

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

2017年3月

山本 潤

Jun YAMAMOTO

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

2017年3月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
化学・生命化学専攻 構造化学研究

山本 潤

Jun YAMAMOTO

目次

第1章 序論：Poly(3-hexylthiophene)のキャリアー（ポーラロン，バイポーラロン）の電子・振動状態.....	6
1.1 導電性ポリマーとキャリアー.....	6
1.2 P3HT 半導体ポリマーと有機デバイス.....	9
1.3 ポーラロンとバイポーラロンの電子・振動状態.....	12
1.4 引用文献.....	18
第2章 化学ドーピングにより形成した正ポーラロンおよび正バイポーラロンの研究.....	28
2.1 序.....	28
2.2 実験.....	28
2.2.1 化学ドーピング.....	28
2.2.2 各種スペクトルおよび電気伝導度の測定.....	29
2.3 結果と考察.....	30
2.3.1 電子吸収スペクトル.....	30
2.3.2 ラマンスペクトル.....	32
2.3.3 赤外吸収スペクトル.....	34
2.3.4 正ポーラロンおよび正バイポーラロンの熱安定性.....	35
2.3.5 電気伝導度.....	36
2.4 結論.....	37
2.5 引用文献.....	39
第3章 有機薄膜太陽電池のバッファ層で形成する正ポーラロンの研究.....	53
3.1 序.....	53
3.2 実験.....	54
3.2.1 バッファ層の作製.....	54

3.2.2	ラマンスペクトルおよび可視・近赤外吸収スペクトルの測定	55
3.3	結果と考察	56
3.3.1	ラマンスペクトルからみた正ポーラロンの形成	56
3.3.2	電子エネルギー準位	57
3.4	結論	59
3.5	引用文献	61
第4章	電界効果トランジスターにおける正ポーラロンの研究	73
4.1	序	73
4.2	実験	73
4.2.1	電界効果ドーピング	73
4.2.2	赤外吸収スペクトル測定	75
4.3	結果と考察	76
4.3.1	電気特性	76
4.3.2	赤外スペクトルからみた正ポーラロンの形成	77
4.4	結論	80
4.5	引用文献	81
第5章	イオン液体ゲートトランジスターにおける正ポーラロンと正バイポーラロンの研究	93
5.1	序	93
5.2	実験	95
5.2.1	電気化学ドーピング	95
5.2.2	電気化学測定	96
5.2.3	各種スペクトル測定	98
5.3	結果と考察	98
5.3.1	電子吸収スペクトル	98
5.3.2	ラマンスペクトルからみた正ポーラロンと正バイポーラロンの形成	99

5.3.3	電気化学測定	100
5.3.4	電極構造と駆動電圧.....	101
5.3.5	電気二重層型と電気化学反応型.....	103
5.3.6	電解液とイオン液体.....	104
5.3.7	加熱処理	106
5.3.8	キャリアー移動の機構	107
5.4	結論	109
5.5	引用文献	110
第6章 総括と展望		139
謝辞		141
研究業績		142

略語リスト

ATR : attenuated total reflection, 減衰全反射
CB : conduction band, 伝導帯
ECC : effective conjugation coordinate, 有効共役座標
ESR : electron spin resonance, 電子スピン共鳴
FET : field effect transistor, 電界効果トランジスター
HOMO : highest occupied molecular orbital, 最高被占分子軌道
IRAV : infrared-active vibration, 赤外活性振動
LUMO : lowest unoccupied molecular orbital, 最低空分子軌道
MCT : HgCdTe, テルル化カドミウム水銀
MIS : metal-insulator-semiconductor, 金属-絶縁体-半導体
OTFT : organic thin film transistor, 有機薄膜トランジスター
VB : valence band, 価電子帯
VIS/NIR : visible/near infrared, 可視/近赤外

(半導体ポリマー材料)

