

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410093

研究課題名(和文)有機半導体薄膜の導電性基板界面の構造調整による電子物性制御

研究課題名(英文)Control of electronic properties of organic semiconductor thin films by adjusting their structure at the interface with conductive substrate

研究代表者

佐藤 直樹 (Sato, Naoki)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：10170771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体エレクトロニクスの一層の発展のため個々のデバイスに囚われぬ共通性の高い基本的問題の解明を念頭に置き、有機半導体の薄膜と導電性基板との界面に関する構造・電子構造の特徴を、超高真空中で基板上に薄膜を調製しつつその電導性・光伝導性を「その場」観測する独自の手法を軸に精査した。その結果、有機半導体薄膜素子の電子物性制御には、電極対薄膜の物理パラメーターの検討だけでは足りず、界面の状態と薄膜中の電荷トラップの把握と制御が不可欠であると判った。また、未解決であった有機半導体の光伝導の内因性/外因性については、薄膜・電極界面の電子構造制御により選択可能なことも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：With the idea of elucidating basic problems common to various electronic devices of organic semiconductors toward further development of organic electronics, we investigated the characteristics of structure and electronic structure in organic semiconductor thin films and at their interface with conductive substrates, using chiefly our unique method for in situ observation of conductivity and photoconductivity of a thin film in preparation onto a substrate under ultrahigh vacuum. Then, we disclosed examining correlation between energy parameters for the electrode and the film was insufficient to control performance of such devices and demonstrated the importance of understanding and regulating the condition at the interface as well as charge-carrier trap states in the film. Moreover, it turned out that intrinsic or extrinsic photoconductivity of organic semiconductors is selectively observed by regulating electronic structures around the interface between the film and the electrode.

研究分野：有機物性化学、物理化学

キーワード：有機エレクトロニクス 有機半導体 薄膜 電極界面 構造 電子構造 電荷トラップ 光伝導

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体を活用する電子デバイスは、当時から今も既に広く実用に供されつつあるが、その範囲はまだ限定的と言うべきで、より多様で一層高度な機能をもつ素子の実現への期待が今も増しつつある。一方、それに応えようとする強い意気込みも多く、研究者・技術者が共有している。しかし、既存の電子デバイスの飛躍的な機能向上や新規なデバイス構築への道筋は、もちろん一通りではない。例えば、現在の有機エレクトロニクス研究開発が主たる対象としている有機発光ダイオード (OLED)、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機太陽電池 (OSC) では、それぞれについて踏み込んだ指導原理が提唱され、それらを深化する形での展開が今までも図られている。それら相互の指導原理には共通するものがある一方、不整合と見なしうる事項も存在する。ただし、個々の事項については必ずしも絶対的なものではなく、研究の進展や当該デバイスの利用環境など外的要因の変化などにより更新されることもありうる。従って、有機エレクトロニクスの広範な発展に資するには、個々のデバイスに囚われないようにして共通性の高い問題に着目し、基礎的観点から本質を突く研究を進めることが求められていた。

一方、有機電子デバイスが有機物の長所を活かすべく様々な考案されることを考えれば、有機半導体の利用形態として薄膜が繁用される実状が容易に理解でき、また将来的にもこの状況は継続されるものと想定できる。有機半導体の薄膜に関しては様々な角度から既におびただしい数の研究例があるが、その構造と電子物性との相関について、有機電子デバイスが抱える共通的な課題の解決に根本的に寄与しうる、薄膜特有の要素を押さえての研究はごく限られていた。ことに、電子デバイスの大多数は導電性電極を不可欠な構成要素とするが、電極基板の構造と電子構造を十分に捉えつつ有機半導体薄膜の電荷担体 (キャリア) の視点からその構造特性と電子物性とを並行して精密に観測し、それらの間の相関関係や因果関係について総括的な考察が必要であるにも拘らず、そのような例は本研究の研究代表者らによる最近の研究 [たとえば引用文献①] までほとんどなかった。

これらの研究では、電極材料として実用されている Au, Al, Ti などの金属を、単にバルクの仕事関数だけでなく形成される有機半導体との界面の構造・電子構造的な特性に留意しつつ基板として用い、超高真空中でその上に調製する有機半導体薄膜について膜厚を増しながら、電導性や電荷担体の挙動についてより詳細な情報の得られる光伝導性を「その場」観測している。それによってこれまでに、Au 電極による銅フタロシアニン (CuPc) 薄膜のコンダクタンスがその成長に伴い 0-5 nm、5-35 nm、35 nm 以上の三領域

