

「変位電流法を用いた有機薄膜の電荷注入障壁測定技術の開発」

兵庫県立大学物質理学研究科

田島裕之

1 研究の背景と目的

次世代の電子デバイスとして有機薄膜デバイスは現在盛んに研究されているが、無機物質と異なり、電気測定による電荷注入障壁の測定は、有機薄膜では一般的でない。これは界面制御が難しく、良質の ohmic 接合を作るのが困難なためである。このため有機薄膜の電荷注入障壁を求める手法として、光電子分光測定装置（紫外光電子分光[UPS]、逆光電子分光[IPES]、光電子収量分光[PYS]）等、高価な装置を用いる手法が通常用いられている。このことは、小規模の研究機関における材料開発の障壁ともなっており、また極低温あるいは強磁場下等、測定環境を拡張することの難しさにもつながっている。そこで本研究課題では、実デバイスを用いた簡便な変位電流測定により、電子/正孔に対する電荷注入障壁を求める新規手法、蓄積電荷測定法 [1] (Accumulated Charge Measurement 以下 **ACM** と略す)を発展させることを目的とした。この手法は安価に測定装置をセットアップできるだけでなく、拡張性にも優れており、材料開発・基礎研究に対して多大な貢献が期待できる。本研究では、さまざまな試料にこの手法を適用し、測定手法の改良と、電荷注入障壁に関わる諸現象を解明することをめざした。

2 研究方法・研究内容

図 1 に **ACM** で用いる実験素子の模式図を示す。素子は背面電極(M1)/絶縁体 (I) /有機半導体(OS)/表面電極(M2)からなり、電極 M2-M1 間に電圧 V_a を印加する。素子に蓄積される電荷 Q_{acc} を測定し、解析で OS-M2 間の電荷注入障壁を得る。以下図 2 に基づいて、**ACM** の原理について説明する。簡単のために、M1 と M2 の仕事関数は等しいとする。

印加電圧 V_a は絶縁層での電圧降下 ΔV と有機半導体層内部の電圧降下 V_i の和であるが、 ΔV は Q_{acc} と絶縁層の電気容量 C_I を用いると、 Q_{acc}/C_I と表すことができる。したがって、 C_I を別の実験で決定すれば、 $V_i = V_a - Q_{acc}/C_I$ と、実験パラメータ、 C_I, V_a, Q_{acc} により V_i を決定できる。 Q_{acc} は、有機半導体に電荷が注入されない場合、絶縁層と有機半導体層の直列電気容量を C として $Q_{acc} = CV_a$ となることは自明である。そこで $\Delta Q = Q_{acc} - CV_a$ を新しいパラメータとして定義すると、 ΔQ は電荷注入の度合いを示すパラメータとみなせる。図 2a には V_a を変化させたときの電子状態の模式図、図 2b,c にはそれぞれの電子状態に対応する $Q_{acc}-V_a$ および $\Delta Q-V_i$ のプロットを示す。1-3 の状態では、電極 M2 のフェルミレベルは、有機半導体の HOMO (イオン化エネルギー: IE) よりも高いところにある。したがって正孔は注入されない。 V_i が増加し、M2-有機半導体間の正孔注入障壁 ϕ_H と等しくなった時点で正孔は有機半導体-絶縁体界面に蓄積されるようになる (状態 4)。いったんこの状

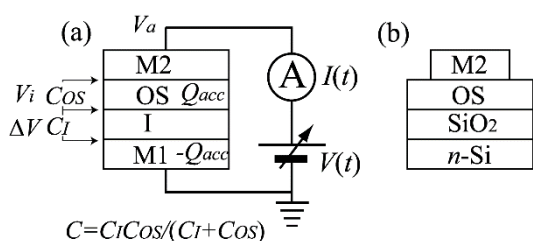


図 1 **ACM** に用いる素子の模式図。OS-M2 間の電荷注入障壁が得られる。(a)理想的素子 (M1:背面電極、M2:表面電極、OS:有機半導体、I:絶縁層)、(b)実際の素子

