

# インピーダンス分光法による銅フタロシアニン 薄膜のキャリア輸送特性の評価

樋元健人<sup>1</sup>・大久保貴志<sup>1,3\*</sup>・前川雅彦<sup>2</sup>・黒田孝義<sup>1</sup>

## Carrier Transport Properties of Copper-Phthalocyanine Thin Films Based on Impedance Spectroscopy

*Kento HIMOTO,<sup>1</sup> Takashi OKUBO,<sup>1,3\*</sup> Masahiko MAEKAWA,<sup>2</sup>  
and Takayoshi KURODA-SOWA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *School of Science and Engineering, and <sup>2</sup>Research Institute for  
Science and Technology, Kinki University, 3-4-1 Kowakae,  
Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502, Japan*

<sup>3</sup> *PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8  
Honcho Kawaguchi, Saitama, Japan*

*E-mail address: okubo\_t@chem.kindai.ac.jp*

(Received, January 14, 2015)

### Abstract

Impedance spectroscopy is one of the useful techniques to investigate carrier transport properties of materials such as electrical conductivity, carrier mobility and recombination time of the carriers. We estimated the carrier mobilities of copper phthalocyanine thin films by using the impedance measurements. The carrier mobilities were estimated to be  $10^{-8}\sim 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/Vs.

### 1. 緒言

現代社会において半導体素子は我々の生活から切り離せないものとなっている。現在普及している半導体素子はシリコンに代表される無機半導体を用いたものが一般的であるが、近年有機半導体材料を用いた新しい素子も注目され活発に研究開発が行われている。ここで半導体素子を開発する上で避けて通れないのが材料

の特性評価である。半導体の場合、電気の流れやすさを示す電気伝導度よりも、電子や正孔といったキャリアがどれだけの速度で移動できるかを示すキャリア移動度というパラメータで評価される場面が多い。キャリア移動度  $\mu$  [cm<sup>2</sup>/Vs] と電気伝導度  $\sigma$  [S/cm] は

$$\sigma = en\mu \quad (1)$$

の関係をもつ。ここで  $e$  は電気素量、 $n$  はキャリア密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ] である。キャリア密度は半導体素子においてはデバイスの環境（例えばトランジスタにおいてはゲート電圧の変化）により変化するが、キャリア移動度はその様なデバイス環境によって変化せず分子固有のパラメータであると考えられるため、材料そのものを評価する場面でよく用いられる。キャリア移動度の単位は  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  であり、単位電界あたりのキャリアの移動速度であると定義されている。

このキャリア移動度は有機半導体を評価する上で極めて重要なパラメータとなっている。すなわち、有機半導体デバイスは将来的にインクジェットやロール・ロール・ロールなどの塗布プロセスを利用することで、より安価な半導体素子を開発できる可能性があることから次世代半導体材料として期待されているが、実際キャリア移動度は無機半導体材料に比べて極めて小さく、このキャリア移動度をいかに大きくするかが有機半導体材料を開発する上で一つの鍵となっている。ここで、実用化に向けての有機半導体材料のキャリア移動度として  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という値が一つの目安となっている。これは、現在液晶ディスプレイの薄膜トランジスタとして使われているアモルファスシリコンのキャリア移動度であり、それと同程度のキャリア移動度を持つ有機半導体であれば、その材料でトランジスタを作製することで液晶ディスプレイを動作させる程度の性能を得ることができるためである。

有機半導体の実用化には、キャリア移動度など材料特性の向上が不可欠であるが、そのためには条件にあった測定法が必要である。キャリア移動度の測定方法としても数種類提唱されているが、何れも方法も一長一短がある。例えば、レーザー光により電極近傍に発生したキャリアが外部電場によって半導体内を通過する時間を測定する TOF (Time-of-Flight) 法や、電界効果型トランジスタを作製し、その飽和電流領域や線形領域からドリフト移動度を算出する FET (field effect transistor) 法、高電圧を印加することにより電極界面付近の半導体内に空間電荷領域を形成し、蓄積されたキャリアが流れることで発生する空間電荷制限電流からキャリア移動度を見積もる SCLC (space charge limited current) 法等があ

