

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655164

研究課題名(和文)有機半導体のキャリア移動度異方性を測定する新規手法の開発

研究課題名(英文)Development of a novel measurement method for anisotropy of carrier mobility in organic semiconductors

研究代表者

中山 健一(Nakayama, Ken-ichi)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20324808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体薄膜における横方向(面内方向)および縦方向(膜厚方向)のキャリア移動度の評価を行い、薄膜構造とキャリア移動度の異方性、そしてそれらがデバイス性能におよぼす影響について検討を行った。特に、縦方向の移動度評価する新たな手法としてDark CELIV法を拡張し、熱平衡キャリアの少ない形でも測定できるInjected Dark CELIV法を考案した。縦方向移動度が鍵となるデバイスとして縦型有機トランジスタと薄膜太陽電池について、薄膜構造と縦方向移動度、そしてデバイス性能の相関を調べた。

研究成果の概要(英文)：We systematically investigated carrier mobilities of organic semiconductor films in the lateral and vertical direction, and effects of film structure and carrier mobility anisotropy on device performances. We also proposed a novel mobility measurement method of Injected CELIV that enables us to estimate thin-film mobilities for organic materials having less thermal-equilibrium carrier concentration. We discussed the relationship among film structure, anisotropy of carrier mobility, and device performances in the vertical-type organic transistors and organic photovoltaic devices where the vertical motility plays an important role.

研究分野：機能材料・デバイス

科研費の分科・細目：有機電子材料・素子

キーワード：有機エレクトロニクス キャリア移動度 キャリア濃度 CELIV法 有機トランジスタ 有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機半導体におけるキャリア移動度は材料の性能指標として最も重要なものであり、さまざまな評価方法が用いられてきた。膜厚方向（縦方向）の移動度を評価する方法としては Time Of Flight (TOF)法、空間電荷制限電流 (SCLC) 法など、膜面方向（横方向）の移動度を評価する方法としては Field-Effect Transistor (FET)法などが挙げられる。移動度測定は、薄膜の成膜条件や測定条件（電界、温度、電流密度や輸送方向）によって大きく変化してしまうという点にある。実際、TOF 法は実デバイスと大きく異なる数  $\mu\text{m}$  以上の膜厚が必要であり、SCLC 法は高電流密度領域での測定、FET 法は絶縁層界面との界面における伝導を測定しているなど、それぞれの測定には制限があり、デバイスに即した薄膜のバルク移動度評価としては物足りない点がある。

一方、有機半導体材料の進歩に伴い、移動度評価に対する要求および興味も、より高度なものとなってきている。例えば、これまで均一なアモルファス膜だと考えられてきた有機 EL 薄膜でも、ある程度の配向性を持つことが報告されたり、水平方向の移動度が重要と考えられてきた有機トランジスタ材料も、縦型トランジスタの発展により垂直方向の移動度が重要になってきている（図1）。また、有機太陽電池分野においても、複雑なバルクヘテロ構造からのキャリア取り出し過程の解明のためには、より高度な輸送過程の理解が求められている。しかしながら現在のところ、膜厚方向は TOF 法、膜面方向は FET 法というように、異なる測定手法が用いられている。

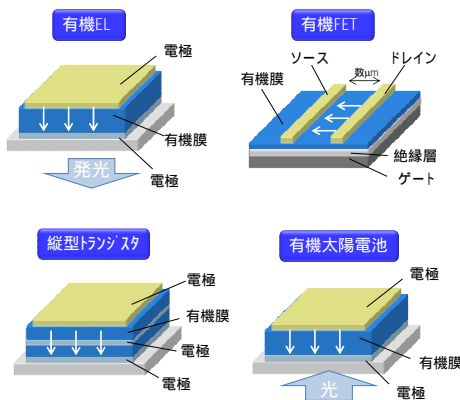


図1. 各種有機デバイスにおけるキャリア伝導方向

2. 研究の目的

そこで本研究では、有機半導体材料における膜厚方向と膜面方向の移動度の異方性を評価し、それが各種有機デバイスの性能に及ぼす影響を検証する手法を確立することを目的とした。薄膜デバイスと同等レベルの膜厚で縦方向の移動度を評価する新しい手法として、比較的薄いサンドイッチ素子でキャ

