有機分子素子工学の現状と新展開 ——有機半導体界面の電子現象——

特集解説

小野田 光 宣

姫路工業大学

岩 本 光 正

東京工業大学

キーワード

有機分子素子工学, 界面電子現象, 界面電子状態

1. はじめに

シリコンをはじめとする無機半導体を用いた電子デバイスは、素子界面における電子現象を有効に活用することでその機能を十分に発揮している。例えば、p/n 接合界面に光照射すると、光エネルギーは電気エネルギーに変換され太陽電池として機能する。また、直接ギャップ型半導体で形成した p/n 接合に電流を流すと、接合界面を通して注入された少数キャリアが再結合して発光ダイオードとして機能し、放射光が共振するようにすれば半導体レーザが得られる。このように無機半導体を主体とした現代エレクトロニクス技術は、接合界面における電荷現象を最大限に利用した機能デバイスとして多方面で活用されている。

最近、機能の集積化や高機能化が要求されるにつれて有機化合物の多種多様性に期待が寄せられ、有機分子機能材料を積極的にエレクトロニクスの分野へ応用しようとする動き、即ち有機エレクトロニクス研究が活発になり、有機分子機能材料で構築したダイオード、トランジスタなどさまざまな電子素子が試作検討されている⁽¹⁾。これらの素子では有機/有機界面や有機/無機界面における電荷現象が素子特性や性能に大きく関与していることから、界面におけるナノメートル領域での電子現象や電子状態など、ナノ界面における種々の情報を十分把握し、素子機能の起源を明確にするとともにその機構を十分理解することが極めて重要となっている。

本解説では、筆者らの研究をふまえながら異種有機材料間界面あるいは有機材料/金属界面など有機ヘテロ界面における電荷現象を紹介するとともに、ナノ界面の電子状態の解明が素子の機能発現に大きく関与していることを述べ、有機分子素子工学の現状と今後の展開について解説する。

2. 有機/有機接合界面の電子状態

主鎖骨格が剛直な共役二重結合からなる導電性高分子は、禁止帯幅が約 1.0 ~ 3.0eV 程度のものが多く、可視域に吸収端を有するので光との相互作用を利用した特徴的で高効率のドナー/アクセプタ型の光電池が可能である。例えば、導

電性高分子/ C_{60} (Buckminsterfullerene) および異種導電性高分子間からなる混合系、接合系では光電流の増加現象や蛍光の消光現象が観測され、光電変換素子あるいは光整流器などオプトエレクトロニクス素子としての応用が期待されている^{(2)~(4)}。これらは基本的に接合界面における光誘起電荷分離を利用する素子で、特性の向上には、光誘起電荷移動により分離された正、負の電荷が逆に戻り、再結合することを阻害するのが望ましく、接合界面で電子、正孔が遠ざかるように素子をデザインする必要がある。

図1は吸収スペクトル、光電子分光などの測定から評価した poly(2-methoxy 5-dodecyloxy-p-phenylene vinylene)、MDO-PPV/polypyridine、PPy ヘテロ接合素子のエネルギー構造図を示す。PPy の伝導帯下端は MDO-PPV のそれより約 0.3eV 高いエネルギー位置にあるので PPy の光照射で生成された励起子あるいは励起子ポーラロンの解離が PPy/MDO-PPV 界面で生じ、電子が PPy から MDO-PPV に注入されることが期待される。更に、MDO-PPV の価電子帯上端は PPy のそれより約 0.4eV エネルギー的に高い位置にあるので、光励起された正孔が PPy から MDO-PPV へ移動することが期待される。すなわち、このような素子では、MDO-PPV には正、負電荷が過剰となり再結合確率が増すため、接合界面における励起子あるいは励起子ポーラロンの解離による有効な光誘起電荷分離が実現できずドナー/アクセプタ型光電池としての性能は余り期待でき

図1 MDO-PPV および PPy の電子エネルギー構造図

Present Status and Future Scope of Organic Molecular and Material Electronics —Interfacial Phenomena in Organic Semiconductors—

By Mitsuyoshi Onoda (Himeji Institute of Technology) & Mitsumasa Iwamoto (Tokyo Institute of Technology).