で特徴的な挙動を示すことや、Ti 電極とペンタセン薄膜の系が示す非対称的な電流-電圧関係がバイアスストレスによって顕著なダイオード特性となりその印加極性を変えると逆転できることなど、未知の事実が次々と明らかにしつつあった。

一方、金属基板と有機半導体薄膜のいわゆる“埋もれた界面”近傍での金属と有機薄膜の電子準位関係は有機デバイスの動作に決定的な意味をもつが、その直接観測は極めて困難である。そこで、連携研究者とともに研究代表者はその当時、内殻準位についてはあるが「直接的」と言うその方法を考案し、いくつかの有機半導体と金属基板との組み合わせに対して有機半導体の界面とバルクとで同一の電子準位が異なるエネルギー値をもつことも解明するに至っていた [引用文献②-④]。

そこで、超高真空中で導電性基板上に有機半導体薄膜を調製しつつその電導性や光伝導性を「その場」観測する実験法の発展とその有効適用を主軸として、有機半導体薄膜の構造特性と電子物性との相関関係や因果関係を捉え、有機エレクトロニクスの発展に広く寄与しうる問題の核心に迫る基礎研究の展開を企図して本研究を計画し、実施するに至った。

## 2. 研究の目的

CuPc 薄膜のコンダクタンスの膜厚依存性や Ti 電極の場合にペンタセン薄膜が自発的に示すダイオード特性など、上述の注目すべき新たな事実は、東大の木口ら [引用文献⑤] やスイス ETH Zürich の Kalb ら [引用文献⑥] が OFET 動作の膜厚依存性を調べた方法を参照してはいるが、導電性基板との界面をもつ有機半導体薄膜の構造-物性相関についての研究に基本に立ち返って取り組むべく新たに考案した手法により得られたものである。本研究では、この方法に関して薄膜調製・電気測定時の温度範囲を低温側に拡張するなど改良を加えて基調としつつ、例えば「その場」での同時観測は困難ながら導波路型の界面敏感な分光計測を適用して界面膜の分子配向や電子状態の情報を取得するなど、導電性基板界面の有機半導体薄膜に関する知見を統合して、電荷担体が示す挙動の本質を解明することを目的とした。

換言すれば、1) 導電性基板の選択に伴う (動特性も含む) 構造的・電子構造的要因の解明、2) 基板上に形成する有機半導体薄膜の成長過程の把握、3) 基板界面や成長に伴う薄膜の構造挙動と電荷担体の発生・消滅の相関解明、4) 電荷担体輸送の膜構造依存性の精査、5) 外場印加や光照射などによる界面環境と電荷挙動の追跡、そして、以上を総括し、6) 導電性基板との界面をもつ有機半導体薄膜の電子物性制御を可能にする基本要因を明らかにすることこそ、本研究が目指したものである。

### 3. 研究の方法

本研究は、将来に及ぶ有機エレクトロニクス発展に資するため、有機半導体薄膜の導電性電極基板との界面に係る基本的な問題について電荷担体（キャリア）の視点からの解明を目指した。そのため、超高真空中で導電性基板上に有機半導体薄膜を調製しつつその電導性や光伝導性を「その場」観測する実験方法を中心に据えて研究を展開した。具体的には、本研究の着想に至った系や現象を基盤として、有機半導体薄膜/電極界面の広義の、言い換えれば動的状況も含めた、構造-電子物性相関の解明に、その実験方法も進化させつつ努めた。併せて、必要に応じ、たとえば新しいX線回折法や分子分光法による薄膜構造決定法など、他の有用な方法も適宜活用して研究を進めた。なお、概して、初年度は電極界面、二年目は有機半導体薄膜に視点を置きつつ対象とする系の特徴把握に努め、最終年度にはさらに必要な情報を補った上で総ての知見を総括し、界面の構造調整により系の電子物性を制御しうる要因の抽出に注力して研究目的の達成を図った。