F8T2 : poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bithiophene)
MDMO-PPV : poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4'-phenylenevinylene)
P3AT : poly(3-alkylthiophene)
P3HT : poly(3-hexylthiophene)
P3MT : poly(3-methylthiophene)
P3DT : poly(3-dodecylthiophene)
P3OT : poly(3-octylthiophene)
PA : polyacetylene
PANI : polyaniline
PEDOT : polyethylenedioxythiophene
PFO : polyfluorene
PITN : polyisothianaphthene
PPP : poly(*p*-phenylene)
PPV : polyparaphenylenevinylene
PPy : polypyrrole
PT : polythiophene

(イオン液体材料)

[BMIM][$(\text{CN})_2\text{N}$] : 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanoamide

[BMIM][PF_6] : 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

[BMIM][TFSI] : 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

[EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3$] : 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate

[EMIM][BCN_4] : 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate

(その他材料)

ITO : indium tin oxide

NPD : *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine

PC : propylene carbonate

PCBM : [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester

PET : polyethylene terephthalate

PPX : poly(*p*-xylylene)

TBAP : tetrabutylammonium perchlorate

TPD : *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine

(記号)

μ : mobility, 移動度

σ : conductivity, 伝導度

χ : doping level, ドーピングレベル

n : charge density, キャリヤー密度 (電荷密度)

V_G : gate voltage, ゲート電圧

V_D : drain voltage, ドレイン電圧

I_G : gate current, ゲート電流

I_D : drain current, ドレイン電流

第1章 序論：Poly(3-hexylthiophene)のキャリアー（ポーラロン、バイポーラロン）の電子・振動状態

1.1 導電性ポリマーとキャリアー

「導電性ポリマーの発見と開発」に対して A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa に 2000 年度ノーベル化学賞が贈られている[1]. 導電性ポリマーの発展は 1967 年の Shirakawa らによる PA 薄膜の合成法の発見が端緒である[2]. 金属的な光沢を帯びながらも導電率が低かった PA 薄膜に対し, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa らはハロゲン電子受容体とした化学ドーピングにより薄膜内にキャリアーを形成し, PA の導電率を 10^{-5} から 10^5 S/cm に 10 桁以上増大させることに成功した[3,4]. この報告以降, 物性解析, 物性向上の両面から導電性ポリマーの研究開発が隆興し, PA の他, PT や PPy, PANI, PPP, PPV, PFO, PITN, PEDOT のような種々の π 共役系導電性ポリマー材料が開発されてきた (図 1.1).

導電性ポリマーのキャリアー形成はドーパントであるアクセプターあるいはドナーの作用をもって行われる酸化還元反応からなる. アクセプターは電子受容性の高い材料であり, 表 1.1 で示したようなハロゲン, ルイス酸, プロトン酸, 遷移金属ハロゲン化物, 電解質アニオン等が知られている. アクセプターはポリマー主鎖の共役系から π 電子を引き抜く酸化反応 (p 型ドーピング) に使用される. また, ドナーは電子供与性の高い材料であり, アルカリ金属, アルカリ土類金属, 電解質カチオン等が知られている. ドナーはポリマー主鎖の共役系に π 電子を与える還元反応 (n 型ドーピング) に使用される.

アクセプタードーピングではポリマー主鎖の一部に正電荷が形成され, 負電荷を帯びたアクセプターと錯体を形成する. ドナードーピングではポリマー主鎖の一部に負電荷が形成され, 正電荷を帯びたドナーと錯体を形成する. 錯体として電荷を帯びた局在的な領域がキャリアーであり, キャリアーがポリマー主鎖上あるいはポリマー主鎖間を移動することで伝導性を示す. アクセプタードーピングでは正電荷がキャリアーであるためホール輸送性を, ドナードーピングでは負電荷が

キャリアであるため電子輸送性を示す。

導電性ポリマーのイオン化エネルギーは真空準位から価電子帯 (VB) の一番浅い準位 (HOMO) までのエネルギー差であり、イオン化エネルギーが小さいほど導電性ポリマーはアクセプタードープされやすい。また、導電性ポリマーの電子親和力は真空準位から伝導帯 (CB) の一番深い準位 (LUMO) までのエネルギー差であり、電子親和力が大きいほど導電性ポリマーはドナードープされやすい。一般に知られる導電性ポリマーの多くは HOMO が浅いため、アクセプタードープされやすく正キャリアを形成しやすい。一方、ドナードープで負キャリアを形成しやすい、HOMO, LUMO の深い導電性ポリマーは前者と比べると数が少ない。

