有機不揮発性メモリ素子モデル界面としての 2-amino-4,5-imidazoledicarbonitrile (AIDCN)- 金属界面の電子構造[†]

中山泰生¹・Yen-Hao HUANG²・Ching-Hsuan WEI³・町田真一⁴・久保卓也⁴

Tun-Wen PI³・Shu-Jung TANG^{2,3}・野口 裕^{1,4}・石井久夫^{1,4}

¹千葉大学先進科学センター ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

²Department of Physics and Astronomy, National Tsing-Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan

³National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC), Hsinchu 30076, Taiwan

⁴千葉大学大学院融合科学研究科 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

(2010 年 4 月 12 日受付；2010 年 5 月 20 日掲載決定)

Photoemission Study on the Electronic Structures of 2-amino-4,5-imidazoledicarbonitrile (AIDCN)-metal Interfaces as a Model of an Organic Nonvolatile Memory Device

Yasuo NAKAYAMA¹, Yen-Hao HUANG², Chin-Hsuan WEI³, Shin-ichi MACHIDA⁴, Takuya KUBO⁴,
Tun-Wen PI³, Shu-Jung TANG^{2,3}, Yutaka NOGUCHI^{1,4} and Hisao ISHII^{1,4}

¹Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

²Department of Physics and Astronomy, National Tsing-Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan

³National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu 30076, Taiwan

⁴Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, Chiba 263-8522

(Received April 12, 2010 ; Accepted May 20, 2010)

2-amino-4,5-imidazoledicarbonitrile (AIDCN) is known as a promising material for organic nonvolatile memory application, and it has been reported that the performance of the AIDCN-based devices strongly depends on electrode metals. In the present study, we carried out photoemission spectroscopy (PES) measurements on the organic-on-metals (Ag and Al) and metals-on-organic model interfaces of an AIDCN-based memory device. The AIDCN overlayers on the Ag surface formed a sharp interface without apparent chemical interaction, while clear signs of a chemical reaction between the metal and AIDCN and formation of Al clusters in the AIDCN overlayers were revealed on the Al surface. Tendencies of the vacuum level shift and the highest occupied molecular orbital (HOMO) positions depending on the AIDCN coverage looked similar irrespective of the substrates. In the case of the metals-on-organic interfaces, in contrast, the shifting tendencies were opposite depending on the top-electrodes ; the Ag-on-AIDCN interface showed upward band-bending with increasing the metal thickness, whereas downward band-bending was observed for the Al-on-AIDCN interface. A possible origin of the band-bending is explained as intercalation of Ag or Al that behaves as acceptor- or donor-centers, respectively, into the AIDCN film.

KEYWORDS : organic nonvolatile memory, photoelectron spectroscopy, interface, AIDCN

[†] 第 29 回表面科学学術講演会 (2009 年 10 月 27 日～10 月 29 日) にて発表

E-mail : nkym@restaff.chiba-u.jp

1. は じ め に

近年盛んに研究・開発の行われている有機エレクトロニクスの目標の一つとして、Si に代表される無機半導体をベースとした既存のエレクトロニクスデバイスの構成要素を有機半導体で置き換えることにより、軽量で柔軟性に富むという有機物の特性を活かしたユニークなエレクトロニクスデバイスを実現することがあげられる。この意味で、有機電界発光素子 (OLED) や有機電界効果トランジスタ (OFET) とならんで、有機メモリ素子の研究は重要なテーマであると言えよう。メモリ特性を示す有機エレクトロニクス素子はこれまでに数多く提案されているが^{1,2)}、2-amino-4,5-imidazolecarbonitrile [AIDCN; Fig. 1 (a)] 薄膜の示す双安定的な電気特性を利用した不揮発性メモリ素子は、単純な素子構造で比較