### 4. 研究成果

有機エレクトロニクス発展に資するため、有機半導体薄膜の導電性電極基板との界面に係る基本的な未解決問題について、電荷担体の発生や輸送過程の精確な把握を通じた解明を念頭に置き、超高真空中で導電性基板上に有機半導体薄膜を調製しつつその電導性や光伝導性を「その場」観測する実験手法を駆使して、「研究目的」にも記した5点の要素研究-1) 導電性基板の選択に伴う構造的・電子構造的要因の解明、2) 基板上に形成する有機半導体薄膜の成長過程の把握、3) 基板界面や成長に伴う薄膜の構造挙動と電荷担体の発生・消滅の相関解明、4) 電荷担体輸送の膜構造依存性の精査、5) 外場印加や光照射などによる界面環境と電荷挙動の追跡-を系統的に進め、得られた結果を総括して有機半導体薄膜系の電子物性の発現・制御要因を押さえるべく本研究を遂行した。

初年度は、有機素子の金属電極がその仕事関数だけで選択されている現状への疑問から、異なる金属と有機半導体薄膜の系を対象に、有機半導体薄膜の成長過程で電氣的測定の「その場」観測可能な超高真空実験装置を駆使して、上記の1, 3, 5) に注力した。また、多様な素子構造への対応も考えて機能を拡張した実験装置の設計・製作も始め、既存装置の改良にも資するその一部は試用も図った。

特にチタンを電極とする鉛フタロシアニン薄膜の二端子素子について、十分に構造制御した薄膜への高いバイアス電圧印加が整流特性を誘起し、図1に示すとおり、印加方向によるその活性化エネルギーの平衡値からのシフトを観測した。この結果は、素子電

流が電荷の注入制限を受けたためと考えられる。すなわち、ブロッキング電極の界面で薄膜中のトラップ準位が金属電極のフェルミ準位との熱平衡から効果的にピン止めされ、トラップされた空間電荷の量が電荷注入障壁の大きさを決めるためと思われる。

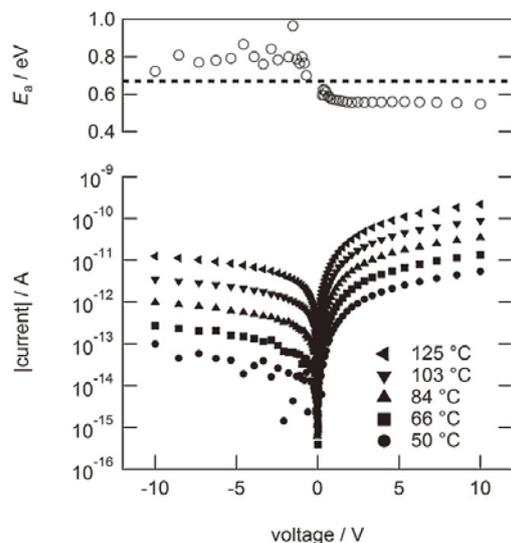


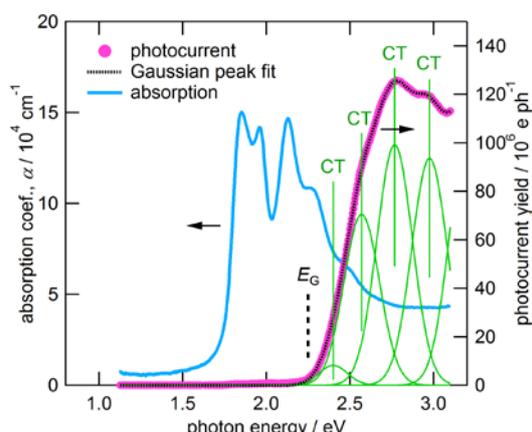
図1. 鉛フタロシアニン薄膜素子のバイアス電圧印加による整流特性とその活性化エネルギーシフト

従って、導電性基板との界面をもつ有機半導体薄膜の電子物性を制御するには、単に個々の素子成分の物理パラメーターに基づく考えでは不十分で、主に構造に起因する界面の状態、特に薄膜中のトラップ状態についての考察と制御が不可欠であることが判った。

有機半導体薄膜の電気伝導性が成長過程で「その場」測定できる超高真空装置により鉛フタロシアニン薄膜の二端子素子について初年度の上記1, 3, 5)を中心に行なった研究で、高いバイアス電圧印加による整流作用を見出し、それがブロッキング電極の界面で素子電流が受ける電荷注入制限によること、そうした素子の電子物性制御には薄膜中のトラップ状態の把握と制御が不可欠であることが判ったため、これを受けて二年目は装置・実験方法を改良・最適化しつつ、電荷注入に対するエネルギー障壁、すなわち電極のフェルミ準位と有機半導体の移動度端とのエネルギー差を捉えつつ素子挙動の詳細な解明を行った。