リア移動度とキャリア濃度が算出できる CELIV 法 (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) に着目した。さらに、これを有機トランジスタ、有機太陽電池などの実際のデバイスおよび材料に適用し、個々のデバイスの状況に合った、より実際に近い移動度と、その性能との相関について検証を行った。

3. 研究の方法

Dark CELIV の測定系を図2に示す。有機薄膜のサンドイッチ素子に対して、ランプ波形を印加し、その時の変位電流に上乗せされる、内部熱平衡キャリアの取り出しに伴う過渡電流波形から、移動度を算出した。

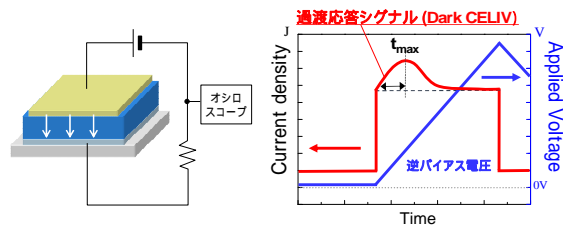


図2. CELIV 法の測定系と典型的な波形

またそれと並行して、既に確立されている縦方向および横方向の移動度評価方法、(縦 SCLC 法、横 FET 法)を用いて、太陽電池デバイス、縦型有機トランジスタデバイスにおける移動度と性能の相関について明らかにしていった。最終的に、縦方向移動度の改善を実現するための、薄膜構造制御の方法についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) Dark CELIV 法の確立

最も典型的な半導体ポリマーである P3HT を用いて、Dark CELIV 法の研究を行った。その結果、良好な過渡電流波形はピークを示し（図3）、移動度を算出することができた ( $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。この値は、SCLC 法によって求めた移動度よりも低い値であったが、電界強度に対して Poole-Frenkel 型の依存性を仮定すると、合理的に説明できることが分かった。また、キャリア濃度の値は薄膜を大気に暴露することにより上昇することから、P3HT 内に存在する熱平衡キャリア濃度を見積もることができたものと考えている。

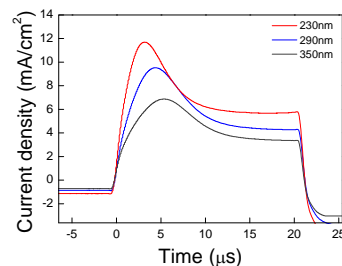
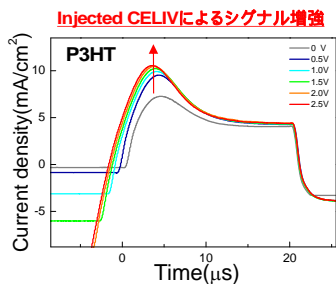


図3. P3HT 薄膜における Dark CELIV 波形

## (2) Injected Dark CELIV 法の考案

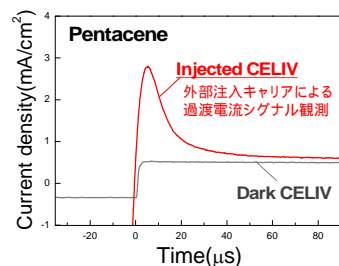
Dark CELIV 法は、非常に簡便に縦方向移動度を測定できる手法であるが、熱平衡キャリアの少ない系においてはピーク波形が観測されず、測定が困難であることが分かった。そこで我々は、電圧を順バイアス側からスイープして、意図的に外部からキャリアを注入後、逆バイアスでキャリアを取り出して測定を行う「Injected CELIV 法」を新たに考案した。その過渡電流は系を **図 4** に示す。順バイアス電圧の印加によりシグナルが増強されることが分かる。このようにして求めた移動度は、通常の Dark CELIV 測定による移動度と差がないことから、移動度評価が可能であることが分かった。



