

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 24 年 5 月 8 日現在

機関番号：32660
 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)
 東京理科大学・理工学部・准教授
 研究者番号：10345845

研究成果の概要（和文）：近年、新しい光・電子デバイスとして注目されている諸種の有機半導体デバイスの基礎研究を行った。特に、有機デバイスに内在し、デバイスの性能を決定する上で重要な役割を果たすと考えられている有機界面の理解は、当該分野において重要な課題である。そこで、本研究では、有機界面の構造と電子構造を、総合的、かつ精緻に解明した。

研究成果の概要（英文）：Organic devices have been gathering much interest because of their potential for new optoelectronic devices. This project has aimed elucidation of the structure and the electronic structure of the interface between organic semiconductor films and electrode metals (organic/metal interface), which is one of the key issues in the field of basic research on organic electronics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	19,500,000	5,850,000	25,350,000
20年度	25,700,000	7,710,000	33,410,000
21年度	15,700,000	4,710,000	20,410,000
22年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
23年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
総計	77,300,000	23,190,000	100,490,000

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：有機半導体、界面電子構造、光電子分光、逆光電子分光

1. 研究開始当初の背景

近年、電子機能性有機物質を用いた諸種の電子デバイスの研究開発が急速に進展している。有機電界発光素子(OLED)は、すでに薄型ディスプレイに実用化されているが、現在は、有機太陽電池(OPV)、有機トランジスタ(OFET)についても、実用化に耐え得る高性能化を目指した研究開発が行われている。これらの素子は、有機層と電極との界面(有機/金属界面)での電荷注入によって駆動するため、その動作原理の理解と性能向上にとって、有機/金属界面での有機分子の配向・

配列や電子構造の解明と制御が必要不可欠である。一方、これまでに、有機/金属界面に生じる「界面電気二重層」が界面電子構造の形成に大きな影響を与えることが分かっているが、その起源については、未だ明らかではなく、有機界面の成り立ちについて、その基礎的な側面が十分に理解されたとは言い難い状況にあった。そこで、本研究は、表面科学的な主題から、より実デバイスに近い界面の解明まで、有機界面の構造と電子構造について、系統的、かつ包括的な研究を展開した。

2. 研究の目的

本研究では、以下の5つの主題について取り組んだ。

(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に解明する。

(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。

3. 研究の方法

UPS に加え、独自に開発した有機試料用 IPES を組み合わせる事によって、有機界面の占有、非占有電子構造に関する直接観測を行う。特に、本研究開始時から、現在に至るまで、有機界面の非占有電子構造を直接観測することができる有機試料用 IPES は、世界的にも高い競争力を持っており、本研究の特色のひとつである。また、本研究では、その他にもシンクロトロン放射光を用いた、精密な ARUPS や、光電子顕微鏡 (PEEM) など、様々な先端的手法も積極的に導入し、有機界面の様々な知見を得た。

4. 研究成果

(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

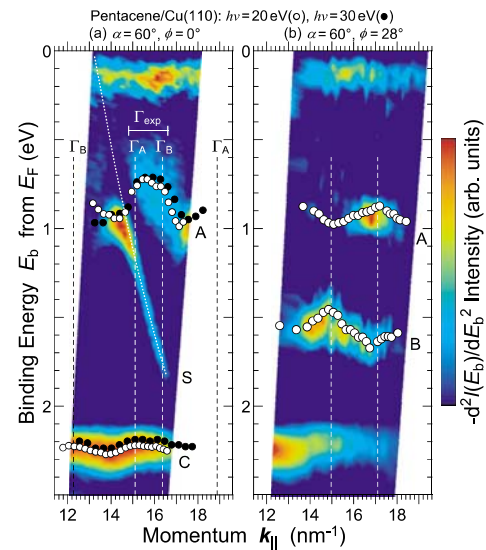


図1 Cu(110)上に作製した高秩序ペンタセン薄膜の電子構造[8]。

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、図1に示したように、界面に金属表面電子系と、ペンタセンの電子軌道との間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。これは、分子吸着によって、金属表面電子系が再構成され、界面に局在する新たな電子状態が形成されることを明らかにした成果である。