ない。しかし、実際に MDO-PPV/PPy ヘテロ接合を作製し、蛍光スペクトル、光伝導などを観測した結果、エネルギー構造図から予想された結果とは逆に有効な光誘起電荷分離が生じていることが明らかになった⁽⁶⁾。

図 2(a) は PPy の禁帯幅 (2.9eV) よりも小さな 2.6eV のエネルギーを有する光を照射して観測した MDO-PPV および MDO-PPV/PPy ヘテロ接合膜の蛍光スペクトルを示す。PPy はこのエネルギーの光を吸収しないので、MDO-PPV 膜の蛍光スペクトルが観測される。MDO-PPV/PPy ヘテロ接合膜の蛍光スペクトルは MDO-PPV 膜のそれとほぼ同じ形をしているが、蛍光強度は PPy が存在することによりかなり弱くなっている。一方、(b) 図に示すように MDO-PPV/PPy ヘテロ接合膜を 3.1eV の光で励起すると PPy 膜の蛍光ピークが約 470nm (2.6eV) 付近に認められ、蛍光強度は MDO-PPV 膜の存在により全体的に弱くなっている。MDO-PPV/PPy ヘテロ接合膜の蛍光スペクトルを測定後、MDO-PPV をクロロホルムで洗浄すると同図に示すように PPy 単層膜の蛍光スペクトルが得られ、元の蛍光強度にはほぼ回復している。従って、MDO-PPV/PPy ヘテロ接合膜の蛍光は、ヘテロ接合界面において有効な光誘起電荷分離が起こっているため消光現象を示すと考えられる。

一方、Au/MDO-PPV/PPy/Al 構成のヘテロ接合素子の暗状態および 400nm (3.1eV) の光を照射した状態での光電流-電圧特性を図 3(a) に示す。また、図 (b) には同一条件下で測定した MDO-PPV 単層素子の光電流-電圧特性を示す。ここで Au 電極に正の電圧を印加した場合を正バイアスとしている。光照射により MDO-PPV/PPy ヘテロ接合素子は短絡光電流 (I_s) 50nA/cm²、開放電圧 (V_0) 1.0V を示し、太陽電池の性能を表す指標の一つであるフィルファクター (FF) は 26% と評価された。 I_s 、 V_0 および FF の値は、MDO-PPV 単層素子でそれぞれ 4.4nA、0.4V および 18%、PPy 単層素子でそれぞれ 2.2nA、0.1V および 10% であった。MDO-PPV/PPy ヘテロ接合素子では単層素

図2 MDO-PPV, PPy 単層膜および MDO-PPV/PPy ヘテロ接合膜の蛍光スペクトル
励起エネルギー (a) 2.6eV, (b) 3.1eV

図3 暗状態および 3.1eV の光照射時における
(a) MDO-PPV / PPy ヘテロ接合素子および
(b) MDO-PPV 単層素子の電流-電圧特性

子に比べて光起電効果はかなり改善されていることから、有効な光誘起電荷移動が起こっていることが示唆される。図 1 に示した Au/MDO-PPV/PPy/Al 構成ヘテロ接合素子のエネルギー構造からは有効な光誘起電荷分離は期待されず、光電流の増加現象や蛍光の消光現象を説明することが困難である。実際の光誘起電荷分離は MDO-PPV/PPy ヘテロ界面のナノメトリックな領域で生じているので、このような巨視的な電子状態を接合界面に適用できるかどうかを検討することが重要となる。

図 4 は PPy/MDO-PPV 接合界面を形成した場合の MDO-PPV 膜のイオン化ポテンシャル (I_p) の厚さ依存性を示す。 I_p の変化は界面から約 5nm 付近で起こり、界面から遠ざかると I_p はほとんど変化せず、電荷移動に基因する界面電子現象の影響が余りないことを示唆している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。一方、MDO-PPV 膜の厚さが薄くなるにつれて I_p が徐々に増大し、MDO-PPV 膜から PPy 膜へ電子移動が生じていることを示している。しかし、このような単純な考えでは実験結果を説明できず、PPy/MDO-PPV 接合界面の電子状態を議論するには他の要因を考慮する必要がある。

