

## 有機/電極界面における電子準位接続の解明とその制御

(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】

市場投入の段階に到達した有機 EL ディスプレイを始め、有機トランジスタ、有機太陽電池といった有機半導体デバイスに関する研究が盛んに行われている。これらデバイスの多くで、有機/電極界面や有機/有機ヘテロ界面での電荷注入・分離・再結合、有機/絶縁体界面での電荷蓄積・輸送など、界面における電荷の様々な現象がデバイスの機能発現や効率に関与している。デバイスの高効率化においては、有機/電極界面での注入障壁を制御することが必須で、電子準位接続の理解は基本的重要な研究課題である。有機/金属界面の電子準位接続は、その界面において電気二重層が形成されるため、有機薄膜と金属の真空準位(VL)は界面で一致せず、Schottky-Mott モデルが適用できないということが知られている<sup>[1]</sup>。この界面電気二重層の形成が知られる様になってから、有機/電極界面における電子準位接続を説明する様なモデルが提唱されている。現在、有機/電極界面における電子準位接続を説明するモデルとして、有機/清浄金属界面においては、Flores、Kahn らによって提唱されている Induced Density of Interfacial State (IDIS) モデル<sup>[2]</sup>、有機/不活性基板界面においては、Fahlman、Salaneck らによって提唱されている Integer Charge Transfer (ICT) モデル<sup>[3]</sup>の二つが有力視されている。彼らは、無機半導体/金属界面での電子準位接続を定量的に扱うパラメータである  $S$  パラメータの振る舞いを系統的に説明することを試みている。 $S$  パラメータは、 $S = d\phi_0(\text{ショットキー障壁})/d\phi_m(\text{金属の仕事関数})$  で定義され、0~1 の値をとる。彼らを始めとして、様々なグループによって、多くの実験的、理論的研究がなされているが、有機/電極界面において、その電子準位接続はどのように決まり、その成因は何か、ということについて統一の見解を得るには至っていない。そこで本研究は、ケルビンプローブ法(KP)、紫外光電子分光法(UPS)、X線光電子分光法(XPS)、逆光電子分光法(IPES)を用いて、2.5 ~ 5.2 eV と広範囲の  $\phi_m$  を持つ金属基板上に、有機薄膜を積層させたときの有機/金属界面における電子準位接続を系統的に調べた。

### 【実験】

試料作製及び、測定はすべて超高真空中( $\sim 1 \times 10^{-7}$  Pa)で行った。金属基板は Si 基板上への Au、Cu、Ag、Mg、Ca、及び Sm を蒸着したものと、Au 板を  $\text{Ar}^+$  スパッタより表面を清浄化したものを用いた。測定試料として、アルドリッチより購入した銅フタロシアニン(CuPc: 純度 99%、昇華精製級)、ペンタセン(Pn: 純度 95%、一度昇華精製)を用いた。

### 【結果・考察】

Au、Ag、Mg、Ca、及び Sm 金属基板上に CuPc 薄膜を積層させたときの、金属のフェルミ準位( $E_F$ )を基準とした CuPc の真空準位( $\epsilon_{\text{vac}}^F$ )シフトの膜厚依存性について、KP 測定によって調べた結果を図 1 に示す。Au、Ag 基板上では CuPc の膜厚が大きくなると、CuPc の  $\epsilon_{\text{vac}}^F$  は基板によって異なる値を取るが、Sm、Ca、Mg 基板上では、 $\epsilon_{\text{vac}}^F$  は基板に依存しない電子準位接続をするこ

