

研究報告書

超低速電子線源を用いた有機半導体の伝導帯の直接観測法の開発

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 吉田 弘幸

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池などの半導体デバイスは、ホールと電子が働くことで動作することから、ホール伝導を担う被占準位(HOMO 準位)と電子伝導を担う伝導準位(LUMO 準位)の両方を調べることが必要である。これまで、被占準位については、光電子分光法(photoemission spectroscopy; PES)により詳細に研究されてきた。これに対して、これまで有機半導体の伝導準位を測定する有効な研究手段がなく、研究が大きく遅れている。

有機半導体の伝導準位の測定法としては、固体で測定することに加えて、試料に電子を注入して測定することが望まれる。伝導準位の下端エネルギーである電子親和力を電気化学的手法(サイクリックボルタンメトリー; cyclic voltammetry, CV)の還元電位から見積もることが多いが、溶液中で測定するため固体の正確な値を求めることはできない。また、固体試料の伝導準位を調べる方法として、PES で測定した被占準位の上端(イオン化エネルギー)に光吸収分光法により求めた光学ギャップ(optical gap)を加えるという方法もしばしば用いられる。しかし、有機固体の光学ギャップは、実際のエネルギーギャップ(transport gap)に比べて、0.2～1 eV 狭いことから、正確に伝導準位を求めることはできない。

このような点で、固体試料に電子を照射し、この電子が伝導準位に緩和する際の発光を検出する逆光電子分光法(IPES)は、原理的には理想的な実験手法である。電子親和力が決められるだけでなく、伝導準位の状態密度を求めることができる。しかし、光放出の断面積が PES に比べ 10^5 も小さいため、大量の電子を試料に照射して微弱光を検出する必要がある。このため、従来の IPES は分解能が 0.5 eV 以下と低く、さらに有機半導体の測定では試料損傷が避けられないという欠点があった。

このようなことから、有機半導体の伝導準位を、固体状態で正確に測定する新しい観測法を開発することを目的とした。有機試料の損傷がないことに加え、分解能は、有機デバイス研究で必要とされる精度をめざす。

2. 研究成果

(1) 概要

原理的には、IPES は理想的な伝導準位測定法である。そこで、IPES 原理を基礎として、従来の IPES のもつ問題点を解決し、有機半導体の信頼できる測定が可能な新しい測定法を開発を目指した。具体的には、図 1 に示すように、照射する電子の運動エネルギーを分子の損傷閾値(有機分子内の共有結合のエネルギー程度)である 5 eV 以下に下げること、有機試料の損傷をほぼ無視できる程度にまで低減できると考えた。また、電子の運動エネルギーを下げると、エネルギー保存則により放出される光のエネルギーも 5 eV 以下(波長で 250 nm 以上)の近紫外光になる。このような近紫外光は、真空紫外光に比べはるかに扱いが容易で

ある。このため、光検出が容易になり、従来の問題点であった光検出器の性能が大幅に向上することが期待される。

このようなアイデアに基づき、5 eV 以下の超低速電子線源と近紫外光検出器の開発を進めた。その結果、電子源には、酸化バリウムカソードを用いた電子銃により、当初の目標を達成することができた。また、光検出器には、誘電多層膜バンドパスフィルターと光電子増倍管を組み合わせることで、従来の IPES のバンドパス検出器に比べて、感度を向上させつつ、2 倍～7 倍の分解能を実現することに成功した。この結果、装置全体の分解能は、従来の実用的な IPES の約 2 倍である 0.3 eV に向上し、有機半導体デバイス研究で必要とされる精度を達成した。

実際に、代表的な有機半導体である銅フタロシアニンで性能評価を行った。試料損傷については、従来法では 10 分程度で試料損傷が起こるのに対し、本研究の方法では、10 時間以上の測定でも試料損傷は認められなかった。また、分解能が向上したことに加え、感度が向上し試料損傷が避けられることから、信号対ノイズ比が大幅に向上した。これにより、電子親和力などの物理パラメータが精密に決定できるようになった。特に電子親和力の決定に際しては、本研究の方式では波長を変えて測定することが容易であるため、系統誤差を抑えて信頼できる測定が可能になった。

このように、本研究では、原理的に優れている IPES を、従来の研究者がまだ試みたことのない 5 eV 以下の超低速電子線照射と近紫外光検出により測定できることを実証した。この方法によって、初めて有機半導体の伝導準位の信頼できる測定が可能になった。現在は、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料の測定に適用し、伝導準位と電子親和力の決定を進めている。