導電性ポリマーで形成されるキャリアは正負電荷の他、導電性ポリマーが縮退系であるか非縮退系であるかで大別される。縮退系と非縮退系の違いは図 1.2 で示したように、ポリマー主鎖の炭素-炭素単結合と二重結合の結合交替に対して、分子構造のエネルギーが等しいかどうかで定義される。一般に縮退系の導電性ポリマーはトランス型の PA だけであり、その他の導電性ポリマーは非縮退系に分類される。同じ PA であってもシス型の PA は非縮退系である。ベンゼノイド構造を持つ導電性ポリマーは結合交替によるキノイド構造化でエネルギー的には高くなるため非縮退系となる。

図 1.3 に縮退系および非縮退系で形成される素励起の構造の模式図を示した。縮退系であるトランス型の PA では結合交替の境界にラジカルが安定に存在することがある。境界のラジカルは中性ソリトン (図 1.3(a)) と呼ばれ、電荷 0, スピン $1/2$ である。中性ソリトンは電荷を持たないため伝導性は示さない。中性ソリトンに対してアクセプターによる p 型ドープを行うと、中性ソリトンから電子が 1 つ取り除かれ電荷 $+e$, スピン 0 の正の荷電ソリトン (図 1.3(b)) が形成する。また、ドナーによる n 型ドープを行うと、中性ソリトンに電子が 1 つ供与され、電荷 $-e$, スピン 0 の負の荷電ソリトン (図 1.3(c)) が形成する。荷電ソリトンはスピンを持たず金属の自由キャリアとは異なるが、外部電場で動かすことが可能でありキャリアとして導電性の担い手となる。このソリトンは縮退系のポリマーでのみ形成可能である。

ソリトンとは別に、縮退系の結合の位相が揃っている領域から p 型ドープで

電子を 1 つ引き除くと、その近傍の構造が歪み、電荷 $+e$ はある領域に局在し、スピン $1/2$ を持つ。このような構造変化を伴ったキャリアは正ポーラロン (図 1.3(d)) と呼ばれる。n 型ドーパの場合には電荷 $-e$ 、スピン $1/2$ を持つ負ポーラロン (図 1.3(e)) の形成が可能である。ポーラロンは導電性の担い手である。

非縮退系においては、ポーラロンの他にバイポーラロンの存在が知られている。非縮退系のポリマーから p 型ドーパで電子が 1 つ取り除かれると正ポーラロン (図 1.3(f)) が形成する。正ポーラロンからさらに電子が 1 つ取り除かれると電荷 $+2e$ 、スピン 0 の正バイポーラロン (図 1.3(h)) が形成する。n 型ドーパの場合は、負ポーラロン (図 1.3(g)) に電子が 1 つ供与され電荷 $-2e$ 、スピン 0 の負バイポーラロン (図 1.3(i)) が形成する。バイポーラロンは荷電ソリトンと同様にスピンを持たないキャリアである。非縮退系のポリマーでは、ポーラロンおよびバイポーラロンがキャリアとして導電性の担い手となる。

これら素励起の 1 電子近似での分子軌道エネルギー準位の関係を図 1.4 に示した。縮退系において、中性ソリトンの非結合性準位はバンドギャップの中央に形成され、1 つの電子で占有されている。バンドギャップはパリエルス転移で結合交替が生じたために現れる[5]が、ソリトンの領域では荷電の非局在化のため、この結合交替が緩んで炭素間距離が等距離に近くなっている。正のソリトンが形成すると非結合性準位の電子は空となり、負のソリトンが形成すると非結合性準位は 2 つの電子で占有される。