的安定な動作特性が得られることから、特に有望視されている²⁻⁸⁾。

金属-有機半導体界面の電子構造が半導体エレクトロニクス素子の動作特性の鍵になることは広く認識されている。OLED や OFET においても、その動作原理を理解し実用化に向けた特性の改善を進めていく上で、有機-金属界面電子構造に関する知見は不可欠な役割を果たしてきた^{9,10)}。AIDCN をベースとした有機メモリ素子に関しても、有機薄膜を挟む上下二つの電極の内、上部電極を Al から Ag に変えることにより素子作成の歩留まりが改善するとともに動作モードも変化することが報告されており⁶⁾、AIDCN-電極界面がメモリ特性の発現に本質的に寄与していると考えられる。しかし、有機メモリ素子の界面電子構造に関する研究はこれまでほとんど行われておらず、その動作機構に関する理解も未だ確立していないのが現状である。

本研究では、AIDCN をベースとした有機不揮発性メモリ素子の動作特性に金属-有機界面電子構造が及ぼす効果を明らかにすることを目的として、金属表面上に AIDCN 薄膜を段階的に形成した界面、逆に AIDCN 層上に電極金属を段階的に蒸着した界面に対する光電子分光法 (PES) による電子構造評価を、2 種類の電極金属 (Al および Ag) について系統的に行った。

2. 実 験

光電子分光実験は、台湾新竹市の National Synchrotron Radiation Research Center のビームライン BL-08A にて行った。超高真空中で清浄化した Si(111) 表面に Ag および Al を 100 nm 程度真空蒸着して作製した基板の上に、AIDCN (東京化成; 純度 97%) を石英セルから加熱蒸着し、段階的に薄膜試料を作製した。AIDCN の膜厚は水晶振動子にてモニターし、Ag 由来のフェルミエッジの減衰から較正を行った。蒸着速度は常に 0.01 nm/s 以下であり、蒸着中の真空度は 5×10^{-7} Pa 以下に保たれていた。一方、Ag の蒸着は電子衝撃加熱法により、Al の蒸着は Knudsen-cell を用いて行った。いずれも Si 基板上へ製膜した際の Si 2p 強度の減衰から膜厚を較正し、蒸着速度はそれぞれ $0.1 - 6.4 \times 10^{-3}$ nm/s および 2.5×10^{-3} nm/s であった。光電子分光測定はオミクロン社製 EA 125 を用いて行った。放射光の入射方向と光電子の取り込み方向とのなす角は 70° であり、本論文に示す結果はすべて入射角 70° 、直出射条件にて測定したものである。光エネルギーとしては、Ag 4d バンドの Cooper 極小に近い 136 eV を選択した¹¹⁾。2 次光に由来する Ag 4d バンドの光電子スペクトルを用いて光エネルギーを校正した後、フェルミエッジから測定系の仕事関

Fig. 1. (a) The molecular structure and orbital patterns of the highest-occupied and lowest-unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) of AIDCN. (b) A PES spectrum of a thick (25 nm) AIDCN film on Ag plotted together with an ab-initio MO calculation result of the AIDCN molecule. The energy levels of π - and σ -orbitals of the pentagonal ring, amino- and cyano-groups are separately represented as vertical bars whose heights correspond respective Mulliken atomic populations, and the calculated MO energy levels are convoluted with a Gaussian function (FWHM of 0.7 eV) to give the 'density-of-states (DOS)' curve. (Insets) The PYS [differentiation of the photoelectron yield (Y) with respect to the photon energy (E)] and magnified PES spectra at the HOMO peak region. Estimated ionization energy for each spectrum is indicated as arrows. A schematic drawing of the setup of PES measurement is also represented.

数を決定した。試料の真空準位（仕事関数）は、 -8 V にバイアスした試料からの二次電子カットオフの位置より決定した。実験に用いた Ag および Al 基板の仕事関数はそれぞれ 4.4 および $4.2_5 (\pm 0.1)\text{ eV}$ であった。

一方, AIDCN バルク層のイオン化エネルギーは光電子収量分光法 (PYS) を併用して決定した。一般に, 有機半導体のように導電率の乏しい試料のバルク電子状態を光電子分光法によって計測する際には, 試料帯電の影響を常に懸念しなければならない。これに対し, PYS は本質的に試料帯電の影響を被らない手法であることを我々は見出しており^{12, 13)}, 絶縁性試料の電子状態評価に有効である。後述するように, 光電子分光法によって見積もられたバルク AIDCN のイオン化エネルギーは PYS による結果とよく一致し, 試料帯電効果が本結果に対して本質的な影響を及ぼしていないことを示している。なお, PYS の測定原理や実験装置については文献 12~14 を参照されたい。

