

博士論文概要

論文題目

振動分光法を用いたポリ(3-ヘキシルチオフェン)有機デバイスのキャリアに関する研究
Study on Carriers in Organic Devices Fabricated with Poly(3-hexylthiophene) by Vibrational Spectroscopy

申請者

山本	潤
Jun	YAMAMOTO

化学・生命化学専攻 構造化学研究

2016年6月

有機デバイスの特性は有機半導体中に形成あるいは存在するキャリアに起因し、キャリアの濃度・電荷・移動度などがデバイス特性を決める要因となる。キャリア形成の由来は有機デバイスの種類に応じて様々であり、電極からの電荷注入（有機 EL）、光誘起（有機太陽電池）、電界効果ドーピング（絶縁ゲート有機トランジスタ）、電気化学ドーピング（電解質ゲート有機トランジスタ）などが知られている。

共役系ポリマーはポリマー系有機半導体材料として広く用いられる材料であるが、キャリアとして、ポーラロン（電荷 $+e$ または $-e$ ；スピン $1/2$ ）およびバイポーラロン（電荷 $+2e$ または $-2e$ ；スピン 0 ）が知られている。これらキャリアの構造や形成機構および定性的・定量的解析（種類や組成、濃度、分布など）は有機デバイスを理解する上で重要である。可視・近赤外領域の吸収スペクトルには、キャリアの電子遷移が観測され、赤外・ラマンスペクトルには、キャリアの振動遷移が観測される。また、赤外・ラマン分光法は、有機薄膜中の微量なキャリアの形成を感度良く *in situ* 観測でき、材料の配向や結晶性に関する知見を得ることもできる有用な測定手法である。

本研究ではポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）を対象とし、赤外・ラマン分光法を用いることで、P3HT 中に形成されるキャリアの解析およびキャリアのデバイス特性への影響について研究した。P3HT は p 型有機半導体ポリマーの代表であり、形成されるキャリアには正ポーラロンと正バイポーラロンの 2 種類がある。本研究の成果としては、両キャリアを個別に形成する高濃度ドーピングの手法を提示し、両キャリアの赤外・ラマンスペクトルの取得からキャリアの同定を可能としたこと、両キャリアの熱的安定性や移動度、ドーピングレベルの閾値などデバイス特性に影響する諸物性の情報を得たこと、有機デバイスの特性に寄与するキャリアを同定しその動作機構を明らかにしたこと、などが挙げられる。特に、従来不明瞭であった導電性高分子の高濃度ドーピング状態、およびそれに起因するデバイス特性の解明に対して明瞭なる新しい知見を付与した。

本論文は 6 章より構成される。

第 1 章は、本論文の序論であり、本研究の背景と目的を示す。

第 2 章は、化学ドーピングにより P3HT 薄膜中に生成した P3HT のキャリア構造を解析したものである。P3HT 薄膜中に正ポーラロンと正バイポーラロンを個別に形成し、赤外・ラマンスペクトルおよび熱安定性・導電性などの諸物性を測定した。減圧下で塩化鉄（Ⅲ）（ FeCl_3 ）の気体と反応させる気相ドーピング法では、P3HT 薄膜を均質かつ高濃度にドーピングし、両キャリアの生成が可能であった。ドーピングが低・中濃度では正ポーラロンが、高濃度では正バイポーラロンが形成された。キャリアの赤外スペクトル測定では、中性 P3HT のスペクトルと比べて吸光度が 2 桁以上大きく、また、スペクトル波形も大きく異なった。また、正ポーラロンから

正バイポーラロンに変化するにつれ、メインバンドは吸光度を下げつつ約 1310 cm^{-1} から約 1260 cm^{-1} まで低波数側に大きくシフトしたため両キャリアの同定が可能であった。一方、ラマンスペクトル測定では、正ポーラロンおよび正バイポーラロンの電子吸収に位置する 830 nm を励起光に用いることで、キャリアの高感度な観測が可能であった。また、中性 P3HT のメインバンドが 1448 cm^{-1} であったのに対して、正ポーラロンでは 1412 cm^{-1} に低波数側に、正バイポーラロンでは 1470 cm^{-1} に高波数側にシフトし、キャリアの区別がより明瞭であった。取得したこれらスペクトルはキャリア同定の指標スペクトルとなり、有機デバイス中に形成するキャリアの解析に適用可能である。加熱処理に対する両キャリアの安定性の観測からは、正ポーラロンが安定状態、正バイポーラロンが準安定状態であった。また、 FeCl_3 ドーピング下での P3HT の導電率は、中性から正ポーラロン、正バイポーラロンに変化するにつれ、 10^{-5} , 10^2 , 1 S cm^{-1} と変化した。導電率の変化は移動度の変化を意味し、正ポーラロンの移動度は正バイポーラロンよりも 2 桁近く大きい結果となった。

