

トップコンタクト金属有機界面における分子配向と電子状態 Molecular orientation and electronic structure at the top-contact metal/organic interface

遠藤 理^{1,2*}、田 旺帝²、中村 将志³、雨宮 健太⁴

1. 東京農工大工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

2. 国際基督教大学、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

3. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

4. IMSS、KEK、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo^{1,2*}, W.-J. Chun², F. Matsui³, S. Kera³, M. Nakamura⁴, K. Amemiya⁵

1. Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

2. International Christian University, Tokyo 181-8585, Japan

3. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

4. IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

近年有機半導体は有機太陽電池、有機 EL など様々なデバイスで応用されているが、長寿命化や伝導度の向上、電極金属との間の接触抵抗の低減など求められる課題も多い。電極金属と有機半導体の間の接触抵抗には分子配向や電子状態の混合、界面双極子による真空準位シフトなどの界面特有の現象が関わっていることが、主として金属単結晶基板に蒸着した有機分子を対象とした表面科学の研究により明らかとされてきた[1]。このような系は実用デバイスにおけるボトムコンタクトのモデルとして有用である。一方、現実のデバイスでは有機半導体層の上に金属を蒸着したトップコンタクトの電極が用いられる場合も多いが、このような系を対象とした基礎研究は少なく知見が不足している。本研究では p 型半導体であるペリレンに臭素を導入した薄膜にトップコンタクト電極のモデルとして金を蒸着した試料を対象とし、ホールに相当する空状態を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法(C K NEXAFS)により解析した。検出するプローブとして電子と蛍光を併用することにより異なる深さからの情報を得ることを目的とした。また臭素の状態を Br K NEXAFS によって観測した。

2 実験

C K NEXAFS 測定は KEK-PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で阻止電位 150-200 V を印可したマイクロチャンネルプレート (MCP) 検出器による部分電子収量法(PEY)、試料電流の測定による全電子収量法(TEY)、シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた部分蛍光収量法(PFY)によって超高真空中室温または低温で行った。Br K NEXAFS 測定は同機構の BL-9A または 12C で SDD を用いて大気中室温で行った。

試料は硫酸で洗浄したガラス基板や高配向熱分解グラファイト(HOPG)の劈開面を基板とし、ペリレンの真空蒸着法またはトルエン溶液からのキャスト法により作成した。臭素導入は 3%臭素水とペリレンのトルエン溶液を混合することによって行った。金蒸着はタングステン線に巻いた金線を抵抗加熱によって蒸発させ、膜厚計でモニターしながら超高真空中室温で行った。

3 結果および考察

図 1 にガラス基板上に作成したペリレン薄膜の PFY で得られた C K NEXAFS スペクトルを示す。蛍光法により導通のない基板に作成した有機物試料のスペクトルが測定できることが分かる。284-286 eV 付近の吸収は $1s \rightarrow \pi^*$ (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) および $1s \rightarrow \pi^*$ (LUMO+1) への遷移に属される[2]。 π^* 遷移強度が 90 度入射で比較的強調されていることから、分子面がやや垂直方向に近く傾いている分子が多いことを示している。図 2 に 45 度入射スペクトルの金蒸着による変化を示す。金の蒸着に伴い蛍光量が減少し S/N が悪化するため評価は難しいが、 π^* 遷移の形状には特に変化がなく、電子状態に対する金の蒸着による影響は顕著には見られなかった。

図 3 に臭素を導入したペリレンを HOPG 基板にキャストした試料の室温測定 C K NEXAFS スペクトルを示す。 π^* 遷移領域に LUMO への遷移よりも 1.3 eV 程度低エネルギーに新しい吸収バンドが観測されている。このバンドはペリレンから臭素への電荷移動により生じた singly unoccupied molecular orbital (SUMO) への遷移に帰属される[3]。SUMO 遷移の強度は PFY で強調されているので、試料内部において電荷移動が顕著に起こっていることを示唆している。

