

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21245042

研究課題名（和文）

有機半導体のフロンティア状態密度の直接観測に基づいた電気物性の解明

研究課題名（英文）

Elucidation of Electronic Properties of Organic Semiconductors
by Direct Observation of Frontier Density of States

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

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素子の動作機構を解明するには、電子がどのように分子内に收容されているかを明らかにする必要がある。従来は、HOMO や LUMO と呼ばれる電子の受け皿（電子準位）に着目して研究が進められてきたが、実際には、それらの 1000 分の一以下の密度しか持たないギャップ内準位と呼ばれる受け皿も重要であることが分かってきた。本研究ではそのようなギャップ内準位を直接観測する装置を開発し、様々な有機半導体を調べた。

研究成果の概要（英文）：In order to understand the mechanism of electronic devices using organic molecules, it is indispensable to elucidate how electrons are stored in molecules. So far, it has been investigated focusing on electronic states such as HOMO and LUMO. But other electronic states called *gap states*, whose density is less than one thousandth of HOMO, is also important for device physics. In this study, we have developed an apparatus to directly measure such gap states, and investigated the electronic structures of various organic semiconductors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	16,800,000	5,040,000	21,840,000
2010 年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2011 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
総計	33,400,000	10,020,000	43,420,000

研究分野：有機半導体物性

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体，紫外光電子分光，光電子収量分光，ギャップ準位，界面電子構造，接触帯電，絶縁性高分子，界面電荷，巨大表面電位，埋もれた界面

1. 研究開始当初の背景

近年、有機電界発光（EL）素子をはじめとして、有機半導体を用いたデバイス研究が盛んである。これらのデバイスを理解する上で、その電子構造は重要な基礎的知見であり、実際、多くの研究者がエネルギー準位図を推定

して、デバイス動作を議論している。電気物性を考える上では、フロンティア軌道である最高被占有分子軌道（HOMO）と最低空分子軌道（LUMO）が重要な役割を果たすのは間違いない。一方、実際の素子特性の研究例をみると、現実のデバイス特性は、HOMO や

LUMO 準位のみならず、トラップ準位や不純物準位などギャップ内に存在する低状態密度状態に依拠して、デバイス特性が説明されているケースが多い。これらの点を踏まえると、HOMO, LUMO 準位に加えてギャップ内の低状態密度準位を含む“フロンティア領域の状態密度”を解明しなければ、電気特性を根本から理解し、電子構造と素子特性のギャップを埋めることはできないと考えるに至った。

2. 研究の目的

有機半導体材料の HOMO や LUMO などのフロンティア軌道の電子構造に加えて、HOMO-LUMO ギャップ内にあると考えられる不純物準位や欠陥準位などのギャップ内準位の電子構造は、現実のデバイス特性を理解する上で不可欠である。電気物性を左右するこれらの電子準位の状態密度（以下“フロンティア状態密度”と呼ぶこととする）を直接測定する実験手法を整備し、電子構造測定と同時に電気物性の“その場測定”を行い、観測されたフロンティア状態密度に基づいて、素子の電気物性を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、申請者が開発してきた手法を進展させて、フロンティア領域の状態密度を直接観測できる手法を開発する。申請者のグループは UPS の問題点を克服するため、光電子収量分光 (PYS) に着目し、測定法を進展させてきた。この手法は、試料に照射する紫外光のエネルギーをスキャンし、光電子放出の収量を測定する。光電子放出が始まる時の紫外光のエネルギーから試料のイオン化ポテンシャルや仕事関数を求めることができる。また、収量スペクトルを微分することで試料の状態密度を求めることができる手法である。申請者は、電子を引き出すための電場を試料近傍に印加することで、空間電荷による光電子放出抑制効果を軽減し真空でも大気圧下でも微少電流計を用いて光電子放出電流を直接観測する手法を開発し[H. Ishii et al., 表面科学 28,264(2007)], 真空でも大気中でも雰囲気を選ばず、絶縁体でも試料帯電の影響を受けずに電子構造を測定することを実現した[Y.Nakayama et al., Appl. Phys. Lett., 92, 153306 (2008)]. 本研究では、この手法の光電子検出法を高感度化するとともに、低迷光分光光源を利用することで、超高真空から大気中までさまざまな環境下で、従来は直接観測が難しかったギャップ内準位をその場観察する手法を開発する。具体的には広立体角捕集型電子検出器を利用して光電子の取り込み立体角を高めて、電子増倍管によりパルスカウントを行う手法と、電

