

平成21年6月2日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18350093

研究課題名（和文） 有機半導体の強誘電特性の探索と解明

研究課題名（英文） Search and Elucidation of Ferro-electric Nature of Organic Semiconductors

研究代表者

氏名（ローマ字）：石井 久夫 (Hisao Ishii)

所属機関・部局・職：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：

エレクトロニクス応用が行われている有機半導体材料の中には、永久双極子を有する分子が少なくない。本研究では、それらの分子が強誘電的な性質を示すかどうかを探索した。有機 EL 材料を中心に探索したところ、分極反転を生じるいわゆる強誘電性を示すものは見つからなかったが、Alq₃や TPBi などの有機 EL 材料群において、分子の永久双極子が配向することにより焦電的な性質が現れることを見いだした。さらに、配向分極により界面に固定電荷が生じていること、および、それらの界面電荷はキャリアをブロックし、有機 EL 素子の特性を左右していることを見いだした。また、併せて有機デバイスの電子構造を評価するため、“絶縁体に対応できる”光電子収量分光測定法を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2007年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学，機能材料・デバイス

キーワード：Alq₃，TPBi，有機 EL 素子，配向分極，界面電荷，キャリアブロッキング，変位電流測定，巨大表面電位

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクスに応用される有機半導体には永久双極子を有する分子が多く存在するが、素子特性を論じる上で永久双極子の効果はほとんど検討されてこなかった。一方、有機 EL 材料として広く用いられている Alq₃ は遮光下で真空蒸着膜を作成すると、巨大な表面電位が発生することが知られており、Alq₃ 分子の永久双極子が配向分極する

ことによるものと推測されていた。このことは、何らかの強誘電性、焦電性といった分極特性が存在する可能性を示していた。

2. 研究の目的

有機 EL 素子材料としてしられる Alq₃ をはじめとする幾つかの物質では、(i)暗所で真空蒸着により製膜すると分子が持つ永久双極子が配列して巨大な表面電位を持つ膜が形成される、(ii)膜を光照射するとこの表面電位

が減衰する、といった興味深い性質が知られている。「このような永久双極子の配列効果が実際の素子構造において生じるのか?」、 「素子特性に影響を及ぼすのか?」、 「強誘電体のような分極反転現象が生じるのか?」を探索することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

素子中の分極を計測するために、我々が開発してきた変位電流評価法を利用した。この手法は、素子に三角波を印加し電流を測定するものであるが、キャリアの注入・蓄積・トラップなどのキャリアに関する情報や配向分極などを検出できる。

実際に有機 EL 素子を作成し、その変位電流測定を行うことで、素子中の分極反転の有無や、配向分極により発生する界面電荷が引き起こすキャリアブロックなどを観察した。また、キャリアブロック特性を解明するために必要な界面電子構造を観測するために、素子構造に対しても電子構造が測定できる光電子収量分光法の整備も進めた。

4. 研究成果

α -NPD, Alq₃ などの代表的な有機 EL 材料を用いて、電極/有機層/SiO₂/ゲート電極型の素子を作成し、変位電流測定を行い、分極反転の有無を調べた。室温から 70°C まで温度変化測定も行ったが、分極反転は観測されなかった。

そこで、巨大表面電位現象と焦電性との関連に焦点を移し、代表的な有機 EL 素子である陽極/ α -NPD/Alq₃/陰極型素子の変位電流測定を行った。この素子では、 α -NPD/Alq₃ 界面に界面電荷が存在し、素子特性を左右することが知られているが、その電荷の起源は不明であった。本研究において、暗所下、光照射下で素子を作り分けて、変位電流測定を行った結果、素子を作成する際の室内照明程度の可視光照射によって、素子の界面電荷が変化することを見いだした。以上の結果は、界面電荷の発生と巨大表面電位現象の相関を示すものであり、界面電荷の起源が Alq₃ の永久双極子の配向分極による分極電荷であることを強く示唆するものである。また、極性材料を利用した有機エレクトロニクスにおいては作成時の光環境に留意する必要があるという教訓を示すものでもある。