併せて、当初の計画どおり薄膜形成に伴う構造挙動が関わる2, 4)に沿った知見の獲得についても、膜構造制御を念頭に置き導電性基板の表面修飾や $\alpha$ -セキシチオフェン薄膜の適用などにより系統的な実験を進めた。その一つの成果として、有機半導体の5)に係る懸案事項である光電荷担体発生の機構解明に関して、内因性光伝導と外因性光伝導との間の識別について本質的な意味を与える実験事実を得た。

最終年度は、前二年間に有機半導体薄膜素子の特に電極界面に注目して得た主に 1)～4) に係る知見を踏まえ、有機/有機の界面も視野に入れた 5) の研究として、ドナー性のペンタセンとアクセプター性のフラレンの二層薄膜について、光誘起電荷発生量子収率と原子間力顕微鏡、赤外多角入射分解分光やX線回折の測定に基づく薄膜構造の精査から、量子収率が積層配列に強く依存することを見出し、それが薄膜中の分子配向ではなく粒子サイズや結晶性の違いによることを確認した。また、前年度からの研究を進めて、光誘起電荷担体の発生過程が異なる有機半導体の内因性光伝導と外因性光伝導とを、有機半導体薄膜と金属電極との界面電子構造の制御により選択できることも、**図 2** に示すとおり明らかにした。



**図 2.** アルミニウムを電極としたペンタセン薄膜素子の内因性光伝導観測

トラップ状態や電荷注入障壁なども含めて、個々のデバイスに依らない有機半導体についての基本的な重要問題の解明を目指した三年間の研究は、以上のように十分にその目的を果たしたと考えられる。そして、その成果は、今後それぞれ特定の有機半導体薄膜素子の動作・機能の制御や向上にとって本質的に寄与するものと思われる。

<引用文献>

- ① R. Murdey and N. Sato, *J. Chem. Phys.*, 134 (2011) 234702.
- ② H. Yoshida, E. Ito, M. Hara and N. Sato, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12 (2012) 494-498.
- ③ H. Yoshida and N. Sato, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 10033-10038.
- ④ H. Yoshida and N. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, 511 (2011) 146-150.
- ⑤ M. Kiguchi, M. Nakayama, K. Fujiwara, K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L1408.
- ⑥ W. L. Kalb, F. Meier, K. Mattenberger, B. Batlogg, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 184112.

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 4 件)

- ① Hiroyuki Yoshida, Kazuto Yamada, Jun'ya Tsutsumi, Naoki Sato, Complete description of ionization energy and electron affinity in organic solids: Determining contributions from electronic polarization, energy band dispersion and molecular orientation, *Phys. Rev. B*, 査読有, 92 (2015) 075145 (13 pages); 10.1103/PhysRevB.92.075145.
- ② Richard Murdey, Naoki Sato, Interpretation of the thermal activation energy of conduction for molecular semiconductor thin films with blocking contacts, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 53 (2014) 05FY04 (5 pages); 10.7567/JJAP.53.05FY04.
- ③ Weining Han, Keiichiro Yonezawa, Rintaro Makino, Kengo Kato, Alexander Hinderhofer, Richard Murdey, Ryo Shiraishi, Hiroyuki Yoshida, Naoki Sato, Nobuo Ueno, Satoshi Kera, Quantitatively identical orientation-dependent ionization energy and electron affinity of diindenoperylene, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 103 (2013) 253301 (4 pages); 10.1063/1.4850531.
- ④ Seiji Tsuzuki, Naoki Sato, Origin of attraction in chalcogen-nitrogen interaction of 1,2,5-chalcogenadiazole dimers, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 117 (2013) 6849-6855; 10.1021/jp403200j.

[学会発表] (計 27 件)

- ① 中尾一登, マーディー・リチャード, 波田美耶子, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健, 佐藤直樹, ペンタセン/フラレン薄膜界面での光誘起電荷担体生成の定量的評価, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24日~2016年3月27日, 同志社大学(京都・京田辺).
- ② マーディー・リチャード, 中尾一登, 佐藤直樹, Charge carrier generation at pentacene-C<sub>60</sub> donor-acceptor interfaces, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19日~2016年3月22日, 東京工業大学(東京・大岡山).
- ③ 佐藤直樹, 有機半導体薄膜の構造と電子構造, 第24回有機結晶シンポジウム(招待講演), 2015年11月1日~2015年11月3日, 広島大学(広島・広島).
- ④ Richard Murdey, Naoki Sato, An investigation of the sub-linear photon flux dependency of photocurrents in