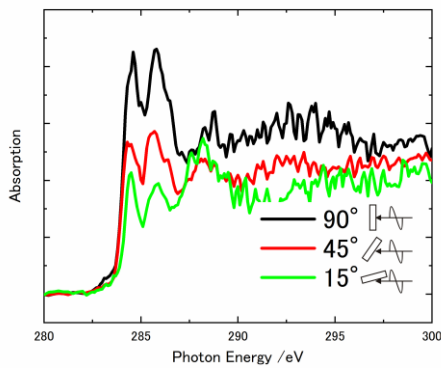


図 1. ガラス基板上に作成したペリレン薄膜の PFY による C K NEXAFS スペクトル。

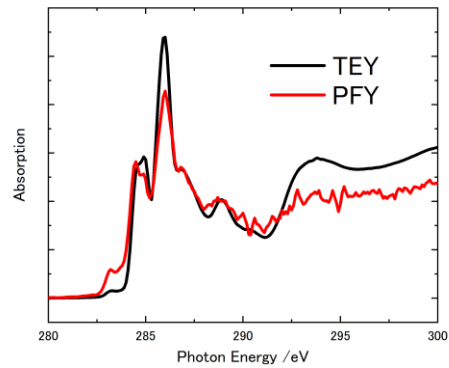


図 3. HOPG 基板上的の臭素—ペリレン薄膜の TEY と PFY による低温測定 C K NEXAFS スペクトル。

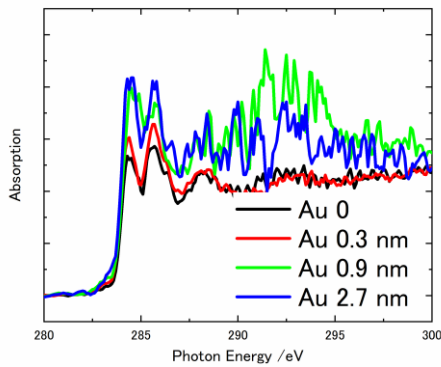


図 2. 金蒸着によるペリレン薄膜の C K NEXAFS スペクトル変化。45 度入射で測定した。

検出深さの浅い PEY や TEY によるスペクトルの経時変化を観測したところ、室温では SUMO 遷移強度が時間とともに減少する様子が観測された。このことは真空中でドーパントである臭素分子が表面から脱離していることを示唆している。液体窒素を導入し低温で測定した場合には分子脱離が抑制されこのような経時変化は軽減された。臭素—ペリレン薄膜への金蒸着後、PFY では SUMO 遷移強度にあまり変化が見られなかったのに対し、PEY では強度の減少が観測された。このことは金との接触界面において SUMO が占有されたことを示しており、トップコンタクト電極界面において有機半導体におけるホールが減少する可能性を示唆している。

図 4 に臭素—ペリレン薄膜の Br K NEXAFS スペクトル(黒線)を示す。13470 eV 付近の吸収の立ち上がりは $1s \rightarrow 4p$ 遷移に帰属される。この遷移は臭化物イオンでは観測されず、中性の臭素分子では分離したピークとして観測されることから、臭素のイオン化の度合いを反映していると言える。図 5 のスペクトルから臭素ペリレン薄膜において臭素は一部イオン化していることが示唆される。図 5 赤線は金 10 nm 蒸着後の Br K NEXAFS スペクトルである。吸収端位

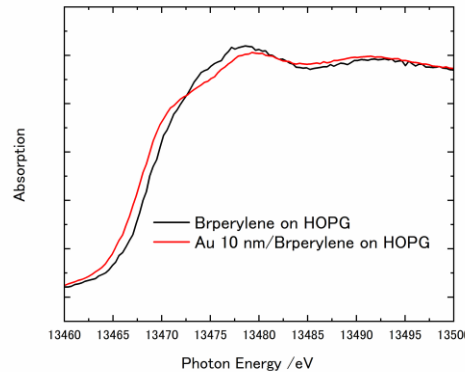


図 4. HOPG 基板上的の臭素—ペリレン薄膜の Br K NEXAFS スペクトル。黒線：金蒸着前。赤線：金 10 nm 蒸着後。

置が低エネルギーシフトしており、 $4p$ 軌道の空きが増大したことを示唆している。臭化物イオンが金属表面に吸着すると一部電荷を失い部分的に中性化することから[4]、金との相互作用によってイオン性が失われた臭素が現れたことを反映していると考えられる。

4 まとめ

トップコンタクト金電極界面における p 型有機半導体として知られるペリレンと臭素との相互作用による電子状態の変化を C K NEXAFS および Br K NEXAFS により解析した。金蒸着により界面でホールが減少していることが示唆された。

参考文献

- [1] H. Ishii, et al., Adv. Mater. 1999, 11, 605–625.
 - [2] H. Oji et al., J. Chem. Phys. 1998, 109, 10409.
 - [3] O. Endo et al., J. Phys. Chem. C 2022, 126, 15971–15979.
 - [4] O. Endo et al., J. Electroanal. Chem. 1999, 473, 19–24.
- * oendo@cc.tuat.ac.jp