがって、6-31G の場合、水素原子ならば、1s 軌道の基底関数は、3 個と 1 個の GTO をを用いた 2 個の CGTO から成り立つ。また、第 2 周期の原子ならば、1s 軌道は 6 個の GTO をを用いた 1 個の CGTO、2s、2p 軌道はどちらも 3 個と 1 個の GTO をを用いた 2 個の CGTO から成り立つ。また、分極基底関数系では、H 原子に p 型関数を、Li ~ F 原子に d 型関数を、遷移元素に f 型関数を加える基底系を考える。例えば、H 原子の 1s 軌道は球対称だが、他の原子と結合すると電子の分布が偏る。この偏りを p 軌道を考慮して表現する^[132-134]。

2.10 低速電子線回折 (LEED)

電圧 ϕ で加速された電子の de Broglie 波長は,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \approx \sqrt{\frac{1.504}{V}} \quad (2-21)$$

となる. e は電気素量, λ は電子の de Broglie 波長を表す. 右辺の電子の de Broglie 波長の単位は nm である. 低速電子線回折 (LEED) で用いる電子の運動エネルギーは $10 \text{ eV} \leq E_k \leq 200 \text{ eV}$ であるから, 電子の物質内での平均自由行程は, $\lambda_e \approx 1 \text{ nm}$ 程度になるため, 表面敏感な手法である. 図 2-11 のように, 電子線を試料の表面に垂直な方向から当て, 後方散乱電子を半球型スクリーンで観察する. これにより, 表面に形成された二次元周期構造の逆格子を直接観測することができる. 電子線の散乱振幅 F は,

$$F = \int n_e(\mathbf{r}) \exp [i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}'_e) \cdot \mathbf{r}] dV \quad (2-22)$$

$$-\Delta \mathbf{k}_e = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}'_e \quad (2-23)$$

となる. $n_e(\mathbf{r})$ は電子密度, \mathbf{k}_e は入射電子線の波数ベクトル, \mathbf{k}'_e は散乱電子線の波数ベクトル, \mathbf{r} は位置ベクトル, V は電子線が当たる体積, $\Delta \mathbf{k}_e$ は電子線の散乱ベクトルを表す. ここで,

$$\Delta \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r} = 2\pi n \quad (2-24)$$

の条件を満たすときに, F の強い強度が得られる^[2, 135-139].

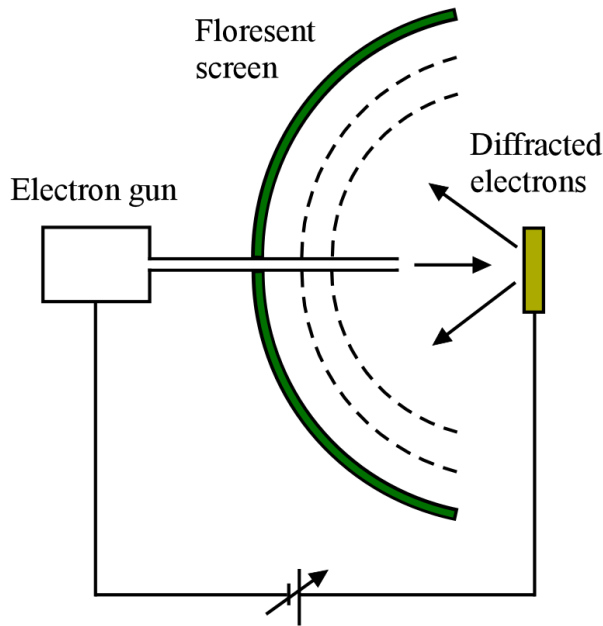


図 2-11 LEED の概略図.

2.11 X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)

X 線の吸収には二つの特徴がある．一つ目は，X 線吸収断面積 σ_a が原子番号 Z の約 4 乗に比例することである．二つ目は，X 線の透過率 T_x が X 線のエネルギー E_x の逆数の約 3 乗に比例することである．つまり， E_x により，X 線の侵入深さを調整することができる．透過率 T_x は，

$$T_x = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\mu_a t_s) \quad (2-25)$$

$$\mu_a = \left(\frac{\rho_m N_A}{M} \right) \sigma_A \quad (2-25)$$

となる． I_0 は入射光の強度， I_t は透過光の強度， μ_a は X 線の吸収係数， t_s は試料の厚み， ρ_m は質量密度， N_A はアボガドロ数， M は分子量を表す．但し，厳密には X 線強度の減少は，吸収だけでなく，Thomson 散乱や Compton 散乱などの影響もある．

X 線吸収断面積のエネルギー依存性において，不連続な（急激な）変化が生じることが知られている．この変化が生じるエネルギーは吸収端と呼ばれ，離散化した内殻準位を占有

する電子による X 線吸収が原因である。また、X 線吸収断面積の大きさは、注目している原子の周辺の環境によって変化する。このときの X 線吸収断面積のスペクトル形状を、X 線吸収微細構造と言う。吸収端から 10 ~ 50 eV の範囲では、光電子は隣接原子によって後方散乱され、X 線吸収微細構造に振動構造が見られる。この領域は X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 領域と呼ばれる。

本研究では、金属表面に吸着した分子の配向を調べるために、NEXAFS を用いた。X 線吸収断面積は吸着分子の配向角 θ_a に依存することが知られている。 π^* 共鳴の吸収強度 I_{π^*} は、

$$I_{\pi^*} = CP_0(\sin^2 \theta_a \sin^2 \theta + 2\cos^2 \theta_a \cos^2 \theta) + C(1 - P_0) \sin^2 \theta_a \quad (2-26)$$

となる。 C は規格化定数、 P_0 は入射 X 線の偏光度、 θ は入射 X 線と試料表面のなす角度を表す。したがって、分子が吸着した基板の角度を変えながら測定をすることで、吸着分子の配向角を求めることができる。

NEXAFS には、全電子収量法 (Total Electron Yield : TEY) , オージェ電子収量法 (Auger Electron Yield : AEY) , 蛍光収量法 (Total Fluorescence Yield : TFY) の 3 種類の測定方法がある。本研究では、AEY を用いた。AEY はオージェ電子を測定する手法であるが、オージェ電子は、図 2-12 の様に、三つの過程を経て放出される。まず、試料に入射した X 線が内殻準位の電子を非占有軌道に励起する。次に、内殻準位の正孔を埋めるために、最高被占有分子軌道 (HOMO) の電子の一つがその内殻準位に入り、エネルギーを放出する。最後に、その放出されたエネルギーを HOMO のもう一つの電子が受け取り、試料から真空中に飛び出す。この飛び出した電子がオージェ電子である。このオージェ電子のもつ運動エネルギーは、注目している原子の周囲の環境、つまり、結合の種類や隣接原子の種類と数によって大きく変化する。そのため、特定の分子構造に由来した吸収スペクトルを得ることができる^[131, 140 - 144]。

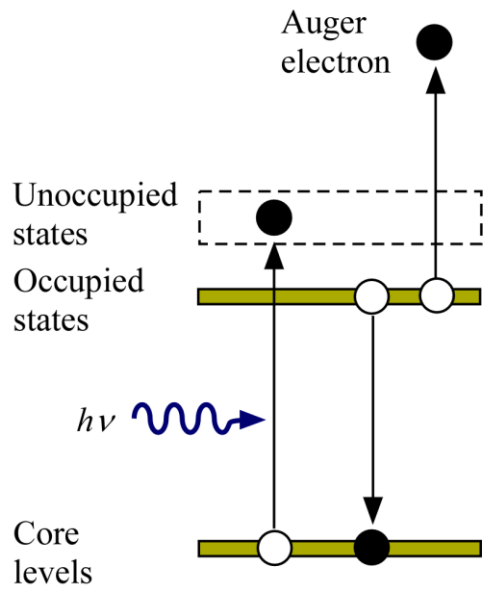


図 2-12 NEXAFS (AEY モード) の概略図.

第 3 章

Ph₂-IDPL の結晶性薄膜と 単結晶の作製と評価

第3章 Ph₂-IDPL の結晶性薄膜と単結晶の作製と評価

3.1 背景と目的

有機半導体材料のエネルギーバンド構造の観測や、高い電界効果移動度を持つ OFET の作製のためには、高い結晶性の有機半導体薄膜や有機半導体単結晶を作製する必要がある。高い結晶性の有機半導体薄膜を作製するための代表的な成膜手法として、真空蒸着法、スピコート法、ドロップキャスト法などがある。真空蒸着法とは、真空中で有機半導体材料を昇華させ成膜する手法である。蒸着速度を下げ、基板の温度を上げることで、有機半導体分子の基板上での表面拡散が促進されるため、高い結晶性の薄膜が形成されることが知られている^[46, 145-147]。スピコート法とは、高速回転させた基板に溶液を滴下し、遠心力を活かして薄膜を作製する手法である。ドロップキャスト法とは、基板に溶液を滴下し、ゆっくりと乾かすことで薄膜を作製する手法である^[45, 46]。

しかし、これまでの研究より、真空蒸着法では、蒸着速度や基板の温度を変えても Ph₂-IDPL の結晶性薄膜が得られないことが分かっている^[112]。また、私は、今までにスピコート法やドロップキャスト法などの溶液プロセスを用いた Ph₂-IDPL の結晶性薄膜の作製を試みたことがある。しかし、Ph₂-IDPL の結晶性薄膜の作製には至らなかった^[109]。そこで本研究では、これまでほとんど OFET の有機半導体層の成膜に用いられてこなかったガス中蒸発法に注目した。ガス中蒸発法とは、真空蒸着法とは異なり、窒素分子などの不活性ガス雰囲気下で蒸着し、成膜する手法のことである。ガス中蒸発法を用いることで、微結晶が形成されることや、薄膜の結晶性が変化することなどが過去に報告されている^[110, 148-155]。ガス中蒸発法を用いることで蒸着物が結晶化する原理の詳細はまだ明らかになっていないが、解釈の一つとして、下記の原理を私は考えている。まず、不活性ガスを導入することにより、昇華した蒸着物（原子や分子）の平均自由行程が激的に減少することが考えられる。ここでの平均自由行程は、ある原子や分子が、別の原子や分子に衝突するまでに進むことができる距離のことを意味する。つまり、昇華した原子や分子が、蒸着源から基板に到達するまでに他の原子や分子と衝突すると考えられる。具体的には、不活性ガスを構成する分子の平均自由行程 λ_m は、全ての分子が Maxwell-Boltzmann 分布に従うとすると、

$$\lambda_m = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_m N} \quad (3-1)$$

となる^[156]. σ_m は原子や分子の衝突断面積, N_m は分子の数密度を表す. ここで, 理想気体の状態方程式より, $P = Nk_B T_g$ (P は圧力, k_B はボルツマン定数, T_g は気体の温度を表す.) を代入すると,

$$\lambda_m = \frac{k_B T_g}{\sqrt{2} \sigma_m P} \quad (3-1)$$

となる. 不活性ガスを窒素分子とした場合, 窒素分子のファンデルワールス半径は $r_w = 1.5 \text{ \AA}$ で, 窒素分子内の結合距離は $d_a = 1.1 \text{ \AA}$ であるから^[157], 分子の結合軸方向の長さ $l_m = 1.5 \text{ \AA} + 1.1 \text{ \AA} + 1.5 \text{ \AA} = 4.1 \text{ \AA}$ となる. この長さを窒素分子の直径として衝突断面積を概算すると, $\sigma_m = 13 \text{ \AA}^2$ となる. この条件において, 室温 ($T_g = 300 \text{ K}$) で窒素分子の圧力が $P_{N_2} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空下では, 窒素分子の平均自由行程は $\lambda_m \approx 23 \text{ m}$ になる. そのため, 真空蒸着法では, ほとんどの昇華した (または, 蒸発した) 原子や分子は, 蒸着源から基板に届くまでに, 一度も窒素分子や他の原子や分子に衝突しないと考えられる. 一方, 窒素分子の圧力が $P_{N_2} = 500 \text{ Pa}$ のガス雰囲気下では, 窒素分子の平均自由行程は $\lambda_m \approx 45 \text{ \mu m}$ になる. そのため, $P_{N_2} = 500 \text{ Pa}$ のガス中蒸発法では, 昇華した原子や分子は, 蒸着源から基板に届くまでに, 窒素分子や昇華した他の原子や分子に衝突すると考えられる. そして, 昇華した原子や分子が窒素分子と衝突することで, 昇華した原子や分子の運動エネルギーが失われる. さらに, その運動エネルギーを失った原子や分子が他の運動エネルギーを失った原子や分子と衝突することで, 凝集し, 結晶核を形成する可能性が考えられる. つまり, ガス中蒸発法では, 昇華した原子や分子は, 蒸着源から基板に届くまでに, 結晶核を形成する可能性が考えられる. そして, このガス雰囲気中で形成された結晶核が基板に付着することで基板上にて結晶成長が起こり, 結晶性薄膜が形成されると考えられる. 先行研究より, アルゴンガス中 ($P_{Ar} \approx 6 \text{ Torr}$) で鉄を蒸着した場合, 大きさが $d_{\text{cryst}} \approx 150 \text{ nm}$ の三角形や五角形の微結晶が形成されることが報告されている^[122]. また, ヘリウムガス中でアルミニウムを蒸着した場合, ヘリウムガスの圧力を大きくすることで, 結晶粒の大きさが大きくなることが報告されている^[123]. したがって, 不活性ガスが結晶粒の形成に大きく関係していることが分かる. さらに, 金をガス中で蒸発させた際に, 金原子が基板に到達する前に有機溶剤を吹きかけ, 基板上で凝集できないようにした場合, 基板上で金のナノ粒子が得られることも報告されている^[158]. この結果は, 不活性ガス中で結晶核の形成や結晶成長が引き起こされていることを示唆している. つまり, ガス中蒸発法では, 結晶成長の原理において, 基板上だけでなく, ガス雰囲気中の効果も考慮する必要があると考えられる.

ガス中蒸発法に関しては、先行研究より、ガスの圧力に依存し結晶性が変化することが報告されているため^[78]、本研究の本章では、ガスの圧力を変えながら結晶性の変化を調べ、結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜の作製を目指した。後で詳細を記すが、通常の真空蒸着法では結晶化しない薄膜をガス中蒸発法で結晶化させ、OFET に応用しようとする試みは本研究が初めてである。

一方、Ph₂-IDPL 単結晶の作製に関しては、先行研究より、再結晶法で Ph₂-IDPL 単結晶が作製できることは知られていたが、形状が棒状で厚みがあったため、UPS 測定や OFET 測定に適していなかった。棒状で厚みがある Ph₂-IDPL 単結晶は、基板に張り付きにくいいため、UPS 測定においては、帯電の問題を抱えており、OFET 測定においては、電界効果が生じず駆動しない問題を抱えていた。そのため、これまで Ph₂-IDPL 単結晶の作製に用いられてこなかったトレインサブレーション法（物理気相法）を用いて、基板に張り付きやすい板状で薄い Ph₂-IDPL 単結晶の作製を試みた。

3.2 実験手法

3.2.1 ガス中蒸発法

ガス中蒸発法とは、真空蒸着法とは異なり、窒素などの不活性ガス中で成膜を行う手法である^[110, 148 - 155]。図 3-1 の様に真空槽に試料と蒸着源を設置し、成膜を行った。通常の真空蒸着法と比べ、試料と蒸着源の距離が非常に近い配置になっている。ガスの圧力、蒸着源と基板の距離などのパラメータを調整し、最適な条件を探した。

XRD測定とAFM測定で用いたHMDS/SiO₂上のPh₂-IDPL薄膜は下記の手順で作製した。まず、厚みが $t_h = 3000\text{\AA}$ のSiO₂が作り込まれたhighly doped *n*型シリコンを10 mm × 12 mm程度の大きさに切り分け、アセトン、セミコクリーン、超純水、エタノールの順で各1回ずつ15分間の超音波洗浄をした。そして、その超音波洗浄した基板を20分間のオゾン洗浄した後、HMDS (Hexamethyldisilazane) 溶液に2時間浸した。HMDS溶液は希釈せずに用いた。その後、HMDS溶液に浸した基板をクロロホルムで5分間超音波洗浄をした。この方法で、SiO₂上にHMDSの自己組織化単分子膜(SAM)を作ることができる。次に、洗浄した基板を真空槽に入れ、ロータリーポンプとターボ分子ポンプで1時間以上の真空引きした後、乾燥窒素を導入し、Ph₂-IDPLを蒸着した。この時、窒素の圧力はピラニゲージで観測した。図 3-1 のように、Ph₂-IDPL をタンタルのるつぼに入れ、タングステン線を加熱することで Ph₂-IDPL を昇華させた。Ph₂-IDPL は大阪大学の久保孝史教授らに合成して頂いた。

UV-Vis-NIR 吸収スペクトル測定で用いた石英基板上的 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜は下記の手順で作製した。まず、石英基板をアセトン溶液で5分間の超音波洗浄することを3回繰り返す、その後、イソプロピルアルコールで5分間の超音波洗浄することを2回繰り返した。そして、上記と同様に、洗浄した石英基板を真空槽にいれ、ダイヤフラムポンプとターボ分子ポンプで1時間以上の真空引きした後、乾燥窒素を導入し、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を蒸着した。この時、窒素の圧力はピラニゲージで観測した。図3-1のように、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ はタンタルのるつぼに入れ、タングステン線を加熱することで昇華させた。

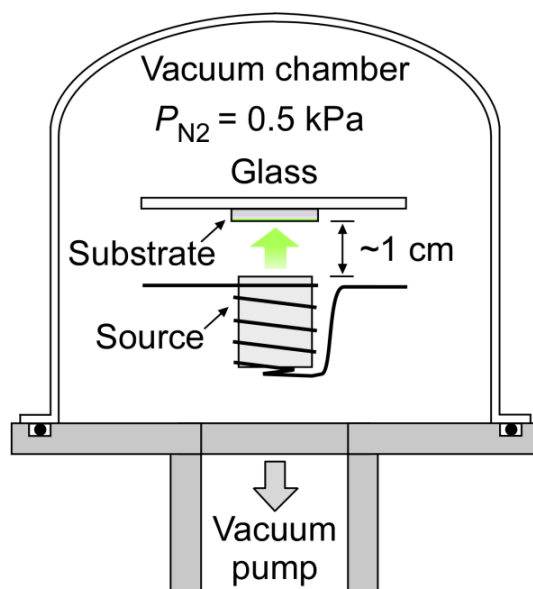


図 3-1 ガス中蒸発法の概略図.

3.2.2 トレインサブレーション法（物理気相法）

窒素などの不活性ガスを流しながら、試料を温度勾配がついた単管の中で昇華させ、結晶化させる手法である。試料の純度を高めるために使われる手法でもある。不純物が入っていない単結晶を得ることができる。本研究では、窒素の圧力 $10 \text{ kPa} \leq P_{\text{N}_2} \leq 30 \text{ kPa}$ 、窒素の流量 $f_{\text{N}_2} = 50 \text{ cc/min}$ 、試料周辺の温度 $T_s \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件で実験を行った。詳細は下記の通りである。まず、図3-2のように、ガラス管の中に半円筒のガラス管を組み合わせ円筒形になるように設置した。後で単結晶を回収しやすくするためである。そして、ガラス管内の圧力を窒素で $P_{\text{N}_2} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ にした。この時、窒素の流量は $f_{\text{N}_2} = 50 \text{ cc/min}$ にした。装置の温度は、 $T = 2.0 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$ から $T = 4.50 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$ まで86分間（ $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ）で上昇するように設定した。加熱開始から約1時間30分後、圧力を $P_{\text{N}_2} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ から $P_{\text{N}_2} = 1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$

に変更した。ガラス管の低温側の端が緑色に色づいたことを確認した後、圧力を $P_{N_2} = 1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ から $P_{N_2} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ に戻した。そして、設定温度が $T = 4.50 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$ に達した時点から約 21 時間 45 分間加熱を続けた。加熱終了後、ガラス管内を大気圧にし、作製した単結晶をガラス管とともに回収した。作製した単結晶は、爪楊枝の先端に髪の毛を貼り付けた専用の道具を用いて、石英基板上や OFET 基板上に輸送した。

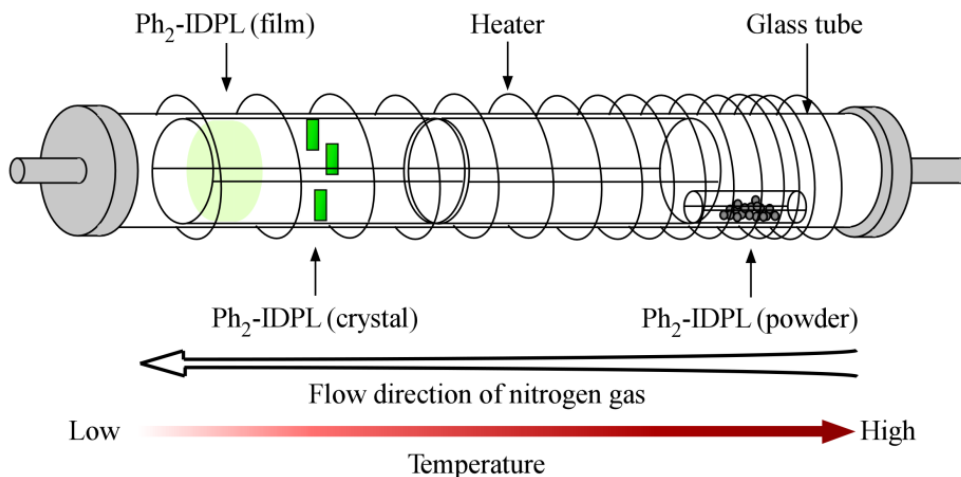


図 3-2 トレインサブレーション法（物理気相法）の概略図。

3.3 結果と考察

3.3.1 ガス中蒸発法

図 3-3 (a) は、ガス中蒸発法と真空蒸着法でそれぞれ作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の XRD の結果である。下から順に、灰色のスペクトルは真空蒸着法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の XRD の結果であり、結晶性を示すピークは全く見られない。緑色と赤色のスペクトルは、それぞれ窒素 $P_{N_2} \approx 0.1 \text{ kPa}$ と $P_{N_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ のガス中蒸発法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の XRD の結果であり、 $P_{N_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ のときに最も回折強度が強くなることが分かる。面指数は、クロロベンゼン溶媒が入っている場合と入っていない場合の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の粉末 X 線回折の結果を参考にした^[75]。図 3-3 (b) は、ガス中蒸発法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルの結果である。 $P_{N_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ のときに矢印で示された低エネルギー側の吸収が最も強くなることが分かる。UV-Vis-NIR 吸収スペクトルにおいて、低エネルギー側で吸収強度が強くなる原因として、結晶性の向上に伴う HOMO-LUMO ギャップの減少と、二つの双極子間の相互作用による励起準位の分裂（ダビドフ分裂）の影響の二つを考えている^[3, 113, 159, 160]。本研究では、後で記すが、結晶性の向上に伴い HOMO-LUMO ギャップが減少

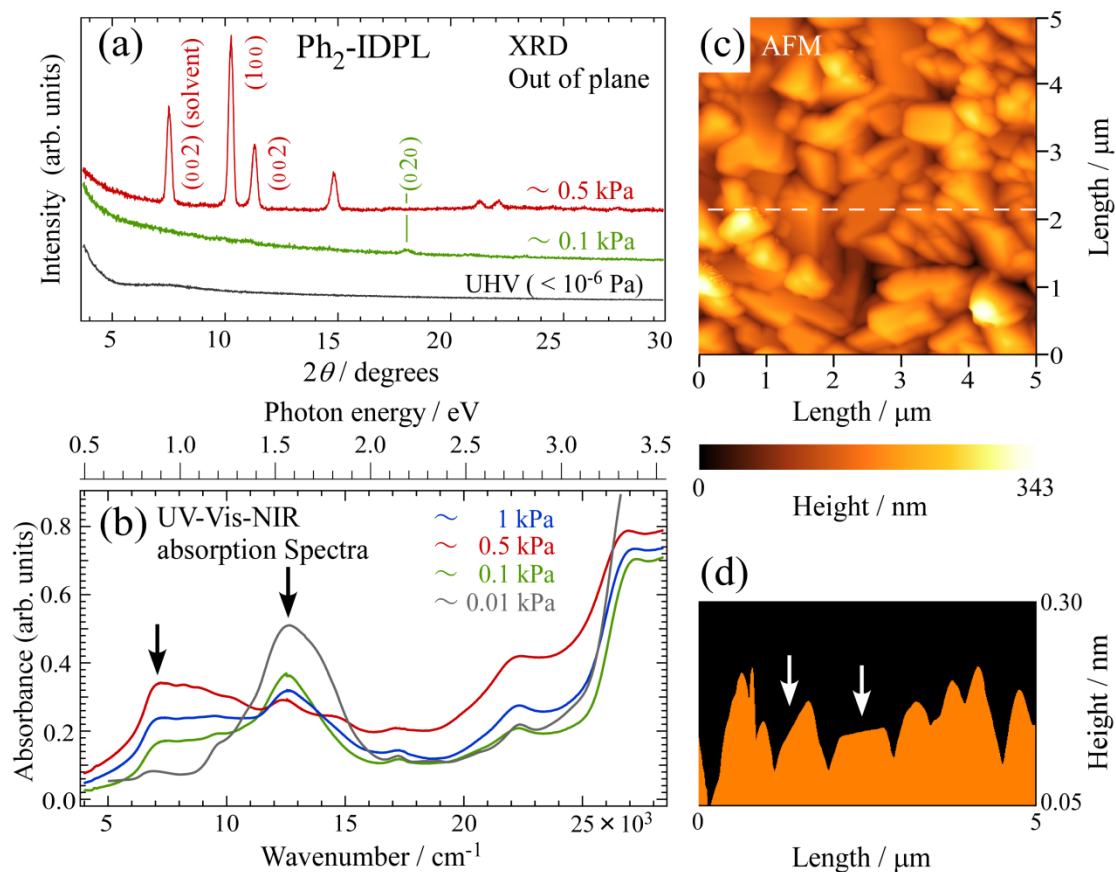


図 3-3 (a) Ph₂-IDPL 薄膜の XRD スペクトル. 下から順に, 超高真空 (UHV) 中での真空蒸着法, 窒素 $P_{N_2} \approx 0.1$ kPa でのガス中蒸発法, 窒素 $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa でのガス中蒸発法で作製した. 基板は下と真中のスペクトルが自然酸化膜付きの Si(100) 基板, 上のスペクトルは HMDS/SiO₂ 基板を用いた. (b) 石英基板上にガス中蒸発法で作製した Ph₂-IDPL 薄膜の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル. 右上の数字は窒素の分圧を表す. (c) 窒素 $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa で HMDS/SiO₂ 基板上にガス中蒸発法で作製した Ph₂-IDPL 薄膜の AFM 像. (d) (c) の AFM 像の点線上の断面図^[161]. 白色の矢印は, ファセットと呼ばれる平らな面を指している.

することが観測されている. そのため, 前者の結晶性の向上に伴う HOMO-LUMO ギャップの減少が低エネルギー側の吸収強度の増加に寄与している可能性も考えられる. 矢印の所での吸収エネルギー E_{abs} を電子ボルトで表すと $E_{\text{abs}} \approx 0.9$ eV になる. 先行研究より, 低い結晶性の HOMO-LUMO ギャップ E_g の大きさは, $E_g \approx 0.8$ eV である^[84]. 吸収スペクトルから得られた HOMO-LUMO ギャップの大きさと, UPS と IPES から得られた HOMO-LUMO ギャップの大きさを単純に直接比較することは出来ないが, 同程度の大きさであることは分かる. 以上の XRD と UV-Vis-NIR 吸収スペクトルから, $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa のときに最も結晶性

が高くなることが明らかになった. 図 3-3 (c) は, $P_{N_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ のガス中蒸発法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を AFM で観察した結果である. 大きさが $d_{\text{cryst}} \approx 1 \mu\text{m}$ 前後の粒子が多く見られる. また, 点線に沿った断面図 (図 3-3 (d)) より, 白色の矢印で示されている部分に平らな面が見られる. この平らな面はファセットであると考えられる. したがって, AFM 結果からも, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜が結晶化していることが分かる.

3.3.2 トレインサブレーション法 (物理気相法)

図 3-4 に, トレインサブレーション法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を光学顕微鏡で観測した時の写真を載せた. 板状の単結晶 (図 3-4 (a)) と針状の単結晶 (図 3-4 (b)) を作製することに成功した. 緑色の領域が $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶である. OFET 上の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を光学顕微鏡で観察したため, 下地の黄色の領域が Au 電極, 青色の領域が SiO_2 基板を表している. 図 3-4 (a) の板状の単結晶は, 下地の Au 電極が透けて見えることから, 非常に薄いと考えられる.

図 3-5 は, 偏光顕微鏡を用いて $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶観測した結果である. 図 3-5 (a) は, 偏光子と検光子の偏光方向が平行なときの $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の偏光顕微鏡像である. 三つの $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶 (a, b, c) を見ることができる. 図 3-5 (b), (c), (d) は, クロスニコルにおける $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の偏光顕微鏡像である. 結晶全体が同じ色の干渉色を示していることから, 多結晶質ではないことが分かる.

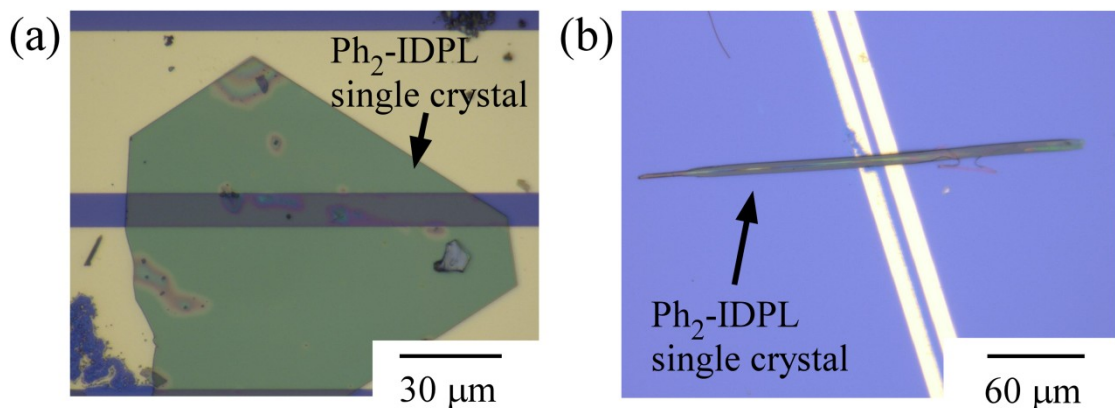


図 3-4 (a) 板状と (b) 針状の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の写真.

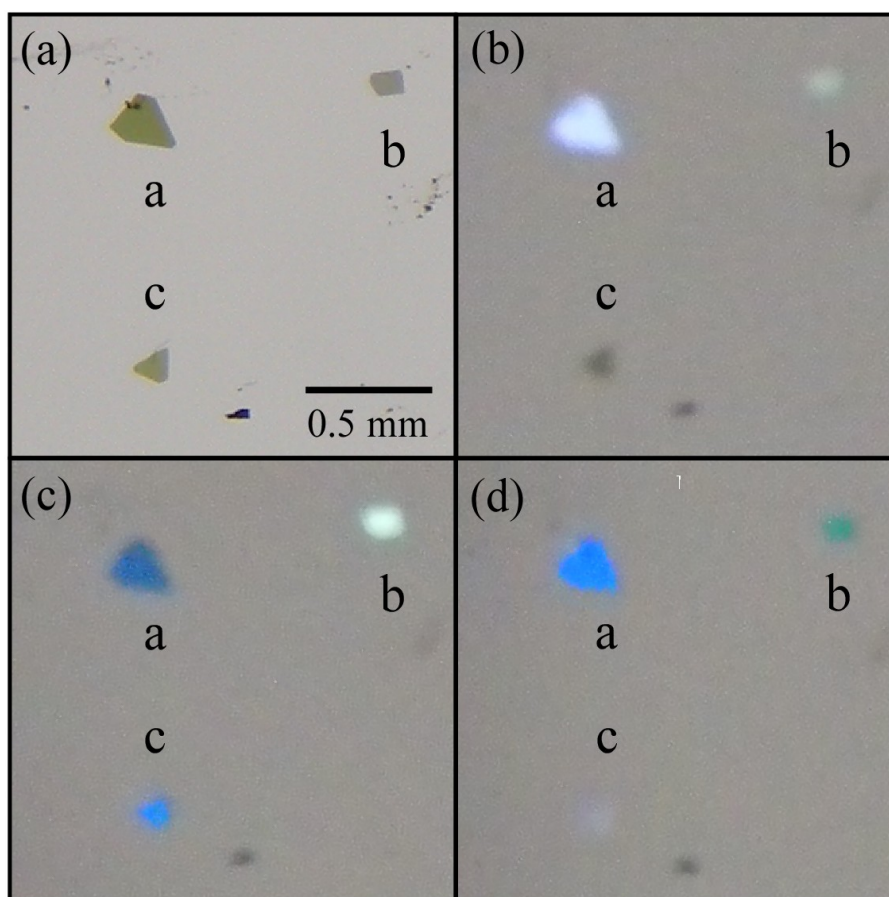


図 3-5 (a) 偏光子と検光子の偏光方向が平行なときの $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の偏光顕微鏡像。(b), (c), (d) 偏光子と検光子の偏光方向が垂直なとき (クロスニコル) の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の偏光顕微鏡像。それぞれ試料の回転角度が異なる ($\theta_s = 0^\circ, 49^\circ, 97^\circ$)。 θ_s は (b) の向きを基準に、時計回りに回した。ラベル a, b, c は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を表す。

3.4 結論

真空蒸着法とは異なり、窒素雰囲気中で成膜を行うガス中蒸発法を用いることで、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜が結晶化することが明らかになった。特に、 $P_{\text{N}_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ のガス中蒸発法により、結晶性の高い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜が作製できることが明らかになった。

また、トレインサブレーション法を用いることで、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を作製できることが明らかになった。特に、板状の薄い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶の作製に成功した。

次の第 4 章では、これらの結晶性の高い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜や $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を用いて、OFET の作製と評価について議論する。さらに、第 5 章と第 6 章では、それらの電子状態の測定を行い、電気特性と電子状態の関係を議論する。

第 4 章

Ph₂-IDPL を用いた 有機電界効果トランジスタ

第4章 Ph₂-IDPL を用いた有機電界効果トランジスタ

4.1 背景と目的

近年、様々な有機半導体材料を用いた OFET が開発されてきている。OFET の分野では、商業化を考え電界効果移動度が $\mu_{p,n} = 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えることが一つの目標になっている。

先行研究より、非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いたトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET は、電界効果移動度が *p* 型と *n* 型ともに、 $\mu_{p,n} \approx 3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である^[112]。Ph₂-IDPL は結晶化することでエネルギーバンド構造が発達することがバンド計算より予想されているため、結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を用いることで、非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET よりも高い電界効果移動度が得られることが期待できる。

また、非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の ON/OFF 比は $R_{\text{ON/OFF}} \approx 1 \times 10^3$ である。一般的に両極性 OFET は、単極性 OFET に比べ、ON/OFF 比が小さいという問題を抱えている。小さな ON/OFF 比は電気機器の待機電力の増加につながるため、大きな問題点である。両極性 OFET の ON/OFF 比が小さい原因は、両極性 OFET に使われている有機半導体材料の HOMO-LUMO ギャップが小さいことである。小さな HOMO-LUMO ギャップは、OFET の金属電極から有機半導体層への正孔と電子の注入を容易にするため、ON 電流だけではなく、OFF 電流も増加させるからである。つまり、両極性 OFET は単極性 OFET よりも非常に大きな OFF 電流を持つため、両極性 OFET は ON/OFF 比が小さいという問題を抱えている。そこで本研究では、OFF 電流を減少させるために、Au 電極と Ph₂-IDPL 層の間に非常に薄い絶縁層を導入することにした。この非常に薄い絶縁層の導入により、ソースドレイン電極間の電圧が十分に小さく、ゲート電極に印加する電圧も十分に小さいとき（言い換えると、ソース電極と有機半導体層の電位差が小さいとき）は、ソースドレイン電極間の電流がほぼ流れなくなるので OFF 状態になり、また、ソース電極と有機半導体層の電位差が大きいときは、トンネル効果により電流が流れるという環境を作ることを目指した。

以上のことより、本章では、第3章で作製された結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶を用いて高い電界効果移動度を持つ OFET の作製を目指した。また、両極性 OFET は ON/OFF 比が小さいという問題を抱えているので、OFET の Au 電極と Ph₂-IDPL 層の間に非常に薄い絶縁層を導入することで、その改善に取り組んだ。

4.2 実験手法

4.2.1 Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET (電界効果移動度)

図 4-1 (a) のようなトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET を作製した。下から順に、ゲート電極は highly doped *n* 型シリコン，絶縁層は SiO₂，自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer : SAM) は hexamethyldisilazane (HMDS) 又は phenyltrichlorosilane，有機半導体層は Ph₂-IDPL，ソース電極とドレイン電極は Au 薄膜を用いた。図 4-2 (a) と図 4-2 (b) に、それぞれ HMDS と phenyltrichlorosilane の分子構造を表した。また、図 4-2 (c) に SiO₂ 上に HMDS が吸着した場合の分子構造 (HMDS SAM と呼ぶ) を表した。そして、図 4-2 (d) に SiO₂ 上に phenyltrichlorosilane が吸着した場合の分子構造 (phenyltrichlorosilane SAM と呼ぶ) を表した。OFET の分野では、図 4-2 のように、有機分子が基板表面に配向を揃えて化学吸着することで形成される単分子膜のことを、自己組織化単分子膜という。ただし、この名称には議論があり、自己集合単分子膜と表現する方が適切であるという意見もある。本博士論文では、このトップコンタクト - ボトムゲート構造を用いた OFET について議論する。Ph₂-IDPL の結晶性薄膜を用いてボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET も作製し評価したが、トップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET よりも電界効果移動度が劣っていたため割愛する。トップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の作製手順は下記の通りである。まず、厚みが $t_h = 3000 \text{ \AA}$ の SiO₂ が作り込まれた highly doped *n* 型シリコンを 10 mm × 12 mm 程度の大きさに切り分け、アセトン、セミコクリーン、超純水、エタノールの順で各 1 回ずつ 15 分間の超音波洗浄をした。そして、その超音波洗浄した基板を 20 分間のオゾン洗浄した後、SAM 作製用の溶液に 2 時間浸した。SAM は HMDS、又は、phenyltrichlorosilane を用いた。HMDS 溶液は希釈せずに用いた。Phenyltrichlorosilane はトルエンで $c \approx 0.1 \text{ mol/L}$ まで希釈した溶液を用いた。SAM は Ph₂-IDPL の結晶性を制御するために用いた。その後、HMDS 溶液に浸した基板はクロロホルムで 5 分間超音波洗浄をし、phenyltrichlorosilane 溶液に浸した基板はトルエンで 5 分間超音波洗浄をした。次に、洗浄した基板の上に Ph₂-IDPL を窒素 $P_{N_2} \approx 0.5 \text{ kPa}$ のガス中蒸発法で蒸着した。最後に、ソース電極とドレイン電極を作製するために、電極の形にくり抜かれたニッケルの薄い板を基板上に置き、その上から Au を膜厚が $t_h = 300 \text{ \AA}$ になるまで真空蒸着した。この方法で作製されたトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の電気特性を評価した。測定は真空中で行った。また、その電気特性の測定の後に、AFM, XRD, Ph₂-IDPL 薄膜の膜厚の測定も行った。図 4-1 (b) は、作製した OFET の写真である。一度に 4 種類のチャネル長とチャ

ネル幅が異なる OFET を作製することができる ($l/W = 40 \mu\text{m} / 1 \text{mm}$, $80 \mu\text{m} / 2 \text{mm}$, $120 \mu\text{m} / 3 \text{mm}$, $160 \mu\text{m} / 4 \text{mm}$) .