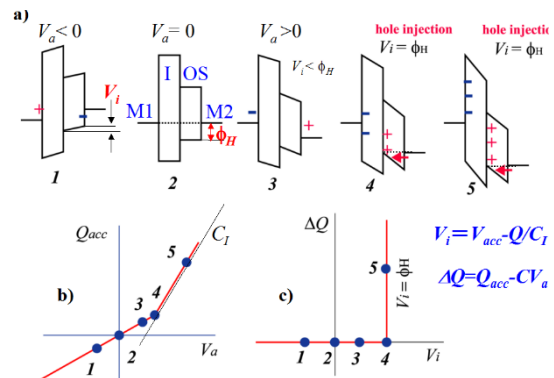


図 2 蓄積電荷測定法 (**ACM**) の原理図

況が実現すると、 V_a をさらに増しても V_i は変化せず、 V_a の増加はそのまま ΔV の増加となる(状態 5)。したがって、 $\Delta Q-V_i$ のプロットは $V_i = \phi_H$ で垂直に立ち上がるカーブとなり、このカーブから ϕ_H が求まる。

ACMによる電荷注入障壁測定の原理と概要は、上記に記載したとおりであるが、この実験方法はまったく新しい実験手法であり、未解明の点も多い。そこで、本研究課題ではACMを完全な実験手法とすべく研究を行った。

3 研究成果

以下研究成果について紹介する。

3.1 ペンタセン [2]

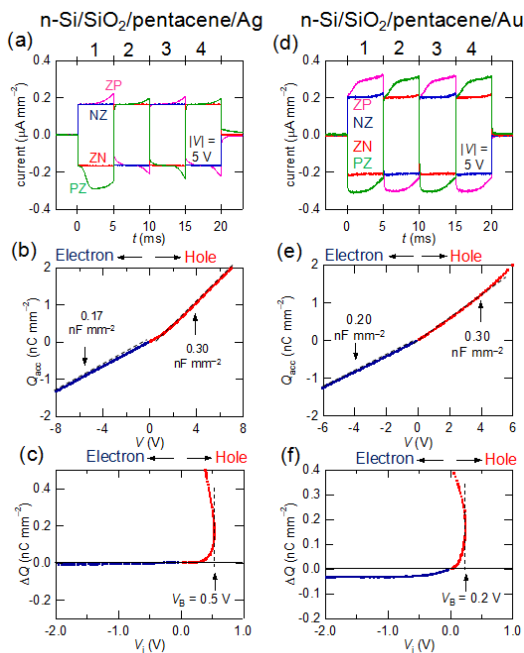


図3 ペンタセンのACM (a,b,c: M2=Ag; d,e,f: M2=Au)

ペンタセンは高移動度を示す代表的な有機半導体である。図3にAg,Auを表面電極としたときのペンタセンのACMの結果を示す。これらの試料では、背面電極としてn-Siを用いている。ACMでは電圧 sweep を行ったときの電流波形(図a,d等)を積分して蓄積電荷を求めているが、この波形には移動度の情報が含まれている。図b,eは蓄積電荷の引加電圧依存性、図c,fはb,eを解析して得た、 $V_i-\Delta Q$ のプロットである。このプロットから、ペンタセンは銀電極に対して、0.5eVの電荷注入障壁、金電極に対して0.2eVの電荷注入障壁を持つことが結論された。ちなみにカーブが左側に曲がるのは、素子構造が図1bのようになっており、電荷が完全に注入されるとM2電極の範囲を超えて有機半導体層で広がるためである。このような効果を抑えた素子については3.5で述べる。

3.2 RR-P3HT [3]

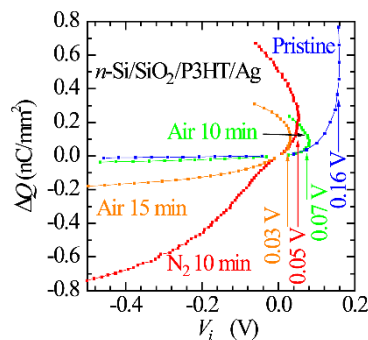


図4 n-Si/SiO₂/RR-P3HT/Agに関するACMの結果

RR-P3HTは、有機薄膜太陽電池等に用いられる代表的な高分子有機半導体である。この実験では電極をAgに固定し、RR-P3HTのアニール条件を変えて電荷注入障壁の変化を調べた。ACMの結果を図4に示す。RR-P3HTのHOMOは、文献によれば4.6-5.0eVとされている。Agの仕事関数を4.8eVとし、RR-P3HTに対して5.0eVのIEを仮定すれば、0.2eV程度の正孔注入障壁が想定されたが、これに相当するのは、未処理のP3HT薄膜のみであった。熱アニール処理を行うと電荷注入障壁は減少することがわかった。この効果は、熱アニールによる有機薄膜太陽電池の量子効率変化と関連していると考えられる。

