

## 蓄積電荷測定法による有機／金属界面の電荷注入障壁測定 III

<sup>1</sup>兵庫県大院物質理, <sup>2</sup>兵庫県大院工○荻野晃成<sup>1</sup>, 谷村利精<sup>1</sup>, 小簗剛<sup>1</sup>, 横松得滋<sup>2</sup>, 前中一介<sup>2</sup>, 田島裕之<sup>1</sup>**Determination of injection barrier at metal/organic interface using accumulated charge measurement**○Akinari Ogino<sup>1</sup>, Toshiaki Tanimura<sup>1</sup>, Takeshi Komino<sup>1</sup>, Tokuji Yokomatsu<sup>2</sup>, Kazusuke Maenaka<sup>2</sup>, Hiroyuki Tajima<sup>1</sup><sup>1</sup> Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Japan

**【Abstract】** In organic thin film device, a charge injection barrier formed by organic semiconductor/ metal contact interface is an significant parameter. In general, it is estimated indirectly by spectrometry (e.g., photoelectron spectroscopy). In contrast, we reported an Accumulated Charge Measurement (ACM) method, which can measure the charge amounts directly to real device structure, recently. The charge injection barrier can be estimated with some approximations by means of the method. In this study, we report the result about the characteristics of metal-free-phthalocyanine/Ag interface measured by the ACM method. The device structure is a capacitor consisting of Al/SiO<sub>2</sub>(120nm)/H<sub>2</sub>Pc(80nm)/Ag. The device was fabricated from H<sub>2</sub>Pc and Ag evaporated under a vacuum on the Al/SiO<sub>2</sub> substrate. As the result of the measurements, the hole injection barrier was estimated to be approximately 0.3 eV, and built-in-potential was about 0.4 eV. These values are consistent with of the reported work functions, while the electron injection barrier was not observed.

**【序】**有機薄膜デバイスにおいて、有機半導体／金属電極界面に生じる電荷注入障壁は重要なパラメータである。通常、このパラメータは光電子分光などの分光測定によって決定される。これに対して、蓄積電荷測定(ACM)による注入障壁決定法について、我々は最近報告した。この手法では、コンデンサ型のデバイスを作製し、電圧印加時に電極から注入される電荷総量（蓄積電荷）を測定し、注入障壁を決定する。実デバイスに近い状態での測定であるため、この実験で得られる注入障壁は、トラップ等すべての影響を含んだものとなる。今回、我々は、研究室で作製した Al を背面電極とするガラス基板においての H<sub>2</sub>Pc/Ag 界面の電荷注入障壁や特性を調査した。

**【方法 (実験・理論)】**

Al 電極上に CVD を用いて SiO<sub>2</sub> を成膜した glass 基板上をアセトンに 10 分、アセトンに 5 分、メタノールに 10 分浸漬し洗浄した。次に 1 時間 UV オゾン処理を施した後、HMDS 処理を施した。真空蒸着によりメタルフリーの phthalocyanine を 120nm、Ag を 70nm 成膜し、Al/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Pc/Ag のコンデンサ型素子を作製した。この試料に真空雰囲気下で電圧掃引速度 1 V/ms、印加電圧  $V_a = -6\sim 6V$  の範囲で電圧振動法[1]を用いて蓄積電荷  $Q_{acc}$  の測定を行った。オフセット電圧  $V_{off}$  は  $-2\sim 3V$  の範囲で設定した。また  $V_{off} = 2V$  として、 $V_a = \pm 1V, 4V, 6V$  のときに  $0.1\sim 4V/ms$  までの範囲で  $Q_{acc}$  の印加速度依存性を調べた。