子エネルギー分析器を利用する手法を併用して、真空中での高感度測定を行う。平行して、低エネルギーUPS 測定もを行い、占有ギャップ内準位や埋もれた界面の観察を行う。それに加えて、同一試料に対して、通常の電圧-電流測定に加えて、変位電流測定などの電気物性測定を行う。このような、電子構造と電気特性を同時に評価するシステムを構築する。

システム構築後の研究対象としては、

- (1) 有機太陽電池材料を対象に、バンドギャップやギャップ内の低状態密度準位に着目して電子構造を支配する要因を解明する、
- (2) 絶縁材料のギャップ内準位と摩擦・接触帯電列との相関を解明するなどのテーマに取り組む、
- (3) ギャップ内準位は構造欠陥によるものと考えられているが、その対照として規則正しい構造を有する有機単結晶についても電子構造観測を行い、デバイス物理の解明を進める、
- (4) 配向分極を生じる有機 EL 材料薄膜のキャリア輸送特性やトラップ特性を調べ、フロンティア状態密度に基づいて解明する、等を対象として研究を進めた。

4. 研究成果

4-1. 低迷光低エネルギー光電子分光・光電子収量分光装置の開発

図1に本研究で整備した装置の概略を示す。システムは光源部、測定槽、試料準備槽からなる。光源部は500Wのキセノンランプと150Wの重水素ランプから放出される光をゼロ分散型のダブルモノクロメーターで分光する仕様となっており、迷光強度は 10^{-9} 以下と大幅に抑制されている。残留酸素の吸収による光量低下を避けるため、分光器内部は窒素ガスでパージしてある。測定槽には、PSP社製の半球型電子エネルギー分析器 (RESOLVE120) が設置してあり、UPS 測定に用いる。後述するように、このシステムではHOMOピークの10000分の1の強度の状態密度の観測に成功した。PYS 測定は、試料に接続したKeithleyの微少電流計6430を用いて電流計測する。信号ケーブルをガードするなどしてバックグラウンド電流を3fA程度と大幅に抑制しており、高感度測定が可能である。さらに感度が必要な際は、チャンネルトロンを利用してパルスカウント法で高感度測定が行える。チャンネルトロン測定に関しては、試料とチャンネルトロンをチャンバーに対して負にバイアスしたり、光の入射角を調整するなどして、ゴーストシグナルを大幅に低減するように調整した。チャンネルトロンでは、 10^7 ものダイナミックレンジでHOMOからギャップ準位までの状態密度変化を観測できる。

