

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390044

研究課題名(和文)有機デバイスの動作環境における価電子状態の断層解析

研究課題名(英文) Tomographic analysis of valence electronic states in organic devices under operating condition

研究代表者

青木 優 (AOKI, Masaru)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：50302823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機-金属，有機-半導体といった有機デバイスにおいて動作環境下(電圧印加)でどのような電子準位接続が生じるかに着目し，最先端の電子分光や電子放射顕微鏡を駆使して，真空準位，価電子バンドなどを断層的に分析し，界面も含めたデバイスの系全体における電子準位接続の3次元マッピングを行った．特にフェルミ準位近傍に出現する電子状態の理解を深めることで，新規デバイス作製にとって重要な要素となる電荷注入障壁や電荷輸送特性を自在に制御するための指針を与えることが出来た．

研究成果の概要(英文)：We paid my attention what kind of electronic level bending in organic devices under bias condition, and performed three-dimensional mapping of the electronic states of the devices by electron spectroscopy and electron emission microscope. Especially understanding the electronic states near the Fermi level, we were able to give a guidance to control a charge injection barrier and a charge transport property of a novel organic device.

研究分野：表面科学，電子分光

キーワード：有機デバイス 価電子状態 電子分光 光電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

有機 - 金属, 有機 - 半導体といった界面ではその並進対称性が破綻しているため, バルクとは異なる電子物性を発現することが多い。従って, 界面ではそれぞれの電子準位が大きく変化する場合がある。例えば, 分子が金属基板に化学結合すると, 分子には新しい電子準位が形成される。このような吸着誘起準位は分子-金属間の軌道混成によって生じ, 往々にして金属基板のフェルミ準位近傍に出現し, 電荷注入障壁に重大な影響を及ぼす。また, ヘテロ接合部では相互作用の強弱にかかわらず仕事関数が変化する。すなわち, 古くから半導体デバイスの世界でいわれていたようなショットキー - モットモデルは多くのヘテロ接合界面(特に有機 - 金属界面)では破綻していることが分かってきた。有機 - 金属系における電子準位接続の実験研究は, 名古屋大学の旧関グループやドイツの Koch のグループ等が世界をリードしてきた。ここで現在でも議論となるのは, (i) 仕事関数変化の起因とそのバルクへの緩和過程の追跡, (ii) 有機半導体における電圧印加や有機太陽電池における可視光照射といった, デバイスの動作環境下における電子準位の変形であり, 更なる実験的な研究が望まれている。

我々は $\text{He}^*(1s2s, 2^3S)$ などの準安定原子をプローブとした電子分光法(準安定原子電子分光: MAES)を用いて表面科学の研究を行ってきた。原子は固体内部に進入できないので MAES では, 固体表面最上層の価電子状態の情報が選択的に得られる。このユニークな特徴は, 吸着分子の電子準位の帰属, 有機薄膜における分子配向, 最外層で生じる相転移や化学反応などの解析に応用されてきた。最近, 我々は有機 - 金属界面で生じるギャップ準位を選択的に観測し, 真空準位のシフトとは異なる現象を見出した。

2. 研究の目的

有機デバイスの動作環境下における価電子状態の解析に, 一般的に用いられている紫外光電子分光(UPS), 表面選択制のある MAES を適用することで電子準位を「断層的」に解析し, デバイスにおける電荷注入障壁や電荷輸送特性を設計する為の処方箋が描くことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

目標を達成するため, まず有機デバイスを模した試料を作製する。今までの有機薄膜作製のノウハウを生かし, 基板温度や分子吸着速度などを制御することで厚さの均一な膜を準備し, 電極を取り付けた状態の試料を作製する。有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機 EL(OLED)を模した試料の場合は電極から電圧印加を行う。

このような環境下で UPS, MAES 測定を行い, 電子状態の「断層」解析を行う。以下の項を念頭に置き, それぞれの項を切り分け

考察し, 最終的に総合的な解釈を行う。

(1) デバイス動作前の電子状態解析; 電極間に電圧印加されていない試料の価電子状態の解析を行う。UPS, MAES を用いて有機 - 金属(電極)界面から有機層(バルク)までの価電子状態を調べる。注目する点は下記のとおりである。

