

## 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

Structure and Electronic Structure of Organic Interfaces:  
From Well-defined Ideal Interfaces to Real Devices

金井 要 (KANAI KANAME)

東京理科大学・理工学部物理学科・准教授



### 研究の概要

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。

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。有機電界発光素子が薄型ディスプレイに実用化され、有機太陽電池、有機トランジスタなどが後を追う状況にある。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。一方で、この分野の発展に大きく貢献した関らによって発見された有機/金属界面に生じる「界面電気二重層」の起源についても、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えない状況にある。

### 2. 研究の目的

以上のような背景の下に、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ことを期待される。

(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、顕微的手法も用い、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。また、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、先端的手法も積極的に導入し、有機界面

の様々な知見を得る。

#### 4. これまでの成果

(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C<sub>60</sub> 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。

(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。

(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C<sub>60</sub> 薄膜界面の電子構造を示す。その他にも、MoO<sub>3</sub> 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。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

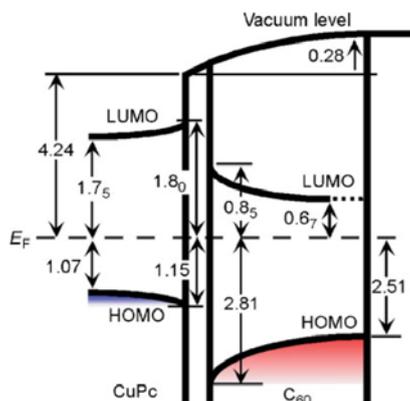


図 1. UPS-IPES 測定によって明らかになった、銅フタロシアニンと C<sub>60</sub> の界面電子構造。

な有機試料に対するIPES測定が可能になっている。

#### 5. 今後の計画

今後は、各主題の研究において、これまでに得られた成果をさらに深化させる。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。

#### 6. これまでの発表論文等

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

(原著論文 35 報; 総説・解説 5 報; 書籍 5 件; 招待・依頼講演 23 件; 国際・国内学会発表(一般講演) 78 件)

ホームページ等

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