

## 1D17

### 熱起電力と伝導度測定による C<sub>60</sub> 膜の n 型ドーピングに関する研究

(名大院理\*, 名大高等研究院\*\*) ○林直樹\*, 金井要\*, 大内幸雄\*, 関一彦\*\*,

【序】近年、有機電界発光素子、有機薄膜トランジスター、有機太陽電池など有機半導体薄膜を用いた有機素子が実用化されつつある。これらの素子の性能はキャリア(電子や正孔)の膜への注入や膜中での伝導に大きく依存する。このような有機膜の電気特性は雰囲気によって大きく影響されることが知られており、物質本来の伝導特性を調べるには、残留酸素や水蒸気がほとんど無視できる超高真空雰囲気での測定が望まれる。しかし、これまでこのような測定はまだかなり限られている[1,2]。

最近電子受容性や電子供与性の物質をドーパントとして膜中に混入させ、膜中でのキャリア数やフェルミ準位の HOMO-LUMO ギャップ中での位置の制御などにより、キャリアの注入特性や電気特性を向上させる研究が進められている。電子受容性の物質を有機膜中に混入させる p 型ドーピングの研究としては、フッ素化したテトラシアノキノジメタン(F<sub>4</sub>-TCNQ)をドーパントとして用いた研究などが進められている[3,4,5]。n 型ドーピングに関する研究についてはアルカリ金属をドーパントとして用いた研究が行われてきたが、反応性が高いアルカリ金属の取り扱いの難しさなどから、電子供与性の有機分子による n 型ドーピングの研究が行われつつある。[6,7] これらの報告は低真空ないし高真空程度の真空度で行われた実験であるが、一方では、チタニルフタロシアニン薄膜トランジスターが超高真空下と酸素曝露下では伝導特性が n 型から p 型に逆転することが報告されており[8]、雰囲気気体の影響がドーピングにおいても大きな問題となることが分かっている。従って、ドーピングの研究についても、やはり超高真空下での実験からの出発が望まれる。

本研究では測定試料作製から膜の伝導度測定と熱起電力(ゼーベック係数)測定までを一貫して超高真空中で行える装置を設計・製作し、有機膜の n 型ドーピングに関する検証をおこなった。測定試料はフラーレン(C<sub>60</sub>)膜に n 型ドーパントとして知られる電子供与体アクリジンオレンジベース(AOB:構造式を図1に示す)を共蒸着法で混入して作製し、大気に曝すことなく伝導度測定と熱起電力測定をおこなった。熱起電力測定は有機膜内での温度の違う 2 点間に生じる単位温度あたりの起電力を測定する手法で、ゼーベック係数  $S$  の符号は電子が主要なキャリアとなっているときは負、正孔が主要キャリアの時は正となる。また  $S$  の絶対値から、n 型の場合はフェルミ準位と伝導帯のエネルギー差、p 型の場合はフェルミ準位と価電子帯のエネルギー差がわかる。ただし良く精製した高絶縁性膜では熱起電力測定は再現性が悪く、何らかのドーピングを行う等により、伝導度が向上した膜についてのみ信頼できるデータが得られた。これらの手法を用いて、C<sub>60</sub>膜、AOBをドーピングしたC<sub>60</sub>膜の電気特性が大気や酸素によってどの様に影響を受けるか調べ、これらの膜の電子構造を明らかにする事を試みた。

【実験】 C<sub>60</sub>は東京化成から純度 99.9%のものを購入し、(i) そのまま用いた試料と、(ii) 2 回昇華精製した試料について実験を行った。AOB はアルドリッチから純度 75%のものを購入し、昇華精製をおこない使用した。基板はガラス基板を用い、2つの Ag 電極をマスクを用いた真空蒸着により作成し、さらに大気に曝すことなく C<sub>60</sub>膜を2電極間に真空蒸着法にて堆積させた。伝導度とゼーベック係数は 30 度から 80 度まで 10 度刻みで測定し、結果をアレニウスプロットした。

【結果と考察】 図 1 に (a) 超高真空下(ベース圧力:  $BP=3 \times 10^{-8}$  Pa)で AOB をモル比で 1.5%混入させた  $C_{60}$  膜、(b) 超高真空下( $BP=3 \times 10^{-8}$  Pa)で膜作製した未ドーピングの  $C_{60}$  膜、(c) バリアブルリークバルブを用いて意図的に真空度を下げ、高真空下( $BP=4 \times 10^{-4}$  Pa)で膜作製した未ドーピングの  $C_{60}$  膜、の 3 種類の膜の伝導度の温度依存性を示す。(a)(b)の比較から、AOB をドーピングすると伝導度は大きくなり、電気が流れやすくなった事が分かる。

図 2 に(a) のドーピング膜のゼーベック係数の温度依存性を示す。係数は負であり、有機膜中で電子が主要なキャリアである事を示している。上記の電気伝導度の向上と併せ、AOB を 1.5%という少量混入する事で、効率的に n 型ドーピングできたことが分かった。

