

有機導電性薄膜キャリア輸送特性の非破壊評価技術開発

山下将嗣¹、島内宏和¹、高橋英樹¹、山田雄介^{1,2}、奥崎秀典³、佐々木孝彦⁴、大谷知行^{1,2}

¹理研 テラヘルツイメージング研究チーム、²東北大学大学院 理学研究科、

³山梨大学総合医工学部、⁴東北大学金属材料研究所

研究背景

有機導電性材料は、有機ELや有機太陽電池、有機トランジスタ等、軽量・大面積・低コスト・フレキシブル等を特徴とする次世代エレクトロニクスを支える基盤として盛んに新規材料や新規デバイスの研究開発が行われている。有機エレクトロニクスの応用範囲を拡大する上で重要な低コスト・低温プロセスでの高性能・長寿命なデバイス実現にはキャリア輸送特性の向上が重要であるが、シリコン半導体等、無機材料で利用されているホール測定は低移動度な材料評価が困難であり、新たなキャリア輸送特性評価技術の開発が期待されている。

本研究では有機導電性薄膜キャリア輸送特性の非破壊・非接触評価技術の開発へのTHz波技術応用を目指して、(1)導電性高分子

PEDOT:PSSのTHz帯からIR/UV帯にわたる超広帯域分光解析法[1]、(2)広帯域THz時間領域分光エリプソメトリシステムの開発を進めている。

(1)導電性高分子PEDOT:PSSのTHz-IR/UV超広帯域分光測定

導電性高分子PEDOT:PSSの膜作製材料及び作製条件とTHz帯光学伝導度及びIR/UV反射スペクトルの関係について調べるために、2種類のグレード(PAG及びPH1000)のPEDOT:PSSコロイド水溶液を用いて、EG添加の有無、水溶液のpH値を変化させて作製した試料の測定を行った。図1にPAG及びPH1000グレードの比較結果を示す。PAG及びPH1000ともにEG添加によりTHz帯光学伝導度は増大している。XRDの結果からEG添加によって、PEDOTの結晶サイズ増大が報告されており[2]、結晶性向上による高次構造の変化がTHz帯光学伝導度の増大として表れていることが明らかになった。一方、IR/UV反射スペクトルには明瞭なプラズマ共鳴が表れているが、PAGとPH1000の比

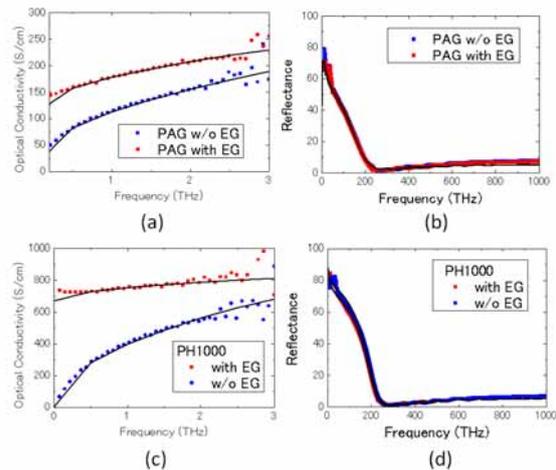


図1 PEDOT:PSSのTHz帯光学伝導度及びIR/UV反射スペクトルグレード依存性

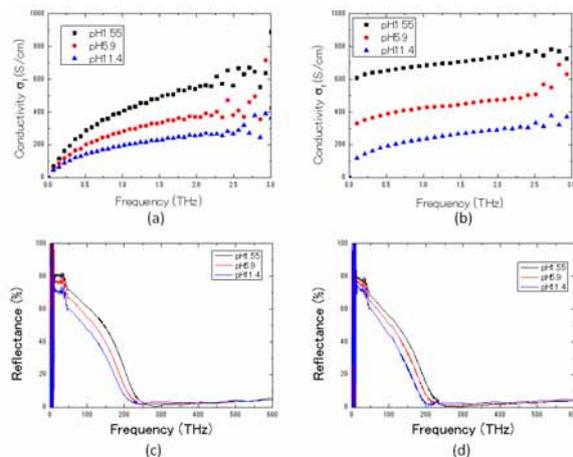


図2 PEDOT:PSS THz帯光学伝導度及びIR/UV反射スペクトルのpH依存性

較ではプラズマ振動数及びキャリア散乱周波数がグレードによって大きく異なることが示唆された。

図2に PEDOT:PSS コロイド水溶液(PH1000グレード)の pH 値を変化させたときの結果を示す。pH 増大とともに、THz 帯伝導度の低下と IR/UV 反射スペクトルのプラズマ周波数の低下が観測された。ESR 及び XRD の結果から、pH の増大とともにキャリア濃度の低下に伴うポーラロンの増大(スピン共鳴信号増大)及び、PEDOT 結晶性の低下が報告されており[2]、THz-IR/UV 広帯域スペクトルの測定は、これらの結果とのよく一致している。表1に構造乱れによるキャリアの弱局在化を考慮した Localization modified Drude model によるフィッティングによって求めたキャリア輸送パラメータをまとめた結果を表1に示す。