次に、Alq₃ と同様に巨大表面電位現象を示すことが知られている TPBi 分子に着目し、同様の実験を行った結果、Alq₃ と同様には以降分極による界面電荷の発生が生じていることや、さらに Alq₃ と TPBi を組み合わせた素子においてはそれぞれの配向分極の差に相当する界面電荷が生じることを見出した。これらの結果は、確かに有機 EL 素子中で配向分極による分極電荷が生じていることを

明瞭に示すものである。また、これらの素子の作成中にイオンゲージ真空計を動作させると分極成分が減少し、正孔トラップが増大することや、試料が吸収する波長の光を照射すると分極が界面からの距離の関数で増加することなども発見した。これは、有機 EL 素子の作成時の雰囲気素子特性に大きく影響する可能性を示している。

また、分極の研究と平行して、電子構造計測もすすめた。分極電荷が素子特性に与える影響を議論するには対応する界面電子構造の観測が不可欠である。特に、素子そのもの、ないしは素子状態に近い状態の電子構造測定が望ましいが、従来の紫外光電子分光では容易ではなかった。そこで、我々が開発を進めてきた光電子収量分光法の整備を進めた。その結果、素子のように十分厚い試料であっても試料帯電を生じることなく測定する手法の開発に成功した。この手法は、非真空下でも測定できるので、様々な素子の電子構造研究への道を開くものである。

以上、分極反転を示す強誘電体とよべる有機半導体は見つからなかったが、焦電体的な性質を示す物質群が存在し、実際の素子特性にその配向分極成分が関与していることを明らかにすることができた。今後、分極界面の電子構造測定を進め、電気特性との対応を調べて、より詳細なメカニズムの解明を進める予定である。

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 11 件)

① Yasuo Nakayama, Shinichi Machida, Takeo Minari, Kazuhiro Tsukagoshi, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Direct Observation of the Electronic States of Single Crystalline Rubrene under ambient condition by Photoelectron Yield Spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, 93, 173305(3 頁)(2008). [査読あり]

② Naoki Sato, Yutaka Noguchi, Yuya Tanaka, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, “Mechanism of hole accumulation at a-NPD/Alq₃ interface studied by displacement current measurement”, *Proceedings of SPIE, Organic Light Emitting Materials and Devices XII*, 7051, 70510S1-70511S7 (2008). [査読あり]

③ Yutaka Noguchi, Naoki Sato, Yuya Tanaka, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, “Does giant surface potential modify the performance of Alq₃-based OLED?: Voltage shift and charge traps induced by light irradiation”, *Proceedings of SPIE, Organic Light Emitting Materials and Devices XII*, 7051, 70510K1-70510K82 (2008). [査読あり]

④町田真一, 中山泰生, 石井久夫, 「光電子収量分光法の絶縁物への適用とルブレイン薄膜酸化過程のその場観察への応用」, *表面科学*, 29, 543-549(2008). [査読あり]

⑥Y. Noguchi, N. Sato, Y. Tanaka, Y. Nakayama, H. Ishii, “Threshold voltage shift and formation of charge traps induced by light irradiation during the fabrication of organic light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, 92, 203306 (3pages) (2008). [査読あり]

⑥Y. Nakayama, S. Machida, D. Tsunami, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Noguchi, H. Ishii, “Photoemission measurement of extremely insulating materials: Capacitive photocurrent detection in photoelectron yield spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, 92, 153306(3頁), (2008). [査読あり]

⑦S. Ogawa, Y. Kimura, M. Niwano, and H. Ishii, “Trap elimination and injection switching at organic field effect transistor”, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 0335043 (pages) (2007). [査読あり]

⑧石井久夫, 津波大介, 末永保, 佐藤信之, 木村康男, 庭野道夫, “光電子収量分光による有機エレクトロニクス材料・界面の電子構造評価”, *表面科学*, 28巻, 264-270(2007) [査読あり]

⑨M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii, K. Seki, “Atmospheric effect of air, N₂, O₂, and water vapor on the ionization energy of titanyl phthalocyanine thin film studied by photoemission yield spectroscopy”, *Journal of Applied Physics*, 102, 103704(10頁) (2007) [査読あり]