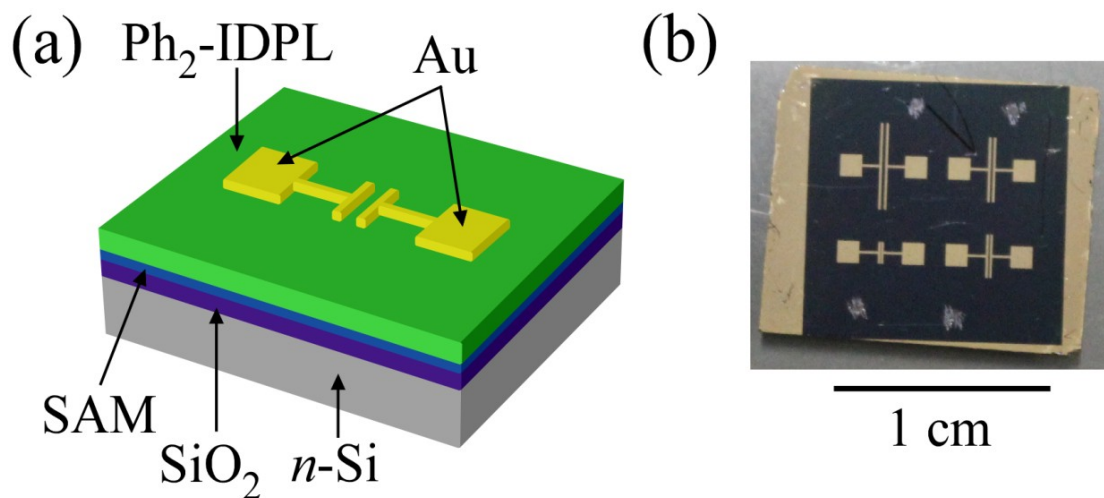


図 4-1 (a) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いたトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の模式図. HMDS SAM と phenyltrichlorosilane SAM をそれぞれ用いた. (b) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET の写真. 電極は 4 種類ある ($l/W = 40 \mu\text{m} / 1 \text{mm}$, $80 \mu\text{m} / 2 \text{mm}$, $120 \mu\text{m} / 3 \text{mm}$, $160 \mu\text{m} / 4 \text{mm}$) .

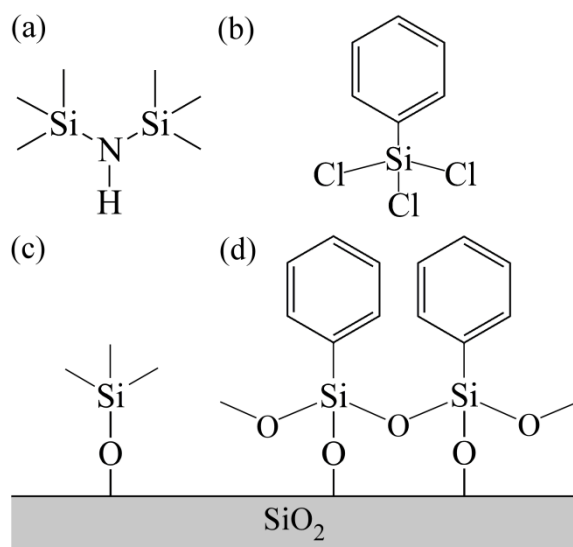


図 4-2 (a) Hexamethyldisilazane (HMDS) の分子構造. (b) phenyltrichlorosilane の分子構造. (c) SiO_2 上に HMDS が吸着した場合の分子構造. (d) SiO_2 上に phenyltrichlorosilane が吸着した場合の分子構造.

4.2.2 Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET (ボトムコンタクト - ボトムゲート構造)

図 4-3 (a) のようなボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET を作製した. 下から順に, ゲート電極は highly doped *n* 型シリコン, 絶縁層は SiO₂, 有機半導体層は Ph₂-IDPL, ソース電極とドレイン電極は Au 薄膜を用いた. HMDS SAM が作り込まれている OFET と作り込まれていない OFET の 2 通り作製した. Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の作製手順は下記の通りである. まず, 厚みが $t_h = 3000 \text{ \AA}$ の SiO₂ が作り込まれた highly doped *n* 型シリコン上に, フォトリソグラフィで電極を作製した. 次に, その基板をアセトン, セミコクリン, 超純水, エタノールの順で各 1 回ずつ 15 分間の超音波洗浄をした. そして, その超音波洗浄した基板を 20 分間オゾン洗浄した. HMDS SAM が作り込まれた OFET の場合, オゾン洗浄の後, 基板を希釈していない HMDS 溶液に 2 時間浸した. その後, HMDS 溶液に浸した基板はクロロホルムで 5 分間超音波洗浄をした. 最後に, 第 3 章のトレインサブレーション法で作製した Ph₂-IDPL 単結晶を電極上に貼り付けた. Ph₂-IDPL 単結晶は静電気を帯びやすいため, 透ける程薄い Ph₂-IDPL 単結晶は SiO₂ 基板に容易に張り付いた. 図 4-3 (b) は HMDS SAM が作り込まれていない OFET の写真である. 緑色の領域が Ph₂-IDPL 単結晶で, 下地の黄色の領域が Au 電極, 青色の領域が SiO₂ 基板を表している. チャンネル長は $l = 10 \text{ \mu m}$, チャンネル幅は $W = 111 \text{ \mu m}$ である. チャンネル幅は, 図 4-3 (b) の Ph₂-IDPL 単結晶と上側の電極の下端の重なっている長さ, Ph₂-IDPL 単結晶と下側の電極の上端の重なっている長さの平均値から求めた. そして, 作製した OFET の電気特性を評価した. 測定は乾燥窒素中で行った.

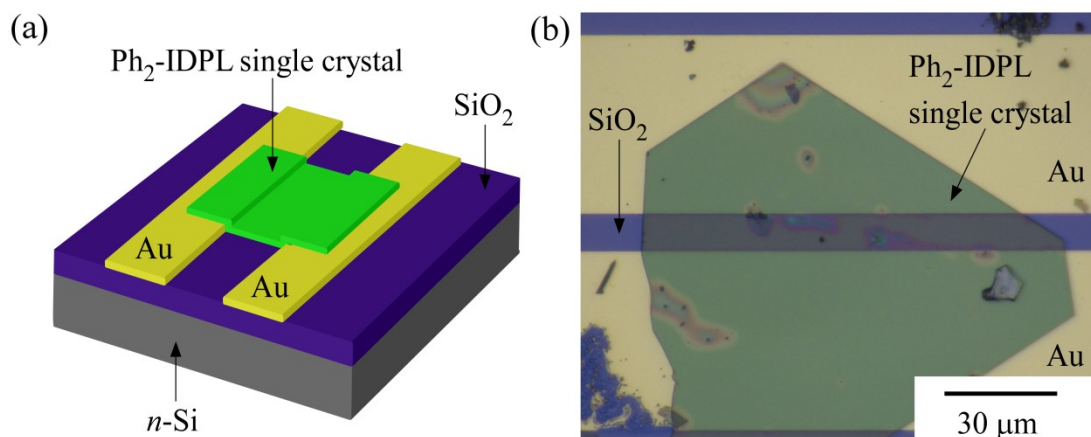


図 4-3 (a) Ph₂-IDPL 単結晶を用いたボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の模式図. (b) Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の写真.

4.2.3 Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET (トップコンタクト - ボトムゲート構造)

図 4-4 (a) のようなトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET を作製した. 下から順に, ゲート電極は highly doped *n* 型シリコン, 絶縁層は SiO₂ と HMDS SAM, 有機半導体層は Ph₂-IDPL, ソース電極とドレイン電極は Au ペーストを用いた. Au ペーストは (株) 徳力本店のシルベスト (No. 8560) を利用した. Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の作製手順は下記の通りである. まず, 厚みが $t_h = 3000 \text{ \AA}$ の SiO₂ が作り込まれた highly doped *n* 型シリコンをアセトン, セミコクリーン, 超純水, エタノールの順で各 1 回ずつ 15 分間の超音波洗浄をした. そして, その超音波洗浄した基板を 20 分間オゾン洗浄した. 次に, 基板を希釈していない HMDS 溶液に 2 時間浸した. その後, HMDS 溶液に浸した基板はクロロホルムで 5 分間超音波洗浄をした. そして, 第 3 章のトレインサブレーション法で作製した Ph₂-IDPL 単結晶を HMDS 上に貼り付けた. 最後に, Au ペーストを Ph₂-IDPL 単結晶上に塗り, 乾燥窒素中に入れて十分に乾かした. 図 4-4 (b) は Au ペーストと Ph₂-IDPL 単結晶を用いて作製した OFET の写真である. 黄色の領域が Au ペーストで作製したソース電極とドレイン電極である. 白色の点にしか見えないが, 二つの Au 電極の間に Ph₂-IDPL 単結晶がある. OFET の電気特性の測定は, 乾燥窒素中で行った.

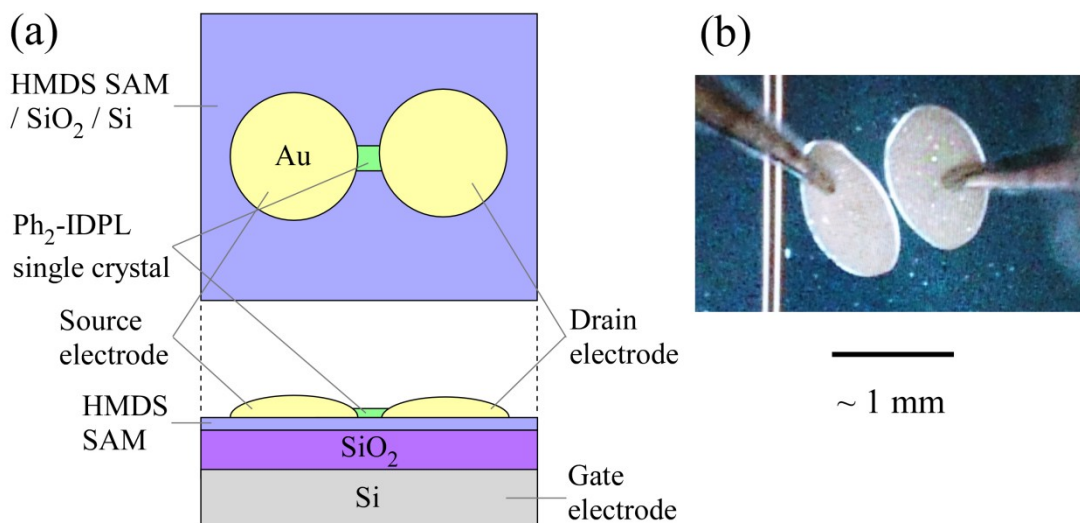


図 4-4 (a) Ph₂-IDPL 単結晶を用いたトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の模式図. (b) Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の写真.

4.2.4 Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET (トップコンタクト - トップゲート構造)

図 4-5 (a) のようなトップコンタクト - トップゲート構造の OFET を作製した. 下から順に, highly doped *n* 型シリコン, SiO₂ と HMDS SAM, 有機半導体層として Ph₂-IDPL, ソース電極, ドレイン電極, ゲート電極は Au ペーストを用いた. Au ペーストは (株) 徳力本店のシルベスト (No. 8560) を利用した. Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の作製手順は, 4.2.3. のトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET における Ph₂-IDPL 単結晶を HMDS 上に貼り付けるところまでは同じである. 次に, Au ペーストを Ph₂-IDPL 単結晶上と HMDS 上に塗り, 乾燥窒素中に入れて十分に乾かし, ソース電極, ドレイン電極, ゲート電極を作製した. 最後にイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (図 4-6) を三つの電極に重なるように乗せた. OFET の電気特性の測定は, 乾燥窒素中で行った.

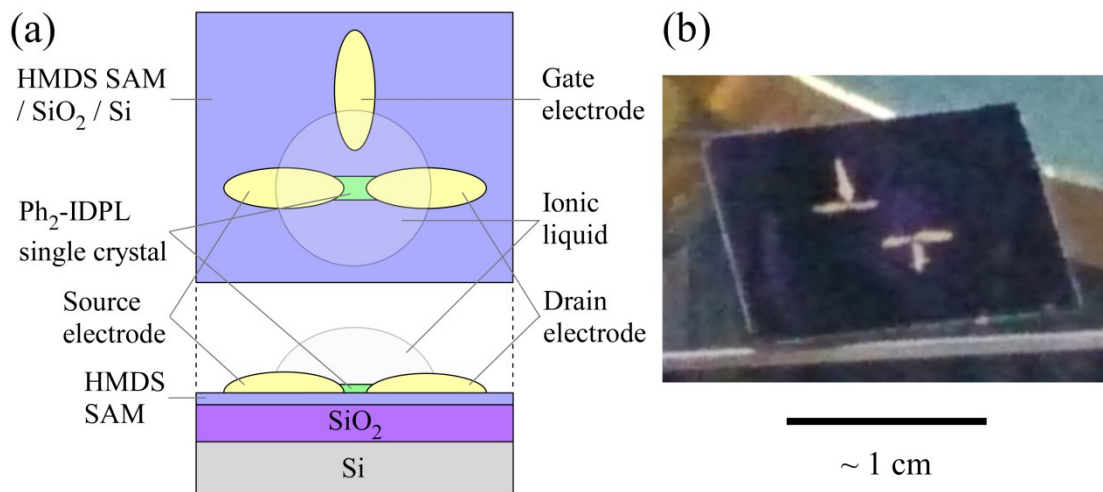


図 4-5 (a) Ph₂-IDPL 単結晶を用いたトップコンタクト - トップゲート構造の OFET の模式図. (b) Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の写真.

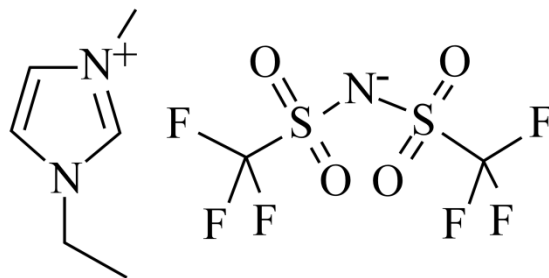


図 4-6 イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide の分子構造.

4.2.5 Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET (ON/OFF 比)

図 4-7 のようなテトラデカンチオール自己組織化単分子膜 (TDT SAM) を用いたボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET を作製した。下から順に、ゲート電極は highly doped *n* 型シリコン、絶縁層は SiO₂、SiO₂ 上の SAM は HMDS、ソース電極とドレイン電極は Au 薄膜、有機半導体層は Ph₂-IDPL を用いた。図 4-8 にテトラデカンチオール (TDT) の分子構造を示した。TDT などのアルカンチオールは、末端のチオール基の S 原子が Au と単結合を形成することで、Au 表面上に密な単分子膜を形成することが知られている^[162-164]。TDT は 14 個の炭素が単結合した構造をしているため、TDT SAM の厚みは、 $10 \text{ \AA} \leq t_h \leq 20 \text{ \AA}$ 程度であると考えられる。そのため、TDT SAM が非常に薄い絶縁層の役割を果たすと考えられる^[165, 166]。この OFET の作製手順は下記のとおりである。まず、厚みが $t_h = 3000 \text{ \AA}$ の SiO₂ が作り込まれた highly doped *n* 型シリコンを 10 mm × 12 mm 程度の大きさに切り分け、アセトン、セミコクリン、超純水、エタノールの順で各 1 回ずつ 15 分間の超音波洗浄をした。そして、その超音波洗浄した基板を 20 分間のオゾン洗浄した後、HMDS 溶液に 2 時間浸した。その後、HMDS 溶液に浸した基板をクロロホルムで 5 分間超音波洗浄をした。次に、ソース電極とドレイン電極を作製するために、電極の形にくり抜かれたニッケルの薄い板を基板上に置き、その上から Cr と Au を膜厚がそれぞれ $t_h = 10 \text{ \AA}$ と $t_h = 300 \text{ \AA}$ になるまで真空蒸着した。Cr を用いた理由は、Au を剥がれにくくするためである。そして、TDT をエタノールで $c \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ まで希釈した溶液に、Au 電極が蒸着された基板を 2 時間浸した。その後、TDT 溶液に浸した基板をエタノールですすいだ。最後に、Ph₂-IDPL を真空蒸着法で成膜した。真空蒸着法を用いた理由は対照実験を行いやすいからである。ガス中蒸発法では、一度の蒸着で 1 枚の基板に対してしか Ph₂-IDPL を成膜できないが、真空蒸着法では、一度の蒸着で 6~8 枚の基板に対して Ph₂-IDPL を成膜できるので、TDT が付いている基板と付いていない基板に対して同時に Ph₂-IDPL を成膜することができる。同様に、Ph₂-IDPL 単結晶を用いた場合も、1 枚の単結晶で一つ OFET しか作製することができない。また、OFET に適した薄い板状の Ph₂-IDPL 単結晶は、一度の実験で数枚しか得ることができないので、本実験のように多数の OFET を作製しなければならない実験を行うことは非常に難しい。加えて、真空蒸着法の方が、他の手法よりも再現性良く OFET を作製することができる。さらに、後述するが、Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET は、まだ両極性を発現していないという技術的な問題点もある。以上の理由から、Ph₂-IDPL を真空蒸着法で成膜した。5 種類のチャネル長とチャネル幅の電極を用いた ($I/W = 40 \text{ \mu m} / 1 \text{ mm}, 80 \text{ \mu m} / 2 \text{ mm}, 120 \text{ \mu m} / 3 \text{ mm}, 160 \text{ \mu m} / 4 \text{ mm}, 20 \text{ \mu m} / 2 \text{ mm}$)。上記の手法で作製した OFET の電気特性を

乾燥窒素雰囲気下で測定した。また、この手法で作製した薄膜の電子状態を紫外線光電子分光法（UPS）と逆光電子分光法（IPES）で観測した。

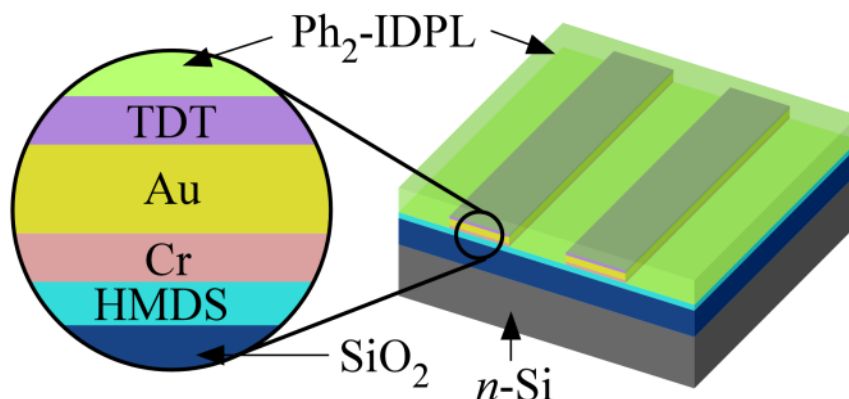


図 4-7 TDT SAM と Ph₂-IDPL 薄膜を用いたボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の模式図.

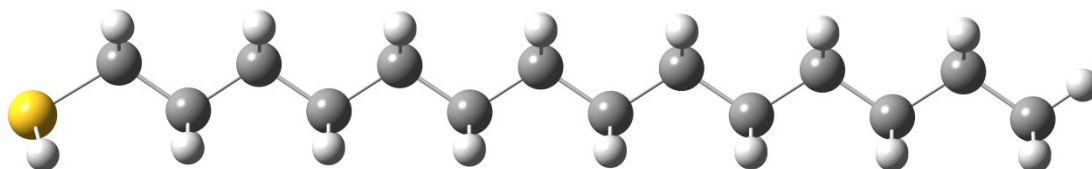


図 4-8 TDT の分子構造. 黒丸が炭素原子, 黄丸が硫黄原子, 白丸が水素原子を表す.

4.3 結果と考察

4.3.1 Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET（電界効果移動度）

図 4-9 に HMDS SAM と phenyltrichlorosilane SAM の上に、それぞれ窒素 $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa のガス中蒸発法で Ph₂-IDPL 薄膜を作製したときの AFM 像と XRD スペクトルの結果をまとめた。図 4-9 (a) は HMDS SAM を用いた Ph₂-IDPL 薄膜の AFM 像を、図 4-9 (b) はその薄膜の XRD スペクトルを表している。AFM 像より、直径が $d_{\text{cryst}} \approx 1$ μm 前後の多くの粒子が見られる。また、XRD スペクトルは高い結晶性を反映して複数の強いピークが見られる。面指数は、クロロベンゼン溶媒が入っている場合と入っていない場合の Ph₂-IDPL 単結晶の粉末 X 線回折の結果を参考にした^[75]。一方、図 4-9 (c) は phenyltrichlorosilane SAM を用いた Ph₂-IDPL 薄膜の AFM 像を、図 4-9 (d) はその薄膜の XRD スペクトルを表している。AFM 像より、phenyltrichlorosilane SAM を用いた場合は、HMDS SAM を用いた場合とは異なり、平らな面を持つ「粒子 a」と尖った構造を持つ「粒子 b」の 2 種類の粒子が見られる。平らな面を

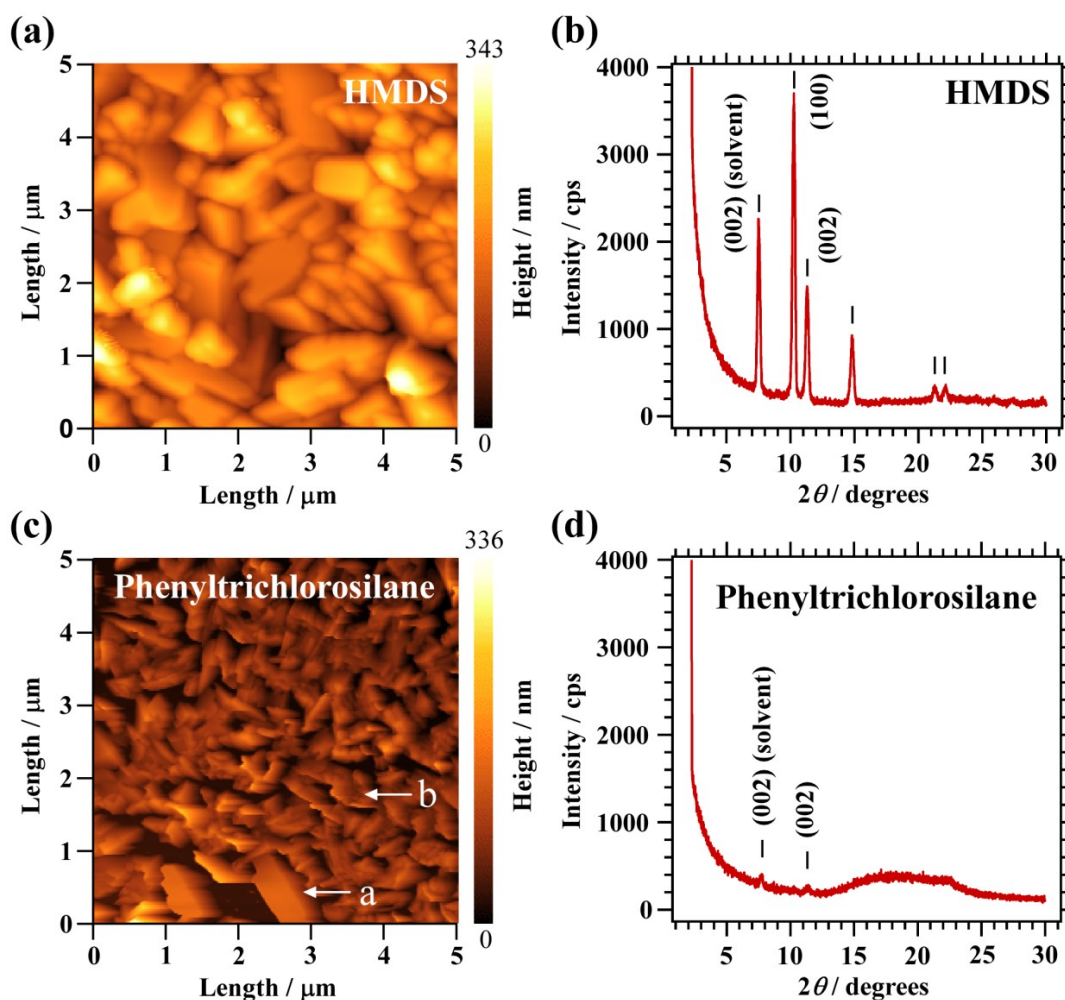


図4-9 (a) HMDS SAMを用いた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の AFM 像. (b) HMDS SAMを用いた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の XRD スペクトル. (c) Phenyltrichlorosilane SAM を用いた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の AFM 像. (d) Phenyltrichlorosilane SAM を用いた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の XRD スペクトル.

持つ粒子 a は、孤立して分布している傾向があるが、尖った面を持つ粒子 b は、互いに接しながら分布している傾向がある。また、XRD スペクトルより、HMDS SAM を用いた場合よりも phenyltrichlorosilane SAM を用いた場合の方が、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の結晶性を示すピーク強度が小さいことが分かる。以上のことから、SAM の種類によって、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の形態が大きく異なることが明らかになった。

次に、OFET の電気特性について議論する。HMDS SAM 上の結晶性の高い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET は駆動しなかった。一方、phenyltrichlorosilane SAM 上の結晶性の低い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET は p 型と n 型ともにバランスの取れた高い電界効果移動度を発現した ($\mu_p = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_n = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。真空蒸着法で作製した非晶質

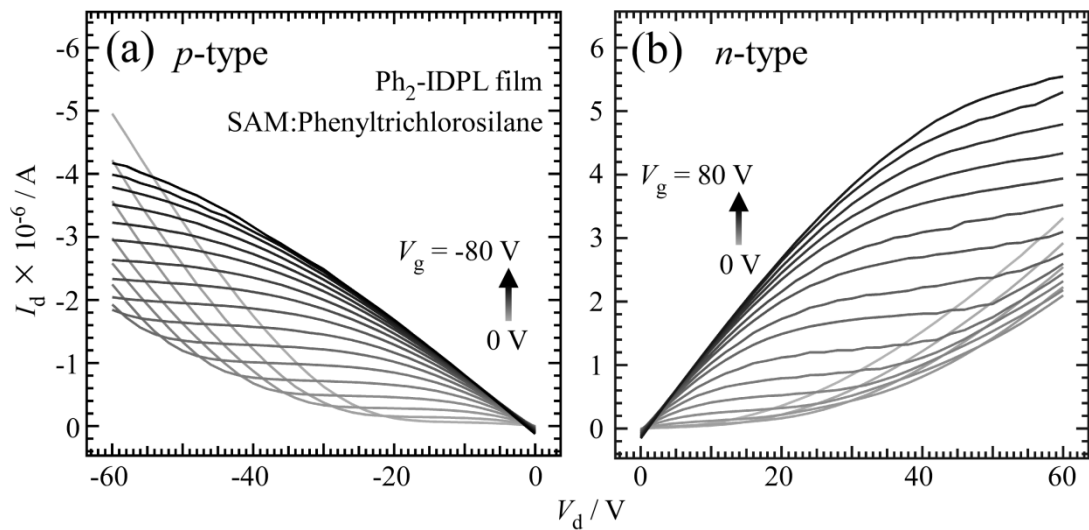


図 4-10 (a) Phenyltrichlorosilane SAM を用いた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の p 型の OFET の電気特性 (I_d - V_d 特性) . 横軸がソース - ドレイン電極間の電圧 (V_d) , 縦軸がソース - ドレイン電極間の電流 (I_d) を表す. ゲート電極の電圧 (V_g) は 0 V から -80 V まで 5 V 刻みで変化させた. (b) Phenyltrichlorosilane SAM を用いた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の n 型の OFET の電気特性 (I_d - V_d 特性) . V_g は 0 V から 80 V まで 5 V 刻みで変化させた.

の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いたトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の電界効果移動度は, $\mu_{p,n} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるため^[112], 2倍以上高い電界効果移動度を得ることができた. この phenyltrichlorosilane SAM を用いた OFET が真空蒸着法で作製した OFET よりも 2倍以上高い電界効果移動度を発現した原因は, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ が結晶化したことにより擬一次元分子鎖を形成したためだと考えられる. 図 4-10 に, その phenyltrichlorosilane SAM を用いたときの OFET の電気特性 (I_d - V_d 特性) を示した. 横軸はソース - ドレイン電極間の電圧 V_d , 縦軸はソース - ドレイン電極間の電流 I_d を表している. 実線の色の違いは, ゲート電極の電圧 V_g の違いを表している. この OFET の電気特性の測定は, OFET を一度大気に曝した後に高真空下で行った. そのため, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜はある程度の大気安定性を持つと考えられる. p 型と n 型の電界効果移動度は, 飽和領域 ($|V_d| = 30 \text{ V}$) から求めた. チャネル長とチャネル幅は, $l = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $w = 1 \text{ mm}$ である. チャネル領域は, チャネル長とチャネル幅で決まるため, 結晶粒の直径が $d_{\text{cryst}} \geq 40 \text{ }\mu\text{m}$ ならば正孔と電子が素早く電極間を動き回ることができると考えられる. 実際には, 結晶粒の直径が $d_{\text{cryst}} \leq 1 \text{ }\mu\text{m}$ のものが多いため, 粒界の影響が生じていると考えられる. したがって, HMDS SAM を用いた OFET で電界効果移動度が得られなかった原因は, この粒界の影響が考えられる. 一方, phenyltrichlorosilane SAM

上の Ph₂-IDPL 薄膜は、HMDS SAM 上の Ph₂-IDPL 薄膜よりも結晶性が低く、粒界の影響が小さいため、高い電界効果移動度が得られたと考えられる。また、尖った面を持つ粒子 b は、平らな面を持つ粒子 a とは異なり、互いに接しながら分布している傾向があるため、正孔と電子の伝導に貢献したと考えられる。図 4-10 のソース - ドレイン間の電圧 $|V_d|$ が小さい領域では、 I_d と V_d が比例関係になっている。そのため、Au 電極と Ph₂-IDPL 薄膜がオーミック接触していると考えられる。 $|V_d|$ が大きく、 $|V_g|$ が小さい領域では、 I_d がいったん飽和した後増加している。この原因は、Schmechel らの理論計算の研究によると、 p 型の OFET の場合は電子が、 n 型の OFET の場合は正孔が、ドレイン電極から注入されるためである。つまり、飽和領域から両極性領域へ電気特性が変化したことが原因であると考えられる^[167]。したがって、OFET の電気特性から、正孔と電子が Au 電極から有機半導体層へ注入しやすい環境が形成されていることが分かる。

4.3.2 Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET

図 4-11 に Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の電気特性 (I_d - V_d 特性) を示した。横軸はソース - ドレイン電極間の電圧 V_d 、縦軸はソース - ドレイン電極間の電流 I_d を表している。実線の色の違いは、ゲート電極の電圧 V_g の違いを表している。この OFET の電気特性の測定は、OFET を一度大気に曝した後、窒素雰囲気下で行った。 p 型の電界効果移動度は $\mu_p = 7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、 n 型の電界効果移動度は得られなかった。 p 型の電界効果移動度は、真空蒸着法で作製した非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET と比べ 100 倍以上向上した。

また、この電界効果移動度の値は閉殻の有機半導体分子を用いた OFET としては非常に大きな値であり、アモルファスシリコンを用いた FET の電界効果移動度に匹敵する。アモルファスシリコンを用いた FET は電子機器に多く使用されているため、OFET を商業利用する際の一つの指標としてよく用いられている。有機ビラジカロイドを用いた OFET でアモルファスシリコン並の電界効果移動度を実現した報告は、本研究が初めてである。この高い電界効果移動度は Ph₂-IDPL 単結晶の発達したエネルギーバンド構造によって得られたと考えられる。一方、 n 型の電界効果移動度が得られなかった。その原因は SiO₂ 基板に SAM を作製しなかったためであると考えられる。SiO₂ 表面には OH 基があり、それが電子トラップとして働くことが知られている^[168]。そのため、 n 型の電界効果移動度が得られなかったと考えられる。図 4-11 (a) より、 I_d がいったん飽和した後、ほとんど I_d 増加しないことから、両極性領域が発現していないことが分かる。つまり、電子トラップの影響により、

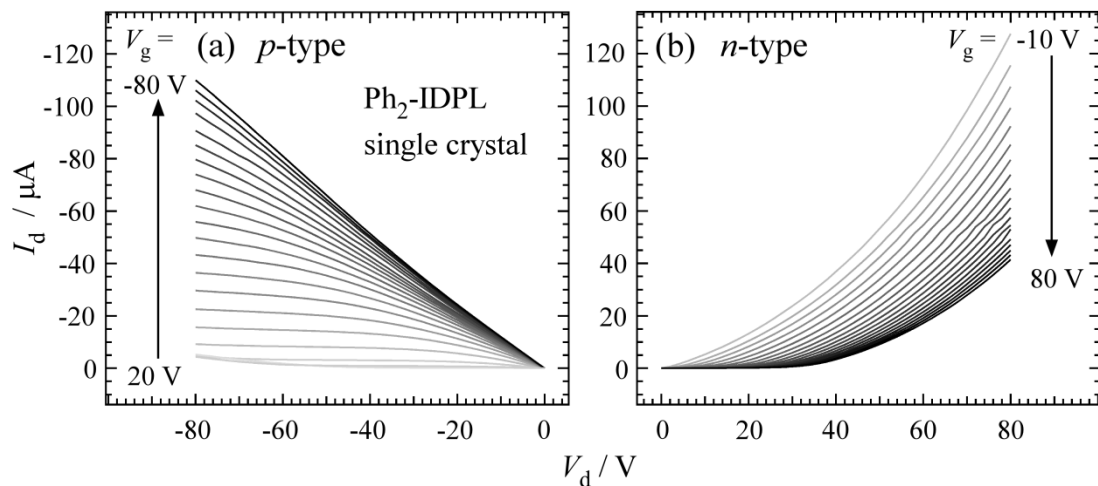


図 4-11 (a) Ph₂-IDPL 単結晶を用いた *p* 型の OFET の電気特性 (I_d - V_d 特性) . 横軸がソース - ドレイン電極間の電圧 (V_d) , 縦軸がソース - ドレイン電極間の電流 (I_d) を表す. ゲート電極の電圧 (V_g) は 20 V から -80 V まで 5 V 刻みで変化させた. (b) Ph₂-IDPL 単結晶を用いた *n* 型の OFET の電気特性 (I_d - V_d 特性) . V_g は -10 V から 80 V まで 5 V 刻みで変化させた.

