

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名  
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
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）  
研究代表者 横山 正明 大阪大学大学院 工学研究科 教授  
主たる研究参加者名 平本 昌宏 大阪大学工学研究科 助教授

3. 研究内容及び成果

通常、有機半導体と呼ばれる一群の物質が示す光導電現象は、理想的な光導電性物質を用いても光電流の量子収率が1を越えることはない。しかし、何らかの機構によって1を越える量子収率が達成できれば、高感度の光センサーはもとよりいろいろな新しい応用展開が可能となる。無機材料ではいわゆるアバランシェ効果が知られているが、低移動度の有機材料ではこれまでそのような報告例はなかった。申請者らは、本プロジェクト開始直前に、偶然にも有機顔料薄膜で光電子増倍管にも匹敵する、「光電流の量子収率が1を越える現象」、すなわち、**光電流増倍現象**を見出した。この現象は無機材料で見られる電子なだれ現象ではなく、有機材料／金属接合界面の極微細領域で起こる特異な現象である知見を得ていた。

したがって、本研究では、まず、(1)有機材料／金属接合界面の極微細領域で起こる光電流増倍現象の機構を解明し、その一般性を確立すること、(2)有機材料／金属界面極微細領域の分子レベルの構造制御による光電流増倍特性の制御、感度の向上、応答速度向上のための材料ならびにデバイス設計指針を確立すること、さらに、この光電流増倍現象が大量の電流を光で制御できることから、(3)その応用展開として、高感度薄膜増幅型光センサーだけでなく、有機電界発光(EL)ダイオードと組み合わせ、光の短波長化、赤外光の可視化などが可能な光－光変換素子、光増幅素子、光スイッチング、光演算素子など、新規な光・電子機能デバイスへの展開を、目指した。研究の実施にあたっては、研究代表者の1グループ体制で行なった。

### 主要な研究成果

#### 1. 光電流増倍現象の解明と高性能化

**1-1 光電流増倍現象の一般性の確認** 有機材料における光電流増倍現象は、有機半導体の一物質群であるペリレン顔料(Me-PTC)蒸着膜を2枚の電極でサンドイッチした単純な構造のデバイスで見出された。光電流として流れたキャリア数を顔料薄膜が吸収したフォトン数で割って算出した光電流量子効率すなわち増倍率は、条件によっては10万にも達する。またそのときの光電流密度は、数 $100\text{mAcm}^{-2}$ にも達する。その後、Me-PTCに限らず、 $\text{C}_{60}$ を含む多くの光導電性顔料膜で観測され、有機半導体で一般的に起こり得る現象であることを明らかにした。

**1-2 増倍機構の解明** 光電流増倍のメカニズムとして、光照射で生成したホールの一部が電極金属界面近傍にトラップされて蓄積し、有機材料／金属界面に電界が集中することによる電極からの大量のトンネル電子注入機構であることを明確に示すことができた。**増倍を引き起こすトラップの実体としては**、電界によって活性化される**構造トラップ**(Field-Activated Structural Trap)を提案した。すなわち、電極金属／有機材料界面において、顔料蒸着膜表面の微視的な凹凸のために電極が密着できずに、不完全接触のためにホールが行き止まりとなるサイト(blind alley)が、高電界下で深いトラップとなり得ることを提唱した。このモデルを証明するために、実際に有機顔料薄膜構造、電極金属の蒸着方法に依存して、有機顔料薄膜／Au電極の界面構造が決定的に増倍現象を支配していること、またInのように有機顔料表面を一様に密着して覆う電極金属では殆ど増倍が起こらないことを確認した。また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数値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明らかにした。また、金属／有機材料界面から金電極を剥離し金蒸着膜裏面をAFMで直接観察することで、有機顔料薄膜(顔料粒子： $\sim 200\text{nm}$ )表面に堆積した金電極( $\sim 20\text{nm}$ )裏側は完全に密着していないことが示された。この結果から、光電流増倍過程の数値シミュレーションで仮定した、有機材料／金属界面が平坦な有機薄膜上に金微粒子が配列したモデルが妥当であることが確認できた。さらには、**有機単結晶における増倍光電流**を検証し、有機半導体(NTCDA)単結晶において同様に光電流増倍現象を観測するとともに、AFM観察から単結晶表面には構造的トラップに対応すると考えられる分子オーダーのステップの存在が確認され、金属／有機材料界面の分子オーダーのイメージ描画を可能にした。