(a) 従来の真空紫外逆光電子分光法 (b) 本研究の逆光電子分光法

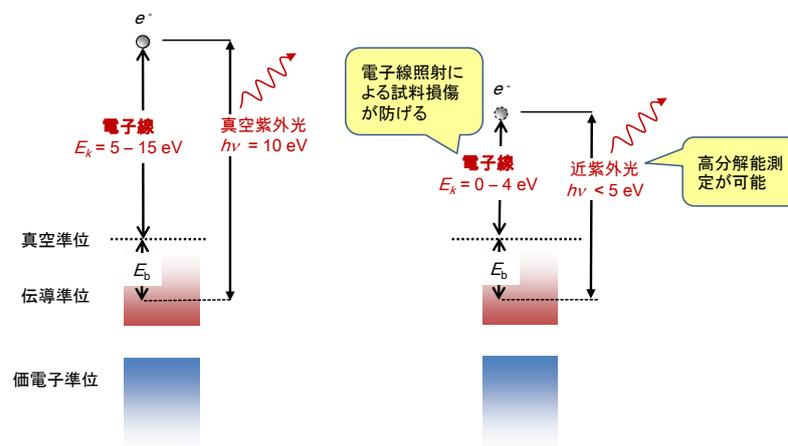


図 1: 従来の逆光電子分光法と本研究で開発した逆光電子分光法の原理を示すエネルギーダイアグラム。

(2) 詳細

研究テーマ A「超低速電子源の開発」

本研究の目的に合う低速電子源の条件としては、5 eV 以下の電子を発生し、1 μ A 以上の電流が安定に取れることが挙げられる。また、電子線のエネルギー広がり分解能に影響するので、0.3 eV 以下、できれば 0.1 eV 以下にしたい。これに加え、光測定を妨害しないよう、近紫外光を発生しないことが求められる。

このような条件を満たす電子源として、当初はカーボンナノチューブなどのカーボン新材料を用いた電界放出型カソードの開発を進めた。しかし、動作が不安定で電流が安定せず、また取り出せる電流が数 10 nA 以下と少ないことがわかった。また、エネルギー広がりも 0.5 eV 以上と大きかった。

そこで、エネルギーの熱広がりが小さい酸化バリウム熱カソードに注目した。アノードのアーチャア径を最適化するなどの工夫をすることで、懸念された熱カソードからの発光をできる限り遮光することに成功した。このようにして、最終的には、数週間以上にわたって安定に電流が 2 μ A 以上、エネルギー広がりが 0.25 eV の電子線を取り出すことに成功した。

研究テーマ B「光検出器の開発」

従来の IPES では、分解能を制限する最も大きな要因が光検出であった。IPES では、もともと放出光強度がきわめて弱いため、光検出法として一般的な手法である分光器の利用が難しい。そこで多くの研究者は、1970 年代後半に Dose の開発したバンドパス検出器を用いて、 $h\nu=10$ eV 付近の真空紫外光を検出している。その感度特性を図 2(a)に示す。この光検出器は、分解能や中心波長がフィルターと光検出に用いる物質の性質により決まるため、自由に選ぶことができない。しかも、分解能を上げようとすると検出感度が大きく低下するため、実用的な分解能は 0.4 eV しか得られない。このような光検出器が、開発から 30 年以上たった今でも、基本的な原理を変えずに用いられている。

本研究では、従来法の真空紫外光ではなく、近紫外光を検出することから、全く異なる光検出法が可能となる。多くの光検出法を検討した結果、誘電多層膜によるバンドパスフィルターが最も本研究の目的に合致することが分かった。このフィルターは、中心波長を近赤外から近紫外域で変えられるほか、分解能も自由に選べる。透過率も 60%~90%と高い。バンドパスフィルターと高感度の光電子増倍管を組み合わせた光検出器の感度曲線を図 2(b)にしめす。分解能は 0.1~0.2 eV と従来のバンドパス検出器の 2 倍~7 倍に向上した。感度曲線は矩形であり、高い透過特性と分解能を同時に実現する理想的な形状である。このようにして、近紫外光の高分解能・高感度の検出が可能になった。