3. 結果と考察

3.1 AIDCN バルク層の電子状態

Ag 基板上に積層した AIDCN バルク試料（膜厚 25 nm ）の光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。ただし, スペクトルは真空準位基準で表示している。GAMESS¹⁵⁾ による量子化学計算結果との比較から, 最も低結合エネルギーに現れるピークは主に AIDCN 分子の 5 員環部分に分布する π 性の最高占有軌道 (highest occupied molecu-

lar orbital ; HOMO) のみからなると帰属できる。ピーク位置は真空準位から 7.4 eV の深さにあり, ピークの裾を直線で外挿して見積もられるイオン化エネルギーは 6.6 eV となる。この値は PYS の結果ともよく一致しており, この程度の膜厚の AIDCN 層なら光電子分光法によって電子構造を正しく評価できることを示している。なお, Fig. 1 (b) に示したように, 得られた PES スペクトルの概形は AIDCN1 分子に対する計算結果と概ね類似しているが, 特に低結合エネルギー側の二つのピーク位置の一致はよくない。AIDCN が大きな双極子モーメント (7.4 D) を有し, 分子間の水素結合を介して結晶を形成することを考慮すると¹⁶⁾, 薄膜内においても各 AIDCN 分子間に水素結合ネットワークが生じており, このため特に価電子帯領域のエネルギー準位が孤立分子のものとは異なっている可能性がある。

3.2 AIDCN-on-Metals 界面の電子状態

Ag 基板上へ AIDCN 層を段階的に積層させていくと, 光電子スペクトルは Fig. 2 (a) のように変化する。なお, ここでは基板のフェルミレベルを基準にした結合エネルギー (BE) をエネルギー軸にとっている。低膜厚 ($<0.1\text{ nm}$) では $\text{BE} = 2.4 (\pm 0.1)\text{ eV}$ に AIDCN の HOMO に由来するピークが見れるが, 膜厚の増加に伴ってこれより 0.5 eV 高結合エネルギー側に新たなピークが生じる。両者は膜厚 0.2 nm 程度までは併存しているが [Fig. 2 (a) 挿図], さらに膜厚を増加させると後者が支配的になり, 前者は消滅する。このことより, 低

Fig. 2. (color online). (a) PES spectra of AIDCN overlayers on the Ag substrates. (Right panel) Magnified spectra at the HOMO peak region. The hypothetical Ag contribution for respective thicknesses, which was obtained by normalization of the pristine Ag spectrum with the Fermi-edge intensity, is displayed as thin lines for reference. (Inset) Peak separation scheme of the monolayer and multilayer components representing on a typical spectrum. (b) PES spectra of AIDCN overlayers on Al. (Left panel) Spectra of the Al 2p region. Fitting results of the pristine Al substrate and 10 nm-thick AIDCN film are also overlaid. (Right panel) Magnified spectra at the HOMO peak region.

結合エネルギー側のピークを AIDCN モノレイヤーの、高結合エネルギー側のピークをマルチレイヤーの HOMO に帰属することができる。このように、金属基板に近接した分子の HOMO 準位が低結合エネルギー側にずれることは鏡像電荷による遮蔽効果として説明することができる¹⁷⁻¹⁹⁾。また、このように第 1 層目の分子に由来する電子状態が多層膜のそれと明確に分離できることは、Ag 基板と AIDCN 薄膜との間でシャープな界面が形成されていることを示唆している。