非縮退系でポーラロンが形成すると、同様に荷電領域が一部で非局在化して結合交替の緩みを引き起こし、ポーラロンの準位がバンドギャップの内側に形成される。正ポーラロンでは HOMO から電子が 1 つ引き抜かれた SOMO が形成され、負ポーラロンでは HOMO は 2 つの電子に、LUMO は 1 つの電子に占有された状態が形成される。バイポーラロンが形成されると構造変化はポーラロンよりも大きいため HOMO, LUMO のシフトはさらに大きくなる。正バイポーラロンでは SOMO からさらに電子が 1 つ取り除かれて空となり、正バイポーラロンでは LUMO は 2 つの電子で占有される。

図 1.5 はバンド理論を用いた場合の、ソリトン、ポーラロン、バイポーラロンの 1 電子近似による電子状態の模式図である。ソリトンではバンドギャップ

の中央に非結合性準位が存在する．正ソリトンでは非結合性準位が空であるから VB から非結合性準位への遷移である S 遷移の 1 種類が可能である．負ソリトンでも同様に S 遷移の 1 種類が期待される．正ポーラロンが形成すると，バンドギャップ内に 2 つの局在電子準位 ($+\omega_0$ 準位および $-\omega_0$ 準位) が生成し， $-\omega_0$ 準位を占める電子の数は 1 つである．これから正ポーラロンでは，VB から $-\omega_0$ 準位への P_1 遷移， $-\omega_0$ 準位から $+\omega_0$ 準位への P_2 遷移，VB から $+\omega_0$ 準位あるいは $-\omega_0$ 準位から CB への P_3 遷移の 3 種類の遷移が可能である．このうち P_3 遷移は禁制であり，吸収スペクトルの観測では P_1 ， P_2 遷移に比べて強度は非常に弱いと考えられる．負ポーラロンでも同様に 3 種類の遷移（うち 1 つは禁制）が考えられる．正バイポーラロンが形成すると，バンドギャップ内に 2 つの局在電子準位 ($+\omega'_0$ 準位および $-\omega'_0$ 準位) が生成し， $-\omega'_0$ 準位は空である．これから正バイポーラロンでは，VB から $-\omega'_0$ 準位への BP_1 遷移，VB から $+\omega'_0$ 準位への BP_3 遷移の 2 種類の遷移が可能である．このうち BP_3 遷移は禁制であり，吸収スペクトルの観測では BP_1 遷移に比べて強度は非常に弱いと考えられる．負バイポーラロンでも同様に 2 種類の遷移（うち 1 つは禁制）が考えられる [6,7].

1.2 P3HT 半導体ポリマーと有機デバイス

導電性ポリマーのキャリアとしてソリトン，ポーラロン，バイポーラロンを挙げてきた．これらキャリアの形成量はドーパントの濃度をもって制御される．導電性ポリマーはキャリア形成量の制御によって，その性質を絶縁体，半導体，金属的なものへと変化させることが可能であり，このような特徴から様々な製品およびデバイスへと適用されてきた．電気伝導性の観点からは，現在までに帯電防止フィルムや透明電極フィルム，固体電解コンデンサ用電解質膜などが実用化されている．しかしそれ以上に重要なことは，電気や光など外部的な制御で半導体的性質を誘起し利用する，各種有機デバイスへの適用である．導電性ポリマーはその半導体的性質のために，有機デバイスの重要な機能性材料であり，有機 EL 素子，有機トランジスター，有機薄膜太陽電池，有機熱電素子，有機光電素子，有機メモリー，有機アクチュエーター，有機抵抗セ

ンサー、有機エレクトロクロミック素子、各種デバイスへの応用展開が図られている。これら有機デバイスにおいて、導電性ポリマーは半導体として扱われるため、有機デバイスのキャリア構造の解析を目的とする本研究では、以下から導電性ポリマーを半導体ポリマーとして記載していく。