第 3 章は、有機薄膜太陽電池のバッファ層で生成するキャリアについての研究であり、バッファ層による電荷移動効率向上の機構を解析したものである。有機薄膜太陽電池では、P3HT は光照射によって正ポーラロンを形成する。正ポーラロンは P3HT 中を移動し、アノード電極であるインジウム・スズ酸化物 (ITO) 電極あるいは銀 (Ag) 電極に正の電荷を渡す。アノード電極と P3HT の界面に、厚み 1 nm 前後の金属酸化物 (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 など) の超薄膜を挿入すると、正電荷の移動効率が上昇し、太陽電池のエネルギー変換効率が向上する。2 章で述べた共鳴ラマン測定から、 MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 の作用により光照射が無い状態であってもアノード電極/P3HT 界面に極微量ながら P3HT の正ポーラロンが存在することを明らかにした。正ポーラロンは約 1.6 と約 0.5 eV に 2 本の吸収を示すことから、正ポーラロンが形成されると中性 P3HT の最高被占軌道から約 0.5 eV 高い位置に P3HT の正ポーラロンの局在電子準位が形成されることになる。その結果、 0.5 eV の局在準位が ITO や Ag のフェルミ準位と重なり、正電荷の移動障壁を低減し、有機薄膜太陽電池の特性向上に寄与することを解明した。

第 4 章は、電界効果ドーピングにより P3HT 中に形成されるキャリアについての研究であり、絶縁ゲート有機トランジスタの動作機構を解明したものである。酸化シリコン (SiO_2) や有機絶縁材料であるポリパラキシリレン (PPX) をゲート絶縁体材料として、ゲート電極 (Metal) /絶縁体 (Insulator) /P3HT (Semiconductor) /ソース電極の構造からなる MIS デバイスを作製し、FT-IR 差スペクトル法でデバイスのゲート電圧誘起赤外吸収スペクトルのその場観測を行った。電界効果ドーピングで形成したキャリアは FeCl_3 ドーピングとの比較から正ポーラロンに帰属され、正

バイポーラロンには帰属されなかった。正ポーラロンはゲート絶縁層との界面に蓄積するが、その面密度 N は理論的に、 $N = \epsilon_0 \epsilon_r E / e$ (E , 電場; e , 電気素量; ϵ_0 , 真空中の誘電率; ϵ_r , 比誘電率) で表される。 $\epsilon_r E$ に対して、 1290 cm^{-1} (SiO_2), 1265 cm^{-1} (PPX) の赤外メインバンドの強度をプロットすると、PPX を用いたデバイスの赤外強度は同程度の $\epsilon_r E$ に対して SiO_2 デバイスよりも小さく、絶縁材料の違いがキャリアの注入効率に影響することを示した。誘起されるキャリアの最大面密度は 10^{12} cm^{-2} のオーダーであり、この面密度では正ポーラロンの形成に留まることが分かった。このように絶縁ゲート有機トランジスターの動作機構は P3HT 中に形成された正ポーラロンであると結論付けた。