一方、Al 基板上の AIDCN 層からの光電子スペクトルの膜厚依存性は Fig. 2 (b) に示したようになる。Ag 上とは異なり、低膜厚領域では吸着種に由来する明確な光電子ピークはあらわれない。しかし、AIDCN 蒸着前のスペクトルと比較すると、フェルミ準位近傍へ向かって幅広く裾を引くような状態が生じていることが見て取れる。AIDCN 由来のピーク構造は膜厚を 1 nm 以上に増加させてはじめて生じる。一方、BE = 72.5–73.5 eV に生じる Al 2p ダブルレットは低膜厚領域で急速に減衰し、代わりに高 BE 側にブロードな構造が現れる。AIDCN 吸着後の Al 2p ピークは Fig. 2 (b) に示したように 3 つの成分に分離することができるが、この内、「A」とマークしたシャープな成分は金属的な Al に由来し、これより約 1.5 eV 高 BE 側に位置する「C」は AIDCN との反応によって酸化された Al に帰属できる²⁰⁾。つまり、上述の Al 2p 強度変化は、界面において Al から AIDCN への電子移動が起こっていることを示唆している。成分「B」の化学シフトは Al の酸化生成物としては小さく²¹⁾、その起源は明確ではないが、Al クラスターの形成が一つの可能性としてあげられる²²⁾。AIDCN の膜厚が 1 nm をこえると、3 成分の積分強度比は概ね A : B : C = 1 : 1 : 4 に落ち着き、以降は殆ど変化しなくなる。このことは、界面における AIDCN/Al 間の反応が収束したことを示唆している。一方、Al 2p 全体の強度は、低膜厚領域では layer-by-layer 成長を仮定した場合に予想される通りの速さ²³⁾で指数関数的に減衰するが、1 nm 以降では減衰は明確に緩やかになり、10 nm 以上の膜厚になってもまだなお上記 3 成分を明確に分離し得る。このことは、AIDCN/Al 界面においては Al が AIDCN 層内へ湧き上がっている可能性を示唆している。

Ag および Al 基板上における AIDCN 被覆層の形成に伴う真空準位シフト (Δ) および AIDCN の HOMO 準位のエネルギーは Fig. 3 に示したように膜厚に依存して変化する。Ag 上では、真空準位は AIDCN の吸着に伴って初めは減少し、膜厚 0.2 nm 付近で極小値 ($\Delta = -0.2$ eV) をとった後、さらに膜厚を増加させると再び上昇し、 $\Delta = +0.5$ eV 程度で収束する。AIDCN モノレイヤ

Fig. 3. Vacuum level shift with respect to each substrate and the energy positions of the edges and peak tops of HOMO plotted as a function of the AIDCN thickness. For the peak positions, the size of each symbol represents the relative intensity to the total intensity.

ーの HOMO 準位は BE = 2.4 eV、マルチレイヤーの HOMO は BE = 2.9 eV にあらわれるが、膜厚 1 nm 程度まではこれらのエネルギー位置は変化しない。膜厚が 1 nm になるとモノレイヤー成分は消滅し、マルチレイヤー成分はわずかに (0.2–0.3 eV) 低結合エネルギー側へシフトする。これに対し、Al 上では、前述のように低膜厚領域では AIDCN 由来の光電子ピークは分離できないが、膜厚を 1 nm 以上に増やすと BE = 3.0 eV 程度に HOMO 由来のピークが生じはじめて、膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側へのシフトをみせる。Ag 上とは異なり、Al 上の AIDCN 層は反応性の界面を形成しており両者の相互拡散が生じていると考えられるが、真空準位は、初期段階で 0.3 eV 程度低下した後に上昇に転じ $\Delta = +0.5$ eV 程度で収束する、という Ag 上と似通った挙動を示す。高膜厚領域においていずれの基板上でもみられた真空準位および HOMO 準位の上昇の原因は現時点では明確ではない。バルク AIDCN 層の PES スペクトル形状には検出角度に依存した変化が明確に観察されており²⁴⁾、これは膜内の AIDCN 分子に配向秩序が存在することを強く示唆している。一方、前述のように AIDCN は大きな双極子モーメントをもつ分子であるが、有機電界発光素子においては、永久双極子をもった分子 [tris-(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq₃)] の配向秩序により膜内の厚さ方向に電場が誘起され、これが素子動作特性を左右する要因になることが提案されている²⁵⁾。AIDCN 層においても同様の現象が上述の真空準位および HOMO 準位シフトの原因となっている可能性もあり、興味深い。AIDCN の HOMO 準位の上端と金属基板のフェルミ準位のエネルギー差に相当するホール注入障壁は、AIDCN/Ag 界面では 2.0 eV、AIDCN/Al 界面では 1.0 eV となる。

