

1. 研究の目的

有機半導体デバイスは、シリコンなど無機半導体物質を用いたエレクトロニクスデバイスと比べて、軽量・フレキシブル・製造コストの低減などの利点が期待され、従来のエレクトロニクスデバイスを補完し、より人に身近で環境に対して低負荷なエレクトロニクスの実現を可能にするものと期待されている。「地球温暖化」の抑止のために二酸化炭素(CO₂)の排出量を削減していくことが世界的に喫緊の課題と認識されるなかで、製造に要するエネルギーコストが小さい有機薄膜太陽電池(OPV)は一つの有力な解決策として近年盛んに研究されている。OPVの実用化するためには光電変換効率を現在の倍程度まで引き上げることが必要であると考えられている。光電変換効率は、OPV素子内のn型-p型有機ヘテロ界面における励起子の解離とその後の電荷輸送、有機-金属界面における電荷取り出しの効率により決まるため、これら界面における電子構造を理解することは、産業応用へ向けた高効率OPV素子を電子論的な原理に立脚して戦略的に行なっていく上で不可欠である。本研究課題は、有機半導体単結晶表面上に異種有機材料をエピタキシャル成長させた『高秩序有機ヘテロ界面』の電子構造を実測する、という表面科学的アプローチにより、OPV素子内のpnヘテロ接合における電荷生成プロセス、すなわちドナー・アクセプタ分子間での電荷移動反応を、有機電子論に立脚した原理に基づいて解き明かすことを目的としている。

上記の目的を達成するため、本研究は、既に一般化している手法によって計測可能なシンプルな系から、実施にあたり独自手法の成熟が不可欠な先端的試料へと、研究対象を下記のように漸次発展させてきた。

- ① ドナー性有機薄膜上にアクセプタ性有機材料を堆積した有機ELモデル界面の電子構造
- ② 金属超薄膜「量子井戸」の離散化したエネルギー準位と有機分子軌道との界面相互作用の探索
- ③ 有機半導体の価電子バンド分散構造の結晶方位依存性と絶縁性分子との界面における電子構造変化
- ④ 電荷移動を伴う高秩序有機pnヘテロ界面の創製と電子構造評価への挑戦

以下、詳細を順を追って報告する。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

① ドナー性有機薄膜上にアクセプタ性有機材料を堆積した有機ELモデル界面の電子構造

有機ELに用いられる代表的なp型有機半導体材料である α -NPDの非晶質薄膜上に4種類のn型材料を積層した有機pnヘテロ界面を光電子分光法(PES)により計測し、段階的に堆積層の膜厚を増加させた際のスペクトル変化から界面電子構造を明らかにした。一例として、典型的な無極性・高イオン化エネルギー材料であるCBPを堆積した界面のPESスペクトル変化と、そこから明らかにした界面エネルギー準位図を図1に示す。注意深くUPSスペクトル変化の追跡およびデータ解析を行うことにより、「基板」となる α -NPDの分子軌道がCBPへの電子供与により高結合エネルギー側へエネルギーシフトしていることが確認できる。対照的に、極性n型材料を積層した界面では、 α -NPDの分子軌道エネルギーの変化は見られず、両分子間での電荷移動が抑制されていることを示唆する結果が得られた。しかし、こうした電荷移動に伴って堆積分子側に誘起されるエネルギー変化を抽出することは、界面の不均一性のため困難である。

こうした研究手法そのものは従来から広く行われている成熟したものであり、対象とした界面も「高秩序な」ものではないが、この先、有機単結晶を用いた先端的な研究へと展開するための予備実験としての役割を果たした。また、これにより従来法の限界が明確になり、高秩序有機ヘテロ界面の研究対象としての必要性を明確にする上でも意義があったと考えられる。

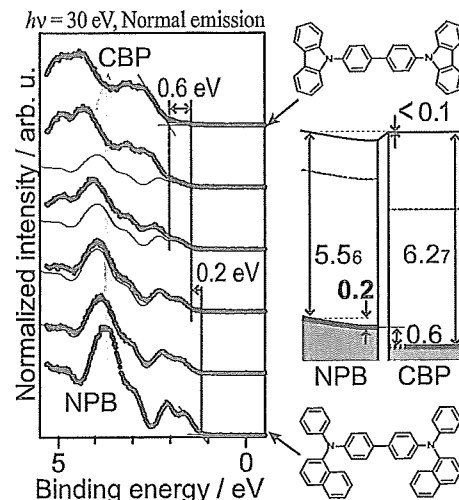


図1：非晶質有機薄膜(NPB)上に異種有機分子(CBP)を段階的に積層した界面のUPSスペクトル、およびヘテロ界面のエネルギー準位図。(投稿中の原著論文より一部改変して抜粋)

