

光誘起電荷移動を用いた有機半導体ドーピング： 変位電流測定と赤外分光による観察

(東北大・通研* , CREST**)

石井 久夫*, **, 小川 賢*, 内城 竜生*, 木村 康男*, **, 庭野 道夫*, **

【序】近年、有機電界発光 (EL) 素子や有機トランジスターをはじめとした、有機半導体を用いたエレクトロニクス素子の研究が盛んである。半導体素子研究においては、不純物をドーピングすることでキャリア密度を制御することが広く用いられており、有機半導体においても不純物ドーピングの手法を確立することが基礎的にも応用的にも重要な課題の一つとなっている。我々は、そのメカニズムを解明し、より有効なドーピング法の開発を目指している。本研究では、その手始めとして、有機半導体への大気中の酸素のドーピング現象を調べ、光照射によりドーピングを制御できることを見出したので報告する。

多くの有機半導体においては大気中の酸素が有機膜中に混入し、有機分子から酸素分子への電子移動が生じて正孔が生成し、p型半導体になると考えられている。しかしながら、このような電荷移動反応は、図1(a)のようなエネルギー図に基づいて考えると必ずしも自明とはいえない。すなわち、p型特性を示す有機半導体のイオン化エネルギーは通常 5-6eV 程度であり、酸素の電子親和力は気相で 0.45eV となっている。電子移動反応を生じるには両者のエネルギー差を埋め合わせることが必要であり、結局、最終状態での有機分子陽イオン (M^+) と酸素陰イオン (O_2^-) との間のクーロンポテンシャル (E_B) を稼ぐことで電子移動反応が生じると考えられる。ところで、ドーピングにおいてはフリーキャリアを生成することが目的であるので、電子移動反応時の E_B が大きい場合、生成した正孔 (M^+) はドーパントイオンに束縛されるため、フリーキャリアとはなりにくい。

我々は、不純物への電子移動によるフリーキャリアの生成の効率を高めるための方策として、光照射により系に余剰のエネルギーを与えて E_B を小さくすることが鍵となると考えた。そこで、不純物添加に加えて、有機薄膜が吸収する波長の光を照射することで、最終状態の E_B を小さくし、フリーキャリアの生成効率を高めることを試みた。

【結果と考察】図2にペンタセンを用いた電界効果トランジスター (FET) の結果を示す。図2の左は変位電流測定 (DCM) の結果である。DCMは、電気化学のサイクリックボルタンメトリと同様の測定法を有機デバイスに適用したものであ

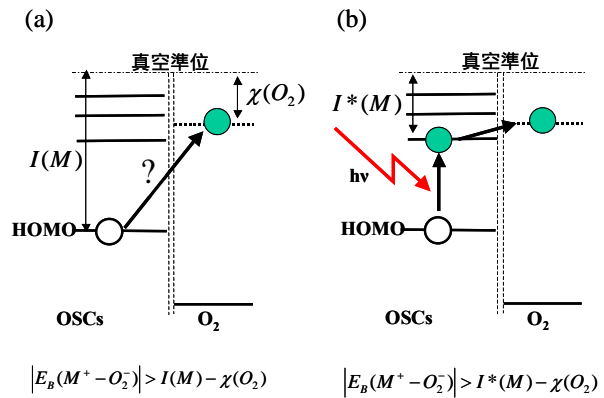


図1 有機半導体分子 (M) と酸素分子間の電子移動：
(a)基底状態での電荷移動、(b)光誘起電荷移動

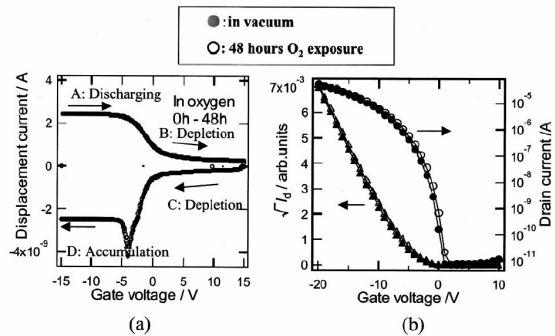


図2 ペンタセン FET の変位電流特性 (左) とトランスファー特性 (右) の酸素暴露による変化

り、電流変化から素子中のキャリアの振る舞いについて情報を得ることが出来る。ここでは、紙面の都合で詳細には触れないので、詳しくは文献[1]を参照されたい。DCM の結果で重要なことは、図中の C から D の領域への変化部分であり、ゲート電圧 0V 付近を境に電流が増加しているが、これはソース・ドレイン電極からペンタセンへの正孔注入によるものである。図 2 の右図は FET のトランスファ特性（ソース - ドレイン間電流のゲート電圧に対する変化）である。図 2 の両図とも真空下で測定した場合（ ）と遮光下で 1 気圧の酸素にさらした場合（ ）との間でほとんど変化が観測されていない。このことは、ペンタセンに対する酸素ドーピング効果は暗所では実効的ではないことを意味している。