3.3 Metals-on-AIDCN 界面の電子構造

次に、前節とは積層順序を逆にした界面の電子構造について述べる。Ag 蒸着には Al 上に作製した厚さ 12 nm の AIDCN 層、Al 蒸着には Ag 上の厚さ 20 nm の AIDCN 層をそれぞれ試料基板として用いた。Ag および Al を蒸着した界面の PES スペクトルをそれぞれ Fig. 4 (a) および (b) に示す。上部金属蒸着前の AIDCN 層については、いずれの地下金属基板の場合でも AIDCN バルク状態が観測されている。AIDCN 層上へ Ag を段階的に蒸着していくと、金属膜厚の増加に伴い AIDCN 由来のピーク構造は急速にブロード化するが、Ag 4d の光イオン化断面積が小さい光エネルギーを用いているため、比較的大きな膜厚まで AIDCN 由来のスペクトル構造が生き残っており、その結果、スペクトル全体が低結合エネルギー側へシフトしている傾向をよみとることができる [Fig. 4 (a)]。一方、Al を蒸着した場合には、逆に AIDCN 由来の構造は高結合エネルギー側へ明確にシフトする [Fig. 4 (b)]。それぞれの真空準位および HOMO 上端のエネルギーを金属膜厚に対してプロットすると Fig. 5 のようになる。

Ag を蒸着した系においては、低膜厚領域では膜厚の増加に伴って AIDCN に由来するピークは真空準位と平行に低 BE 側へシフトする。我々は、ポリマー半導体上に MoO_3 を蒸着した系でも同様の現象が生じることを発見しており、この現象の原因が、ポリマー内へ拡散した蒸着物質がアクセプタとしてはたらくことにより誘起されるバンドベンディングであることを示した²⁶⁾。Ag/AIDCN 界面においても、AIDCN 層内に Ag ナノクラスターが侵入することが提唱されており⁶⁾、これが AIDCN からの電子移動により負に帯電した結果、上向

Fig. 4. PES spectra of the (a) Ag and (b) Al overlayers on the AIDCN films.

きのバンドベンディングが生じていると考えることができる。一方、Fig. 5 (b) に示すように、Ag 由来のフェルミエッジの強度はごく低膜厚領域から膜厚に対して比例して増大しており、AIDCN 内への Ag クラスターの侵入が生じているとしても、これらが金属的な性質を保っていることがわかる。膜厚が 1 nm をこえるとバンドベンディングは飽和し、10 nm 程度の膜厚では真空準位は完全に Ag 電極固有の値を示すようになる。

これに対し、AIDCN 上へ Al を蒸着した際には、低膜厚領域では真空準位・HOMO 上端、および Al 2p ピークの高 BE 側への平行シフトが見られる [Fig. 5 (c)]。この膜厚領域では、Al 2p ピークは全て C 成分よりなり、またフェルミエッジも現れないことから、蒸着された Al は AIDCN によって酸化されている、すなわち Al から AIDCN への電子移動が起こっていることがわかる。Ag の場合と同様に、蒸着された Al も AIDCN 層内へ侵入すると考えられるが、Al はドナーとしてはたらくため、AIDCN 層には下向きのバンドベンディングが誘起される。さらに膜厚を増大させると、少なくとも 3 nm に達するまでには金属的な Al 2p 成分が支配的になり、明確なフェルミエッジも現れる。これに伴って、真空準位は再び上昇し、最終的にはほぼ Al 薄膜の値に落ち着く。

以上のように、AIDCN 層上への電極金属の蒸着により生じる界面電子構造は、電極の種類によって大きく異なることを示す結果が得られた。上部電極の種類に依存した素子動作特性の違いは、このような電子状態の違い

Fig. 5. (color online). (a) Work function and energy position of the HOMO edge for each Ag thickness. (b) Relative intensity of the Fermi edge to that of the thick Ag film plotted as a function of Ag thickness. (c) Work function and energy positions of the HOMO edge and Al 2p peaks for each Al thickness. Gray-dashed lines are guides for eyes.