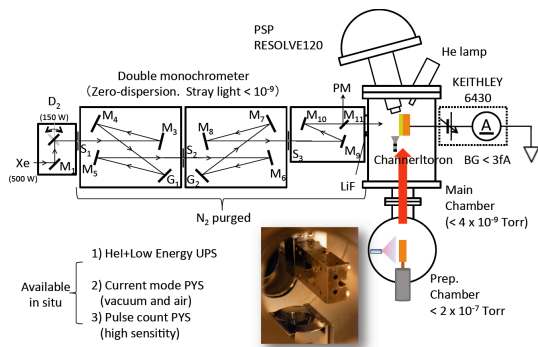


図1 本研究で整備した低エネルギー紫外光電子分光・光電子収量分光装置の概略図

4-2 有機太陽電池の電子構造およびギャップ内準位の観測

整備した装置を用いて、有機太陽電池のモデル系として、ルブレ膜およびその C₆₀ 界面の測定をおこなった。図2にその結果を示す[S. Machida, Y. Ozawa, J. Takahashi, H. Tokairin, Y. Nakayama, and H. Ishii: Appl. Phys. Express, 6, 025801 (2013)]. 図2 (a)はルブレ膜に C₆₀ を段階的に積層させたときの低エネルギーUPS スペクトルである。縦棒でマークしたのは右から順にルブレ膜と C₆₀ の HOMO のピーク位置ならびに真空準位対応する二次電子のカットオフである。縦軸を Log にしてプロットし直すと図2(b)のようになり、HOMO のピーク強度から4桁落ちの弱い準位までが観測されていることがわかる。C₆₀ の平均膜厚 δ が 60nm (∇) のスペクトルでは、束縛エネルギーで 1.5eV から 0.8eV にかけて2次関数でフィットできる構造が観測されているがこれは HOMO 準位がガウス分布していることを示している。さらに、浅い領域にもギャップ準位に由来する裾構造が現れており、フェルミ準位近傍まで伸びている。また、 $\delta=1\text{nm}$ の膜では、0-0.8eV の構造が強くなっているが、これは、C₆₀ 蒸着に伴ってルブレ膜のモルフォロジーが変化し、ルブレ膜の一部の領域が薄くなり下地の Au の Fermi 準位 (E_F) 近傍の光電子放出が観測されるようになったものである。同様の変化は図2 (c) の PYS の結果からも確認できる。ちなみにこの結果は、10-20nm としたデバイスレベルの厚みを持つ膜の下に埋もれた有機/金属界面の観測ができることを意味しており、光電子分光の低エネルギー化による観測深さの増大と高感度測定がいわゆる“埋もれた界面”の観測に適した手法となっていることを示している。このように、HOMO の分布幅や、HOMO-LUMO ギャップ内の微少準位を通してデバイス特性を検討することが可能となった意義は大きく、これまではブラックボックスとして論じられてきたトラップ

などのデバイスを支配する現実的な要素への注目が増すものと思われる。実際、このようなギャップ内準位の起源や役割は謎が多く注目を集めている。

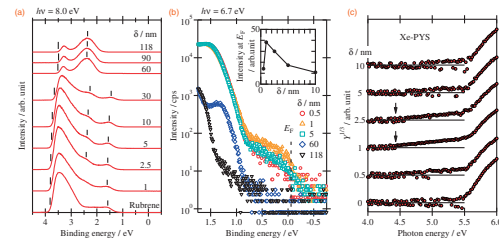


図2 厚さ 30nm のルブレ膜上に C₆₀ を積層した薄膜界面の低エネルギーUPS の、(a) ワイドスペクトル、(b) 立ち上がり領域の対数表示スペクトル、および(c) PYS スペクトル。ここで δ は C₆₀ 層の平均膜厚を示している。

上記のような感度に関する課題の他に光電子分光には試料帯電という別の問題もある。これは、光電子放出により試料表面に生成される正孔が残留することで帯電し、スペクトルが変形したり、測定できなくなってしまうものである。このため、実際の素子と同様に数十 nm 以上の厚みの薄膜・積層薄膜や、一般に μm オーダーの厚みを有する有機単結晶に関しては UPS 測定に大きな制約があった。これに対しては、バイアス電位をかけて光電子を加速して PYS 測定すると試料帯電の影響を受けないことや[Y. Nakayama, S. Machida, D. Tsunami, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Noguchi, and H. Ishii: Appl. Phys. Lett., 92, 153306 (2008)], 図2で示したように高感度低エネルギーUPSでは通常1000分の一程度に放出電子量を抑えることができるため試料帯電の影響を受けることなく、デバイスレベルの厚みの試料も測定できる利点もある。

4-3 絶縁性高分子のギャップ準位測定

接触帯電、摩擦帯電は古代から知られている現象であり、現代ではレーザープリンターや電子写真にも応用されている重要な現象である。しかしながら、その帯電メカニズムについては多くのモデルが提唱されており決着を見ていない。帯電においては、電子が高分子中に收容されていると考えられるが、HOMO-LUMO ギャップが大きいため HOMO や LUMO を直接利用して帯電するにはエネルギー障壁が大きすぎると考えられている。そこで、バンドギャップ内の微小な状態密度をもつ準位の関与が示唆されてきたが、実験による直接の証左は限られていた。そこで、本研究では代表的な絶縁性高分子をとりあげ、ギャップ内準位の観測を行った。

図3に電流計測法で測定したポリエチレ

ンテレフタレート (PET) 膜 (厚さ $20\mu\text{m}$) の PYS スペクトルを示す。重水素ランプで高エネルギー側を測定することでイオン化エネルギーを 7.65eV と決定できた。一方、低エネルギー側をキセノン光源で測定すると図にあるようにイオン化エネルギーよりもはるかに低いエネルギーの光で光電子放出が生じていることがわかった。ケルビン法で求めた表面電位測定の結果と組み合わせると図3右のようなエネルギー準位図がえられた。結局、ギャップ内準位はバンドギャップ中に広く分布しており、全体ではn型の性質を示す電子構造であることがわかった。