**図 4** . Injected CELIV によるシグナルの増強 (P3HT 膜)

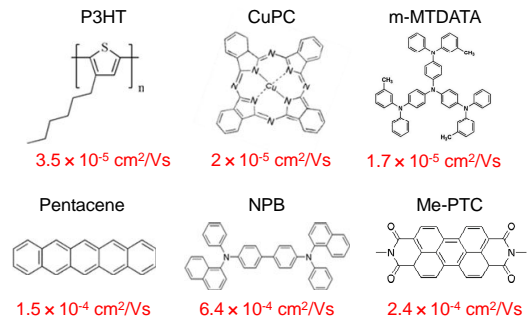
さらに、キャリア注入による CELIV 法の妥当性、そして内部での過渡キャリア分布がどのようになっているのかを検証するために、半導体デバイスシミュレーター ATLAS (シルバコ社製) を用いて、過渡電流波形のシミュレーションを行った。

本手法を用いて、熱平衡キャリア濃度が少ないために Dark CELIV 測定が難しい、Pentacene 薄膜に対して測定を行った結果を **図 5** に示す。順バイアス印加によりピークが観測されるようになり、その移動度は  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を見積もられた。



**図 5** . Injected CELIV 法を Pentacene 薄膜に適用した例

そこでさらに、Dark CELIV 法および Injected CELIV 法を用いて、p 型および n 型の種々の有機半導体材料の評価を系統的に行った結果を **図 6** に示す。このように本手法を用いて、これまでは評価不可能であった種々の有機半導体材料で移動度評価が可能となり、薄膜でバルクの移動度を評価するための新たな手法として確立した。



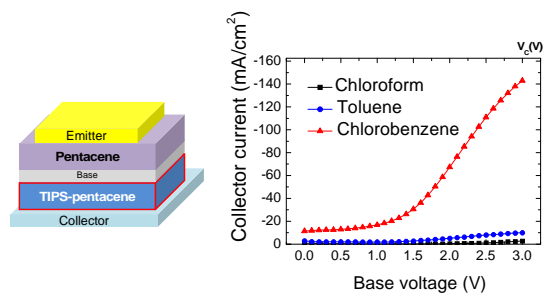
**図 6** . 種々の材料における測定結果

## (3) 縦方向移動度と横方向移動度の関係

薄膜材料の縦方向および横方向移動度とデバイス性能の関係を明らかにするために、我々が提案している「縦型メタルベース有機トランジスタ (MBOT)」を用いた。TIPS-Pen は可溶性の高性能有機半導体であり、高い FET 性能 (横方向移動度) を示すことが知られている。MBOT に TIPS-Pen を用いることで、薄膜の結晶構造・配向性と縦方向および横方向の移動度、そして縦型トランジスタとしての性能との相関を検証した。

まず、TIPS-Pen 膜の横方向移動度は、FET 測定により  $8.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と見積もられた。これに対して、縦方向移動度を SCLC 法により測定すると、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と見積もられた。

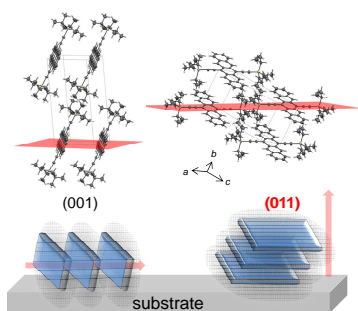
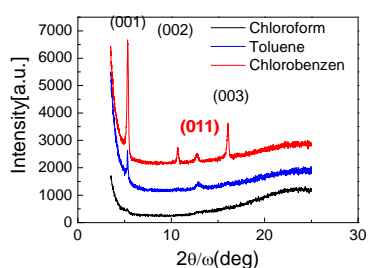
TIPS-Pen をコレクタ層に用いて MBOT 特性を測定したところ、良好な p 型変調特性が観測された (**図 7**)。スピコート溶媒として、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼンを用いて成膜を行ったところ、クロロベンゼンにおいて最も高い出力電流が得られた。



**図 7** .TIPS-Pen をコレクタ層に用いた MBOT の変調特性

溶媒による違いを調べるために、薄膜の X 線構造解析を行った。その結果、クロロベンゼンから成膜した場合には TIPS-Pen の 共役平面が face-on 配向する成分に対応する (011) のピークが強くなることが分かった (**図 8**)。さらに、結晶中分子間の分子軌道重なりを見積もる計算システム ADF を導入し、薄膜の配列方向に対して縦方向と横方向での電子移動積分の大きさを比較した。その結