**1-3 高速応答へのアプローチと新規材料の開拓** 電極界面近傍でのキャリアの蓄積過程が含まれる増倍現象

の応答は、飽和に達するのに場合によっては数10秒に及ぶ。応用展開する上で最大の課題は応答速度である。これに対し、新材料の探索で対応した。C<sub>60</sub>蒸着薄膜において約1秒の早い応答を達成できること、またこれまで飽和に到達するのにかなり時間を要したペリレン顔料に、僅か1%程度チタニルフタロシアニンを共蒸着することで応答速度が著しく改善(<1秒)され、1次光電流のキャリア量子効率の向上を図ることによって高速応答化への糸口を見出した。この指針にもとづいて、C<sub>60</sub>/フタロシアニン共蒸着系で一次光電流における電荷発生効率を向上させることによって、3ミリ秒の立ち上がりを達成し、応用展開の可能性を示した。

## 2. 光電流増倍現象の光機能デバイスへの展開

**2-1 光-光変換デバイス** 観測される増倍光電流は、数10μWcm<sup>-2</sup>程度の光照射強度で数100mAcm<sup>-2</sup>に及ぶ。この電流は電荷注入を基本とする有機ELダイオードの駆動に十分な電流であり、有機ELダイオードは光でON/OFF制御できることになる。光電流増倍有機薄膜と有機ELダイオードを積層一体化することによって、**光-光変換デバイス**の構築が可能となる。有機材料の多様性を活かして、赤色光から緑色光への光の短波長化、赤外光の可視化も可能である。さらに、EL発光層に赤色蛍光性化合物を用いた場合、赤色光入力に対して光-光変換効率が25倍に達し、**光増幅デバイス**として動作することを示した。さらに、この積層一体化したデバイスにおいて、EL層からの出力光が光電流増倍層にフィードバックされ、入力光をオフにしてもいったん始まったEL発光が持続するメモリー機能をもつ**光スイッチング**機能を有し、入力光パターンがEL出力光においても保持される特徴を有することを示した。

**顔料樹脂分散膜の光電流増倍を用いた光-光変換デバイス** 光電流増倍現象を示す新しい材料形態として顔料分散樹脂膜を見出した。その特徴を活かして有機ELダイオードとの積層一体化による光-光変換素子を検討した。Me-PTC分散樹脂膜(光電流増倍層)にAlq<sub>3</sub>(発光層)、ホール輸送層(TPD)を蒸着したITO/Me-PTC/Alq<sub>3</sub>/TPD/Au光-光変換素子において、出力光に入力光パターンが保持される赤色光から緑色光へ波長の短波長化が可能であることを確認した。さらに分散顔料を赤外応答顔料に変えることで、室温で、赤外光(780 nm)から緑色光(520 nm)への光の短波長化と同時に光の増幅を達成することができた。一方、大面積化が可能な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を越える感光体の創出に成功した。

**2-2 光演算デバイス** プロジェクト研究過程で、光電流増倍現象が有機材料/金属界面だけでなく、異種の有機顔料の積層による有機/有機ヘテロ接合界面でも起こることを新たに見出した。このデバイスは、興味あることに、片方の顔料薄膜を光励起することによって得られる増倍光電流が、もう一方の顔料が選択的に吸収できる第2の光を重ねて照射することによって抑制される。これを組み込んだ光-光変換デバイスが、**NOT光演算デバイス**として動作することを実例をもって示すことに成功した。すなわちこのデバイスでは互いの光が重なった部分のみのEL出力光が消去される。また、光電流増倍現象の非線形応答性に着目し、2つのパターン照射に対し、パターンの重なり部分も含めて全体で様なEL出力が得られる**OR光演算デバイス**を構築することができた。さらに、EL出力光の増倍層へのフィードバックによる増倍光電流の増強効果を組み入れることによって、2つの入力光パターンの重なり部分のみでEL光出力が得られる**AND光演算デバイス**の動作を確認することができ、当初光-光変換デバイスの応用展開として目標とした3つの基本光演算を達成することができた。

**2-3 増倍機構を組み込んだ有機トランジスターへのアプローチ** 光電流増倍現象の動作原理に学び、金属/有機材料界面極近傍の電荷蓄積のために有機層に第3の電極、すなわち電荷注入電極(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ーを新たに検討し、ベース電流に対して最大約40倍の電流増幅に成功した。この結果は増倍現象の新たな展開として期待される。