るが、TOF では厚膜な試料が必要なため実際のデバイスに近い条件での測定には不向きであり、FET は多くの場合横型の素子であるため、これも太陽電池等縦型の素子に向けた材料の評価が行いにくい。SCLC は太陽電池や有機 EL など、実際の素子のスケールで測定可能であるが、アンバイポーラな素子だと両キャリアを同時に流してしまい移動度の区別がつかなくなる。最近では、キャリア移動度の測定方法としてインピーダンス分光 (IS) 法を用いたものが報告されており、これはキャリア移動度だけでなく、再結合時間、局在状態分布等様々なパラメータを得られる [1]。この方法では、直流電圧に重畳して微小正弦波電圧信号 ( $V = V_0 \exp(i\omega t)$ ) を加えることで得られる応答電流信号 ( $I = I_0 \exp[i(\omega t + \phi)]$ ) の位相差、電流振幅から半導体内のバルク抵抗、粒界抵抗、電極半導体界面抵抗のインピーダンスを算出する [2]。求めたインピーダンスからキャリア移動度を算出するには、電流の式、Poisson の式、電流連続の式を用いる。このとき拡散電流及び捕獲準位は無視するものとする。これらの方程式より

$$Y_1 = G_1 + jB_1 \quad (2)$$

が得られ、この時の  $G_1$ 、 $B_1$  はそれぞれ

$$G_1 = \frac{g\theta^3}{6} \frac{\theta - \sin\theta}{(\theta - \sin\theta)^2 + \left(\frac{\theta^2}{2} + \cos\theta - 1\right)^2} \quad (3)$$

$$B_1 = \omega C_1 = \frac{g\theta^3}{6} \frac{\frac{\theta^2}{2} + \cos\theta - 1}{(\theta - \sin\theta)^2 + \left(\frac{\theta^2}{2} + \cos\theta - 1\right)^2} \quad (4)$$

である [3]。  $g$  は微分コンダクタンス (低周波領域のコンダクタンス) であり、 $\theta(\omega t_1)$  は走行角である。  $g$  は次式で表される。

$$g = \frac{9}{4} \varepsilon \mu \frac{V_0}{d^3} \quad (5)$$

上記のことから、単一キャリア注入素子である場合の等価回路は RC 並列回路になることがわかる。このような条件下において、高周波域から低周波域にかけてコンダクタンスは増加し、キャパシタンスは減少する。これは、高周波域においては直流電圧により注入されたキャリア

による空間電荷が微小交流電圧に追従できなくなるためである。この時の周波数から走行時間を求めることによりキャリア移動度の測定が可能となる<sup>[4]</sup>。今回、有機太陽電池や有機トランジスタの半導体材料として広く使われている銅フタロシアニン (Copper Phthalocyanine ; CuPc) の蒸着膜に関してインピーダンス分光測定によりキャリア移動度の評価を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

本実験ではあらかじめ ITO 透明電極 (Indium Tin Oxide ; 10 Ω/sq.) がパターンニングされたガラス基板を使用した。この ITO 電極パターンニング基板上に導電性高分子である PEDOT:PSS (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) ; CLEVIOS P AI4083) を 3000 rpm、10 s の条件でスピンコートし、160 °C で 20 分熱アニールを行った。その後、真空蒸着により CuPc (150 nm) / Ag (50 nm) / Au (50 nm) の順に成膜した (Fig. 1)。この素子の交流インピーダンス分光

測定を行い、キャリア輸送特性の解析を行った。今回の実験では、DC を印加しない状態から 8 V まで 1 V 間隔で測定を行った。

## 3. 結果と考察

素子のインピーダンス分光測定の結果、Fig.2 のような Cole-Cole plot (インピーダンスの虚部  $Z''$  をインピーダンスの実部  $Z'$  に対してプロットした図) が得られた。Cole-Cole plot における半円の直径は素子の抵抗成分に相当するため、印加電圧が大きくなるにつれて素子抵抗が減少し、このことからこの素子内部にキャリアが注入されていることがわかる。また、周波数に対するインピーダンスの虚部  $Z''$  (Fig. 3(a)) およびモジュラスの虚部  $M''$  (Fig. 3(b)) のプロットを見ると、両者とも近い周波数領域に緩和応答が観測されたことから、これらの応答は同一成分によるものであることが示唆される (複素モジュラス  $M^*$  と複素インピーダンス  $Z^*$  には  $M^* = M' + jM'' = 1/e^* = j\omega C_0 Z^*$  の関係がある)。ここで、 $M''$  (Fig.3 (b)) に着目す