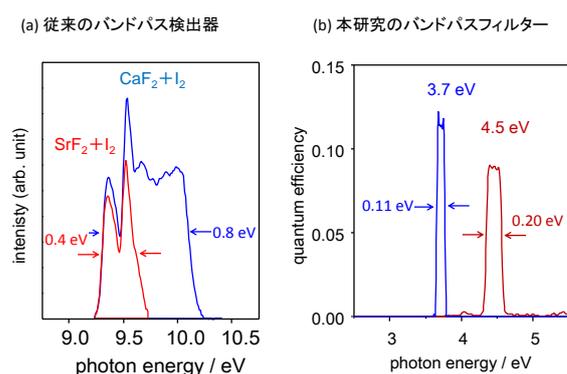
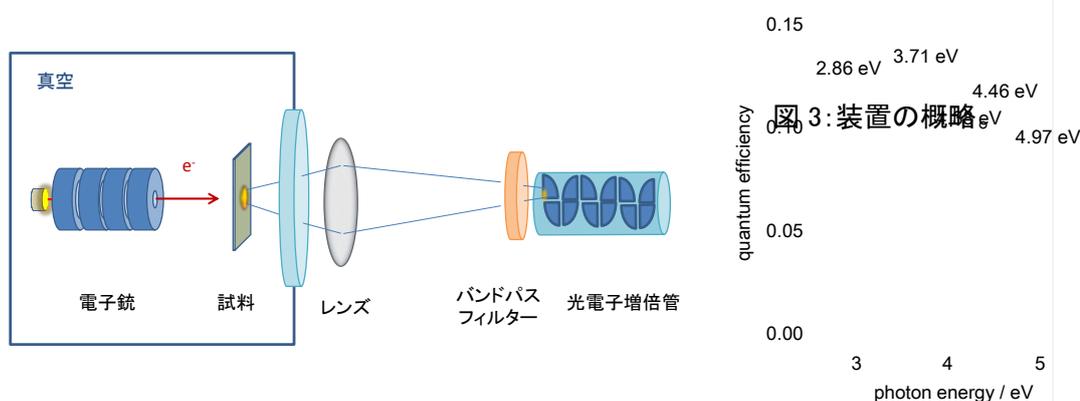


図 2: 光検出器の感度曲線。(a)従来のバンドパス検出器の例と(b)本研究で開発したバンドパスフィルターと光電子増倍管による検出器。

研究テーマ C 「逆光電子分光装置の開発」

低速電子源と光検出器を組み合わせ、実際に測定装置を組み立て、IPES の測定を試みた。装置の概略を図 3 に示す。超高真空装置に、低速電子源である電子銃と試料薄膜を設置した。電子線を照射することで発生した光を真空外に導き、レンズにより光検出器に集光した。光検出器は、バンドパスフィルターとホトマルにより構成されており、照射電子の運動エネルギーの関数として光強度を観測することで、IPES スペクトルを得る。従来の IPES では、波長 130 nm の真空紫外光を検出するため使用できる光学部品の選択肢が極めて狭く高価である。また、酸素による吸収があるため、検出は真空中で行わなければならなかった。本研究の IPES では近紫外光を観測するため、石英レンズなどの安価で高性能の光学部品が使えるほか、光検出器を大気中に設置できるなど、装置の製作・調整が飛躍的に容易になった。



この装置を用いて、まず電子線照射による試料損傷を評価した。CuPc について 1 回約 1 時間の測定を繰り返してスペクトルの変化を観察した。図 4 に示すように、14 時間の測定後も試料損傷はほとんど認められない。これに対して、従来の IPES と同条件の電子照射では、わずか 10 分で試料損傷が認められる。フタロシアニンは、有機分子の中では電子線照射に対して強いことが知られている。他の有機半導体では、さらに電子線照射で損傷を受けやすい。特に、ポリマーは、フタロシアニンに比べ、3~4 桁も電子線照射により損傷を受けやすく、従来法では測定は困難である。

装置の分解能を評価するため、銀の薄膜のフェルミ付近のスペクトルを測定した。半値幅 0.2 eV のバンドパスフィルターを使って測定したとき、装置の分解能は、0.33 eV であった。エ

エネルギー分解能は、光検出器の分解能だけでなく、電子線のエネルギー広がりにも左右される。電子線のエネルギー広がり、カソードの温度から 0.25 eV と見積もられ、バンドパスフィルターの半値幅 0.2 eV との畳み込みである 0.32 eV は、上記の測定値とよく合う。これによれば、バンドパスフィルターに半値幅 0.11 eV のものを使うと、エネルギー分解能は 0.27 eV に向上する。従来の VUV-IPES の分解能は 0.5 eV 程度であったから、分解能は約 2 倍に向上したことになる。

