

## 有機相分離薄膜におけるキャリア輸送と 混合比率に依存した電子構造変化

(名大院理\*, 名大物質国際研\*\*) ○南條知紘\*, 藤本卓也\*, 松下未知雄\*, 阿波賀邦夫\*\*

### Carrier Transport and Ratio-Dependent Electronic Structures in Organic Blend Thin-Films

(Department of Chemistry\*, RCMS\*\*, Nagoya Univ.)

○Chihiro Nanjo\*, Takuya Fujimoto\*, Michio M. Matsushita\* and Kunio Awaga\*\*

【序】相分離とは、二種類以上の物質の混合物中で、異なる組成・物性をもつ成分どうしが隣り合うよりも、同一の組成・物性を持つ成分どうしが隣り合う方がエネルギー的に安定であることから、同一の組成・物性の成分が凝集し、分離する現象である。有機半導体薄膜中における  $p$  及び  $n$  型半導体の緻密でランダムな相分離構造は、バルクヘテロ接合と呼ばれる(図 1)。現在、バルクヘテロ接合構造を有する薄膜太陽電池や薄膜トランジスタなどのデバイスが盛んに研究されている。バルクヘテロ接合が示す物性は大変興味深いもので、また、この物性を理解することは半導体デバイス分野の発展においても重要である。バルクヘテロ接合構造の薄膜では、 $p$  型半導体ドメインどうし、 $n$  型半導体ドメインどうしのつながりが形成されており、キャリア輸送にパーコレーションが関与しているのではないかとされている。しかし、これまでに構造の詳細や成分間の相互作用、混合比率依存性についてあまり議論がなされてこなかった。

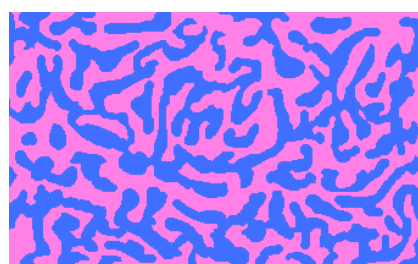
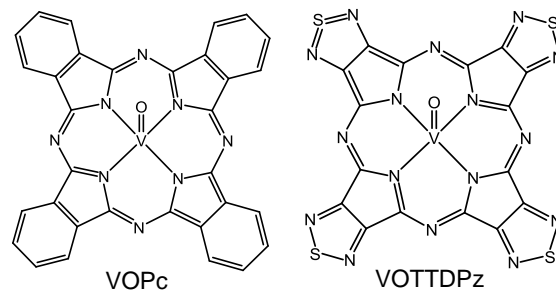


図 1. バルクヘテロ接合の相分離構造。赤色と青色のドメインはそれぞれつながりを形成(パーコレート)している。



本研究では、 $p$  及び  $n$  型半導体のフタロシアニン類縁体 VOPc と VOTTPDz [1]を様々な比率で混合した共蒸着膜を作製し、薄膜構造及び物性の比率依存性を定量的に評価した。これらの薄膜は相分離構造を形成すると考えられたので、キャリアの注入・輸送メカニズムが単純であるトランジスタを作製し、キャリア輸送とパーコレーションの相関を明らかにした。さらに、電気化学測定によって、共蒸着膜中での各成分の電子構造を調べた。また、相分離構造の薄膜では電荷分離が促進されると考えられることから、この構造の薄膜を用いて光電変換にも挑戦した。

#### 【VOPc と VOTTPDz 共蒸着膜の構造と両極性トランジスタ特性】

VOPc と VOTTPDz の蒸着速度を調節することにより、比率の異なる 6 種類の共蒸着膜を作製した。共蒸着膜の比率は、薄膜を DMSO に溶解させ、溶液の吸収スペクトルにおける VOPc 及び VOTTPDz の Q 帯の吸光度を比較して求めた。共蒸着膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて近赤外に電荷移動吸収は確認されず、分子間の強い相互作用はないと考えられ、相分離構造を形成していることが示唆された。共蒸着膜のトランジスタは、いずれの比率においても両極性特性を示した。図 2 に、共蒸着膜中に含まれる VOPc のモル比  $x$  と、 $p$  及び  $n$  型の移動度の系統的な関係を示す。VOPc の比率が高いほど  $p$  型の移動度が大きく、VOTTPDz の比率が高いほど  $n$  型の移動度が高くなる。二次元及び三次元の臨界パーコレーション濃度はそれぞれ、0.44 と 0.16 であることが分かっている。図 2 の  $p$  及び  $n$  型の移動度は、図中の点線で示した二次元の臨界パーコレーシ

ン濃度 0.44 以下でほぼ 0 となる。共蒸着膜中で VOPc と VOTTDpZ は相分離構造を形成し、二次元のパーコレーションに支配されたキャリア輸送特性が実験的に明らかとなった [2]。つまり、VOPc-VOTTDpZ 共蒸着膜では、それぞれが相分離構造の中で *p* または *n* 型半導体として働き、両極性特性が現れる。