3.3 ビルトイン電圧の影響 [4]

図 2 では簡単のため背面電極と表面電極の仕事関数が等しい場合に関して示した。しかしながら実験では多くの場合これら2つの電極は異なるため、ビルトイン電圧が生じている。ビルトイン電圧の起源は、電極間の仕事関数差だけでない。絶縁層の酸素欠陥に由来する正の電荷トラップ、あるいは絶縁層表面に形成された極性 SAM (自己集積膜) もその起源となる。

この影響を見るため、背面電極を *n*-Si から ITO に代えて実験した。pentacene/Ag の場合、背面電極を *n*-Si から ITO に変えると、電荷注入障壁は 0.5eV から 0.4V と小さくなり、ビルトイン電圧が見かけの注入障壁に影響を与えることがわかった [2]。この効果をよりはっきりと調べるために、*n*-Si を背面電極として、offset 電圧 V_{off} を印加して、ACM を行った。H₂Pc/Ag に関する結果を図 6 に示す [4]。図からわかるように V_{off} を増してゆくと見掛けの電荷注入障壁は減少するが、ある V_{off} で飽和する。この電圧 ($V_{off}=1V$) は、*n*-Si と Ag 電極の仕事関数にほぼ相当しており、このときに Flat バンド状態が成立していることを示している。 $V_{off}>1V$ で変化がほとんどないのは、電荷蓄積状態にあるためである。

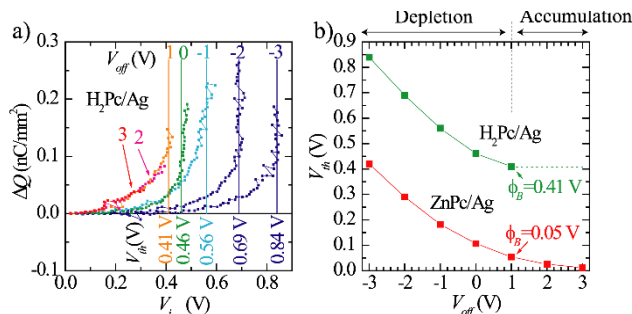


図 5 a)ACM の offset 電圧 (V_{off}) 依存性 (試料 H₂Pc/Ag、背面電極 *n*-Si) b)ACM で得られた閾値 V_{th} (見かけの電荷注入障壁に対応) の V_{off} 依存性。 $V_{off}=1V$ で V_{th} がほぼ一定になるのは、*n*-Si と Ag の仕事関数差がおおよそ 1V であることと一致している。

3.4 ACM によって決定された正孔注入障壁 (ϕ_B) 一覧

	ϕ_B : injection barrier (hole)	ϕ_B+W_m : IE
H ₂ Pc/Ag (<i>n</i> -Si)	0.4 eV	5.2 eV*
H ₂ Pc/Ag (<i>n</i> -Si:offset)	0.4 eV	5.2 eV*
H ₂ Pc/MoO ₃ /Ag (<i>n</i> -Si)	~ohmic	
ZnPc/Ag (<i>n</i> -Si:offset)	0.05 eV	4.9 eV*
Pentacene/Au (<i>n</i> -Si)	0.2 eV	5.3 eV**
Pentacene/Ag (<i>n</i> -Si)	0.5 eV	5.3 eV*
Pentacene/Ag (ITO)	0.4 eV	5.2 eV*
Pentacene/MoO ₃ /Ag (<i>n</i> -Si)	ohmic	
P3HT/Ag (<i>n</i> -Si:N ₂ anneal)	ohmic	~
P3HT/Cu (<i>n</i> -Si:N ₂ anneal)	0.3eV	4.6eV***
P3HT/Ag (<i>n</i> -Si:pristine)	0.2 eV	5.0 eV*

表 1 ACM によって決定された正孔注入障壁 (ϕ_B)

* W_m (Ag)=4.8 eV; ** W_m (Au)=5.1 eV; *** W_m (Cu)=4.4 eV

カッコ内は背面電極、P3HT の場合は、anneal 条件も記載した。この実験方法では UPS と異なり、有機半導体のイオン化エネルギーIE は直接求められないので、大気下の PYS で決定された金属電極の仕事関数 (W_m) と Mott-Schottky 則 ($IE = \phi_B + W_m$) により IE を推定している。

