

電極 / n 型ドーピング高分子半導体における電子注入の評価 Electron Injection on Metal/n-doped Polymer Semiconductor

○崎山 晋¹、岩下 大空¹、水谷 直貴²、藤田 克彦^{1,2}、(1. 九大総理工、2. 九大先端研)

°Shin Sakiyama¹, Hirotaka Iwashita¹, Naoki Mizutani², Katsuhiko Fujita^{1,2}

(1. Kyushu Univ., 2. Kyushu Univ. IMCE)

E-mail: katsuf@asem.kyushu-u.ac.jp

高分子材料と同溶媒に溶解できるドーパントが少ないことから n 型ドーピングは極めて困難であった。^[1] 本研究室では高効率なドーピング法である Evaporative Spray Deposition using Ultradilute Solution (ESDUS) 法^[2]を開発し、ppm オーダーの超希薄溶液から素子を作製することに成功している。ドーピングによって Fermi 準位を制御することで金属/半導体接合のキャリア注入形態が変化することは無機半導体では広く知られているが、n 型高分子半導体ではこれまでに知見がない。本研究では仕事関数の異なる電極を用いたエレクトロオンリーデバイス(EOD)を作製することで、n 型ドーピングによる金属/有機半導体接合制御を確立し、従来低仕事関数の活性金属を使うことを余技なくされていたデバイス設計を見直すことを目指す。

本研究ではホストポリマーに Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene](MEH-PPV)、n 型ドーパントに炭酸セシウム(Cs₂CO₃)を用いて EOD を作製した。洗浄したガラス基板上に下部電極 Al を 50nm 真空蒸着し、MEH-PPV 溶液に Cs₂CO₃ を 0~10.0wt% の割合で加え、Al 電極上に ESDUS 法を用いて MEH-PPV: Cs₂CO₃ 層を 110nm 成膜した。その後上部電極である Al, Ca をそれぞれ 50nm 真空蒸着し 2 種類の EOD を作製し、電流-電圧特性 (J-V)、空乏層幅を評価した。

図 2 に上部電極にを用いた EOD の J-V 特性を示す。Cs₂CO₃ のドーピング濃度の増加に伴い電流密度が大きく向上した。上部電極に Ca を用いた素子では、ドーピング濃度 0, 0.2, 2.0wt% において順バイアス下で逆バイアス下よりも約 1 桁大きい電流密度が観測された。これは Al と Ca の仕事関数の差により、Al/MEH-PPV 接合面により大きなキャリア注入障壁位が形成され、Ca 電極からの電子注入がより効率的に行われたためだと考えられる。しかし、10.0 wt% ドープした素子では、順バイアス・逆バイアス下の両方でほぼ同程度の電流密度が観測され、整流特性が失われた。Cs₂CO₃ のドーピング濃度 10.0wt% で整流特性が失われるこの挙動は、ショットキー接合により形成された空乏層が n 型ドーピングによるキャリア密度の増加とともに狭くなることによって、キャリアがトンネル効果で効率よく注入されると理解できる。このことは、安定な高仕事関数金属を陰極に用いることができ、有機デバイスの素子設計に大きな自由度を与えることができると考えられる。

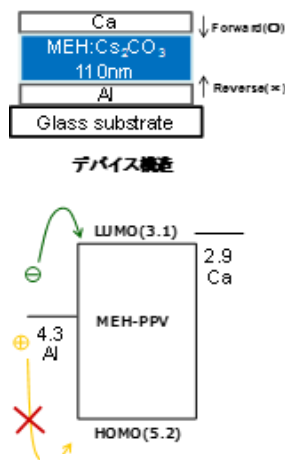


図 2. エレクトロオンリーデバイスの電流-電圧特性

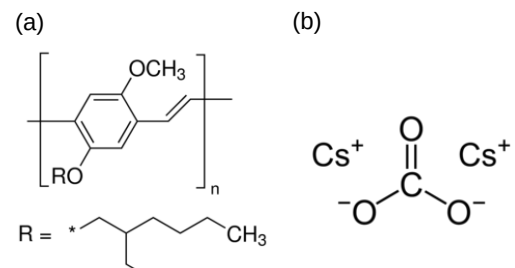
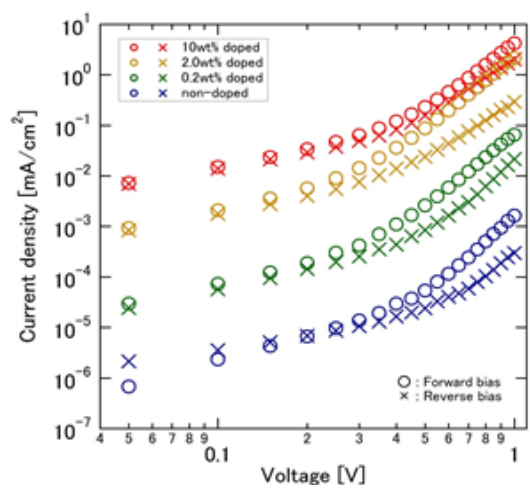


図 1. MEH-PPV のおよび Cs₂CO₃ 分子構造



[1] M. Lu, Herman et al, J. Polym. Sci. Part B **49**, 1745 (2011)

[2] S. Sakiyama, N. Mizutani, and K. Fujita, Jpn. J. Appl. **55**, 4S, 04EL03 (2016)