導電性高分子において、電子-格子相互作用が極めて強いことは極めて重要であり、光励起或いはドーピングに伴い、ポーラロン準位を形成する⁽⁸⁾。これは、主鎖の歪みにより、約数百 meV 程度の電子エネルギーの変調が生じることを示唆している。一般に、高分子/高分子界面においては、高分子主鎖の高次構造などがバルクとは大きく異なり、主鎖に歪みが生じると考えられる。一方、本解説で述べたような可溶性導電性高分子はサーモクロミズム⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ やソルバトクロミズム⁽¹¹⁾ を示す。これらは、立体障害に伴う主鎖の歪みが π 電子共役系の実効共役長を大きく変化した結果生じる現象であり、上記のような界面での主鎖の歪

図4 PPy/MDO-PPV 接合界面における
MDO-PPV 膜のイオン化ポテンシャルの膜厚依存性

図5 局所格子歪みによって誘起された
MDO-PPV/PPy 界面におけるバンドの曲がりの
概念図

みによって、界面における電子エネルギー構造が図1に示したものと大幅に異なり、図5に示したようになる可能性を示唆する。すなわち、MDO-PPV/PPy 界面での格子歪みが他の体積領域に比べてかなり大きくなるならばバンドの曲がりが生じ、エネルギー構造は図5に示すように大きく修飾され、界面近傍ではPPyの禁止帯は狭くなり、逆にMDO-PPVのそれは大きくなっていることが考えられる。従って、界面格子歪みに起因する光誘起電荷移動がMDO-PPV/PPyヘテロ界面で生じ、有効な電荷分離が期待される。更にMDO-PPV/PPyヘテロ界面における界面分極も関与していることが考えられる。

ここで述べた素子特性は、無機半導体のそれに比べると全くの原理的、プロトタイプのものであるが、光照射による導電性高分子に特有のポーラロン状態生成などの特徴を生かした新規な接合素子が可能であることを示唆している。今後、接合界面の動的電子現象を分子レベルで解明、評価する技術確立することが極めて重要となる。

3. 有機分子膜界面の電子状態

前節までに述べてきたように、有機有機/有機接合界面の電子状態を知ることが極めて重要である。とくに最近の有機デバイス研究の進展をみると、有機界面電子物性に関する研究は、益々重要になっていくように思われる。界面の状態をより詳しく知るためには、厚さ数ナノメートル以下の領域の膜にまでさかのぼって研究を進めることであろう。厚さがナノメートルの領域ともなると、構成分子の配置など膜構造がもたらす効果がより鮮明になる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。たとえば、有機単分子膜を電極上に形成すると、膜は自発分極を持つようになるが、これは界面の存在によって構成分子の方向が規制されるためである。そこで、ここでは有機分子の配列にも注意を払いながら界面の電子現象について述べることにする。