未ドーピング  $C_{60}$  膜についても、(b) の超高真空下での値は、Bhuiyanらによって報告されている値( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa で  $4 \times 10^{-5}$  S  $cm^{-1}$ )[9]よりも約 3 桁大きい Bhuiyanらの実験と同じ真空度まで下げた (c) の実験結果は、彼らの値とほぼ同程度になっている。このことから、超高真空中で作製した  $C_{60}$  膜においては  $C_{60}$  に含まれる残留不純物の影響で比較的大きな伝導度を示し、 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa 程度の真空度で作製した  $C_{60}$  膜では残留酸素により  $C_{60}$  中の不純物の働き(イオン化による電子の放出、あるいは電荷移動による電子トラップの充満など)が不活性化させられていると考えられる。

図 3 に超高真空中で作製した AOB ドーピング  $C_{60}$  膜を大気曝露した結果を示す。大気に曝す事で伝導度が 5 桁以上小さくなっており、AOB によるドーピング効果も消えている。この場合にも電子受容性の性質を持つ酸素分子が、 $C_{60}$  膜中に存在する、ドナー性物質(残留不純物や意図的に加えられた AOB)の働きを不活性化していると考えられる。

発表では連続 2 回昇華精製をおこなった  $C_{60}$  試料を用いた測定の結果や、伝導度とゼーベック係数の酸素分圧依存性についても報告する予定である。

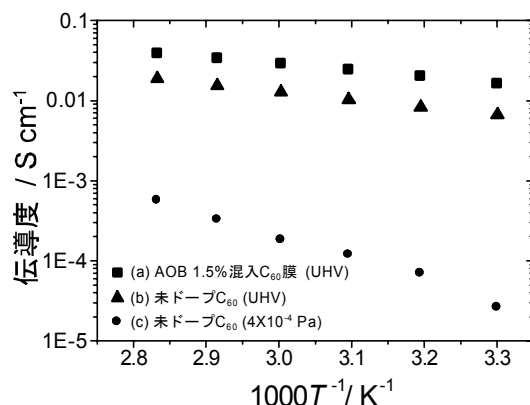


図 1 (a) 超高真空下で AOB をモル比で 1.5%混入させた  $C_{60}$  膜、(b) 超高真空下で膜作製した未ドーピングの  $C_{60}$  膜、(c) 高真空下で膜作製した未ドーピングの  $C_{60}$  膜の伝導度の温度依存性

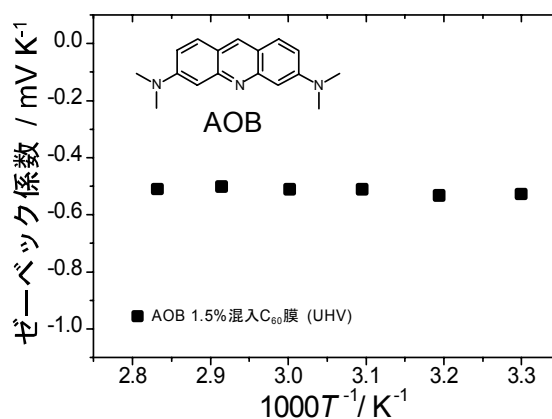


図 2 AOB をモル比で 1.5%混入させた  $C_{60}$  膜のゼーベック係数の温度依存性

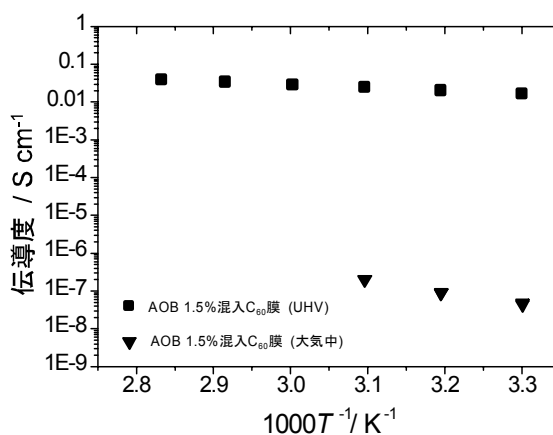


図 3 AOB をモル比で 1.5%混入させた  $C_{60}$  膜の超高真空中と大気中での伝導度

[1] C. K. Chan *et al.*, Adv. Funct. Mater. **16**, 831 (2006).  
 [2] S. Yaginuma *et al.*, Thin Solid Films **486**, 218 (2005).  
 [3] B. Maennig *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 195208 (2001).  
 [4] J. Blochwitz *et al.*, Org. Electron. **2**, 97 (2002).  
 [5] W. Gao *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4040 (2001).

[6] A. G. Werner *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4495 (2003).  
 [7] F. Li *et al.*, J. Appl. Phys., in press.  
 [8] H. Tada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 873 (2000).  
 [9] M. K. H. Bhuiyan *et al.*, Thin Solid Films **441**, 187 (2003).