

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750163

研究課題名（和文） 有機半導体界面での電荷移動を用いたキャリアドーピングの実現

研究課題名（英文） Carrier doping at the interface between organic semiconductors

研究代表者

合志 憲一（GOUSHI KENICHI）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：50462875

研究成果の概要（和文）：有機半導体単結晶の化学ドーピングによる電荷密度制御は、ドーピングが可能な分子に制限があるため困難であると考えられる。そこで、従来の単結晶へのドーピング方法に比べ制約の無い、有機半導体単結晶／有機半導体薄膜界面における電荷移動状態によるキャリアドーピング法の確立及びその基礎特性について研究を行った。その結果、有機半導体単結晶/有機半導体薄膜界面において導電率～1.0 S/cmを実現した。

研究成果の概要（英文）：The control technique of carrier density in organic semiconductor single crystals by chemical doping is unestablished due to lattice mismatching. Therefore, we investigated a control technique of carrier density by charge transfer at the interface between an organic semiconductor single crystal and an organic semiconductor film. As a result, the conductivity of 1.0 S/cm at the interface was observed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：有機半導体デバイス

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体、電荷移動錯体、有機単結晶

1. 研究開始当初の背景

半導体特有の性質の一つとして、ドーピングによるキャリア密度の制御があり、有機半導体薄膜への電荷移動錯体(CT)を利用したドーピングは有機発光ダイオード(OLED)の電気特性を著しく向上できる事が知られている。一方、高いキャリア移動度を有しているため非常に注目されている有機半導体単結晶に関しては、単結晶へのドーピングは格子

整合をとる必要があるため、キャリアドーピングが可能な分子はその分子構造によって制限を受ける。近年、電子供与性分子の有機半導体単結晶と電子受容性分子の有機半導体単結晶を重ね合わせる事によって形成された界面において金属的な電気特性が発現することが報告された¹。この結果は界面に電荷移動状態を形成させる事によって半導体接合面にキャリアドーピングされ金属的な電気特

性が実現される事を意味する。このドーピング方法は従来の単結晶への方法に比べ分子構造からの制約が無く新たな手法であると考えられる。

2. 研究の目的

有機エレクトロニクスにおいて、有機半導体へのドーピングは様々な物性を発現させるために重要な技術である。本研究では特にキャリア移動度が早い有機半導体単結晶に着目し、有機半導体単結晶へのキャリアドーピングに関する研究を行った。しかしながら、従来の有機半導体単結晶への化学ドーピングによるキャリア密度の制御は、ドーパが可能な分子に制限があるため困難であると考えられる。そこで、従来の有機半導体単結晶へのドーピング法に比べて制約の少ない、有機半導体単結晶/有機薄膜界面におけるCTによるキャリアドーピング法の確立及びその基礎物性について研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、単結晶を用いた有機電界効果型トランジスタ(OFET)の研究によってホール移動度が高いことが知られており、気相成長法(PVT)法によって比較的単結晶を得やすい5,6,11,12-Tetraphenyltetracene (Rubrene)を単結晶として用いた。洗浄した酸化膜付のシリコン基板にRubrene単結晶を張り合わせた素子に電極マスクを被せ、真空蒸着法もしくはスパッタ法によって電極を作製した。電極の製膜後、窒素雰囲気下で測定用チャンバーにサンプル素子を搬送し、電流-電圧(I-V)測定を行った。さらに、測定後、大気暴露せずに有機チャンバーに素子を設置し、有機層の製膜を真空蒸着法によって行い、同様にI-V測定を行った。比較のために、電極が製膜された酸化膜付のシリコン基板を別に用意し、有機薄膜を製膜し、I-V測定を行った。

4. 研究成果

有機半導体におけるキャリア伝導過程は、主に電極から有機半導体へのキャリア注入過程と有機半導体中でのキャリア輸送過程に分けられる。本研究の研究対象である有機単結晶/有機薄膜界面における電子物性もこれら2つの影響を含んだものであるため、詳細な検討をするためには、これらの過程を分離し、電子物性を評価しなければならない。従って、キャリア注入における障壁を十分に低下させ、オーミック接合を実現することはキャリア伝導の動作機構を明らかにするために重要である。一般的に、金属/有機半導体界面においてオーミック接合を実現するためにはホール注入層を用いる方法と使用する金属の仕事関数と有機半導体の電子準位を一致させる方法がある。代表的なホール

注入層として、有機半導体材料であるF4-TCNQ(tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane)や、金属酸化物である MoO_x 、 WO_3 、 V_2O_5 などが知られている。本研究においては、後者の電極に用いる金属を変えることで、オーミック接合を実現し、有機単結晶/有機薄膜界面におけるCTによるキャリアドーピング法の確立及びその基礎物性について研究を行った。