果、スタックが重なる(011)方向で 24.9 meV、重ならない(001)方向で 0.1 meV と大きな差があることが分かった。



compound	V[meV]			
	T1	T2	P	L
TIPS-pentacene	24.9	3.1	1.6	0.1

図 8 . TIPS-Pen 薄膜の XRD 回折パターンと、結晶構造、および ADF 計算による各結晶軸方向の軌道重なり

以上の結果から、一般的に FET 移動度として知られている値と、薄膜方向の移動度は大きく異なり、縦型デバイスにおいては縦方向移動度が性能に反映されることを例示することができた。縦型有機トランジスタにおいては、最大電流値は SCLC によって制限されると考えられることから、移動度の向上がそのまま出力電流の向上、そして遮断周波数の向上につながると期待される。

他にも、さまざまな材料を用いた太陽電池素子において、ドナー性材料の縦方向移動度と太陽電池性能の相関を評価した。全体的な結論として言えることは、FET 測定（横方向移動度）に比べて縦方向移動度は、一般的に低い値を示すことが多いこと、そして太陽電池においてはキャリアの取り出しが律速になっているケースが多く、縦方向移動度のさらなる向上が必要であることが分かった。

以上本研究では、薄膜の縦方向と横方向の移動度に着目し、特に評価が難しい薄膜の縦方向移動度評価方法として新たに Injected CELIV 法を提案した。さらに、薄膜構造と縦方向移動度がデバイス特性に及ぼす影響について評価した。FET で確立されている横方向移動度と比べて、縦方向移動度は注入や膜

厚の問題があり正確に測定することが困難であることから、ここで確立した枠組みに基づいて今後さまざまな材料やデバイスで検証を行い、知見を蓄積していきたいと考えている。

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

T. Motoyama, S. Sugii, S. Ikeda, Y. Yamaguchi, H. Yamada, and K. Nakayama, “Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Devices Fabricated Using Asymmetric Soluble Anthracene Core Photoprecursors”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 01AB02-1-4 (2014) 査読有り

Y. Ueno, T. Yashima, J. Kido, and K. Nakayama, “N-type Metal-Base Organic Transistors Having Thin Collector Layers”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 01AC03-14 (2014) 査読有り

H. Yamada, Y. Yamaguchi, R. Katoh, T. Motoyama, T. Aotake, D. Kuzuhara, M. Suzuki, T. Okujima, H. Uno, N. Aratani, and K. Nakayama, “Solution-processed anthradithiophene-PCBM p-n junction photovoltaic cells fabricated by using the photoprecursor method”, *Chem. Commun.*, **49**, 11638-11640 (2014) 査読有り

M. Suzuki, T. Aotake, Y. Yamaguchi, N. Noguchi, H. Nakano, K. Nakayama, and H. Yamada, “Synthesis and photoreactivity of  $\alpha$ -diketone-type precursors of acenes and their use in organic-device fabrication”, *J. Photochem. Photobiol.*, **18**, 50-70 (2014) 査読有り

Y. Yamaguchi, K. Ogawa, K. Nakayama, Y. Ohba, and H. Katagiri, “Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19095-19098 (2013) 査読有り

K. Umetsu, R. Akiba, K. Nakayama, and J. Kido, “Polymer material dependence in the polymer/small molecule metal-base organic

transistors”, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **580**, 117-124 (2013) 査読有り

C. Ohashi, H. Yamada, and K. Nakayama, “Photo-conversion and structural properties of the drop-casted films of 6,13-pentacene diketone”, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **580**, 103-109 (2013) 査読有り

K. Nakayama, C. Ohashi, Y. Oikawa, T. Motoyama, and H. Yamada, “Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Printed Pentacene Films Prepared by Photoconversion of the Soluble Precursor”, J. Mater. Chem. C, **1**, 6244-6251 (2013) 査読有り

T. Motoyama, T. Kiyota, H. Yamada, and K. Nakayama, “Hetero-Layered Organic Photovoltaic Devices Fabricated Using Soluble Pentacene Photoprecursors”, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell, **114**, 156-160 (2013) 査読有り

[学会発表](計16件)