⑩S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii and M. Niwano, “Photo-induced doping of organic field effect transistors studied by displacement current measurement and infrared absorption spectroscopy in the multiple internal reflection geometry”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 530-533 (2006). [査読あり]

⑪Naofumi Abiko, Keiji Sugi, Tamotsu Suenaga, Yasuo Kimura, H. Ishii, and Michio Niwano, “Carrier injection characteristics of metal/Alq₃ interface with a long chain alkane insertion layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 442-446 (2006). [査読あり]

[学会発表] (計24件)

①Yasuo Nakayama, Shinichi Machida, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi, Akihiro Funakoshi, Naoki Ogawa, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Electronic states of single-crystalline rubrene studied by photoemission measurement techniques”, Workshop on Electrical and Electronic Properties in Crystalline Thin Films of Small Molecules, 2008年12月19日, Chiba

②Yuya Tanaka, Naoki Sato, Yasuo Nakayama,

Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Dynamic behavior of carriers in pentacene MIS diode studied by displacement current measurement using triangular and trapezoidal wave scans”, International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), 2008年12月16日, Kobe

③Shinichi Machida, Yasuo Nakayama, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Electronic Structures of Rubrene Single Crystal and its Interface Studied by Photoemission Yield Spectroscopy”, MRS Fall Meeting, 2008年12月3日, Boston

④Yutaka Noguchi, Naoki Sato, Yuya Tanaka, Yasuo Nakayama, and Hisao Ishii, “Carrier Blocking Nature at α -NPD/Alq₃ Interface Studied by Displacement Current Measurement: Is Orientation Polarization of Alq₃ film an Origin of the Interface Charge?”, MRS Fall Meeting, 2008年12月3日, Boston

⑤野口裕, 佐藤直樹, 宮崎行正, 田中有弥, 中山泰生, 石井久夫, “有機EL素子のヘテロ界面における電荷蓄積過程”, 有機EL討論会 第7回例会, 2008年11月21日, 金沢

⑥中山泰生, 森井克行, 町田真一, 細海俊介, 鈴木雄一郎, 解良聡, 上野信雄, 北川宏, 野口裕, 石井久夫, “MoO₃ on F8BT 界面電子構造の光電子分光および準安定励起原子電子分光による研究”, 有機EL討論会 第7回例会, 2008年11月20日, 金沢

⑦中山泰生, 森井克行, 町田真一, 細海俊介, 鈴木雄一郎, 解良聡, 上野信雄, 北川宏, 野口裕, 石井久夫, “光電子分光および準安定励起原子電子分光による MoO₃/F8BT 界面電子状態評価”, 第28回表面科学学術講演会, 2008年11月15日, 早稲田大学

⑧Yasuo Nakayama, Shinichi Machida, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi, Akihiro Funakoshi, Naoki Ogawa, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Electronic states of single-crystalline rubrene in the ambient condition studied by Photoelectron Yield Spectroscopy”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), 2008年11月11日, Tokyo

⑨Shinichi Machida, Yasuo Nakayama, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Electronic Structure of Rubrene Single Crystal and its Interfacial Barrier Height Studied by Photoelectron Yield Spectroscopy”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), 2008年11月11日, Tokyo

⑩野口裕, 佐藤直樹, 田中有弥, 宮崎行正, 中山泰生, 石井久夫, “有機EL素子における電荷蓄積機構の解析---CuPc層の挿入効果---”,

第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 9 月 2 日, 中部大学

⑪田中有弥, 佐藤直樹, 中山泰生, 野口 裕, 石井久夫, “変位電流評価法による有機 MIS 型デバイスのキャリア注入・蓄積・拡散過程の観測”, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 9 月 4 日, 中部大学

⑫町田真一, 中山泰生, 野口 裕, 石井久夫, “光電子収量分光法による金属/ルブレノ酸化物/ルブレノ界面の電子状態評価”, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 9 月 3 日, 中部大学