- fullerene thin films, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日~2015年9月16日, 名古屋国際会議場(愛知・名古屋).
- ⑤ Seiji Tsuzuki, Yoshiki Higuchi, Naoki Sato, Analysis of chalcogen-chalcogen and halogen-halogen interactions in crystals by *ab initio* molecular orbital calculations, The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (国際学会), 2015年7月12日~2015年7月17日, Niigata, Japan.
- ⑥ 山田一斗, 吉田弘幸, 佐藤直樹, ペンタセン-6, 13-ジオン薄膜の分子配向角に依存するイオン化エネルギー・電子親和力, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日~2015年3月29日, 日本大学(千葉・船橋).
- ⑦ 都築誠二, 樋口芳樹, 佐藤直樹, *Ab initio* 分子軌道法による結晶中の Tetrakis(methyltelluro)tetrathiafulvalene (TTeC<sub>1</sub>-TTF)の分子間相互作用の解析, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日~2015年3月29日, 日本大学(千葉・船橋).
- ⑧ 山田一斗, 吉田弘幸, 佐藤直樹, 有機半導体のイオン化エネルギーと電子親和力の分子配向依存と四重極モーメントの影響, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日~2015年3月14日, 東海大学(神奈川・平塚).
- ⑨ 吉田弘幸, 白石 龍, 佐藤直樹, Low-energy inverse photoemission study of image potential states of shuttlecock-shaped phthalocyanines, The 7th International Symposium on Surface Science, 2014年11月2日~2014年11月6日, 島根県立産業交流会館(島根・松江).
- ⑩ 都築誠二, 佐藤直樹, オリゴチエアノアセン等の含硫黄芳香族分子の分子間相互作用: *ab initio* 分子軌道法による静電力, 分散力, 軌道間の相互作用の解析, 第8回分子科学討論会, 2014年9月21日~2014年9月24日, 広島大学(広島・東広島).
- ⑪ MURDEY, Richard, 佐藤直樹, Photocurrent action spectra of perfluoropentacene thin films, 第8回分子科学討論会, 2014年9月21日~2014年9月24日, 広島大学(広島・東広島).
- ⑫ MURDEY, Richard, 中尾一登, 佐藤直樹, Charge transfer states and geminate charge pair formation in pentacene thin films, 第23回有機結晶シンポジウム, 2014年9月15日~2014年9月17日, 東邦大学(千葉・船橋).
- ⑬ 佐藤直樹, Correlation between structures and electronic properties of organic semiconductor thin films, International Conference on the Recent Researches and Issues on Mathematics, Science, Technology, Education and their Applications, 2014(招待講演), 2014年8月19日~2014年8月21日, Makassar (Indonesia).
- ⑭ 吉田弘幸, 山田一斗, 堤潤也, 佐藤直樹, A complete description of ionization energy and electron affinity in organic solids: contributions from polarization energy, band dispersion and molecular orientation, The 7th Swedish-Japanese-German Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, 2014年6月8日~2014年6月11日, Lund (Sweden).
- ⑮ Richard Murdey, Charge generation mechanisms in molecular semiconductor thin films, 日本化学会第94春季年会(招待講演), 2014年3月27日~2014年3月30日, 名古屋大学(愛知・名古屋).
- ⑯ 都築誠二, 佐藤直樹, 含カルコゲン芳香族分子の分子間相互作用: *ab initio* 分子軌道法による S, Se, Te の相互作用の比較, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日~2014年3月30日, 名古屋大学(愛知・名古屋).
- ⑰ 吉田弘幸, 山田一斗, 堤潤也, 佐藤直樹, ペンタセンとそのフッ素置換体の薄膜で実測した正/負の電荷に対する静電分極エネルギー差, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日~2014年3月30日, 名古屋大学(愛知・名古屋).

[図書] (計1件)

- ① Richard Murdey, Naoki Sato, Springer, Photocurrent action spectra of organic semiconductors in: Advances in Organic Crystal Chemistry, Comprehensive Reviews 2015, R. Tamura, M. Miyata (eds.), 2015, 26 pages (chap. 32).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤直樹 (SATO, Naoki)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号: 10170771

(2) 研究分担者

マーディー リチャード (MURDEY, Richard)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 20447931

(3) 連携研究者 (平成27年3月31日まで)

吉田弘幸 (YOSHIDA, Hiroyuki)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 00283664