

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288114

研究課題名(和文)有機半導体電極界面のキャリア注入・取り出し機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the mechanism of carrier injection and extraction at organic/electrode interfaces

研究代表者

石井 久夫 (Ishii, Hisao)

千葉大学・先進科学センター・教授

研究者番号：60232237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子を用いたエレクトロニクス動作を理解し、性能向上をはかるため、電気を運ぶ担い手であるキャリアが「電極からどのように注入されるか?」「電極へどのように取り出されるか?」といった基本現象を解明する必要がある。これらの現象は、これまで有機分子のフロンティア軌道のエネルギー位置に基づいて議論されていた。本研究では、幾つかの有機半導体の薄膜や界面に対して、独自に開発した高感度光電子分光により実測した状態密度分布がどのようにキャリアの受け渡しに影響しているかを解明した。

研究成果の概要(英文)：In order to understand and improve electronic devices using organic semiconductors, it is indispensable to answer basic questions about "carrier" to carry electricity; "How is carrier injected to organics?", "How is carrier extracted from organics?" etc. The mechanism of carrier injection and extraction has been so far discussed on the basis of the energy position of frontier molecular orbital of organic materials. In this study, the electronic structures of films and interfaces of several organic materials were investigated by our unique technique, high sensitivity photoelectron spectroscopy, and the mechanism was discussed on the basis of the observed density of states as well as frontier orbital positions.

研究分野：有機半導体物性

キーワード：高感度光電子分光 表面・界面 有機エレクトロニクス キャリア注入 キャリア取り出し

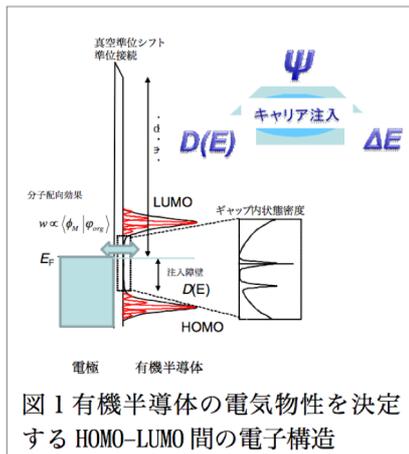
1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、半導体と呼ばれているもののバンドギャップが大きい熱励起キャリアが極めて少ない絶縁性材料である。このため、一般に電極からキャリアを注入することで半導体動作が実現されている。有機 EL 素子や有機トランジスタではまさしく、電極からのキャリア注入が素子動作の要となっており、低電圧でキャリアを注入し、接触抵抗を下げ、いわゆるオーミック接触を実現することが素子開発において重要である。キャリア注入を効率化するには、有機半導体の HOMO や LUMO と電極のフェルミ準位のエネルギー差に相当する“キャリア注入障壁”を下げるのが指針と考えられている。たとえば、ホール注入性を高めるには、イオン化エネルギーの小さい有機半導体と仕事関数の大きな電極を組み合わせれば良いことが古くから唱えられてきた。われわれは 15 年前から、光電子分光を用いて注入障壁を実測し、さらに界面電気二重層の発生も注入障壁を左右する重要な要因であることを明らかにしてきた。一方、デバイス分野では、適当なモデル式を仮定し、素子の実際の電圧-電流特性に対する Fitting parameter として注入障壁を決定してきた。しかし、注入の機構に関しては、おおむね熱励起注入機構が支配的だと考えられているものの、拡散電流を考慮する必要があったり、トンネル注入の効果も無視できず、実際の I-V カーブを忠実に再現できるモデルは存在しない。

そもそも熱励起注入モデルは単純すぎるくらいがある。このモデルでは、

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad J_0 = AT^2 \exp\left[-\frac{q\phi_b}{kT}\right]$$

のように、注入障壁を活性化エネルギーとし、電極と半導体間でのキャリア移動の平衡状態のみを議論している。しかし、半導体の HOMO 近傍の状態密度の大小も影響を及ぼすはずであるし、速度論的立場に立てば、HOMO 軌道の波動関数と電極の波動関数の重なりなどの電荷移動速度に関与する量子論的效果も考慮すべきではないだろうか？ また、有機トランジスタの移動度を高めるため



に分子配向やトランスファー積分や、マーカス理論などによる電荷移動反応速度などが議論されているのに、注入に関しては皆無である。実際のデバイス研究では、分子を電極に平行に配向させると素子が低電圧駆動できるという報告もあり、分子配向をはじめとした注入障壁以外の要因が注入改善のカギを握っていることが明らかにされつつある。