⑬中山泰生, 森井克行, 町田真一, 細海俊介, 解良 聡, 上野信雄, 北川 宏, 野口 裕, 石井久夫, “光電子分析による F8BT-MoO₃ 界面電子構造の観測”, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 9 月 3 日, 中部大学

⑭Yutaka Noguchi, Naoki Sato, Yuya Tanaka, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, “Does giant surface potential modify the performance of Alq₃-based OLED?: Voltage shift and charge traps induced by light irradiation”, SPIE Optics + Photonics 2008, 2008 年 8 月 11 日, San Diego

⑮Naoki Sato, Yuya Tanaka, Yasuo Nakayama, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Mechanism of hole accumulation at α -NPD/Alq₃ interface studied by displacement current measurement”, SPIE Optics + Photonics 2008, 2008 年 8 月 12 日, San Diego

⑯佐藤直樹, 野口 裕, 田中有弥, 中山泰生, 石井久夫, “ α -NPD/Alq₃ 型有機 EL 素子作製時の光照射がもたらす内部電位分布変化とトラップ生成”, 有機 EL 討論会 第 6 回例会, 2008 年 6 月, 東京

⑰Yasuo Nakayama, Shinichi Machida, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagoshi, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, “Electronic Structure of Single Crystalline Rubrene studied by Charge-up-durable Photoelectron Yield Spectroscopy”, The 4th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI IV), 2008 年 6 月 14 日, Princeton

⑱Yutaka Noguchi, Naoki Sato, Yuya Tanaka, Yasuo Nakayama, Hisao Ishii, “Effect of Orientation Polarization in Organic Semiconductor Film on Interfacial Properties: Giant Surface Potential Formation and its Effect on Carrier Blocking at Organic / Organic Interfaces”, The 4th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI IV), 2008 年 6 月 14 日, Princeton

⑲野口 裕, 佐藤直樹, 田中有弥, 中山泰生, 石井久夫, “Alq₃ を含む有機 EL 素子の変位電流特性 ～ヘテロ界面での正孔蓄積機構および成膜時の光照射効果～”, 有機エレ

クトロニクス研究会, 2008 年 5 月 29 日, 東京

⑳野口 裕, 佐藤直樹, 田中有弥, 中山泰生, 石井久夫, “変位電流評価法による α -NPD/Alq₃ 界面の正孔蓄積機構の解明”, 第 55 回応用物理学会関係連合講演会, 2008 年 3 月 29 日, 日本大学理工学部

21 佐藤直樹, 野口 裕, 田中有弥, 中山泰生, 石井久夫, “ α -NPD/Alq₃ 成膜時の光照射による有機 EL 素子内部の電位分布変化と電荷トラップの生成”, 第 55 回応用物理学会関係連合講演会, 2008 年 3 月 29 日, 日本大学理工学部

22 野口 裕, 佐藤直樹, 田中有弥, 中山泰生, 石井久夫, “変位電流評価法による α -NPD/Alq₃ 界面の蓄積電荷量の測定”, 有機 EL 討論会第 5 回例会, 2007 年 11 月 16 日, 九州大学

23 野口 裕, 佐藤直樹, 田中有弥, 中山泰夫, 石井久夫, “変位電流評価法による有機 EL 素子の電荷注入・蓄積、および放出過程の観測”, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007 年 9 月 5 日, 北海道工業大学

24 石井久夫, 津波大介, 末永保, 佐藤信之, 木村康男, 庭野道夫, “光電子収量分光による有機-金属界面の電子構造評価”, 有機 EL 討論会第 4 回例会, 2007 年 6 月 9 日, 日本科学未来館

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

①United States Patent, “HYBRID DEVICES”, Patent No.:US 7,268,364 B2, Date of Patent: Sep.11,2007, Inventors: Norbert Koch, Berlin(DE); Hisao Ishii, Sendai(JP) 国外

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: 6 0 2 3 2 2 3 7

(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: 2 0 3 9 9 5 3 8

千葉大学・先進科学センター・特任教員

中山 泰生 (NAKAYAMA YASUO)

研究者番号: 3 0 4 5 1 7 5 1

(3) 連携研究者

なし