Rubrene 単結晶/Acceptor 性有機薄膜界面と金属電極間での接触抵抗を検討するために、様々な金属電極を用いてI-V特性を検討した。Acceptor 性有機半導体として1,3,4,5,7,8-Hexafluorotetracyanonaphthoquinodimethane (F6-TNAP)を用いた。図1(a)にRubrene単結晶にAu電極30nmを製膜しI-V特性を測定した結果と、F6-TNAPを1nm~15nmまで積層した時のI-V測定の結果を示す。Rubreneの単結晶にAcceptor性のF6-TNAPを蒸着させると、Rubreneの最高被

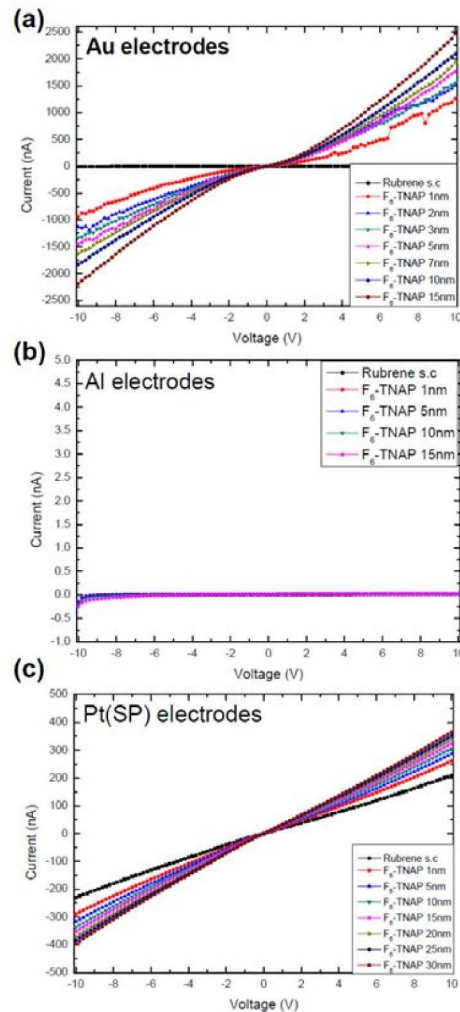


図1: Rubrene単結晶にF6-TNAPを積層した時のI-V測定結果。(a) Au電極、(b) Al電極、(c) Pt電極を使用。

占軌道(HOMO)レベルと F6-TNAP の最低被占軌道(LUMO)レベルが近いために、Rubrene の HOMO から F6-TNAP の LUMO へ電子が移動し、界面で電荷分離が起こる。その結果、界面においてキャリア密度が増加する。F6-TNAP の膜厚が増加するに従い電流が増加する。これは Rubrene 単結晶に対する F6-TNAP 薄膜の被覆率が増加するためと考えられる。しかしながら、金電極の場合、I-V 特性が非線形を示した。これは、この素子の導電率に対して接触抵抗が大きいためと考えられる。I-V 特性への注入障壁による影響を検討するために素子の電極を Al 及び Pt を用いて同様の検討を行った。図 1(b)及び(c)に Al および Pt を電極に用いた場合の I-V 特性の測定結果を示す。Al 電極の場合、素子の導電率は著しく低下した。これは Al の仕事関数が Au よりも低く、Rubrene の HOMO レベルに対する注入障壁が Au よりも大きくなったためと考えられる。一方、Au より仕事関数の大きい Pt を電極に使った場合、I-V 特性は線形を示した。Pt 電極を使用した場合、接触抵抗が非常に小さく、素子と電極界面においてオーミック接触を実現していると考えられる。加えて、F6-TNAP を積層していない場合においても、素子は Au、Al 電極を使った素子に比べて高い導電率を示した。これは Rubrene 単結晶内部、表面の不純物、欠陥などから起因する不純物キャリアに由来した結果であると考えられる。