第 5 章は、イオン液体を用いた電気化学ドーピングにより P3HT 中に形成されるキャリアについての研究であり、イオン液体ゲートトランジスターの動作機構を解析したものである。イオン液体に 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIM][TFSI]) を使用し、トランジスターのキャリア生成部分に相当するガラス/ITO (ゲート電極) /P3HT (100 nm; アニールなし) /イオン液体 (0.15 mm) /ITO (ソース電極) /ガラス構造のデバイスを作製した。ゲート電圧 ($-V_G$) 印加下で P3HT のラマンスペクトルをその場観測するとスペクトルは 2 段階の変化を示し、正ポーラロンおよび正バイポーラロンの形成が確認された。 $-V_G$ が 2.5 V より低い範囲で正ポーラロンが、3.5 V より高い範囲で正バイポーラロンが形成し、キャリア形成が電極電位に依存した結果であった。また、3.0 V では両者が混在した状態であった。正バイポーラロンが形成し始める 2.5 V におけるキャリアの数を反応電荷量から算出し、これを面密度に換算すると 10^{16} cm^{-2} のオーダーで、絶縁ゲート有機トランジスターの最大面密度より 4 桁も高く非常に高濃度にドーピングされていた。次にトランジスター構造のデバイスを作製し、ゲート電圧とドレイン電流の関係、ゲート電圧と形成されるキャリアの種類をその場観測した。ドレイン電流は正ポーラロンの形成に伴い増加し、正バイポーラロンの形成に伴い減少するという明瞭な結果が得られた。電気化学測定の結果から正ポーラロンの移動度は、キャリア体積密度が $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (ドーピングレベル (チオフェン環あたりのキャリア数) で 15 mol%) の時に最大値 $0.31 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を示した。また、正バイポーラロンが生成をはじめるときのキャリア密度の閾値は $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (33 mol%) であり、薄膜全体がほぼ正バイポーラロンとなるキャリア密度は $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (44 mol%) で、この時の移動度は $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。このようにイオン液体トランジスターにおいては、正ポーラロンが伝導機構を担い、正バイポーラロンの生成はデバイスに負の影響を与えることが分かった。

