有機物／無機物接合界面の電子的相互作用とその改善

星野勝義 千葉大学工学部
Katsuyoshi HOSHINO

1. はじめに

電子デバイスへの有機物質の実用例としては、液晶および電子写真感光体があり、ごく最近実用化に至った例として有機 EL 素子が挙げられる。後者が前二者と決定的に異なる点は、前者が電流をほとんど流さないデバイスであるのに対し、後者の作動にはある程度の大きさの電流を要する点にある。有機 EL 素子については、これまでそのデバイス構造や材料については膨大な研究報告があるが、有機物／無機物界面の電子的相互作用は、デバイス特性を支配する要因の一つとなるのにもかかわらず、ほとんど報告例がない。有機物を電子素子として利用する場合、全有機型のデバイスが実現されない限り、有機物／無機物界面は必ず存在する。したがって、高効率かつ長寿命の有機電子デバイスの実現には、この接合界面の相互作用改善が急務となる。

このような背景からわれわれは、有機物／無機物接合のモデルケースとして、導電性ポリマー／n-Si 接合を取りあげ、その電気化学および電気特性について検討を行ってきた。

2. ポリ(3-メチルチオフェン) (P3MeT)/n-Si 接合

ほとんどの電解重合膜は酸化重合とともに進行するアニオンドーピングのため p 型の電気伝導性を示す。したがって、電解重合法により n-Si 上に、例えば P3MeT を堆積すると p-n 接合が形成されるはずである。しかしながら、実際に接合形成を行い電流-電圧特性の検討を行うと、整流性が観察されず、接合界面には p-n 接合で発現する相互作用がほとんどない。両者の相互作用サイトとしては、自由な電子交換が可能であり、接合電流の原因となる共有結合サイト A と、空間的に近接しただけであり、電流の方向性がほとんどないトンネルサイト B が考えられる。上述の n-Si/P3MeT 接合が、無機半導体どうしで形成される p-n 接合類似の特性を示すには、サイト A の形成を促進しサイト B の形成を抑制すればよいことになる。

3. 接合のフッ酸処理^{1), 2)}

電解重合反応はラジカル形成を経由するため、n-Si 基板との共有結合形成(サイト A の形成)を期待したが、サイト A により発現される整流作用が観察されなかった。しかしながら、この生成直後の接合をフッ酸水溶液に浸漬すると、明確な整流性を示すことが見いだされた。表 1 に、as-grown 接合素子(entry 1)およびフッ

表 1 P3MeT/n-Si 接合特性に及ぼすフッ酸処理およびカソード処理の効果

entry	γ	n
1	1.4×10^1	2.6
2	9.1×10^2	2.3
3	1.7×10^4	1.2

酸水溶液に 10 秒間浸漬した接合(entry 2)のダイオード特性を示す。整流比 γ は順方向電流と逆方向電流の比であり、 n 値は順方向電流の特性を示す物性値で理想的な場合には 1 となる。フッ酸処理により γ および n とも大きく改善され、界面の改善の可能性(すなわちサイト A の形成の可能性)が示された。n-Si 基板上に P3MeT 膜を堆積する際、n-Si 表面には $6 \text{ \AA}$ 程度の自然酸化膜(SiO_2)が形成され、これがサイト A の形成を阻害する要因であると考えられる。しかしながら、フッ酸処理によりこの SiO_2 層が除去され、同時に界面に生成するケイ素のダングリングボンドと、例えば導電性ポリマー中のポーラロンが結合し、サイト A の形成すなわち接合の改善に至るものと考えられる。

4. 接合のカソード処理^{2), 3)}

前節において、サイト A の形成を誘起するには酸化被膜の除去を行えばよいことを示した。このモデルが妥当であるとすれば、電解還元によって酸化被膜の除去を行っても接合特性の改善が見られるはずである。そこで P3MeT/n-Si 接合形成後、定電位電解還元処理(カソード処理)を行った。表 1 (entry 3)にカソード処理を施した接合素子の γ および n の値を示す。 γ および n とも as-grown 接合およびフッ酸処理接合と比べて著しく向上しており、上述のモデルが支持される結果となった。なお、 n 値=1.2 はこれまで有機物で得られた接合の中でも最も高品質な値の一つである。

文 献

- 1) K. Hoshino, T. Ogata, H. Kokado: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1421 (1995)
- 2) 「ダイオード特性大幅向上」化学工業日報, 1998 年 8 月 10 日
- 3) K. Hoshino, K. Tokutomi, Y. Iwata, H. Kokado: *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 711 (1998)

(千葉大学工学部情報画像工学科・助教授, 工博. 専門=電気化学, 電子写真)