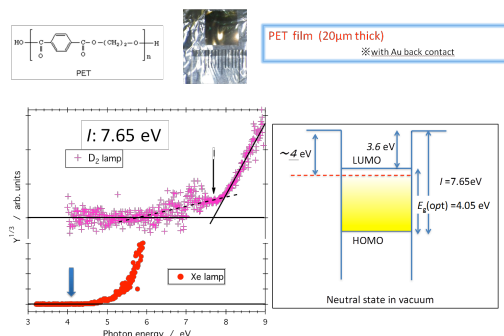


図3 PET膜のPYS測定の結果と得られたエネルギー準位図

さらに、高分子の帯電の傾向と電子構造を比較するため、低密度ポリエチレン (LD-PE) とナイロン-6も加えて、チャンネルトロンによりギャップ内の高感度測定を行った。その結果を図4に示す。3つの試料ともイオン化エネルギーよりかなり小さいエネルギーの光で光電子放出が起きており、ギャップ内準位が広く分布していることが分かる。また、ギャップ内準位の立ち上がりエネルギーは試料に依存しており、その序列と帯電列の序列との間に相関がみられた。さらに解析を進めて、帯電メカニズムを検討する予定である。

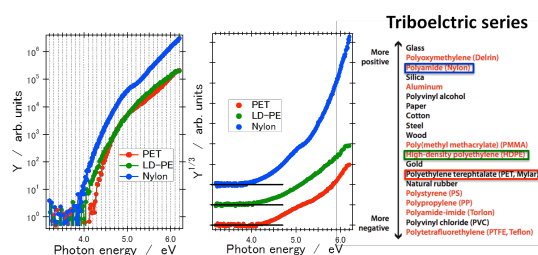


図4 PET, LD-PE, Nylon-6のPYSスペクトルと帯電列

4-4 有機単結晶の電子構造解析

有機半導体の単結晶は高純度、高秩序構造を有するため、(i)有機半導体の中で最高の物性値をもった高性能素子が実現できる、(ii)有機半導体のデバイス物理を解明するための優れた研究対象である、などの理由から研

究が進められている。本研究においては、これまで報告されている有機半導体の中で最も高い移動度を示すことが知られているルブレ単結晶のバルクおよび界面電子構造測定を通して、高移動度が得られる原因を検討することをめざした。さらに、表面構造を制御できるアントラセン単結晶のPYS測定から表面構造とギャップ内準位の相関に関しても検討した。

4-4-1 ルブレ単結晶のバルクおよび長鎖アルカン絶縁層界面のバンド分散測定

ルブレの単結晶は、有機半導体のなかで最も移動度が高く、高性能有機トランジスタの研究が盛んに進められて来た。しかし、そのキャリア伝導機構はまだ定まっておらず、高移動度トランジスタを実現するための指針も十分には確立されていない。キャリアの伝導機構を解明するには、単結晶のバンド分散、さらには実際のトランジスタ構造と同じ単結晶/ゲート絶縁層界面のバンド分散を実験的に明らかにすることが不可欠である。

有機単結晶のバンド分散を測定するには、角度分解光電子分光測定が必須であるが、通常の有機単結晶は μm オーダーの厚みを有するため試料帯電の影響を受けやすく、従来の測定法ではバンド分散測定を行うことが出来なかった。本研究では、角度分解光電子分光測定時に光キャリアを生成するための可視域レーザーを照射しながら光電子分光測定を行うことで、 Γ -Y方向のルブレ単結晶のバンド分散を計測することに成功した[S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, H. Ishii, Phys. Rev. Lett., 104, 156401-1 (2010)]. さらに、シンクロトロン放射光を用いて Γ -Y以外の方向のバンド分散も含めて測定を行った。図5にその結果を示す。 Γ -Y, および Γ -M方向には明瞭なバンド分散が観測され、それぞれ正孔の有効質量が $0.63m_0$, $0.84m_0$ であることがわかった[Y. Nakayama, Y. Urugami, S. Machida, K. R. Koswattage, D. Yoshimura, H. Setoyama, T. Okajima, K. Mase, H. Ishii, Appl. Phys. Exp., 5, 111601-1 (2012)]. また得られたバンド幅からtransfer積分をもとめると、表1のようになり、この実験値と比較することで、ルブレ単結晶の報告されているいくつかの理論計算の検証を行うことが可能となった。