## 【結果・考察】

Fig.1 より、 $Q_{acc}$ の傾きがオフセット-2V~3Vの直線において、絶縁層と有機層の合成容量は1.35 nFであった。正側ではホールが有機層内部まで注入されることにより1.73 nFまで静電容量が増加したが、負側では注入がほとんど起こらなかった。負側でキャリアの注入がほとんど起こらなかった理由としては、(i) 電子注入障壁が大きく、暗状態ではあまり注入が起きないこと；(ii) トラップの影響；(iii) 有機層が厚いためにトンネルでの注入が起こりにくくなってしまうことが考えられるが、(iii) の膜厚依存性は定かではなく、現在実験中である。また、背面電極 Al と表面電極 Ag の仕事関数の差によるビルトインポテンシャルの存在が予想され、正確な電荷注入障壁を見積もるために必要なフラットバンド状態が成り立っていないことが考えられる。またそのためには  $V_a = 0$  V の時点で正孔が  $\text{SiO}_2/\text{OS}$  界面に過剰に蓄積されている必要があり [2]、 $V_{off}=1$  V~3V のグラフが収束していることから、この範囲においてその状態が成り立っていると考えられる。Fig. 2 は閾値電圧が電荷注入障壁となるグラフである。有機層にかかる内部電圧  $V_i$  は  $V_a - Q_{acc}/C_I$  ( $C_I$ :絶縁層のみの静電容量)で求められる。また電荷注入量の差である  $\Delta Q$  は  $Q_{acc} - V_a \times C$  ( $C$ :絶縁層と有機層の合成容量)で求められる。図の立ち上がりより、正孔注入障壁は  $V_{off} = 1\sim 3$  V で収束している約 0.3 eV と推定された。また  $V_a = 0$  V での立ち上がりが約 0.7 eV であることから、ビルトインポテンシャルは約 0.4 eV であると考えられる。これらの値は Al, Ag の仕事関数の値から考えても整合性のある結果となった。また、 $V_{off}=0, -1$  V の場合のグラフが重なっており、トラップの影響であると考えられるが詳細は調査中である。今回の測定は電圧振動法により蓄積電荷を求めているため、電圧掃引速度と独立である必要がある。Fig. 3 は  $Q_{acc}$  を掃引速度でプロットしたデータである。図から、4 V/ms 付近では若干の上昇が見られるが、概ね一定となっていることが分かる。4 V/ms 付近で成り立っていない原因として、トラップによるキャリアの捕捉が起こり、電圧振動法の近似 [1] が成り立っていないためと考えられる。また電圧振動法に対し、直接蓄積電荷を吸い出す直接法に関しても実験を行う予定である。

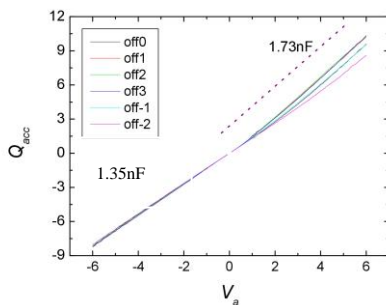


Fig. 1.  $V_a$  vs  $Q_{acc}$  graph.

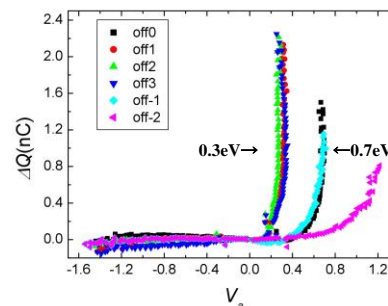


Fig.2. Degree of charge injection  $\Delta Q$  as a function of internal voltage of OS layer  $V_i$ .

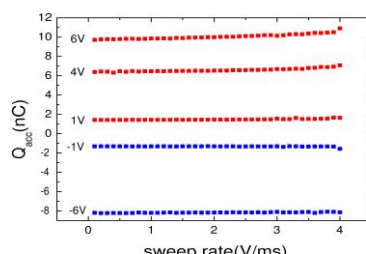


Fig. 3.  $Q_{acc}$  vs sweep rate graph.

## 【参考文献】

- [1] H.Tajima et al., Org.Electron., 34,193(2016).  
 [2] H.Tajima et al., J. Phys. Chem. C, 121, 14725(2017).