**2-4 増倍光電流の雰囲気効果を利用したガスセンサー** 有機半導体の光電物性は、O<sub>2</sub>、水分など雰囲気ガスに大きく影響される。光電流増倍においても雰囲気ガス効果が観測された。特に増倍光電流、暗電流が酸素ガス圧に敏感な応答を示すことを見出し、増倍型の酸素ガスセンサーへの展開を図った。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究は、研究代表者らが発見した、有機材料/金属接合界面の極微細領域で起こる特異な現象である10万倍にも及ぶ光電流増倍現象に対して、その増倍機構を解明し、各種の光増倍機能デバイスを開発することを目的とするものであった。研究開始当初は、応答速度も遅く、有機/金属界面の構造的欠陥が増倍機能の起源であろうということなど、得体の知れないような側面もあったが、研究代表者らの機構解明への一貫した探求と、有機材料の光機能デバイスへの展開に対する多くの独創的なアイデアの発案によって、本テーマに付随した幾つかの重大な課題を克服し、大変に説得力のある段階に達したことは高く評価できる。各種の有機材

料を探索し、増倍現象が有機半導体材料で一般的に起こり得る現象であることを明らかにしたが、その過程で、従来、数十秒に及んだ応答速度を数ミリ秒と4桁の高速化を達成したことは、本増倍機能デバイスを応用性の高いものとするために大きな成果である。機能デバイスについても、数々の可能性に挑戦したが、有機ELと組み合わせることによる光増幅デバイス、光スイッチ、波長変換デバイスなどの各種の光-光変換デバイスに発展させて、CREST期間の最終段階で、NOT、OR、ANDのすべての光演算素子の動作を実現し、光演算デバイスの可能性を示したことは、大変に興味ある成果であり、目標実現に向けての粘り強い努力とともに、その独創性を高く評価する。また、これも研究期間の後半になってからであるが、金属/有機材料界面の電荷蓄積のために有機層に第3の電荷注入電極（ベース電極）を挿入して、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ーの発明は、応答速度も $\mu$ 秒オーダーへと一層の高速化できる見込みを得ており、光注入とは異なる新しいデバイスの展開を大きく拓く特筆すべき成果となる可能性があり、極めて興味深い。光電流増倍現象のメカニズムの理解についても、界面に存在する構造トラップによるものであることは、本研究における数々の実証分析から疑う余地はない。しかし、その構造的実体については必ずしも明確になったとは言えない。この辺の更なる詳細な解明は、学術的にも、工業応用的にも重要な課題として残されている。

外部発表は136件、特許は15件となっている。論文など外部発表の数は少ないが、一研究室体制の小さなチームであることにもよると思われる。成果が後半に多く出ており、重要成果が未発表の段階にある。特許15件は十分な数であり、大いに評価できる結果となっている。CREST研究開始前に発見された光電流増倍現象の原理に関する基本特許の出願を逃したのは惜しまれるが、研究中盤から後半に掛けての主要な成果については、必要とされる特許は出願された。研究チーム各位の努力を可とする。

#### 4-2. 得られた研究成果の科学技術への貢献

研究代表者らが、自ら発見した新奇な光電流増倍現象の機構を徹底して解明し、そのデバイス展開によって、有機半導体の新たな可能性を示したことは、学術的に大きな成果である。今後の展開によって、研究の広がりも大きくなると考える。

民間企業を巻き込んだ実用化の研究開発という段階までには到っていないが、これは、新しい着想に基づく素子であり、現時点での研究の広がりが、研究代表者を中心にした小さなグループに限られていたことによることと、信頼性、応答速度などに、まだ、不定な要因があったためと思われる。しかし、応答速度も著しく改善されてきている。特にベース電極埋め込み型の有機トランジスターによる高速化が具体化すれば、材料的には顔料分散樹脂膜という安価で大面積化が容易な材料が本研究の成果として開発されているので、将来的には、ディスプレイなどの大型産業に結びつく可能性がある。そのためには、信頼性に関連して、構造トラップの実体をより明確にし、その構造的制御を確実にする必要がある。

#### 4-3. その他の特記事項

大学の一研究室（横山研究室）体制で行われたが、研究のターゲットが明確であり、研究代表者のリーダーシップのもと、目標達成型で一丸となって研究が進められた。

[<<量子効果トップ](#)

---

This page updated on April 1, 2003

Copyright(C)2003 [Japan Science and Technology Corporation](#)