表1 LD モデルによる THz-IR/UV 超広帯域分光スペクトルの解析結果

試料作製条件	ω_p (THz)	Γ (THz)	$C/(k_F v_F)^2$ (fs ²)	N_c (10 ²⁰ /cm ³)	μ (cm ² /Vs)	$k_F l$	σ_{dc} (S/cm) (THz/four)
PAG With EG pH 1.5	1633	496.4	3.1	6.6	1.02	1.3	107/ 155.3
PAG w/oEG pH1.5	1490	389.0	6.6	5.5	1.416E-2	1.0006	1.25/1.27
PH1000 with EG pH 1.5	1778	297.8	5.6	8.1	3.6	1.43	473/ 462.7
PH1000 with EG pH 1.5	1929	320.4	3.2	9.2	4.5	2.9	670/806
PH1000 with EG pH 1.5	1816	299.1	4.5	8.2	4.4	1.58	586/661
PH1000 with EG pH 5.9	1621	301.6	6.59	6.5	2.1	1.29	309/345.6
PH1000 with EG pH 11.4	1358	268.9	11.7	4.6	1.3	1.09	99.0/76.7
PH1000 w.oEG pH 1.5	1540	211.1	22.28	5.89	0.0778	1.0036	7.34/7.4
PH1000 w.oEG pH 1.5	1596	182.2	29.8	6.4	0.026	1.01	2.704/2.68
PH1000 w.oEG pH 5.9	1520	217.6	21.1	5.7	1.184E-2	1.0005	1.088/1.07
PH1000 w.oEG pH 11.4	1480	270.3	13.67	5.4	8.23E-3	1.0006	0.71675/ 0.729

(2) THz時間領域分光エリプソメトリシステム(THz-TDSE)の開発

有機デバイスで用いられる数十nmの有機半導体薄膜やTHzに対して不透明な基板上的有機薄膜のキャリア輸送特性の評価を目的として、THz時間領域分光エリプソメトリシステムの開発を進めている。反射系は、低キャリア濃度試料、薄膜に対する測定感度の向上、さらに不透明基板上的薄膜への適用が可能など非破壊評価システムとして優れたポテンシャルを有しているが、通常の反射型THz-TDSではリファレンスミラーと試料の位置ずれによる位相誤差の制御が困難なため、リファレンスが不要なTHz-TDSEの開発を進めている。システムには広帯域THz波発生用非線形光学結晶としてGaP結晶、検出にLT-GaAs光伝導素子を用いた。図3に構築したシステムを用いて試料としてPEDOT:PSS薄膜を測定した結果を示す。図3(c)はTHz-TDSE、図3(d)は透過型THz-TDSにより求めたPEDOT:PSS薄膜の複素光学伝導度である。透過型THz-TDSで3THz程度にとどまっていた測定帯域をTHz-TDSEでは6THz程度まで拡大することに成功した。今後は測定精度の向上と測定帯域のさらなる拡大を目指して開発を進める。また、Optical pump-THz probe型THz-TDSEの開発により、キャリアドーピングされていない有機半導体薄膜

のキャリア輸送特性評価を進める予定である。

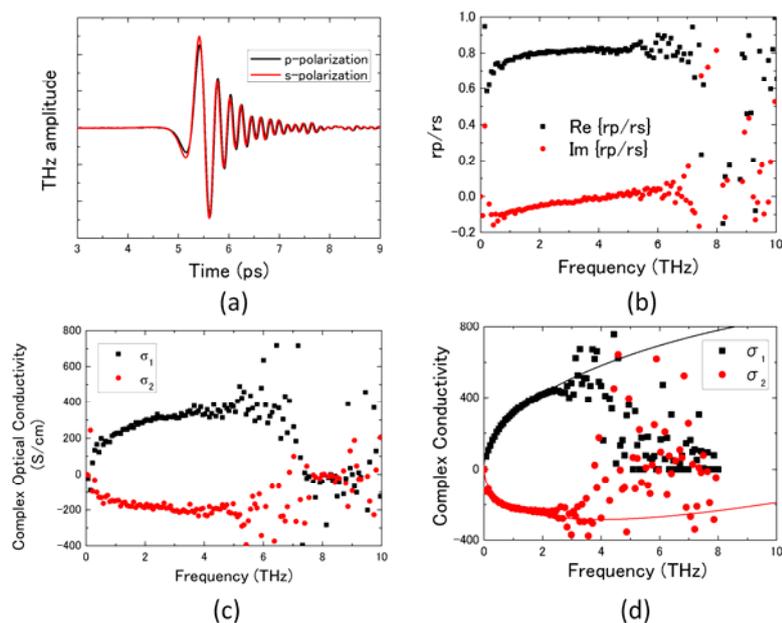


図3 THz-TDSEによるPEDOTの測定結果 (a) THz時間領域分光エリブソメトリ波形、(b) 複素反射係数比、(c) THz帯複素光学伝導度、(d) 透過型THz-TDSで取得したTHz帯複素光学伝導度。

まとめ

以上のように、THz帯光学伝導度には、有機分子の高次構造の乱れの影響が堅調に現れ、IR/UV反射スペクトルには分子鎖内のキャリアダイナミクスを反映したプラズマ振動共鳴スペクトルが観察されることが分かる。薄膜の作製条件を変化させて得られたスペクトルはLDモデルでよく再現できており、PEDOT:PSSにおけるキャリア輸送特性は、キャリアが弱局在化した金属絶縁体境界の乱れた金属的描像でよく説明できる。一方、THz-TDSEシステムの測定帯域約6THzが得られており、光伝導素子を用いた従来の透過型THz-TDSの測定帯域約3THzから広帯域化することに成功した。

参考文献

- [1] M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, H. Okuzaki, "Effect of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) studied by terahertz and infrared-ultraviolet spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* 99, 143307 (2011).
- [2] T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. sasaki, "PEDOT nanocrystal in highly conductive PEDOT:PSS Polymer Films," *Macromolecules* 45, pp. 3859-3865 (2012).