これらの注入現象を検討する上で、HOMO-LUMO ギャップ内に広がる状態密度分布も重要な因子である。従来法は、HOMO 準位の閾値より浅い準位は注入には寄与しないものとして無視されてきた。しかし、浅い準位は状態密度は小さいものの、ボルツマン因子が指数関数的に増加するため、伝導に関わる軌道であれば注入に十分関与するはずである。つまり、これまでのように特定の閾値のみに依拠して注入を論ずるのは閾値の軌道のみが注入に関与することを前提にしているが、上述のように考えると、さまざまな準位がそれぞれの寄与で注入に関与しているのではないかと。たとえば、低電界であれば浅い準位が主に関与し、高電界条件下では相対的に深い HOMO 準位も合わせて寄与するといったことが期待される。

2. 研究の目的

有機半導体デバイスの性能を左右するキャリアの注入・取り出し機構に関して、“障壁高さ (バリアハイト)” という一元的なパラメータで解釈してきた従来モデルを脱却し、実デバイス特性を説明できるモデルの構築を目指す。特に、(i)これまで開発を進めてきた低迷光低エネルギー光電子分光と光電子収量分光を活用し、フェルミ準位直下の状態密度を 4 ケタにおよぶダイナミックレンジで直接観測し、(ii)電子構造測定と同一試料・同一環境下での電気測定をおこない、界面の電気特性を解析する。対象としては、有機 EL 素子の電極界面でのキャリア注入、ならびに有機太陽電池での電極へのキャリア取り出しを取り上げ、分子の配向効果、分子軌道の空間分布、状態密度に立脚してその機構を解明し、特性向上への指針を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

基盤研究 (A) により H24 年度までに整備してきた低迷光低エネルギー紫外光電子分光 (LSLE-UPS) 測定装置を改造して、研究を進める。この装置では、D₂ ランプ、Xe ランプからの白色光を分光して、光電子収量分光 (PYS) ならびに LSLE-UPS を測定できる。とくにゼロ分散ダブルモノクロメーター仕様により極めて迷光が少ない励起光を利用できるため、UPS のバックグラウンドレベルがほぼ完全に抑制され、極めて低い状態密度の準位からの電子放出も観測できる。また、基本的にイオン化数値近傍のエネルギーの光 (3-8eV) を用い

るため、光電子の運動エネルギーが小さく、結果として検出深さを長くとることができる。この特徴から、“埋もれた界面”の電子構造観測も可能となっている。また、PYS およびケルビンプローブ (KP) 測定も可能となっている。

電気測定を合わせて行うために、図2に示すような電氣的に3つに分離した構造をもつサンプルホルダーを作成した。このホルダーにより、in-situ 電気測定を行い、電子構造との相関を議論する。

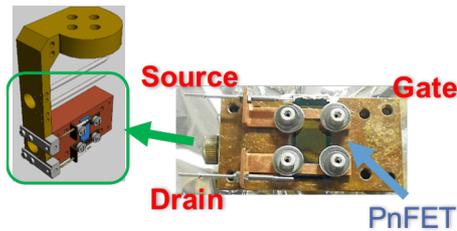


図2 開発した“in-situ 電気測定”用サンプルホルダー

測定系としては、有機 EL 素子のキャリア注入をメインターゲットとして計画していたが、予想以上に光電子分光の高感度化が実現できそうになったこと、トランジスタ構造によりキャリアの直接観測・オペランド測定を実現できる可能性が高まったことから、計画を変更し、高感度電子構造の情報の蓄積とキャリアの直接観測を重視した計画に変更して進めた。

4. 研究成果

(1) 波長掃引型測定法による光電子分光の高感度化 (3D 高感度光電子分光)

本研究を開始する時点で10000分の1程度の高感度化を実現していたが、電気物性を議論するには p p m オーダーの感度が望ましい。そこで、励起光の関数として多数のスペクトルを測定し、それらを連結することで p p m 近い高感度化を試みた。

バンドギャップ内にある浅い準位を確実に計測するためには、光のエネルギーを下げて見たい準位の近傍だけを励起すれば、電子エネルギー計測に必要なダイナミックレンジは2-3桁に抑えることができるので、シグナルに対してゴーストは確実に無視できる。ただし、そのままでは測定できる範囲が狭く、状態密度の絶対値も決めることができない。そこで、励起エネルギーを細かく振りながら多量の光電子スペクトルを計測し、それをつなぎ合わせることで、結果とし、7桁以上のダイナミックレンジで状態密度を決定できると考えられる。すなわち、得られるスペクトルとしては、(励起光エネルギー、光電子の運動エネルギー、光電子放出強度) のデータセットを広範に収集することとなるので、3D 高感度光電子分光と呼ぶこととする。現時点では、手