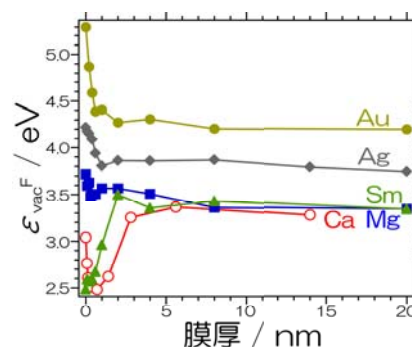


図1 基板の  $E_F$  を基準とした CuPc の真空準位( $\epsilon_{\text{vac}}^F$ )の膜厚依存性

とがわかった。

CuPc 薄膜の膜厚が 5 nm 以上のバルク領域での  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}(\text{bulk})$  の金属基板の仕事関数( $\phi_{\text{m}}$ )依存性を図 2 に示す。Mg を境に  $S = 0$  と  $S = 0.52$  の二つの領域に分けられた。有機/金属界面の電子準位接続を対象とする IDIS モデルでは、CuPc の  $S$  パラメータは 0.30 と報告されているが<sup>[4]</sup>、CuPc/金属界面で二つの領域に  $S$  パラメータは分かれるという結果となり、この  $S$  パラメータの変化は、IDIS モデルでは説明できず、むしろ ICT モデルが対象とする有機/不活性基板界面の電子準位接続において見られる現象である。また、図 3 に Pn (10nm)/金属界面について、UPS 測定を行った結果を示す。Pn においても CuPc と同様に、低仕事関数の Sm, Ca, Mg 基板上では、 $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$ 、ホール注入障壁( $\phi_{\text{h}}$ )は基板に依存しない電子準位接続をすることがわかった。これらの結果より一般に、低仕事関数の基板では、基板からの電子の注入障壁は小さくなるが、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考えられる。

このような電子準位接続では、①金属と有機薄膜が接触している界面、②熱平衡状態に達するために金属から有機薄膜へ電荷移動する数分子層が重要であると考えられる。図 1 の結果から、①については、CuPc の膜厚が 1 nm 以下で急激な  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$  の変化が見られている。この成因は、Push-back 効果、鏡像効果、IDIS や 電子準位分裂<sup>[5]</sup>による界面準位形成など、CuPc 分子とそれぞれの金属との相互作用に依る電荷分布の変化であると考えられる。CuPc/Au, Ag においては、この膜厚以降、 $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$  の変化は見られず、①が電子準位接続を決めていると考えられる。一方、CuPc/Mg, Ca, Sm においては、膜厚が 1 ~ 5 nm で同じ電子準位へ接続するように  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$  がシフトしているが、これは②の金属から有機薄膜への電荷移動が重要である。①の電子準位接続によってシフトした  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$  が、CuPc の電子親和力( $E_{\text{A}}$ )より小さくなる場合、金属から CuPc の LUMO へ電荷移動することで  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$  がシフトし、このシフトは  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}$  が  $E_{\text{A}}$  より大きくなるまで起こると考えられる。CuPc/Sm 界面における UPS、XPS、IPES 測定からは、Sm から CuPc への電荷移動が示唆される結果が得られている。

講演では、本研究で得られた結果より、有機/電極(金属、不活性基板)界面における電子準位接続について統一的モデルを提示し、IDIS モデルと ICT モデルの関係を含めて議論を行う。

#### [参考文献]

- [1] H. Ishii *et al.*, Adv. Mater. 11 (1999) 605.
- [2] H. Vázquez *et al.*, Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 378 and references therein.
- [3] M. Fahlman *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter 19 (2007) 183202 and references therein.
- [4] H. Vázquez *et al.*, Org. Electron. 8 (2007) 241.
- [5] H. Yamane *et al.*, Phys. Rev. B 76 (2007) 165436.

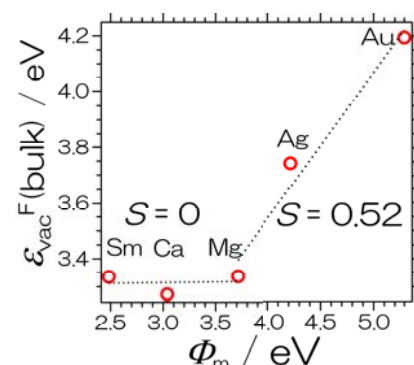


図 2 基板の  $E_{\text{F}}$  を基準とした厚膜領域での CuPc の真空準位 ( $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}(\text{bulk})$ ) の  $\phi_{\text{m}}$  依存性

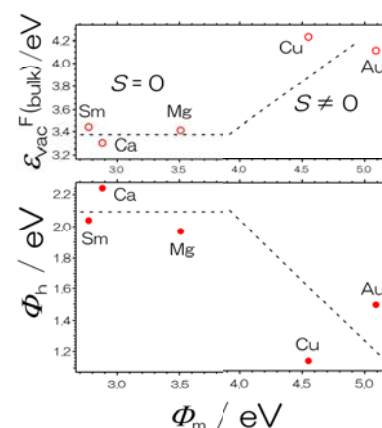


図 3 Pn における  $\varepsilon_{\text{vac}}^{\text{F}}(\text{bulk})$ ,  $\phi_{\text{h}}$  の  $\phi_{\text{m}}$  依存性