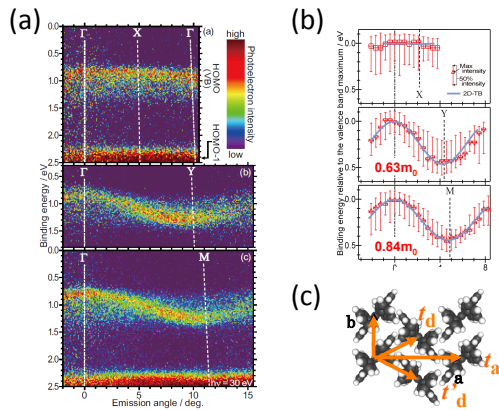


図5 (a)ルブレン単結晶の角度分解光電子スペクトルの角度依存性, (b)それから得られた Γ -X, Γ -Y, および Γ -M方向のバンド分散関係, (c)単結晶のユニットセル内の分子配置とtransfer 積分の方向

transfer integrals	t_a	t_b	$t_d = t'_d$
(units: meV)	-5 (± 3)	108 (± 4)	10 (± 15)

表1 角度分解光電子スペクトルから得られたルブレン単結晶のtransfer 積分値

上記のように得られたバンド分散はあくまでルブレン単結晶単体のものであるが、実際のトランジスタ構造ではゲート絶縁体と接した界面部分がチャンネルになっており、そのバンド分散が重要となる。特に、チャンネルに生じたキャリア状態（ポーラロン状態）はゲート誘電体の分極を誘起し、その相互作用により有効質量が重くなると考えられている。そのような効果も含めて、実際のチャンネルのバンド分散をしらべるため、基本的な有機絶縁体である長鎖アルカン ($C_{44}H_{90}$: TTC) との界面を形成し、バンド分散測定を試みた。

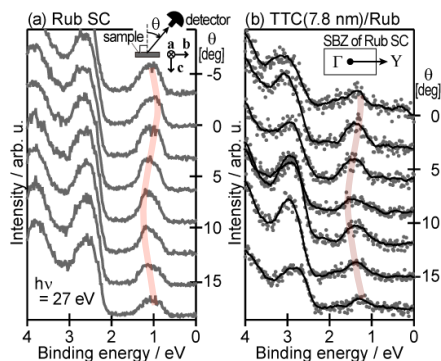


図7 ルブレン単結晶の Γ -Y方向の角度分解光電子スペクトル. (a)単結晶単体のスペクトル, (b)TTCを7.8nm積層したルブレン単結晶のスペクトル.

図7にその結果を示す. TTCで覆ったルブレン単結晶のスペクトルは、TTC層による光電子の散乱のためS/Nが悪くなっているが、そのバンド分散関係には大きな変化が観測されなかった[Y. Nakayama, J. Niederhausen, S. Machida, Y. Urugami, H. Kinjo, A. Vollmer, J. P. Rabe, N. Koch, and H. Ishii, Organic Electronics, 14(7), 1825-1832(2013)]. この結果は、TTCのように誘電率が小さいゲート絶縁体の場合のチャンネルの電子構造は、絶縁体による変調が小さく、単体のバンド分散関係で近似できることを示している。

4-4-2 アントラセン単結晶の表面構造と電子構造

アントラセンの単結晶は古くから多くの物性研究があり、単結晶のプロトタイプといえる。この結晶は大気中でも昇華性をしめし、真空中におくと昇華速度が増して、表面構造が変化することが期待されている。本研究で実際にAFM観察してみると、(i)大気中に放置すると表面の平坦化が進み、ステップも直線的になる、(ii)高真空中にさらすとステップ以外からも盛んに脱離が生じ、凸凹の表面構造をとることを発見した。これにより、同一ロットの単結晶に対して、表面構造の異なる試料を用意することが可能となり、電子構造と表面構造の相関を調べることができる。図8に両表面のPYS測定の結果を示す。大気中で測定した試料はイオン化エネルギー付近で明瞭な立ち上がり構造を示し、特に、イオン化エネルギー以下のエネルギーの光ではまったく光電子放出が生じていない。すなわちギャップ準位がほとんどないことを示している。一方、高真空中で測定したスペクトルはイオン化エネルギー (5.9eV) より低いエネルギー領域にギャップ準位によるものと思われる裾準位が観測された。この結果は、構造の乱れが確かにギャップ内準位の生成を引き起こすことを直接示すものである。