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

② 金属超薄膜「量子井戸」の離散化したエネルギー準位と有機分子軌道との界面相互作用の探索

膜厚を電子波の波長程度(1 nm程度)まで薄くした金属超薄膜は、内部の電子が面内方向へは自由電子的な価電子バンド分散構造を残したまま、垂直方向のみに量子効果ためエネルギーが離散化する。こうして形成する『量子井戸状態』はいわば擬似的な分子軌道であり、有機分子との軌道相互作用を探索することは学術的にも興味深い。本研究では、10原子層程度の厚みの銀の超薄膜表面上に代表的なp型OPV材料として知られるフタロシアニン分子を積層した界面をARPESによって評価した(添付の論文別刷参照)。その結果、銀薄膜と有機分子との接触領域に局在して生じる界面準位のエネルギーが銀の膜厚に依存して変化することが判った。このことは、疑似分子軌道としての量子井戸状態が有機半導体分子と一種の『分子間相互作用』を生じることを示唆するもので、興味深い。また、有機分子層の堆積後も下地の価電子バンド分散構造は明確に観察されており、「界面価電子バンド構造」の実測が可能であることが確認できた。

③ 有機半導体の価電子バンド分散構造の結晶方位依存性と絶縁性分子との界面における電子構造変化

高秩序有機ヘテロ界面の「基板」となる有機半導体単結晶そのもの電子構造評価手法を確立するため、高移動度p型有機半導体材料として知られるルブレン単結晶に対して、計測する結晶方位を変えて角度分解光電子分光(ARPES)測定を行い、表面面内方向の2次元価電子バンド構造を実測した。報告者らは、本研究に着手する以前に、ルブレン単結晶の最も正孔移動度が大きいとされている結晶方位(Γ -Y方向)への価電子バンド分散構造をARPESにより解明しており、本研究はこれを補完するものとなる。図2に、高エネルギー加速器研究機構において高分解能ARPES測定によって得られた各結晶方位への価電子バンド分散構造を示す。 Γ -Y方向では、報告者が以前に報告したエネルギー分散幅(0.43 eV)より若干広いエネルギー幅(~ 0.5 eV)で分散している価電子バンドが計測されており、結晶性の改善の効果が示唆される。長方形型の表面結晶格子に対して対角方向に相当する Γ -M方向についても、 Γ -Y方向と同程度の広いエネルギー幅にわたって価電子バンドが分散している様子が実測されている。一方、 Γ -Yと直交する Γ -X方向では価電子バンドのエネルギー分散は非常に小さい。このことは、ルブレン単結晶の示す電気伝導度の強い異方性に対する電子論的な裏付けとなっている。上記の結果は、専門的な学術雑誌において原著論文として報告するべく、現在詳細な解析を進めている。

一方、ルブレン単結晶の表面上に絶縁性の有機分子(n -C₄₄H₉₀)膜を積層した界面について、成長様式の追跡と価電子バンド構造の実測も試みている。ルブレン単結晶は、その広い価電子バンド分散幅と高い移動度から、有機電界効果トランジスタ(OFET)材料として有望であるが、実素子の機能発現の要であるゲート絶縁膜との接触領域(伝導チャネル)において、結晶そのものの電子構造が保存されているか確認はない。本研究で積層材料として用いた n -C₄₄H₉₀はOFETのゲート絶縁膜としてよく用いられる炭化水素系ポリマーのモデル分子であり、本研究で作製した界面はOFETの伝導チャネルをモデル化した高秩序ヘテロ界面といえる。図3に n -C₄₄H₉₀分子層の被覆前後におけるPESスペクトルと価電子バ

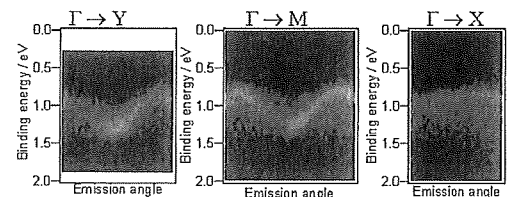


図2: ルブレン単結晶の面内各方位へ向けたARPESスペクトル

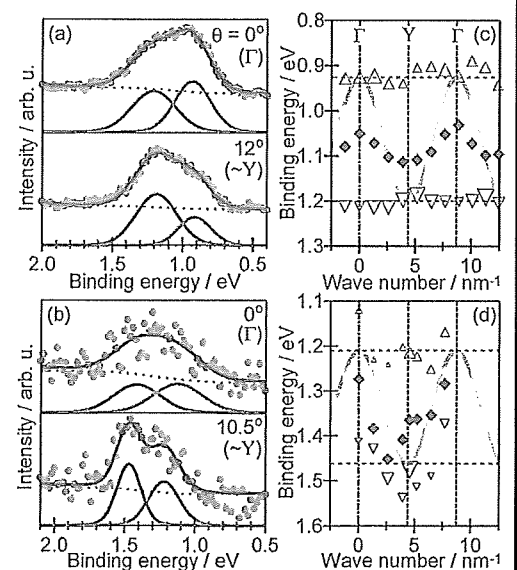


図3: n -C₄₄H₉₀層被覆前(a)および後(b)におけるルブレン単結晶のPESスペクトルの放出角依存性、およびこれらから導かれる価電子バンド分散構造(投稿準備中の原著論文より一部改変して抜粋)