半導体ポリマーとして様々な化学構造を持った材料が開発されてきたが、位置規則性 P3HT は有機デバイスにおける p 型半導体ポリマーの標準材料の一つとなっている。P3HT はクロロホルムやクロロベンゼンなどの有機溶媒に対して可溶性を持ち、印刷法やインクジェット塗布法等のウェットプロセスによる成膜に優れた材料である。有機電界効果トランジスターにおいては、P3HT は位置規則性の向上や加熱処理による結晶性の向上、基板面に対する配向性の制御が移動度を高める効果があったことから、2000 年代前半において精力的に研究がなされた[8-10]。また、2000 年代後半から注目されたイオン液体などの電解質を用いた有機トランジスターにおいても P3HT は標準材料として使用されてきた[11-13]。有機薄膜太陽電池においては、P3HT とフラーレン誘導体 PCBM を混ぜ合わせたバルクヘテロ接合構造体が高い光電変換特性を示したことから、2000 年代に精力的に研究が進められた[14-18]。トランジスター同様に位置規則性や結晶性、PCBM との組成比等の検討から 4-5%のエネルギー変換効率が相次いで報告され、P3HT/PCBM の組合せは有機薄膜太陽電池の標準材料となった。このように、P3HT は半導体ポリマーの中でも有機デバイスの研究・開発において非常に重要な地歩を築いている。

有機半導体にとって競合技術となるのはシリコンに代表される無機半導体である。無機半導体は有機半導体に比較し、移動度等の機能性に加え、耐久性・信頼性の高さで優越している。一方で、近年ではプリントドエレクトロニクスやウェアラブルエレクトロニクス分野への技術的展開が益々重要視され、これら分野に対しては有機半導体の適合性が無機半導体に優越する部分も多い。プリントドエレクトロニクス進展の主な目的には、①ウェットプロセスを用いた製造プロセスの簡易化による省エネルギー・省資源化への貢献、②フレキシブルで軽量、大面積なデバイスがもたらす適合用途の多様化（人間・物など適合対象との親和性の向上を含む）、などが挙げられる。

無機半導体デバイスにおける既存の製造プロセスでは、多くの場合ドライブ

プロセスによる成膜や高温加熱による焼結・結晶化など、高真空下あるいは高温下での工程が必要であり、また、パターニングにはフォトレジストを使用するなど工程数が多く、エネルギー・資源の消費量は膨大である。可溶性の半導体材料を印刷法やインクジェット塗布法などのウェットプロセスで成膜・パターニングできれば、工程数を大きく削減し、また、高真空および高温の製造環境を必要としないため省エネルギー・省資源化に貢献できる。大掛かりな設備やそれらを設置するスペースも削減され、作業環境の自由度が向上する。

これらプロセスは半導体ポリマーの成膜に従来から適用されてきたものであり、プリンテッド技術に関して言えば、均質かつ緻密にパターニングされた薄膜フィルムの作製において大きな課題は存在しない。また、100℃前後の低温プロセスを用いた場合、高温プロセスゆえに求められた耐熱性が不要無くなり、プラスチックや紙など従来では用い得なかった基板の選択が可能となる。透明でフレキシブルなプラスチック基板にトランジスタ等の集積回路を形成できれば、折り畳んだり丸めたりできるシート状ディスプレイを提供したり、また、それらフレキシブルなデバイスシートを対象物の形状を問わず貼り付けるなど従来にない使用方法を提供できる。半導体ポリマーを使用したデバイスは、プリンテッドエレクトロニクスの進展とともにその実用化の期待が高まっている。

半導体ポリマーが持つもう一つの重要な特徴として、半導体特性に付随して他の性質に変化が生じることが挙げられる。ドーピングでキャリアが形成すると半導体ポリマーの電気伝導性が変化する。このキャリア形成にはポリマーの構造変化を伴うため、例えば同時にフィルムの色や体積などの変化を誘起する。色の変化を利用したデバイスへの展開や体積の変化を利用したデバイスへの展開が可能である。また、電気伝導性の変化とこれら性質の変化を組み合わせれば、例えば電気スイッチ特性と物理スイッチ特性あるいは光スイッチ特性を併せ持つような多機能デバイスの作製が可能であり、多様な用途への展開が期待できる。トランジスタ性能と発光ダイオード性能を併せ持つ、半導体ポリマー有機発光トランジスタのような機能融合型の新しいデバイスの研究も進められている[19-21]。

