

有機デバイス動作環境下における価電子状態の測定

(東大院総合文化¹, 横国大理工²) ○水野皓司¹, 山口哲広², 青木優¹, 首藤健一², 増田茂¹Electronic structure of pentacene thin film bridged
by two Au electrodes under bias voltage(Univ. of Tokyo¹, Yokohama National Univ.²) ○Koji Mizuno¹, Tetsuhiro Yamaguchi²,
Masaru Aoki¹, Ken-ichi Shudo², Shigeru Masuda¹

[序]

有機-金属界面における電子準位接続は、電荷注入などのデバイス特性に重要な影響を与える。これまで平衡状態(電圧印加のない有機-金属界面)での電子状態解析は、理論・実験両サイドから盛んに行われてきたが、デバイスの動作環境下での解析はほとんどないのが現状である。本研究では、電圧印加した有機-金属界面の価電子状態を明らかにすることを目的として、有機電界効果トランジスタ(OFET)を模した系を作製し、紫外光電子分光(UPS)と準安定原子電子分光(MAES)による実験的研究を行った。試料には有機半導体の典型であるペンタセンを用いた。

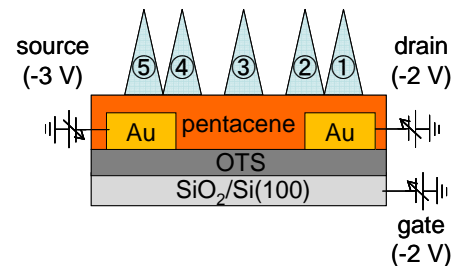


Fig. 1. 試料の模式図

[実験]

実験は超高真空光電子分光装置(base pressure : 6.0×10^{-11} Torr)を用いて行った[1]. UPS, MAESの励起源として He I 共鳴線($h\nu=21.22$ eV), He*(2^3S , 19.82 eV)をそれぞれ用いた。Fig. 1 に試料の模式図を示す。自然酸化した Si(100)基板をピラニア溶液で洗浄し、その上にオクタデシルトリクロロシラン(OTS)自己組織化単分子膜(SAM)を作製した。このような SAM の挿入により、ゲート電極との絶縁性や、ペンタセン膜の結晶性が大きく向上することが知られている[2]. 次に OTS 上に Au 電極(厚さ : 50 nm)を 3 mm 間隔で真空蒸着した。最後にペンタセン(膜厚 : 60 nm)を真空蒸着した。Fig. 1 の①～⑤は測定領域を示しており、有効検出領域は $1 \text{ mm}\phi$ である。2つの Au 電極、基板電極は独立に電圧印加できるようにした。

[結果と考察]

Fig. 2 に電圧印加したペンタセン薄膜の局所 UPS スペクトルを示す。スペクトル①～⑤は Fig. 1 の測定領域 ①～⑤に対応し、印加電圧は Au 電極, Si 基板, Au 電極でそれぞれ -3, -2, -2 V である。横