3.1 界面分子配向オーダーパラメータと分子膜の物性

最も単純な形状を持つ分子として、長軸方向に永久双極子を持つ棒状分子を考えてみよう。棒状分子は電極より離れた位置にあるときには、個々の分子が周りから十分な熱エネルギーを獲得し、そのエネルギーが分子間に働く相互作用エネルギーよりも大きいときには、四方八方に自由に向くことができるであろう。ところが、このような分子も、電極や基板などの表面では、向くことのできる方向が規制されるので方向を揃えて配列するようになる。基板表面に形成された単分子膜を構成する分子はこうした状況にある。界面に置かれた分子の集合がどの程度の配向秩序を持って並んでいるかは、個々の棒状分子が垂直方向となす傾き角 $\cos\theta$ の統計量（オーダーパラメータ）を用いてあらわすことができる。たとえば $S_1 = \langle \cos\theta \rangle$ で定義される $\cos\theta$ の平均値をあらわす量はこれに相当する。棒状の分子軸に沿った方向に双極子能率 μ を持つとして、双極子の方向も考慮すれば、バルクでは $S_1=0$ であるが、単分子膜では $S_1 \neq 0$ になることがわかる。 $S_1=0$ の状態は分子が空間に対称的に無秩序に配列しているからであり、 $S_1 \neq 0$ の状態になるのは、こうした対称性が界面の存在によって崩壊するためと見ることもできる（Symmetry Breaking）。したがって、界面分子膜の物性は、バルク状態と著しく異なったものとなり、単分子膜の物性を表す諸量は S_1 と密接に関係したものになる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。単分子膜などの超薄膜では、絶縁誘電物性にもっとも関係が深い誘電率さえも S_1 が含まれる⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。言い換えると単分子膜などの超薄膜の物性は本質的に厚膜とは異なっている。 S_1 など、界面の存在すなわちSymmetry Breakingによって生ずるオーダーパラメータの存在を、電気的光学的に検出する代表的な手段としてマックスウェル変位電流（MDC）計測法や光第2次高調波発生（SHG）測定法がある。これらは、いずれもSymmetry Breakingによって発生する膜の自発分極や非線型分極現象を通して、電気的光学的に配向オーダーパラメータの評価を可能にする。水面上に展開された単分子膜の圧縮過程で発生するMDCとSHGの計測からオーダーパラメータを評価した例が報告さ

図6 5CB単分子膜の圧縮過程におけるMDCとSHG

れている⁽¹⁵⁾。図6は、液晶性シアノビフェニル単分子膜(5CB単分子膜)の圧縮過程におけるMDCとSHGの測定例で、図の下側から、表面圧-分子占有面積、変位電流-分子占有面積、双極子能率の垂直成分(オーダパラメータ S_1 に比例)-分子占有面積、SHG測定から求めたオーダパラメータ S_3 -分子占有面積、同 S_1 -分子占有面積の関係が示されている。圧縮過程で分子が配向している様子が見てとれる。界面の分子配列は膜の電気特性に大きな影響を与えるので、こうした研究は、今後、益々重要になるように思われる。

3.2 分子膜界面の電子的構造と制御

界面の電気現象の一つとしてとして、物と物との接触界面で発生する帯電現象が古くより知られている。これは、一方の物から他方の物に過剰な電子が移動することにより発生する現象として理解されている。前節で見てきたように、もちろん、有機膜と有機膜の界面でもこの現象は見られる。絶縁性の有機膜では、界面から数ナノメートルの深さ方向の領域に電子移動が広がっている程度であり、その影響が有機素子にあまり現われないと思われるかもしれないが、実際は膜の厚さが薄くなればなるほど、その影響が際立ってくる。界面の電子状態を評価し、その空間的な分布とエネルギー的な構造を評価する必要性がここにある。たとえば、有機EL素子では有機膜の積層構造からなるが、その性能向上には界面電気現象の理解が必要不可欠である。物から物への界面を介しての電荷の移動は、静電的な電束密度 D の発生を界面にもたらすので、最も簡単には、表面電位法により評価することができる。分子レベルで有機分子を活用する分子エレクトロニクスでは、分子レベルで界面電子状態を評価しておくことが必要になるが、その評価には、やはり表面電位法を用いることができる。

ローダミン色素をコアに持つ dendritic 分子 (Rh-G2) を量子ドット (中間電極) に見立てた Au/PI/混合分子膜 A/PI/Au 構造のトンネル素子が LB 法を用いて作製され、その特性が本特集号に報告されている⁽¹⁶⁾。ここで、PI は