第 6 章は、本論文の総括と展望であり、P3HT のキャリアに関する結論および本研究の他材料・他デバイスへの適用など今後の展開について述べる。

早稲田大学 博士 (理学) 学位申請 研究業績書

氏名 山本 潤 印

(2016年 6月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者 (申請者含む)
論文 (主業績)	<p>○Jun Yamamoto and Yukio Furukawa, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 644 (2016) 267–270. "Raman study of the interaction between regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and transition-metal oxides MoO₃, V₂O₅, and WO₃ in polymer solar cells"</p> <p>○Jun Yamamoto and Yukio Furukawa, <i>Org. Electron.</i> 28 (2016) 82–87. "Raman characterization and electrical properties of poly(3-hexylthiophene) doped electrochemically in an ionic liquid-gated transistor geometry"</p> <p>○Jun Yamamoto and Yukio Furukawa, <i>J. Phys. Chem. B</i> 119 (2015) 4788–4794. "Electric and vibrational spectra of positive polarons and bipolarons in regioregular poly(3-hexylthiophene) doped with ferric chloride"</p> <p>○Yukio Furukawa, Jun Yamamoto, Don-Chan Cho, Tatsuo Mori, <i>Macromol. Symp.</i> 205 (2004) 9–17. "Voltage-induced infrared spectra from polymer field-effect transistors"</p>
論文 (関連)	<p>Yukio Furukawa, Kotaro Akiyama, Ippei Enokida, <u>Jun Yamamoto</u>, <i>Vib. Spectrosc.</i> 85 (2016) 29–34. "Raman spectra of carriers in ionic-liquid-gated transistors fabricated with poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)"</p> <p>Yukio Furukawa, Hiroki Takao, <u>Jun Yamamoto</u>, Shinobu Furukawa, <i>Synth. Met.</i> 135/136 (2003) 341–342. "Infrared absorption induced by field-effect doping from poly(3-alkylthiophene)s"</p>
講演	<p>Yukio Furukawa, Kotaro Akiyama, <u>Jun Yamamoto</u>, 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS8), Wien, Austria, July 12–17, 2015. "Raman spectra of carriers in ionic-liquid-gated transistors fabricated with poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)"</p> <p>秋山 浩太郎, <u>山本 潤</u>, 古川 行夫, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 神奈川, 2015 年 3 月 11 日–14 日, 11p-D3-15. "PBTTT/イオン液体有機トランジスタのキャリア解析と電流電圧特性に関する研究"</p> <p>秋山 浩太郎, <u>山本 潤</u>, 古川 行夫, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 2014 年 9 月 17 日–20 日, 19a-A5-8. "ラマン分光法による PBTTT/イオン液体有機トランジスタのキャリア解析"</p> <p>Yukio Furukawa and <u>Jun Yamamoto</u>, 4th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, Korea University, Korea, August 21–23, 2014. "Raman study on carriers in organic electronic devices"</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p><u>Jun Yamamoto</u> and Yukio Furukawa, XXIV International Conference on Raman Spectroscopy, Jena, Germany, August 10–15, 2014. "Raman spectroscopic study of polarons and bipolarons of regioregular poly(3-hexylthiophene) in an ionic-liquid-gated transistor"</p> <p><u>Jun Yamamoto</u> and Yukio Furukawa, International Symposium on Integration of Chemistry and Bioscience, Tokyo, Japan, January 15–16, 2014. "Raman spectroscopic study of polarons and bipolarons in regioregular poly(3-hexylthiophene)/ionic liquid transistors and their influences on the devices"</p> <p><u>山本 潤</u>, 古川 行夫, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013 年 9 月 16 日–20 日, 19P-C5-11. "ラマン分光法によるポリ(3-ヘキシルチオフェン)/イオン液体有機トランジスタのキャリア解析"</p> <p><u>Jun Yamamoto</u> and Yukio Furukawa, The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Changchun, China, September 1–3, 2013. "Raman spectroscopic study of polarons and bipolarons in regioregular poly(3-hexylthiophene)/ionic liquid transistors and their electric properties"</p> <p><u>Jun Yamamoto</u> and Yukio Furukawa, 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS7), Kobe, Japan, August 25–30, 2013. "Raman spectroscopic study on electrochemical doping of P3HT in an ionic-liquid-gated transistor geometry"</p> <p><u>山本 潤</u>, 古川 行夫, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27 日–30 日, 28a-G13-6. "ラマン分光法による P3HT のドーピング状態の研究"</p> <p><u>Jun Yamamoto</u> and Yukio Furukawa, Annual Meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS):the Great Scientific Exchange (SciX 2012), Kansas City, MO, USA, September 30–October 5, 2012. "Raman spectroscopic study of the interaction between poly(3-hexylthiophene) and metal oxide"</p> <p><u>山本 潤</u>, 古川 行夫, 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 2012 年 9 月 11 日–14 日, 14A-H1-7. "ラマン分光法による P3HT と金属酸化物の相互作用の研究"</p> <p>Yukio Furukawa, Hiroki Takao, <u>Jun Yamamoto</u>, 15th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Heraklion-Crete, Greece, June 8–12, 2003. "Voltage-induced infrared spectra from polymer field-effect transistors"</p> <p>Yukio Furukawa, Hiroki Takao, <u>Jun Yamamoto</u>, 2003 Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco Marriott Hotel, San Francisco, USA, April 21–25, 2003. "Voltage-induced infrared spectra from field-effect transistors fabricated with regioregular poly(3-alkylthiophene)s"</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>山本 潤, 古川 行夫, 趙 敦ちゃん, 森 竜雄, 日本化学会第 83 春季年会, 東京, 早稲田大学, 2003 年 3 月 18 日-21 日, 4J5-38. "Al/ポリパラキシリレン/ポリ(3-アルキルチオフェン)デバイスの電場効果誘起赤外吸収"</p> <p>山本 潤, 古川 行夫, 趙 敦ちゃん, 森 竜雄, 平成 14 年度分子科学研究所研究会「分子を構成要素とする新しい電子機能物質」, 岡崎, 2003 年 3 月 3 日-5 日. "ポリ(3-アルキルチオフェン)電界効果デバイスの電圧誘起赤外吸収"</p> <p>山本 潤, 古川 行夫, 分子構造総合討論会, 神戸, 2002 年 10 月 1 日-4 日, 3A03. "ポリ(3-アルキルチオフェン)の電場効果ドーピング誘起赤外吸収スペクトル"</p> <p>Yukio Furukawa, Hiroki Takao, Jun Yamamoto, Shinobu Furukawa, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2002), Shanghai, China, June 29-July 5, 2002. "Infrared absorption induced by field-effect doping from poly(3-alkylthiophene)s"</p>