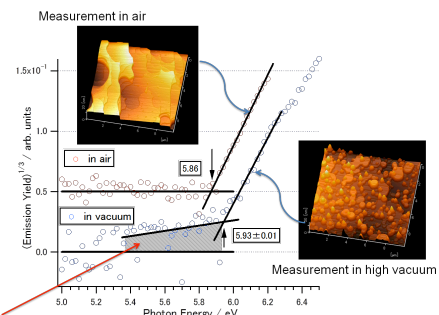


図8 アントラセン単結晶の大気中と真空中でのPYSスペクトルとAFM像

本研究において、主に以上のような成果を得た。フロンティア状態密度をUPSとPYSを

用いて計測するシステムの構築は予定より若干遅れたが、きわめて高感度な計測システムが構築でき、ギャップ準位の観測、帯電を抑制してデバイスレベルの膜が測定できること、埋もれた界面の観測ができることなど、当初の予想をこえる性能の装置開発ができた。計画では、真空中で電気測定と電子構造のその場観察を行う予定であったが、電子構造研究だけでも十分に価値あるデータが次々と得られたので、電子構造測定を優先した。電気測定に関しては現在、電極コンタクト機構の設計が終了し、実際に組み込みを開始したところであり、引き続き研究を継続し、デバイス物理を電子構造に基づいて解明する努力を続けてゆく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 30 件)

(1) "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

(2) "Low-Energy Photoemission Study of C60/Rubrene/Au Interfaces in Practical Device Thickness"

Shin'ichi Machida, Yusuke Ozawa, Jun-ichi Takahashi, Hiroshi Tokairin, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii

Applied Physics Express, 6(2) (2013) 025801-1~3

(3) "Highest occupied molecular orbital band dispersion of rubrene single crystals as observed by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy"

Shin-ichi Machida, Yasuo Nakayama, Steffen Duhm, Qian Xin, Akihiro Funakoshi, Naoki Ogawa, Satoshi Kera, Nobuo Ueno, Hisao Ishii

Physical Review Letters, 104(15) (2010) 156401-1~4.

〔学会発表〕(計 146 件)

(1) "Electronic investigation inside crystalline organic semiconductors: two-dimensional valence band structures, gap states, and buried interfaces"

Yasuo Nakayama, Shin'ichi Machida, Jens Niederhausen, Yuki Uragami, Hiroumi Kinjo, K. Rasika Koswattage, Kazuhiko Mase, Antje Vollmer, Juegen P. Rabe, Norbert Koch, Hisao Ishii

International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces (OFET2012); Princeton, USA, Oct./28/2012. (Invited)

(2) "In situ measurement of displacement current measurement and ultraviolet photoelectron spectroscopy to examine carrier injection property of organic-electrode interface"

Hisao Ishii, Taiki Yamada, Yusuke Ozawa, Shin-ichi Machida, Yukio Ouchi, Yasuo Nakayama, Yutaka Noguchi

2012 SPIE Optics+Photonics (San Diego) 2012.08.12-16 (Invited)

(3) "Intrinsic and extrinsic electronic structures of organic semiconductors studied by photoemission and photoelectron yield spectroscopy"

Hisao Ishii

Gordon Research Conference (Electronic Processes in Organic Materials Exploring the Fundamentals of Organic Electronics) June 3-8, 2012 Renaissance Tuscan II Ciocco Resort Lucca (Barga), Italy (Invited)

〔図書〕(計 3 件)

(1) 「有機/金属界面のエネルギー構造」

石井 久夫

”有機半導体のデバイス物性” (安達千波矢編) 第3章, 講談社 (2012)

〔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.cfs.chiba-u.ac.jp/puki/wiki/>

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

中山 泰生 (NAKAYAMA YASUO)

千葉大学・先進科学センター・特任講師

研究者番号: 30451751

宮前 孝行 (MIYAMAE TAKAYUKI)

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号: 80358134