Donor 性材料である Rubrene 単結晶上に様々な Acceptor 材料を真空蒸着し、Rubrene 単結晶/Acceptor 界面の導電率を測定した。Rubrene 単結晶に注入障壁を小さくするために Pt 電極を用い、Acceptor 材料として、 MoO_x 、F6-TNAP、HAT-CN を用いた。図 2 に Rubrene 単結晶に MoO_x 、F6-TNAP、Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile (HAT-CN) を 10nm 積層した sample 素子の I-V 特性を Rubrene 単結晶のみの場合と比較して示す。各素子の CT 界面の導電率は $\sigma_{CT}=0.16, 0.03, 0.21 \text{ S/cm}$ と見積もられた。用いた Acceptor の LUMO 準位はそれぞれ 5.7, 5.4, 5.4eV であるので、F6-TNAP が HAT-CN よりも低い値を示す原因として、LUMO 準位由来ではないと考えられる。そこで、単結晶/有機薄膜の表面構造に関して、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて検討した。図 2 の挿入図にそれぞれの Acceptor を積層した時の Rubrene 単結晶/有機薄膜上の表面形状を示す。単結晶に様々な Acceptor 性材料を蒸着すると表面構造は使用する Acceptor 性材料によって大きく変化する。 MoO_x を積層した場合、表面は粗いものの、連続的に MoO_x が被覆している。HAT-CN の場合、結晶性が高く、分子同士で凝集し結晶性膜になっている。しかしながら、グレインが成長し、他のグレインとぶつかり合い膜を

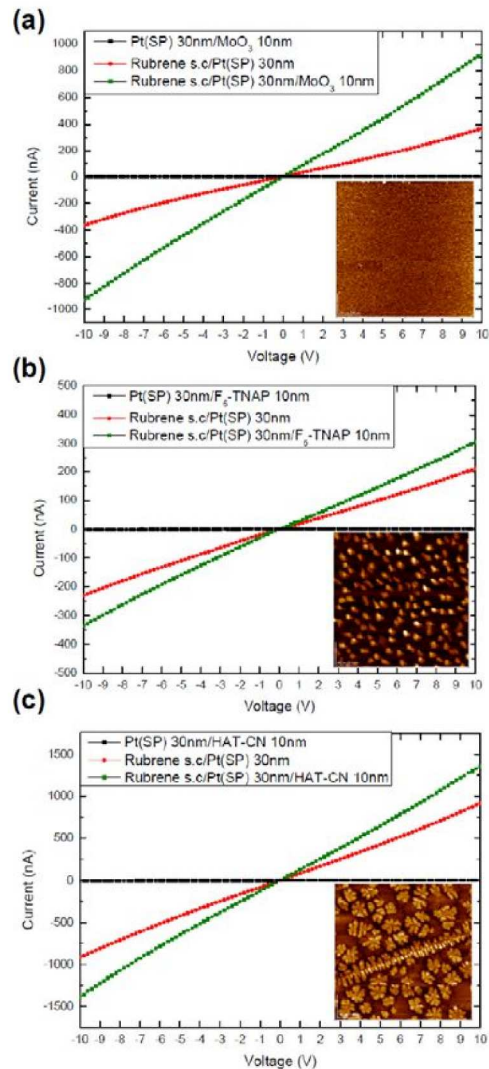


図 2: Rubrene 単結晶に (a) MoO_x , (b) F6-TNAP, (c) HAT-CN を 10nm 積層した素子の I-V 特性。(挿入図)積層膜上の AFM の Topo 像。($3 \times 3 \mu\text{m}^2$)

形成している。一方、F6-TNAP の場合、結晶性が非常に高く連続的な薄膜を形成してないことが確認された。従って、F6-TNAP 薄膜の単結晶上の被覆率の低さが HAT-CN の界面導電率より低い値になった原因であると考えられる。

使用した Acceptor 性の有機半導体は結晶性が高く、F6-TNAP に関しては連続的な薄膜形成に至らなかった。F6-TNAP は有機 EL 素子において、ホール輸送層にドーピングして使用されていることから共蒸着膜においては薄膜を形成すると思われる。そこで、アクセプター性材料: Rubrene 共蒸着膜による界面キャリアドーピングを検討した。加えて、Rubrene より Donor 性の強い Pentacene との共蒸着膜による界面キャリアドーピングにつ

いても検討を行った。Donor:Acceptor (D:A) 共蒸着膜として、Rubrene:F6-TNAP、Pentacene:F6-TNAP、Rubrene:MoO_x、Pentacene:MoO_x、Rubrene:HAT-CN、Pentacene:HAT-CN を用いて、Rubrene 単結晶/D:A 共蒸着膜界面における導電率を検討した。

電極には Pt 電極を用いて Rubrene 単結晶に MoO_x, F6-TNAP, HAT-CN と Rubrene の共蒸着膜を 10nm 積層した素子、Rubrene 単結晶のみ、及び D:A 共蒸着膜のみで構成される素子の I-V 測定を行った。いずれの場合においても、電圧に対して電流値は線形性を示す。Pentacene との共蒸着膜においても同様に、線形の I-V 特性が得られた。これらの結果から、D:A 共蒸着膜の導電率(σ_{Bulk})及び Rubrene 単結晶への D:A 共蒸着膜によるキャリアドーピングによって形成された CT 界面の導電率(σ_{CT})を見積もった。図 3 に D:A 共蒸着膜の導電率(σ_{Bulk})に対する Rubrene 単結晶/D:A 共蒸着膜に関する σ_{CT} の依存性を示す。Rubrene 共蒸着膜・Pentacene 共蒸着膜共に σ_{Bulk} が増加するに従い σ_{CT} が増加する傾向が見られた。これは共蒸着膜において生成されたキャリアが多ければ、 σ_{CT} が増加することを示唆する。従って、Rubrene 単結晶と積層した共蒸着膜中の Acceptor 分子との電荷移動から生成されたキャリアの寄与と共蒸着膜中の Donor-Acceptor パルクで起こる電荷移動によって生