ドレイン電極からの電子の注入が十分に行われていないことを意味している. HMDS SAM などを挿入していない理由は, HMDS SAM を用いた場合, 基板に Ph₂-IDPL 単結晶が上手く張り付かず, OFET として駆動しなかったためである.

本研究では, Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET で両極性を得るために, ボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET だけでなく, トップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET や, トップコンタクト - トップゲート構造の OFET も作製した. まず, トップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET は, 図 4-4 のように, Au 電極が Ph₂-IDPL 単結晶を HMDS / SiO₂ の絶縁層に押しえつける構造をしている. そのため, 上手く作り込むことが出来れば, Ph₂-IDPL 単結晶と絶縁層が密着するので, 電界効果移動度が得られると考えられる. しかし, この方法で作製した OFET は電界効果移動度が得られなかった. その原因は明確には分からないが, Ph₂-IDPL 単結晶と絶縁層の接触に問題があると考え, 次に, 図 4-5 のようなイオン液体を用いたトップコンタクト - トップゲート構造の OFET を作製した. イオン液体を絶縁層として用いることで, Ph₂-IDPL 単結晶と絶縁層が密着することを期待した. この OFET の作製方法は, Y. Takahashi らの論文と W. Shi らの論文を参考にした^[169, 170]. しかし, この方法でも上手くいかなかった. これらの失敗の原因には, Ph₂-IDPL 単結晶に適した SAM が明らかになっていないことや, HMDS SAM を用いた場合の OFET にとって最

適な厚みと形状の Ph₂-IDPL 単結晶が作製できていないことなどが考えられる。したがって、上記の条件を最適化することが出来れば、より高性能な OFET の実現が可能になると考えられる。

しかしながら、上記の研究を通して、最適化されていない Ph₂-IDPL 単結晶を用い OFET であっても、アモルファスシリコン並みの非常に高い電界効果移動度を得られることが明らかになった。この電界効果移動度の値は、有機ビラジカロイドを用いた OFET の中では最も高い値である。また、有機ビラジカロイドを用いた OFET でアモルファスシリコン並の電界効果移動度を実現した報告は、本研究が初めてである。そのため、本研究は今まであまり注目されてこなかった有機ビラジカロイドが、OFET の有機半導体材料として潜在的に高い性能を持つことを示すことができたと言える。

4.3.3 Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET (ON/OFF 比・電子状態)

非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶をそれぞれ用いた OFET の ON/OFF 比は、 $R_{\text{ON/OFF}} \approx 1 \times 10^3$ と $R_{\text{ON/OFF}} \approx 5.7 \times 10$ である^[112, 171]。非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜の ON/OFF 比は、小分子を用いた両極性 OFET の ON/OFF 比と比べて小さい値ではないが、多くの場合、単極性の OFET は ON/OFF 比が $R_{\text{ON/OFF}} > 1 \times 10^4$ であるので^[38, 172-174]、単極性の OFET と比べて ON/OFF 比が小さいという問題を抱えている。ON/OFF 比が小さい原因は、単極性 OFET に比べて OFF 電流が大きいからである。一般的に、両極性 OFET が両極性を発現する原因は、両極性 OFET に使われている有機半導体材料の HOMO-LUMO ギャップが小さいことに由来すると考えられている。この小さな HOMO-LUMO ギャップは、金属電極のフェルミ準位から有機半導体層の HOMO と LUMO への正孔と電子の注入を容易にするので、ゲート電極の電圧が ON の状態の ON 電流だけでなく、ゲート電極の電圧が OFF の状態の OFF 電流も増加させる。そのため、両極性 OFET は単極性 OFET よりも OFF 電流が大きくなるので、ON/OFF 比が小さい問題を抱えている。

そこで本研究では、OFET の Au 電極の表面に TDT SAM を作製し、Au 電極と Ph₂-IDPL 薄膜の間に非常に薄い絶縁層を導入することで、OFF 電流の低下による ON/OFF 比の向上を試みた。図 4-12 にその概略図を示した。図 4-12 (a) は Ph₂-IDPL / Au のエネルギーダイアグラムの概略図を表している。図 4-12 (b) は Au 上への Ph₂-IDPL の吸着の概略図を表している。Ph₂-IDPL は小さな HOMO-LUMO ギャップを持つため、Au 電極のフェルミ準位から Ph₂-IDPL の HOMO と LUMO への正孔と電子の注入は容易である。図 4-12 (c) は Ph₂-IDPL / TDT / Au のエネルギーダイアグラムの概略図である。図 4-12 (d) は TDT 上への

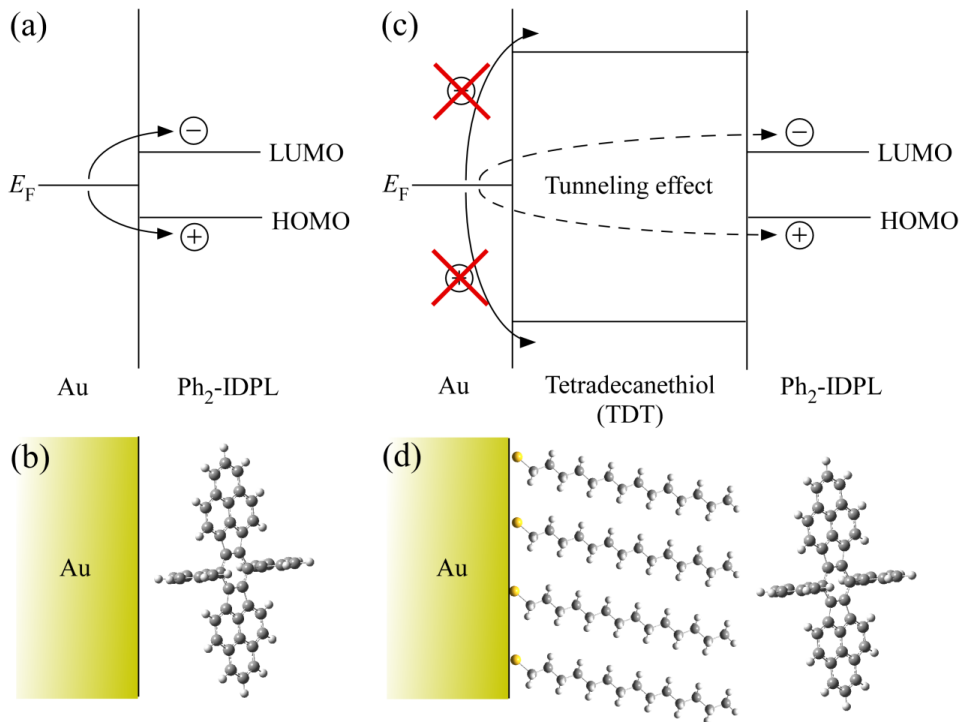


図 4-12 (a) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}$ のエネルギーダイアグラムの概略図. (b) Au 上への $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の吸着の概略図. (c) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{TDT}/\text{Au}$ のエネルギーダイアグラムの概略図. (d) TDT 上への $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の吸着の概略図.

$\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の吸着の概略図である. TDT はアルカン分子の一種であるので, 大きな HOMO-LUMO ギャップを持つと予想される. そのため, 図 4-12 (c) のように, Au 電極から TDT SAM への電荷の注入は, 容易には行えないと予想できる. しかし, TDT SAM の厚みは, 概算で $10 \text{ \AA} \leq t_h \leq 20 \text{ \AA}$ しかないので, Au 電極と $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 層の間で大きな電場が掛かれば, トンネル効果により正孔や電子が TDT SAM によるエネルギー障壁を通過することができると考えられる. したがって, ゲート電圧が小さい時には, TDT SAM によって OFF 電流が制限され, ゲート電圧が大きい時には, TDT SAM のエネルギー障壁をトンネル効果によって通過することで十分に大きな ON 電流を得ることができると考えられるので, 大きな ON/OFF 比が得られることが期待できる.

TDT SAM により, 大きなエネルギー障壁が形成されていることを調べるために, UPS と IPES を用いて, TDT SAM の電子状態を調べた. 図 4-13 (a) は, Au 薄膜 (A), $\text{TDT SAM}/\text{Au}$ 薄膜 (B), $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{TDT SAM}/\text{Au}$ 薄膜のカットオフスペクトルを表している. Δ と Δ' は, それぞれのスペクトルの立ち上がり (カットオフ) の変化量を表している. このカットオフの変化は, 界面電気二重層の形成による真空準位のシフト (仕事関数の変化) を表

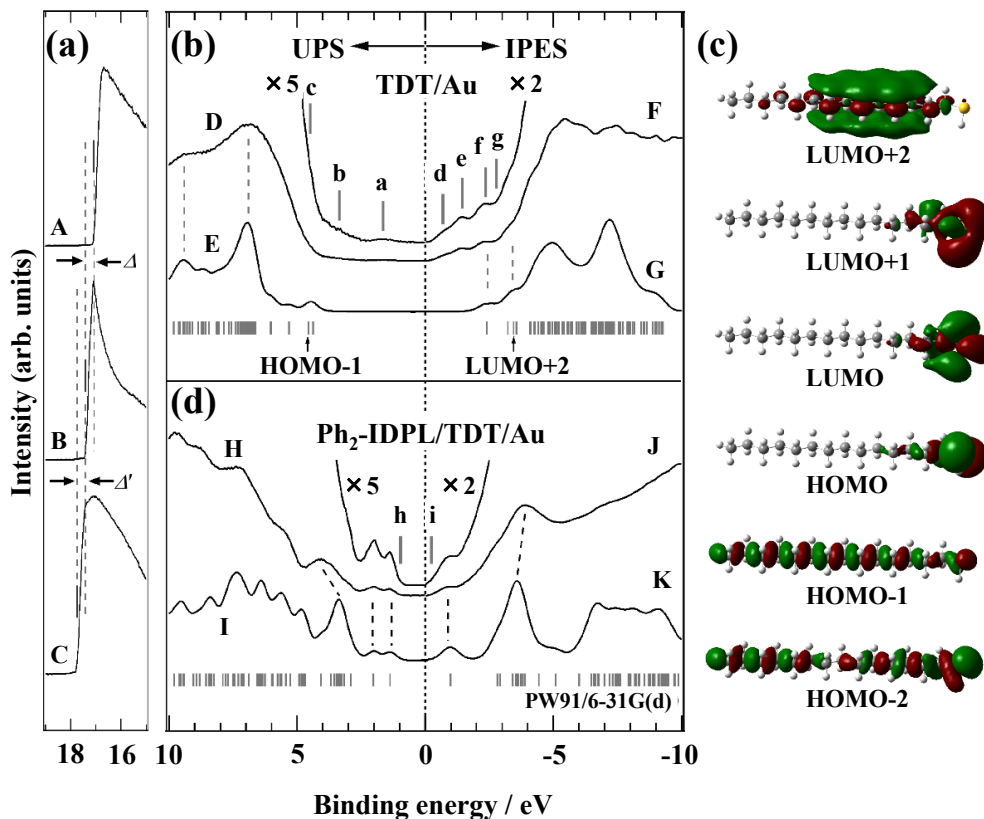


図 4-13 (a) Au 薄膜 (A) , TDT SAM/Au 薄膜 (B) , Ph₂-IDPL/TDT SAM/Au 薄膜のカットオフスペクトル. (b) TDT SAM/Au 薄膜の UPS スペクトル (D) と IPES スペクトル (F) . スペクトル E と G は、それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション結果である. それらのスペクトルの下にある縦線は、DFT 計算から求めたエネルギー準位である. (c) TDT の LUMO+2, LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1, HOMO-2 の概略図. 赤色の緑色は位相の違いを表す. (d) Ph₂-IDPL/TDT SAM/Au 薄膜の UPS スペクトル (H) と IPES スペクトル (J) . スペクトル I と K は、それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション結果である. それらのスペクトルの下にある縦線は、DFT 計算から求めたエネルギー準位である. (a), (b), (d) の図において、横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーを表す.

している. 界面電気二重層そのものに関してや, Au と Ph₂-IDPL の界面における界面電気二重層の形成に関する詳細な議論は、第 6 章で行う. このとき、 $\Delta = 0.34 \text{ eV}$ 、 $\Delta' = 0.33 \text{ eV}$ である. TDT SAM や Ph₂-IDPL の吸着により、基板表面の仕事関数は減少することが明らかになった.

図 4-13 (b) は, TDT SAM/Au 薄膜の UPS スペクトル (D) と IPES スペクトル (F) を表している. スペクトル E と G は, それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション結果である. それらのスペクトルの下にある縦線は, 分子軌道計算から求めたエネルギー準位である. 分子軌道計算は GAUSSIAN 09 パッケージの DFT 計算 (PW91/6-31G (d)) を用いた^[108]. UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションは, DFT 計算で得られたエネルギー準位に, ガウス関数とローレンツ関数を畳み込んで求めた. 装置の分解能や測定される材料の不均一性により, ガウス関数型のスペクトルの広がりが生じることや, 束縛エネルギーの大きさに依存して UPS や IPES の終状態の寿命が異なるためローレンツ関数型のスペクトルの広がりが生じることが知られている. 図 4-13 (c) は TDT の LUMO+2, LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1, HOMO-2 の概略図を表している. TDT の HOMO は, 硫黄原子の π 軌道の寄与が大きいことが分かる. TDT の LUMO と LUMO+1 は, 硫黄原子の π^* 軌道の寄与が大きいことが分かる. 一方, TDT の HOMO-1 と LUMO+2 は, それぞれ TDT のアルキル鎖の σ 軌道と σ^* 軌道の寄与が大きいことが分かる. したがって, HOMO-1 と LUMO+2 は, 波動関数が分子全体に広がっているため, それらの準位が Au のフェルミ準位から大きく離れている必要があると考えられる. これらの分子軌道の結果を参考にしながら, 図 4-13 (b) について議論する. まず, UPS の結果に関して, スペクトル D と E の比較より, スペクトル D の a と b の構造は, スペクトル E では見られない. これらの構造は, 恐らく TDT の硫黄 (S) 原子と金 (Au) 原子の Au-S 結合の形成により生じたと考えられる. TDT の HOMO と HOMO-1 はエネルギー的に非常に近いため, 区別することが出来ない. c はスペクトル D の一つ目の大きなピークの立ち上がり ($E_b = 4.5$ eV) を表している. HOMO-1 は, その一つ目の大きなピークに埋もれていると考えられるので, スペクトル D と E の比較から, HOMO-1 は, $E_b > 4.5$ eV であると考えた. 次に, IPES スペクトルの結果に関して, スペクトル F と G の比較より, スペクトル F の d と e の構造は, 恐らく Au-S 結合の形成により生じたと考えられる. LUMO は f の構造に対応すると考えられる. LUMO+2 は g からの光電子強度が増加する辺りに埋もれていると考えられるので, スペクトル F と G の比較から, LUMO+2 は $E_b < -3.4$ eV であると考えた. 以上のことから, TDT のアルキル鎖の σ 軌道と σ^* 軌道の寄与が大きい HOMO-1 と LUMO+2 がフェルミ準位から大きく離れていることが明らかになったので, TDT SAM は非常に薄い絶縁層の役割を果たしていると考えられる.

図 4-13 (c) は Ph₂-IDPL/TDT SAM/Au 薄膜の UPS スペクトル (H) と IPES スペクトル (J) を表している. スペクトル I と K は, それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルの

シミュレーション結果である。それらのスペクトルの下にある縦線は、DFT 計算から求めたエネルギー準位である。まず、UPSの結果に関して、スペクトルHとIの比較より、Ph₂-IDPL単量体のシミュレーション結果とよく対応していることが分かる。スペクトルHの立ち上がりhは、 $E_b = 0.96$ eVである。次に、IPESの結果に関して、スペクトルJとKの比較より、UPSの場合と同様に、Ph₂-IDPL単量体のシミュレーション結果とよく対応していることが分かる。スペクトルJの立ち上がりiは、 $E_b = -0.24$ eVである。これらhとiは、それぞれPh₂-IDPLとTDT SAMの界面における、正孔と電子の注入障壁に対応している。

図4-14は図4-13から得られたPh₂-IDPL/TDT SAM/Au薄膜のエネルギーダイアグラムの概略図である。TDT SAMとAuの界面では、Au原子とS原子による界面準位の形成が観測された。また、アルキル鎖の σ 軌道と σ^* 軌道に由来するエネルギー準位がフェルミ準位から大きく離れ、大きな注入障壁が形成されていることが明らかになった。以上のことから、OFETのゲート電圧がOFFの状態では、Ph₂-IDPL薄膜とAu薄膜の間で正孔と電子の注入が妨げられることが期待できる。

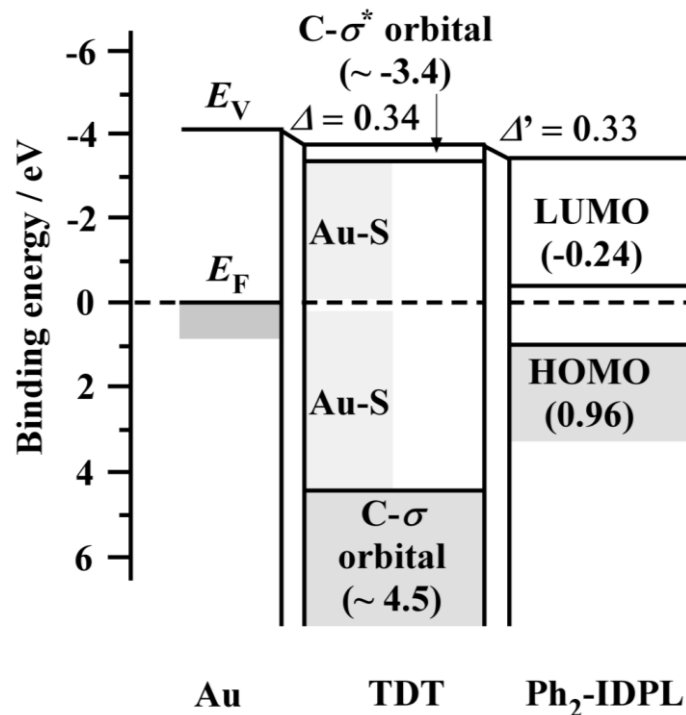


図4-14 図4-13から得られたPh₂-IDPL/TDT SAM/Au薄膜のエネルギーダイアグラムの概略図。縦軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーを表す。 Δ と Δ' は界面電気二重層を表す。

4.3.4 Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET (ON/OFF 比・OFET 特性)

図 4-15 に TDT SAM を用いた OFET の電気特性 (I_d - V_g 特性) をまとめた。横軸がゲート電極の電圧 (V_g) , 縦軸がソース - ドレイン電極間の電流 (I_d) を表している。チャンネル長とチャンネル幅の組み合わせが異なる電極を用いた ($l/W = 40 \mu\text{m} / 1 \text{mm}$, $80 \mu\text{m} / 2 \text{mm}$, $120 \mu\text{m} / 3 \text{mm}$, $160 \mu\text{m} / 4 \text{mm}$, $20 \mu\text{m} / 2 \text{mm}$) 。各チャンネル長とチャンネル幅の組み合わせにおいて、ON/OFF 比が最も高いときの OFET の電気特性をそれぞれまとめた。全ての OFET の電気特性において、 $V_g = 0 \text{V}$ 付近で I_d が急激に減少していることが分かる。 $I_d = 1 \times 10^{-12} \text{A}$ は測定限界付近であるため、チャンネル長とチャンネル幅の組み合わせに依存せず、非常に小さな OFF 電流が実現していることが分かる。図 4-16 にこれらの OFET の電気特性から求められた ON/OFF 比をまとめた。点線は、Au 電極表面に TDT SAM を付けていないときの非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の ON/OFF 比を表している ($R_{\text{ON/OFF}} \approx 1 \times 10^3$ [112]) 。TDT SAM を用いた全ての OFET の ON/OFF 比が、この値を上回っていることから、TDT SAM を導入することで、OFF 電流が大きく減少し、ON/OFF 比が向上することが明らかになった。

図 4-17 に TDT SAM が有る場合と無い場合の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の代表的な I_d - V_g 特性をまとめた。点線が TDT SAM が無い場合で、実線が TDT SAM が有る場合を表している。この図からも、TDT SAM を導入することで OFF 電流が大きく低下することが分かる。ただし、ON 電流に関しても、TDT SAM の導入によって一桁近く低下していることが分かる。しかし、OFF 電流の低下の方が大きいいため、ON/OFF 比は向上している。また、電流値が最も小さい時 (OFF 電流の時) のゲート電圧を閾値電圧 (V_{th}) とすると、TDT SAM の有無にかかわらず、 $0 \text{V} \leq |V_{\text{th}}| \leq 10 \text{V}$ である。つまり、TDT SAM の導入は閾値電圧にほとんど影響を与えていないと考えられる。図 4-18 は TDT SAM と Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の I_d - V_d 特性である。 V_d が小さい時、 I_d と V_d の関係が比例であることが分かる。このことは、Au 電極と Ph₂-IDPL 薄膜の層の間が、オーミック接触であることを示している。Au 電極と Ph₂-IDPL 薄膜の層の間の接触抵抗が十分に大きい場合、 V_d が小さい時の I_d と V_d の関係は非線形になることが知られている。したがって、TDT SAM を挟んだ場合でも、 V_g が十分に大きければ、Au 電極と Ph₂-IDPL 薄膜の層の間で容易に電荷の注入が行えることが明らかになった。

これらの結果から、TDT SAM が非常に薄い絶縁層としての役割を果たしていることが明らかになった。そして、TDT SAM 導入により OFF 電流が減少し、両極性 OFET でも $R_{\text{ON/OFF}} = 1 \times 10^4$ 前後の ON/OFF 比が得られることが明らかになった。つまり、ソース電極と有機半導体層の間の電位差が小さいときは、TDT SAM が絶縁層としての役割を果たし、

Au 電極から Ph₂-IDPL 薄膜の層への正孔と電子の注入を妨げることで、ソース - ドレイン電極間の電流値を減少させる。一方、ソース電極と有機半導体層の間の電位差が大きいときは、TDT SAM による絶縁層を正孔や電子がトンネル効果によって通り抜けるため、ソース電極と有機半導体層の間の電位差が小さいときよりもソース - ドレイン電極間の電流値は大きくなる。この手法は容易に他の ON/OFF 比が小さい OFET に応用できるため、両極性 OFET の ON/OFF 比の問題を解決するための糸口になると考えられる。

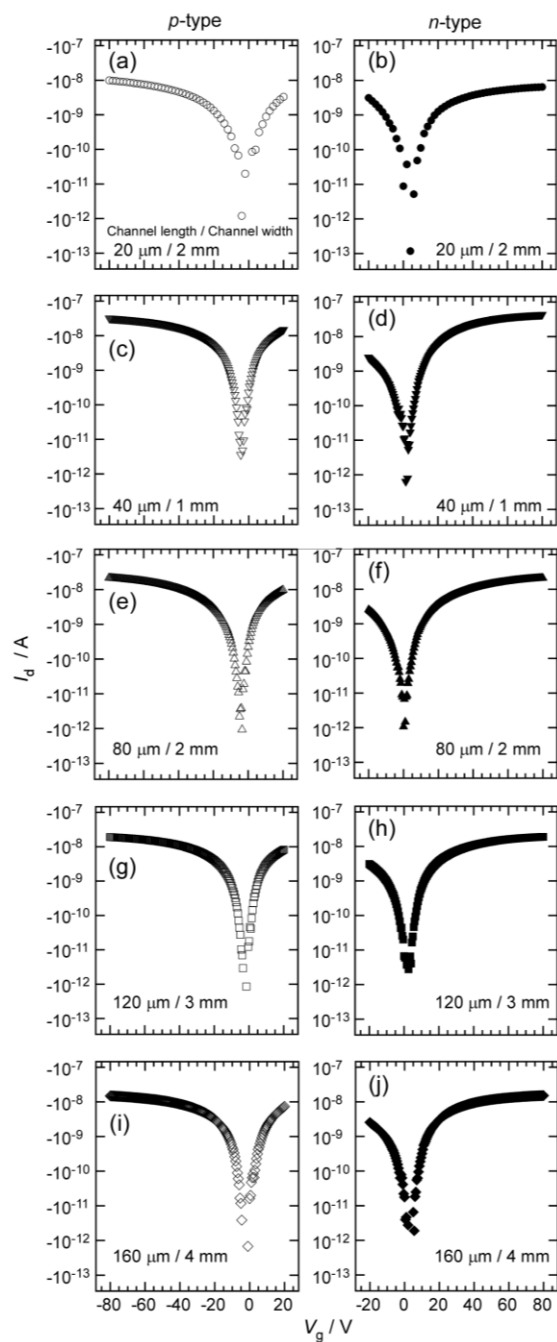


図 4-15 TDT SAM と Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の電気特性 (I_d - V_g 特性) . 横軸がゲート電極の電圧 (V_g) , 縦軸がソース - ドレイン電極間の電流 (I_d) を表す. (a)~(j) はチャンネル長とチャンネル幅の組み合わせが異なる電極における, p 型と n 型の OFET の電気特性を表す ($l/W = 40 \mu\text{m} / 1 \text{ mm}$, $80 \mu\text{m} / 2 \text{ mm}$, $120 \mu\text{m} / 3 \text{ mm}$, $160 \mu\text{m} / 4 \text{ mm}$, $20 \mu\text{m} / 2 \text{ mm}$) . 図 4-16 にこれらの OFET の電気特性から求められた ON/OFF 比をまとめた.

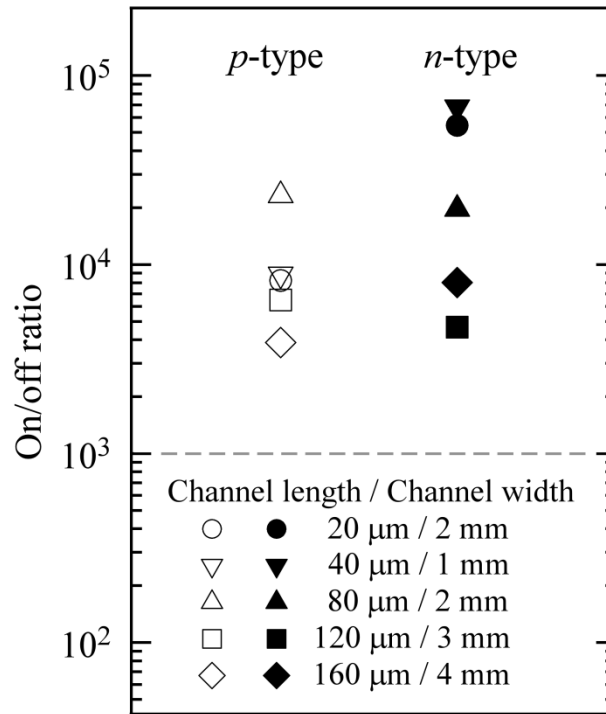


図 4-16 TDT SAM と $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET の ON/OFF 比. 記号の種類は, 図 4-15 の OFET の電気特性のものに対応している. 異なるチャンネル長とチャンネル幅を持つ OFET の ON/OFF 比の最も良い値をそれぞれ示した.

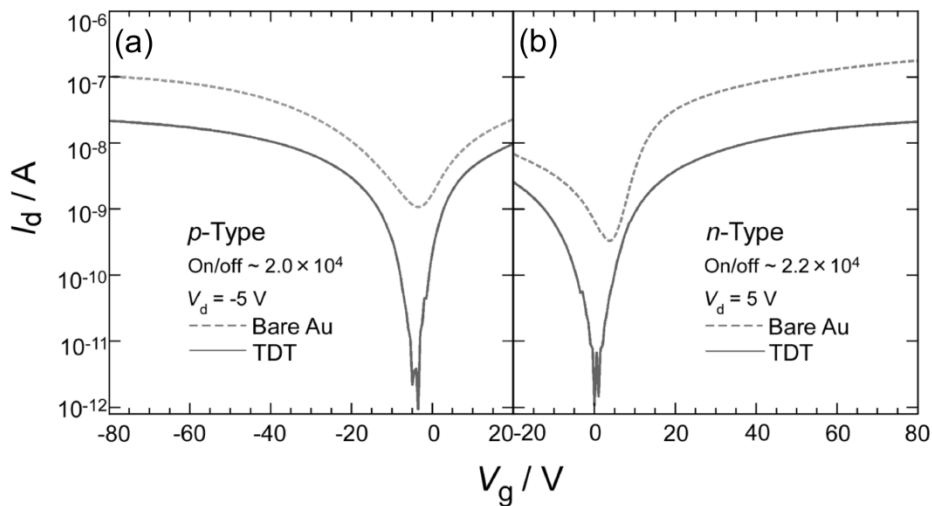


図 4-17 TDT SAM の有無による $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET の I_d - V_g 特性の比較. 横軸がゲート電極の電圧 (V_g), 縦軸がソース - ドレイン電極間の電流 (I_d) を表す. (a) と (b) は, それぞれ p 型の特性と n 型の特性を表している.

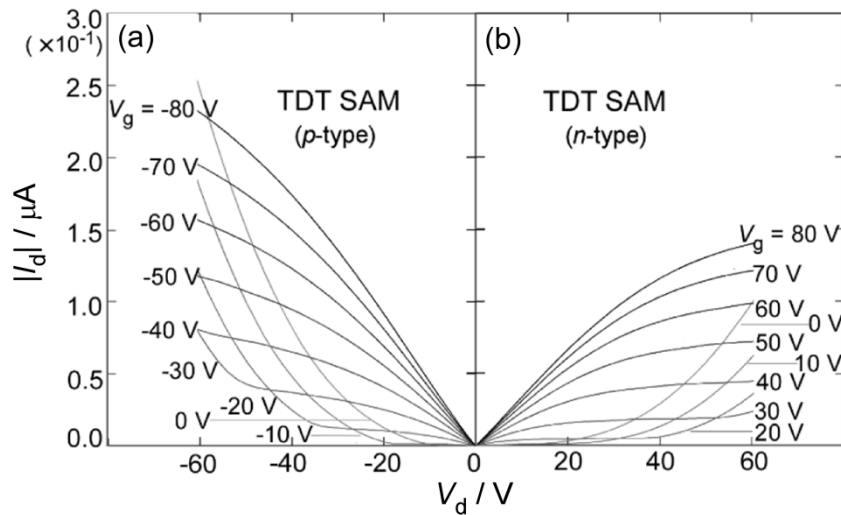


図 4-18 TDT SAM と Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の I_d - V_d 特性. 横軸がソース - ドレイン電極間の電圧 (V_d) , 縦軸がソース - ドレイン電極間の電流 (I_d) を表す. (a) と (b) は, それぞれ p 型の特性と n 型の特性を表している.

4.4 結論

ガス中蒸発法で作製した高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜を OFET に応用することで, 非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET よりも 2 倍以上高い両極性の電界効果移動度を得ることができた. また, 大気曝露後も OFET として駆動したことから, ある程度の大気安定性を持つと考えられる. しかし, ソース - ドレイン電極間に粒界が多数存在したため, その粒界に正孔と電子の輸送が妨げられていたと考えられる. ただし, 通常の真空蒸着法では結晶化しない薄膜をガス中蒸発法で結晶化させ, OFET に応用した試みは本研究が初めてである.

一方, 電極間に粒界が存在しない Ph₂-IDPL 単結晶を OFET に応用することで, アモルファスシリコン並の非常に高い電界効果移動度を得ることができた ($\mu_p = 7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). 有機ビラジカロイドを用いた OFET でアモルファスシリコン並の電界効果移動度を実現した報告は, 本研究が初めてである. 高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET で高い電界効果移動度が得られた原因は, Ph₂-IDPL 単結晶のバンド計算から予想されている Ph₂-IDPL の発達したエネルギーバンド構造によるものであると考えられる. しかし, n 型の電界効果移動度は得られなかった. その原因は絶縁層の SiO₂ 表面に存在する電子トラップであると考えられる. その問題を解決するために, HMDS SAM を用いたトップコンタクト - ボトムゲート構造の OFET や, トップコンタクト - トップゲート構造の OFET を

作製したが、どの方法も上手くいかなかった。これらの失敗の原因には、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶に適した SAM が明らかになっていないことや、HMDS SAM を用いた OFET にとって最適な厚みと形状の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶が安定して作製できていないことなどが考えられる。したがって、上記の条件を最適化することが出来れば、より高性能な OFET の実現が可能になると考えられる。しかしながら、本研究を通して、最適化されていない $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を用いた OFET であっても、アモルファスシリコン並みの非常に高い電界効果移動度を得られることが明らかになったので、本研究は、今まであまり注目されてこなかった有機ビラジカル分子が、OFET の有機半導体材料として潜在的に高い性能を持つということを示すことができたと言える。

さらに、今後の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を用いた両極性 OFET の発展のために、TDT SAM を用いた両極性 OFET の ON/OFF 比の改善も試みた。TDT SAM を OFET の Au 電極上に作製することで、TDT SAM が非常に薄い絶縁層の役割を果たし、OFF 電流が大きく減少し、ON/OFF 比が向上することが明らかになった。この研究により、両極性 OFET の長年の問題であった低い ON/OFF 比の問題を解決することに成功した。

以上のことから、ビラジカル性を持つ有機半導体分子が、OFET の有機半導体材料として非常に有用であることを示すことができた。また、両極性 OFET でも Au 電極の表面処理により、高い ON/OFF 比が得られることが明らかになった。これらの成果を組み合わせることで、本研究は OFET の分野に対し、今まであまり注目されてこなかった有機ビラジカロイドが、OFET の有機半導体材料として潜在的に高い性能を持つことを示すことができた。そして、高性能な OFET を作製するための新しい方法を提案することができた。

次の第 5 章では、これらの OFET で高い電界効果移動度が得られた理由を明らかにするために、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の電子状態について議論する。特に、結晶性が高い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の電子状態の観測からエネルギーバンド構造の観測を目指す。さらに、その次の第 6 章では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と Au 電極の界面の吸着構造と電子状態を調べることで、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET でバランスの取れた電界効果移動度が得られる原因と、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と Au 電極の界面電気二重層の成因について議論する。

第 5 章

Ph₂-IDPL の電子状態

第 5 章 Ph₂-IDPL の電子状態

5.1 背景と目的

本章では、結晶性の異なる Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態を明らかにする。

これまでの研究で、非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜と低い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の UPS スペクトルは明らかになっていたが、高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の UPS スペクトルは明らかになっていなかった。そのため、バンド計算で予想されている Ph₂-IDPL のエネルギーバンド構造については、実験的に明らかになっていなかった。そこで、第 3 章で得られたガス中蒸発法の結果を応用することで、高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態を明らかにし、エネルギーバンド構造の観測を目指した。そして、エネルギーバンドの分散幅を求め、既に観測されている他の閉殻の炭化水素の有機半導体分子の分散幅と比較し、Ph₂-IDPL の特徴について議論することにした。また、OFET の電気特性との対応関係について議論することにした。

有機半導体の電子状態と OFET の電気特性の関係に関しては、エネルギーバンドの分散幅、HOMO-LUMO ギャップの大きさ、有機半導体と金属の界面の三つのことに注目した。三つ目に関しては、次の第 6 章で詳細に議論する。また、本章の結果と考察で詳細を記すが、エネルギーバンドの分散幅や HOMO-LUMO ギャップの大きさは、OFET の電界効果移動度や、*p* 型と *n* 型の発現に大きく関係しているため、第 4 章で作製した高い電界効果移動度の OFET の電気特性との関係について詳細に議論する。一方、第 6 章で議論する有機半導体と金属の界面の電子状態は、実験の都合上、金属の上に有機半導体を乗せるので、ボトムコンタクト構造の OFET の電気特性を理解する際に大きく役に立つ。そのため、Ph₂-IDPL 薄膜を真空蒸着法で作製したボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の電気特性との関係について詳細に議論する。

5.2 実験手法

第 3 章で得られたガス中蒸発法を応用することで、結晶性の異なる Ph₂-IDPL 薄膜の UPS 測定を行った。基板は GeS(001) を用いた。GeS(001) は層状構造をしており、超高真空中で劈開することで原子的に平らできれいな表面を得ることができる。本研究では、この GeS(001) 上に Ph₂-IDPL を成膜し、UPS 測定を行った。真空蒸着法と、窒素 $P_{N_2} \approx 0.1$ kPa

と $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa のガス中蒸発法をそれぞれ用いて、非晶質の薄膜、低い結晶性の薄膜、高い結晶性の薄膜を作製した。UPS 測定は超高真空中 ($P < 1 \times 10^{-6}$ Pa) で行った。

