

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19105005

研究課題名（和文）有機界面の構造と電子構造：理想界面と実デバイスを貫く新しい学理の実験的探求

研究課題名（英文）Structure and Electronic Structure of Organic Interfaces:
From Well-defined Ideal Interfaces to Real Devices

研究代表者 金井 要 (KANAI KANAME)

岡山大学・異分野融合先端研究コア・助教

研究者番号：10345845 研究者番号：10345845

研究代表者の専門分野：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：有機半導体、界面電子構造、光電子分光、逆光電子分光

1. 研究計画の概要

有機デバイスに内在する諸種の有機界面の構造と電子構造を、さまざまな表面科学的手法を駆使する事により、総合的、かつ精緻に解明する。単結晶表面上に吸着した高配向有機薄膜のような良く規定された「理想界面」から、実デバイスに即した様々な有機界面までを取り扱い、基礎から応用まで一貫した有機界面の理解を目指す。具体的には、以下の5つの主題について取り組む。

(1) 高秩序試料を用いた界面電子構造の精密解明：角度分解光電子分光 (ARUPS) と有機試料用逆光電子分光 (IPES) を併せ、高配向有機薄膜などの高秩序試料を有機デバイスに内在する有機/電極界面のモデル系として捉え、その占有、非占有電子構造の精密解明を行う。

(2) 実デバイス関連界面に対する気体効果の検証：界面電子構造などの基礎研究による成果を実デバイス特性の理解に活かすため、デバイスの駆動環境における気体が有機界面の構造や電子構造へどのように影響するかを解明する。

(3) ドーピングや界面修飾による界面の構造・電子構造制御：有機半導体薄膜に対する優れたドーパントや界面修飾分子を探索・開発し、電気特性の測定と併せて優れた界面制御法の創成を目指す。

(4) 新しい界面への展開：これまで研究分野の主流であった有機/金属界面、有機/有機界面に加え、本研究では有機/無機物質界面や、

重要性に比して研究が十分でない導電性高分子界面を研究する。これらは学術的に興味深く、新しい界面制御の方法や機能の創成につながると期待される。

(5) 有機界面に適した新手法の開発と新情報：任意雰囲気中で測定可能である光電子収量法 (PYS)、非占有電子構造の情報が直接得られる IPES などの新手法を積極的に活用して界面に関する新たな情報を得る。一方で、手法自体のさらなる高度化も目指す。また、顕微的手法も使い、有機膜の成長モードのその場観察、蒸着膜での電子構造の場所による不均一性などの情報を得る。

2. 研究の進捗状況

以下、上記の各主題について進捗状況を示す。

(1) 高秩序試料を用いた界面電子構造の精密解明：Cu(110)上に形成されたペンタセン薄膜、Au(111)上に形成された直鎖アルカン分子薄膜、GeS(001)上に形成された全フッ素化フタロシアニン薄膜などの様々な界面の電子構造を ARUPS を用いて精密解明した。例えば、ペンタセン/Cu(110)では、界面に、金属表面電子系と吸着したペンタセンとの軌道混成を通して、特異なエネルギーバンド構造が発現している事を明らかにした。

(2) 実デバイス関連界面に対する気体効果の検証：チタニルフタロシアニンや C₆₀ 薄膜などに対する大気暴露や、大気を構成する各種

気体の暴露による効果を、PYS や UPS を用いて系統的に調べ、電子構造への影響を明らかにした。これにより、通常、真空中において行われる実験によって得られる、界面の電子構造の基礎的な知見を、実デバイスの動作環境における電子構造の理解につなげるための指針を示した。

(3) ドーピングや界面修飾による界面の構造・電子構造制御：強い電子受容性分子である TNAP を用いて、各種電極金属との界面に生じる特異な界面構造、界面電子構造を解明した。その結果、TNAP 層を電極界面に挿入する事によって、電極から正孔輸送材料への電荷注入障壁を劇的に低減できる事を見いだした。また、TNAP 層へのカリウムによるキャリア（電子）ドーピングについても研究を行い、薄膜構造や、電子構造へのドーピングの影響について多くの知見を得た。