このような有機デバイスの特性は半導体ポリマー中に形成あるいは存在するキャリアに起因し、これらキャリアの種類、密度、移動度などが特性に大

きな影響を与える。キャリア形成には I_3 や $FeCl_3$ などのアクセプターあるいは Li や Na などのドナーを作用させる化学ドーピング手法の他、有機デバイスの種類に応じて様々な機構が知られている。例えば、有機 EL においては電極からの電荷注入、有機太陽電池では光誘起、電界効果トランジスターでは電界効果ドーピング、電気化学トランジスターでは電気化学ドーピングなどが形成機構として知られている。また、多層構造を持つデバイスにおいては、材料接合面で電荷移動相互作用が生じてキャリアが形成することも知られている（バッファ層）。有機デバイス中におけ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）は有機デバイスの現象理解に繋がる非常に重要な項目である。

1.3 ポーラロンとバイポーラロンの電子・振動状態

図 1.6 に P3HT の正ポーラロンと正バイポーラロンの構造を示す。これらは非縮退系ポリマーにおけるキャリアとして定義されている[22-25]。ポーラロン、バイポーラロンが形成した領域では、電子状態と振動状態に変化が起こり、そのような変化は VIS/NIR 吸収スペクトルや赤外吸収・ラマンスペクトルの変化として観測が期待される。

ポーラロンやバイポーラロンが P3HT のような非縮退系のポリマーに形成されると、バンドギャップの内側に局在化した電子準位が形成される。図 1.5 で示した考え方から、ポーラロンでは許容遷移である P_1 および P_2 の 2 本の強い吸収を可視波長域から赤外波長域に示し、また、バイポーラロンでは許容遷移である BP_1 の 1 本の強い吸収を示す[26,27]。オリゴマーのラジカルカチオン（アニオン）やジカチオン（ジアニオン）は、ポリマーにおける正（負）ポーラロンと正（負）バイポーラロンにそれぞれ相当すると考えられる。オリゴマーを用いたカチオン（アニオン）/ジカチオン（ジアニオン）の光吸収の研究結果からは、ポーラロンに対しては 2 本の強い吸収（ P_1 および P_2 遷移）が、バイポーラロンに対しては P_1 と P_2 遷移の吸収の間に 1 本の強い吸収（ BP_1 遷移）が現れた[28-38]。また、オリゴマーにおいては、ポーラロン同士が会合した状態（ポーラロンの二量体）の形成が確認され、このポーラロンの二量体はバイポ

ーラロンが 1 つで存在している状態よりも安定であった[37,38]. オリゴマーの実験データや理論的考察に基づいて、非縮退系ポリマーにおいても 2 本の吸収を示す特性はポーラロンに、1 本の吸収を示す特性はバイポーラロンに帰属された[6]. Shimoi らは電子相関の効果を取り込んで電子吸収スペクトルを計算し、ポーラロンでは 2 本の、バイポーラロンでは 1 本の吸収を与えるという結果を提示している[39].

