

## 冷間等方圧加圧による有機薄膜の電気伝導性の向上

## Enhancement of electrical characteristics of organic films by cold isostatic pressing

九大 OPERA<sup>1</sup>, JST ERATO<sup>2</sup> ○松島敏則<sup>1,2</sup>, 江崎有<sup>1</sup>, 安達千波矢<sup>1,2</sup>OPERA Kyushu Univ.<sup>1</sup>, JST ERATO<sup>2</sup> ○T. Matsushima<sup>1,2</sup>, Y. Esaki<sup>1,2</sup>, C. Adachi<sup>1,2</sup>

E-mail: tmatsum@opera.kyushu-u.ac.jp, adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

成膜した有機薄膜中には粒界や電極/有機界面などに微細な空隙が残されており、有機薄膜の電気伝導性を低下させる原因となっている可能性がある(Appl. Phys. Lett. 101, 193307 (2012)や Jpn. J. Appl. Phys. 49, 040204 (2010))。例えば高圧印加により空隙を押し潰すことができれば、有機薄膜の電気伝導性、ひいては有機デバイス特性を向上させることができるであろう。メタルフリーフタロシアニン(H<sub>2</sub>PC)蒸着膜に冷間等方圧加圧(cold isostatic press, CIP)を行うことで膜厚が約40%減少することが報告されている(Appl. Phys. Express 4, 111603 (2011))。そこで本研究では、H<sub>2</sub>PC 蒸着膜に CIP を行った際の電気伝導性について検討したので報告する。

厚み 197 nm の H<sub>2</sub>PC 薄膜および厚み 2492 nm の H<sub>2</sub>PC 厚膜を基板の上に真空蒸着し(蒸着速度: 0.1 nm/s、基板温度: 室温)、ポリマーバック中に真空バックした。室温の水中で 60 分間・200 MPa(約 2000 気圧)の条件で CIP を行った。常圧に戻した後にバックから基板を取り出した。

H<sub>2</sub>PC 薄膜に CIP すると 197 nm から 132 nm に厚みが 34% 減少した。H<sub>2</sub>PC 厚膜においては 2492 nm から 1494 nm に厚みが 40% 減少した。水を圧力媒体として等方的に圧力が印加されるので基板内の膜厚分布はほとんど無かった。また、大気中に一週間放置しても膜厚が元に戻ることは無かった。CIP により膜厚方向に圧縮されても膜面積には変化が無かったため、CIP により空隙が押し潰され、膜密度が向上したことが考えられる。厚みの減少から考えると、膜密度はそれぞれ 1.56 倍と 1.67 倍に増加したことになる。AFM 測定により、蒸着直後の薄膜では 30 nm 程度の粒子構造が観測されたが、CIP を行うと粒子が連結され、表面粗さおよび表面積が減少した。

ホールオンリー素子を作製したところ、H<sub>2</sub>PC 薄膜では注入律速電流が観測され、約 10 倍に電流密度が増加した。一方、H<sub>2</sub>PC 厚膜では輸送律速電流が観測された(図 1)。空間電荷制限電流解析の結果、CIP によりホール移動度が  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V s}$  から  $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に約 2000 倍に増加していることが分かった。CIP によりホール移動度が大幅に増加した原因として次のことが考えられる。

(1) キャリア輸送を妨げると推測される H<sub>2</sub>PC 膜中の空隙が押し潰された。(2) H<sub>2</sub>PC 薄膜デバイスにおいて電流密度の立ち上がり電界が減少していた。この結果は CIP により電極と H<sub>2</sub>PC 界面の接触が向上したことを示す。(3) X 線回折測定

の結果、面間隔と結晶粒サイズの変化および結晶構造の歪みは生じていないが、CIP により結晶粒が回転していることが分かった。つまり、基板法線方向の結晶軸が  $\alpha$  層 a 軸方向からキャリア伝導に優れた  $\alpha$  層 c 軸方向に変化した。(4) 熱刺激電流測定の結果、ホールトラップ密度が  $8.2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  から  $4.7 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  に減少していた。トラップの起源は明らかではないが、空隙の減少により粒界トラップが減少したことが考えられる。

本研究では H<sub>2</sub>PC に CIP を行うと電気伝導性が大幅に向上することを見出した。今後、他の有機材料においても同様な検討を行い、有機デバイス特性を向上させることを狙う。

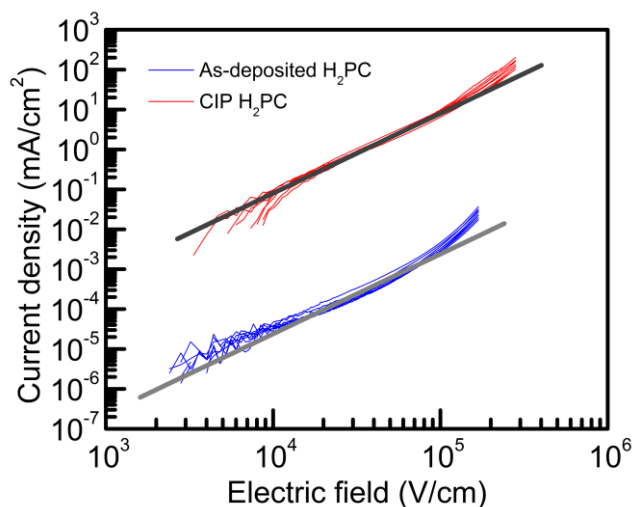


図 1. H<sub>2</sub>PC 厚膜のホールオンリーデバイスの電流密度-電界強度特性. 黒線は空間電荷制限電流式を用いたフィッティング結果を示す。