ンド構造の変化を示す。この結果は、炭化水素系ゲート絶縁膜との界面領域においても、ルブレン本来の広い価電子バンド分散幅が保存されていることを示唆している。以上の研究は、有機ヘテロ界面における『埋もれた界面』の価電子バンド分散構造を示した世界で初めての例であり、現在、国際的な専門誌へ投稿準備段階である。

④ 電荷移動を伴う高秩序有機 p n ヘテロ界面の創製と電子構造評価への挑戦

上記の成果をもとに、接合部において分子間での電荷移動を伴う高秩序有機ヘテロ界面の作製と電子構造評価にも着手している。

まず、電荷移動反応によって界面にどのような価電子バンド構造の変化が引き起こされるか、それが PES によってどのように計測されるかを見極める目的で、強いアクセプタであるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) の単結晶上に、強いドナーであるテトラチアフルバレン誘導体 (BEDT-TTF) を積層した界面の電子構造評価を、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにおいて試みた。通常の OPV のヘテロ界面における電荷移動は、光照射による励起子の発生のない基底状態では生じていない。これに対し、TCNQ と BEDT-TTF の組み合わせは代表的な電荷移動錯体を形成することが知られており、基底状態においても電荷移動が生じている界面電子構造を評価できることが期待できる。しかし、ドナーである BEDT-TTF 層を堆積しても TCNQ 単結晶の電子構造に変化は観察されず、界面電荷移動の証拠をつかむことはできなかった。原因としては、試料帯電の緩和のために用いたレーザー光のエネルギー (3.3 eV) が不充分であったため、十分なエネルギー分解能での計測が行えなかった可能性が考えられ、今後の課題として残されている。

一方、実際の OPV 素子に用いられるドナー・アクセプタの組み合わせとして、ペンタセンの単結晶上に C_{60} 分子層を室温で堆積した p n ヘテロ界面 (図 4 左) を ARPES によって評価した。その結果、界面において両者の接合は真空準位シフトを伴わないモット=ショットキー型であることを示唆する結果が得られた。ただし、ペンタセン単結晶の価電子バンド分散は、おそらく熱的な構造揺らぎのため C_{60} 層堆積前においても観察されず、界面価電子バンド構造の評価のためには低温での ARPES 計測が課題として残されている。今後、界面の成長様式を走査プローブ顕微鏡で確認するとともに、試料温度や堆積材料の蒸着速度などのパラメータ探索を効率的に実施するための反射高速度電子回折 (RHEED) 装置の整備を現在行っている。試料冷却下での ARPES 計測についても、実施のための予備実験を進めている。また、積層順序を入れ換えた高秩序界面 (図 4 右) に対しても電子構造評価を実施し、接触分子間の相互配向が有機 p n ヘテロ界面の電子構造に及ぼす効果を解明していくことを予定している。

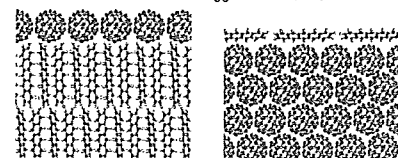


図 4 : (左) C_{60} 単分子層をペンタセン単結晶表面上に積層した高秩序 p n ヘテロ界面、および (右) ペンタセン単分子層を C_{60} 単結晶上に積層した界面の模式図。積層順によって異なる分子間の相互配向が期待される。

3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、有機エレクトロニクス素子（特に有機薄膜太陽電池）内部の有機ヘテロ界面において、素子の示す機能の要となる接触している異種分子間での電荷移動プロセスを、高秩序ヘテロ界面での電子構造の実測を通して解明することを目的とした。まず、① p型有機薄膜上に各種 n型有機材料を積層した有機ELモデル界面に対して実施した予備的な研究により、有機-有機ヘテロ界面において堆積材料の永久双極子の有無に依存する電荷移動効率の変化に対する一般的な知見を引き出すことに成功した。同時に、この研究結果は、構造的に無秩序な界面を用いる従来の研究手法の限界も浮き彫りにするものであった。また、②疑似分子軌道としての「量子井戸状態」を示す銀超薄膜と p型 OPV 材料であるフタロシアニン分子との高秩序界面においては、量子効果を反映した界面エネルギー準位が形成されることが明らかとなった。さらに、③代表的な p型有機半導体であるルブレンの単結晶の異方的な価電子バンド構造を ARPES によって実証するとともに、その上に絶縁性有機材料を積層した OFET モデル界面の価電子バンド分散を実測することにも成功した。この内②および③の後半部分は、世界でも初めての研究成果である。

