

平成14年度採択分

平成19年 3月31日現在

研究課題名(和文)有機デバイス関連界面の解明と制御

研究課題名(英文)Elucidation and Control of Interfaces Related to Organic Electronic Devices

研究代表者

関 一彦 (SEKI KAZUHIKO)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要:

近年進展の著しい有機半導体を用いた電子デバイスにおいて重要な、有機層と他の層の界面における有機分子の配列や界面の電子構造を、新たに開発したものを含む色々な実験手法と理論計算を組合わせて、これまでにない精度で解明し、多くの重要な知見を得ました。この成果を用いて界面を制御することも試み、デバイスの向上に役立つ界面の改質にも成功しました。

研究分野/科研費の分科・細目/キーワード: 化学 / 機能材料・デバイス / 有機半導体デバイス、有機 EL 素子、有機電子材料

1. 研究開始当初の背景

有機半導体デバイス(電子素子)の発達は目覚ましく、有機 EL 素子が実用化されるなど、活発な研究開発が行われています。これらの素子の多くは有機物質の膜が電極に接する構造を持ち、有機層が他の層と作る界面が決定的に重要です。我々は世界に先駆けてこの種の界面の系統的研究を開始しており、これをさらに展開して世界をリードし続けたいと考えました。

2. 研究の目的

(1) 有機界面の電子構造を決める要因の解明と制御、(2) 有機/金属界面での反応性や相互拡散、極性分子の配向等の解明と制御、(3) 有機層の p 性、n 性の解明やドーピングによる価電子性制御、(4) 有機界面での電子移動速度の測定とそれを決める要因の解明、(5) 周辺雰囲気の影響の解明、(6) 金属/高秩序有機層界面の精密解析、(7) 上記要因の理論的解明、(8) 有機界面研究に適した実験装置と手法の開発、等をめざしました。

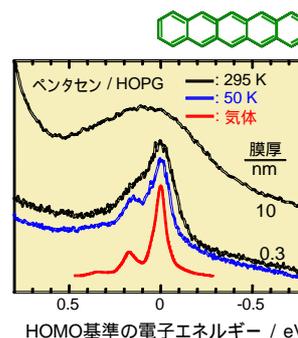
3. 研究の方法

(1) 種々の界面系の作成手法、特に高秩序に分子が配列した界面や、膜作成が難しいイオン性有機固体の薄膜作成装置の開発等を行い、極低温での測定も可能にしました。
(2) 種々の界面系を、光電子分光、赤外分光、電子回折、ケルビン法、逆光電子分光、光電子収量分光、光電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡、軟 X 線吸収分光、和周波発生分光など、種々の手法で総合的、系統的に研究しました。上記手法には、有機界面に適した手法の開発も多数ふくまれています。

4. 研究の主な成果

以下のような成果をあげました。全体として当初の研究目的に対応しています。

(1) 金属や黒鉛などの表面に高秩序有機膜を作り、高分解能装置で測定した、有機トランジスターの代表的材料ペンタセンの光電子スペクトル(下図、0.3nm)は、従来の低秩序厚膜のもの(同 10 nm)より遙かに尖鋭で、気体での測定同様の微細構造が現れます。このブレイクスルーにより、「分子の配列による電子準位の変化」「基板と分子の間での電子移動速度」などの詳しい情報が得られました。

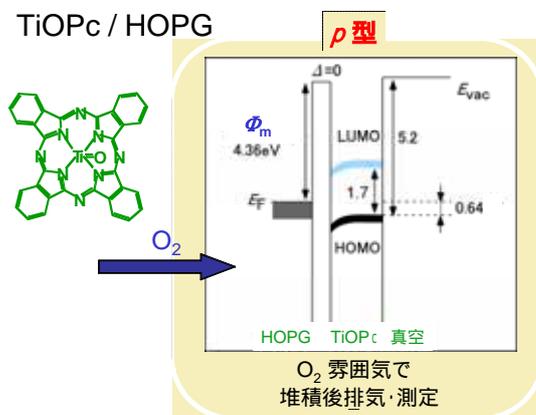


また、清浄で原子レベルで平らな金属表面上に堆積させたペンタセンの測定から、分子の準位が金属と、あるいは別の分子との相互作用で分裂するのを観測したり、電子のエネルギーと運動量の関係(エネルギーバンド分散)を求めるのに成功しました。
(2) 金属とシリコンなどの無機半導体の厚い層を接触させると、添加された不純物の働きで、半導体の電子準位のエネルギーが接触面からの距離によって変化する、