(i) 有機 - 金属界面で生成する新しい準位の有無, エネルギーと空間分布。有機デバイスが機能する上で重要な要素となるのはフェルミ準位近傍の電子構造である。有機分子の HOMO-LUMO ギャップ内に新しい準位が生成されるか, その準位は有機 - 電極界面でのみ生成されるかなどを明らかにする。

(ii) 有機膜における深さ方向のバンドエネルギー変化(層変化)。電圧を印加しない場合でも金属電極からの距離で有機膜のバンドエネルギーが変化する。その描像を UPS や MAES で断層解析する。

(2) 動作環境前後における電子状態変化の断層解析; OFET や OLED を模した試料の場合, 電圧印加の状況では電極間有機薄膜内でバンドエネルギーや仕事関数(真空準位)が大きく曲がっていると予想されるが, 有機デバイス膜内の UPS, MAES スペクトルの印加電圧依存性を調べることで曲がりの程度を明らかにする。

実験解析と共に, 理論計算による裏付けも行う。最近第一原理計算を巨大分子吸着系の電子状態研究に応用し, 仕事関数や電子準位について層毎に区切った理論解析を行った。

4. 研究成果

研究の方法に沿って成果をまとめると以下の通りとなる。

(1) デバイス動作前の電子状態解析

無バイアス下における金属基板上有機分子薄膜の電子状態を UPS, MAES, および第一原理計算で明らかにした。基板は Au(111), Cu(111)を用い, 有機分子としてデバイス材料として知られているペンタセン, ジベンゾペンタセン, ピセンなどを取り上げた。有機単分子層から多分子層の電子分光測定を詳細に行い, 次のように区分けすることが出来た。

有機 - 金属間の相互作用が弱い系(Au 基板の場合): 金属と直接接している分子であっても基板の電子とカップリングせず, 結果として新しい電子状態を作ることはない。この場合, 分子軌道の性格は孤立系のもものと比べてほとんど変化せず, 真空準位のみシフトする。

有機 - 金属間の相互作用が強い系(Cu 基板の場合): 分子軌道と金属の軌道で混成が起これり, HOMO(最高被占軌道)-LUMO(最低空軌道)間に新しい電子状態が形成される。このような化学吸着誘起準位(CIGS)は電荷注入障壁を低下させる役割を担う。

分子間の軌道混成が小さい系(ペンタセン薄膜): 多くの有機薄膜は分子間ファンデルワールス力で凝集している。この場合, 孤立分子で離散的なエネルギーを持っていた

MO(分子軌道)は、ブロードニング(幅を持つ状態)が生じるのみである。

分子間の軌道混成が大きい系(一部のピセン薄膜):隣接分子でMOの位相が整合する場合、軌道混成によってバンド形成や軌道分裂を生じることがある。

また、それぞれの薄膜においてHOMOバンドの閾値を求めることによってホール注入障壁を、スペクトルのカットオフエネルギーから真空準位シフトを求めることが出来た。

(2)有機デバイスを模した試料の作製

OFETを模した試料の作製に成功した。図1にその概略を示す。ボトムコンタクト型の試料となっている。絶縁処理したSi(100)自然酸化膜基板の上にAu電極を真空蒸着で作製、ペンタセン薄膜を真空蒸着し、試料とした。ポイントは自然酸化膜シリコン上にオクタデシルトリクロロシラン(OTS)自己組織化単分子膜(SAM)を作製した点である。これにより、ゲート電極(V_G)と他電極(V_L, V_R)との絶縁性向上、ペンタセン膜の結晶性向上を実現した。OTS膜なしの試料では電子分光測定でチャージアップ(正電荷が膜に残存している状況)により、正確な測定ができなかったが、本試料ではそれが解消された。 V_L, V_R は3mm離れており、電子エネルギー分析器のレンズ調整によって、5つの領域のスペクトルを測り分けることが出来た。

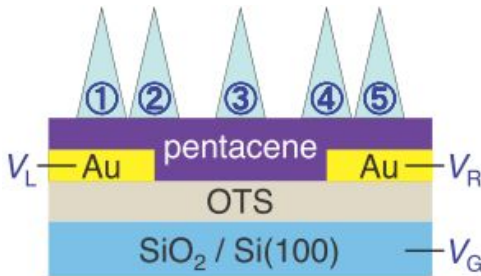


図1. OFETを模した試料の概略図。

(3)バイアス印加環境による有機デバイス(ペンタセン薄膜)の電子状態変化

バイアス印加時における、UPSとMAESスペクトル測定に成功した。図2に左金電極に-1V電圧印加した際の1~5領域におけるUPSスペクトルを、図3にバイアス印加時(1V, 1.5V)のHOMO準位のエネルギーダイアグラムを示す。ここで明らかになったことは、