分子軌道計算は、GAUSSIAN 09 パッケージの DFT 計算 (PW91/6-31G*) を用いた^[81]。UPS スペクトルのシミュレーションは、DFT 計算で得られたエネルギー準位に、ガウス関数とローレンツ関数を畳み込んで求めた。装置の分解能や測定される材料の不均一性により、ガウス関数型のスペクトルの広がりが生じることや、束縛エネルギーの大きさに依存して UPS の終状態の寿命が異なるためローレンツ関数型のスペクトルの広がりが生じることが知られている。エネルギーバンド構造から求めた UPS スペクトルのシミュレーションは、まず、エネルギーバンドをエネルギーで微分し状態密度を求め、その状態密度にガウス関数を畳み込んだ。フェルミ準位近傍であるため、ローレンツ関数の効果は小さいと考え、ガウス関数のみを畳み込んだ。

5.3 結果と考察

図 5-1 に結晶性と電子状態の関係を示した。図 5-1 (a) より、A は真空蒸着法、B は $P_{N_2} \approx 0.1$ kPa、C は $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa の乾燥窒素中でのガス中蒸発法で作製した Ph₂-IDPL 薄膜の UPS スペクトルを表している。つまり、A は非晶質、B は低い結晶性、C は高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜である。図 5-1 (b) は、Ph₂-IDPL の単量体と多量体 ($N=2 \sim 8$) の UPS のシミュレーションスペクトルを表している。図 5-1 (c) は、Ph₂-IDPL のエネルギーバンド構造から求めた UPS のシミュレーションスペクトルを表している。挿入図がそのエネルギーバンド構造を表し、影のスペクトルは、そのエネルギーバンド構造から求められた状態密度を表し、実線はその状態密度から求められた UPS のシミュレーションスペクトルを表している。非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜から得られたスペクトル A は、H と H' の二つの構造が見られる。この二つの構造は、Ph₂-IDPL の単量体のシミュレーションスペクトルと良く対応している。低い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜から得られたスペクトル B は、a と b の二つの構造を持つ。この二つの構造は、Ph₂-IDPL の多量体のスペクトル ($N \geq 4$) と良く対応している。高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜から得られたスペクトル C は、三つの構造が見られる。この三つの構造は、Ph₂-IDPL のエネルギーバンド構造から求めたスペクトルとよく対応している。このように、結晶性の向上とともに、スペクトルの形状が大きく変化することが明らかになった。図 5-2 (a) に、今回得られた結晶性が高い Ph₂-IDPL 薄膜の正孔の注入障壁と、先行研究の結晶性の異なる薄膜の正孔と電子の注入障壁を並べた^[110]。A は真空蒸着法で作られた非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜、B と C は、それぞれ窒素 $P_{N_2} \approx 0.1$ kPa と $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa のガス中蒸発法で

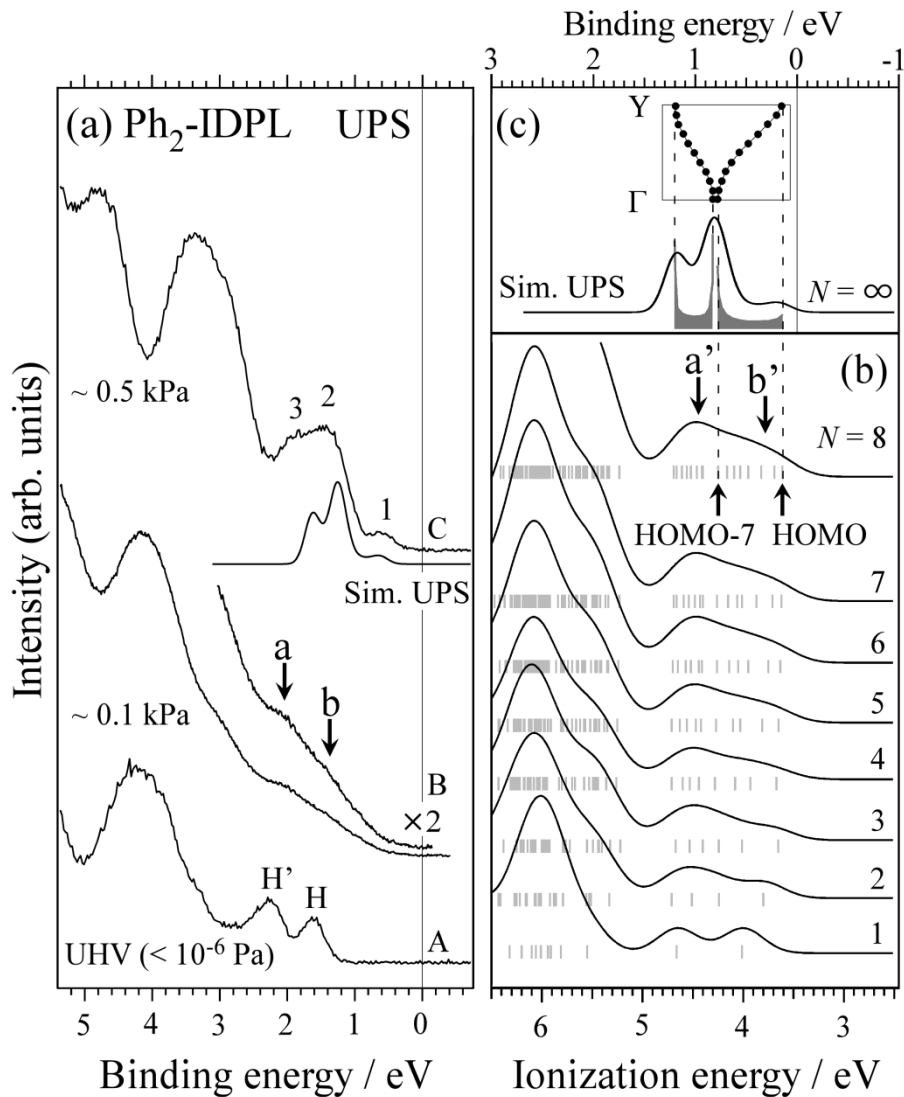


図 5-1 (a) A は真空蒸着法, B は $P_{N_2} \approx 0.1$ kPa, C は $P_{N_2} \approx 0.5$ kPa の乾燥窒素中でのガス中蒸発法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の UPS スペクトル. 横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーを表す. (b) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の単量体と多量体 ($N=2 \sim 8$) の UPS のシミュレーションスペクトル. 横軸は真空準位基準の束縛エネルギーを表す. 縦棒は, シミュレーションで得られたエネルギー準位を表す. (c) 挿入図は $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 結晶のエネルギーバンド構造 (Γ -Y 方向: 擬一次元分子鎖方向) を表す^[11]. 影のスペクトルは, そのエネルギーバンド構造から求められた状態密度を表す. 実線はその状態密度から求められた UPS のシミュレーションスペクトルを表す. 横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーを表す.

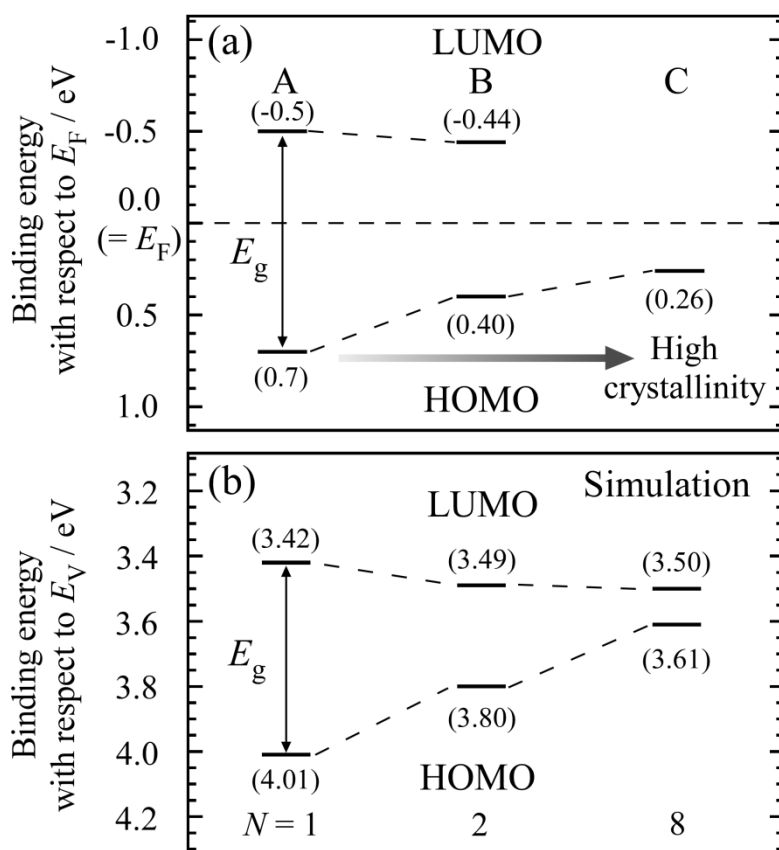
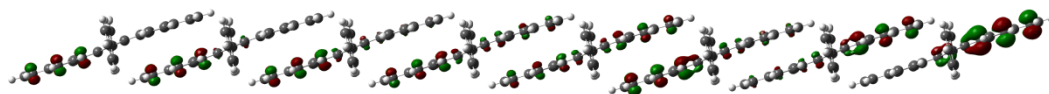


図 5-2 (a) UPS 測定と IPES 測定から求めた Ph₂-IDPL 薄膜のエネルギー準位図. 正孔の注入障壁 (HOMO 由来) と電子の注入障壁 (LUMO 由来) の大きさが示されている. A は非晶質, B は低い結晶性^[10], C は高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の HOMO と LUMO を表す. E_g は HOMO-LUMO ギャップを表す. 縦軸は, フェルミ準位基準 (E_F) の束縛エネルギーを表す. (b) Ph₂-IDPL の単量体と多量体に対する DFT 計算から求められた HOMO と LUMO のエネルギー準位図. N は分子数を表す. DFT 計算は GAUSSIAN 09 パッケージにて PW91/6-31G* を用いた. 縦軸は, 真空準位基準 (E_V) の束縛エネルギーを表す.

作られた低い結晶性と高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の結果である. 結晶性の向上とともに, 正孔の注入障壁が小さくなることが分かる. 図 5-2 (b) は, Ph₂-IDPL の単量体と多量体 ($N=2, 8$) に対する DFT 計算 (PW91/6-31G*) から求められた HOMO と LUMO のエネルギー準位図である. 分子数の増加とともに, HOMO-LUMO ギャップと HOMO の束縛エネルギーが小さくなり, LUMO の束縛エネルギーが大きくなることが分かる. この計算結果の傾向は, 図 5-2 (a) の実験結果の傾向とよく対応しており, 結晶性の向上とともに, HOMO-LUMO ギャップが小さくなり, 正孔と電子の注入障壁が減少することが明らかになった. ただし, HOMO-LUMO ギャップの絶対値は, UPS 測定と IPES 測定から求めた実験

$N = 8$
HOMO



HOMO-7

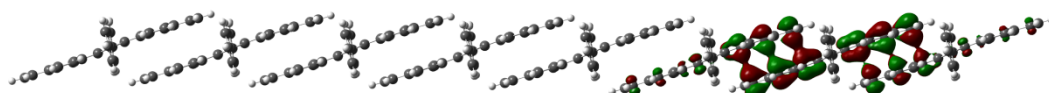


図 5-3 Ph₂-IDPL の多量体 ($N=8$) の HOMO と HOMO-7 のシミュレーション結果. 赤色と緑色は波動関数の符号の違いを表す.

値よりも, DFT 計算から求めた計算値の方が小さい. DFT 計算から求められる HOMO-LUMO ギャップが, 実験値よりも小さくなる傾向にあることは他の分子の系でも報告されている^[159]. 図 5-3 は, Ph₂-IDPL の多量体 ($N=8$) の HOMO と HOMO-7 を表している. Ph₂-IDPL の分子鎖内で, HOMO は反結合性軌道を, HOMO-7 は結合性軌道を形成している. このことを考慮しつつ, 図 5-1 (b) と (c) を比較することで, この HOMO と HOMO-7 が, エネルギーバンド構造の Γ 点 ($k=0$) と Y 点 ($k=\pi/a$) に発達することが予想できる. a は Ph₂-IDPL の格子定数である. 図 5-4 に, 高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の UPS スペクトルの実験結果 (A) とシミュレーション結果 (D) をバンド分散の大きさとともに並べた. 横軸はフェルミ準位基準で見たときの束縛エネルギーである. 点 F で表されるバンド計算の結果から, Ph₂-IDPL は擬一次元分子鎖方向 (Γ - Y 方向) に分散幅が $\Delta E_d = 0.64$ eV と $\Delta E_d = 0.37$ eV の二つのエネルギーバンドを持つことが分かっている^[85]. その他の方向は, 分子間の相互作用が非常に弱いので, 分散幅が非常に狭いので無視することができる. 図 5-1 (c) と同様に, このエネルギーバンドをエネルギーで微分して状態密度を求め, 灰色の影のスペクトル (E) として表した. そして, その影のスペクトルにガウス関数を畳み込み, 緑色の実線で表される UPS スペクトルのシミュレーション結果 (D) を求めた. UPS スペクトルのシミュレーション結果から, フェルミ準位に近い側のピークから真ん中のピークまでが, 一つのエネルギーバンドの分散幅に対応することが分かる. このことを参考にし, 低束縛エネルギー側の三つのピークをガウス関数でフィッティングし, 残りのピークを Voigt 関数でフィッティングした. また, バックグラウンドは二次関数とした (B). この方法で求められた分散幅の実験値は $\Delta E_d = 0.79$ eV と $\Delta E_d = 0.51$ eV である. 青色のスペクトル

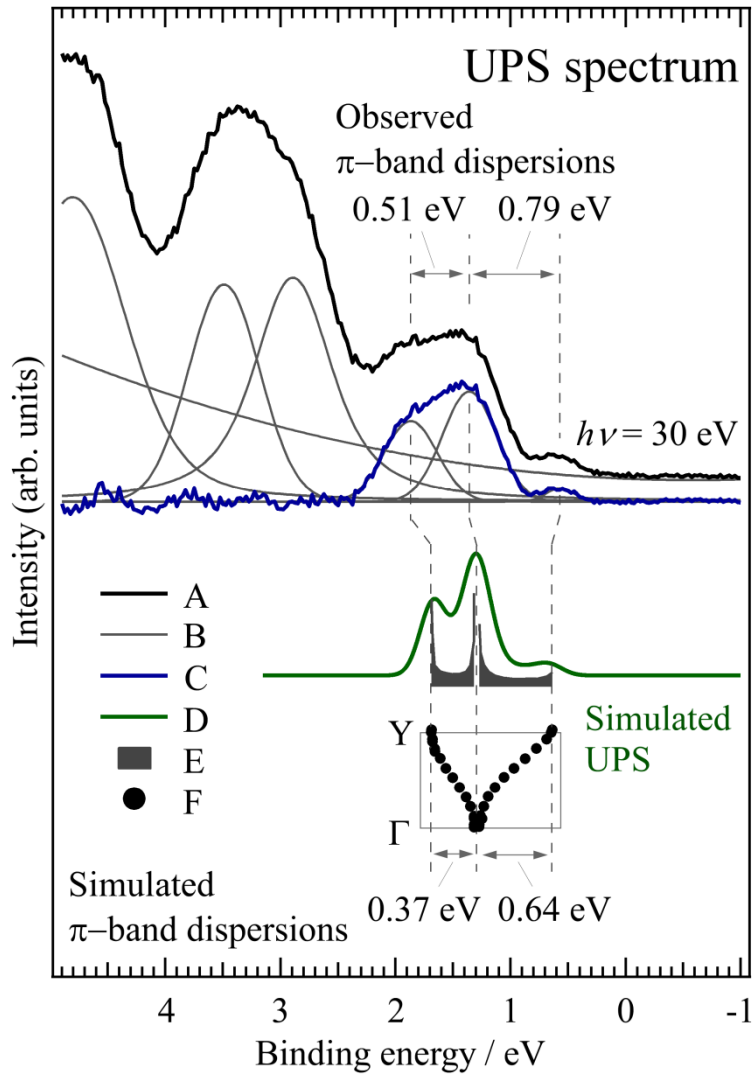


図 5-4 結晶性の高い $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜のバンド分散. 黒色のスペクトル (A) は $P_{\text{N}_2} \approx 0.5$ kPa の乾燥窒素中でのガス中蒸発法で作製した $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の UPS スペクトルを表す. 灰色の曲線 (B) は UPS スペクトルをガウス関数と定数でフィッティングした結果を表す. バックグラウンドは一定であると仮定したので定数を用いた. 青色のスペクトル (C) は UPS スペクトル (A) からフェルミ準位近傍の三つのガウス関数以外のフィッティング曲線 (B) を引いたスペクトルである. 点 F を用いた挿入図は, $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 結晶のエネルギーバンド構造 (Γ -Y 方向: 擬一次元分子鎖方向) を表す^[84]. 影のスペクトル (E) は, そのエネルギーバンド構造から求められた状態密度を表す. 緑色の曲線 (D) はその状態密度から求められた UPS スペクトルのシミュレーション結果である. 横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーを表す.

ル (C) は UPS スペクトル (A) からフェルミ準位近傍の三つのガウス関数以外のフィッティング曲線 (B) を引いたスペクトルである。UPS スペクトルのシミュレーション結果とスペクトルの形状が似ていることから、バンド計算の結果が UPS スペクトルとよく対応していることが分かる。本研究で観測されたエネルギーバンドの分散幅は、通常の閉殻の炭化水素の有機半導体分子のものよりも非常に大きく、強い分子間相互作用を反映していると考えられる。例えば、閉殻の炭化水素の有機半導体分子であるペンタセンの単結晶のバンド分散は $\Delta E_d = 0.3 \text{ eV}$ 、OFET で最も高い電界効果移動度が得られているルブレ単結晶のバンド分散は $\Delta E_d = 0.4 \text{ eV}$ である^[128, 129]。大きなバンド分散は、電子の有効質量が小さいことを意味するため、OFET において高い電界効果移動度が期待できる。第 4 章の OFET の結果より、高い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜や $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 単結晶を用いた OFET が、非晶質の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜を用いた OFET よりも高い電界効果移動度を発現した原因は、この大きな分散幅を持つエネルギーバンド構造にあると考えられる。したがって、非晶質の薄膜が結晶性の薄膜になったことで、電荷の伝導機構が、ホッピング伝導からバンド伝導に変化したことが予想される。閉殻の有機半導体分子の多くは、無機半導体材料とは異なり、波動関数が分子内に局在化しており、分子間の波動関数の重なりがほとんど無い。そのため、電荷は格子振動によるエネルギーを受け取りながら分子間を飛び移りまわる。このような伝導機構のことをホッピング伝導という。 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ は結晶化することでフェナレニル分子由来の構造が重なり合い、分子間の波動関数の重なりが大きくなるため、他の分子とは異なり、エネルギーバンド構造が発達し、バンド伝導由来の高い電界効果移動度が発現したと考えられる。また、これらの結晶性の変化に伴う電子状態の変化は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ が単量体から擬一次元分子鎖を形成する過程での、 π バンドの発達の様子を観測したものといえる。加えて、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を用いた OFET が両極性を発現する理由は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜が小さな HOMO-LUMO ギャップを持つことに由来すると考えられる。非晶質の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜と低い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の HOMO-LUMO ギャップは、それぞれ $E_g = 1.2 \text{ eV}$ と $E_g = 0.84 \text{ eV}$ であり、非常に小さいので、電子と正孔の両方を Au 電極から有機半導体層へ容易に注入することができると考えられるからである。また、結晶性の向上とともに HOMO-LUMO ギャップが減少することは、正孔と電子の注入障壁の減少を意味するので、OFET のチャネル領域に多くの電荷を注入することが可能になると考えられる。したがって、ソース - ドレイン電極間の電流値の増加による、電界効果移動度の向上も期待できる。実際の OFET では、第 4 章の図 4-10 と図 4-11 の I_d - V_d 特性より、 V_d が小さい線形領域において I_d と V_d が比例関係にあるので、OFET の Au 電極と $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ がオーミック接触していると考えられる。このことから、

Au 電極と Ph₂-IDPL の間で容易に電荷注入が行われていると考えられる。したがって、Ph₂-IDPL を用いた OFET の電界効果移動度の向上は、エネルギーバンド構造の発達だけでなく、HOMO-LUMO ギャップの減少に伴うソース - ドレイン電極間の電流値の増加も影響していると考えられる。

さらに、図 5-1 と図 5-4 より、Ph₂-IDPL の電子状態は、閉殻分子の分子軌道計算結果、つまり、ケクレ構造の分子軌道計算結果とよく対応していることが明らかになった。Ph₂-IDPL の波動関数は、ケクレ構造の Ph₂-IDPL の電子状態を表現したスレーター行列式と、それを二電子励起させビラジカル構造の電子状態を表現したスレーター行列式の線形結合によって表現されると考えられているので、二つの構造の寄与がそれぞれ十分に大きい場合、電子状態はケクレ構造のみに対して行った計算結果とは異なるものになると考えられる。しかし、実際の UPS 測定で観測された電子状態は、ケクレ構造で表現される電子状態と非常に似ている。そのため、ビラジカル構造の寄与はケクレ構造の寄与よりも小さいと考えられる。

5.4 結論

UPS 測定の結果から、Ph₂-IDPL の電子状態は、結晶性の変化に伴い大きく変化することが明らかになった。特に、高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜中では、Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖方向に沿って、エネルギーバンド構造を形成していることが明らかになった。バンド計算で予想されていた分散幅 ($\Delta E_d = 0.64$ eV) よりも大きな分散幅 ($\Delta E_d = 0.79$ eV) を持つことが明らかになった。また、結晶性の向上による電子状態の変化は、Ph₂-IDPL が単量体から擬一次元分子鎖を形成する過程での、 π バンドの発達の様子を観測したものといえる。さらに、Ph₂-IDPL の電子状態と OFET の電気特性の関係を明らかにすることができた。Ph₂-IDPL を用いた OFET の電界効果移動度の向上は、エネルギーバンド構造の発達だけでなく、HOMO-LUMO ギャップの減少に伴う、ソース - ドレイン電極間の電流値の増加も影響していると考えられる。また、Ph₂-IDPL の小さな HOMO-LUMO ギャップが両極性を発現していると考えられる。

次の第 6 章では、Ph₂-IDPL と Au 電極の界面の吸着構造と電子状態に注目し、Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET でバランスの取れた電界効果移動度が得られる原因について議論する。

第 6 章

Ph₂-IDPL / Au(111) の界面の 吸着構造と電子状態

第 6 章 Ph₂-IDPL / Au(111) の界面の吸着構造と電子状態

6.1 背景と目的

本章では、Ph₂-IDPL と Au(111) の界面の吸着構造と電子状態について議論する。

金属表面に対する有機半導体分子の吸着構造や、有機半導体分子と金属の界面の電子状態は、OFET などのデバイスの電気特性に大きな影響を与えることが知られている。有機半導体分子の吸着構造は、有機半導体分子と金属の間の相互作用だけでなく、隣り合う有機半導体分子間の相互作用にも大きな影響を与える。そのため、OFET においては、有機半導体層と金属電極間の接触抵抗だけでなく、有機半導体層の電気特性にも影響をあたえることがある。また、有機半導体分子の吸着構造は、界面電気二重層の形成にも影響を与える。ここでの界面電気二重層とは、金属表面に有機半導体分子が吸着したことにより生じる金属表面のポテンシャルの勾配のことである。この界面電気二重層は金属表面の真空準位を大きく変化させ、有機半導体と金属のエネルギー準位接続に大きな影響を与えることがある。この界面電気二重層の成因については、図 6-1 より、電荷移動、物理吸着（鏡像効果、押し戻し効果）、化学吸着、界面準位の形成、永久双極子の六つの起源が考えられている^[12]。しかし、これらの現象が、界面の電子状態にそれぞれどのような影響を与えるのか良く分かっていない。

また、金属表面には、ショックレー状態と呼ばれる二次元自由電子的な状態が存在する。このショックレー状態は、希ガスや有機分子の吸着により大きく変化することが知られている。さらに、この吸着により、界面電気二重層が形成されることが知られている^[175-200]。しかし、界面電気二重層の成因とショックレー状態の変化の関係に関しては、一部の系を除いて系統的な研究が十分に行われていないため、吸着分子がショックレー状態に与える影響や、その原因はまだ良く分かっていない。

現状として、光電子分光法を用いた有機半導体と金属の界面の研究の多くは、有機半導体の電子状態の変化に注目している。けれども、金属由来の光電子強度に比べ、有機半導体由来の光電子強度は非常に小さいので、有機半導体の電子状態の変化を精密に観測することが難しい場合が多い。私は Ph₂-IDPL と Au の界面の電子状態を調べるために、Ph₂-IDPL の膜厚が非常に薄い領域で UPS 測定と IPES 測定を行ったことがある。しかし、基板の Au 由来の光電子強度が大きく、Ph₂-IDPL 由来のスペクトル構造を明瞭に抽出することができなかった。

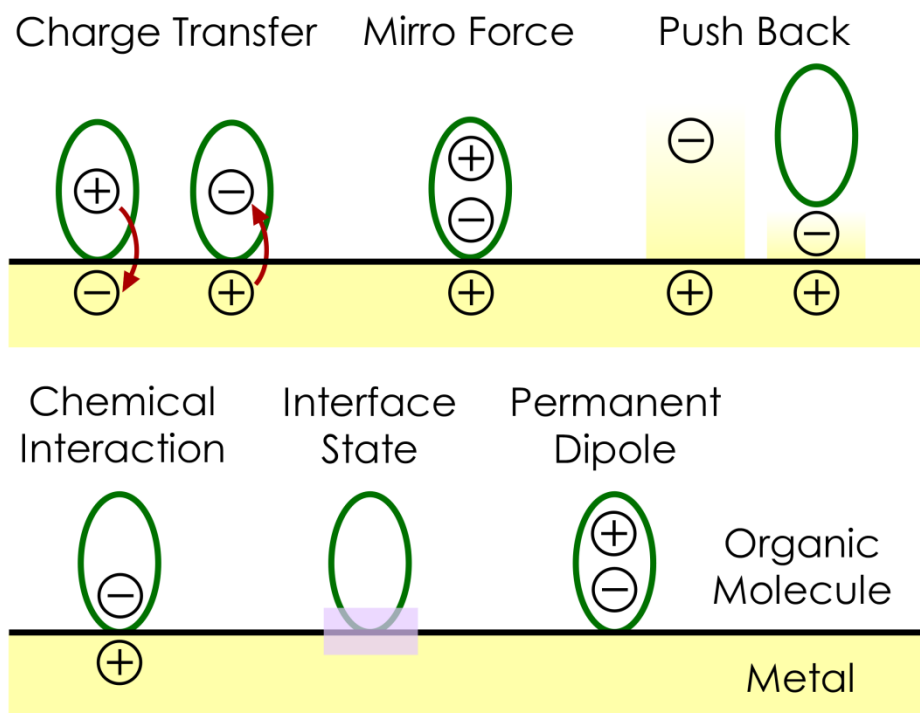


図 6-1 界面電気二重層の成因.

図 6-2 は、第 4 章の OFET の構造と同じように、Au/Cr/HMDS SAM (hexamethyldisilazane self-assembled monolayer)/SiO₂/Si 基板上に、Ph₂-IDPL を真空蒸着したときの UPS スペクトルと IPES スペクトルの結果である。ただし、Au 薄膜と Cr 薄膜はパターンニングせずに、基板全体に成膜した。また、Ph₂-IDPL 薄膜の膜厚は $t_s = 112 \text{ \AA}$ にした。横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーで、縦軸が光電子強度を表す。緑色のスペクトルは、Ph₂-IDPL 薄膜の測定から得たスペクトルだが、Ph₂-IDPL 薄膜が非常に薄いため、下地の Au 由来の構造も混ざったスペクトルが得られた。そのため、Ph₂-IDPL 薄膜が成膜されていない Au/Cr/HMDS SAM/SiO₂/Si 基板の UPS 測定と IPES 測定も行い（黄色のスペクトル）、Au 由来のスペクトルの成分を、緑色のスペクトルから取り除くことにした。黄色のスペクトルと緑色のスペクトルの差分スペクトルが灰色のスペクトルである。灰色の UPS スペクトルより、フェルミ準位近傍に三つの構造が見られる。この特徴は高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜のものと非常に似ている。また、UPS スペクトルと IPES スペクトルより、a と b は、それぞれのスペクトルの立ち上がりを表しており、それぞれ $E_b = 0.09 \pm 0.06 \text{ eV}$ 、 $E_b = -0.24 \pm 0.10 \text{ eV}$ である。よって、HOMO-LUMO ギャップは、 $E_g = 0.33 \pm 0.12 \text{ eV}$ である。ただし、スペクトルの強度が弱く、構造が明瞭ではないので、正孔と電子の注入障壁を小さく見積もりすぎている可能性はある。また、Ph₂-IDPL と Au との間で界面準位が形成されている場合は、その影

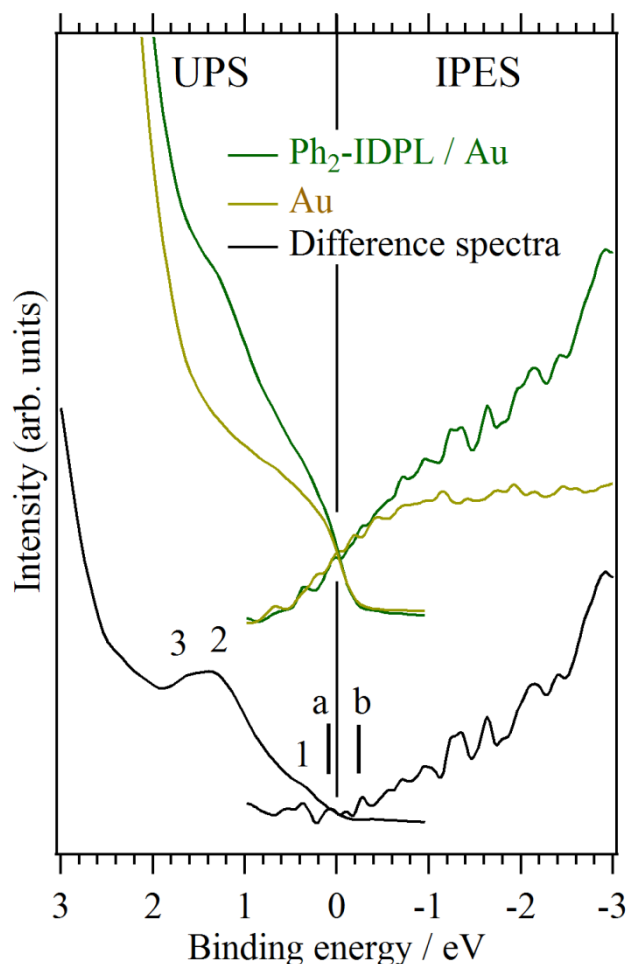


図6-2 Ph₂-IDPL / AuにおけるUPSスペクトルとIPESスペクトル. 左側がUPSスペクトル, 右側がIPESスペクトルを表す. 横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーで, 縦軸が光電子強度を表す.

響を取り除くことは出来ていない. しかし, それらのことを踏まえても, 正孔と電子の注入障壁と HOMO-LUMO ギャップが非常に小さいと言える. この研究を行うまで, 真空蒸着法で作製した Ph₂-IDPL 薄膜において, 高い結晶性を示す結果を得たことはなかった. 今までの研究と, この研究の異なる点は, Ph₂-IDPL 薄膜の膜厚が非常に薄いことである. そのため, 真空蒸着法でも Ph₂-IDPL 薄膜は, 膜厚が薄い領域では, または, Au 薄膜との界面では, 高い結晶性を示す可能性があることが明らかになった. しかし, Ph₂-IDPL 薄膜の膜厚が薄いので, Ph₂-IDPL 由来の光電子強度が非常に弱く, これ以上, その界面の電子状態を詳細に明らかにすることができなかった. また, スペクトルの構造が明瞭ではないので,

実際に Au 基板上で Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖を形成しているのか、この実験を行った当時は、明確に判断することができなかった。

このように、界面の電子状態はバルクの電子状態とは異なる可能性がある。よって、OFET の電気特性はバルクの電子状態だけではなく、界面の電子状態とも比較する必要があると考えられる。具体的には、Au の上に Ph₂-IDPL を乗せる構造は、ボトムコンタクト構造の OFET の電気特性を理解する際に直接役に立つ。そのため、真空蒸着法で Ph₂-IDPL 薄膜を作製したボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の電気特性との関係についても議論する。この OFET の電気特性は、 $|V_d| = 80 \text{ V}$ のとき、*p* 型と *n* 型の電界効果移動度は、それぞれ $\mu_p = 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $\mu_n = 3.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $|V_d| = 5 \text{ V}$ のとき、*p* 型と *n* 型の電界効果移動度は、それぞれ $\mu_p = 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $\mu_n = 1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、バランスの取れた両極性の電界効果移動度が得られている^[201]。また、電界効果移動度の値も、有機半導体材料の中では、低くはなく、少し大きめな値である。このとき、Ph₂-IDPL 薄膜は真空蒸着法で作製したため、バルクの領域は非晶質である。この非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態は、図 5-2 より、正孔の注入障壁が $\phi_h = 0.7 \text{ eV}$ 、電子の注入障壁が $\phi_e = 0.5 \text{ eV}$ である。この正孔と電子の注入障壁の大きさの違いは、無視することが出来ない違いであると私は考えた。一般的に、有機半導体の正孔と電子の注入障壁の大きさと、OFET の極性の関係に関しては、図 6-3 のように、正孔の注入障壁が小さければ *p* 型が発現し、電子の注入障壁が小さければ *n* 型が発現し、正孔と電子の両方とも注入障壁が小さければ両極性が発現する。また、正孔と電子の注入障壁が両方とも小さいが、正孔の注入障壁の方が少し大きい場合は、*n* 型の電界効果移動度の方が大きい両極性が発現する。この考え方をういた場合、非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜のバルクの電子状態は、正孔と電子のどちらも注入障壁は小さいが、電子の注入障壁方が $\Delta\phi_{he} = 0.2 \text{ eV}$ 小さいため、*n* 型の電界効果移動度の方が大きくなると予想できる。しかし、実際の OFET では、上記のように、バランスの取れた両極性の電界効果移動度が得られている。そのため、電子状態と OFET 特性が上手く対応していない可能性があると考えられる。したがって、Ph₂-IDPL と Au の界面の電子状態と、Ph₂-IDPL の吸着構造を明らかにすることによって、このボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の電気特性と電子状態の関係について詳細に解明することができると考えた。

そこで本研究では、Ph₂-IDPL と Au の界面の吸着構造と電子状態を明らかにするために、Ph₂-IDPL と Au(111) の界面に注目することにした。Au(111) は OFET の Au 電極表面に最も現れやすい面である。また、Ph₂-IDPL と Au の界面の電子状態の研究に関して、有機半導体側の電子状態の変化ではなく、金属側の電子状態の変化を観測することで、有機半導体と

金属の界面の電子状態について、詳細に明らかにすることを試みた。特に、金属由来の電子状態であるショックレー状態を通して、界面の電子状態や、界面電気二重層の成因を明らかにすることを目指した。さらに、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と $\text{Au}(111)$ の界面電気二重層の成因を、ショックレー状態を通して明らかにするために、比較用の分子として、テトラテトラコンタン (TTC) を用いた。後で議論するが、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ は $\text{Au}(111)$ 上で擬一次元分子鎖を形成する。また、1 eV 未満の小さな HOMO-LUMO ギャップを持つ。一方、TTC は直鎖状の細長い分子構造をしており、約 9 eV の大きな HOMO-LUMO ギャップを持つ^[202,203]。つまり、TTC と $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ は一次元的な形状という共通点を持つが、TTC は $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ よりも HOMO-LUMO ギャップが大きいので、波動関数の混成が起こりにくいという異なる点を持つ。したがって、この電子状態の違いによる界面電気二重層の成因の違いと、ショックレー状態の変化の違いに注目することで、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と $\text{Au}(111)$ の界面の電子状態の特徴をより詳細に議論できるようにした。