(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薄膜などに対する各種気体効果を、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。特に、実用化されているチタニルフタロシアニン薄膜の電子構造に対する大気効果の系統的な研究は、新しい手法であるPYSを用いて行われ、新規性の高い研究成果を得た。その結果では、特に大気中や、デバイス動作環境下における水分がチタニルフタロシアニン薄膜のイオン化エネルギーに大きな影響を及ぼすことを明らかにした。これらの成果は、実デバイスへの大気成分の影響や、その特性改善に対して、電子構造の立場からアプローチした独創的なものである。特に、これまで、電子構造などの基礎研究の成果と実デバイスの理解の間にはギャップがあったが、本研究成果はその間を繋ぐものである。

(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: 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、TNAP分子が、電極表面に化学吸着することによって、大きな負の界面

電気二重層が形成され、電極から正孔輸送材

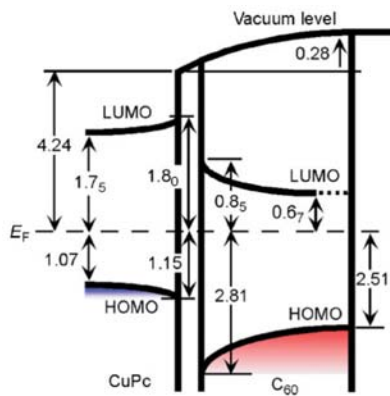


図 2 UPS-IPES測定によって明らかになった、銅フタロシアニンとC₆₀の界面電子構造[3]。

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。この成果は、化学吸着が期待できる適切な分子を用いれば、積極的に界面電気二重層をコントロールすることによって、デバイスの性能向上が可能である例を明確に示したものとなっている。

(4)新しい界面への展開：UPSとIPESを組み合わせる事でOPVに内在する有機/有機界面の電子構造を明らかにした。図2に、UPSとIPESによって決定した銅フタロシアニン(CuPc)とC₆₀薄膜界面の電子構造を示す。OPVにおいて、CuPcはp型、C₆₀はn型層として働く。これまで、OPVの動作原理は、無機半導体を用いた太陽電池と同様に理解されてきたが、図2に示したように、CuPc/C₆₀界面では、いわゆるpn接合的な電子準位接続の様相を示さないことが分かった。この成果は、OPVの有機/有機界面を直接観測したものであり、これまでOPVの動作原理に対する常識に反する結果を示したものである。この成果はWiley Materials Viewに選出された[3]。

本研究では、その他にも、OLEDや、OPVの電極バッファ層として注目が集まっているMoO₃界面や、P3HTなどの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：本研究では、PYSやPEEMなど、有機界面の研究には全く新しい手法を積極的に導入した。例えば、PYSは、従来のUPSに比べて遥かに試料の深さ方向の検出深さが長いことを利用して、はじめて有機半導体薄膜の下の”埋もれた有機/金属界面”を直接観測することに成功した[1]。さらに、これまで、ほとんど有機界面の研究に用いられることのなかったPEEMを用いて、導電性高分子P3HT薄膜の研究を行い、P3HT薄膜の構造と電子構造の相関を明らかにすることができた[2]。