有機デバイスのバンドエネルギーはゲート電極(Si基板)にはよらない、境界領域(エリア2と4)のスペクトルは金属電極上のスペクトル(1, 5)とOTS上のスペクトル(3)の重ね合わせで表すことが出来る。すなわち、バンドエネルギーのシフトは金電極-ペンタセン膜境界で生じており、特に正バイアス側で大きい、ということである。有機デバイスのバンドエネルギーが、有機-金属境界でのみ曲がっているのは、有機-金属境界の膜抵抗は有機-金属界面の接触抵抗より非常に小さいからである。また、各電極境界近傍で曲が

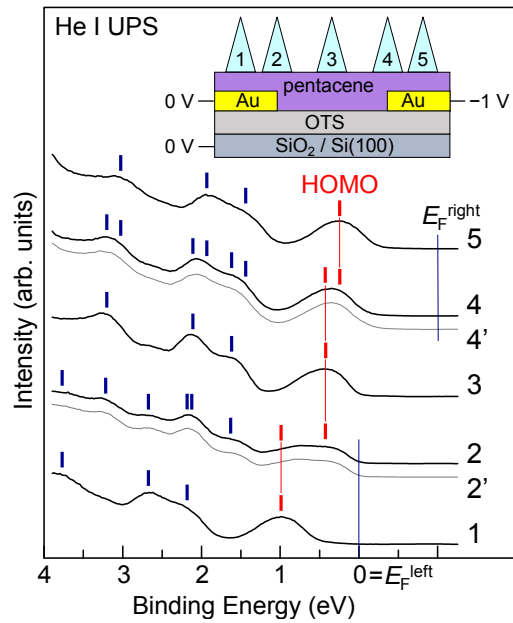


図2. バイアス印加時のUPS(場所依存)。

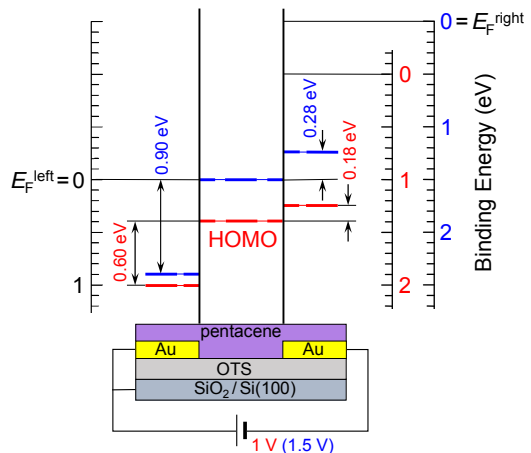


図3. バイアス印加時のHOMO準位。

りが異なることは、接触抵抗の違いを反映している(正電極の方が大きい)と考えられる。これらの知見は、電荷注入障壁や電化輸送特性を制御する指針(材料)になると考えられる。

(4)光電子顕微鏡(PEEM)によるペンタセン薄膜;シリコン自然酸化膜上に作製したペンタセン超薄膜の集合状態をPEEMにより追跡した。自然酸化膜は親水性であるが、ペンタセンは島状(アイランド)に分布していることが分かった。これが、結晶性の向上を阻害している要因であると考えられる。分布状態を視野拡大法で解析するとフラクタル成長していることが分かった。

(5)UPS, MAESによるAg上多層シリセンの電子状態解析;Ag(111)上に成長させた多層シリセンの構造、特に表面最上層の電子状態解析を行った。その結果、「多層シリセン」と呼ばれていた層は「多層化」しておらず、最表面がAgで構成された「ハニカム構造」であることが初めて明らかになった。

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2件)

1. Chun-Liang Lin, Takeshi Hagino, Yujiro Ito, Kazuaki Kawahara, Ryo Nagao, Masaru Aoki, Shigeru Masuda, Ryuichi Arafune, Maki Kawai, and Noriaki Takagi, Spectroscopic Identification of Ag-Terminated “Multilayer Silicene” Grown on Ag(111), *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, **120** 巻, 2016, 6689-6693, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00717