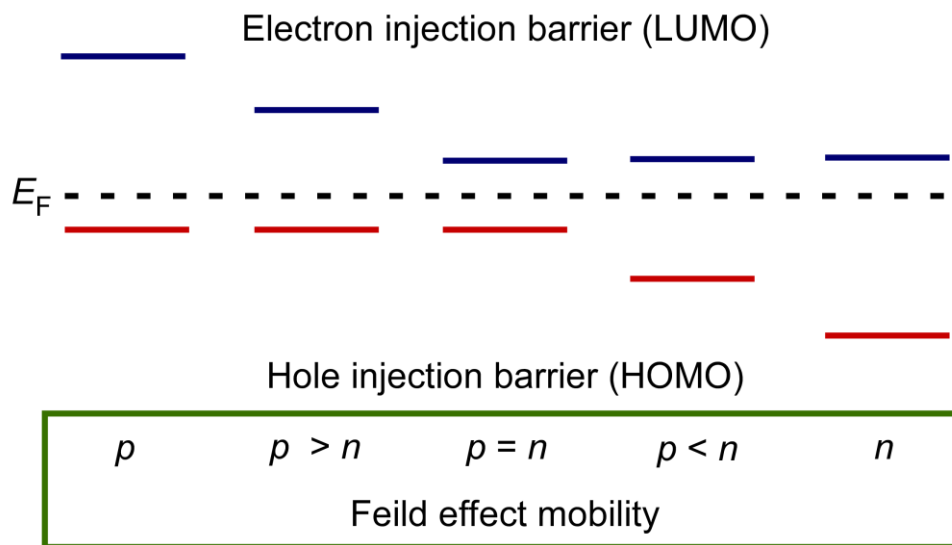


図 6-3 正孔と電子の注入障壁の大きさと OFET の電気特性の関係。

6.2 実験手法

6.2.1 Au(111) の表面出し

Au(111) 単結晶を用いて Au(111) の清浄表面の作製を行った。まず、電子衝撃 (EB) 加熱を行い、Au(111) 単結晶を $T_s \approx 600^\circ\text{C}$ 程度で 20 分～30 分間加熱した。次に、 Ar^+ スパッタリングを行った。電離した Ar を 1～2 kV で加速し Au(111) 表面に衝突させることで、Au(111) 表面の汚れを削ぎ落とした。この EB 加熱と Ar^+ スパッタリングを、EB 加熱→ Ar^+ スパッタリング→EB 加熱→ Ar^+ スパッタリング→…→EB 加熱の順で、清浄な Au(111) が得られるまで繰り返し行なった。経験的にそれぞれ 6 回以上繰り返すことが多い。清浄な Au(111) が得られたか確かめるために、低速電子線回折 (LEED) と角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いた。清浄な Au(111) が得られた場合、LEED では、Au(111) の面心立方格子を反映した六角形の構造を観測することができる。一方、ARPES では、室温の場合、ショックレー状態の底の束縛エネルギーがフェルミ準位基準で $E_B^0 \approx 400 \text{ meV}$ であることを観測することができる。

6.2.2 吸着構造の観測

本研究では、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の Au(111) 上での吸着構造を明らかにするために、X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 測定と LEED 測定を行った。まず、清浄な Au(111) 上に、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を蒸着速度 $r_d \approx 1 \text{ \AA}/\text{min}$ 付近で $t_h = 8 \text{ \AA}$ 蒸着した。膜厚は、水晶振動子を用いた膜厚計で評価した。その後、 $T_s \approx 80^\circ\text{C}$ で 10 分間アニールした。このアニールは、EB 加熱ではなく、EB 加熱機構のフィラメントの輻射熱のみで行った。この試料に対し、室温で NEXAFS 測定と LEED 測定を行った。これらの測定は KEK-PF の BL-13B で行った。NEXAFS 測定は、入射 X 線のエネルギーを $278 \text{ eV} \leq h\nu \leq 320 \text{ eV}$ の範囲で変化させながら、入射 X 線の吸収に伴い放出されたオージェ電子の数を計測した。入射 X 線は偏光しているため、入射 X 線の電場ベクトルの方向と吸着分子の分子軌道の向きが一致していれば、強い吸収が生じ、オージェ電子が多く観測される。吸着分子の配向角を求めるために、入射 X 線と試料表面のなす角度 θ を $10^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲で変化させながら測定した。水平直線偏光度は、KEK-PF の BL-13 の場合、 $P_0 \geq 97\%$ であると報告されているので、 $P_0 = 97\%$ として解析した。 $P_0 = 100\%$ としても、吸着分子の配向角 θ_a は有効数字 2 桁までは同じであるため、解析結果に大きな影響はない。測定結果より、後で詳細を記すが、 $h\nu = 283.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ に $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ のキノイド構造に由来する吸収ピークが見られるため、バックグラウンドを差し引いたこのピーク強度 I_{π^*} を求め、 I_{π^*} と θ の関係のグラフを書き、(2-26) 式でフィッティングすることで、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$

の配向角 θ_q を求めた。一方、LEED 測定は、電子線による Ph₂-IDPL の損傷に伴う LEED パターンの変化（消滅）を防ぐために、電子線照射後、1 分以内に測定した。また、装置は MCP-LEED を用いた。LEED のシミュレーションは、LEEDpat^[204] の結果を参考にしつつ、自分で計算を行った結果を用いた。ただし、消滅則は考慮していない。

TTC 分子も同様に、清浄な Au(111) 上に蒸着速度 $r_d \approx 1 \text{ \AA}/\text{min}$ 付近で $t_h = 8 \text{ \AA}$ 蒸着し、 $T_s \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間アニールした後、LEED 測定を行った。またこの時、TTC の損傷に伴う LEED パターンの変化（消滅）を防ぐために、電子線照射後、1 分以内に測定した。装置は MCP-LEED を用いた。LEED のシミュレーションは、私が C++ 言語で作製したプログラムを用いた（付録参照）。消滅則は考慮されている。

6.2.3 界面の電子状態の観測

本研究では、Ph₂-IDPL の吸着による Au(111) のショックレー状態の変化を観測するために、ARPES 測定を行った。吸着構造の観測と同様に、まず、清浄な Au(111) 上に、Ph₂-IDPL を蒸着速度 $r_d \approx 1 \text{ \AA}/\text{min}$ 付近で $t_h = 8 \text{ \AA}$ 蒸着した。膜厚は、水晶振動子を用いた膜厚計で評価した。その後、 $T_s \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間アニールした。この試料の ARPES 測定を行い、ショックレー状態を観測した。また、この時、仕事関数の測定も行った。実験は KEK-PF の BL-13B と BL-3B で行った。BL-13B では SES-200、BL-3B では ARPESII の光電子アナライザーを利用した。アナライザーの種類が異なるため、実験結果の分解能が異なっている。SES-200 は光電子の取り込み角度が $\Delta\theta = 0.02 \text{ }^\circ$ 刻みだが、ARPESII は $\Delta\theta = 0.5 \text{ }^\circ$ 刻みである。この違いは、波数方向の分解能に大きな影響を与えている。Ph₂-IDPL/Au(111) は、BL-13B で測定した。TTC/Au(111) は、BL-3B で測定した。

6.3 結果と考察

6.3.1 吸着構造の観測

図 6-4 は Ph₂-IDPL/Au(111) の NEXAFS 測定の結果である。 θ は入射 X 線と試料表面のなす角度を表す。 $h\nu = 283.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ と $h\nu = 285.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ に特徴的なピークが見られる。また、 $h\nu > 290 \text{ eV}$ になだらかなピークが観測されている。 $h\nu > 290 \text{ eV}$ のスペクトル構造は、炭素の 1s 軌道から σ^* 軌道への遷移に由来する。 $h\nu = 285.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ の吸収は、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) でも観測されており、炭素の 1s 軌道から π^* 軌道への遷移（炭素 K 殻吸収端）に由来する。* 印の $h\nu = 283.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ のピークは、HOPG では観測されていないが、*p*-ベンゾキノンなどのキノイド構造を持つ分子の炭素の 1s 軌道から π^* 軌道へ

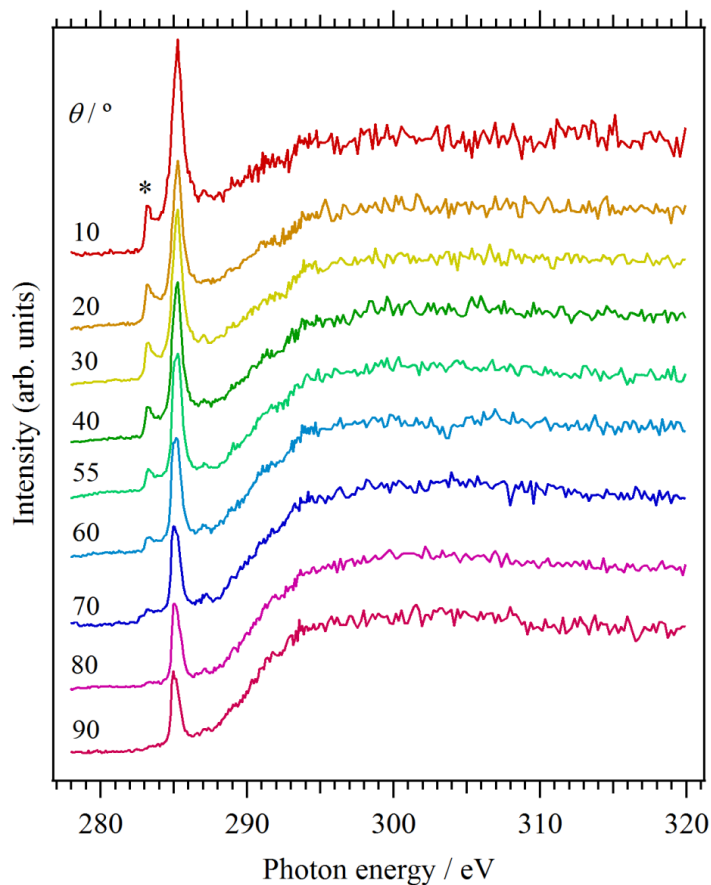


図 6-4 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の NEXAFS 測定の結果. θ は入射 X 線と試料表面のなす角度を表す. * は $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ のキノイド由来の X 線吸収を表す. 横軸が入射 X 線のエネルギー, 縦軸が X 線の吸収によって生じたオージェ電子の放出強度を表す.

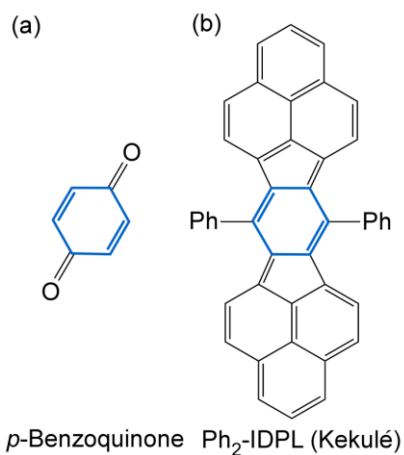


図 6-5 (a) p -Benzoquinone と (b) Kekulé 型の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の分子構造. 青色の領域のキノイド由来の炭素の $1s$ 軌道から π^* 軌道への遷移が, 図 6-4 の * 印の X 線吸収に対応する.

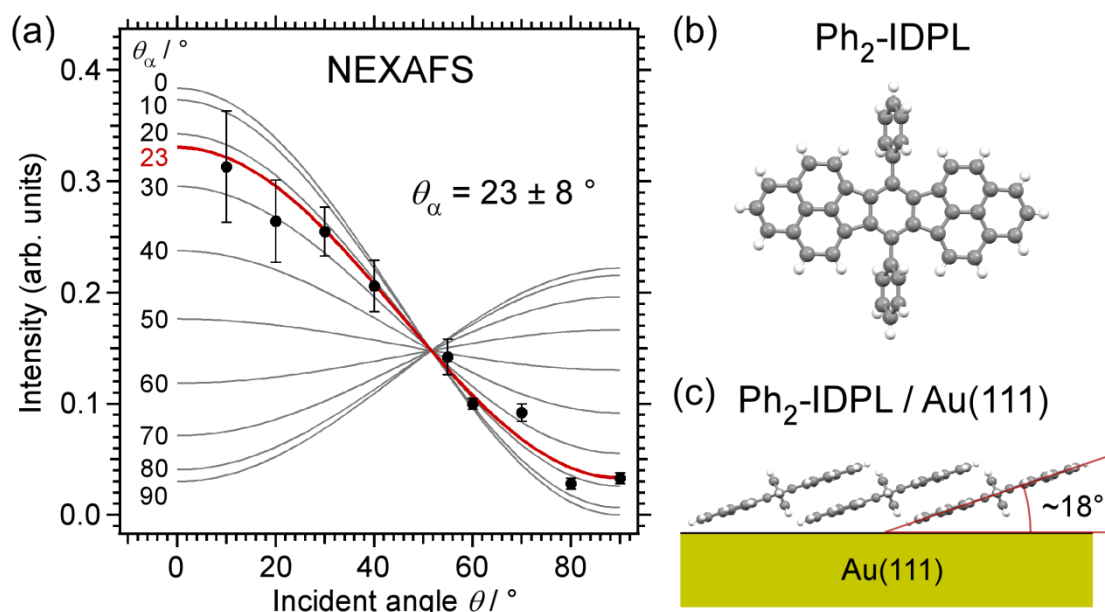


図 6-6 Ph₂-IDPL 分子の吸着角度. (a) NEXAFS 測定の解析結果. θ_α は吸着分子の配向角を表す. 横軸は入射 X 線と試料表面のなす角度, 縦軸は $h\nu = 283.3 \pm 0.2$ eV におけるピーク強度を表す. 灰色と赤色の実線は, NEXAFS のシミュレーション結果を表す. 黒点は NEXAFS の実験結果を表す. (b) Ph₂-IDPL の分子構造. 黒丸が炭素原子, 白丸が水素原子を表す. (c) Au(111) 表面に吸着した Ph₂-IDPL の模式図.

の吸収として観測されている^[142,205]. 図 6-5 のように, Ph₂-IDPL はケクレ構造において分子の中心にキノイド由来の構造を持つので, * 印のピークはキノイドの電子状態における炭素の 1s 軌道から π^* 軌道への吸収に対応する.

NEXAFS 測定で観測されるピークの吸収強度は, 入射 X 線の電場ベクトルの方向に対する Au(111) 表面上の Ph₂-IDPL の配向角に依存する. 強い吸収強度が観測された場合, 入射 X 線の電場ベクトルの向きと Ph₂-IDPL のキノイド部分の π 分子面がほぼ垂直であることが予想できる. 図 6-6 (a) は図 6-4 の * 印のピーク強度の θ 依存性を表す. * 印のピークは $\theta = 10^\circ$ のときに吸収強度が大きく, $\theta = 90^\circ$ のときに吸収強度が非常に小さくなる特徴を持つ. また, 赤線は実験で求められた θ と吸収強度の関係を表す各点を (2-26) 式を用いてフィッティングした結果である. θ_α は吸着分子の配向角を表している. 灰色の線は配向角 θ_α を $0^\circ \leq \theta_\alpha \leq 90^\circ$ の範囲で変化させたときのシミュレーション結果である. フィッティングの結果から, Ph₂-IDPL 分子の配向角は $\theta_\alpha = 23 \pm 8^\circ$ であることが明らかになった. 図 6-6 (b) は Ph₂-IDPL の分子構造である. 図 6-6 (c) は Ph₂-IDPL が基板表面に平行な方向に擬一次

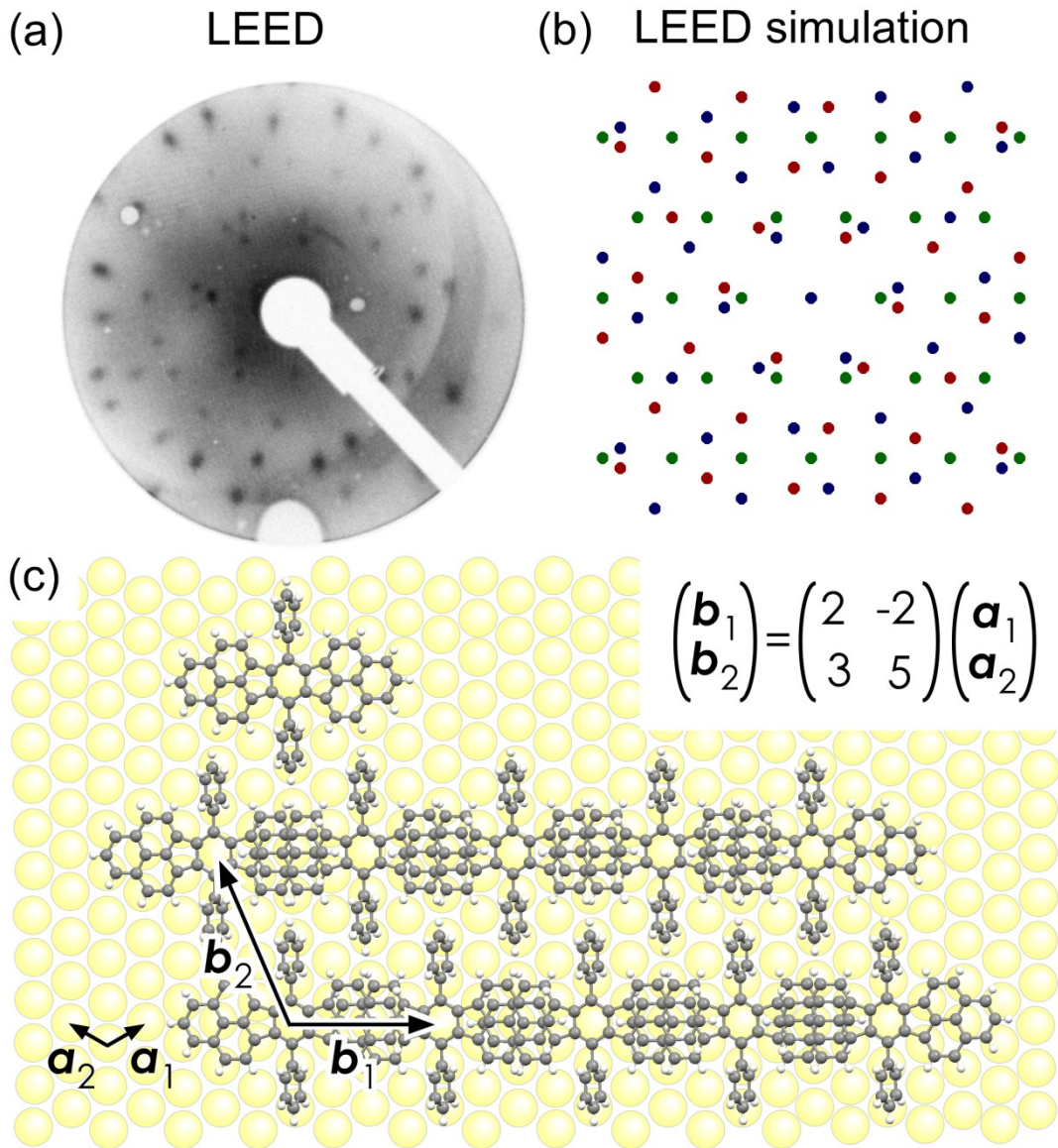


図 6-7 (a) Ph₂-IDPL/Au(111) の LEED 測定の結果. (b) Ph₂-IDPL/Au(111) の LEED のシミュレーション. 色の違いは配向の違いを表す. (c) LEED 測定の結果から求めた Ph₂-IDPL の吸着パターン. \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 は Au の単位格子ベクトル, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 は Ph₂-IDPL の単位格子ベクトルを表す.

元分子鎖 (b 軸方向) を形成した時の様子を表している. この時の Ph₂-IDPL 分子と基板表面がなす角度は $\theta_a \approx 18^\circ$ である. したがって, NEXAFS 測定で求めた配向角と不確かさの範囲内で一致する.

図 6-7 (a) は, Ph₂-IDPL/Au(111) の LEED 測定の結果である. 黒点が Ph₂-IDPL 由来の逆格子点を表している. 図 6-7 (b) は, Ph₂-IDPL/Au(111) の LEED のシミュレーション結果

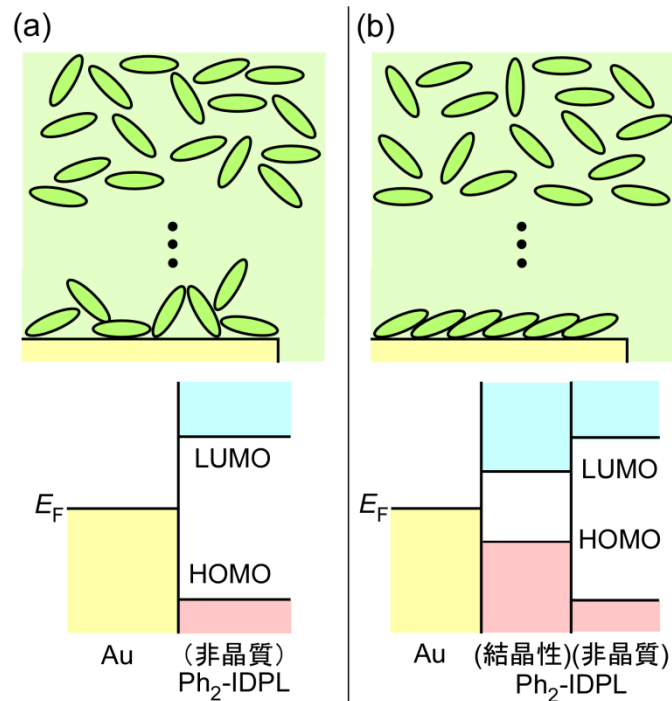


図 6-8 Ph₂-IDPL と Au の界面の膜形態と電子状態の関係の概略図. (a) 従来の考え方. (b) 本研究で得られた結果を元にした考え方.

である. LEEDpat を使用した. 点の色の違いは, Ph₂-IDPL の配向の違いを表している. つまり, Au(111) 表面は 3 回対称性を持つため, それにしたがって, Ph₂-IDPL の吸着も 3 方向 ($\theta_{az} = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$) が考えられる. そのため, 3 種類の逆格子点の組み合わせが考えられる. ただし, Ph₂-IDPL の傾きも考慮に入れば 6 種類考えられる. しかし, ここでは, Ph₂-IDPL を一つの格子点とみなし計算したので, 面内回転方向が異なる 3 種類だけを考慮に入れた. このシミュレーション結果は, 実験結果とよく一致していることが分かる. 図 6-7 (c) に, シミュレーション結果から想定される Ph₂-IDPL の吸着パターンの一つを表した. また, 右上に, このときの逆格子ベクトルを行列で表した. このシミュレーション結果から求められた b_1 方向の格子定数は $b_1 = 9.989 \text{ \AA}$ である. Ph₂-IDPL の擬一次元分子鎖方向 (b 軸方向) の格子定数は $a = 9.869 \text{ \AA}$ であるため, Ph₂-IDPL は擬一次元分子鎖を組んでいると考えられる. また, この結果は, 図 6-6 の NEXAFS の結果と矛盾せず, よく対応している.

Ph₂-IDPL の真空蒸着後にアニールを行わない場合も, 強度は弱い図 6-7 (a) のような LEED パターンが得られることがある. ただし, アニールをした方が, 図 6-7 (a) の LEED パターンを再現性よく得ることができる. このことから, アニールが Ph₂-IDPL の擬一次元

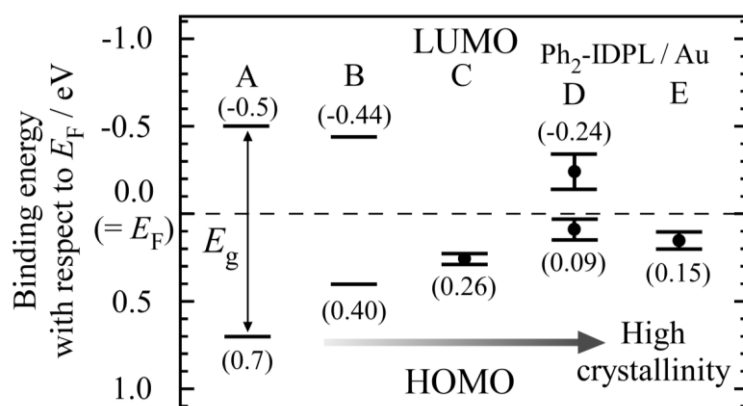


図 6-9 UPS 測定と IPES 測定から求めた Ph₂-IDPL 薄膜のエネルギー準位図. 正孔の注入障壁 (HOMO 由来) と電子の注入障壁 (LUMO 由来) の大きさが示されている. A は非晶質, B は低い結晶性^[110], C は高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の HOMO と LUMO を表す. D は Ph₂-IDPL/Au 薄膜 (図 6-2 参照), E は Ph₂-IDPL/Au(111) 単結晶 (図 6-14 参照) の HOMO と LUMO を表す. E_g は HOMO-LUMO ギャップを表す. 縦軸はフェルミ準位基準 (E_F) の束縛エネルギーを表す.

分子鎖の形成に大きな影響を与えていることが分かる. ただし, 十分に膜厚が大きい Ph₂-IDPL 薄膜はアニールをすることで Ph₂-IDPL が凝集し, 不連続膜になることが分かっている^[85]. そのため, 基板との相互作用よりも分子間の相互作用の方が大きい領域では, アニールは Ph₂-IDPL 分子の不規則な凝集を促すと考えられる.

以上のことから, Au(111) 上で, Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖を形成することが明らかになった. ただし, 非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜の場合, XRD の結果に結晶性を示すピークがみられないので, Au(111) との界面でのみ擬一次元分子鎖を形成すると考えられる. そのため, ボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の Au 電極表面では, 図 6-8 (b) のような膜形態と電子状態が形成されている可能性が考えられる. つまり, 従来は, 図 6-8 (a) のように, 薄膜全体が非晶質であり, Au 電極は非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜と接触していると考えてきた. しかし, 実際には, 図 6-8 (b) のように, Au 電極表面の一部には, 擬一次元分子鎖を形成した Ph₂-IDPL が存在する可能性があるため, 結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜と Au 電極の界面を想定する必要があると考えられる. 図 6-9 より, 結晶性により値に違いはあるが, 結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の正孔と電子の注入障壁の大きさは, 非晶質のものよりもバランスが取れている. また, 正孔と電子の注入障壁が非常に小さいことは, 真空蒸着法で作製した Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET が, 有機半導体材料としては, 大きな電界効果移動度を発現する要因になっていると考えられる. したがって, ボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET

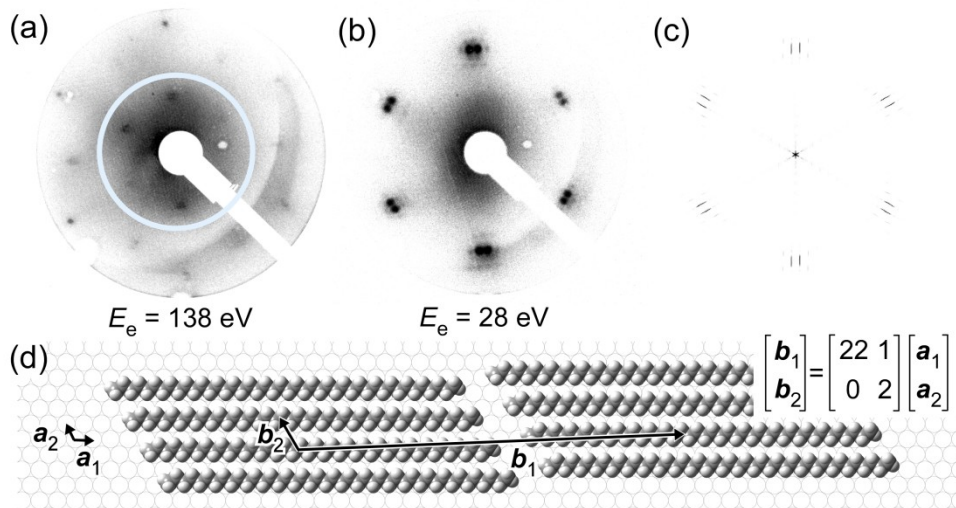


図6-10 入射電子線のエネルギー (a) $E_e = 138 \text{ eV}$ と (b) $E_e = 28 \text{ eV}$ のときの TTC/Au(111) の LEED 測定の結果. (a) 中の水色の丸を拡大した結果が (b) に対応する. (c) TTC/Au(111) の LEED のシミュレーション結果. (d) LEED 測定の結果から求めた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の吸着パターン. \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 は Au の単位格子ベクトル, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 は TTC の単位格子ベクトルを表す.

の p 型と n 型の電界効果移動度と電子状態の関係がうまく対応していることを示すことができた.

図 6-10 (a) は, TTC/Au(111) の LEED 測定の結果を表している. 図 6-10 (a) は入射電子線のエネルギーが $E_e = 138 \text{ eV}$, 図 6-10 (b) は $E_e = 28 \text{ eV}$ である. 図 6-10 (a) 中の水色の丸を拡大した結果が図 6-10 (b) に対応する. 図 6-10 (b) より, TTC/Au(111) の LEED パターンは, 二つの特徴を持つ. 一つは, 6 回対称性である. もう一つは, 二つの逆格子点が非常に近くに存在することである. 近接した二つの逆格子点という特徴は TTC/Cu(100) の LEED パターンでも観測されている^[206]. 図 6-10 (c) は, TTC/Au(111) の LEED のシミュレーション結果である. 6 回対称性と近接した二つの逆格子点という二つの特徴を再現することに成功した. 図 6-10 (d) に, 図 6-10 (c) で想定した吸着パターンと TTC の逆格子ベクトルを行列で表した. TTC/Cu(100) の場合と同様に, TTC が基板の原子 1 個分ずれながら吸着するため, 逆格子点が二つに分裂する.

6.3.2 界面の電子状態の観測

図 6-11 は Au(111) の ARPES 測定の結果を表している. このときのショックレー状態のフェルミ波数など物理量を表 6-1 にまとめた. $k_F = -0.15 \text{ \AA}^{-1}$ のショックレー状態の構造が二つ

に分裂しているように見える。これはラッシュバ分裂と呼ばれる現象で、ショックレー状態を形成している電子のスピンの向きの違いによって生じる。つまり、スピン軌道相互作用により、スピンの向きによって電子の束縛エネルギーや波数の大きさが異なることが、ショックレー状態の分裂の原因である。

図 6-12 は, (a) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ と (b) $\text{TTC}/\text{Au}(111)$ の ARPES 測定の結果を表している。また、このときのショックレー状態の変化を表 6-1 にまとめた。まず、 $\text{Au}(111)$ と $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ のショックレー状態の比較より、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の方が波数方向の不確かさが大きくなっていることが分かる。それを反映して、図 6-12 (a) の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の結果から、ラッシュバ分裂は観測されない。このことは、配向の揃った $\text{Au}(111)$ のドメインの大きさのばらつきよりも、配向の揃った $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ のドメインの大きさのばらつきの方が大きいことを表している。また、本測定を行った装置の紫外線のスポットサイズは、最小で $40\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$ である。本研究はスポットサイズが小さくなるように装置の調整をし、実験を行ったので、スポットサイズが $40\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$ であると仮定すると、その大きさの中で配向の揃った $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ のドメインの大きさのばらつきが生じるので、ドメインの形が円ならば、最大のドメインの大きさは直径 $130\ \mu\text{m}$ 未満であると予想できる。

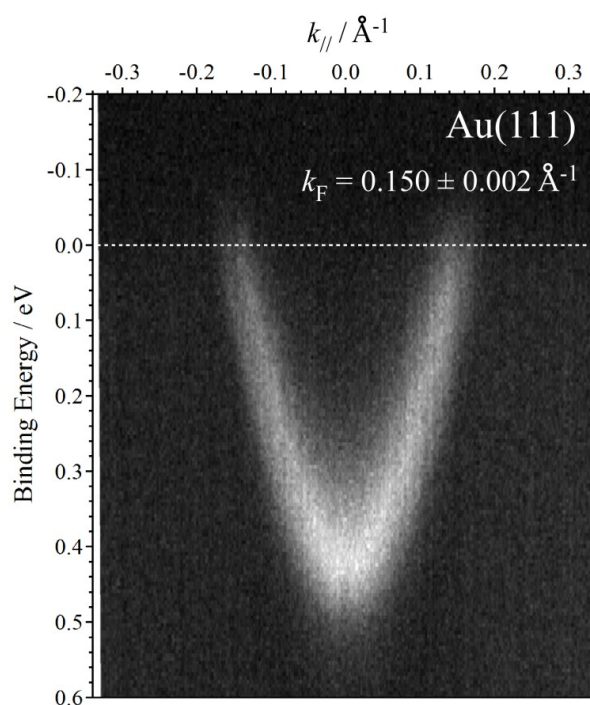


図 6-11 $\text{Au}(111)$ の ARPES 測定の結果。縦軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギー、横軸は波数を表す。

次に、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ と TTC がそれぞれ吸着した後のショックレー状態は大きく異なることが分かる。 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ のショックレー状態は、ショックレー状態の底の束縛エネルギーの変化量が $\Delta E_B^0 = -0.170 \pm 0.005 \text{ eV}$ であり、 $\text{TTC}/\text{Au}(111)$ のショックレー状態の $\Delta E_B^0 = -0.125 \pm 0.010 \text{ eV}$ よりも大きい。また、この値は、希ガスが吸着した場合 (Ar, Kr : $\Delta E_B^0 \approx 70 \text{ meV}$, Xe : $\Delta E_B^0 \approx 150 \text{ meV}$ ^[177,179]) や、 PTCDA や NTCDA が吸着した場合 ($\Delta E_B^0 \approx 160 \text{ eV}$ ^[177]) よりも大きい。一方、フェルミ面の収縮に関しては、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の方は、 $\Delta k_F = -0.021 \pm 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ だが、 $\text{TTC}/\text{Au}(111)$ の方は、 $\Delta k_F = -0.048 \pm 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ であり、あまり収縮が生じていない。界面電気二重層は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ は、 $\Delta W_f = -0.89 \pm 0.02 \text{ eV}$ であり、 $\text{TTC}/\text{Au}(111)$ は、 $\Delta W_f = -0.97 \pm 0.07 \text{ eV}$ である。また、有効質量は $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の方では、増加が観測された。

TTC は $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ とは異なり HOMO-LUMO ギャップが大きいいため、電荷移動や化学吸着は起こりにくく、物理吸着すると考えられる。多くの場合、物理吸着とは、吸着分子が金属表面に染み出している電子を、金属のバルク方向に押し戻す効果であると考えられている。そのため、金属表面の電荷の分布が変化するだけで、電荷の数は変化しないと考えら

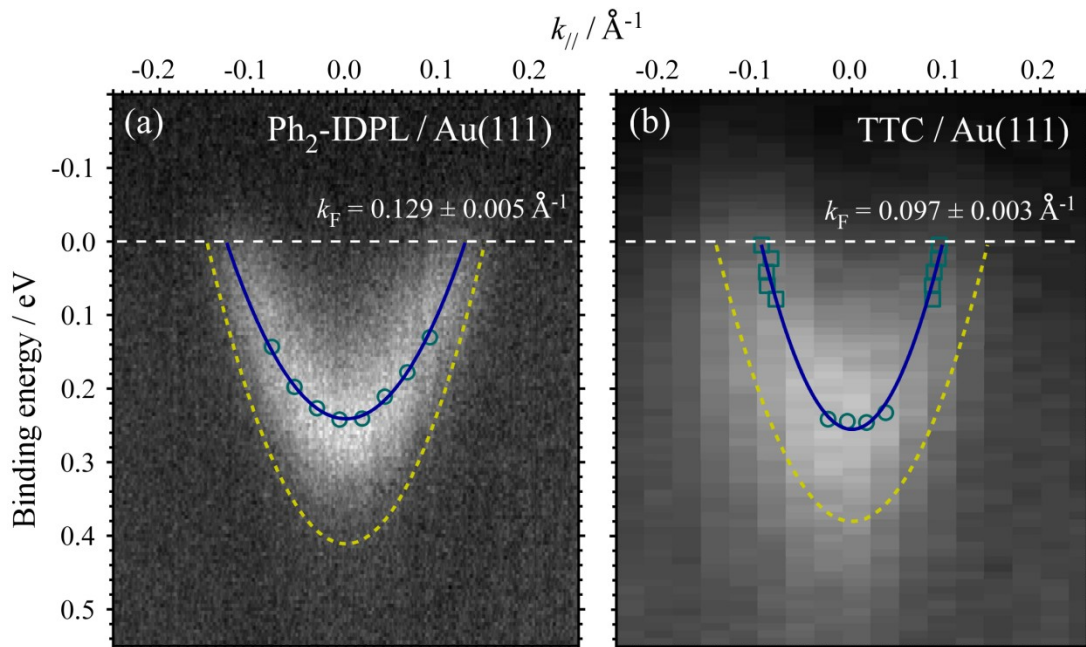


図 6-12 (a) $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ と (b) $\text{TTC}/\text{Au}(111)$ の ARPES 測定の結果. 青丸がフィッティング点, 青色実線がフィッティング線, 黄色点線が各分子を吸着する前の $\text{Au}(111)$ のショックレー状態のフィッティング線を表す. 縦軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギー, 横軸は波数を表す.

れている。しかし、希ガスや TTC を Au(111) に吸着させたときのショックレー状態の観測結果から、フェルミ面の収縮が観測されており、ショックレー状態の電子数が減少していることが分かる。つまり、物理吸着は単なる電荷の押し戻しではないと考えられる。先行研究より、Xe/Pt(111) の系では、吸着した Xe と Pt 表面の間で軌道混成が生じ、界面準位に電荷が収容されるという理論計算結果が報告されている。また、このとき、Xe は正に帯電するため、光電子分光で観測される Pt(111) 表面の仕事関数は減少すると考えられる。つまり、この計算結果は、物理吸着により、表面状態の電子数の減少や、仕事関数の減少が生じる可能性があることを示している^[207]。n-alkane/Cu の系においても、似たような報告がある。アルカン分子の吸着により、アルカン分子の空軌道 (C-H に由来する波動関数) と Cu の表面に存在する波動関数の混成が生じ、アルカン分子と Cu 表面の間に、Cu 由来の電子が収容されるという理論計算結果がある。この場合、Cu 表面に近い C-H 結合の H 原子の周辺の電荷密度が高くなり、Cu 表面の電荷密度は低下する^[200, 208, 209]。そのため、表面状態の電子数の減少が期待できる。これら理論計算結果を考慮すると、TTC/Au(111) の系で観測されたショックレー状態の変化は、TTC と Au の間の軌道混成によって生じた局在状態に、それぞれの電荷が収容された影響によるものであると考えられる。これにより、TTC と Au 表面の電荷の数は減少するため、フェルミ波数や仕事関数の減少が観測されたと考えられ

表 6-1 Ph₂-IDPL/Au(111) と TTC/Au(111)の ARPES の結果.