さらに、本研究の特色として、開発に成功した有機試料用IPES装置を用いて、様々な有機試料の非占有電子構造の観測に成功し

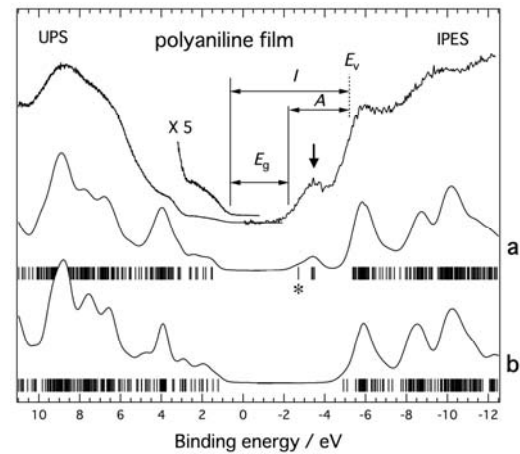


図 3 ポリアニリン薄膜の UPS-IPES スペクトル。横軸はフェルミ準位を規準とした束縛エネルギー。図中 a、b は密度汎関数法による分子軌道計算結果。

た。例えば、IPES測定に伴う試料損傷などの問題から、これまでほとんど報告のなかった様々な導電性高分子薄膜についても測定が可能となった。一例として、図2に代表的な導電性高分子であるポリアニリン薄膜のUPS-IPESスペクトルを示す。非常に明瞭に非占有電子構造を観測することができているのが分かる。

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 44 件)

1. “Interface electronic structure between organic semiconductor film and electrode metal probed by photoelectron yield spectroscopy”, K. Kanai, M. Honda, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Organic Electronics*, **13**, 309-319, (2012).
2. “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*, **20**, 2046-2052 (2010).
3. “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).
4. “*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).
 5. “*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).
 6. “*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).
 7. “*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).
 8. “*Electronic Structure at Highly Ordered Organic/metal Interfaces: Pentacene on Cu(110)*”, H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, K. Seki, *Phys. Rev. B*, **76**(16), 165436-1-10 (2007).

他 36 報

[学会発表] (計 132 件)

1. “*Fabrication of highly ordered organic biradical molecular film*”, K. Kanai, The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-VI), Kaga-onsen, Ishikawa. Japan, Nov. 26 (2011).
2. “導電性高分子薄膜界面の電子構造の解明”, 金井 要, 宮崎嵩大, 坂井健太郎, 脇田高德, 大内幸雄, 横谷尚睦, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 9 月 14 日-17 日 (2010).
3. “*High energy spectroscopy study on poly(3-hexylthiophene)(P3HT) film: Morphology, crystallinity, electronic structure and carrier doping*”, K. Kanai, The 5th edition of the international workshop on “Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces” (ESPMI-V), Chiba, Jan. 27, (2010).

4. “Impact of Ground-State Charge Transfer and Polarization Energy Change on Energy Band Offsets at Donor/Acceptor Interface”, K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, The 5th edition of the international workshop on “Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces” (ESPMI-V), Chiba, Japan, Jan. 27 (2010),
5. “有機機能性分子の物質設計と界面設計”, 金井 要, 日本物理学会シンポジウム「分光学的手法による有機薄膜研究」日本物理学会 2009 年秋分科会, 熊本大学, 9 月 25 日 (2009).
6. “*Energy Level Alignment at Donor/Acceptor Interfaces Related to Organic Solar Cells*”, K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, The 4th edition of the international workshop on “Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces” (ESPMI-IV), Princeton, USA, Jun. 10-12 (2008).

他 126 件

[図書] (計 7 件)

1. “有機デバイスのための塗布技術” (総ページ 238 ページ), 第 3 章, 金井 要, シーエムシー出版 (2012).
2. “有機半導体デバイス -基礎から最先端材料・デバイス-”, 7.3 節, pp. 415-424 金井 要, オーム社 (2010).
3. “有機デバイス関連界面の電子構造の決定: 有機デバイスの界面評価と制御技術” (総ページ 277 ページ), 第 1 章, 金井 要, シーエムシー出版 (2009).

他 4 件

[その他]

ホームページ等

<http://sites.google.com/site/kanamelab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金井 要 (KANAI KANAME)
東京理科大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10345845

(2) 研究分担者

大内 幸雄 (OUCHI YUKIO)
名古屋大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 60194081