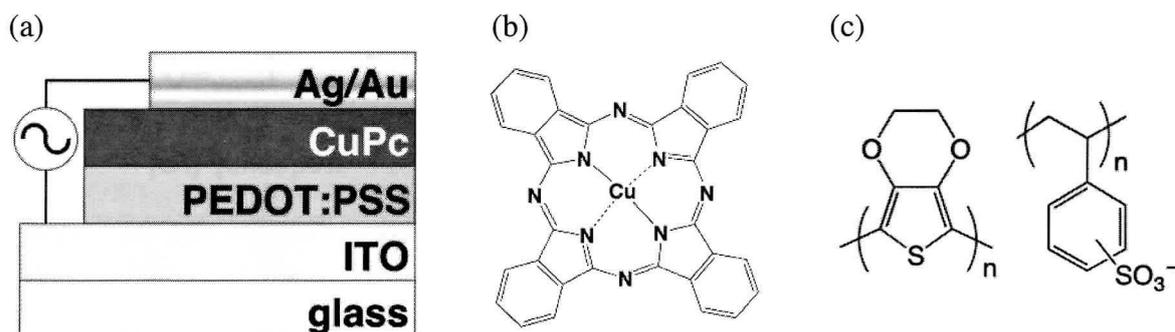


Fig. 1 (a)測定に用いた素子構造 (b)CuPc の構造 (c)PEDOT:PSS の構造

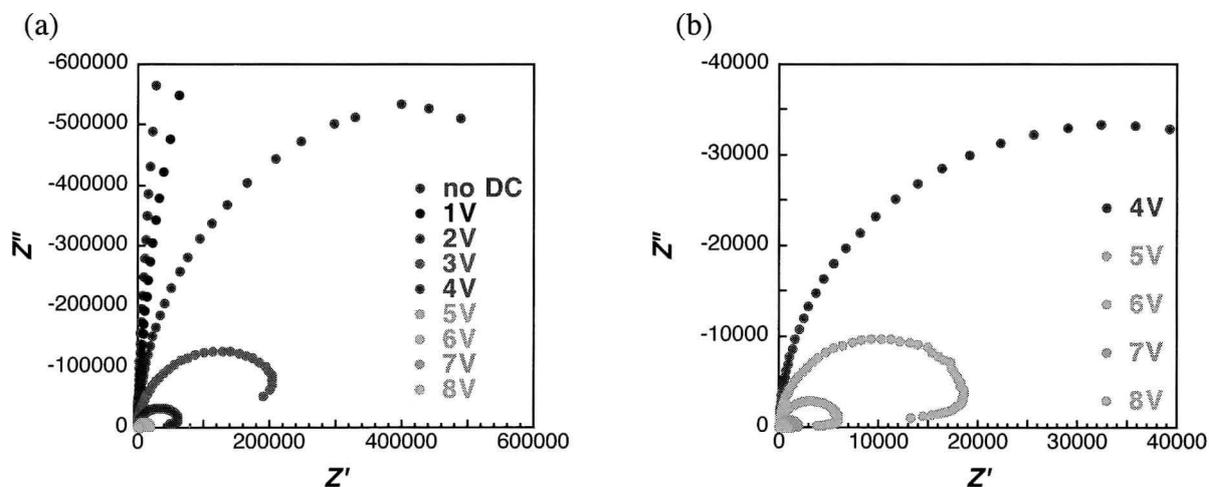


Fig. 2 CuPc 蒸着膜の Cole-Cole plot (a)印加電圧 0~8 V (b)印加電圧 4~8 V((a)の拡大)