	E_B^0 / eV	$k_F / \text{\AA}^{-1}$	m^*/m_0	W_f / eV
Au(111)	0.411 ± 0.004	0.150 ± 0.002	0.207 ± 0.005	5.39 ± 0.01
Ph ₂ -IDPL / Au(111)	0.241 ± 0.003	0.129 ± 0.005	0.265 ± 0.008	4.50 ± 0.01
	$\Delta E_B^0 / \text{eV}$	$\Delta k_F / \text{\AA}^{-1}$	$\Delta m^*/m_0$	$\Delta W_f / \text{eV}$
	-0.170 ± 0.005	-0.021 ± 0.006	0.058 ± 0.010	-0.89 ± 0.02
	E_B^0 / eV	$k_F / \text{\AA}^{-1}$	m^*/m_0	W_f / eV
Au(111)	0.380 ± 0.002	0.145 ± 0.001	0.211 ± 0.002	5.35 ± 0.03
TTC / Au(111)	0.255 ± 0.009	0.097 ± 0.003	0.141 ± 0.007	4.38 ± 0.06
	$\Delta E_B^0 / \text{eV}$	$\Delta k_F / \text{\AA}^{-1}$	$\Delta m^*/m_0$	$\Delta W_f / \text{eV}$
	-0.125 ± 0.010	-0.048 ± 0.004	-0.070 ± 0.008	-0.97 ± 0.07

る. 図 6-13 (a) と (b) に, TTC が Au(111) に吸着したときのショックレー状態の変化のイメージ図を示した.

一方, Ph₂-IDPL は TTC とは異なり HOMO-LUMO ギャップが小さく, 擬一次元分子鎖を形成するため, 発達したエネルギーバンド構造を持つ. つまり, TTC とは異なり, Ph₂-IDPL の場合, 分子間で電荷が動き回ることができる. そのため, 単に Ph₂-IDPL と Au(111) 表面の間に電荷が收容されるだけでなく, その收容された電子が, 擬一次元分子鎖中を動き回ることができると考えられる. したがって, Ph₂-IDPL 分子鎖中の π 電子と, Au(111) の表面状態の電子が混成することで, Ph₂-IDPL のエネルギーバンドを反映した新しいショックレー状態が形成されたと考えられる. Ag/Au(111) の系で, その考えに似た現象が観測されている. Au(111) に Ag を吸着させることで, 吸着させた Ag の膜厚の増加とともに, Au(111) のショックレー状態が吸着した Ag の方へ移ることが明らかになっている. Ag の膜厚が十分に大きくなれば, Au ではなく, Ag のエネルギーバンド構造を反映したショックレー状態が観測されている. Au よりも Ag の方が有効質量が大きいため, Ag の吸着量が増えるにつれて, ショックレー状態の有効質量が増加する振る舞いも観測されている^[196]. Ph₂-IDPL は

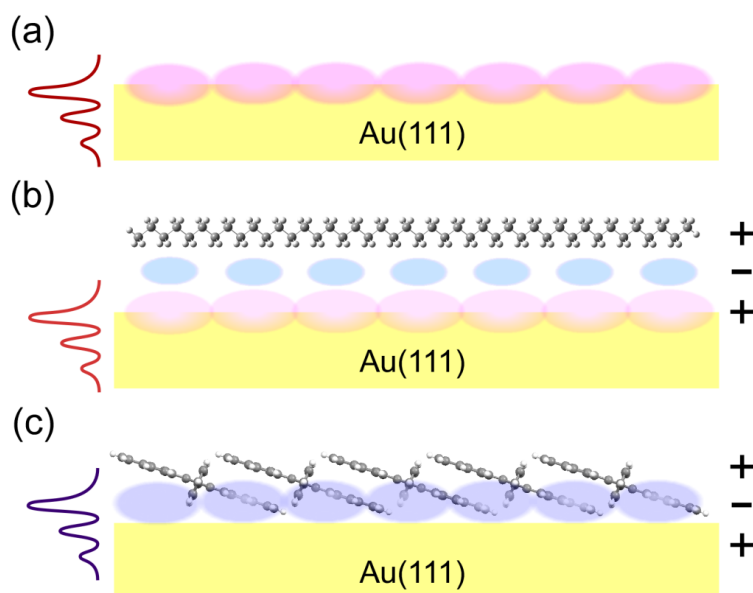


図 6-13 Au(111) のショックレー状態と吸着分子の関係の概略図. (a) Au(111) のショックレー状態を赤色の丸で表している. (b) Au(111) に TTC が吸着したときの新しい界面状態 (局在した状態) を水色の丸で表している. (c) Au(111) に Ph₂-IDPL が吸着したときの新しい表面状態 (非局在化した状態) を青色の丸で表している.

Au に比べて小さなバンド分散しか持たないため、この考え方ならば、有効質量の増加の説明がつく。また、新しいショックレー状態は、元の Au 表面のショックレー状態と Ph₂-IDPL の擬一次元分子鎖の間で電子を共有し形成されるため、表面の電子数はほとんど変わらないと予想できる。TTC/Au(111) に比べ、Ph₂-IDPL/Au(111) の方がフェルミ波数の減少量が小さいことは、この電子の共有により生じたと考えられる。また、Ph₂-IDPL の電荷分布は、軌道混成により金属側に偏ると考えられるため、仕事関数が減少することとも一致する。

以上のことから、Ph₂-IDPL が Au(111) 表面に吸着することで、Au(111) 表面のショックレー状態が大きく変化することが明らかになった。この原因は、Ph₂-IDPL の擬一次元分子鎖と Au(111) 表面のショックレー状態が軌道混成を起こし、新しいショックレー状態を形成するためであると考えられる。このイメージ図を図 6-13 (c) に示した。そして、この軌道混成により、仕事関数の減少が生じると考えられる。したがって、Ph₂-IDPL/Au(111) における界面電気二重層の成因は、軌道混成による分極の影響によるものだと考えられる。また、TTC/Au(111) における界面電気二重層の成因も、軌道混成による分極の影響による

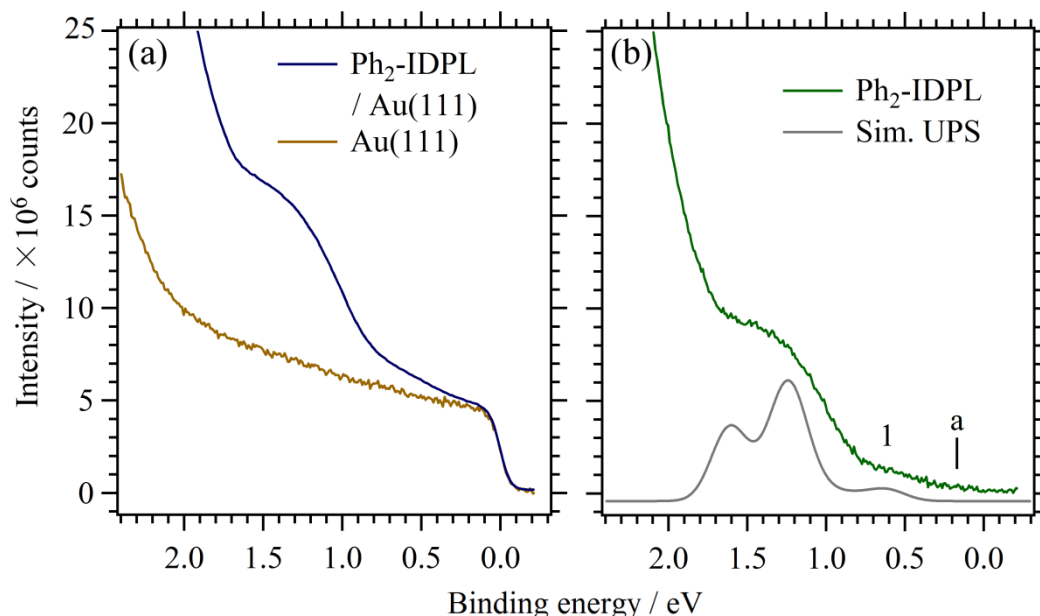


図 6-14 (a) Ph₂-IDPL/Au(111) と Au(111) の UPS スペクトル. Ph₂-IDPL/Au(111) と Au(111) の ARPES のそれぞれの結果から、ショックレー状態が含まれない波数成分の領域を抜き出し、積分して得た。(b) Ph₂-IDPL の UPS スペクトル。(a) の Ph₂-IDPL/Au(111) と Au(111) の UPS スペクトルの差分スペクトルである。灰色のスペクトルは、図 5-1 で用いたバンド計算から求めた UPS スペクトルのシミュレーション結果を表す。(a), (b) 共に、横軸はフェルミ準位基準の束縛エネルギーで、縦軸は光電子強度を表す。

ものだと考えられる。ただし、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の場合は、非局在化した新しい表面状態の形成によるものであると考えられるが、 $\text{TTC}/\text{Au}(111)$ の場合は、局在化した新しい界面状態の形成によるものであると考えられる (図 6-13)。この違いは吸着分子の電子状態の違いにより生じたと考えられる。つまり、界面電気二重層の成因は、従来唱えられてきた六つの成因 (図 6-1) に分けられる程、単純な現象ではない可能性が考えられる。

最後に、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ の ARPES スペクトルから得られた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 由来の構造に注目し議論する。このときの $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の膜厚は $t_h = 13 \text{ \AA}$ である。 $t_h = 8 \text{ \AA}$ の場合、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 由来の電子状態は光電子強度が弱すぎるので上手く観測することができなかった。そのため、 $t_h = 13 \text{ \AA}$ の場合を用いて議論する。図 6-14 (a) は、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ (青色) と $\text{Au}(111)$ (黄色) の UPS スペクトルを表す。 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ と $\text{Au}(111)$ の ARPES のそれぞれの結果から、ショックレー状態が含まれない波数成分の領域を抜き出し、積分をすることで求めた。図 6-14 (b) は、図 6-14 (a) の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}/\text{Au}(111)$ と $\text{Au}(111)$ の UPS スペクトルの差分スペクトルとして求めた $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の UPS スペクトルである。灰色のスペクトルは、図 5-1 で用いたバンド計算から求めた UPS スペクトルのシミュレーション結果である。

$\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の膜厚が薄いので UPS スペクトルの構造が不鮮明だが、高い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の特徴である三つのピーク構造に似た構造が見られる。束縛エネルギーが小さい方から、一つ目のピーク構造は明らかに存在することが分かる。二つ目と三つ目のピーク構造に関しては、二つ目のピーク構造が存在することは分かるが、束縛エネルギーが $E_B > 2 \text{ eV}$ のところにあるピーク構造に埋もれているので、二つ目のピーク構造と三つ目のピーク構造を一意に分離することはできない。また、 a はスペクトルの立ち上がりを表しており、 $E_B = 0.17 \pm 0.06 \text{ eV}$ である。図 5-1 の高い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜のスペクトルの立ち上がりは、 $E_B = 0.26 \pm 0.03 \text{ eV}$ であるので、値は一致していない。しかし、正孔の注入障壁が非常に小さいということは明らかである。スペクトルの立ち上がりが小さくなった原因は $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の結晶性の影響の他に、差分スペクトルの求め方による影響 ($\text{Au}(111)$ 由来のスペクトルの引き方による影響) や、界面準位の形成による影響などが考えられる。ただし、今のところ、ショックレー状態以外の界面準位は観測されていない。また、非晶質の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜や低い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜では、このように小さなスペクトルの立ち上がりは観測されない。したがって、高い結晶性の $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ 薄膜の電子状態が観測されたと考えられる。つまり、電子状態の観点からも、擬一次元分子鎖を組んだ $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ が $\text{Au}(111)$ 上に存在していると考えられる。

6.4 結論

Au(111) 上で、Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖を形成することが明らかになった。そのため、ボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の Au 電極表面の一部では、擬一次元分子鎖を形成した Ph₂-IDPL が存在する可能性が考えられる。したがって、真空蒸着法で作製された Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET では、従来は、薄膜全体が非晶質であり、Au 電極は非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜と接触していると考えてきたが、実際には、結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜と Au 電極の界面も想定する必要があると考えられる。結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の正孔と電子の注入障壁の大きさは、 $\phi_h = 0.40$ eV、 $\phi_e = 0.44$ eV であるため、非晶質のものよりも注入障壁の大きさのバランスが取れている。また、正孔と電子の注入障壁が非常に小さいので、このことは、真空蒸着法で作製した Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET が、有機半導体材料としては、少し大きな両極性の電界効果移動度を発現する要因になっていると考えられる。したがって、ボトムコンタクト - ボトムゲート構造の OFET の *p* 型と *n* 型の電界効果移動度と電子状態の関係がうまく対応していると考えられる。

また、Ph₂-IDPL が Au(111) 表面に吸着することで、Au(111) 表面のショックレー状態が大きく変化することが明らかになった。この原因は、Ph₂-IDPL の擬一次元分子鎖と Au(111) 表面のショックレー状態が軌道混成を起こし、新しいショックレー状態を形成するためであると考えられる。そして、この軌道混成により、仕事関数の減少が生じると考えられる。したがって、Ph₂-IDPL/Au(111) における界面電気二重層の成因は、軌道混成による分極の影響によるものだと考えられる。この結果は、界面電気二重層の成因が従来唱えられてきた六つの成因に分けられる程、単純な現象ではない可能性があることを示している。

次の第 7 章では、Ph₂-IDPL と他の強い分子間相互作用を持つ有機半導体の電子状態と電気特性を比較し、Ph₂-IDPL の特徴についてより詳細に議論することを試みる。

第 7 章

Ph₂-IDPL 以外の 強い分子間相互作用を持つ 有機半導体の電子状態

第 7 章 Ph₂-IDPL 以外の強い分子間相互作用を持つ

有機半導体の電子状態

7.1 背景と目的

Ph₂-IDPL 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体の電子状態と電気特性を解明し、Ph₂-IDPL と比較することで、Ph₂-IDPL の特徴についてより詳細に議論することを試みる。

本研究では、強い分子間相互作用を持ち、高い電界効果移動度を発現する電荷移動錯体 (diC₈-BTBT)(TCNQ) に注目した。電荷移動錯体は、強い分子間相互作用を持つ有機材料として、長年多くの研究者によって研究されてきた材料である。(diC₈-BTBT)(TCNQ) は、ドナー材料として 2,7-dialkyl [1]benzothieno [3,2-b] [1] benzothiophene (diC₈-BTBT) (図 7-1(a)), アクセプター材料として tetracyanoquinodimethane (TCNQ) (図 7-1(b)) を用いた電荷移動錯体である。(diC₈-BTBT)(TCNQ) は、図 7-1 (c) と図 7-1 (d) の様にドナー材料とアクセプター材料が交互に繰り返される構造 (交互積層型) を持ち、 π 電子が分子間で共有され、二次元的な半導体層 (a 軸と b 軸によって形成される平面) が形成されている。また、この二次元的な半導体層は、diC₈-BTBT のアルキル鎖によって分離されている^[210]。この (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET は、熱安定性と大気中で安定な n 型の電界効果移動度を示すことが分かっている^[211]。大気中で安定的に n 型の電界効果移動度を発現することができる OFET は非常に少ないため、この性質は非常に興味深い^[212]。一方、diC₈-BTBT のみの OFET は、 p 型の OFET 特性を示し、熱安定性は持たない。 $T_g = 380$ K で固体と液晶の相転位をする^[210, 213]。また、TCNQ のみの OFET は n 型の OFET 特性を示す^[214-216]。このように (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET は、diC₈-BTBT のみの OFET とは異なる性質を示す。しかし、このような異なる性質が得られる理由については、十分に明らかになっていない^[217, 218]。そこで本研究では、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の電子状態を解明することで、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET の電気特性の起源を明らかにすることを試みた。そして、その結果を Ph₂-IDPL の電子状態や、Ph₂-IDPL を用いた OFET の電気特性と比較することで、Ph₂-IDPL の特徴についてより詳細に理解することを目指した。

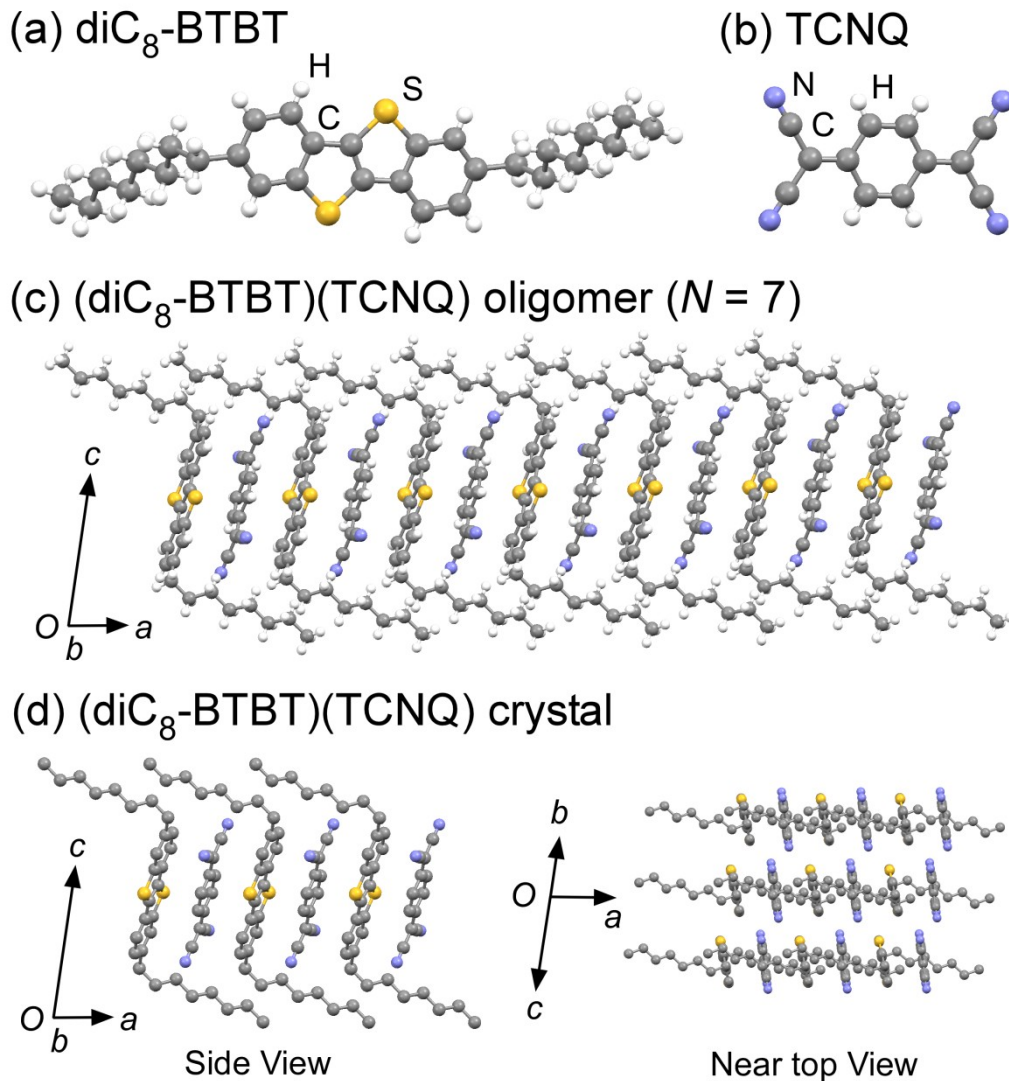


図 7-1 (a) diC₈-BTBT と (b) TCNQ の分子構造. (c) (diC₈-BTBT)(TCNQ) 多量体 ($N = 7$) の分子構造. (d) (diC₈-BTBT)(TCNQ) 結晶の結晶構造^[210,211]. 左図が b 軸方向から見たとき, 右図が上の方から見たときの結晶構造である.

7.2 実験方法

diC₈-BTBT は日本化薬株式会社から頂き, TCNQ は東京化学工業と Sigma Aldrich から購入した. UPS 測定と IPES 測定用の (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜は, 測定時の帯電を防ぐために, highly doped n -type Si(100) 基板上に共蒸着法で成膜した. 共蒸着法とは, diC₈-BTBT と TCNQ を別々の蒸着源に入れ, 真空中 ($P \approx 5 \times 10^{-5}$ Pa) で同時に蒸着する手法のことである. diC₈-BTBT と TCNQ のモル比が $M_A : M_B = 1:1$ になるように, 蒸着速度と膜厚を, 膜厚

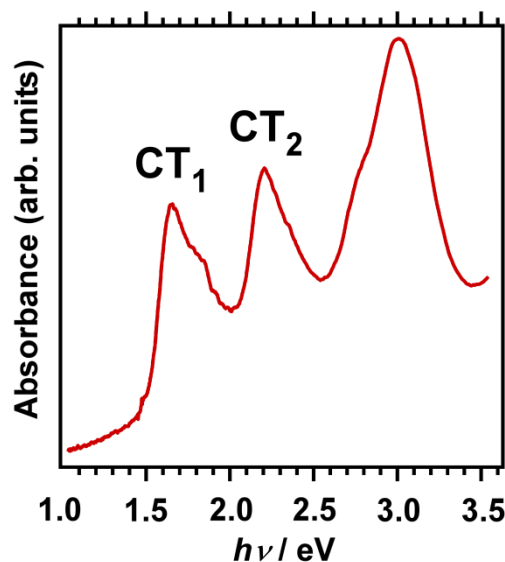


図 7-2 (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル. 二つの CT 吸収 (CT₁, CT₂) が観測された.

計を用いて別々に制御した. diC₈-BTBT の蒸着速度は $r_d = 1.57 \pm 0.02 \text{ \AA/s}$ で蒸着源を $T_s \approx 463 \text{ K}$ まで加熱した. TCNQ の蒸着速度は $r_d = 0.99 \pm 0.01 \text{ \AA/s}$ で蒸着源を $T_s \approx 413 \text{ K}$ まで加熱した. 蒸着速度が一定になるように常に温度を調整した. この条件を TCNQ の膜厚が $t_s = 1.5 \times 10^2 \text{ \AA}$ になるまで続けた. このとき, diC₈-BTBT と TCNQ の密度は, それぞれ $d_e = 1.13 \text{ g/cm}^3$ と $d_e = 1.40 \text{ g/cm}^3$ として膜厚計に設定した. diC₈-BTBT と TCNQ は異なる分子量を持つため, 蒸着速度とモル比は一致しない. また, 膜厚計の位置の影響や分子の吸着のしやすさの影響も考えられる. これらの蒸着の条件は, UV-Vis-NIR 吸収スペクトル (図 7-2) と XRD (図 7-3 (a)) を用いてモル比が $M_A : M_B = 1:1$ になるように定めた. UPS 測定と IPES 測定用の diC₈-BTBT 薄膜は, highly doped *n*-type Si(100) 基板上に真空蒸着法で作製した. 蒸着速度と膜厚はそれぞれ $r_d \approx 1.5 \text{ \AA/s}$ と $t_s = 1.0 \times 10^2 \text{ \AA}$ である. IPES 測定用の TCNQ 薄膜は, $T_s \approx 90 \text{ K}$ 辺りまで冷やした Au 薄膜基板上に TCNQ を真空蒸着し作製した. 蒸着速度と膜厚はそれぞれ $r_d \approx 0.28 \text{ \AA/s}$ と $t_s = 5.0 \times 10 \text{ \AA}$ である.

UPS 測定は He I 共鳴線 ($h\nu = 21.22 \text{ eV}$) を用いた. 光電子アナライザーは SES200 (VG Scienta 社製) を用いた. IPES 測定は, ISIS3000 (PSP Vacuum Technology Ltd.) の Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy (BIS) モードを用いた. BIS モードは, 入射電子線のエネルギーを変えながら, 特定のエネルギーの光子を検出する手法です. diC₈-BTBT 薄膜の UPS 測定の時や, すべての試料の IPES 測定の時, 入射光や入射電子線による試料の損傷の影響を小さくするために, 数スキャン毎に測定位置を変えながら各測定を行った.

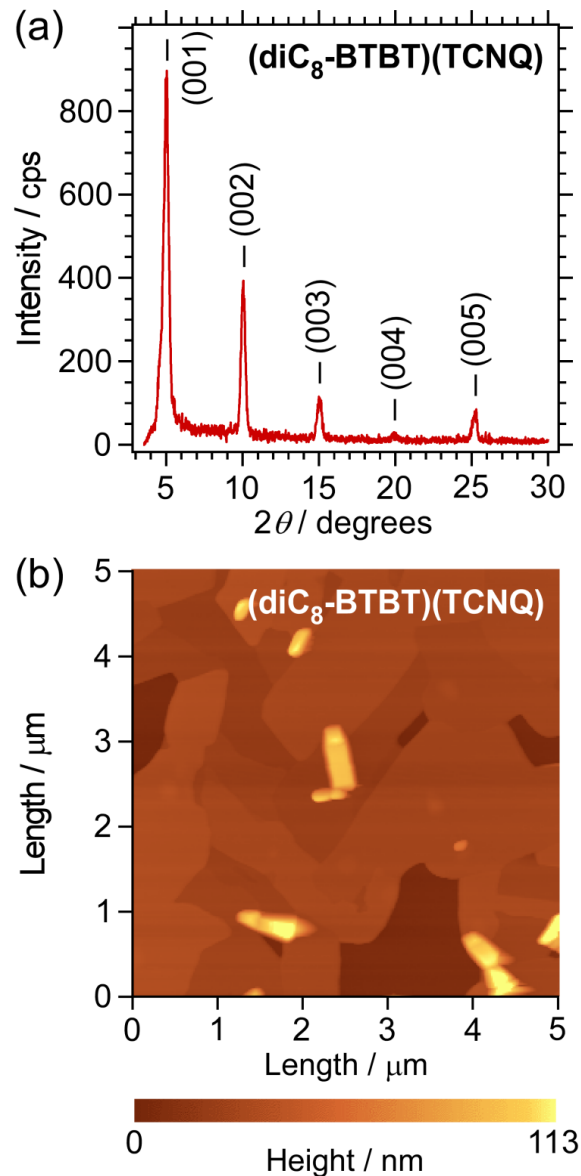


図 7-3 (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の (a) XPD スペクトルと (b) AFM 像.

これらの測定は超高真空中 ($P < 1.0 \times 10^{-6}$ Pa) で行った. UPS 測定と IPES 測定におけるフェルミ準位は, 清浄な Au(111) 単結晶, または, 清浄な多結晶の Au 薄膜を UPS 測定と IPES 測定することで定めた. UPS 測定において, フェルミ端の半値全幅から求めたエネルギー分解能は, $r_e \approx 0.1$ eV である. IPES 測定では, SrF₂ と NaCl を組み合わせたバンドパスフィルターから求められるエネルギー分解能は, $r_e \approx 0.4$ eV である^[219]. UPS スペクトルと IPES スペクトルの立ち上がりやピーク位置の不確かさは, スペクトルをフィッティングすることで求めた. 分子軌道計算は, GAUSSIAN 09 パッケージの DFT 計算 (B3LYP/6-31G) を用いた^[108]. UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションは, 分子軌道計算から

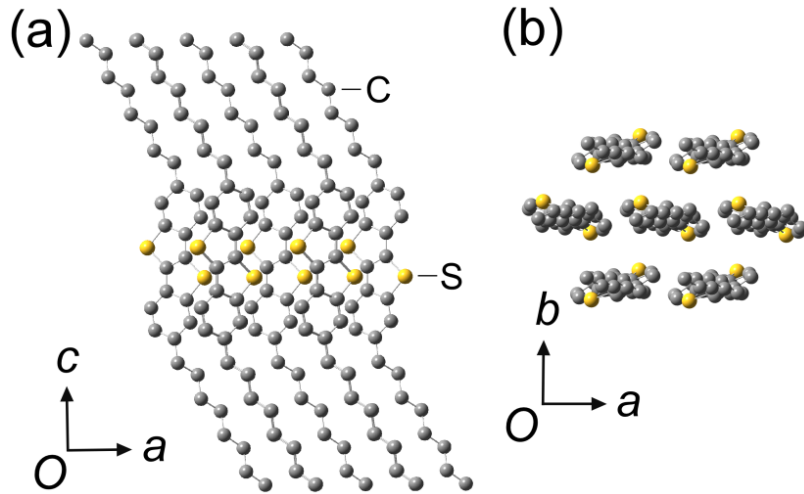


図 7-4 分子軌道計算で用いた diC₈-BTBT の七量体の分子構造. 水素原子は省略した.

求められたエネルギー準位に Voigt 関数を畳み込み積分することで求めた. この Voigt 関数はガウス関数にローレンツ関数を畳み込み積分することで求めた. UPS 測定では, ガウス関数の半値全幅は $r_e \approx 0.7$ eV, IPES 測定では, $r_e \approx 1.4$ eV を用いた. これらのガウス関数の半値全幅の大きさは, それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルの結果に合うように求めた. そのため, 光電子や光子の検出器のエネルギー分解能の影響だけではなく, 試料の不均一性によるガウス関数型のスペクトルの広がりの影響も考慮した. diC₈-BTBT 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションは, 図 7-4 のように, 7 個の diC₈-BTBT 分子を並べた結果から計算した. 図 7-5 にその結果を示した. diC₈-BTBT 分子の配置は, diC₈-BTBT の結晶構造解析の結果を用いた^[213]. (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の単量体 ($N=1$) の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションは, 1 個の diC₈-BTBT 分子と 1 個の TCNQ 分子の組みから計算された. また, (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の多量体 ($N>1$) の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションは, 図 7-1 (c) の様に並べたものに対して計算を行った. diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の配置は, (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の結晶構造解析の結果を用いた^[210]. 図 7-6 にそれらの結果を示した. TCNQ 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションは, TCNQ の単量体から求めた.

UV-Vis-NIR 吸収スペクトルは株式会社日立製作所の U-3500 を用いた.

(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜は, 石英基板上に TCNQ の膜厚が $t_s = 5.0 \times 10^2$ Å になるまで蒸着した.

AFM 測定は, 大気中にてノンコンタクトモードで測定した. セイコーインスツルの SPI3700 を用いた. (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜は, highly doped *n*-type Si(100) 基板上に真空蒸

着法で作製した。TCNQの膜厚が $t_s = 1.5 \times 10^2 \text{ \AA}$ になるまで蒸着した。Out-of-plane XRD測定は、株式会社リガクのUltima IVを用いた。Cuの $K\alpha$ 線 ($V_t \approx 40\text{kV}$, $I_{cu} \approx 200\text{mA}$)を用いた。(diC₈-BTBT)(TCNQ)薄膜は、highly doped *n*-type Si(100)基板上に真空蒸着法でTCNQの膜厚が $t_s = 3.0 \times 10^2 \text{ \AA}$ になるまで蒸着した。

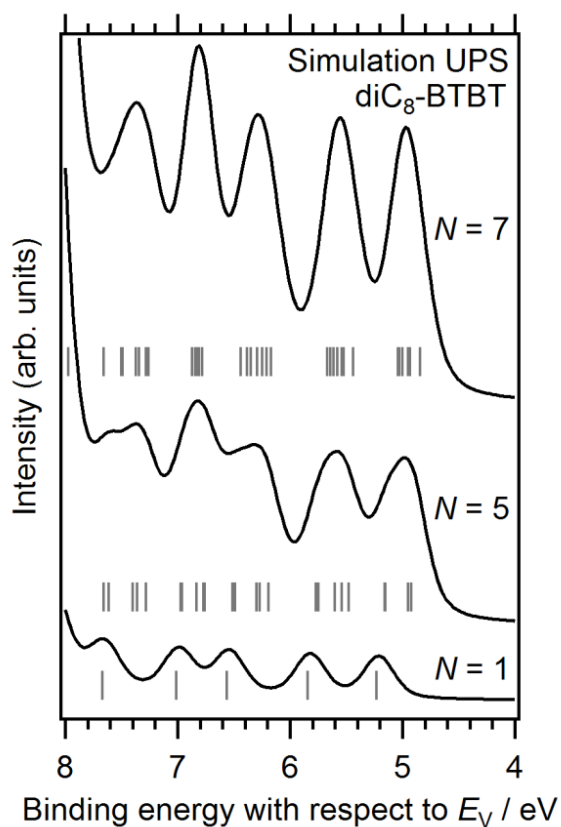


図 7-5 diC₈-BTBT 分子の UPS スペクトルのシミュレーション結果. N は diC₈-BTBT の分子数を表す. 縦線は分子軌道計算から求められたエネルギー準位を表す.

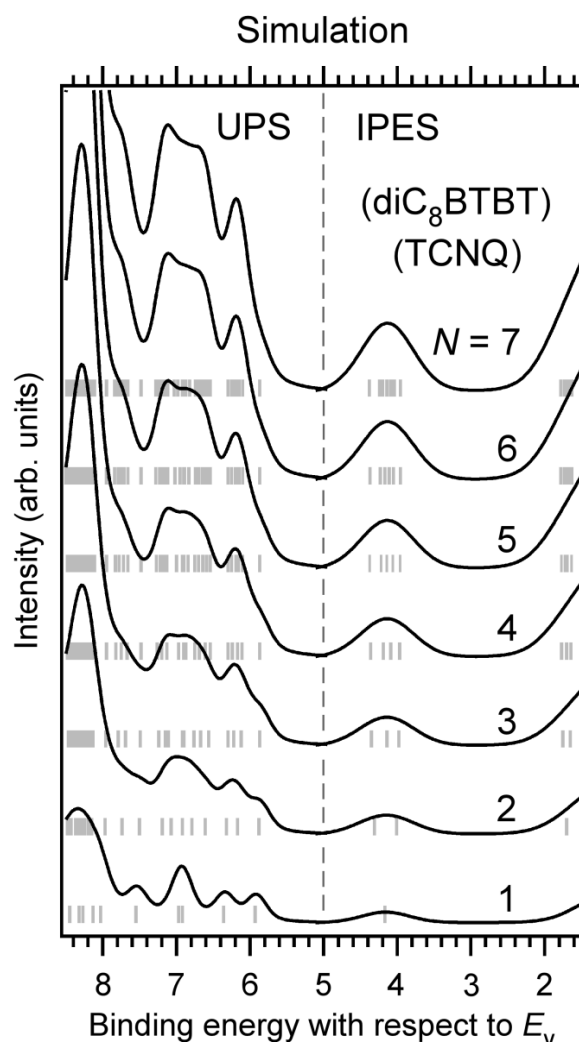


図 7-6 (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション結果. 灰色の細い縦線は, 分子軌道計算から求められたエネルギー準位を表す. 縦の点線は, UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションの境界を表す.

7.3 結果と考察

図 7-2 は, 共蒸着法で石英基板上に作製した (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを表している. 先行研究で報告されている (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の特徴である二つの CT 吸収のピークが $h\nu = 1.64 \pm 0.01$ eV (CT₁) と $h\nu = 2.20 \pm 0.01$ eV (CT₂) に現れている. したがって, (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体が共蒸着薄膜中に作られていることが分かる.

