

## MIS-CELIV 法によるアセン系有機半導体の電荷注入障壁の評価

(兵庫県立大学 物質理) ○大塚理人, 角屋智史, 山田順一, 佐藤井一, 田島裕之

## Estimated charge-injection barrier of polyacene-based organic semiconductors using the displacement current method

(University of Hyogo) ○Masato Otsuka, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada, Seichi Sato, Hiroyuki Tajima

【序】 有機半導体デバイスにおいて、電極から有機半導体への電荷注入は重要なパラメータである。これまで電極・有機半導体界面は主に光電子分光法などを用いて研究されてきた<sup>(1)</sup>。我々は最近、これらに代わる方法として変位電流法 (MIS-CELIV 法または displacement current method) を用いて電荷注入障壁を求める手法を報告した<sup>(2)</sup>。変位電流法とは、電極/有機半導体・絶縁層/電極のサンドイッチ型試料に電圧を印加し、有機半導体層に注入された電荷を電流の変化で観測する手法である。この手法の特徴として、半導体薄膜の厚さや基板材質に依存せず実際のデバイスに極めて近い形で測定できること、原理的には電子注入・正孔注入の両方に対応できること、電極・半導体界面がショットキーまたはオーミック接合なのかを判別できることが挙げられる。本研究では、この手法によって金属・ペンタセン界面の電荷注入障壁を評価した。

【原理・実験】 ヘキサメチルジシラザンで表面処理した酸化膜付きシリコン基板に、100 nm ペンタセン薄膜と 20-60 nm 金属電極を真空蒸着法で形成した (図 1(a))。試料は酸化シリコンと有機半導体を直列につないだコンデンサーとみなせる (図 1(b))。電圧を印加することで金属電極/有機半導体界面に電子またはホールが蓄積し (図 1(c))、注入障壁以上の電圧を印加すればペンタセン薄膜に電荷が注入される (図 1(d))。蓄積電荷は変位電流の積分により得られる。この蓄積電荷から  $\text{SiO}_2$  層における電圧降下  $V_{\text{SiO}_2}$ 、ペンタセン層に印加された電圧  $V_p$ 、注入電荷  $\Delta Q$  を求めることができる。 $V_p$  に対し、 $\Delta Q$  をプロットすることにより電荷注入障壁が最終的に得られる。変位電流測定は、印加速度は 1 V/ms、測定周波数 1 Hz、16 回積算で行った。

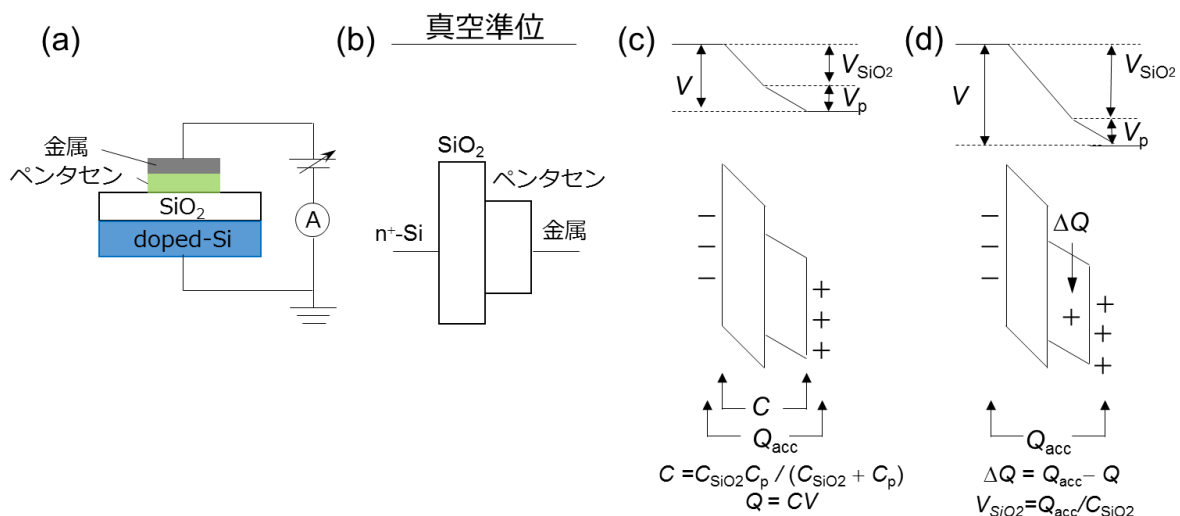


図 1. 変位電流法についての概略図 (a) 試料の構造と回路図 (b),(c),(d) 電圧印加によるキャリア注入に関する概略図

【結果と考察】 図 2(a)に印加電圧、図 2(b)(c)に金電極を用いた測定結果を示す。電圧印加パターンは ZP、PZ、ZN、NZ という 4 種類であり、ZP と PZ がホール注入（正の電圧）で ZN と NZ が電子注入（負の電圧）に対応している。印加電圧が  $V = \pm 0.1 \text{ V}$  のとき、コンデンサー特有のステップ型の電流応答が観測された（図 2(b)）。 $V = \pm 5 \text{ V}$  において、ZP と PZ の電流がステップ型から大きく外れて電流が増加している（図 2(c)）。この増加分だけ、ペンタセンにホールが注入されたことを示している。