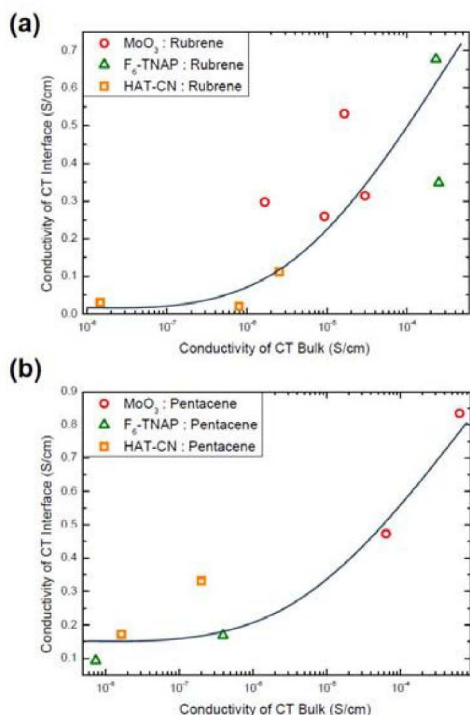


図 3: D:A 共蒸着膜の導電率(σ_{Bulk})に対する Rubrene 単結晶/D:A 共蒸着膜に関する σ_{CT} の依存性。(a) Acceptor:Rubrene, (b) Acceptor:Pentacene

成された多数のキャリアが Rubrene 単結晶に拡散したことによる寄与が CT 界面導電率の上昇の原因であると考えられる。

本研究では、Rubrene 単結晶にオーミック接触可能な Pt 電極を使い、D:A 共蒸着膜による Rubrene 単結晶へのキャリアドーピングについて検討した。加えて、Rubrene より強い Donor 性材料である Pentacene との共蒸着膜によるキャリアドーピングについても検討した。その結果 D:A 共蒸着膜の導電率の増加に従い、有機単結晶/D:A 共蒸着膜における CT 界面の導電率が増加する結果が得られた。本研究において、有機半導体単結晶への新しいキャリアドーピング方法として有機単結晶/D:A 共蒸着膜の構造について提案し、それを用いて様々な Rubrene 単結晶/D:A 共蒸着における CT 界面の導電率について検討を行い、CT 界面において導電率 ~ 1.0 S/cm を実現した。

1. H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, and A. F. Morpurgo, *Nature Mater.* **7**, 574(2008).

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 4 件)

- ① Q. Zhang, T. Komino, S. Huang, S. Matsunami, K. Goushi, and C. Adachi, Triplet Exciton Confinement in Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Charge-Transfer Cu(I) Complexes, *Adv. Funct. Mater.*, (in press). (査読有)
- ② K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, *Nature Photonics*, **6**, 253-258 (2012). (査読有)
- ③ T. Arai, K. Goushi, H. Nomura, T. Edura, C. Adachi, Two-dimensional orientation control of organic semiconducting amorphous films by mechanical brushing, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 053303 (2011). (査読有)
- ④ S. Hirata, K. Kubota, H. J. Heo, O. Hirata, K. Goushi, M. Yahiro, and C. Adachi, Improvement of electroluminescence performance of organic light emitting diodes with a liquid emitting layer by introduction of electrolyte and a hole-blocking layer, *Adv. Mater.*, **23**, 889-893 (2011). (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

- ① K. Goushi and C. Adachi, Organic Magnetoresistance Based onto Exciplex

States, Material Research Society Fall Meeting, 2010年11月29日(Boston)

- ② 合志憲一, 野村洸子, 安達千波矢, エキサイプレックスを用いた遅延蛍光有機EL素子, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年03月17日(早稲田大学)

[図書] (計1件)

- ① 安達千波矢(編集), 合志憲一(分担), 他, 講談社, 有機半導体のデバイス物性, 2012, 11.

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 遅延蛍光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

発明者: 安達千波矢

権利者: 合志憲一、吉田巧、安達千波矢

種類: 特許

番号: 特願 2012-040308

出願年月日: 2012年2月27日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

合志憲一 (GOSHU KENICHI)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号: 50462875