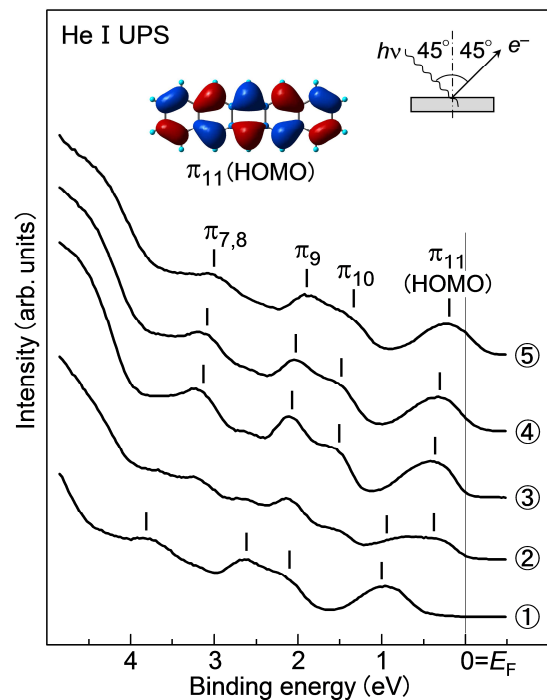


Fig. 2. 電圧印加したペンタセン薄膜の局所 UPS スペクトル

軸は右側の Au 電極のフェルミ準位(E_F)を基準とした電子の結合エネルギー(E_B), 縦軸は放出電子強度を示す。ゼロバイアス(平衡状態)でのスペクトルは, 従来のスペクトルとよく一致する[3]。孤立分子の MO 計算から Fig. 1 のバンドは π_{11} (HOMO), π_{10} , π_9 , $\pi_{7,8}$ 状態に帰属される。ゼロバイアスにおいて測定された HOMO バンドの閾値は 0.7 eV であり, ホール注入障壁に対応する。ペンタセン薄膜の HOMO-LUMO ギャップは 2.2 eV であることから, 電子注入障壁は 1.5 eV と見積もられる。この結果はペンタセン-Au 系においてペンタセンが p 型半導体として振舞うことを示す。Fig. 2 のスペクトル①, ③

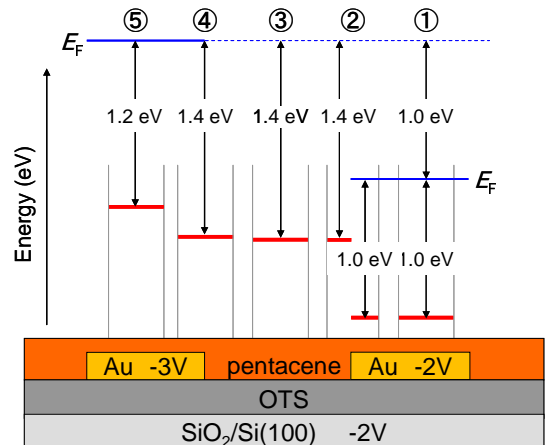


Fig. 3. ペンタセン HOMO バンドのエネルギーダイアグラム

～⑤の形状はゼロバイアスのスペクトルの形状とほぼ一致するが, 各バンドの結合エネルギーがシフトする。またスペクトル②はスペクトル①と③の重ね合わせで再現することができる。Fig. 3 に HOMO バンドエネルギーダイアグラムを示す。Au 電極間に電圧を印加すると, HOMO バンドの結合エネルギーは電極間で緩やかに変化するが, 高電位側の Au 電極と OTS 境界付近で大きくシフトすることがわかる。

Fig. 4 に金属-無機半導体(p 型)接合におけるエネルギーダイアグラムを示す。 E_{vac} は真空準位, E_C は伝導帯ボトム, E_V は価電子帯トップ, E_F はフェルミ準位を表している。(a)は平衡状態における準位接続であり, 金属と半導体でフェルミ準位が揃うことから半導体の価電子帯, 伝導帯の曲がりが生じる。(b)は金属-半導体(p 型)-金属接合に電圧を印加した際のダイア

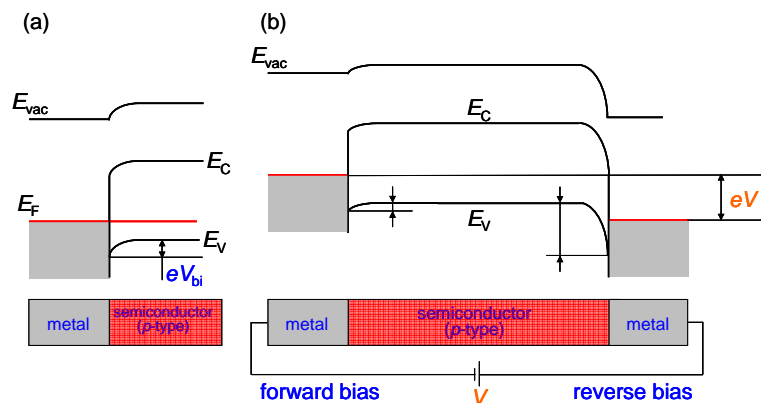


Fig. 4. 金属-無機半導体(p 型)-金属接合におけるエネルギーダイアグラム

グラムである。左側の金属-半導体接合では半導体側の電位が高い。このような順バイアスではショットキー障壁が低下し, バンドの曲がり小さくなる。一方, 右側の金属-半導体接合では金属側の電位が高く(逆バイアス), ショットキー障壁が増加し, 境界領域で大きなバンド曲がりが生じることになる。このような順バイアスと逆バイアスにおけるバンドの曲がりの違いが, 本研究の対象である金属-有機半導体(p 型)-金属接合の場合にも反映されていると解釈することができる。

[References]

- [1] M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [2] Y. M. Lee et al. *Current Applied Physics* **11**, 1168 (2005).
- [3] F. Amy, C. Chan, A. Kahn. *Organic Electronics* **6**, 85 (2005).