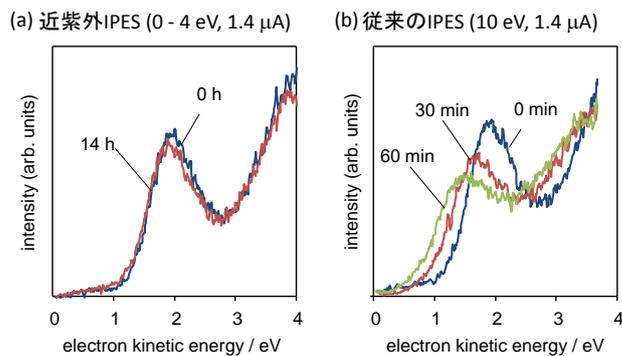


図 4: 銅フタロシアニン(CuPc)の近紫外逆光電子スペクトルの試料損傷による変化を(a) 近紫外逆光電子分光、(b)従来の真空紫外逆光電子分光法と同じ条件で電子線照射した場合で比較。

図6: 銅フタロシアニン (CuPc)の近紫外逆光電子スペクトルの測定時間による変化を(a) 近紫外逆光電子分光の通常測定条件、(b)従来の真空紫外逆光電子分光と同じ条件で電子線照射した試料で比較。

研究テーマD 「新手法による伝導準位測定」

このように、超低速電子線を試料に照射し、放出される近紫外光を観測することで伝導準位を測定できることが分かった。そこで、本手法をいくつかの典型的な有機半導体に適用した。例として、銅フタロシアニン(CuPc)の IPES スペクトルを示す。電子親和力は、スペクトルの立ち上がりと真空準位の差として求められる。ここでは、図5のスペクトルの立ち上がりエネルギーと検出光波長のプロットに、傾き1の直線をフィッティングすることで、電子親和力を 3.1 ± 0.1 eV と決定した。このようにバンドパスフィルターを変えて、異なる光エネルギーで測定することで、系統誤差を大幅に抑えることができる。それに加えて、従来法に比べ分解能が 2 倍に向上したこと、試料損傷がきわめて少ないことから長時間スペクトルを積算できるようになり信号対ノイズ比(SN 比)が大幅に向上したことから、スペクトルの立ち上がりを正確に決定できる。その結果、電子親和力を精密に決定できるようになった。

本研究では、このほかに有機薄膜太陽電池のアクセプター材料であるフラレーン C₆₀ や C₇₀、その誘導体である、[6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PC₆₁BM)、[6,6]-Phenyl-C₇₁-Butyric Acid Methyl Ester(PC₇₁BM)や indene-C₆₀ bisadduct(ICBA)などの測定を行い、電子親和力を決定した。また、太陽電池に使われる N 型ポリマー材料の測定も進めている。

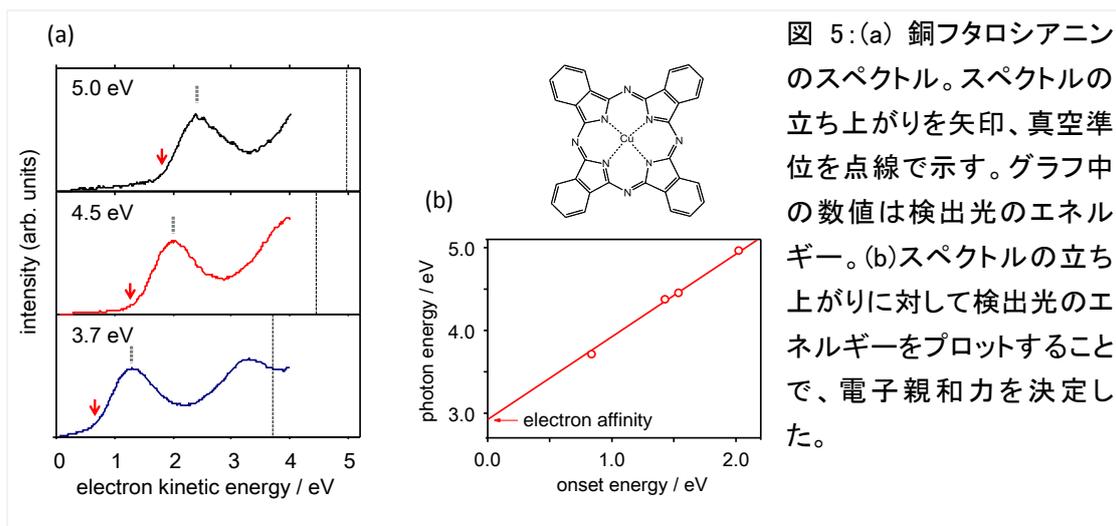


図 5:(a) 銅フタロシアニンのスペクトル。スペクトルの立ち上がりを矢印、真空準位を点線で示す。グラフ中の数値は検出光のエネルギー。(b)スペクトルの立ち上がりに対して検出光のエネルギーをプロットすることで、電子親和力を決定した。