動で 0.1eV 刻みで多数のスペクトルを計測して接続することを試み、図8のような結果を得ている。この測定では、4.5-7.7eV まで 0.1eV 単位で振りながら高感度光電子スペクトルを測定し、7桁にわたるダイナミックレンジで状態密度を決定することができている。また、この測定では、ギャップ準位のイオン化エネルギーに近い低エネルギーで励起すると感度良く光電子計測ができることも感度の向上に寄与している。(量子力学的な共鳴効果によるものであり、電子の束縛エネルギーに近いエネルギーの光で励起すれば、一般的に感度が向上する) ただし、状態密度を正しく求めるには通常、電子準位の光イオン化断面積で補正する必要があるが、隣接エネルギーのスペクトル間で、重複する曲線部をつなぎ合わせれば、低エネルギーから高エネルギーまでのスペクトルを接続することができ、光イオン化断面積の違いを取り除くことができる。実際に図3のように、有機太陽電池材料である PTB7 薄膜に適用することで、7桁近くの感度を得ることに成功した。また、得られた状態密度をもとに擬フェルミ準位の位置を計算することが可能となり、図4に示すように、発電用照射光の強度変化にともなう擬フェルミ準位のシフトを評価し、デバイスの電気特性との相関を解明することに成功した。

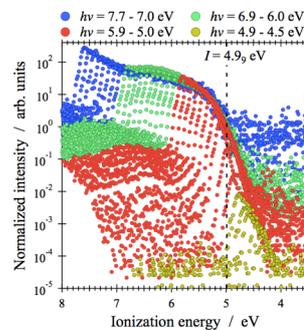


図3 p型有機半導体ポリマーである PTB7

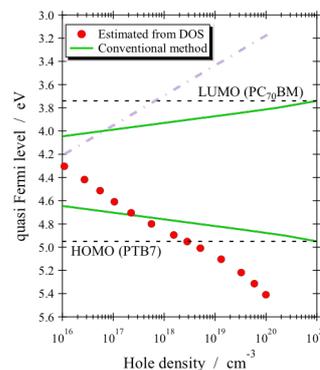


図4 高感度光電子分光で得られた PTB7 膜の擬フェルミ準位の光キャリア濃度との関係

(2) α -NPD 薄膜の状態密度の決定と移動度端の推定

有機半導体のキャリア伝導を解明する上で状態密度情報は重要である。一般には HOMO や LUMO に由来するガウス分布型状態密度が関与していると考えられている。一方、HOMO-LUMO ギャップ内に存在するギャップ準位はトラップとして機能しており、両者の境目を移動度端とよび、電気伝導の重要なパラメータであるが直接観測することができなかった。そこで、図5のように α -NPD 薄膜の状態密度を実測し、文献の電気伝導と移動度を利用して移動度端の算出を行った。その結果、従来イオン化エネルギーの決定に用いられていた HOMO のオンセット位置と移動度端はほぼ同じ位置であることがわかった。このことは、従来モデルのように HOMO のオンセットに基づいて電気物性を議論することの妥当性を示している。

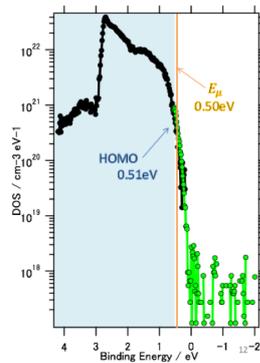


図5 高感度光電子分光で得られた α -NPD 膜の状態密度分布とそれにより推定した移動度端(E)

(3) 有機 EL 素子材料のエレクトレット膜中の負イオンの直接観測

有機 EL 材料においては、単に真空蒸着するだけで、永久双極子が緩やかに配列し、表面が正、基板側が負に分極したエレクトレットを生じることを見出している。この表面分極電荷に捕集された負イオンを高感度光電子計測で観測することに成功した (H. Kinjo et al, Applied Physics Express, 9(2016) 021601)。実際、図6のように有機 EL 材料薄膜において、イオン化エネルギーよりもはるかに小さい 3eV のエネルギーの可視光によってフェルミ準位より上に存在する負イオンの HOMO 準位 (もとの中性分子の LUMO 準位に相当) が観測できている。また観測された負イオンの準位は、中性条件で測定されている逆光電子分光でもとめられたものよりエネルギー的に安定化していることも見出した。このことは、エレクトレット化していることで陰極からの電子注入障壁が減少していることを示唆してお

