超高感度光電子収量分光法による 有機トランジスタ構造に注入された負イオン状態の直接観測 Direct Observation of Negative Carriers Injected into an Organic Transistor Structure Observed by High-Sensitivity Photoelectron Yield Spectroscopy 千葉大院融合理工¹, 千葉大先進², 千葉大 MCRC³ ⁰池上 慶太郎¹, 金城 拓海¹, 佐藤 友哉¹, 田中 有弥^{1,2}, 石井 久夫^{1,2,3} Graduate School of Science and Engineering¹, CFS², MCRC³, Chiba University ^oKeitaro Ikegami¹, Hiroumi Kinjo¹, Tomoya Sato¹, Yuya Tanaka^{1,2}, Hisao Ishii^{1,2,3} E-mail: ishii130@faculty.chiba-u.jp

【序論】N型有機半導体の電気特性を議論する上で重要なパラメータとして電子親和力Aがある。 その評価には中性分子から負イオンへの変化を測定する逆光電子分光(IPES) (M+e⁻→M⁻+hv)が広 く利用されてきた。しかしながら、実際のキャリア伝導では隣り合った分子間を電子が伝播する ため、中性分子が負イオン化するプロセスと、負イオンが中性化するプロセスの両方が関与して いる(M⁺+M→M+M⁺)。このようなプロセスを正しく理解するためには IPES のプロセスに加え、"負 イオンが中性化するプロセス"の観測が必要不可欠である。最近、我々は配向分極を示す有機薄 膜表面に捕捉された負イオンを利用した、負イオン光電子分光(NI-PES) (M⁺+hv→M+e⁻)を行うこと で負イオン状態の電子構造の観察に成功した[1]。NI-PES で見積もられた As は IPES により測定さ れたものよりも大きな値を示しており、負イオンが正の分極電荷との引力ポテンシャルにより安 定化していると考えられる。そこで分極電荷の影響を排除しフリーな負のキャリア状態を観測す るために、FET 構造を測定対象とした超高感度光電子収量分光(PYS)を試みた。すなわち、電極か ら有機層に電子注入した負イオン(占有された中性分子の LUMO)の直接観測である。PYS は励起 光の関数として光電子放出量を測定する手法であり、光電子分光(PES)とは異なり、FET 構造の不 均一ポテンシャルによる光電子への影響やチャージアップを無視できる^[2]。さらに PES に比べ表 面感度が低いので、埋もれた界面(チャネル)に存在する低密度の負のキャリア状態の直接観測が期 待される。本装置では励起光の迷光を 10% 台まで減らすことで、バックグ

ラウンドが抑制され微弱な準位の観測が可能である。

【実験】Fig.1 に示すボトムコンタクト型の C₆₀ FET (C₆₀ (5 or 15 nm) / Au (50 nm) / TTC (30 nm) / SiO₂ (300 nm) / p⁺-Si)を作製し、オペランド PYS 測定を 行った。本デバイスの電気測定及び電子分光測定を行うために、超高真空 中で測定チャンバーへ移してソース(S)、ドレイン(D)、ゲート(G)電極に独 立した電気配線をとれるようにした。

【結果】Fig.2 に C₆₀ FET の PYS スペクトルを示す。V_G印加前に S, D, G 電 極を同電位(-200 V)にして PYS 測定を行うと(●)、図中の onset(▼)で示すよ

うに 4.2 eV あたりからスペクトルが立ち上がる。こ の値は Au の仕事関数に対応し、Au からの光電子放 出が生じていることがわかる。Fig.2 の挿入図のトラ ンジスタ特性からわかるように、同じ FET 試料にお いてドレイン電流は $V_G \approx 30$ V から流れ始める。そこ で電子注入が起こる $V_G = 70$ V 印加後に S, D, G 電極 を同電位にして PYS 測定すると(\blacksquare)、3.5 eV あたりか ら立ち上がる新たな構造がみえた。続けて、 $V_G = -50$ V を印加して注入されていた電子を電極へ引き抜いた 後に測定すると(\blacktriangle)、電子注入後にみえていた構造は 消え V_G 印加前のスペクトルに戻った。これより 3.5 eV に現れた構造は FET 素子中に注入された負のキャ リア状態からの光電子放出と考えられる。PYS によ る立ち上がりは IPES の 3.98 eV^[3]よりも 0.5 eV ほど低 エネルギー側に現われた。これは実際に占有された



Fig.2 V_G dependence of PYS spectra (C₆₀: 5 nm), Inset: Transfer curve (C₆₀: 15 nm)

LUMO の最も浅いエネルギー位置を実測したものと考えられる。本講演では詳細な V_G 依存性や PES スペクトル、新たに測定したアンビポーラ材料である Pentacene の結果についても報告する。 [1] H. Kinjo et al, Appl. Phys. Express, 9 (2016) 021601. [2] H. Ishii et al, Chap. 8 (pp. 131 -155) in Electronic processes in organic electronics: Bridging nanostructure, electronic states and device properties, eds. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno, Springer (2015). [3] H. Yoshida, Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014).



Fig.1 C₆₀ FET structure