

「量子効果等の物理現象」
平成8年度採択研究代表者

横山 正明

(大阪大学大学院工学研究科 教授)

「有機 / 金属界面の分子レベル極微細構造制御と増幅型光センサー」

1. 研究実施の概要

本研究は、申請者らが初めて見出した、有機顔料薄膜 / 金属接合界面における10万を越える量子収率を示す光電流増倍現象の機構を解明し、有機 / 金属接合における電荷注入に関する新たな概念を提出するとともに、光電子増倍管に匹敵する高感度薄膜増幅型光センサーへの展開、さらには有機EL(電界発光)素子との組み合わせによる新しい原理に基づく光 - 光変換素子、光増幅素子、光演算素子など新規な光・電子機能デバイスへの展開を図るものである。

すでに、この増倍現象が一連の有機半導体と呼ばれる光電導性有機顔料においてかなり一般的に観測され、有機薄膜の本質的な特性に起因するものであること明らかにした。またこの増倍現象に対し、金属 / 顔料薄膜界面の不完全接触に由来する、有機顔料薄膜固有の分子サイズの行き止まり構造(構造トラップと呼ぶ)に光生成ホールが蓄積することによって接合界面に電界が集中した結果、電極からのトンネリング電子注入が誘起されるという増倍メカニズムを提出し、それを種々の角度から検証してきた。また、大量の電極からの電荷注入が光制御できることから、この光電流増倍有機薄膜に有機電界発光素子を積層一体化することによって、赤外光の可視光への変換など新しい原理に基づく波長変換素子、光増幅素子、光演算素子への展開が可能であることを示した。

引き続き有機薄膜表面の分子サイズの極微細構造と光電流増倍特性の関係を明確にし、増倍現象を引き起こすトラップとして働く有機 / 金属界面における分子レベルの極微細構造を制御できる方法を確認して、高増倍率を保持して高速で応答する実用可能な光電流増倍有機薄膜を実現するとともに、光・電子機能有機材料の新たな物性応用分野を開拓することを目指している。

2. 研究実施内容

(1) 光電流増倍現象の機構の確立とトラップの実体

1) まず光電流増倍現象が最初に見出されたペリレン顔料(Me-PTC)に限らず、フタロシアニン、ナフタレン誘導体、キナクリドンなど有機半導体と呼ばれる一群の光電導性有機顔料蒸着膜において一般的に観測され、本現象が有機薄膜の

本質的な特性に起因するものであることを明らかにした。さらに11年度、有機顔料蒸着膜のみならず、C60蒸着膜、さらには有機顔料分散ポリマー膜においても増倍電流を見出し、材料ならびに実用可能な材料形態を拡大することが出来た。

- 2) これら一連の顔料薄膜における増倍電流特性の詳細な測定と顔料薄膜の結晶性、表面極微細構造、蒸着時基板温度等の成膜条件の検討から、この現象が有機顔料/金属界面極微細構造が支配する現象であることを明らかにするとともに、増倍光電流の初期応答の観測に成功し、光照射にともなう一次光電流とそれに引き続く電極からの電子注入による増倍光（二次光電流）を明確に捉えることが出来た。その解析から、当初推定したトラップキャリアの蓄積による高電界下での電極からの電子トンネル注入機構を検証するとともに、増倍光電流立ち上がりに必要なトラップホール濃度が一定であると言う高速応答化への指針となる重要な結果を得た。
- 3) 増倍現象を示すペリレン顔料薄膜内部に電位モニター用金電極を蒸着で挿入し、増倍電流動作時の内部電位変化の直接測定に成功し、増倍電流の立ち上がりとともに金属接合界面に電界が集中することを確認し、当初推定した電界の界面近傍への集中モデルを実証した。
- 4) プロジェクト研究で導入した走査プローブ顕微鏡、X線解析装置による一連の有機顔料薄膜表面の解析から、この増倍現象を引き起こすトラップの実体として、金属/顔料薄膜界面の不完全接触に由来する、有機薄膜固有の分子サイズの行き止まり構造（構造トラップと呼ぶ）を提出し、それを実証してきた。
- 5) 界面構造をモデル化し、非接触部分への電荷蓄積過程に関してシミュレーションを行うことによって、トンネル電子注入を引き起こすのに十分な電界が得られること、増倍電流が界面における金属/有機顔料接触構造に大きく依存すること、さらに非接触部分が存在すれば、トンネル電子注入による増倍電流が一般的に起こり得ることを示し、光電流増倍現象の全貌をほぼ明らかにすることができた。

(2) 高速応答へのアプローチ

- 1) 増倍光電流の初期応答の観測に成功し、その解析から増倍光電流立ち上がりに必要なトラップホール濃度が一定であると言う重要な結果を得、その結果をもとに異種顔料積層高電界駆動素子において、暗電流を抑え、光生成ホールを迅速に必要な量蓄積することによって、はじめて飽和増倍電流を得ることに成功し、約10万倍の増倍電流を保持して3.7secと云う高速応答を得ることに成功した。
- 2) C₆₀蒸着膜で、暗電流が多いものの、約1秒の高速応答を示す増倍光電流を見