図 7-3 は, highly doped *n*-type Si 基板上の (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の (a) XRD スペクトルと (b) AFM 像を表している. 図 7-3 (a) の XRD スペクトルより, 規則的なピークが見ら

れる。これらのピークは、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 単結晶の XRD の結果^[178]を参考にすると、*c* 軸方向 ($d_c = 1.7946$ nm) に対応している。また、これらのピークの角度から推測される格子定数は $d_c = 1.77 \pm 0.01$ nm であり、単結晶の格子定数とほぼ同じであるため、基板に垂直な方向に *c* 軸が向いた結晶性の薄膜が形成されていることが明らかになった。図 7-3 (b) の AFM 像より、ステップやテラスの構造が見られるため、二次元的な結晶性の薄膜が得られていることが分かる。また、単分子層に対応すると考えられる場所の高さは、 $t_h = 2.0 \pm 0.4$ nm であり、不確かさの範囲内で (diC₈-BTBT)(TCNQ) 結晶の *c* 軸方向の格子定数と一致している。

図 7-7 は、diC₈-BTBT 薄膜と TCNQ 薄膜と (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の UPS 測定と IPES 測定の結果 (黒線 A, B, E, F, I, J) である。先行研究の TCNQ 薄膜の UPS スペクトルを比較として載せた^[220]。各スペクトルの立ち上がりやピーク的位置を表 7-1 にまとめた。点線 C, D, G, H, K, L は、各試料の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションを表している。スペクトル C と D は、7 個の diC₈-BTBT 分子を並べたときの UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション結果である。薄膜中の分子の π スタックによる分子間相互作用の効果を反映するために多量体を用いた。先行研究より、diC₈-BTBT 薄膜はヘリンボーン構造を組み、多結晶質の薄膜を形成することが分かっている^[213, 221]。スペクトル G と H は、TCNQ の単量体の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション結果である。TCNQ 薄膜は $T_s \approx 90$ K の Au 薄膜の上に形成されたため、非晶質になっていると考えられるので、単量体を用いて計算した。低温の基板上に蒸着された薄膜は、多くの場合、非晶質になることが知られている^[222-226]。基板を低温に冷やした理由は、TCNQ は真空中で非常に昇華しやすいので、測定中に TCNQ が Au 基板から脱離することを防ぐためである。TCNQ が大量に脱離した場合、真空槽の真空度が悪化し、UPS 測定や IPES 測定ができなくなる可能性がある。また、他の試料と異なり Au 基板を用いた理由は、TCNQ 薄膜を低温にしたことにより、TCNQ 薄膜の電気抵抗が増加すると考えられるので、測定中に TCNQ 薄膜が帯電しないようにするためである。

各試料の UPS スペクトルと IPES スペクトルは、シミュレーション結果とよく対応している。実験結果とシミュレーション結果の光電子強度の不一致は、二次電子によるバックグラウンドの影響であると考えられる。フェルミ準位からエネルギー的に離れている程、この影響が大きくなる。

diC₈-BTBT 薄膜の実験結果 (スペクトル A, B) とシミュレーション結果 (スペクトル C, D) の比較より、UPS スペクトルの立ち上がり a は、価電子帯の一番上のエネルギー準位

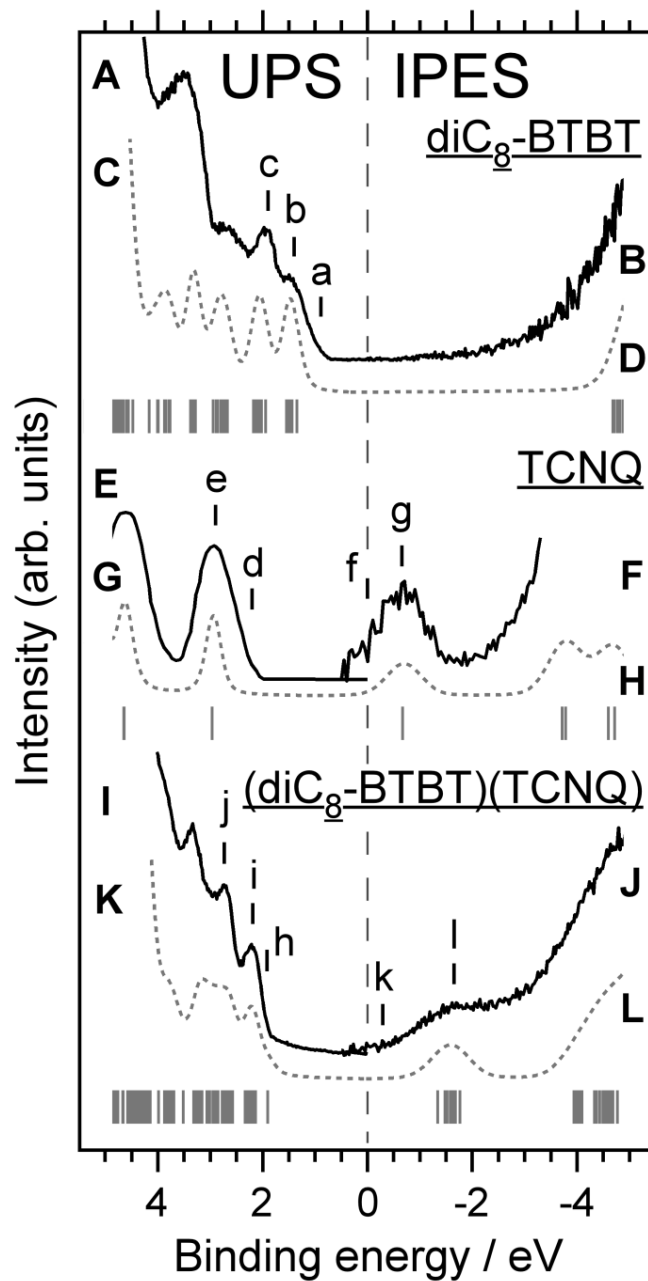


図 7-7 diC₈-BTBT 薄膜と TCNQ 薄膜と (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の UPS 測定と IPES 測定の結果. 実線の A, B, E, F, I, J が各薄膜の UPS と IPES のスペクトルである. 点線の C, D, G, H, K, L が各薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーションである. 横軸はフェルミ準位から見たとき束縛エネルギーである. 各スペクトルの立ち上がりやピークの位置を黒色の縦線 (a-l) で示した. a, d, f, h, k が各スペクトルの立ち上がりの位置を表しており, その他がピーク的位置を表している. 灰色の縦線は, 分子軌道計算から求められた各分子のエネルギー準位である.

表 7-1 図 7-7 の黒色の縦線の束縛エネルギー.

UPS-IPES			
Film		Labels of vertical bars	Binding energy with respect to E_F / eV
diC ₈ -BTBT	a	VBT	0.89 ± 0.02
	b	*1	1.40 ± 0.02
	c	*2	1.92 ± 0.01
		Work function	3.9 ± 0.1
TCNQ	d	Leading edge of HOMO	2.2 ± 0.1
	e	HOMO	2.9 ± 0.1
	f	Leading edge of LUMO	0
	g	LUMO	-0.66 ± 0.03
		Work function	4.8 ~ 5.0 [219, 227]
(diC ₈ -BTBT)(TCNQ)	h	VBT	1.90 ± 0.02
	i	*3	2.19 ± 0.01
	j	*4	2.73 ± 0.01
	k	CBB	-0.29 ± 0.11
	l	*5	-1.65 ± 0.03
		Work function	4.74 ± 0.03
		Electron affinity (= Work function + CBB)	4.45 ± 0.12

*1: Spectral structure mainly derived from the HOMO of a diC₈-BTBT molecule

*2: Spectral structure mainly derived from the second HOMO of a diC₈-BTBT molecule

*3: Spectral structure mainly derived from the HOMO of a (diC₈-BTBT)(TCNQ) complex

*4: Spectral structure mainly derived from the second HOMO of a (diC₈-BTBT)(TCNQ) complex

*5: Spectral structure derived from the LUMO of a (diC₈-BTBT)(TCNQ) complex

(VBT) に由来する。つまり、diC₈-BTBT 分子の HOMO から発達したエネルギー準位に由来すると考えられる。縦線 b と c は、UPS スペクトルのピーク位置を表している。図 7-5 より、単量体の diC₈-BTBT は、HOMO と HOMO-1 (second HOMO) 由来の二つのピークを持つ。多量体の diC₈-BTBT も、単量体の HOMO と second HOMO が発達して形成された二つのピークを持つ。したがって、b と c のピークは、diC₈-BTBT の単量体の HOMO と second HOMO に起源を持つ構造であると考えられる。一方、IPES スペクトルの立ち上がりから求められる diC₈-BTBT 薄膜の伝導帯の一番下のエネルギー準位 (CBB) は、少なく

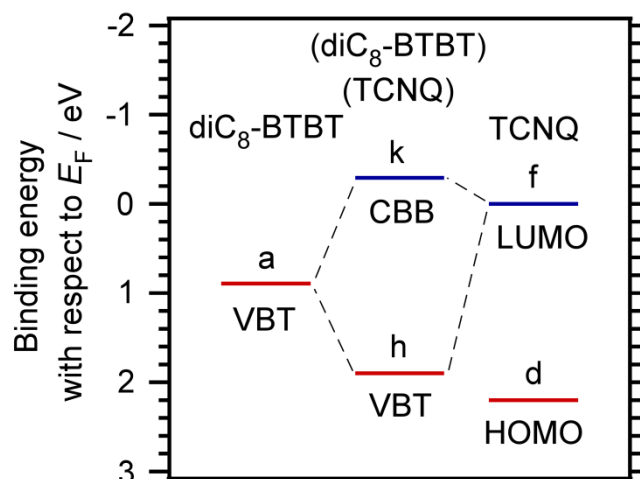


図 7-8 diC₈-BTBT 薄膜と TCNQ 薄膜と (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜のエネルギーダイアグラム。ラベル a, d, f, h, k は, 図 7-7 のものと対応している。

とも $E_{CBB} > 2 \text{ eV}$ である。

TCNQ 薄膜の実験結果 (スペクトル E, F) とシミュレーション結果 (スペクトル G, H) の比較より, UPS スペクトルの立ち上がり d は, TCNQ の HOMO に由来する立ち上がりである。d は diC₈-BTBT 薄膜の a よりも束縛エネルギーが大きい。一方, IPES スペクトルの立ち上がり f は, TCNQ の LUMO に由来する立ち上がりである。f の正確な値は装置の分解能の影響で明瞭には求められないが, フェルミ準位近傍に存在することは明らかである。結晶性薄膜と非晶質薄膜を区別するために, 結晶性薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルの立ち上がりは, それぞれ VBT と CBB と表現し, 非晶質薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルの立ち上がりは, それぞれ HOMO と LUMO の立ち上がりと表現した。縦線 e と g は, それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルのピーク位置を表しており, TCNQ 分子の HOMO と LUMO に起源を持つ構造である。

(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の電子状態は, diC₈-BTBT 薄膜や TCNQ 薄膜の電子状態とは異なる。(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルは, diC₈-BTBT 薄膜と TCNQ 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルを重ねることで再現することは出来ない。このことは, diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間で電荷移動相互作用が働いていることを示している。h は VBT, k は CBB を表しており, 縦線 i, j, l は, それぞれ UPS スペクトルと IPES スペクトルのピーク位置を表している。(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の h は, diC₈-BTBT 薄膜の a よりも束縛エネルギーが大きく, TCNQ 薄膜の d よりも束縛エネルギーが小さい。一方, (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の k は, TCNQ 薄膜の f よりもフェルミ準位か

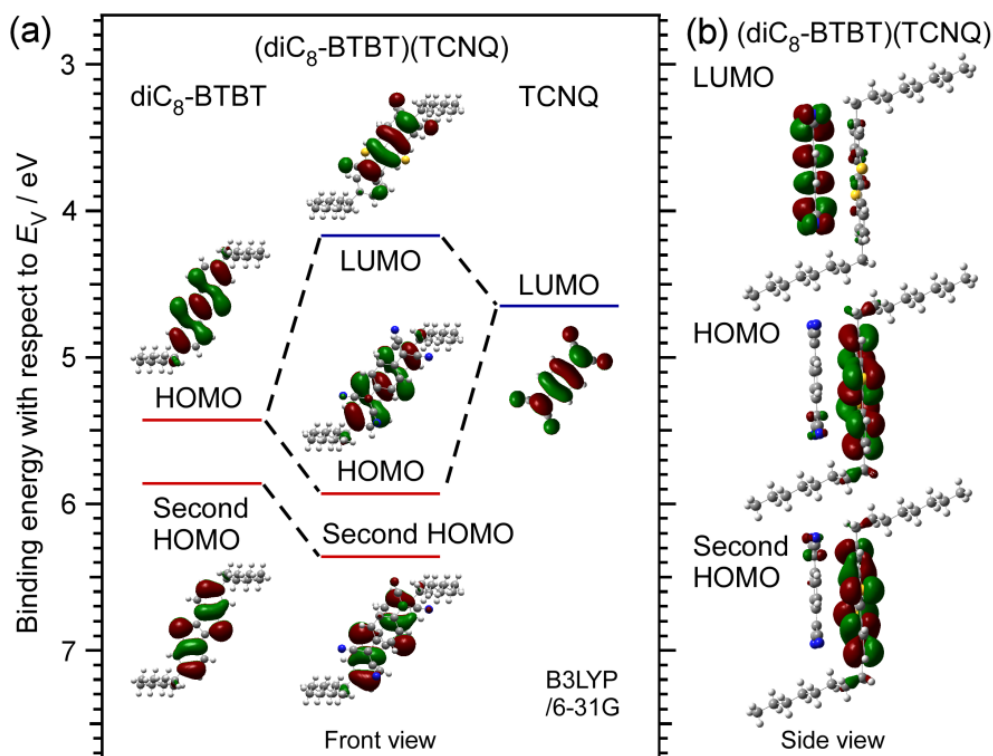


図 7-9 (a) 分子軌道計算から求められた $\text{diC}_8\text{-BTBT}$ 単量体と $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 錯体 ($N=1$) と TCNQ 単量体のエネルギーダイアグラム. 挿入図は, 各分子の分子軌道を表す. 赤色と緑色は波動関数の符号の違いを表す. (b) $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 錯体 ($N=1$) の分子軌道を横から見た図.

らエネルギー的に離れている. したがって, スペクトルの立ち上がり, どのスペクトルも一致しない. これらの結果は, 図 7-8 にまとめた. $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルのシミュレーション(スペクトル K と L)は, 図 7-1 (c) のように, $\text{diC}_8\text{-BTBT}$ 分子と TCNQ 分子をそれぞれ 7 個ずつ持つ系 ($N=7$) から求めた. 図 7-6 より, $N > 4$ の系では, 電子状態がほとんど変化しないため, $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 薄膜の電子状態の議論は, $N=7$ で十分可能であると判断した. また, これらのシミュレーションより, 縦線 i, j, l は, それぞれ $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 錯体の HOMO, second HOMO, LUMO の寄与が大きいことが明らかになった.

図 7-9 は $\text{diC}_8\text{-BTBT}$ と TCNQ の単量体と, $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 錯体 ($N=1$) の分子軌道計算の結果をまとめたものである. $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 錯体の分子軌道の特徴を理解するために, 各単量体と $(\text{diC}_8\text{-BTBT})(\text{TCNQ})$ 錯体 ($N=1$) を用いた. 図 7-9 (a) の挿入図は,

各分子の分子軌道を正面から見たときの形を表している。図 7-9 (b) の挿入図は、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の分子軌道を横から見たときの形を表している。分子軌道の赤色と緑色は、波動関数の符号の違いを表している。これらの図から、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の HOMO は、diC₈-BTBT 分子の寄与が大きく、diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間の符号が同じであることが分かる。一方、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の LUMO は、TCNQ 分子の寄与が大きく、diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間に符号が逆であることが分かる。つまり、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の HOMO は diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間に結合性軌道を形成し、LUMO は diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間に反結合性軌道を形成していることが明らかになった。これらの結果は、基底状態において、diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間に電荷移動相互作用が生じていることを示している。このことは、CN 伸縮の振動モードから 0.2 個電荷が移ると推測した先行研究の実験結果とも対応していると考えられる^[210]。また、図 7-9 のエネルギー準位のシフトは、図 7-8 で見られるスペクトルの立ち上がりのシフトとも、傾向としてよく対応している。図 7-8 より、VBT のエネルギーシフトは $\Delta E_{VBT} = 1.01 \pm 0.03$ eV、CBB (LUMO) のエネルギーシフトは $\Delta E_{CBB} = 0.29 \pm 0.11$ eV である。これらのエネルギーシフト量を結合エネルギーと単純に比較することはできないが、これらのエネルギーシフト量は、水素結合による安定化エネルギー ($15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta E_s \leq 65 \text{ kJ/mol}$) と同程度である^[228-231]。このことは、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の構造的な強さ、つまり、熱安定性に貢献している可能性が考えられる。diC₈-BTBT 単成分の薄膜は、 $T_s = 380$ K で固相と液晶相の相転移をし、 $T_s = 400$ K で液晶相と液相の相転移をする。一方、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の薄膜は、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体が分解する温度 $T_s = 443$ K まで相転移は起こらない。また、図 7-8 より、diC₈-BTBT 薄膜のフェルミ準位からの正孔の注入障壁の大きさは、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜のものよりも小さい。一方、フェルミ準位からの電子の注入障壁の大きさは、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の方が小さい。したがって、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET が *n* 型特性を示し、diC₈-BTBT 薄膜を用いた OFET が *p* 型特性を示すこととよく対応している。さらに、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の電子親和力の実験値は、UPS スペクトルと IPES スペクトルより、 $E_A = 4.45 \pm 0.11$ eV であり、分子軌道計算から求められた値は $E_A = 4.17$ eV である。これらの電子親和力の大きさは水分子の電子親和力の大きさよりも大きい。Anthopoulos らは、水の電子親和力よりも小さい電子親和力 ($E_A < 4$ eV) を持つ分子は、水と酸化還元反応をするため、大気中で *n* 型の OFET として駆動することができないと主張している^[232]。つまり、OFET の有機半導体層の中で、水分子がトラップ準位として働くと考えている。この考え方を (diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜に

適応すると、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜は水分子よりも大きな電子親和力を持つため、大気中で安定な *n* 型の OFET として働くことができると解釈することができる。

以上のことから、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の OFET の電気特性の起源を電子状態の観測から明らかにすることができた。以上の結果を、Ph₂-IDPL の電子状態や、Ph₂-IDPL を用いた OFET の電気特性と比較する。

まず、OFET の極性に関して、Ph₂-IDPL 薄膜は小さな HOMO-LUMO ギャップ（結晶性薄膜の場合： $E_g < 1$ eV）を持つため、両極性を示す。一方、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜は、大きな正孔の注入障壁（ $\phi_h = 1.90 \pm 0.02$ eV）を持つため、*n* 型のみの特徴を示す。これらの結果から、正孔や電子の注入障壁が、OFET の極性に大きな影響を与えていることを確認することができた。次に、電界効果移動度に関しては、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の場合、

$\mu_n = 1.9 \times 10^{-2}$ cm²/Vs であり^[165]、結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜の電界効果移動度

$\mu_p = 6.3 \times 10^{-3}$ cm²/Vs, $\mu_n = 1.1 \times 10^{-2}$ cm²/Vs よりも大きい、Ph₂-IDPL 単結晶の電界効果移動度 $\mu_p = 7.2 \times 10^{-1}$ cm²/Vs よりも小さい。このことから、Ph₂-IDPL の大きな π -バンドの分散幅 ($\Delta E_d = 0.79$ eV) が、高い電界効果移動度の発現に寄与している可能性が考えられる。

さらに、ON/OFF 比に関しては、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の場合、 $R_{ON/OFF} = 1 \times 10^4$ であり^[211]、TDT を使わない Ph₂-IDPL 薄膜のものよりも大きい、TDT を使った Ph₂-IDPL 薄膜

$R_{ON/OFF} > 2 \times 10^4$ よりも小さい。したがって、TDT を導入することで両極性 OFET でも、単極性 OFET と同程度の ON/OFF 比を得られることが明らかになった。以上のことから、

Ph₂-IDPL 以外の強い分子間相互作用を持つ分子との電子状態や電気特性の比較より、

Ph₂-IDPL の優れた特徴を明らかにできた。まずは、小さな HOMO-LUMO ギャップと大きな π -バンドの分散幅を持つことである。そして、TDT を導入することで単極性 OFET 並の高い ON/OFF が得られることである。さらに、Ph₂-IDPL は 2 成分系の (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体とは異なり、たった 1 種類の分子で、両極性、高い電界効果移動度、高い ON/OFF 比を発現することができることである。

7.4 結論

(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の電子状態を解明することで、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET の電気特性の起源を明らかにすることができた。(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルは、diC₈-BTBT 薄膜と TCNQ 薄膜の UPS スペクトルと IPES スペクトルとは大きく異なるため、diC₈-BTBT 分子と TCNQ 分子の間で電荷移動相互作用が働いていることを電子状態の測定から明らかにすることができた。また、各スペクトルの立ち上がりから求めたエネルギーシフトの大きさは、水素結合による安定化エネルギーと同程度であることを明らかにすることができた。このことは、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の構造的な強さ、つまり、熱安定性に貢献している可能性が考えられる。さらに、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜は、正孔の注入障壁よりも電子の注入障壁の方が小さいことを明らかにした。このことから、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET が、diC₈-BTBT 薄膜を用いた OFET とは異なり、*n* 型特性を示す理由を明らかにすることができた。加えて、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜の電子親和力の大きさから、(diC₈-BTBT)(TCNQ) 薄膜を用いた OFET が、大気中で安定な *n* 型の OFET として働く理由を明らかにすることができた。本研究のような、半導体的な性質を示す交互積層型の電荷移動錯体の電子状態を UPS と IPES で観測し、電気特性と電子状態の関係を明らかにした報告は非常に少ないため、当該分野において新しい成果と言える。

また、これらの結果を Ph₂-IDPL と比較することで、Ph₂-IDPL の優れた特徴を明らかにすることができた。一つ目は、Ph₂-IDPL が小さな HOMO-LUMO ギャップと、大きな π -バンドの分散幅を持つことである。これらのことが両極性の発現や、高い電界効果移動度の発現に大きく寄与している可能性が考えられる。二つ目は、TDT を導入することで単極性 OFET 並の高い ON/OFF が得られることである。三つ目は、Ph₂-IDPL は 2 成分系の (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体とは異なり、たった 1 種類の分子で、両極性、高い電界効果移動度、高い ON/OFF 比を発現することができることである。以上のことから、(diC₈-BTBT)(TCNQ) と Ph₂-IDPL を比較することで、ビラジカル性による強い分子間相互作用を持つ Ph₂-IDPL が、これまで強い分子間相互作用を持つ有機半導体材料として注目されてきた電荷移動錯体とは異なる興味深い特徴を持つことを明らかにすることができた。

第 8 章

まとめ

第 8 章 まとめ

第 1 章 5 節で掲げた下記の六つの本研究の目的に対し、以下のことを達成、または、説明することができた。

- ① OFET の電気特性の測定や電子状態の測定に適した高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶の作製と評価。

⇒ ガス中蒸発法とトレインサブレーション法をそれぞれ使用することで、電子状態の測定や OFET の電気特性の測定に適した結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜と Ph₂-IDPL 単結晶の作製に成功した。

以上の研究成果は、*Advanced Functional Materials* と *Applied Physics Letters* (主論文を構成する論文 1, 2) にまとめた。

- ② 高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を用いた高い電界効果移動度を持つ OFET の実現。

⇒ 高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET では、真空蒸着法で作製した非晶質の Ph₂-IDPL 薄膜を用いた OFET の電界効果移動度よりも 2 倍以上高い電界効果移動度を得ることができた。さらに、Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET では、アモルファスシリコン並みの非常に高い電界効果移動度 ($\mu_p = 7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を得ることができた。

以上の研究成果は、*Advanced Functional Materials* (主論文を構成する論文 1) にまとめた。

- ③ Ph₂-IDPL と OFET の Au 電極の界面の制御による両極性 OFET の ON/OFF 比の向上。

⇒ Au 電極と Ph₂-IDPL の層の間に、TDT の層を導入することで、OFF 電流を測定限界付近まで大きく減少させ、ON/OFF 比を大きく向上させることに成功した。両極性 OFET の長年の問題であった低い ON/OFF 比の問題を解決した。

以上の研究成果は、*Advanced Functional Materials* と *Japanese Journal of Applied Physics* (主論文を構成する論文 1, 5) にまとめた。

④ 高い結晶性の Ph₂-IDPL 薄膜のエネルギーバンド構造の観測.

⇒ 結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜の π -バンドの分散幅が $\Delta E_d = 0.79$ eV もあることを明らかにした. 閉殻の炭化水素の有機半導体としては, 非常に大きな値である. この発達したエネルギーバンド構造により, 高い電界効果移動度が得られたと考えられる.

以上の研究成果は, *Applied Physics Letters* と *MRS Online Proceedings Library* (主論文を構成する論文 2, 3) にまとめた.

⑤ Ph₂-IDPL と Au 電極の界面の吸着構造と電子状態の解明.

⇒ Au(111) 表面では, 実際に Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖を形成していることを明らかにした. また, Ph₂-IDPL が吸着することにより, Au(111) 表面のショックレー状態が大きな影響を受け, 表面電子の有効質量やフェルミ波数の大きさが変化することを明らかにした. そして, これらの実験結果から, Ph₂-IDPL と Au(111) の界面で生じる界面電気二重層の成因について, 軌道混成による分極の影響という新しい解釈を提案することができた.

界面の電子状態の研究に関して, 2015年度量子ビームサイエンスフェスタにて学生奨励賞を頂いた.

⑥ 他の強い分子間力を持つ有機半導体分子と Ph₂-IDPL の電気特性と電子状態の比較.

⇒ 強い分子間相互作用を持つ有機半導体材料である (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体の電子状態と OFET の電気特性の関係を明らかにした. Ph₂-IDPL と比較することで, ビラジカル性による強い分子間相互作用が, これまで強い分子間相互作用を持つ有機半導体材料として注目されてきた電荷移動錯体とは異なる興味深い特徴を引き起こすことを明らかにすることができた. また, TDT SAM を導入した Ph₂-IDPL 薄膜を用いた両極性 OFET の ON/OFF 比が, 単極性 OFET と同程度であることを, (diC₈-BTBT)(TCNQ) 錯体を用いた単極性 OFET の ON/OFF 比との比較から示すことができた.

以上の研究成果は, *Organic Electronics* (主論文を構成する論文 4) にまとめた.

以上のことから、本研究の目的である Ph₂-IDPL の電子状態とそれを用いた OFET の電気特性を解明することができた。表 1-1 に対する答えを表 8-1 にまとめた。ビラジカル性というこれまであまり注目されてこなかった性質が、基礎研究と応用研究の両方の面で、非常に興味深い特徴を示すことを明らかにすることができた。このような有機ビラジカロイドを用いた OFET 作製の研究や電子状態の研究は、非常に報告が少ない。また、有機ビラジカロイドを用いた OFET でアモルファスシリコン並の電界効果移動度を実現した報告は、本研究が初めてである。そのため、ビラジカル性をもつ有機半導体分子が有機デバイスの新しい材料として大きな可能性を持つことを示すことができた。したがって、本研究は当該分野において、基礎研究のみならず、応用研究の観点からも十分に価値があると考えられる。

表 8-1 Ph₂-IDPL の研究の大まかなまとめ。非晶質の薄膜の OFET の電気特性は参考文献 [112] を引用し、電子状態は参考文献 [84] を引用した。表 1-1 に対する答えとしてまとめた。

結晶性	非晶質の薄膜 → 高い結晶性の薄膜 → 単結晶 →			
作製手法	真空蒸着法	ガス中蒸発法	トレイン サブレーション法 (物理気相法)	
OFET	電界効果移動度 $\mu / \text{cm}^2/\text{Vs}$	<i>p</i> type 2.6×10^{-3} <i>n</i> type 3.2×10^{-3}	6.3×10^{-3} 1.1×10^{-2}	7.2×10^{-1} —
	On/off比	1×10^3	8.7	57
		TDT SAMを用いることで 2×10^4 まで向上する。		
電子状態	薄膜	単量体の電子状態に 対応する。	バンド計算に 対応する。	
	界面	Au(111)上では、Ph ₂ -IDPLは擬一次元分子鎖を組み結晶化する。		

参考論文・参考文献

- [1] 山口 次郎, 田中 哲朗, 犬石 嘉雄, 浜川 圭弘 共 著: 「大学課程 半導体工学 (第3版)」 オーム社 (1990).
- [2] 宇野 良清, 津屋 昇, 新関 駒二郎, 森田 章, 山下 次郎 共訳: 「キッテル 固体物理学入門 (上)」 丸善 (2005).
- [3] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids* (WILEY-VCH, 2007).
- [4] D. D. Eley, *Nature*, **162**, 819 (1948).
- [5] D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry, D. H. Taysum, *Transactions of the Faraday Society*, **49**, 79 (1953).
- [6] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954) .
- [7] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 213 (1956).
- [8] Koch, Ueno, Wee (Eds.), *The Molecule-Metal Interface* (WILEY-VCH 2013) .
- [9] H. Akamatsu, H. Inkuchi, *J. Chem. Phys.*, **18**, 810 (1950).
- [10] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Chem.*, **49**, 1210 (1986).
- [11] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [12] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.*, **11**, 605 (1999).
- [13] T. B. Singh, P. Senkarabacak, N. S. Sariciftci, A. Tanda, C. Lackner, R. Hagelauer, G. Horowitz, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 033512 (2006).
- [14] A. J. Kronemeijer, E. Gili, M. Shahid, J. Rivnay, A. Salleo, M. Heeney, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **24**, 1558 (2012).
- [15] G. Dell'Erba, A. Luzio, D. Natali, J. Kim, D. Khim, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh, M. Cairon, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 153303 (2014).
- [16] Y. Takeda, Y. Yoshimura, F. A. E. B. Adib, D. Kumaki, K. Fukuda, S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 04DK03 (2015).
- [17] B.-B. Cui, J.-H. Tang, J. Yao, Y.-W. Zhong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9192 (2015).
- [18] K.-J. Baeg, D. Khim, J. Kim, B.-D. Yang, M. Kang, S.-W. Jung, I.-K. You, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2915 (2012).
- [19] M. Mirza, J. Wang, L. Wang, J. He, C. Jiang, *Organic Electronics*, **24**, 96 (2015).
- [20] J. D. Wright, *Molecular crystals* (Cambridge University Press 1995).
- [21] A. B. Chwang, C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.*, **90**, 1342 (2001).

- [22] F. Bussolotti, J. Yang, A. Hinderhofer, Y. Huang, W. Chen, S. Kera, A. T. S. Wee, N. Ueno, *Phys. Rev. B*, **89**, 115319 (2014).
- [23] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, R.A. Pascal, Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 181 (2000).
- [24] S. Braun, X. Liu, W.R. Salaneck, M. Fahlman, *Org. Electron.*, **11**, 212 (2010).
- [25] R. J. Murdey, W. R. Salaneck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 3751 (2005).
- [26] M. Sing, U. Schwingenschlögl, and R. Claessen, P. Blaha, J. M. P. Carmelo, L. M. Martelo, P. D. Sacramento, M. Dressel, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. B*, **68**, 125111 (2003).
- [27] K. Akaike, N. Koch, M. Oehzelt, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 223303 (2014).
- [28] J.-P. Yang, Q. -J. Sun, K. Yonezawa, A. Hinderhofer, A. Gerlach, K. Broch, F. Bussolotti, X. Gao, Y. Li, J. Tang, F. Schreiber, N. Ueno, S.-D. Wang, S. Kera, *Org. Electron.*, **15**, 2749 (2014).
- [29] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Bröker, R.L. Johnson, F. Schreiber, N. Koch, *Org. Electron.*, **9**, 111 (2008).
- [30] S. S. Won, M. Sheldon, N. Mostovych, J. Kwak, B.-S. Chang, C. W. Ahn, A. I. Kingon, I. W. Kim, S.-H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 202901 (2015).
- [31] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 122105 (2007).
- [32] T. Lei, J.-H. Dou, Z.-J. Ma, C.-H. Yao, C.-J. Liu, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20025 (2012).
- [33] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **107**, 1296 (2007).
- [34] E. J. Meijer, D. M. De leeuw, S. Setayesh, E. V. Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, **2**, 678 (2003).
- [35] J. Zaumseil, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, **5**, 69 (2006).
- [36] M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12851 (2006).
- [37] T. Takahashi, T. Takenobua, J. Takeya, Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 033505 (2006).
- [38] T. Yasuda, T. Tsutsui, *Chem. Phys. Lett.*, **402**, 395 (2005).
- [39] N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Jinno, K. Kuribara, T. Sekitani, T. Someya, *Nat. Commun.*, **6**, 7461 (2014).
- [40] V. E. Bottom, *Physics Today*, **17**, 24 (1964).
- [41] 和田 正信, 関 寅雄 訳: 「電界効果トランジスタ」近代科学社 (1967).

- [42] Espacenet Patent search, Bibliographic data: GB439457 (A) — 1935-12-06,
http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=BDEB8D77713A4CB4E21B745E5139E03E.espacenet_levelx_prod_2?FT=D&date=19351206&DB=&locale=en_EP&CC=GB&NR=439457A&KC=A&ND=1 (2016年9月21日時点で閲覧可能).
- [43] 半導体の歴史 – JEITA 半導体部会, <http://semicon.jeita.or.jp/history/>
 (2016年9月21日時点で閲覧可能).
- [44] T. Takano, H. Yamauchi, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo, *Appl. Phys. Express*, **2**, 0715 (2009).
- [45] 工藤 一浩 監修:「有機トランジスタ材料の評価と応用」シーエムシー出版 (2005).
- [46] 谷口 彬雄 監修:「有機半導体の応用展開」シーエムシー出版 (2003).
- [47] 鈴木 昭 著:「トランジスタの動作原理と応用」学献社 (1995).
- [48] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, and Y. Nakazawa, *Appl. Phys. Chem.*, **90**, 102120 (2007).
- [49] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, *J. Appl. Phys.*, **92**, 5259 (2002).
- [50] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999).
- [51] K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, H. Koinuma, *Adv. Mater.*, **18**, 1713 (2006).
- [52] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 122105 (2007).
- [53] J. Rivnay, L. H. Jimison, J. E. Northrup, M. F. Toney, R. Noriega, S. Lu, T. J. Marks, A. Facchetti, A. Salleo, *Nat. Mat.*, **8**, 952 (2009).
- [54] T. W. Kelley, C. D. Fribie, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4538 (2001).
- [55] V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4773 (2003).
- [56] X. Cai, D. Ji, L. Jiang, G. Zhao, J. Tan, G. Tian, J. Li, W. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 063305 (2014).
- [57] B. J. Kim, H. Yu, J. H. Oh, M. S. Kang, J. H. Cho, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10743 (2013).
- [58] K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Soeda, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 05DC10 (2013).

- [59] M. E. Gershenson, V. Podzorov, A. F. Morpurgo, *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 973 (2006).
- [60] C. H. Lee, T. Schiros, E. J. G. Santos, B. Kim, K. G. Yager, S. J. Kang, S. Lee, J. Yu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, E. Kaxiras, C. Nuckolls, P. Kim, *Adv. Mater.*, **26**, 2812 (2014).
- [61] Y. Fukaya, A. Inoue, Y. Fukunishi, S. Hotta, T. Yamao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 05DC09 (2013).
- [62] M. Yamagishi, Y. Tominari, T. Uemura, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 053305 (2009).
- [63] W. Xie, K. A. McGarry, F. Liu, Y. Wu, P. P. Ruden, C. J. Douglas, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11522 (2013).
- [64] B. Elmer, O. Schlemper, D. Britton, *Acta. Cryst.*, **18**, 419 (1965).
- [65] Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Org. Chem.*, **57**, 20 (1992).
- [66] K. Imaeda, Y. Yamashita, Y. Li, T. Mori, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Mater. Chem.*, **2**, 115 (1992).
- [67] 齋藤 軍治 著：「有機物性化学の基礎」 化学同人 (2006).
- [68] 鹿兒島 誠一 編著：「低次元導体—有機導体の多彩な物理と密度波—」 裳華房 (2000).
- [69] K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1619 (1999).
- [70] P. Schweyen, K. Brandhorst, R. Wicht, B. Wolfram, M. Brering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8213 (2015).
- [71] Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11845 (2014).
- [72] K. Ohashi, T. Kubo, T. Masui, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, Y. Kai, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2018 (1998).
- [73] T. Kubo, *Chem. Lett.*, **44**, 111 (2015).
- [74] J. Kolc, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7391 (1973).
- [75] A. Shimizu, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, *Chem. Commun.*, **48**, 5629 (2012).
- [76] A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Tobe, *Angew. Chem.*, **125**, 6192 (2013).
- [77] M. Abe, *Chem. Rev.*, **113**, 7011 (2013).

- [78] A. Shimizu, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, Y. Morita, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14421 (2010).
- [79] T. Kubo, A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Org. Lett.*, **9**, 81 (2007).
- [80] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. SOC.*, **105**, 5136 (1983).
- [81] A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Matsuzaki, H. Okamoto, M. Nakano, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5482 (2009).
- [82] Z. Sun, J. Wu, *Top. Curr. Chem.*, **349**, 197 (2012).
- [83] A. Iwasaki, L. Hu, R. Suizu, K. Nomura, H. Yoshikawa, K. Awaga, Y. Noda, K. Kanai, Y. Ouchi, . Seki, H. Ito, *Angew. Chem.* **121**, 4082 (2009).
- [84] K. Kanai, H. Yoshida, Y. Noda, A. Iwasaki, R. Suizu, J. Tsutumi, H. Imabayashi, Y. Ouchi, N. Sato, K. Seki, K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11432 (2009).
- [85] K. Kanai, H. Koike, R. Suizu, K. Awaga, K. Mase, T. Kubo, *J. Vac. Soc. Jap.*, **56**, 32 (2013).
- [86] T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem.*, **117**, 6722 (2005).
- [87] T. Kubo, M. Sakamoto, M. Akabane, Y. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Akita, K. Inoue, T. Takui, K. Nakasuji, *Angew. Chem.*, **116**, 6636 (2004).
- [88] T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7997 (2001).
- [89] Z. Sun, K. -W. Huang, J. Wu, *J. Am Chem. Soc.*, **133**, 11896 (2011).
- [90] K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1619 (1999).
- [91] R. C. Haddon, S. V. Chichester, S. M. Stein, J. H. Marshall, A. M Mujsce, *J. Org. Chem.*, **52**, 711 (1987).
- [92] P. A. Koutentis, Y. Chen, Y. Cao, T. P. Best, M. E. Itkis, L. Beer, R. T. Oakley, A. W. Cordes, C. P. Brock, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3864 (2001).
- [93] L. Beer, S. K. Mandal, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, B. Donnadiou, R. C. Haddon, *Crystal Growth & Design*, **7**, 802 (2007).
- [94] L. Beer, R. W. Reed, C. M. Robertson, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *Org. Lett.*, **10**, 3121 (2008).