一方、OPV のモデルとなる高秩序 p nヘテロ界面の価電子バンド構造の実測については、いくつか課題が残されている。本研究では、ペンタセン単結晶上に C₆₀ 分子層を堆積した界面の電子構造評価を実施したが、界面成長様式の観察や高秩序な界面を形成するための条件探索が充分ではない。走査プローブ顕微鏡を用いた構造観察とともに、RHEED を用いた界面形成条件の探索が今後の課題であり、現在、貴研究助成金により購入した機器を用いて装置の改良を行っている。また、熱揺らぎの効果を抑えるための試料冷却が克服すべき技術的課題として残されている。「ソフトマテリアル」である有機半導体単結晶は、これを固定している無機材料との熱膨張率の違いにより、温度変化により破損しやすい問題がある。現在、冷却速度の精密な制御により、この問題の解決を試みている。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

天然資源およびエネルギーの偏在, および近い将来に予想されるその枯渇は, 現在, 全世界が直面している大きな問題である。こうした意味で, 小さいエネルギーコストでユビキタス元素である炭素から材料を合成できる有機エレクトロニクスは, 省資源・省エネルギーを超えた創資源・創エネルギー技術につながるポテンシャルを持っており, これが幅広く応用されることは特に我が国において大きな意味を持っている。しかし, 有機ELのように既に市場投入段階まで進んだ技術がある一方で, 有機エレクトロニクス素子の機能発現の要である有機p nヘテロ接合においてどのような現象が生じているのか, という基本的な点は十分に解明されていない。本研究の成果は, 秩序だった有機p nヘテロ界面の構築とその電子構造の直接観測という, 従来の研究手法では困難であった革新的アプローチへ向けた第一歩を踏み出すもので, 今後, 接触しているドナー・アクセプタ分子間の相互作用をこの手法により解明していくことで, 高い効率をもった有機エレクトロニクス素子の実現のために, 学理的な情報発信を行っていききたい。

2. 学術的価値

エレクトロニクス素子は, 文字通り電子を操ることで所望の機能を実現するものであるから, 目的の機能を最大限に引き出すような素子設計を行うためには, 素子の内部で電子がどのような原理にしたがって動いているのかを理解することが不可欠である。実際, 現在に至る(無機)半導体エレクトロニクスの進展の土台には固体電子論という確固とした学理があり, 有機エレクトロニクスについても, 金属単結晶上の高秩序有機半導体薄膜に対する諸研究から引き出された電極金属と有機分子との界面相互作用に関する基礎学理なくして, 電極から有機層への電荷注入特性がボトルネックとなっていた有機EL素子の実用化はなされえなかったと言える。これに対し, 有機-有機ヘテロ界面については, 高秩序界面に関する研究が技術的な困難からこれまで殆ど行われておらず, 界面において接触している分子間での電荷移動プロセスを支配する原理は未だに確立していない。本研究の成果は, 有機単結晶を基板とした高秩序有機ヘテロ界面の構築とその電子構造の実測が可能であることを世界で初めて示すものである。有機固体界面において接触している有機分子同士の電子的相互作用を直接とらえることが, これにより初めて可能になる。

3. 成果論文

1. "Electronic structures at organic heterojunctions of N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (NPB)-based organic light emitting diodes"
Yasuo Nakayama, Shin'ichi Machida, Yukimasa Miyazaki, Tatsuhiko Nishi, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii
submitted to Organic Electronics.
 2. "Interface electronic structure of zinc-phthalocyanine on the silver thin-film quantum-well"
Yasuo Nakayama, Meng-Kai Lin, Chin-Yong Wang, Tun-Wen Pi, Hisao Ishii, S.-J. Tang
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 10 (2012) 149-152.
- 他, 原著論文1本を7月中に投稿予定であり, さらに2本を執筆予定である。
また, 本研究の成果は下記のような国際会議で口頭発表(予定含む)した。
3. "Metals and Insulating Molecules on the Rubrene Single Crystal Surface: Model Interfaces of an Organic Field Effect Transistor", Yasuo Nakayama, 他7名, 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12); Thessaloniki, Greece, Jul./3/2012.
 4. "Electronic Structures of Novel Metal-on-Organic and Organic-on-Metal Interfaces", Yasuo Nakayama, 他12名, The 6th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA6); Ishikawa, Japan, Nov./24/2011.
- この他, 国際学会でのポスター発表を2件, 国内学会での口頭発表を3件行った。