を反映していると予想される。本研究で明らかになった上部電極の金属種に依存した界面電子構造の違いは、金属基板上に AIDCN 層を蒸着した界面ではあらわれず、また上部の金属層が十分な厚さに達した試料においては見られなかった。このことは、実際の有機エレクトロニクス素子における界面電子構造を理解するためには、金属基板上に有機薄膜を形成した界面だけでなく、有機層上に電極金属を段階的に成長させた界面の研究を行うことが不可欠であることを示している。

4. ま と め

AIDCN をベースとした有機メモリ素子の電極-有機界面の電子構造を明らかにするために、2 種類の電極金属 (Ag および Al) について、金属基板上の AIDCN 吸着界面および AIDCN 層上の金属蒸着界面を PES により系統的に研究した。その結果、それぞれの界面におけるエネルギーダイアグラムは Fig. 6 のように描けることがわかった。Ag 基板と AIDCN 薄膜との間にはシャープな界面が形成され、第 1 層の HOMO 準位は 2 層目以降より 0.5 eV ほどフェルミレベルに近いエネルギーに位置する。一方、Al 上では基板から AIDCN への電子移動が生じており、Al クラスターの AIDCN 被覆層内への侵入を伴った反応性の界面が形成されている。ただし、界面における化学的性質はこのように大きく異なっているものの、金属基板上 AIDCN 界面の電子構造はいずれの電極上でも定性的には類似した性質を示している。これに対し、積層順序を逆転させた AIDCN 層上の電極金属界面では、電子構造は金属種によって全く異なった挙動を示すことが明らかになった。上部電極が Ag である場合、

AIDCN 層には上向きバンドベンディングが誘起されるが、これは有機層内に侵入した金属的な Ag クラスターがアクセプタとしてはたらくためであると推察される。一方、Al を AIDCN 層上へ蒸着した界面では Al は AIDCN 層内で電子を供与することにより、有機層に下向きバンドベンディングが生じることを示唆する結果が得られた。

AIDCN 薄膜素子において、メモリ動作に寄与する電流の極性を直接的に示した報告はまだないが、基本的には電子が多数キャリアであると考えられており、本研究で見積もられた比較的大きなイオン化エネルギー (6.6 eV) も、AIDCN が電子輸送材料として機能することを示唆している。電子輸送準位となる最低空軌道 (LUMO) のエネルギーは、本研究の結果からは直接的には決定できないが、報告されている HOMO-LUMO ギャップ (4.0 eV⁵⁾) の値を用いると、それぞれの界面における LUMO は Fig. 6 に太い灰色で示したエネルギーに位置する。Ag-on-AIDCN 界面以外は、いずれも LUMO は HOMO より電極のフェルミレベルの近くに位置することが予想され、電子が多数キャリアになるという仮定を支持している。AIDCN メモリ素子においては、上部電極を Ag にすることが動作性能改善の鍵になっていることが指摘されているが⁶⁾、Ag-on-AIDCN 界面では AIDCN 層に誘起されたバンドベンディングによって上部電極から AIDCN 層への電子注入は不利になっていることを本研究の結果は示しており、興味深い。

有機メモリ素子の動作機構については、金属クラスターにトラップされた電荷による電場^{3,6)}や電極金属の有機層内への拡散に伴う「フィラメント」の形成²⁷⁾などの要因がこれまでに提案されているが、統一的な理解には未だ至っていない。本研究の結果は、特に Metal-on-Organic 界面において、電極金属が AIDCN 層内へ侵入し、これらが実際に AIDCN との間でキャリアをやりとりすることを示唆している。有機メモリ素子の動作原理をさらに深く理解するためには、本研究で得られたような界面電子構造に関する知見を、実際の素子構造における電荷の注入特性と直接的にリンクさせるような研究が不可欠であり、現在、変位電流評価法^{28,29)}などを用いた電気特性評価を進めている。

謝 辞

本研究は文部科学省グローバル COE プログラム (千葉大学「有機エレクトロニクス高度化スクール」, G-3), 科学研究費補助金 (21245042), および National Science Council of Taiwan (NSC 98-2112-M-007-017-MY3 and 98-2112-M-213-MY3) の援助により行われた。

Fig. 6. Energy level diagrams of (a) AIDCN-on-Ag, (b) AIDCN-on-Al, (c) Ag-on-AIDCN, and (d) Al-on-AIDCN interfaces.