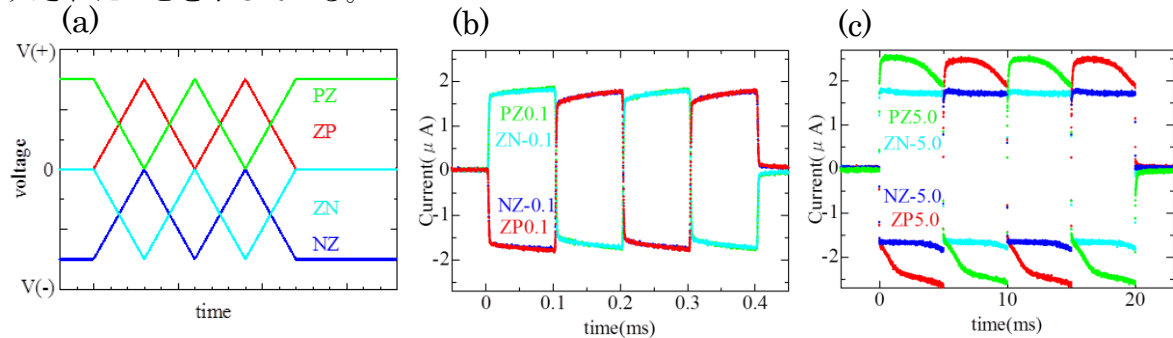


図 2. (a) 印加電圧 (b),(c)金電極を用いた印加電圧による電流応答 (b) は $\pm 0.1 \text{ V}$ 印加、(c) は $\pm 5.0 \text{ V}$ 印加

電荷注入障壁を詳細に見積もるため、実際にペンタセン薄膜に印加された電圧  $V_p$  と注入された電荷量  $\Delta Q$  をプロットしたグラフが図 3 である。PZ と ZP のどちらも  $0.2 \text{ V}$  付近から電荷が注入されている。これより、金電極からペンタセンへのホール注入障壁は  $0.2 \text{ eV}$  と見積もれる。この値は光電子分光で評価したペンタセン・金電極界面におけるエネルギーシフトとほぼ一致している<sup>(3)</sup>。また、PZ と ZP の異なる電圧スイープによる変化もないのでトラップの少ないきれいな接合を形成していると考えられる。一方、ZN と NZ 電圧スイープでは明確な変化が現れず、電子注入障壁を見積もることができなかった。これは、電子トラップの影響が大きいと考えられる。銀電極を用いた場合は、PZ のグラフの立ち上がりからホール注入障壁は約  $0.7 \text{ eV}$  と見積もれる（図 3(b)）。PZ と ZP のグラフにおいて電圧スイープに依存して非対称なグラフとなっているが、これはショットキー接合形成によるトンネルキャリア注入のためと解釈できる。

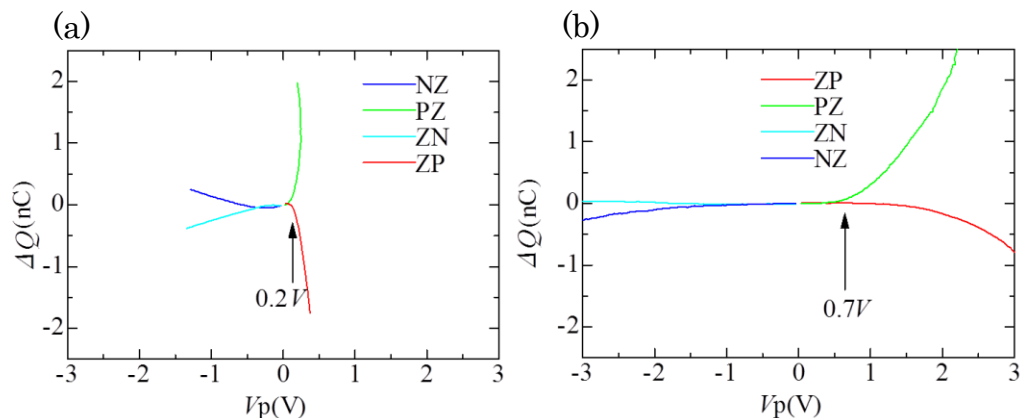


図 3.有機層にかかる実効電圧  $V_p$  と注入された電気量  $\Delta Q$  をプロットしたグラフ (a) 金電極 (b) 銀電極

【文献】 (1) H. Ishii et al. *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999). (2) H. Tajima et al. *Org. Electron.* **34**, 193 (2016). (3) N. J. Watkins et al. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4384 (2002).