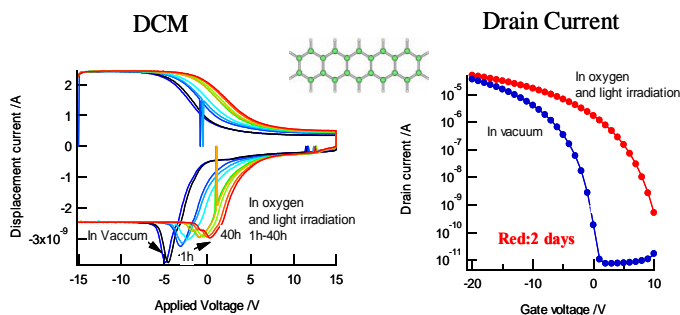


図 3 ペンタセン FET の変位電流特性（左）とトランスファ特性（右）の酸素暴露と光照射による変化

次に、素子を酸素雰囲気のまま 430nm の青色光を照射した結果を図 3 に示す。DCM およびトランスファ特性ともに正のゲート電位側へシフトしていることがわかる。これは、酸素へのドーピング効果が進み酸素陰イオンの空間電荷が発生したため正孔注入の敷居電位がシフトしたものと考えられる。この結果は、光照射が酸素ドーピングを促進していることを示唆している。この効果は、暗所下の酸素雰囲気に戻しても数時間程度維持される。

このことは、不純物量を増減することだけでなく、照射光量を変化させることでキャリア密度を制御できる可能性を示しており、新しいドーピング手法への発展が望まれることから我々はこの現象を“光誘起ドーピング”と呼んでいる[2]。

この現象のメカニズムを解明するために、DCM カーブのシフト量を照射光のエネルギーの関数として測定した結果を図 4 に示す。図 4 のように照射光のエネルギーが増すと DCM カーブのシフト量は増大した。Frenkel 型励起子が生成する 1.8eV 付近ではシフト量の変化が小さいのに対して、電荷移動 (CT) 励起子が生成する 2.2eV 付近より高エネルギー側ではシフト量が増加している。このことより、光誘起ドーピングでは、図 1 (b) のように、CT 励起子状態を経由した電子移動反応によりドーピング効果が高められているものと考えられる。講演では、ペンタセンの他に、ポリチオフェンを用いた FET においても同様の結果が得られることや、光誘起ドーピングにより正のポラロンが生成することを赤外分光から見出した結果などについても報告する。

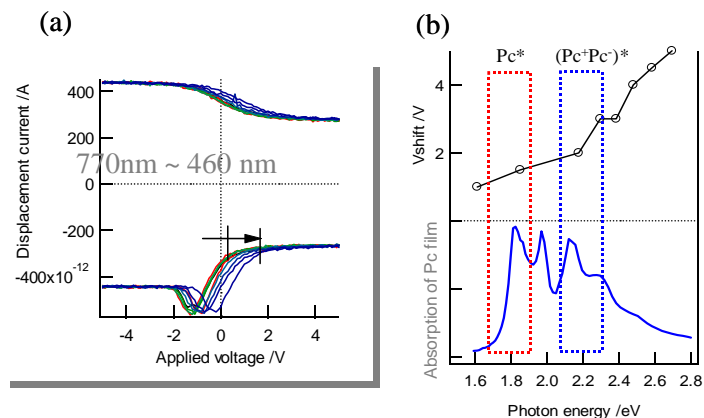


図 4 光照射下の酸素雰囲気中でのペンタセン FET の DCM カーブ (a) 観測されたシフト量の照射光エネルギー依存性 (b). (b) 図の下の曲線はペンタセン層により吸収された光量分布。

[1] S. Ogawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, L1275 – L1278 (2003)

[2] S. Ogawa et al., *Appl. Phys. Lett.* 86, 252104 (2005)