3. 今後の展開

本研究で開発した研究手法は、有機半導体の伝導準位を調べる原理的に優れた方法である。しかし、まだ原理が正しいことを証明した段階であり、今後、発展させていく必要がある。次の二つの観点から、展開していきたい。

- (1) 本研究で開発した実験手法が有機半導体の標準的な伝導準位 (LUMO 準位) 測定法として、広く普及するように努力する。より多くの有機半導体の測定を通じて、本手法の有用性をアピールする他、多くの研究者にとって使いやすい装置をつくり、装置の市販を目指す。
- (2) 有機半導体の伝導準位と電子伝導機構は、未だに未解明の研究分野である。まずは、分解能などの装置性能を、価電子準位測定の有力な研究手法である光電子分光に近づけていく必要がある。このような最先端の測定装置を駆使して、界面電子構造や価電子準位の非局在性などの未解決問題にチャレンジする。このような研究成果は、有機太陽電池など有機半導体デバイス動作の基本原則と直結しており、今後の有機デバイス研究の発展を支えていくことになる。

4. 自己評価

有機半導体の伝導準位を、固体中で高精度に測定する新しい実験手法の開発に成功した。この結果、有機半導体の電子親和力を、試料損傷なく、有機デバイス研究で必要とされる 0.1 eV の精度で決定することが初めて可能になった。信号強度は、当初懸念していたよりもはるかに強く、従来の IPES を上回る。また、光検出器を真空外に設置できるなど、将来の市販化に向けても有利であることが分かってきた。このような点から、本研究の目標は十分に達成できたと考えている。

5. 研究総括の見解

有機薄膜太陽電池は、2種類の性質の異なる有機半導体を接触した構造をもち、光照射により正電荷をもつ「ホール」と負電荷をもつ「電子」に分離することで発電するが、これまで、電子の伝導を担う伝導帯の電子構造を解明する良い研究手段がなかった。本研究では、有機

薄膜太陽電池の動作解明や発電効率の向上を目的に、超低速電子線を用いて有機半導体に損傷を与えずに精度よく伝導帯を調べる新しい解析法を開発することを目指している。

これまでに、5eV以下の超低速電子線源と近紫外光検出器の開発により、有機半導体の電子線照射損傷を回避できる条件下で伝導準位の高精度測定を可能とする装置を開発した。超低速電子線源を用いて、これまで正確な測定に限界があった、有機半導体の伝導体レベルの測定を、精確、簡便に測定する新しい手法を開発でき、初期の目標を達成し、十分な成果が得られている。有機半導体の伝導準位を低ダメージで逆光電子分光を測定するというのは、今だかつてない難しいテーマであり、装置上の問題を数多く克服する必要があったが、結果的に所望の測定ができるようになった点は高く評価できる。限られた研究期間中に所期の成果を得て、低ダメージであることを実証したことで測定の信頼性が大幅に向上し、この測定結果で材料デバイス研究者が同じ土俵で議論できるようになったことは特筆すべきである。今後、開発した装置の更なるブラッシュアップを行い、安価で使い勝手の良い汎用機器としてデファクト技術に育て上げ、当該分野の研究者・技術者に普及するための活動を期待している。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Hiroyuki Yoshida. Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons. Chem. Phys. Lett. 2012, 539-540, 180-185. |
| 2. 吉田弘幸、大津彰良『電子エネルギー分析器コムストック AC-900 シリーズ』、Molecular Science, 6, NP0019 (2012). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.
発 明 者: 吉田 弘幸
発明の名称: 固体の空準位測定方法及び装置
出 願 人: 京都大学
出 願 日: 2012/2/28
出 願 番 号: 特願 2012-042213

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・ プレスリリース

「有機半導体を格付けできる新・伝導準位測定法と装置を発明」(2012年5月)

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120511-2/index.html>

・ 国際学会での口頭発表

2012 MRS Fall Meeting

“New experimental method to precisely examine the LUMO levels of organic semiconductors and application to the fullerene derivatives”

Hiroyuki Yoshida (2012年11月25日-11月30日, Boston, USA).