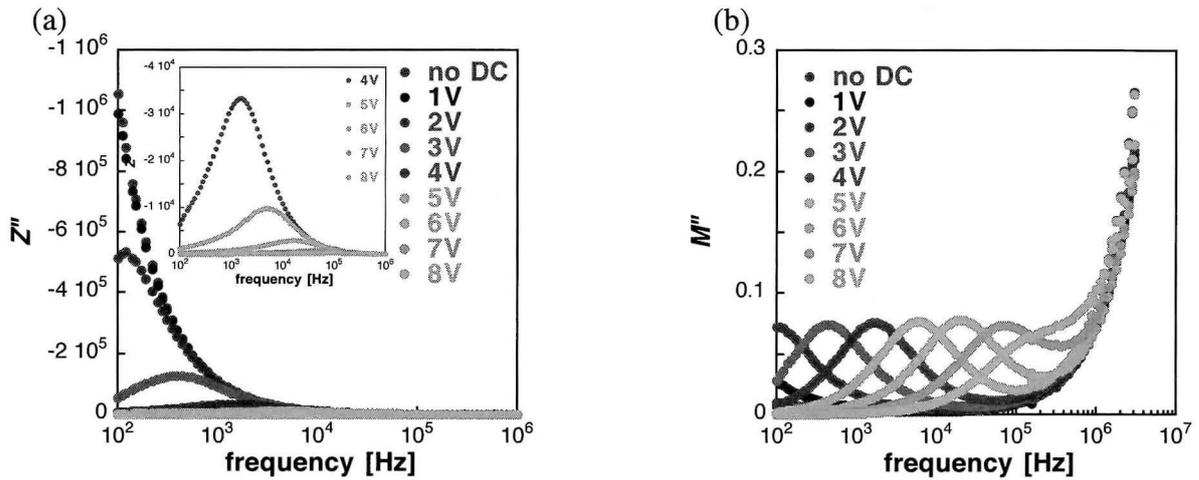


Fig. 3 CuPc の(a)インピーダンス虚部 (b)モジュラス虚部 の周波数特性

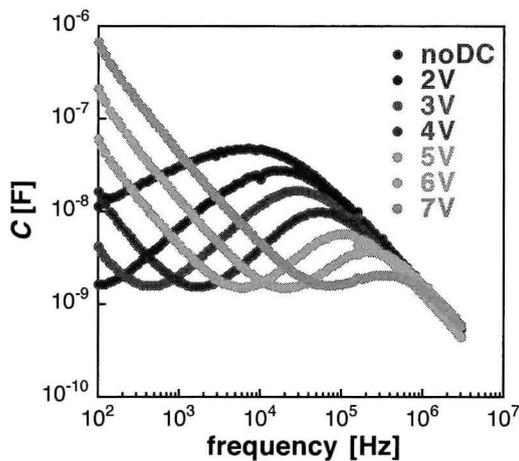


Fig. 4  $M''$ から算出した静電容量の周波数特性

ると、緩和周波数は印加電圧が大きくなるにつれ高周波側にシフトしている。このとき、ピークトップの値にほとんど変化がないことから静電容量は変化しておらず、単一キャリア素子であることがわかる。ここで、静電容量とモジュラスの虚数部  $M''$  との間には

$$M'' = C_0 / 2C \quad (6)$$

の関係があることから、 $M''$  の値より静電容量を算出した (Fig. 4)。この結果を用いて

$$-\Delta B = \omega(C - C_0) \quad (7)$$

の関係より  $-\Delta B$  に変換し、その周波数特性をプロットしたものが Fig. 5 である。このとき、最も低周波側で  $-\Delta B$  が極大値

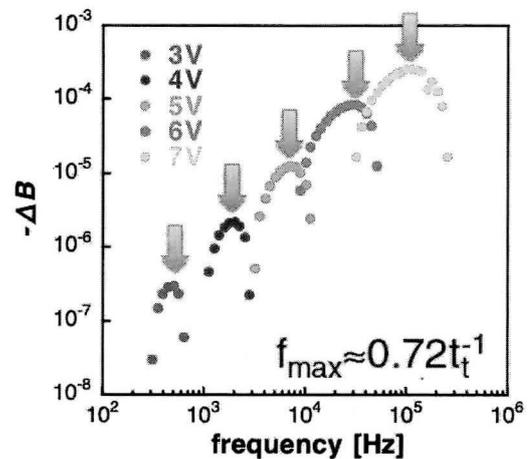


Fig. 5  $-\Delta B$  の周波数特性

をとる周波数と走行時間  $t_t$  には次のような関係がある。

$$t_t \approx 0.72 f_{\max}^{-1} \quad (8)$$

ここで、空間電荷制限領域における走行時間とキャリア移動度には

$$\mu = \frac{4 d^2}{3 t_t V} \quad (9)$$

の関係があることから、導出した走行時間から各 DC 印加電圧時のキャリア移動度を算出した。その結果、それぞれ印加電圧 3 V で  $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、4 V で  $5.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、5 V で  $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、6 V で  $4.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、7 V で  $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  と見積もられた (fig. 6)。これらのキャリア移動度は印加電圧の増大に従って大きくなっており、印加電圧の 1/2 乗

