

## 有機/金属界面におけるフェルミ準位のピン止めによる電子注入障壁の変化

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>) ○田中 裕介<sup>1</sup>, 金井 要<sup>2</sup>, 大内 幸雄<sup>1</sup>, 関 一彦<sup>1</sup>

### 【序】

無機半導体においては、意図的に微量の不純物をドーピングすることで種々のデバイスが作製されている。このようなドーピング系では、不純物がイオン化することで界面に空間電荷層が形成され、バンドの曲がりを引き起こす。一方、有機半導体においては、有機物中に元来含まれている不純物がドーパントとして働いていると可能性が指摘され、多くの有機半導体薄膜で観測される、膜厚増加に伴うエネルギー準位のシフトは、上記の無機半導体のバンドの曲がりと同じ機構で考えられてきた。しかし、有機電界効果トランジスタ(OFET)で p 型半導体として振舞う代表的な物質であるペンタセンや銅フタロシアニン(CuPc)などの紫外光電子分光法(UPS)の結果では、膜厚増加に伴うエネルギー準位のシフトは p 型半導体に特有な上向きのバンドの曲がりには示さず、無機半導体のモデルでは説明できない。また近年、電極に仕事関数の小さいCaを用いたペンタセン FET [1]や、CuPc FET [2]では n 型の伝導特性が出せることが報告された。これは、仕事関数の小さな電極を用いることで、ペンタセンの LUMO への電子注入が容易になっているとして解釈されている。そこで、OFET で議論される pn 特性は、有機物母体の不純物によって決められるのではなく、電極基板のフェルミ準位( $E_F$ )が有機物の HOMO と LUMO のどちらに近いのか、つまり、電荷注入障壁によって、電気特性が決まるのではないかという着想のもと、仕事関数の違う基板上有機物を積層させたときに、基板によってどのようにエネルギー準位のシフトに違いが出るかを調べることを目的とした。

### 【実験・結果・考察】

超高真空中( $\sim 1 \times 10^{-7}$  Pa)で Si 上への Au, Ag, Mg, Ca、及び Sm の蒸着により金属基板を作製後、その上に CuPc 薄膜を積層し、ケルビンプローブ(KP)法を用いて、基板のフェルミ準位( $E_F$ )を基準とした CuPc の真空準位( $E_{vac}^F$ )を求めた。KP 測定によって得られた CuPc の  $E_{vac}^F$  の膜厚依存性を図 1 に示す。図 1 の結果から、基板として Au, Ag を用いた場合、CuPc の膜厚が大きくなると、CuPc の  $E_{vac}^F$  は基板によって異なる値を取るが、Sm, Ca, Mg を用いた場合、 $E_{vac}^F$  は基板に依らない「 $E_F$  のピン止め」が起こっている事がわかった。Sm, Ca, Mg のような低仕事関数の基板

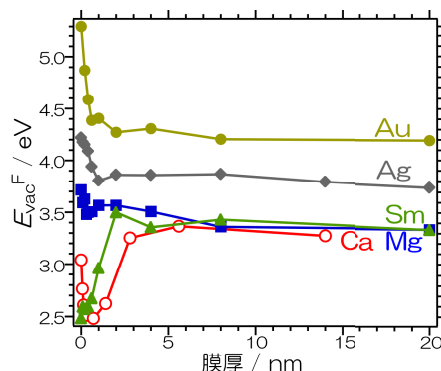


図1 基板の  $E_F$  を基準とした CuPc の真空準位 ( $E_{vac}^F$ ) の膜厚依存性

を用いた場合、基板の  $E_F$  と CuPc の LUMO のエネルギー準位が近いことで軌道の混成が起こり、それによって界面準位が形成される結果、基板と CuPc 薄膜との間で  $E_F$  が一致していると考えられる。一方で、Au, Ag のような高仕事関数の基板を用いた場合、CuPc の LUMO との軌道の混成が起こりにくいため、基板と CuPc 薄膜の間では  $E_F$  は一致していないと考えられる。

これらの結果より、低仕事関数の基板を用いたデバイスは、基板からの電子の注入障壁は確かに小さくなり、n 型の伝導特性を示しやすくなるが、あるしきい値を越えて注入障壁を小さくすることはできないということが示唆される。

また、実際に低仕事関数の基板を用いた場合に、CuPcと基板の界面で電子構造がどのように変化しているかを調べるため、CuPc/Sm 界面における CuPc の  $E_{\text{vac}}^{\text{F}}$ 、HOMO 近傍のスペクトルの膜厚依存性を UPS で、C 1s、N 1s、Cu 2p 領域のスペクトルの膜厚依存性を X 線光電子分光法(XPS)で調べた。

