



Title	Electrostatic Properties of Organic/Insulator and Organic/Organic Interfaces Studied by Kelvin Probe Force Microscopy
Author(s)	Mishima, Ryota
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26846
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 三 島 良 太

博士の専攻分野の名称 博 士 (理学)

学 位 記 番 号 第 2 5 2 5 1 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 24 年 3 月 22 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

基礎工学研究科物質創成専攻

学 位 論 文 名 Electrostatic Properties of Organic/Insulator and Organic/Organic Interfaces Studied by Kelvin Probe Force Microscopy

(ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた有機／絶縁体および有機／有機界面の静電的性質の研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 茅 田 博 一(副査)
教 授 福 井 賢 一 教 授 田 中 秀 和

論 文 内 容 の 要 旨

真空準位のシフトは異種物質界面の静電気的な性質を示す重要な要素の一つである。無機物質界面で電荷移動が真空準位のシフトの主たる起源とされており、有機分子を含む界面でも電荷移動を用いて解釈する流れにある。しかし、電子的な相関の少ない有機／絶縁体および有機／有機界面にまで適用できるかは不明瞭なままである。本論文では、ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いて、Si酸化膜上に成長させた π 共役系分子の単分子膜と単分子ヘテロ接合膜の界面における真空準位のシフトを測定し、それぞれの静電的な性質について研究した。

有機／絶縁体の研究では、表面の電子状態と電荷状態を制御するためシラン分子を修飾した酸化膜を用い、その上に成長させた単分子膜の真空準位のシフトを測定した。真空準位のシフトは酸化膜表面の電子状態ではなく電荷分布に依存することがわかった。これは分子と基板の間で電荷移動が起らず、表面電荷によって誘起された分子内の分極が真空準位のシフトの主たる起源であることを示す。さらに、アルキル鎖を付加させた分子を用いると表面電荷の効果は緩和され分子構造の非対称性に由来する真空準位のシフトが得られることがわかった。

有機／有機界面の研究では、 π 平面が向かい合うface-to-face構造と縦に並ぶhead-to-tail構造をもった単分子ヘテロ接合膜を作製し、界面の構造と真空準位のシフトの関係について議論した。face-to-face構造では電荷移動に基づく真空準位のシフトが得られ、head-to-tail接合ではそれぞれの分子内に分極が生じていることがわかった。これは真空準位のシフトが分子の π 軌道の位置関係に強く依存することを示す。これまで電荷移動が重要視されたのはヘテロ接合膜内に異なる吸着構造が混在し、平均化された結果が測定されていたためだと考えられる。本研究では有機／有機界面の構造制御に成功したため、 π 軌道の混成に基づく真空準位のシフトを得たといえる。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文はケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を用いて、有機材料と絶縁材料および異種の有機材料の界面に形成される電気双極子とそれによって引き起こされる真空準位のシフトの起源について考察したものである。

有機材料と絶縁材料の界面は、有機電界効果トランジスタなどの電子素子においてキャリアの輸送に重要な影響を与えることが知られているが、電子状態に関する知見は不足している。本論文は、シリコン上に形成される酸化

膜を基板とし、構造規定されたペンタセンやフッ化ペンタセンなどの有機単分子層において、シリコンおよび有機材料の伝導型 (p 型、n 型)、分子長、酸化膜の膜厚を系統的に変化させて、KPFM 像の観察を行い、酸化膜表面の化学種の持つ電荷によって、有機分子内に誘起される双極子が重要な起源であることを見いだした。

一方、有機発光ダイオードや有機太陽電池においては、電子供与性分子と受容性分子の接合界面が電荷の分離と再結合の効率を決めており、接合構造が与える影響を検討することは重要である。本論文では、シリコン酸化膜を基板とし、ペンタセンとフッ化ペンタセンの配置および配向を制御してヘテロ単分子層膜を作製し、界面に形成される双極子について考察を加えた。その結果、界面での双極子は、電子供与性分子と受容性分子の配置によって大きく変化することを見いだした。2つの分子の π 軌道に重なりがある配置では、電荷移動が主たる起源であるが、重なりが小さくなるにつれ、電荷-誘起双極子相互作用の影響が大きくなることが示された。

これまで、有機材料と金属の界面の研究は、紫外光電子分光 (UPS) や KPFM を用いて行われてきたが、本論文の結果は、絶縁性基板を用いていることから UPS では帯電の影響で計測が難しく、また、プローブ顕微鏡の特徴を活かしてナノメーターレベルでの解析することによって得られたものである。有機エレクトロニクスにおける基礎学理の進展に寄与することが大きいことが認められ、審査委員全員一致で博士 (理学) の学位を授与するに値すると判断した。