ポリイミド LB 膜、A はポリアミド酸とローダミン dendritic 分子の混合膜である。論文によれば、電圧 +0.08 V、および -0.05 V 付近に I-V 特性のステップが見られている。ローダミン色素を含まない素子では、ステップが現れないことから、このステップはローダミン色素を含んだ素子に特有のものであると見られている。I-V 特性に見られるステップは、クーロンブロッケイド現象によるものと考えられ、 $\Delta V = e/C$ (e : 電子電荷) の電圧間隔でステップが認められている。C は中間電極と電極間に形成される容量であるが、有機分子膜と電極の界面で見られる過剰な電子の移動のために増大している。電極界面から距離離れた位置に電荷密度の過剰電荷が存在しているとすると、実効的な静電容量 C は次のようになる。

$$C = C_0 \left(1 - \frac{V_s}{V}\right)$$

$$\text{ただし } V_s = \int_0^d \frac{x\rho(x)}{\epsilon_y \epsilon} dx \dots\dots\dots (1)$$

つまり、界面数ナノメートルの領域で起きている電荷授受を考慮することにより、I-V 特性がはじめて説明できる。すなわち、超薄膜素子の電気的特性には、界面電子現象が深く関与している。なお、実際にポリイミド LB 膜内に形成される過剰な電子電荷の分布は、表面電位法 V_s の膜厚依存性から決定できる。

ところで、 V_s は有機双極子の向きを揃えること、言い換えるとオーダパラメータ S_1 が、 $S_1 \neq 0$ となるように分子を配列することにより発生させることができる。その場合の V_s は、

$$V_s = \frac{n\mu S_1}{\epsilon_y \epsilon} \dots\dots\dots (2)$$

となる。ただし、 n は双極子の面密度である。したがって、外部から刺激を加えて S_1 を変化させることができれば、I-V 特性は変化することになる。有機膜の無機膜に対する普遍的特徴は、「柔構造」という点にあるから、外部刺激により S_1 を制御することは十分に可能と思われる。そのためには、フレキシブル有機膜の形成が必要になることは言うまでもないが、界面物性と S_1 を制御とを結び付けて、柔構造体の持つ機能を積極的にデバイス中に取り込むことが、有機電子素子では今後重要になる。界面コマンドサーフェスを用いて液晶の配向制御をおこなうという試みがあるが、これは一つの良い例である⁽¹⁷⁾。最近になって、オール有機、オールポリマーといった有機デバイスの作製が、軽量で、フレキシブルなどの点から、最終的な有機素子として注目されている⁽¹⁸⁾。素子特性という面からみると、フレキシブルによってもたらされる界面の電子構造変化による特徴を十分に理解しておくことが大切になる。そのためには、界面という場に置かれた有機分子の特徴(双極子の配向など)を評価し、かつ、柔構造の特徴を界面物性と結び付けて評価する技術を含む有機分子素子工学の展開がますます鍵になるように思われる。

4. あとがき

本解説では、有機素子の界面電子状態に関する研究の重要性を著者らの研究を踏まえて述べた。最近、白川博士らの導電性高分子の発見と開発がノーベル賞に輝いたことも手伝って、有機材料の重要性が多くの人々に認識されるようになってきたように思われる。けれども、本解説で触れてきたように、界面の持つ役割の理解なしに、有機電子素子への展開は考えられない。従来、有機材料の持つ機能の重要性が指摘されてきたが、常に無機材料との比較において論じられることが多かった。柔軟性や多種多様性など、有機材料の持つ独特な性質を巧みに界面機能と組み合わせることが、今後、益々重要になるように思われる。

(平成13年4月3日受付)