図 2 に UPS 測定から得られた、Sm 基板上的 CuPc の (a)  $E_{\text{vac}}^{\text{F}}$  に対応する低速電子の立ち上がりと、(b) HOMO 近傍のスペクトルの膜厚依存性を示す。CuPc の低速電子の立ち上がり、HOMO は膜厚が増加するにつれ、低束縛エネルギー側にシフトしており、KP 測定の結果と同様の結果が得られた。また、Sm 基板の 1 eV 付近にあるピークは、Sm 表面に特有な  $\text{Sm}^{2+}$  に由来する状態であり、CuPc をわずかに積層しただけで、その強度が大きく減少していることから、CuPc の LUMO の軌道と混成が起こっていると示唆される結果となった。

図 3 に XPS 測定から得られた、Sm 基板上的 CuPc の (a) C 1s、(b) N 1s、(c) Cu 2p 領域のスペクトルの膜厚依存性を示す。C 1s、N 1s、Cu 2p いずれも膜厚が薄い領域と、厚い領域でピークの位置が異なっていることがわかる。これは、薄い領域では Sm 基板と CuPc の LUMO の軌道の混成によってシフトした CuPc のピークが観測され、厚膜では CuPc 本来のピークが観測されていると考えられる。

図 4 に図 1 の結果より得られた、基板の  $E_{\text{F}}$  を基準とした厚膜領域での CuPc の真空準位( $\Phi_{\text{org}}$ )の基板の仕事関数( $\Phi_{\text{m}}$ )依存性を示す。Mg の  $\Phi_{\text{org}}$  を境に  $S$  パラメータ ( $S=d\Phi_{\text{org}}/d\Phi_{\text{m}}$ )を求めると、 $S=0.00$  と  $S=0.52$  の二つの領域に分けられた。有機半導体における  $S$  パラメータについては様々な研究がなされており、基板にポリマー[3]や有機物を 1 層堆積したもの[4]を用いた場合、 $S$  パラメータが 0 と 1 の領域に分かれるという報告がある。一方、基板に今回のような清浄な金属基板を用いた場合の  $S$  パラメータは、単一の値を取るものしか報告されていなかったが、本研究で有機/金属界面においても同様に  $S$  パラメータは分かれるということがわかった。

講演では、ペンタセン/金属界面におけるエネルギー準位のシフトの結果も含め、より詳細な考察を交えて報告する。

[参考文献]

- [1] T. Yasuda *et al.*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 2098, [2] T. Yasuda *et al.*, Chem. Phys. Lett. 402 (2005) 395, [3] S. Braun *et al.*, Org. Electro. 8 (2007) 14, [4] H. Fukagawa *et al.*, Adv. Mater. 19 (2007) 665.

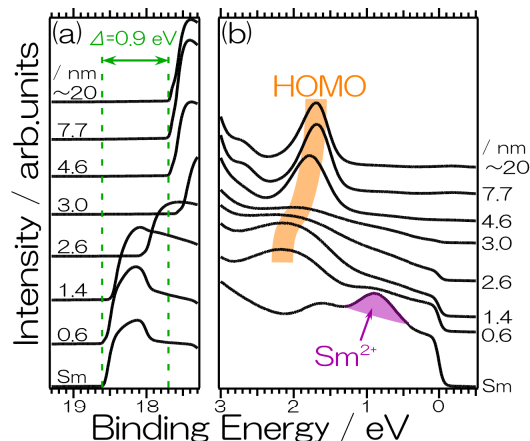


図2 Sm 基板上的 CuPc の UPS スペクトルの膜厚依存性 (a) 低速電子の立ち上がり (b) HOMO 近傍

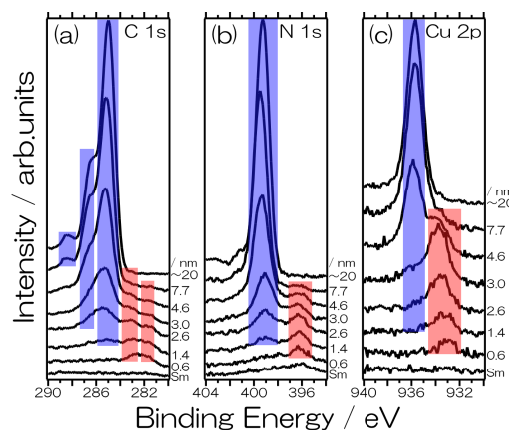


図3 Sm 基板上的 CuPc の XPS スペクトルの膜厚依存性 (a) C 1s、(b) N 1s、(c) Cu 2p

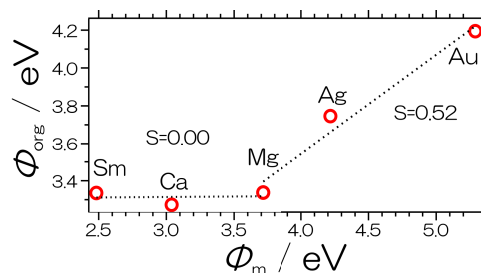


図4 基板の  $E_{\text{F}}$  を基準とした厚膜領域での CuPc の真空準位( $\Phi_{\text{org}}$ )の  $\Phi_{\text{m}}$  依存性