ポーラロンおよびバイポーラロンを識別するための方法として、上記した吸収の数に基づいた電子吸収分光法の他、ポーラロンとバイポーラロンのスピンの違いに基づいた電子スピン共鳴 (ESR) 分光法が積極的に用いられてきた. ポーラロンはスピン 1/2 を有するため ESR で検出することが可能であるが、バイポーラロンはスピンを持たないため ESR では検出されない. 電子吸収と ESR を組み合わせることでキャリアの識別精度の向上が期待された. Heeger らのグループは、1980 年代にポーラロンおよびバイポーラロンの識別を電子吸収から行ったが、キャリアの電子遷移を禁制遷移も含めて解釈し、ポーラロンでは 3 本の、バイポーラロンでは 2 本の吸収が生じるとした[40,41]. 彼らは実験上観測された、ドーピングが極微量な状態で出現する非常に弱い 3 本の吸収をポーラロンに、ドーピングが進んだその後の安定した 2 本の吸収をバイポーラロンに帰属した. ESR でもこの 2 本の吸収の成長とともにスピン信号の観測が微弱となることから、2 本の吸収をバイポーラロンとする結果を支持した[42,43]. しかしながら、ポーラロンがスピンを逆向きにして会合したポーラロンの二量体もまたスピンを持たない[44]ため、ESR のみを用いてバイポーラロンとポーラロンの二量体を識別し帰属することは本来困難であった. 現在では 2 本の吸収はポーラロンに帰属するよう解釈されるが、今現在においても上述の流れゆえに、キャリアの識別に曖昧さが含まれ、ポーラロンをバイポーラロンとする報告が見られている. また、2 本の吸収をバイポーラロンと定義した理由の一つに、当時の電気化学ドーピングによるキャリア形成手法に限界があったことが挙げられる. 半導体ポリマー内に生じるキャリアの密度は、電気化学的な酸化あるいは還元時に流れる電荷量に基づいて計算される. キャリア形成量の取得のために、ドーピング法として電気化学的手法が選択されることが多かったが、電解質を用いた電気化学ドーピングでは本論文 5 章で言

及するようにドーピングがある濃度で頭打ちになる傾向がみられ、キャリアを高濃度に形成することができなかつた[45-47]. このため高濃度ドーピングで生じる 2 本の吸収が 1 本の吸収に変化する様子を追い切れていなかったと考えられる.

これらキャリアの帰属における曖昧さを是正するために、P3HT を含む半導体ポリマーの正しいキャリア構造の提示が必要である. P3HT 中のポーラロンあるいはバイポーラロンは、ベンゼノイドからキノイド構造が生じる結合交替を伴う構造変化により、チオフェン環数個に亘って局在化する. 構造変化が生じているため、赤外吸収およびラマンの振動分光法によって検出することが可能である. ドープされた半導体ポリマーの赤外吸収では、Zerbi らが提案した有効共役座標 (ECC) 理論で解釈される赤外活性振動 (IRAV) バンドが観測される[48]. この理論の説明では、結合交替を大きく変化させるような振動モードが赤外吸収において強い強度で観測される. 赤外分光法によるポーラロンとバイポーラロンの識別は本論文 2 章で述べるようにその形成の境界がやや不明瞭ではあるが、強い IRAV バンドを観測できるためキャリアの存在を捉えることが可能である. ラマン分光法においては PANI[49], PPV[50-52], PPP[35,53], PT[54]のラマンスペクトルが、オリゴマーのラジカルイオンや 2 価イオンのラマンスペクトルに基づいてポーラロンあるいはバイポーラロンに識別され、キャリアの解析に対して有用性を示していた. 特に、ラマンの励起波長をキャリアの電子吸収に合わせた共鳴ラマン測定では感度の良いキャリアの観測が可能である. しかしながら、標準材料である P3HT において、そのポーラロンおよびバイポーラロンの完全な識別・特徴付けは、ラマンおよび赤外分光法を含めて未だ達成されていなかった.

IRAV バンドの観測や共鳴ラマンの観測では、キャリアの振動バンドが非常に強く観測される. 半導体ポリマー内に発生したキャリアの密度が小さくても、それを埋もれさせることなく感度良く観測することができるため、電子吸収分光法に比較して非常に強力な測定手段となる. さらに、振動分光法を有機ポリマー薄膜の構造解析に使用した場合、分子配向に関する情報や結晶/アモルファス状態 (結晶化度) に関する情報も得ることが可能である. また、別の材料が混ざった状態であっても目的とする半導体ポリマーあるいはそのキャリ