山口裕二、田窪舞紀、中山健一、片桐洋史、「2,6位で結合したターアズレン異性体の物性とOFET特性」、日本化学会第94春季年会(2014年3月27日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県、名古屋市))

中山健一、谷侑樹、鈴木美香、林旭、佐藤亘、増尾貞弘、矢貝史樹、「共役長の異なる超分子オリゴチオフェンを用いたバルクヘテロ型太陽電池」、第61回応用物理学会春季学術講演会(2014年3月20日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県、相模原市))

片桐千帆、中山健一、「Injected CELIV測定によるホール輸送材料の移動度評価」、第61回応用物理学会春季学術講演会(2014年3月19日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県、相模原市))

大橋知佳、山田容子、中山健一、「光前駆体溶液からのペンタセン光単結晶成長」、第61回応用物理学会春季学術講演会(2014年3月19日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県、相模原市))

中山健一、「縦型有機トランジスタの高周波回路への展開」、ナノテクノロジーセンター第5回若手セミナー(招待講

演)(2014年2月28日、大阪大学産業科学研究所(大阪府、茨木市))

Y. Yamaguchi, K. Ogawa, H. Katagiri, Y. Ohba, K. Nakayama, “Terazulen: Novel Class of N-Type Semiconductor Material”, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, (2013年12月2日, Hynes Convention Center, Boston, MA)

中山健一、「メゾフェーズ分子材料による有機光エレクトロニクス」、科学技術振興機構ワークショップ(2013年11月20日、科学技術振興機構 東京本部別館(東京都、千代田区))

谷侑樹、鈴木美香、林旭、矢貝史樹、中山健一、「水素結合によるオリゴチオフェンナノロッドの形成とバルクヘテロ型太陽電池への応用」、第74回応用物理学会学術講演会(2013年9月19日、同志社大学(京都府、京田辺市))

山田直也、高橋功太郎、葛西大軌、山田容子、中山健一、「TMS基を持つベンゾポルフィリンを用いた熱変換型有機薄膜太陽電池」、第74回応用物理学会学術講演会(2013年9月18日、同志社大学(京都府、京田辺市))

C. Katagiri, K. Nakayama, “Vertical mobility measurement of P3HT using a dark CELIV method”, International Conference on Flexible and Printed Electronics2013, (2013年9月13日, The Shilla Hotel, Jeju Island, Korea)

C. Katagiri and K. Nakayama, “Vertical carrier mobility measurements in organic semiconductor films by using the Dark CELIV and SCLC methods”, International Conference of Smart Systems Engineering 2013, (2013年7月12日, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata, Japan)

大橋知佳、及川悦誠、元山貴雄、山田容子、中山健一、「ペンタセン光前駆体を用いた塗布半導体膜の作製と有機FETへの応用」、第111回日本画像学会年次大会(Imaging Conference JAPAN 2013)、(2013年6月13日、すずかけホール(神奈川県、横浜市))

梅津公平、篠田亘、城戸淳二、中山健一、「P3HT積層型メタルベース有機トランジスタにおける貧溶媒添加効果」、第62回高分子学会年次大会(2013年5月30日、京都国際会館(京都府、京都市))

片桐千帆、中山健一、「Dark CELIV法に

よる P3HT 薄膜の縦方向移動度評価」、  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会  
(2013 年 3 月 30 日、神奈川工科大学(神  
奈川県、厚木市))

K. Nakayama, “Vertical-type metal-base  
organic transistors using polymer  
semiconductors”, JST 戦略的国際科学技  
術協力推進事業日 フィンランド研究  
交流プログラム(招待講演)(2013 年  
3 月 5 日、産業技術総合研究所つくば(茨  
城県つくば市))

C. Katagiri, K. Nakayama, “Mobility  
measurement of poly-3-hexyothiophene film  
by using charge extraction linearly  
increasing voltage method”, The 4th Asian  
Conference on Organic Electronics (2012 年  
12 月 20 日, Yamagata University, Yonezawa,  
Yamagata, Japan )

〔その他〕

ホームページ等

<http://nk.yz.yamagata-u.ac.jp/nk/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 健一 (NAKAYAMA, KEN-ICHI)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20324808

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし