



2017年4月14日

報道関係者各位

慶應義塾大学

有機単層結晶薄膜の電子物性の評価に成功 —太陽電池や電子デバイスへの応用に期待—

慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュートの洪田 昌弘 研究員（慶應義塾大学 大学院理工学研究科専任講師）、および中嶋 敦 主任研究員（慶應義塾大学 理工学部教授）らは、有機薄膜デバイスの構成要素であるアントラセン分子の単層結晶薄膜^{*1)}を室温で形成させ、光電変換過程における電荷分離の様子を明らかにすることに成功しました。

機能性有機分子薄膜による光電変換デバイス（太陽電池・発光デバイス）は、近年深刻化している環境・エネルギー問題を解決する基盤技術として期待されています。光電変換効率向上のためには、有機分子が規則正しく整列した高い結晶性をもつ薄膜を作製する必要があります。しかし、従来の薄膜作成手法では室温で高い結晶性を確保することが難しく、光電変換効率に限界がありました。また、光電変換の機構を明らかにするためには、優れた結晶性を有する薄膜について超高速の光励起過程を精密観測することが求められていました。

今回本研究グループでは、アントラセン骨格を化学修飾した分子の溶液に金基板を浸すだけという極めて簡便な手法で、究極的に薄く、分子が規則的に配列した有機単層結晶薄膜を作製することに成功しました。さらに、この単層結晶薄膜における光励起過程をフェムト秒時間分解光電子分光^{*2)}により調べたところ、結晶薄膜中の励起子^{*3)}と表面上に広がった励起電子とがエネルギーを授受する現象を、世界で初めて観測することに成功しました。これらの結果は、有機光電変換デバイスを高効率化するための基盤技術として利用価値が高いと考えられます。本研究成果は、2017年4月11日（米国時間）に米国化学会の学術誌「ACS NANO」の Articles オンライン速報版で公開されました。

1. 本研究のポイント

- ・有機薄膜を用いた太陽電池や発光デバイスの変換効率を向上させるため、分子が規則的に配列した有機薄膜の形成と電子物性の評価が期待されていた。
- ・金属表面上に自己組織化^{*4)}によって薄膜化したアントラセン有機分子が単層の結晶薄膜であることを見だし、その薄膜界面での電子の振る舞いを明らかにした。
- ・太陽電池や電子デバイスなどに応用される、有機デバイスのナノ機能薄膜として期待される。

2. 研究背景

有機太陽電池や有機発光（EL）デバイスなどの有機薄膜による光電変換デバイスは、近年深刻となっている環境・エネルギー問題の観点から、その変換効率の向上が求められています。

有機光電変換デバイスの多くは、真空蒸着法やスピコート法などを用いて、有機薄膜を積層することで作製されます。光電変換効率を飛躍的に向上させるためには、有機薄膜内の励起子や電荷の空間的な広がりが必要であることが理論的に示されていますが、従来の作製手法では薄膜の均一性と結晶性を高めることに限界があることが指摘されています。このため、有機分子を規則的に配列させて均一な有機薄膜にするための新しい基盤技術の構築が必要です。また、光エネルギーを電流に変える光電変換の過程を実験的に明らかにするためには、光吸収によって生成する励起子の形成から電荷生成

までの過程を、フェムト秒からピコ秒（フェムト、ピコはそれぞれ 1000 兆分の 1、1 兆分の 1）の超高速の時間分解能をもつ分光計測によって明らかにすることが不可欠です。

こうした背景から本研究グループでは、有機分子が自己組織化するという現象を利用して、金属基板上に分子を規則的に配列させた有機薄膜を作製することに取り組むと同時に、この有機薄膜における光励起過程をフェムト秒時間分解した光電子分光により明らかにすることを試みました。

3. 研究内容・成果

本研究では、アントラセン分子に鎖状のアルカンチオールを連結させた分子（図 1（ア））の溶液に金の基板を浸漬することで、分子同士が集合して整列することによる組織化を促進させ、アントラセン単分子薄膜を作製しました。この薄膜試料について、走査型トンネル顕微鏡（STM）^{*5)}などで表面形態を調べました。さらに、この有機結晶薄膜に光を照射して引き起こされる電子の発生の様子を、フェムト秒の精度の光電子分光を用いて追跡したところ、以下のような知見が得られました。

◆機能性分子の単分子結晶薄膜の作製に成功

図 1（イ）は、アントラセン修飾アルカンチオールが金基板上に自己組織化して形成した単分子膜の STM 像です。輝点一つ一つが末端のアントラセン分子に対応しており、アントラセン分子が規則正しく表面に整列し、均一な有機単層膜を形成していることがわかります。この規則的な分子配列の様子は、アントラセン結晶で見られる格子間隔と一致しています。これは、金表面に吸着したアルカンチオール分子の配列が幾何的に無理のない集合構造をとることで、図 1（ウ）のように、末端のアントラセン分子同士が単層で結晶化したためと考えられます。重要なことは、この結晶化が室温で実現した点で、従来の有機薄膜の作製手法では、室温で有機分子の結晶を作ることは困難でした。今回の成果は、高い結晶性の有機薄膜が溶液に浸すだけで、室温で簡便に作製できることを示すもので、究極的に薄く高機能な有機デバイス作製への道を開くものです。