文 献

- 1) D. Prime and S. Paul : Phil. Trans. R. Soc. A **367**, 4141 (2009).
- 2) Y. Yang, L. Ma and J. Wu : MRS Bulletin **29**, 833 (2004).
- 3) L. Ma, J. Liu and Y. Yang : Appl. Phys. Lett. **80**, 2997 (2002).
- 4) L. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. Xu and Y. Yang : Appl. Phys. Lett. **82**, 1419 (2003).
- 5) M. Kano, S. Orito, Y. Tsuruoka and N. Ueno : Synth Met. **153**, 265 (2005).
- 6) M. Terai, K. Fujita and T. Tsutsui : Jpn. J. Appl. Phys. B **45**, 3754 (2006).
- 7) J.-G. Park, G.-S. Lee, K.-S. Chae, Y.-J. Kim and T. Miyata : J. Kor. Phys. Soc. **48**, 1505 (2006).
- 8) H.P. Wang, S. Pigeon, R. Izquierdo and R. Martel : Appl. Phys. Lett. **89**, 183502 (2006).
- 9) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki : Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- 10) 岩本光正監修 : “有機デバイスのための界面評価と制御技術” (CMC 出版, 2009).
- 11) J.J. Yeh and I. Lindau : Atom. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- 12) Y. Nakayama, S. Machida, D. Tsunami, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Noguchi and H. Ishii : Appl. Phys. Lett. **92**, 153306 (2008).
- 13) 町田真一, 中山泰生, 石井久夫 : 表面科学 **29**, 543 (2009).
- 14) 石井久夫, 津波大介, 末永 保, 佐藤信之, 木村康男, 庭野道夫 : 表面科学 **28**, 264 (2008).
- 15) M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis and J.A. Montgomery : J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- 16) G.L. Hardgrove Jr. and S.D. Jons : Acta Cryst. C **47**, 337 (1991).
- 17) R. Hesper, L.H. Tjeng and G.A. Sawatzky : Europhys. Lett. **40**, 177 (1997).
- 18) E.V. Tsiper, Z.G. Soos, W. Gao and A. Kahn : Chem. Phys. Lett. **360**, 47 (2002).
- 19) T.-W. Pi, G.-R. Lee, C.-H. Wei, W.-Y. Chen and C.-P. Cheng : J. Appl. Phys. **106**, 113716 (2009).
- 20) H. Yoshida and N. Sato : Appl. Phys. Lett. **91**, 141915 (2007).
- 21) G. Faraci, S. La Rosa, A.R. Pennisi, Y. Hwu and G. Margaritondo : Phys. Rev. B **47**, 4052 (1993).
- 22) G.K. Wertheim : Z. Phys. D **12**, 319 (1989).
- 23) 本研究の Al 2p 強度減衰を指数関数で最小二乗フィットして得られる『検出深度』は 0.8 nm であったのに対し, 「C.J. Powell : “NIST electron inelastic-mean-free-path database” Ver. 1.1 (2000)」を用いて理論的に計算される電子の非弾性散乱平均自由行程は 0.6 nm であり, 両者は比較的よく一致していると考えられる。
- 24) Y. Nakayama, Y.-H. Huang, C.-H. Wei, T. Kubo, S. Machida, T.-W. Pi, S.-J. Tang, Y. Noguchi and H. Ishii : J. Appl. Phys., in press.
- 25) E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, H. Ishii, N. Matsuie, K. Tsuboi, Y. Ouchi, Y. Harima, K. Yamashita and K. Seki : J. Appl. Phys. **92**, 7306 (2002).
- 26) Y. Nakayama, K. Morii, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi and H. Ishii : Adv. Funct. Mater. **19**, 3746 (2009).
- 27) M.Cölle, M. Büchel and D.M. de Leeuw : Org. Electron. **7**, 305 (2006).
- 28) S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii and M. Niwano : Synth. Met. **153**, 253 (2005).
- 29) Y. Noguchi, N. Sato, Y. Tanaka, Y. Nakayama and H. Ishii : Appl. Phys. Lett. **92**, 203306 (2008).