ACM によって決定された金属/有機半導体界面の正孔注入障壁の一覧を表 1 に示す。ACM で得た IE の値は、UPS の測定結果と比較的よい一致を示している。P3HT に関しては、アニールした試料としない試料で非常に大きな注入障壁の変化を観測した。一連の結果は、超

高真空下の UPS の研究で議論されている真空準位シフトは、大気圧下で動作させる実デバイスに関しては、あまり大きくないことを示唆している。

3.5 電極構造の影響 [5]

これまでの大部分の ACM の実験では、図 1b に示したように熱酸化処理 *n*-Si を基板とし

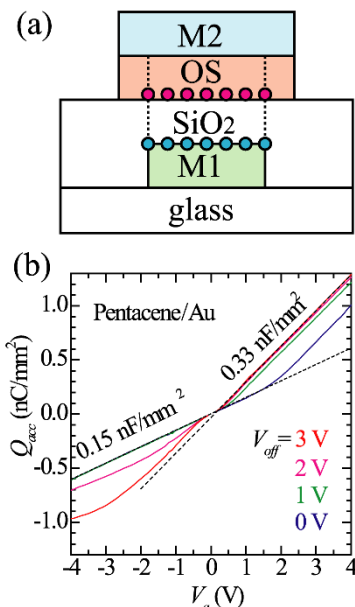


図 6 制限背面電極型素子(a)とそれを用いた ACM の結果(b) V_a の大きな領域で Q_{acc} が V_a と線形関係を保つことに注意

て実験を行っていた。有機半導体薄膜は、表面電極 (M2) よりも広い範囲に形成される。このため、いったん電荷が電極から有機半導体に注入されると、有機半導体層の抵抗が下がり、実効的に電極面積が増加し、絶縁体層の電気容量 C_I が増加するという問題があった。この場合、 $Q_{acc}-V_a$ のグラフは高電圧側で線形からずれる。また $\Delta Q-V_i$ のグラフは、垂直に立ち上がり、電荷注入が起こった後に負側に曲がった曲線になる (例えば、図 4、図 3c,f を参照)。このような素子では、絶縁層の電気容量を直接 ACM の実験データから直接求めることができず、参照試料との電極面積比から、これまでの実験では C_I を求めていた。そこで図 6a に示す制限背面電極型構造を持つ素子を作成し、ACM の実験を行った。この素子の特徴は、背面電極 M1 の面積が有機半導体層 (OS) よりも小さく、絶縁体層の電気容量 C_I が M1 によって制限される点にある。有機半導体層への電荷注入の有無によらず C_I は常に一定とみなせるため、ACM の測定データから直接 C_I を決定できる。この素子の SiO_2 絶縁膜は、tetraethylorthosilicate を用いたプラズマ CVD (PECVD)

法により作製した。背面電極 M1 としては、Al または透明電極 ITO を用いた。現在これらの素子を用いた実験を行っている。図 6b に Al の背面電極 M1 を持つ試料に関する ACM の結果を示す。 Q_{acc} と V_a の線形関係は、 V_a の大きな電荷注入が起こっている電圧領域でも保たれていることがわかる。ちなみに M1 を ITO にした場合、 SiO_2 絶縁膜中の正電荷トラップ濃度が高くなることがわかったが、この濃度を減少させることにも成功した。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究課題の遂行により、有機デバイスの電荷注入プロセスの一端が明らかになった。また研究遂行の副産物として、透明電極 ITO 上にパターン化した、トラップ密度の低い SiO_2 絶縁膜を形成する手法を開発した。これは、有機薄膜デバイスの研究にとどまらず、新型電子デバイス開発につながる技術開発である。

参考文献

- [1] H. Tajima, F. Miyao, M. Mizukoshi, S. Sato, *Org. Electron.*, **34**, 193(2016).
- [2] T. Kadoya, M. Otsuka, A. Ogino, S. Sato, T. Yokomatsu, K. Maenaka, J. Yamada, H. Tajima, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2882 (2017).
- [3] H. Tajima, N. Yasukawa, H. Nakatani, S. Sato, T. Kadoya, J. Yamada, *Org. Electronics.*, **51**, 162 (2017).
- [4] H. Tajima, K. Yoshida, S. Sato, T. Kadoya, J. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 14725(2017).
- [5] T. Tanimura, H. Tajima, A. Ogino, Y. Miyamoto, T. Kadoya, T. Komino, T. Yokomatsu, K. Maenaka, Y.

Ikemoto, submitted.