り、注入特性の制御に配向分極が重要な役割を果たしていることを示している。

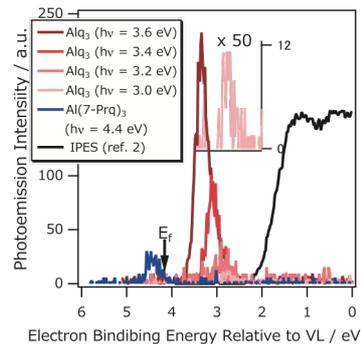


図6 有機 EL 材料である Alq3 薄膜の高感度光電子スペクトル

(4) 光電子計測と電気特性の in-situ 測定 (オペランド測定)

有機半導体のギャップ準位を含む状態密度を電気特性の関連を調べるため、トランジスタ構造を作成し、電荷を注入したり、引き出したりしながら光電子計測を試みた。試料には楕円電極を用いた C60 トランジスタ構造を用いた。この電極構造に対して、電圧を変えながら測定したところ、予備的な結果ではあるが図7のように PYS において変化が観測された。キャリアを注入した後では、PYS の立ち上がりが 4.2eV から 3.5eV 付近にシフトしており、C60 の LUMO に電子が入った状態が観測されているものと考えている。

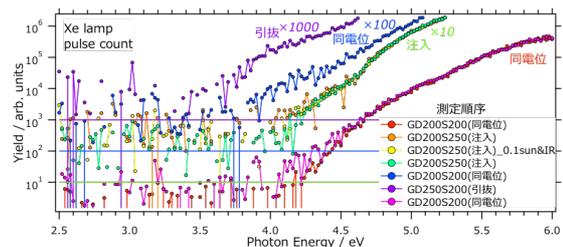


図7 動作状態の有機トランジスタの PYS のスペクトル変化(Preliminary)

(5) 倒立型有機 EL 素子モデル界面の電子構造の解明

有機 EL の注入問題に関しては、大気安定性などから倒立型有機 EL 素子が注目されていることから、PEI (ポリエチレンイミン) を ITO 上に塗布すると仕事関数が 1eV 以上低下することが報告されている ITO/PEI/Bebq2 界面と ITO/Bebq2 界面の測定を行った。

得られたエネルギー準位図を図8に示す。スペクトルの解析より、PEI の挿入により、ITO 基板の仕事関数が 1.4 eV 減少すること

や、ITO や PEI と、Bebq2 との真空準位シフトが微小であり、光学ギャップに基づく電子注入障壁も 1.2 eV 減少することがわかった。また、Bebq2 が配向分極しており、エレクトレット化している可能性があることもわかった。さらに、高感度光電子分光を用いて、Bebq2 の負イオンの準位と、それが PEI 挿入によって 0.6 eV も変化することを観測した。このように、バッファ層の挿入によりバルクの電子親和力が変化する可能性があることを見出した。

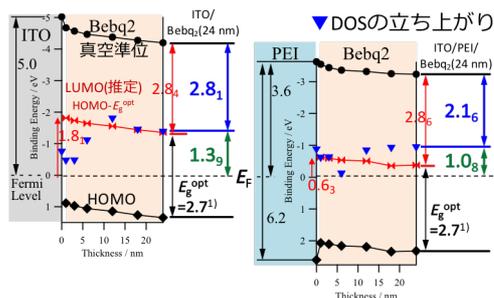


図8 高感度光電子分光から得られたITO/Bebq2界面とITO/PEI/Bebq2界面のエネルギー準位図

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

(1) "Significant relaxation of residual negative carrier in polar Alq3 film directly detected by high-sensitivity photoemission", Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Tomoya Sato, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama and Hisao Ishii, *Applied Physics Express* Volume 9, Number 2 021601-1 (2016)~4.
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.9.021601>

(2) "Charge carrier dynamics and degradation phenomena in organic light-emitting diodes doped by a thermally activated delayed fluorescence emitter" Yutaka Noguchi, Hyung-Jun Kim, Ryuta Ishino, Kenichi Goushi, Chihaya Adachi, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, *Organic Electronics*, 17(2015) 184~191.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.12.009>

(3) "Analyzing Degradation Effects of Organic Light-Emitting Diodes via Transient Optical and Electrical Measurements", Tobias D. Schmidt, Lars Jaeger, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, and Wolfgang Brueetting, *Journal of Applied*

Physics, 117(21), pp. 215502-1-215502-10 (2015)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921829>

(4) "Determination of the highest occupied molecular orbital energy of pentacene single crystals by ultraviolet photoelectron and photoelectron yield spectroscopies", Yasuo Nakayama, Yuki Uragami, Masayuki Yamamoto, Shin'ichi Machida, Hiroumi Kinjo, Kazuhiko Mase, Kaveenga Rasika Koswattage, Hisao Ishii *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(1S) (2014) 01AD03-1~4.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.01AD03>

(5) "Complete demonstration of the valence electronic structure inside a practical organic solar cell probed by low energy photoemission", Yasuo Nakayama, Thanh Luan Nguyen, Yusuke Ozawa, Shin'ichi Machida, Tomoya Sato, Hiroshi Tokairin, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, *Advanced Energy Materials*, 4(7) (2014) 1301354-1~9.