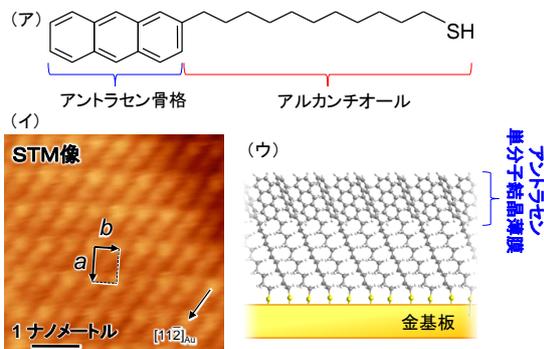


図 1 今回作製したアントラセン単層結晶薄膜

(ア) アルカンチオールにアントラセン骨格を化学修飾した分子。

(イ) (ア) の分子を用いて作製したアントラセン単層結晶の STM 像。

(ウ) STM 像の解析などから得られた表面構造。

◆機能性有機単分子膜の電子物性評価に成功

得られたアントラセン単層結晶薄膜についてフェムト秒時間の精度で光電子分光を行い、光で励起された電子状態が変化する様子を追跡したところ、平坦な分子薄膜の表面上に 2 つの特徴的な電子状態（図 2（ア）；鏡像準位^{*6)}ならびに表面電荷分離状態^{*7)}）が観測されました。特に、光によって鏡像準位に励起された電子は、表面上を自由電子に近い状態で 1.1 ピコ秒の寿命で滞在していることがわかりました。さらに、アントラセン分子内の電子を励起する光（波長 400 ナノメートル）を用いると、この励起子が 2.5 ピコ秒の間、単層結晶内に閉じ込められることがわかりました。

興味深いことに、この鏡像準位の電子が単層結晶内の励起子と相互作用して表面から飛び出す、という新しい現象を見出すことに成功しました。この現象は、単層結晶中に閉じ込められた励起子が消滅する際に失うエネルギーを、表面上の鏡像準位に滞在している電子が受け取り、その結果、電子

が表面から飛び出すものです。その様子を概念図として図2（イ）に示しました。一般に、表面上に広がった電子状態は、分子に局在している励起子とは、強く相互作用しません。しかし、分子が整列して単層結晶が形成されると、励起子が単層内を広く動き回れるようになり、エネルギーの授受が可能となるものです。本研究の成果は、有機光電変換デバイスにおける電荷分離の過程において、電荷が拡散できる範囲を広げることが有効であり、そのためには有機分子を整列させた結晶化が効果的であることを初めて実験的に示したものです。

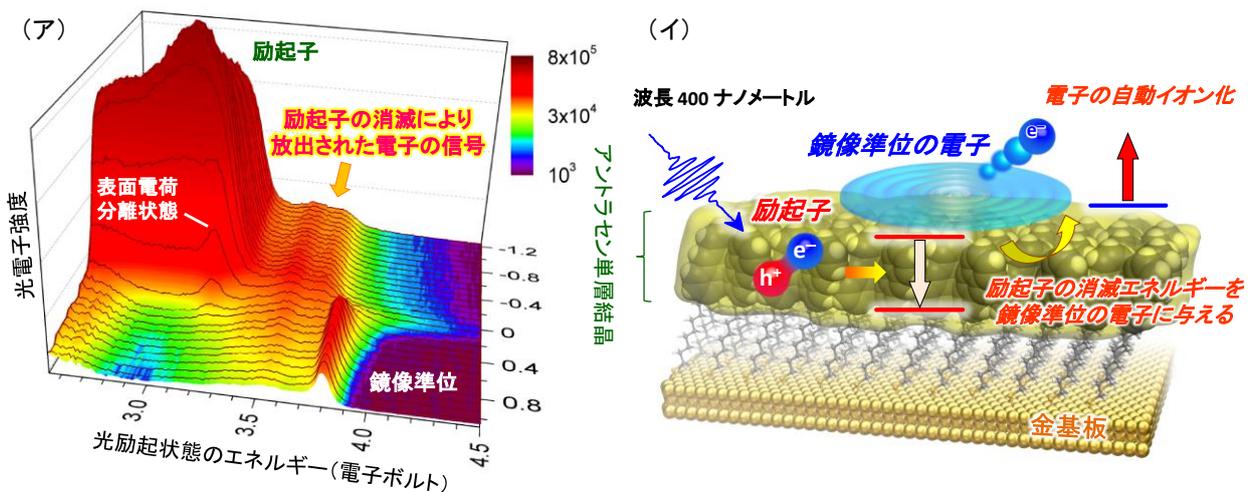


図2 (ア) アントラセン励起子を生成しながら測定したフェムト秒時間分解光電子スペクトル。

励起子の消滅により放出された鏡像準位の電子に由来する信号が検出されている。

(イ) 今回初めて観測に成功した光励起過程の模式図。励起子の消滅によって、表面上に広がって滞在する電子にエネルギーを与えることで、表面から電子が飛び出す(自動イオン化)。