〔 4 . 研究の主な成果 (続き) 〕

「バンドの曲がり」が起こり、これを用いて多くのデバイスが作られています。有機半導体では添加なしで用いられることが多く、「曲がりが起こるか」「不純物添加で曲がり起こせるか」といった基本問題があります。我々はこの問題を系統的に調べ、曲がり起こらない場合もあること、適切な添加で曲がり起こし、これを用いて電極からの電荷注入を増大させられること、などの基本情報を得ました。

(3) 有機半導体の特性は、大気や酸素等の雰囲気大きく影響されるのが知られています。これを界面電子構造の面から光電子分光で調べ、チタニルフタロシアニンでは酸素が電子を受け取るドーパントとして働き、超高真空中での下向きのバンドの曲がりを下図に示すような上向きに変えることを示し、雰囲気効果の起源解明を大きく進めました。



(4) 界面が実際のデバイスの電気特性をどう支配しているかを調べるため、清浄雰囲気である超高真空中から種々の気体中までの様々な環境で電気測定、熱起電力、変位電流測定などの測定が行える手法と装置を開発し、電荷の注入などの詳しい情報を得ました。

(5) 有機膜の電子構造を調べる新しい手法として、局所的情報の得られる光電子顕微鏡、空準位の情報が得られる高分解能逆光電子分光、各元素の電子構造への寄与を分けられる軟X線発光分光などの手法を開発し、これまでより遙かに詳細に界面電子構造を明らかにできるようになりました。

(6) 金属表面での有機分子の動き、有機膜への金属原子の拡散や反応、極性分子の配向による巨大表面電位の発生など、界面で発生するさまざまな現象を見だし、解明しました。

(6) 有機分子が電極金属と接する界面での電子構造や有機分子が乗ることによる金属の仕事関数変化を理論的に計算し、実験との良い対応を得るのに成功しました。

(7) 多くの新しい有機半導体や、有機太陽電池の電解質として注目されるイオン液体などの新物質の構造、電子構造を決定しました。

5 . 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

有機界面の系統的研究を行うことで、この分野が、化学・材料科学、物理、電子工学、表面界面科学にわたる学際的新学術分野として確立するのに大きく貢献し、メンバーは5年間に73回の国際会議への招待を受けました。この成果を承けてこの分野の国内外研究者と協力して応募した学振「先端研究拠点形成事業」(平成19-20年度)も採択されています。またこの研究の成果は、次世代新産業として有力な有機エレクトロニクスの基盤としても重要で、二度開催した公開シンポジウムには、各々22社、25社の企業が参加されました。

6 . 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者に下線)

(1) S. Kera, H. Yamane, I. Sakuragi, K. K. Okudaira, **N. Ueno**, "Very Narrow Photoemission Band-width of the Highest Occupied State in a Copper-phthalocyanine Monolayer", *Chem. Phys. Lett.* **364**, 93-98 (2002).

(2) S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, **H. Ishii**, and M. Niwano, "Photoinduced Doping Effect of Pentacene Field Effect Transistor in Oxygen Atmosphere Studied by Displacement Current Measurement", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 252104-1-3 (2005).

(3) **H. Ishii**, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, **Y. Ouchi**, **K. Seki**, "Kelvin Probe Study of Band Bending at Organic Semiconductor/metal Interfaces: Examination of Fermi Level Alignment", *Phys. Stat. Sol., (a)* **201**, 1075-1094 (2004).

(4) **Y. Morikawa**, **H. Ishii**, and **K. Seki**, "Theoretical Study of *n*-alkane Adsorption on Metal Surfaces", *Phys. Rev. B* **69**, 041403 (R) -1-4 (2004). [Selected for *Virt. J. Nanoscale Sci. Tech.*, Feb., **9**(5) (2004)]

(5) H. Yamane, S. Nagamatsu, H. Fukagawa, S. Kera, R. Friedlein, K. K. Okudaira, and **N. Ueno**, "Hole-vibration Coupling of the Highest Occupied State in Pentacene Thin Films", *Phys. Rev. B* **72**, 153412-1-4 (2005). [Selected for *Virt. J. Nanoscale Sci. Tech.*, Nov., **12** (2005) & *Virt. J. Ultrafast Sci.*, Nov., **4**(2005)]

(6) T. Nishi, **K. Kanai**, **Y. Ouchi**, M. R. Willis, **K. Seki**, "Oxygen Effects on the Interfacial Electronic Structure of Titanyl Phthalocyanine Film: *p*-type Doping, Band Bending, and Fermi Level Alignment", *Chem. Phys.* **325**, 121-128 (2006).

ホームページ

http://mat.chem.nagoya-u.ac.jp/info/gakusou/gakusou_index.htm.html