文 献

- (1) 吉野勝美・小野田光宣:「高分子エレクトロニクス」, p.266 (1996) コロナ社.
- (2) 吉野勝美・小野田光宣:「高分子エレクトロニクス」, p.230 (1996) コロナ社.
- (3) M. Onoda, K. Tada and K. Yoshino: "Photoirradiation Effects of Conjugated Polymer Composites", J. Electrical and Electronic Materials of KIEEME, **2**, pp.73-77 (1996).
- (4) K. Tada, M. Onoda, A. A. Zakhidov and K. Yoshino: "Characteristics of Poly(p-pyridyl vinylene)/Poly(3-alkylthiophene) Heterojunction Photocell", Jpn. J. Appl. Phys., **36**, pp.306-309 (1997).
- (5) K. Tada and M. Onoda: "Photovoltaic Effect in Heterostructure Consisting of Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives and Polypyridine", Jpn. J. Appl. Phys., **39**, pp.3623-3626 (2000).
- (6) M. Onoda, K. Tada and H. Nakayama: "Electronic Energy States of Organic Interfaces Studied by Low-energy Ultraviolet Photoemission Spectroscopy", J. Appl. Phys., **86** pp.2110-2115 (1999).
- (7) N. Nakanishi, K. Tada, M. Onoda and H. Nakayama: "Electronic States at Conducting Polymer/Conducting Oxide Interfaces Observed Using a Low-energy Photoelectron Spectroscopic Method", Appl. Phys. Lett., **74** pp.226-228 (1999).
- (8) 吉野勝美: 電子・光機能性高分子, p.61 (1988) 講談社サイエンティフィク.
- (9) K. Yoshino, D. H. Park, B. K. Park, M. Onoda and R. Sugimoto: "Large Change of Electrical Conductivity and Absorption Spectrum of Poly(3-alkylthiophene) at the Solid-Liquid Phase Transition", Jpn. J. Appl. Phys., **27**, pp.L1612-1615 (1988).
- (10) K. Tada, M. Onoda and K. Yoshino: "Optical Properties and Electronic Structure of Poly(1,4-bis(2-thienyl)-2,5-dialkoxyphenylene)", J. Phys. D30, pp.2063-2068 (1997).
- (11) K. Yoshino, P. Love, M. Onoda and R. Sugimoto: "Dependence of Absorption Spectra and Solubility of Poly(3-alkylthiophene) on Molecular Structure of Solvent", Jpn. J. Appl. Phys., **27**, pp.L2388-2391 (1988).
- (12) M. Iwamoto and C. X. Wu: "The physical Properties of Organic Monolayers", pp.1-200 (World Scientific, Singapore, 2000).
- (13) M. Iwamoto: "Organic Monolayer Film Dielectrics for Electronics", IEICE Trans. Electron. **83**, 1062 (2000).
- (14) 岩本光正: "有機薄膜誘電体の歩みと展望" 第31回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, 電気学会, S2-4 pp.27-31 (1999).
- (15) 渡嶋 淳, 松尾 洋介, 真島 豊, 岩本 光正: "水面上単分子膜の変位電流と光第2次高調波の測定", 電学論 A120 1076 (2000).
- (16) 野口 裕, 真島 豊, 岩本 光正: "有機単電子トンネル素子の電流電圧特性における界面空間電荷の影響", 電学論 A121, 本特集号 (2001).
- (17) 岩本光正, 真島 豊, 呉 晨旭: "単分子膜の変位電流と分子シンクロ現象を利用した有機素子", 光学 **28** pp.319-324 (1999).

- (18) 有機マクロ半導体委員会:「有機ELから有機トランジスタへ」シンポジウム予稿集, (光産業技術振興協会, 東京, 学士会館, 11月2日, 2000).

小野田 光 宣 (正員) 1951年8月19日生。1977年3月姫路工業大学大学院工学研究科修士課程修了。同大学助手、助教授を経て現在、同大学教授。工学博士。1994～1995年ペンシルバニア大学客員研究員。主として、絶縁性および導電性高分子の機能応用と電子光物性に関する研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、日本液晶学会、静電気学会、高分子学会、IEEE各会員。

岩 本 光 正 (正員) 1952年1月21日生。1981年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。現在、同大学大学院理工学研究科教授。工学博士。主として、有機超薄膜の電子物性に関する研究に従事。1985年電気学会論文賞、1990、1994年素材物性学会山崎賞、1991年応用物理学会賞受賞。IEEE、電気学会、電子情報通信学会、応用物理学会、表面科学会、日本素材物性学会、高分子学会会員。