出し、これが電導の異方性のないC60の特性の起因することを明らかにし、実用材料へ大きく進展させることができた。

(3) 分子レベルの界面極微細構造制御に基づく増倍電流の制御

- 1) 従来のITO電極に替えて、Si基板 / 有機界面を検討し、Si基板界面においても増倍現象を観測することに成功した。このSi基板上での増倍現象の観測は、光電流増倍を組み込んだSi半導体デバイスとしての新たな展開の可能性を強く示唆している。また、高真空下で、平坦なSi基板上への蒸着有機顔料が基板により密着した大きな粒子を形成することを見出し、結晶性が向上するにも関わらず増倍電流が抑制されることから、不完全接触の重要性を裏付ける結果を得た。
- 2) 有機顔料薄膜表面に関する検討とともに蒸着電極金属構造の観点からも検討を進め、通常の抵抗加熱とEB蒸着で蒸着金粒子の大きさに差があること、それにもない増倍電流にも差違が生じることを確認し、今後のデバイス作成に向けて有益な知見を得た。
- 3) 界面構造制御を目指して、11年度から分子線エピタキシャル (MBE) による有機薄膜作製の検討とその増倍特性の検討を開始し、現在エピタキシャル製膜技術を習熟しつつあるが、その過程で、光電流増倍現象が著しく周辺ガス雰囲気依存することを見出した。

(4) 光電流増倍現象の応用展開

10万倍の増倍率を示す有機薄膜デバイスは、光電子増倍管に匹敵する光センサーとして有望であるが、上述の高電界駆動素子、あるいはC₆₀を組み込んだデバイスは比較的良好な応答を示すこと、有機薄膜の特徴である大面積デバイスを容易に作製可能であること、また光で10mA/cm²オーダーの電流を制御できることを考慮すれば、さらなる機能デバイスへの展開が可能である。

- 1) すでに、申請者らは、光電流増倍現象を「光から電気への変換」と捉え、これと全く逆の機能、「電気から光への変換」機能である有機ELと積層一体化し、全体として光 - 光変換素子の構築が可能であることを示し、適切な材料の選択によって"赤色光から緑色光へ"の光変換素子、"赤外光から可視光への変換"など光の短波長化、また赤色 - 赤色光変換素子において光増幅が可能であることを示して来た。
- 2) さらに有機/金属接合だけでなく、異種顔料の有機/有機ヘテロ接合界面においても、同様の光電流増倍現象を見出し、この系においては、一方の顔料の選択的励起で観測される増倍光電流が、他方の顔料が吸収する第二の光照射によって抑制されると云う、興味ある現象を新たに見出した。
- 3) 上記の有機/有機ヘテロ接合による光電流増倍層に有機EL層を積層一体化したデバイスにおいて光 - 光変換機能を認め、興味あることに、第二の光を重ね

て照射することによる増倍光電流の抑制の結果、EL層からの発光を停止させることに成功し、二光波照射によるNOT論理の光演算が可能となった。

4) さらに有機薄膜上で、AND光演算への展開を図っている。

(5) 有機/金属界面のエネルギー構造

1) 電極金属依存性を検討した結果、In電極の場合、増倍現象が著しく抑制されることを見出し、これが他の金属と異なり、In蒸着電極が顔料表面を完全に密着して被覆することに起因し、吸収スペクトルにペリレン顔料とInとの相互作用に基づく新たな吸収が現れることを見出した。

2) 金属/有機界面での電子注入に関連して、最近、STM tipから金属/半導体界面に電子をバリスティックに注入し、ショットキー障壁を通り抜けた電子を検出し、金属/有機界面の電子注入障壁を直接計測する方法を開発した。現状では障壁エネルギー値を議論するにはさらなる検討が必要であるが、金属/有機界面の電子注入障壁を直接計測する新方法を開拓した。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

発表先 : Appl. Phys. Lett., 76, 1194-1196 (2000).

表題 : A high-speed photocurrent multiplication device based on an organic double-layered structure

発表者・著者 : Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto, Masaaki Yokoyama

発表先 : J. Appl. Phys., 87, No.7 (April 1), 3365-3369 (2000).

表題 : Photocurrent multiplication at organic/metal interface and surface morphology of organic films

発表者・著者 : K. Nakayama, M. Hiramoto, and M. Yokoyama

発表先 : Appl. Phys. Lett., 76, No.10(March 6) 1336-1338(2000).

表題 : Direct measurement of internal potential distribution in organic electroluminescent diodes during operation

発表者・著者 : M. Hiramoto, K. Koyama, K. Nakayama, and M. Yokoyama