(4) 新しい界面への展開：UPS と IPES を組み合わせる事で有機太陽電池に内在する有機/有機界面の電子構造を明らかにした。下図に、実験的に決定した銅フタロシアニンと C₆₀ 薄膜界面の電子構造を示す。その他にも、MoO₃ 界面や、導電性高分子界面についても構造、電子構造を詳細に解明した。

(5) 有機界面に適した新手法の開発と新情報：PYS や PEEM など新しい手法を積極的に活用し、チタニルフタロシアニン薄膜への気体効果や導電性高分子の結晶性薄膜の成長過程に関する研究などを行った。例えば、PEEM を導電性高分子 P3HT 薄膜に適応し、膜形態の不均一性の起因する電子構造の不均一性を初めて直接捉えた。また、これまでの有機試料用 IPES 装置の開発によって、検出器の高効率化、高分解能化、劇的な試料電流の低減などを実現し、様々な有機試料に対する IPES 測定が可能になっている。その結果、今まで極端に報告の少なかった、有機界面の占有/非占有電子構造に関する総合的な研究成果を上げており、当該分野に与える本研究の大きなインパクトとなっている。

3. 現在までの達成度

本研究は、どの研究主題においても、概ね順調に進展しており、今後は、これまで得られた研究成果を深化させた成果が期待される。よって、研究期間中に当初の研究計画を十分達成する事が見込まれる。

4. 今後の研究の推進方策

今後は、各主題において、これまでに得られた成果に基づき、さらに研究を展開する。一方で、有機試料用 IPES のより高分解能化など、さらなる手法の高度化を平行して行い、界面準位の精密観測など、より精緻な実験を展開する。

5. 代表的な研究成果

(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 35 件)

1. “*Lateral inhomogeneity in the electronic structure of conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) thin film*”, K. Kanai, T. Miyazaki, T. Wakita, K. Akaike, T. Yokoya, Y. Ouchi, K. Seki, *Advanced Functional Materials*, (in press).
2. “*Impact of Ground-State Charge Transfer and Polarization Energy Change on Energy band Offsets at Donor/Acceptor Interface in Organic Photovoltaics*”, K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, *Advanced Functional Materials*, **20**, 1-7, (2010). [Wiley Materials View に選出]
3. “*Electronic Structure of Anode Interface with Molybdenum Oxide Buffer Layer*”, K. Kanai, K. Koizumi, S. Ouchi, Y. Tsukamoto, K. Sakanoue, Y. Ouchi, K. Seki, *Organic Electronics*, **11**(2), 188-194, (2010).
4. “*Effect of Annealing on Electronic Structure of Poly(3-hexylthiophene) Thin Film*”, K. Kanai, T. Miyazaki, H. Suzuki, M. Inaba, Y. Ouchi, K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 273-282, (2009),
5. “*Electronic structure of disjoint diradical 4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) thin film*”, K. Kanai, H. Yoshida, Y. Noda, A. Iwasaki, R. Suizu, J. Tsutumi, H. Imabayashi, Y. Ouchi, N. Sato, K. Seki, K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11432-11436, (2009),
6. “*Determination of Electron Affinity of Electron Accepting Molecules*”, K. Kanai, K. Akaike, K. Koyasu, K. Sakai, T. Nishi, Y. Kamizuru, T. Nishi, Y. Ouchi, K. Seki, *Appl. Phys. A*, **95**(1), 309-313, (2009).

他 29 報

[学会発表] (計 101 件 (うち招待講演 23 件))

[図書] (計 5 件)

“有機デバイス関連界面の電子構造の決定”, 金井要, 有機デバイスの界面評価と制御技術 (岩本光正監修), 第 1 章, シーエムシー出版, (2009).

他 4 件