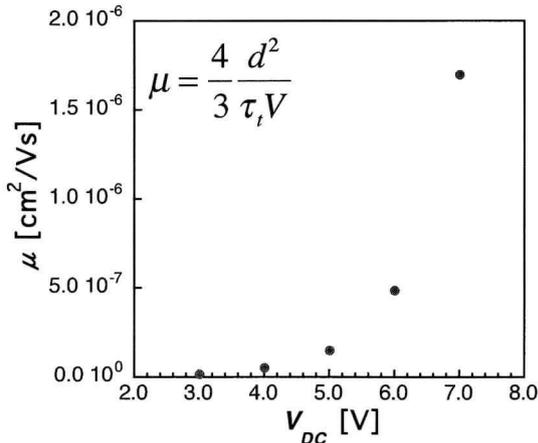


Fig. 6  $-\Delta B$  より算出したキャリア移動度

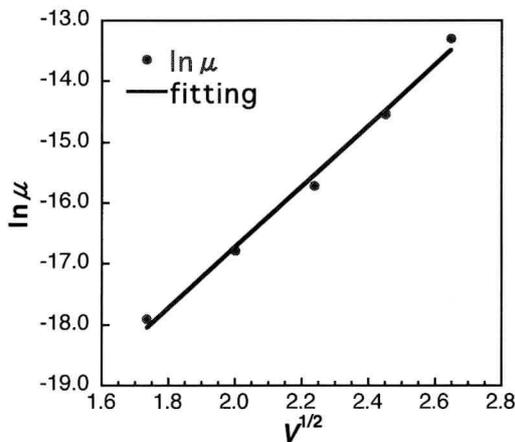


Fig. 7 キャリア移動度の Poole-Frenkel モデルによるフィッティング

に対して  $\ln \mu$  をプロットすると、 $\ln \mu$  は印加電圧の  $1/2$  乗に比例していることから、キャリア移動度が電界に対し依存性をもつとする Poole-Frenkel モデル<sup>[5]</sup>でフィッティングできる (Fig. 7)。関係式は以下の通りである。

$$\mu(F) = \mu(0) \exp\left(\beta F^{\frac{1}{2}}\right) \quad (10)$$

上式において、 $F$  は電界、 $\mu(F)$  は電界に依存するキャリア移動度、 $\mu(0)$  は電界がない状態での移動度を示す。 $\beta$  は比例定数である。このことから、今回測定した CuPc 蒸着膜が、有機半導体に多く見られる分子性固体の性質を示していると考えられる。

以上、今回インピーダンス分光測定より CuPc 薄膜のキャリア移動度を算出し

た。しかしこれらの値は、実際これまで報告されている CuPc 薄膜のキャリア移動度 (例えば TFT を用いて測定された例では  $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[6]</sup>) に比べて極めて小さい値にとどまった。これは、今回作製した銅フタロシアニン薄膜の成膜性の違い、DC によるキャリア注入や測定機器の測定限界幅、根本的に測定法の原理の違いなど複数の理由が考えられる。しかし、基本的には半導体層を電極で挟んでインピーダンス分光測定を行うだけでキャリア移動度が算出できるこの手法は、有機薄膜太陽電池など様々な電子デバイスに利用可能な半導体材料を探索するうえで極めて有用である。特に、近年本研究室では、金属錯体を用いた新しい薄膜太陽電池の開発を目指しており、以上の手法は従来半導体材料として着目されてこなかった新しい材料系にも十分応用可能な手法であることから、今後様々な金属錯体に関しても測定を行っていくことを予定している。

#### 謝辞

この研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(c) (No. 25410077)を用いて一部行ないました。

#### 参考文献

- [1] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 043301.
- [2] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken (2005)
- [3] T. Nagase, K. Kishimoto, and H. Naito, *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, 5026.
- [4] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *J. Appl. Phys.*, 2008, **47**, 8965
- [5] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, R656.
- [6] Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalappur, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 3066.