4. 今後の展開

現在の微細加工技術において、有機薄膜の結晶性を人工的に操作することは容易ではありません。今回の研究成果において得られた、自己組織化という有機分子特有の性質を利用した単層結晶の薄膜作製の技術は、有機光電変換デバイスのみならず、有機電界効果トランジスタなども含めた、今後の有機デバイス関連のナノテクノロジーに不可欠であると考えられます。

本研究成果は、この基盤技術の有用性を示したと同時に、分子設計によって様々な有機単層結晶薄膜の作製と評価が可能であることを示しています。従来の真空蒸着法により作製したアントラセン薄膜はデバイス動作環境(0~100°C)では基板表面で不安定ですが、今回作製したアントラセン単層結晶は表面上に化学的に固定化されているため、0~100°Cの温度領域でも十分安定です。このことは、基板上での安定性が乏しい機能性有機分子でも有機デバイスに活用できることを示すとともに、単層結晶薄膜における新たな光励起過程が解明できる道を開くものです。

○本成果は、以下の2つの事業・研究プロジェクトの一部として得られました。

- ・戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究 (ERATO)
- 研究プロジェクト: 「中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト」
- 研究総括: 中嶋 敦 (慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授)
- 研究実施期間: 平成21年10月~平成28年3月

- ・慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート (K i P A S) (基礎化学・生物学分野)
研究題目：「ナノクラスターの秩序集積によるシステム化学」
主任研究員：中嶋 敦 (慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授)
研究実施期間：平成26年4月～平成31年3月

<原論文情報>

学術誌名： ACS NANO

論文タイトル：“Photoexcited State Confinement in Two-Dimensional Crystalline Anthracene Monolayer at Room Temperature”

著者：Masahiro Shibuta¹, Naoyuki Hirata², Toyooki Eguchi², and Atsushi Nakajima^{1,2}

¹慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート、²慶應義塾大学大学院理工学研究科

DOI: 10.1021/acsnano.7b01506

<用語説明>

※1) 単層結晶薄膜

秩序的に配列した分子1層からなる究極的な2次元分子薄膜。有機薄膜は通常、蒸着やコーティングなどの技術を用いるため、均一な単分子結晶薄膜の作製は困難であるが、自己組織化技術を用いることでこの試料の作成に達成した。

※2) フェムト秒時間分解光電子分光

試料に光パルスを入射し、励起状態にある電子をもう一つの光パルスで、フェムト秒の時間精度で光電子を検出する物性計測手法。機能を担う光励起電子の移動、緩和などの情報を極めて高い時間分解能で検出することができる。

※3) 励起子

物質内で電子と空孔が互いに影響し合うことで形成される量子状態。光電変換過程では、光吸収により有機薄膜内に励起子が形成された後、電荷分離、キャリアの拡散を経て光電流を得るため、励起子が形成された後に続く素過程をフェムト秒精度で時間分解して計測することが急務となっている。

※4) 自己組織化

分子同士の相互作用により、基板表面に分子レベルで高い配向性を有する膜形成をすること。有機薄膜の精密設計、機能制御の観点から近年高い関心を集めている。

※5) 走査型トンネル顕微鏡 (STM)

探針と呼ばれる鋭い針を表面に近づけ、探針—試料間に流れるトンネル電流を検出しながら走査し、表面形状を取得することで、原子分解能が得られる顕微鏡。

※6) 鏡像準位

光励起された電子が表面上でその鏡像電荷を感じることで形成される電子状態。鏡像準位に励起された電子は、鏡像電荷により表面垂直方向に力を受けるものの、表面平行方向には力を受けないため、表面上に広がって滞在する電子として振る舞う。原子レベルで平坦性のある表面において形成される。

※7) 表面電荷移動状態

表面上に光励起された励起電子が、同時に励起された分子内の空孔により束縛されることにより形成される量子状態。通常の励起子とは異なり、電子が表面上にあり、分子内部の空孔とは界面で隔てられている状態であるためこのように呼ぶ。鏡像準位とともに、原子レベルで平坦性のある有機薄膜表面において形成される。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート (K i P A S) 主任研究員

慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授 中嶋 敦 (なかじま あつし)

TEL : 045-566-1712 FAX : 045-566-1697 (化学科共通) E-mail : nakajima@chem.keio.ac.jp

慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート (K i P A S) 研究員

慶應義塾大学 大学院理工学研究科 専任講師 渋田 昌弘 (しぶた まさひろ)

TEL : 045-566-1708 E-mail : shibuta@sepia.chem.keio.ac.jp

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (竹内)

TEL : 03-5427-1541 FAX : 03-5441-7640

Email : m-koho@adst.keio.ac.jp <http://www.keio.ac.jp/>