

# 1P067

変位電流法による高分子有機半導体の電荷注入障壁の評価  
 (兵庫県立大学 物質理) ○中谷比沙希, 安川直人, 佐藤井一, 田島裕之

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

(University of Hyogo) ○Hisaki Nakatani, Naoto Yasukawa, 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障壁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/有機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/Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)界面の電荷注入障壁を評価した。

【原理 実験】 アセトンで基盤洗浄し、オゾン処理した酸化膜付きシリコン基板に、100-200nm P3HT 薄膜を大気中でスピコートにより製膜し、50nm 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 P3HT 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 SiO<sub>2</sub> 層における電圧降下  $V_{SiO_2}$ 、P3HT 層に印加された電圧  $V_i$ 、注入電荷  $Q$  を求めることができる。 $V_i$  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。

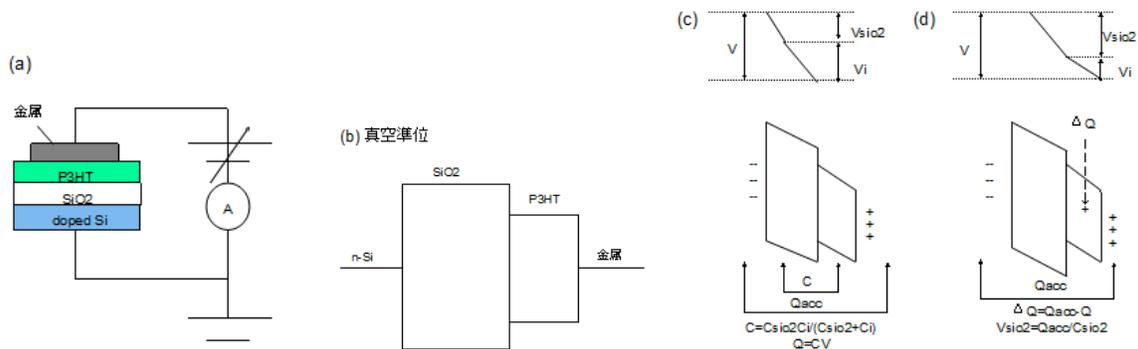


図 1. 変位電流法についての概略図 (a) 試料の構造と回路図 (b),(c),(d) 電圧印加によるキャリア注入に関する概略図

【結果と考察】 図 2(a)に印加電圧、図 2(b)に銀、(c)に銅電極を用いた測定結果を示す。印加電圧モードは ZP、PZ、ZN、NZ という 4 種類であり、ZP と PZ がホール注入/抽出で ZN と NZ が電子注入/抽出に対応している。いずれの電極でも 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が、これは P3HT にホールが注入されたことを示している。また、銀電極の場合、ZN、NZ の電圧印加パターンでもステップ状波形からずれる挙動が観測されるが、

これは P3HT の HOMO が銀のフェルミレベルよりも高いために、ホール注入がゼロ電圧で起こっているためである。

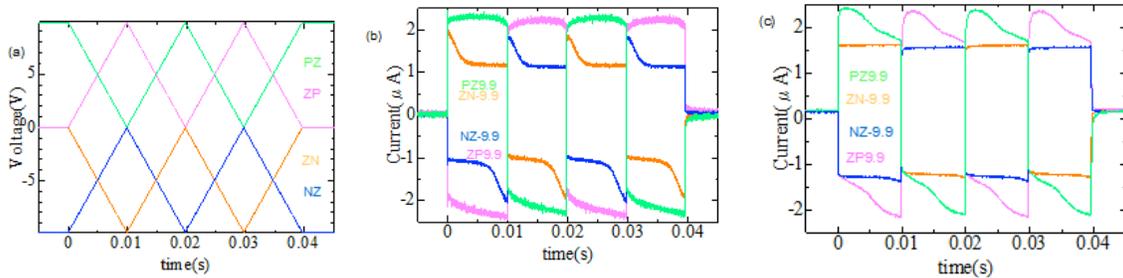


図 2. (a) 印加電圧 (b)銀電極を用いた印加電圧による電流応答(c)銅電極を用いた印加電圧による電流応答 (b),(c)共に  $\pm 9.9\text{V}$  印加

電荷注入障壁を詳細に見積もるため、実際に P3HT 薄膜に印加された電圧  $V$  と注入された電荷量  $\Delta Q/S(X)$  をプロットした。(a)は PZ の立ち上がりが 0 付近のため、P3HT/Ag 界面はオーミック接合になっていると考えられる。ただし、ZP と PZ が対称になっていないため、トラップ等により mobility edge の影響を受けていることがわかる。(b)は PZ が 0.25V 付近で立ち上がっており、銅電極ではこの電圧から電荷が入り始めていると推測される。今回の実験では、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。これは用いた電極のフェルミエネルギーと、P3HT の LUMO が非常に離れているためと考えられる。

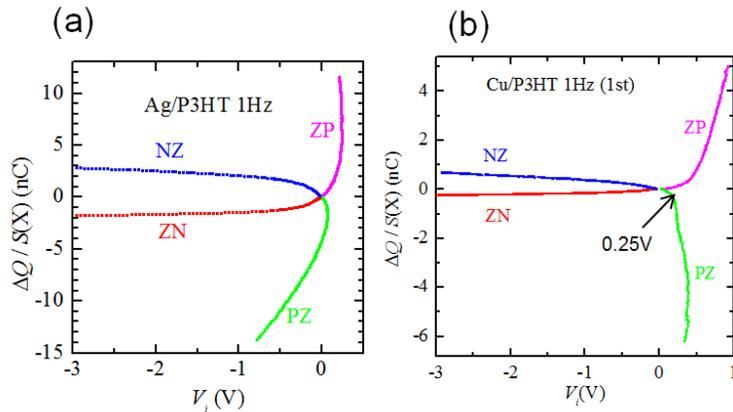


図 3.有機層にかかる実効電圧  $V_i$  と注入された電荷量  $\Delta Q/S(X)$  をプロットしたグラフ (a) 銀電極 (b) 銅電極  $S(x)=1$ (電荷抽出),  $-1$ (電荷注入)

【文献】(1) H. Ishii et al. *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999). (2) H. Tajima et al. *Org. Electron.* **34**, 193 (2016).