2. M. Aoki and S. Masuda

Local electronic structure at organic-metal interface studied by UPS, MAES, and first-principles calculation, *Journal of Electron Spectroscopy and Related phenomena*, 査読有, **204** 巻, 2015, 68-74
DOI: 10.1016/j.elspec.2015.04.005

[学会発表](計19件)

1. 梶本尚士, 青木優, 増田茂 他, 電子分光と第一原理計算によるペンタセン Cu(111) 界面の局所電子状態, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 19 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

2. 樋口貴史, 青木優, 増田茂 他, Au(111) 基板上 picene 薄膜の価電子構造, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 19 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

3. 梶本尚士, 青木優, 増田茂 他, Cu(111) 上ペンタセンの電子構造解析, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 19 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府・豊中市)

4. 樋口貴史, 青木優, 増田茂 他, 電子分光および第一原理計算による Au(111) 表面上 picene 薄膜の価電子構造の解析, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府・豊中市)

5. 樋口貴史, 青木優, 増田茂 他, Valence electronic structure of picene thin films on Au(111) studied by UPS, MAES, and first-principles calculation, 表面界面スペクトロスコピー2016, 2016 年 11 月 25 日, 秋保温泉岩沼屋 (宮城県・仙台市)

6. 林俊良, 青木優, 増田茂 他, Spectroscopic Identification of Silicene Grown on Ag(111), 表面界面スペクトロスコピー2015, 2015 年 11 月 27 日, 国立女性教育会館 (埼玉県・比企郡嵐山町)

7. 伊藤佑次朗, 青木優, 増田茂 他, Au 基

板上ジナフトチエノチオフェンの界面電子構造, 表面界面スペクトロスコピー2015, 2015 年 11 月 27 日, 国立女性教育会館 (埼玉県・比企郡嵐山町)

8. 林俊良, 青木優, 増田茂 他, The electronic structure of the outer most layer silicene grown on Ag(111), 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16 日, 関西大学 (大阪府・吹田市)

9. 鈴木敦, 青木優, 増田茂 他, Au(111) 上ジベンゾペンタセン単分子層の電子状態, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東京工業大学 (東京都・目黒区)

10. 萩野勇志, 青木優, 増田茂 他, Ag(111) 上多層シリセンの価電子構造, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16 日, 東京工業大学 (東京都・目黒区)

11. 長尾遼, 青木優, 増田茂 他, Ag 基板に成長した多層シリセンの電子状態, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県・船橋市)

12. 窪木伸吾, 青木優, 増田茂 他, ジナフトチエノチオフェンの薄膜構造と価電子状態, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県・船橋市)

13. 窪木伸吾, 青木優, 増田茂 他, 金基板に成長させたジナフトチエノチオフェン超薄膜の価電子構造, 表面界面スペクトロスコピー2014, 2014 年 12 月 5 日, 関西セミナーハウス (京都府・京都市)

14. 水野皓司, 青木優, 増田茂 他, 電圧印加した有機薄膜の価電子準位接続, 表面界面スペクトロスコピー2014, 2014 年 12 月 5 日, 関西セミナーハウス (京都府・京都市)

15. 佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, Evolution of Gap States in Potassium-Doped Dibenzopentacene, AVS 61st International Symposium and Exhibition, 2014 年 11 月 11 日, Baltimore (USA)

16. 青木優, 増田茂 他, Electronic and Vibrational Structures in Photoemission Spectra for Dibenzopentacene on Au(111), AVS 61st International Symposium and Exhibition, 2014 年 11 月 11 日, Baltimore (USA)

17. 水野皓司, 青木優, 増田茂 他, 有機デバイス動作環境下における価電子状態の測定, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 23 日, 広島大学 (広島県・東広島市)

18. 佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, カリウ

Δ添加ジベンゾペンタセン薄膜の電子状態：
Mott-Hubbard 絶縁体 ,第 8 回分子科学討論会，
2014 年 9 月 23 日，広島大学 (広島県・東広島市)

19. 鈴木敦，青木優，増田茂 他，Au(111)上
ジベンゾペンタセンの価電子状態とホール
ー振動カップリング ,第 8 回分子科学討論会，
2014 年 9 月 23 日，広島大学 (広島県・東広島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔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://park.itc.u-tokyo.ac.jp/MasudaLAB/>

6．研究組織

(1)研究代表者

青木 優 (AOKI, Masaru)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究者番号：50302823

(2)研究分担者

(3)連携研究者

増田 茂 (MASUDA, Shigeru)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：50173745