#### 【VOPc と VOTTDpZ 共蒸着膜の電子構造】

共蒸着膜中での各成分の電子構造を調べるため、VOPc と VOTTDpZ の共蒸着膜を用いて電気化学測定を行った。図 3 は、ITO 基板上に作成した様々な比率の共蒸着膜の CV 測定の結果である。この掃引範囲では、VOTTDpZ 成分の還元のみを、個別に、可逆的に観測することができた。図中の矢印のように、共蒸着膜の混合に依存して還元電位が変化していることがわかった。このことは、共蒸着膜の比率に依存して VOTTDpZ の LUMO が段階的に変化することを示しており、その変化量は 0.2V 程度である。比率を適切に変化させることで、電極の仕事関数と VOTTDpZ の LUMO の差を 0.2 eV 程度の範囲で制御しうることが示唆された。

#### 【H<sub>2</sub>Pc と H<sub>2</sub>TTDPz 共蒸着膜を用いた光電流測定】

VOPc と VOTTDpZ の共蒸着膜は相分離構造を形成し、パーコレーションによってキャリア輸送経路が形成されている。このような構造の薄膜では、光の照射によって生じる励起子が効率よく *pn* 界面に到達し、電荷分離によってキャリアを生じるため、光電変換素子への応用が期待される。そこで、電荷分離の様子を抽出できる光電セル(図 4 挿入図:半導体層と電極の間に PVDF の絶縁層をはさまれている)を作製し、過渡光電流測定を行った。半導体層には、VOPc と VOTTDpZ の共蒸着膜と同様の相分離構造を形成し、光に対する安定性の高い H<sub>2</sub>Pc と H<sub>2</sub>TTDPz を用いた。図 4 に、光電荷分離から生じた過渡光電流シグナルを示す。ピークの積分値から、共蒸着膜において移動した電気量は単成分薄膜の 2 倍であることが分かった。共蒸着膜の相分離構造によって、光電荷分離が大きく促進されていることが分かった。

【まとめ】 *p* 及び *n* 型半導体の共蒸着膜について、パーコレーションに支配されたキャリア輸送特性を初めて実験的に明らかにした。共蒸着膜中では、混合比率に依存して *n* 型成分の LUMO が段階的に変化し、比率を適切に変化させることで電極の仕事関数との差を適切に制御しうる。さらに、相分離構造によって光電荷分離が促進されていることを確かめた。

[1] Y. Miyoshi *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 456.

[2] C. Nanjo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 14142.

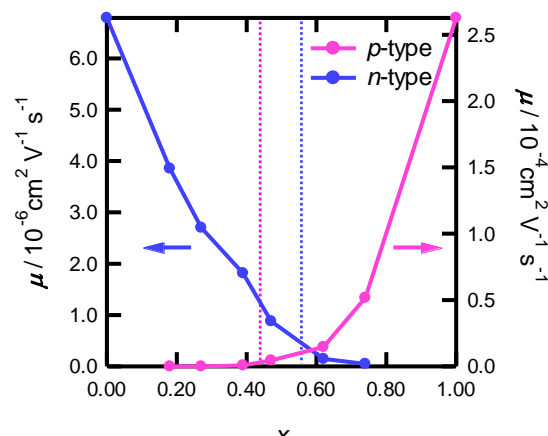


図 2. VOPc の比率 *x* と *p* 及び *n* 型移動度の関係. 赤色と青色の点線はそれぞれ、VOPc と VOTTDpZ の二次元の臨界パーコレーション濃度である。

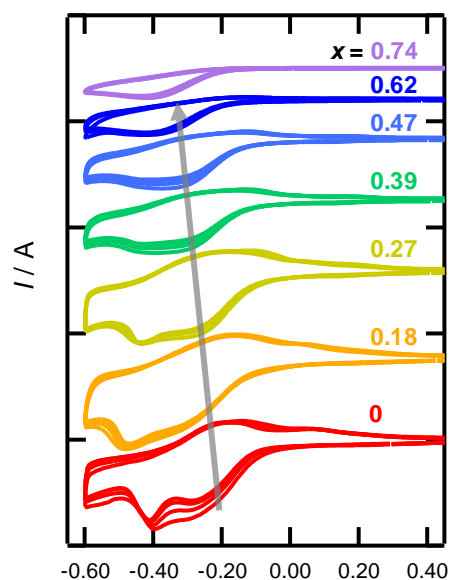


図 3. VOPc: VOTTDpZ 共蒸着膜の CV (2-5 サイクル). *x* は共蒸着膜中に含まれる VOPc のモル比を表す。

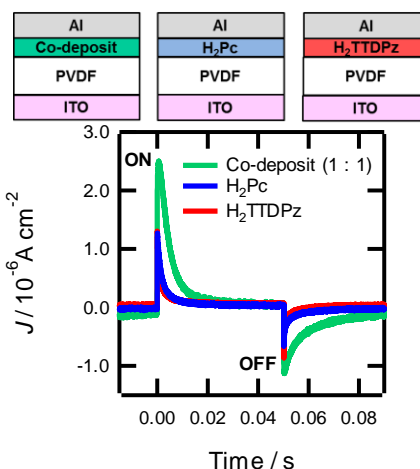


図 4. 絶縁層(PVDF)を挟んだ光電セルの構造と過渡光電流シグナル. 波長 620-630 nm, 1 mW の LED 光源を用いた。