<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201301354>

(6) "Voc from a morphology point of view: The influence of molecular orientation on the open circuit voltage of organic planar heterojunction solar cells", Ulrich Hoermann, Christopher Lorch, Alexander Hinderhofer, Alexander Gerlach, Mark Gruber, Julia Kraus, Benedikt Sykora, Stefan Grob, Theresa Linderl, Andreas Wilke, Andreas Opitz, Rickard Hansson, Ana Sofia Anselmo, Yusuke Ozawa, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, Norbert Koch, Ellen Moons, Frank Schreiber, Wolfgang Brueetting, *Journal of Physical Chemistry C*, 118(46) (2014) 26462-26470.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp506180k>

(7) "Influence of the direction of spontaneous orientation polarization on the charge injection properties of organic light-emitting diodes", Yutaka Noguchi, Hyunsoo Lim, Takashi Isoshima, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Whee Won Chin, Jin Wook Han, Hiroumi Kinjo, Yusuke Ozawa, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii, *Applied Physics Letters*, 102(20) (2013) 203306-1~5.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4807797>

(8) "Tuning gap states at organic-metal interface by quantum size effects" Meng-Kai Lin, Yasuo Nakayama, Chin-Hung Chen, Chin-Yung Wang, H.-T. Jeng, Tun-Wen Pi, Hisao Ishii, S.-J. Tang,

Nature Communications, 4 (2013) 2925-1~7.

〔学会発表〕 (計 72 件)

(1) "Energetic Relaxation of Anions in OLED Films Directly Observed by High Sensitivity Photoemission: Impact of Orientation Polarization on Electron Injection", Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Hyunsoo Lim, Hyung-Jun Kim, Junki Yamazaki, Koki Dote, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, 2015 Solid-State and Organic Lighting (SOLED), Nov. 2-5, Soochow University Dushu Lake Campus, Suzhou, China (招待講演)

(2) "Direct Observation of Surface Anions Relaxed by Spontaneous Orientation Polarization in OLED Films by High Sensitivity Photoemission", Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Junki Yamazaki, Yutaka Noguchi, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, SPIE Organic Photonics + Electronics, AUG 9-13 2015, San Diego, California, United States (招待講演)

(3) "Impact of Orientation Polarization in Alq3-based OLED on Carrier Injection Property ", Hiroumi Kinjo, Hyunsoo Lim, Hyungun Kim, T. Sato, Y. Noguchi, Y. Nakayama, and Hisao Ishii, 6th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2014), Tainan, Taiwan, Nov. 12-14, 2014. (招待講演)

〔図書〕 (計 2 件)

(1) "Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) I: Band dispersion measurements of "Insulating" organic single crystals", Yasuo Nakayama, Steffen Duhm, Qian Xin, Satoshi Kera, Hisao Ishii, Nobuo Ueno, Chap. 2 (pp. 11 - 26) in Electronic processes in organic electronics: Bridging nanostructure, electronic states and device properties, eds. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno, Springer (2015).

(2) "Photoelectron Yield Spectroscopy for Organic Materials and Interfaces" Hisao Ishii, Hiroumi Kinjo, Tomoya Sato, Shin-ichi Machida, Yasuo Nakayama Chap. 8 (pp. 131 -155) in Electronic processes in organic electronics: Bridging nanostructure, electronic states and device properties, eds. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno, Springer (2015).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ishii-lab.in.coocan.jp/pukiwiki/?FrontPage>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 久夫 (ISHII HISAO)

千葉大学・先進科学センター・教授

研究者番号 : 60232237

(2) 研究分担者

野口 裕 (NOGUCHI YUTAKA)

千葉大学・先進科学センター・助教

研究者番号 : 20399538

(3) 研究分担者

中山 泰生 (NAKAYAMA YASUO)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号 : 30451751

(4) 研究分担者

K. K. Rasika

千葉大学・先進科学センター・特任助教

研究者番号 : 90631557