

「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(構造的トラップ)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、電極からの大量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、光演算素子の構築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の制御と光電流増倍特性の制御に主眼を置き、高い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の実現と光電流増倍現象を活かした応用展開を図る。

2. 研究実施内容

最大10万倍を越える光電流増倍現象は、最初、ペリレン(Me-PTC)顔料薄膜を金属電極でサンドイッチした単純な構造の素子において見いだされた。10万倍の増倍率とは、1個のフォトンによって10万個の電子が素子を流れたことを意味し、光電子増倍管の光検出感度に匹敵する。この現象を十分に解明し、現象を制御できれば、有機薄膜を用いた従来にない新しいタイプの増幅型光センシングデバイス、新しい光・電子機能デバイスへの展開が期待できる。

1. 光電流増倍現象の機構の確立と増倍を引き起こすトラップの実体

これまでに、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、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起こる現象であることを明らかにしてきた。これら一連の顔料薄膜における増倍現象が、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、その機構が金属 / 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 (構造的トラップと呼ぶ) 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ふ増倍メカニズムを提出し、それを実証してきた。さらに、光電流増倍現象における応答速度、動作温度などの実用上重要な特性が、この分子サイズの構造トラップの性質によって決定されていることを明らかにしてきた。

さらに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い、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た。今年度は、

- 1) 高真空MBE製膜装置の導入にともない、増倍光電流の雰囲気効果に関する研究を展開し、水分子の吸着が増倍電流を大きく増大させる新たな事実を見出した。
- 2) 増倍現象を引き起こす有機 / 金属界面極微細構造に関して、単結晶薄膜 / 金属界面を検討した結果、光電流増倍現象の観測とともにAFMによる構造的トラップとなり得る分子オーダーの界面極微細構造の観察に成功し、これまで提出した増倍機構を強く支持する結果を得た。

2. 高速応答へのアプローチ

光電流増倍の最大の課題である応答速度の向上に対して、増倍機構に基づいて、材料の探索、デバイス設計からアプローチを行い、当初素数10秒にわたる遅かった応答が、異種顔料積層高電界駆動デバイス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10万倍の飽和増倍電流を保持して数秒に短縮でき、またC₆₀蒸着膜で約1秒の高速応答を示す増倍光電流を観測することに成功した。

- 1) さらなる高速応答化に対し、昨年度偶然ではあるが、不純物混入系で1秒以下の高速応答を観測し、その結果を活かし、第2成分を添加系することで高速応答を確認し、高速化への新たな糸口を見出した。

3. 新しい材料形態の探索

- 1) 従来の蒸着有機顔料膜に替えて、大面積化、作製プロセスが容易など実用化に有利な有機顔料微粒子分散ポリマー膜を検討した結果、室温、大気下で蒸着

膜と同様に、約10万倍に及ぶ増倍電流を観測することを見出し、大面積デバイスへの足掛かりを得た。この結果は、後述の量子効率1を越える有機感光体、光OR演算デバイスを可能にした。

- 2) 12年度は、金属/有機界面で見出したIn金属・有機顔料(NTCDA)の特異な相互作用に着目し、両者の共蒸着によって電子的相互作用をもつ新たな導電性物質が形成されることを見出し、そのFETによる電気特性を評価を行った結果、電子キャリア濃度が2桁増加することを明らかにした、これは新しい無機・有機複合分子材料と位置づけられる。

4. 光電流増倍現象の応用展開

10万倍の光電流増倍を示す有機薄膜デバイスは、それ自身光電子増倍管に匹敵する光センシングデバイスであるが、光で10mA/cm²オーダーの電流のON/OFFを制御できることから、光センシングデバイスのみならず機能デバイスへの展開が可能である。この観点から、これまですでに、光電流増倍を「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と積層一体化して全体として、光-光変換が可能な素子が構築できることを示し、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、「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約25倍の光増幅が可能であることを実例をもって示してきた。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2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、この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-光変換機能を確認、さらに興味あることに、第2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、2光波照射によるNOT論理の光演算が可能となった。これは光電流増倍現象を活かした新機能デバイスとして注目される。12年度は、

- 1) 顔料分散樹脂膜における光電流増倍現象の応用展開を図り、有機感光体に組み込むことによって、量子効率が1を越える感光体に成功した。
- 2) また蒸着膜に匹敵する大きな光電流増倍を示し、大面積化が可能な顔料分散樹脂膜の利点を活かし、有機ELと積層一体化した「光-光変換素子」に組み込むことによって、室温で赤外光から緑色光への短波長化と同時に3倍の光増幅が可能デバイス構築することに成功した。
- 3) 今年度は、上述の光-光変換素子の出力光の入力光に対する非線形応答に着目し、2つのパターン光入力に対して、重なり部分も一様な強度で光出力される光OR論理演算が可能なデバイスの作製に成功した(図1)。これによって、

先のNOT演算とあわせて光演算に必要な2論理演算が達成された。

- 4) 有機/金属界面で起こる電流増倍現象の動作原理に基づいて、金属/有機界面極近傍への電荷蓄積のために有機膜層に電荷注入電極(ベース電極)を挿入し、界面蓄積電荷をベース電極からの電荷注入で制御する有機トランジスタを新たに検討し、ベース電流に対して約8倍の電流増幅に成功し、新しいタイプの有機トランジスタの可能性を示した。

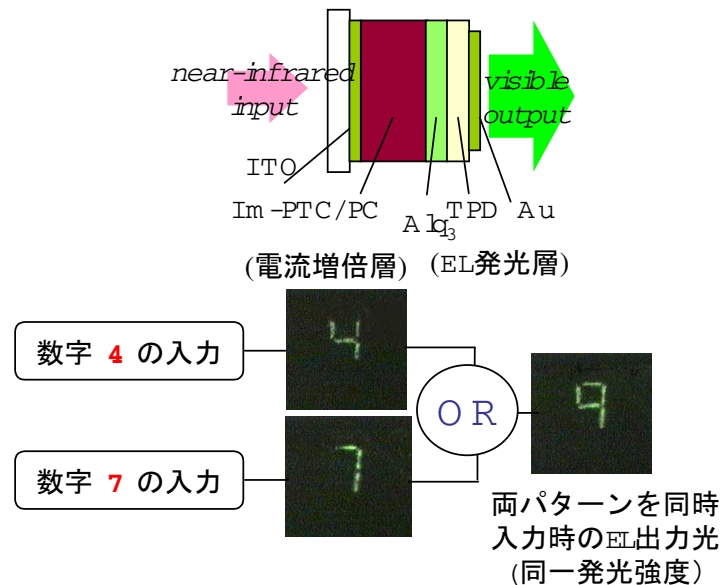


図1 顔料分散樹脂膜における光電流増倍と有機ELを組み合わせた光-光変換素子と光演算OR Gateの実例。

5. 関連成果

- 1) 有機顔料薄膜の微細構造を制御する目的で、ペリレン顔料とフタロシアニン顔料の共蒸着膜において、基板温度を制御することによって、顔料膜の微細構造が大きく変化することを見出し、特に低温基板への共蒸着で“海島”構造が形成され、それにともない大きな光電流が観測された。この結果は、光電流増倍素子のみでなく、有機太陽電池の高効率化への展開も可能である。
3. 研究成果の発表(論文発表)
- 発表先: J. Appl. Phys., 87, No.7, 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 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

発表先：生産と技術, 51(1), 1589163(1999)

表 題：戦略的基礎研究「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」

発表者・著者：横山正明