- [95] R. C. Haddon, F. Wudl, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, R. E. Cais, F. B. Bramwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7629 (1978).
- [96] J. Inoue, K. Fukui, T. Kubo, S. Nakazawa, K. Sato, D. Shiomi, Y. Morita, K. Yamamoto, T. Takui, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12702 (2001).
- [97] A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 11021 (2010).
- [98] L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6004 (1986).
- [99] Z. D. Pozun, X. Su, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 13862 (2013).
- [100] C. D. Bryan, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 330 (1996)
- [101] M. M. Greenberg, S. C. Blackstock, K. J. Stone, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3671 (1989).
- [102] J. H. Reynolds, J. A. Berson, K. K. Kumashiro, J. C. Duchamp, K. W. Zilm, J. C. Scaiano, A. B. Berinstain, A. Rubello, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8073 (1993).
- [103] D. E. Seeger, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5147 (1983).
- [104] L. V. Slipchenko, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, 118, 6874 (2003).
- [105] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7195 (2000).
- [106] K. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 383 (2005).
- [107] J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2552 (1991).
- [108] M. J. Frisch , G. W. Trucks , H. B. Schlegel , G. E. Scuseria , M. A. Robb , J. R. Cheeseman , G. Scalmani , V. Barone , B. Mennucci , G. A. Petersson , H. Nakatsuji , M. Caricato , X. Li , H. P. Hratchian , A. F. Izmaylov , J. Bloino , G. Zheng , J. L. Sonnenberg , M. Hada , M. Ehara , K. Toyota , R. Fukuda , J. Hasegawa , M. Ishida , T. Nakajima , Y. Honda , O. Kitao , H. Nakai , T. Vreven , J. A. Montgomery Jr. , J. E. Peralta , F. Ogliaro , M. Bearpark , J. J. Heyd , E. Brothers , K. N. Kudin , V. N. Staroverov , T. Keith , R. Kobayashi , J. Normand , K. Raghavachari , A. Rendell , J. C. Burant , S. S. Iyengar , J. Tomasi , M. Cossi , N. Rega , J. M. Millam , M. Klene , J. E. Knox , J. B. Cross , V. Bakken , C. Adamo , J. Jaramillo , R. Gomperts , R. E. Stratmann ,

- O. Yazyev , A. J. Austin , R. Cammi , C. Pomelli , J. W. Ochterski , R. L. Martin , K. Morokuma , V. G. Zakrzewski , G. A. Voth , P. Salvador , J. J. Dannenberg , S. Dapprich , A. D. Daniels , O. Farkas , J. B. Foresman , J. V. Ortiz , J. Cioslowski , D. J. Fox , Gaussian 09 B. 01 , Gaussian, Inc. , Wallingford, CT, USA (2010).
- [109] 古池 晴信, 東京理科大学大学院理工学研究科物理学専攻 金井研究室 「有機ピラジカロイド Ph₂-IDPL の電子構造の解明と両極性有機電界効果トランジスタへの応用」 (2013) 修士論文.
- [110] K. Kanai, Y. Noda, K. Kato, T. Kubo, K. Iketaki, A. Shimizu, Y. Ouchi, K. Nakasuji, K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12570 (2010).
- [111] J. Huang, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1634 (2007).
- [112] M. Chikamatsu, T. Mikami, J. Chisaka, Y. Yoshida, R. Azumi, K. Yase, A. Shimizu, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasuji, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 043506 (2007).
- [113] P. Atkins, J. D. Paula 著, 千原 秀昭, 中村 亘男 訳: 「アトキンス 物理化学 (下) 第 8 版」 東京化学同人 (2009 年).
- [114] 紫外可視分光光度計の原理と応用 - 日本分析機器工業会
<http://www.jaima.or.jp/jp/basic/spectroscopy/uvvis.html> (2016 年 9 月 25 日時点で閲覧可能) .
- [115] 松村 源太郎 訳: 「カリティ 新版 X 線回折要論」 アグネ承風社 (2011).
- [116] 中井 泉, 泉 富士夫 編集: 「粉末 X 線解析の実際 第 2 版」 朝倉書店 (2012).
- [117] 「操作ガイド〜SPI3700 シリーズ〜」 Seiko Instruments Inc. (マニュアル) .
- [118] ダイナミック・フォース・モード (DFM) 原理解説 | 日立ハイテクサイエンス
<http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/em/spm/principle/b3dfm.html>
(2016 年 9 月 29 日時点で閲覧可能) .
- [119] 深津 晋 著: 「図解入門 よくわかる最新薄膜の基本と仕組み」 秀和システム (2011).
- [120] 偏光顕微鏡を基本から学ぶ | 顕微鏡を学ぶ | Microscope Labo オリンパス
<http://microscopelabo.jp/learn/cat003/> (2016 年 9 月 29 日時点で閲覧可能) .
- [121] 偏光顕微鏡のしくみと観察方法 - So-net
<http://www008.upp.so-net.ne.jp/earth-sc/hennkoukennbikyoku2.pdf>
(2016 年 9 月 29 日時点で閲覧可能) .
- [122] 左貝 潤一 著: 「光学の基礎」 コロナ社 (2007).

- [123] 宮崎 嵩大, 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系) 物性化学研究室
「高エネルギー分光および振動分光による Poly(3-hexylthiophene) 薄膜の構造と電子構造の解明」(2010) 博士論文.
- [124] 染野 檀, 安盛 岩雄 著 : 「表面分析」 講談社 (1986).
- [125] D. Briggs, M. P. Seah 編著, 合志 陽一, 志水 隆一 監訳, 表面物理学研究会 訳 : 「表面分析 (上) 基礎と応用」アグネ承風社 (2001).
- [126] 二瓶 好正 編集 : 「固体の表面を測る」 学会出版センター (2000).
- [127] J. Als-Nielsen, D. McMorrow 原著, 雨宮 慶幸, 高橋 敏男, 百生 敦 監訳, 篠原 佑也, 白澤 徹郎, 矢代 航 訳 : 「X 線物理学の基礎」 講談社 (2012).
- [128] S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, H. Ishii, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 156401 (2010).
- [129] H. kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, K. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 247601 (2007).
- [130] S. Hasegawa, H. Ishii, N. Ueno, *表面科学*, **15**, 573 (1994).
- [131] J. Als-Nielsen, D. McMorrow 著 : 「X 線物理学の基礎」 講談社 (2012).
- [132] James B. Foresman, Eileen Frisch 共著, 田崎健三 訳 : 「電子構造論による化学の探究」 第二版, ガウシアン社 (1998).
- [133] 原田 義也 著 : 「量子化学 上巻」 裳華房 (2009).
- [134] 原田 義也 著 : 「量子化学 下巻」 裳華房 (2009).
- [135] 岩澤 康裕, 中村 潤児, 福井 賢一, 吉信 淳 共著 : 「ベーシック表面化学」 化学同人 (2010).
- [136] 塚田 捷 著 : 「表面物理入門」 東京大学出版会 (1996).
- [137] 二瓶 好正 編集 : 「固体の表面を測る」 学会出版センター (2000).
- [138] 宇野 良清, 津屋 昇, 新関 駒二郎, 森田 章, 山下 次郎 共訳 : 「キッテル 固体物理学入門 (下)」 丸善 (2005).
- [139] 曾根 純一 編 : 「表面・界面の物理」 丸善 (1996).
- [140] C. Liang, Z. W. Hua, H. Y. Yan, C. T. Xin, Z. Z. Yuan, W. Li, X. F. Qiang, I. Kurash, Q. H. Jie, W. J. Ou, *Chinese Sci. Bull.*, **56**, 33 (2011).
- [141] J. Stöhr, “NEXAFS Spectroscopy”. Springer (1996).
- [142] J. T. Francis, A. P. Hitchcock, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6598 (1992).

- [143] N. Kawatsuki, Y. Inada, M. Kondo, Y. Haruyama, S. Matsui, *Macromolecules*, **47**, 2080 (2014).
- [144] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.*, **5**, 3005 (2014).
- [145] 神山 雅英, 菅田 栄治 編集代表 : 「薄膜工学ハンドブック (エレクトロニクスへの応用)」 オーム社書店 (1964).
- [146] 後藤 芳彦 著 : 「結晶成長」 内田老鶴圃 (2003).
- [147] 渡辺 信淳, 渡辺 昌, 玉井 康勝 共著 : 「表面および界面」 共立出版株式会社 (1981).
- [148] J. C. Sánchez-López, A. Justo, and A. Fernández, *Langmuir*, **15**, 7822 (1999).
- [149] T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 705 (1977).
- [150] S. Yatsuya, S. Kasukabe, R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 1675 (1973).
- [151] T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1213 (1976).
- [152] M. Takeda, S. Sakai, A. Kawasaki, Y. Hattori, M. Katoh, *Mat. Sci. Eng.*, **294**, 842 (2000).
- [153] H. Usui, H. Miyabayashi, K. Tanaka, M. Tamada, H. Koshikawa, F. Hosoi, T. Suwa, *The Institute Electronics Information and Communication Engineers*, **98**, 33 (1998).
- [154] T. Watanabe, H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5211 (2000).
- [155] Q. Liu, Y. Li, X. Wang, W. Huang, J. Ma, Y. Li, Y. Shi, X. Wang, Z. Hu, *Org. Electron.*, **15**, 1799 (2014).
- [156] 山崎 勝義 著 : 「衝突頻度と平均自由行程」 漁火書店 (2005).
- [157] 国立天文台 編 : 「理科年表 平成 18 年」 丸善 (2006).
- [158] M. Oda, S. Hayashi, M. Ohsawa, Y. Hayashi, K. Tei, *表面技術*, **59**, 732 (2008).
- [159] 阿部 修治, 下位 幸弘, *応用物理*, **76**, 1174 (2007).
- [160] 水口 仁, *日本写真学会誌*, **70**, 268 (2007).
- [161] H. Koike, T. Kubo, K. Uchida, M. Chikamatsu, R. Azumi, K. Mase, and K. Kanai, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 134103 (2013).
- [162] D. Hobara, Y. Uno, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3437 (2001).
- [163] T. Nagano, M. Tsutsui, R. Nouchi, N. Kawasaki, Y. Ohta, Y. Kubozono, N. Takahashi, A. Fujiwara, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7211 (2007).
- [164] G. E. Poirier, *Langmuir*, **15**, 1167 (1999).
- [165] W. Wang, T. Lee, M. A. Reed, *Phys. Rev. B*, **68**, 035416 (2003).

- [166] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, Ch. Wöll, *J. Appl. Phys.*, **100**, 114517 (2006).
- [167] R. Schmechel, M. Ahles, H. V. Seggern, *J. Appl. Phys.*, **98**, 084511 (2005).
- [168] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005).
- [169] Y. Takahashi, M. Tsuji, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Iwasa, K. Marumoto, *Appl. Phys. Express*, **6**, 041603 (2013).
- [170] W. Shi, J. Ye, J. G. Checkelsky, C. Terakura, Y. Iwasa, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2005 (2014).
- [171] H. Koike, M. Chikamatsu, R. Azumi, J. Tsutsumi, K. Ogawa, W. Yamane, T. Nishiuchi, T. Kubo, T. Hasegawa and K. Kanai, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 277 (2016).
- [172] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8138 (2004).
- [173] R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **15**, 15 (2003).
- [174] D. He, Y. Zhang, Q. Wu, R. Xu, H. Nan, J. Liu, J. Yao, Z. Wang, A. Yuan, Y. Li, Y. Shi, J. Wang, Z. Ni, L. He, F. Miao, F. Song, H. Xu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. B. Xu, X. Wang, *Nat. Commun.*, **5**, 5162 (2014).
- [175] F. Reinert, G. Nicolay, *Appl. Phys. A*, **78**, 817 (2004).
- [176] K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, *Thin Solid Films*, **517**, 3276 (2009).
- [177] F. Forster, A. Bendounan, J. Ziroff, F. Reinert, *Surf. Sci.*, **600**, 3870 (2006).
- [178] F. Forster, G. Nicolay, F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner, *Surf. Sci.*, **160**, 532 (2003).
- [179] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, F. Reinert, *Surf. Sci.*, **603**, 354 (2009).
- [180] A. Scheybal, K. Müller, R. Bertschinger, M. Wahl, A. Bendounan, P. Aebi, T. A. Jung, *Phys. Rev. B*, **79**, 115406 (2009).
- [181] A. Crepaldi, S. Pons, E. Frantzeskakis, F. Calleja, M. Etzkorn, A. P. Seitsonen, K. Kern, H. Brune, M. Grioni, *Phys. Rev. B*, **87**, 115138 (2013).
- [182] D. A. Luh, K. R. Li, R. Y. Huang, C. H. Chen, C. M. Cheng, K. D. Tsuei, C. H. Wang, Y. W. Yang, *Surf. Sci.*, **635**, 11 (2015).

- [183] F. Schiller, J. Cordon, D. Vyalikh, A. Rubio, J. E. Ortega, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 016103 (2005).
- [184] A. Bendounan, F. Forster, J. Ziroff, F. Schmitt, F. Reinert, *Phys. Rev. B*, **72**, 075407 (2005).
- [185] E. Bertel, *Surf. Sci.*, **331**, 1136 (1995).
- [186] T. Andreev, I. Barke, H. Hövel, *Phys. Rev. B*, **70**, 205426 (2004).
- [187] F. Forster, A. Bendounan, F. Reinert, V.G. Grigoryan, M. Springborg, *Surf. Sci.*, **601**, 5595 (2007).
- [188] P. C. Snijders, H. H. Weitering, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 307 (2010).
- [189] J. N. Crain, A. Kirakosian, K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, J. L. McChesney, J. L. Lin, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 176805 (2003).
- [190] H. Cercellier, Y. F. Revurat, B. Kierren, F. Reinert, D. Popoviæ, D. Malterre, *Phys. Rev. B*, **70**, 193412 (2004).
- [191] D. A. Luh, K. R. Li, R. Y. Huang, C. H. Chen, C. M. Cheng, K. D. Tsuei, C. H. Wang, Y. W. Yang, *Surf. Sci.*, **635**, 11 (2015).
- [192] M. Marksa, A. Schöllb, U. Höfer, *J. Electron. Spectrosc.*, **195**, 263 (2014).
- [193] B. W. Caplins, D. E. Suich, A. J. Shearer, C. B. Harris, *Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1679 (2014).
- [194] C. T. Chen, N. V. Smith, *Phys. Rev. B*, **40**, 7484 (1989).
- [195] K. Ozawa, Y. Mimori, H. Kato, M. Emori, H. Sakama, S. Imanishi, K. Edamoto, K. Mase, *Surf. Sci.*, **623**, 6 (2014).
- [196] D. Malterre, B. Kierren, Y. F. Revurat, S. Pons, A. Tejada, C. Didiot, H. Cercellier, A. Bendounan, *New Journal of Physics*, **9**, 391 (2007).
- [197] A. Tamai, A. P. Seitsonen, F. Baumberger, M. Hengsberger, Z. X. Shen, T. Greber, J. Osterwalder, *Phys. Rev. B*, **77**, 075134 (2008).
- [198] A. Tamai, W. Meevasana, P. D. C. King, C. W. Nicholson, A. de la Torre, E. Rozbicki, F. Baumberger, *Phys. Rev. B*, **87**, 075113 (2013).
- [199] K. Lauwaet, K. Schouteden, E. Janssens, C. V. Haesendonck, P. Lievens, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 475507 (2012).
- [200] H. Öström, L. Triguero, M. Nyberg, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 046102 (2003).
- [201] W. Yamane, H. Koike, M. Chikamatsu, T. Kubo, T. Nishiuchi, and K. Kanai,

- Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 011601 (2016).
- [202] S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9266 (1998).
- [203] H. Ishiia, E. Morikawa, S.J. Tang, D. Yoshimura, E. Ito, K. Okudaira, T. Miyamae, S. Hasegawa, P.T. Sprunger, N. Ueno, K. Seki, V. Saile, *J. Electron. Spectrosc.*, **101**, 559 (1999).
- [204] LEEDpat, Version 4.2, utility by K.E. Hermann (FHI) and M.A. Van Hove (HKBU), Berlin / Hong Kong, 2014 ; see also.
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/index.html>.”
(2016 年 10 月 6 日 時 点で閲覧可能) .
- [205] V. C. Felicissimo, A. Cesar, Y. Luo, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7385 (2005).
- [206] Y. Hosoi, Y. Sakurai, M. Yamamoto, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Surf. Sci.*, **515**, 157 (2002).
- [207] J. L. F. D. Silva, C. Stampf, M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **72**, 075424 (2005).
- [208] K. Seki, T. Nishi, Y. Morikawa, H. Ishii, K. Kanai, SID Symposium Digest of Technical Papers, 36, 1752 (2005).
- [209] Y. Morikawa, H. Ishii, K. Seki, *Phys. Rev. B*, **69**, 041403 (2004).
- [210] J. Tsutsumi, S. Matsuoka, S. Inoue, H. Minemawari, T. Yamada, T. Hasegawa, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 1976 (2015).
- [211] Y. Shibata, J. Tsutsumi, S. Matsuoka, K. Matsubara, Y. Yoshida, M. Chikamatsu, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 143303 (2015).
- [212] Z. He, S. Shaik, S. Bi, J. Chen, D. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 183301 (2015).
- [213] T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **20**, 3388 (2008).
- [214] B. Mukherjee, T. Joo Shin, K. Sim, M. Mukherjee, J. Lee, S. H. Kima, S. Pyo, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9047 (2010).
- [215] B. Mukherjee, M. Mukherjee, K. Sim, S. Pyo, *J. Mater. Chem.*, **21**, 1931 (2011).
- [216] H. T. Yi, Y. Chen, K. Czelen, V. Podzorov, *Adv. Mater.*, **23**, 5807 (2011).

- [217] H. Méndez, G. Heimel, A. Opitz, K. Sauer, P. Barkowski, M. Oehzelt, J. Soeda, T. Okamoto, J. Takeya, J.B. Arlin, J.Y. Balandier, Y. Geerts, N. Koch, I. Salzmänn, *Angew. Chem.*, **125**, 7905 (2013).
- [218] H. Méndez, G. Heimel, S. Winkler, J. Frisch, A. Opitz, K. Sauer, G. Wegner, M. Oehzelt, C. Röthel, S. Duhm, D. Töbrens, N. Koch, I. Salzmänn, *Nat. Commun.*, **6**, 8560 (2015).
- [219] F. Schedin, G. Thornton, R.I.G. Uhrberg, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 41 (1997).
- [220] W.D. Grobman, R.A. Pollak, D.E. Eastman, E.T. Maas Jr., B.A. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 534 (1974).
- [221] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature*, **475**, 364 (2011).
- [222] R. Elermann, G.M. Parklison, H. Bassler, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **87**, 544 (1983).
- [223] H. Nakayama, T. Hosokawa, K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 275 (1998).
- [224] N. Ueno, K. Sugita, *Phys. Rev. B*, **42**, 1659 (1990).
- [225] K. Ishii, Y. Kobayashi, K. Sakai, H. Nakayama, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 24827 (2006).
- [226] M. Holz, P. Ziemann, W. Buckel, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1584 (1983).
- [227] R. J. Murdey, W.R. Salaneck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 3751 (2005).
- [228] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1023 (1989).
- [229] J.D. Cruzan, L.B. Braly, K. Liu, M.G. Brown, J.G. Loeser, R.J. Saykally, *Science*, **271**, 59 (1996).
- [230] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 48 (2002).
- [231] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1236 (1971).
- [232] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 122105 (2007).

謝辞

本研究を進めるにあたり、様々なご指導頂きました東京理科大学大学院理工学研究科物理学専攻金井要教授に深謝致します。表面物理学や有機半導体に関する知識だけでなく、研究に対する姿勢など様々な面からひとかたならぬご指導とご鞭撻を賜りました。また、本研究の実施の機会や、国際学会への参加、海外の研究機関との共同研究など様々な経験をさせて頂きました。さらに、本論文の作成にあたり親身にご指導頂きました。心より感謝しております。

東京理科大学大学院理工学研究科物理学専攻田村雅史教授、同専攻須田亮教授、同研究科工業化学専攻郡司天博教授、同大学院理学研究科応用物理学専攻齋藤智彦教授には、副査として本論文をご精読頂き、様々な有益なご助言を頂くとともに、本論文の細部にわたり多くのご指導を頂きました。ここに深謝の意を表します。

また、田村雅史教授には、本論文の審査期間だけでなく、日頃から、ピラジカル性に関する議論や単結晶作製の研究などを通して、多くのご指導とご鞭撻を賜りました。また、TAなどを通して物理学に関する幅広い知識を賜りました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

東京理科大学大学院理工学研究科物理学専攻の助教である赤池幸紀博士には、有機半導体に関する様々な議論を通して多くの知識や示唆を賜りました。また、博士課程や博士論文の執筆、研究室に関すること等で相談にのって頂き、様々なご指導を賜りました。ここに深い感謝の意を表します。

分子科学研究所の助教、兼、総合研究大学院大学の助教である出田真一郎博士には、金井研究室の助教をされていた時に、角度分解光電子分光法の解析方法などに関する多くの知識を賜りました。ショックレー状態の研究のための基礎をしっかりと作ることができました。深く感謝申し上げます。

大阪大学理学研究科化学専攻久保孝史教授、ならびに同専攻の助教である西内智彦博士、同専攻を修了された内田一幸博士には、合成が難しい $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ を私が学部4年生の頃から毎年ご提供頂きました。久保教授らのご好意がなければ、 $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の研究を行うことが出来ませんでした。また、実験結果の議論などを通し、深い知見を得ることができました。大変深く感謝申し上げます。

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻教授、兼、産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センターの総括研究主幹である長谷川達生教授、同研究所電子光技術研究部門の副研究部門長である阿澄玲子博士、同研究所太陽光発電工学研究センター有

機系薄膜チームの研究チーム長である近松真之博士，同研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センターフレキシブル材料基盤チームの主任研究員である堤潤也博士らには， $\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ の有機電界効果トランジスタの作製と評価や，その英語論文の作成等に関して，多くのご指導とご鞭撻を賜りました．近松博士と阿澄博士には，学部4年生のころから，実験の作法，進め方，解析方法や，学会発表の仕方など，様々な面で大変お世話になりました．心から感謝申し上げます．また，長谷川達生教授，堤潤也博士，松岡悟志様を始め産業技術総合研究所の研究者の方々や，日本化薬株式会社井上悟様を始め日本化薬株式会社の社員の方々には，CT 錯体の研究に誘って頂いたこと，試料を提供して頂いたこと，研究に関する議論を通して多くのご指導とご鞭撻を賜りましたことなど，大変お世話になりました．深く感謝申し上げます．

物質構造科学研究所放射光科学第一研究系間瀬一彦准教授には，T 型課題（2015T003）や実習「ナノテク CUPAL 放射光分析技術上級コース（光電子分光）」を通して様々なご指導を賜りました．特に，ショックレー状態の研究に関する実験手法，装置の取り扱い，考察などに対し，多くの議論やご指導を賜りました．また，徹夜実験などで疲労困憊な時に気にかけて頂き，食事に連れて行って励まして下さりましたこと，感謝の念が絶えません．心から感謝申し上げます．東京工業大学理学院化学系化学コースの助教である小澤健一博士には，BL-13B と BL-3B の装置の使い方や修理方法などに関するご指導頂きました．また，実験結果や表面科学に関する議論を通し，多くのご指導とご鞭撻を賜りました．深く感謝申し上げます．さらに，総合研究大学院大学宮澤徹也様を始め PF スタッフの方々には，様々な面から支えて頂きました．ありがとうございました．

東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センター辛埴教授，ならびに同研究センター近藤猛教授，同研究センターの助教である石田行章博士，黒田健太博士，同研究所軌道放射物性研究施設の助教である矢治光一郎博士，同研究施設の技術専門職員である原沢あゆみ様，上記の研究センターの学生である中山充大様には，ショックレー状態の研究において，超高分解能角度分解光電子分光装置などを使わせて頂きました．また，実験結果に関する議論などを通して大変お世話になりました．この場を借りて深く感謝申し上げます．

千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス専攻ナノ物性コース坂本一之教授には，ショックレー状態の不安定化や有効質量の増加に関する解釈などの議論において大変お世話になりました．深い知見を得る事ができました．心より感謝申し上げます．

また、中国の蘇州大学の Chi Li 様や Ao Yang 様との共同研究は、研究生活の中で非常に良い刺激になり、多くの事を学ぶ機会を得られました。ありがとうございました。

東京理科大学大学院理工学研究科物理学専攻金井研究室の卒業生山根航様、小川一道様、修士二年佐藤利磨様、修士一年水島啓貴様、鈴木雄太様を始め、金井研究室の方々には、研究だけでなく様々な面で大変お世話になりました。皆様のご助力により、多くの研究を遂行することができました。心より感謝申し上げます。

付録

自作した TTC / Au(111) 用の LEED のシミュレーションプログラム.

プログラム①

```
#define _USE_MATH_DEFINES
#include<iostream>
#include<fstream>
#include<math.h>

using namespace std;

int main()
{
    int i,j,k,mol_l,mol_m;
    double k_step;
    ofstream outputfile("TTC_Au111_22.txt");

    k = 440; // 縦軸と横軸のマス目の数を指定. 偶数を入れる.
    k_step = 0.01; // 縦軸と横軸のステップを指定.
    mol_l = 10; //横に並べたい原子, または, 分子の数 (2*mol_l+1) 個
    mol_m = 10; //縦に並べたい原子, または, 分子の数 (2*mol_m+1) 個
    double input[k+1][k+1]; // メモリの確保

    double sum1(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

    for (int i=0; i<=k; i++) {
        for (int j=0; j<=k; j++) {
            input[i][j]=sum1(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
            outputfile<<input[i][j]<<","<<"¥t";
            cout<<input[i][j]<<","<<"¥t";
        }
    }
}
```

```

    }
    outputfile<<"¥n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"¥n";
cout<<endl;

double sum2(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum2(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
    }
    outputfile<<"¥n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"¥n";
cout<<endl;

double sum3(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum3(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
    }
    outputfile<<"¥n";
    cout<<endl;
}

```



```

}
outputfile<<"¥n";
cout<<endl;

double sum4(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum4(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
    }
    outputfile<<"¥n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"¥n";
cout<<endl;

double sum5(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum5(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"¥t";
    }
    outputfile<<"¥n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"¥n";
cout<<endl;

```

```

double sum6(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum6(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"\t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"\t";
    }
    outputfile<<"\n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"\n";
cout<<endl;

outputfile.close();
}

```

```

double sum1(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum1;
    double sin(double x);
    double cos(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;

```

```

sigma3 = 0;
sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)*(
b*d-c*d/2)))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)
)*m)+0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)*(b
*d-c*d/2)))+sigma3;
                sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)
)*m)+0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma4;
            }
        }
    }
    sum1 = (sigma1 + sigma2) * (sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4) * (sigma3 + sigma4);
    return sum1;
}

```

//120° 回転

```

double sum2(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;

```

```

double sigma4;
double sum2;
double sin(double x);
double cos(double x);
double sqrt(double x);
sigma1 = 0;
sigma2 = 0;
sigma3 = 0;
sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*si
n(M_PI*120/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*d-c*d/2
)*cos(M_PI*120/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*12
0/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*s
in(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*d-c*d/
2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma3;
                sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*12
0/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma4;
            }
        }
    }

```

```

    sum2 = (sigma1 + sigma2) * (sigma1 + sigma2) + (sigma3 + sigma4) * (sigma3 + sigma4);
    return sum2;
}

```

//240° 回転

```

double sum3(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum3;
    double cos(double x);
    double sin(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*si
n(M_PI*240/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*d/2
)*cos(M_PI*240/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*240/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*24
0/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma2;
            }
        }
    }
}

```

```

        sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p)*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*s
in(M_PI*240/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*d/
2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma3;
        sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*240/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*24
0/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma4;
    }
}
}
sum3 = (sigma1 + sigma2) * (sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4) * (sigma3 + sigma4);
return sum3;
}

```

```

double sum4(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum4;
    double cos(double x);
    double sin(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;
    for (int l=e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=e_m; m<=e_m; m++){

```

```

        for (int p=0; p<=21; p++){
            sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+
0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma1;
            sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)
*m)*(b*d-c*d/2)))+sigma2;
            sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+
0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma3;
            sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)
*m)*(b*d-c*d/2)))+sigma4;
        }
    }
}
sum4 = (sigma1 + sigma2) * (sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4) * (sigma3 + sigma4);
return sum4;
}

```

//120° 回転

```

double sum5(double a, double b, double c, double d, double e_1, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum5;
    double cos(double x);
    double sin(double x);
}

```

```

double sqrt(double x);
sigma1 = 0;
sigma2 = 0;
sigma3 = 0;
sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*si
n(M_PI*120/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+
(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*
d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*si
n(M_PI*120/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+
(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma3;
                sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d
/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*d-
c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma4;
            }
        }
    }
    sum5 = (sigma1 + sigma2) * (sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4) * (sigma3 + sigma4);
    return sum5;
}

```


//240° 回転

```
double sum6(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum6;
    double cos(double x);
    double sin(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180))+(0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180))+(0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma3;
```

```

        sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((22-1/2)*l-m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d
/2)*sin(M_PI*240/180))+0.5767/2*(sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-
c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma4;
    }
}
}
sum6 = (sigma1 + sigma2) * (sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4) * (sigma3 + sigma4);
return sum6;
}

```

プログラム② (プログラム①の分子配列を反転させた系の計算)

```

#define _USE_MATH_DEFINES
#include<iostream>
#include<fstream>
#include<math.h>

using namespace std;

int main()
{
    int i,j,k,mol_l,mol_m;
    double k_step;
    ofstream outputfile("TTC_Au111_22_m.txt");

    k = 440; // 縦軸と横軸のマス目の数を指定. 偶数を入れる.
    k_step = 0.010; // 縦軸と横軸のステップを指定.
    mol_l = 10; //横に並べたい原子, または, 分子の数

```

```

mol_m = 10; //縦に並べたい原子, または, 分子の数
double input[k+1][k+1]; // メモリの確保

double sum1(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum1(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"\t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"\t";
    }
    outputfile<<"\n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"\n";
cout<<endl;

double sum2(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum2(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"\t";
        cout<<input[i][j]<<" "<<"\t";
    }
    outputfile<<"\n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"\n";
cout<<endl;

```

```
double sum3(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);
```

```
for (int i=0; i<=k; i++) {  
    for (int j=0; j<=k; j++) {  
        input[i][j]=sum3(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);  
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"\t";  
        cout<<input[i][j]<<" "<<"\t";  
    }  
    outputfile<<"\n";  
    cout<<endl;  
}  
outputfile<<"\n";  
cout<<endl;
```

```
double sum4(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);
```

```
for (int i=0; i<=k; i++) {  
    for (int j=0; j<=k; j++) {  
        input[i][j]=sum4(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);  
        outputfile<<input[i][j]<<" "<<"\t";  
        cout<<input[i][j]<<" "<<"\t";  
    }  
    outputfile<<"\n";  
    cout<<endl;  
}  
outputfile<<"\n";  
cout<<endl;
```

```
double sum5(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);
```

```
for (int i=0; i<=k; i++) {
```

```

    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum5(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<","<<"\t";
        cout<<input[i][j]<<","<<"\t";
    }
    outputfile<<"\n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"\n";
cout<<endl;

```

```

double sum6(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m);

```

```

for (int i=0; i<=k; i++) {
    for (int j=0; j<=k; j++) {
        input[i][j]=sum6(i,j,k,k_step,mol_l, mol_m);
        outputfile<<input[i][j]<<","<<"\t";
        cout<<input[i][j]<<","<<"\t";
    }
    outputfile<<"\n";
    cout<<endl;
}
outputfile<<"\n";
cout<<endl;

outputfile.close();
}

```

```

double sum1(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{

```

```

double sigma1;
double sigma2;
double sigma3;
double sigma4;
double sum1;
double cos(double x);
double sin(double x);
double sqrt(double x);
sigma1 = 0;
sigma2 = 0;
sigma3 = 0;
sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)
*(b*d-c*d/2)))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(
3)*m)+0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)*
(b*d-c*d/2)))+sigma3;
                sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(
3)*m)+0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma4;
            }
        }
    }
sum1 = (sigma1 + sigma2)*(sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4)*(sigma3 + sigma4);

```

```

    return sum1;
}

//120° 回転

double sum2(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum2;
    double sin(double x);
    double cos(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*
sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*d-c*
d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c
*d/2)*sin(M_PI*120/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*1
20/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma2;
            }
        }
    }
}

```

```

        sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*1+m)+0.259*p)*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*s
in(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*1+sqrt(3)*m)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*d-c*d/
2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma3;
        sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*1+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*1+sqrt(3)*m)+0.08212)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*12
0/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma4;
    }
}
}
sum2 = (sigma1 + sigma2)*(sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4)*(sigma3 + sigma4);
return sum2;
}

```

//240° 回転

```

double sum3(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum3;
    double sin(double x);
    double cos(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;

```



```

    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*
sin(M_PI*240/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*
d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c
*d/2)*sin(M_PI*240/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*2
40/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*s
in(M_PI*240/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*d-c*d/
2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma3;
                sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*240/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*24
0/180)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma4;
            }
        }
    }
    sum3 = (sigma1 + sigma2)*(sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4)*(sigma3 + sigma4);
    return sum3;
}

```

```

double sum4(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;

```

```

double sigma4;
double sum4;
double sin(double x);
double cos(double x);
double sqrt(double x);
sigma1 = 0;
sigma2 = 0;
sigma3 = 0;
sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)
+0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(
3)*m)*(b*d-c*d/2)))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p)*(a*d-c*d/2)+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)
+0.08212)*(b*d-c*d/2)))+sigma3;
                sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*(a*d-c*d/2)+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)
)*m)*(b*d-c*d/2)))+sigma4;
            }
        }
    }
sum4 = (sigma1 + sigma2)*(sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4)*(sigma3 + sigma4);
return sum4;
}

```

//120° 回転

```
double sum5(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum5;
    double sin(double x);
    double cos(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){
                sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*
sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/18
0)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma1;
                sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c
*d/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b
*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma2;
                sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*p))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*d/2)*s
in(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m)+0.08212))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180
)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma3;
```

```

        sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*l+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*120/180))+0.5767/2*(-sqrt(3)/2*l+sqrt(3)*m))*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*120/180)+(b*
d-c*d/2)*cos(M_PI*120/180))))+sigma4;
    }
}
}
sum5 = (sigma1 + sigma2)*(sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4)*(sigma3 + sigma4);
return sum5;
}

```

//240° 回転

```

double sum6(double a, double b, double c, double d, double e_l, double e_m)
{
    double sigma1;
    double sigma2;
    double sigma3;
    double sigma4;
    double sum6;
    double sin(double x);
    double cos(double x);
    double sqrt(double x);
    sigma1 = 0;
    sigma2 = 0;
    sigma3 = 0;
    sigma4 = 0;
    for (int l=-e_l; l<=e_l; l++){
        for (int m=-e_m; m<=e_m; m++){
            for (int p=0; p<=21; p++){

```

```

        sigma1 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*1+m)+0.259*p)*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*
sin(M_PI*240/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*1+sqrt(3)*m)+0.08212)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/18
0)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma1;
        sigma2 =
cos(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*1+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c
*d/2)*sin(M_PI*240/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*1+sqrt(3)*m)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b
*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma2;
        sigma3 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*1+m)+0.259*p)*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*d/2)*s
in(M_PI*240/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*1+sqrt(3)*m)+0.08212)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180
)+(b*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma3;
        sigma4 =
sin(M_PI*2*((0.5767/2*((21+1/2)*1+m)+0.259*(p+1/2))*((a*d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180)-(b*d-c*
d/2)*sin(M_PI*240/180)))+(0.5767/2*(-sqrt(3)/2*1+sqrt(3)*m)*((a*d-c*d/2)*sin(M_PI*240/180)+(b*
d-c*d/2)*cos(M_PI*240/180))))+sigma4;
    }
}
}
sum6 = (sigma1 + sigma2)*(sigma1 + sigma2)+(sigma3 + sigma4)*(sigma3 + sigma4);
return sum6;
}

```

プログラム①と②は.txt ファイルを書き出す。各数値はコンマで区切られているため、Excel に読み込ませれば、各セルに1つずつ数字を入れ込むことができる。書き出された数値の各行と各列は全て対応しているので、それぞれ数字の配列の同じ行と同じ列の成分をプログラム①と②の全て足し合わせ、一つの配列にまとめる。足し合わされた数値は、LEEDの回折強度に対応するため、これを描画することで、図 6-10 (c) の TTC の LEED のシミュレーション像を得ることができる。