ヤー特有のバンドが判別できれば、材料の挙動を追うことが可能である。振動分光法は情報の拡張性、峻別性の観点ではキャリアを解析する他測定法に比べて有効である。また、McCreeryらは半導体ポリマーを用いたメモリーデバイスのキャリアをラマン分光法から解析し、キャリアの形成とデバイス特性の相関を報告している[55,56]。このようにラマンおよび赤外分光法はポリマー有機デバイスにおけるキャリアのその場観測に対しても有効である[57]。

ポリマー電子デバイスの性能はキャリア、即ちポーラロンやバイポーロンに関連付けられるため、デバイスの特性を理解し向上させるためにポーロンおよびバイポーロンを詳細に研究することが重要である。また、両キャリアはそれぞれの構造に基づいた物性を備えるため、キャリアの識別をもってそれら物性の制御も可能となる。本研究では半導体ポリマーである 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構造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。

以下に本論文の各章の概要を挙げる。

第 2 章では、有機デバイスのキャリア解析のためその指標となるスペクトルを得る目的から、 FeCl_3 で化学ドーピングされた P3HT のキャリア構造について述べた。気相ドーピング法から、P3HT 薄膜を均質かつ高濃度にドーピングし、両キャリアの形成が可能であることを示した。キャリアの赤外スペクトル測定では、正ポーラロンから正バイポーロンに変化するにつれ、メインバンドは約 1310 cm^{-1} から約 1260 cm^{-1} まで吸光度を下げつつ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、中性 P3HT のメインバンドが 1448 cm^{-1} であったのに対し、正ポーラロンでは 1412 cm^{-1} に低波数シフトし、正バイポーロンでは 1470 cm^{-1} に高波数シフトし、キャリアの区別がより明瞭であった。取得した振動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。

第 3 章では、有機太陽電池におけるホール輸送性の解析を目的に、P3HT と金属酸化物バッファ層の相互作用で形成されるキャリアについて述べた。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 Ag 電極と P3HT の界面に、厚み数 nm の金属酸化物 (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3) 層を挿入する

とホールの移動効率が上昇する。P3HT の正ポーラロンの吸収に相当する 785 nm あるいは 830 nm を励起光に用いたラマン分光法から、金属酸化物の作用によりアノード電極/P3HT 界面に極微量ながら P3HT の正ポーラロンが形成することを明らかにした。形成された正ポーラロンの局在電子準位とアノード電極のフェルミ準位の重なりが、アノード電極/P3HT 間のホール輸送性を向上させることを明らかにした。

第 4 章では、電界効果トランジスターの動作機構の解明を目的に、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述べた。SiO₂ や有機絶縁材料である PPX をゲート絶縁体として金属-絶縁体-半導体 (MIS) デバイスを作製し、FT-IR 差スペクトル法を用いて、デバイスの電場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正ポーラロンにのみ帰属され、P3HT 電界効果トランジスターの動作機構は正ポーラロンに由来することを明らかにした。また、絶縁材料の違いがキャリアの形成効率に影響することを明らかにした。

第 5 章では、イオン液体ゲートトランジスターの動作機構の解明を目的に、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述べた。トランジスター構造において、ゲート電圧 ($-V_G$) 印加下で励起光 785 nm を用いて P3HT のラマンスペクトルをその場観測すると、 $-V_G$ に対してスペクトルは 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。 $-V_G$ に対するドレイン電流 ($-I_D$) と形成されるキャリアのその場観測から、 $-I_D$ 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結果が得られた。P3HT イオン液体トランジスターの動作機構において、正ポーラロンおよび正バイポーラロンの特性への影響を明らかにした。また、半導体ポリマー材料の基礎物性において、従来不明瞭であった高濃度にまでドーピングされた状態の構造と物性 (移動度 μ , 伝導度 σ , ドーピングレベル χ など) を結び付け、新しい知見として提示した。

第 6 章では、本論文の総括と展望について述べた。

本論文で構築したキャリア解析手法は、P3HT に留まらず他の半導体ポリマーに広く適用可能である。本論文のようにポーラロンおよびバイポーラロンの各状態を個別に形成し、識別し、かつ、その物性を結び付けることができ

ば、半導体ポリマーの基礎物性に対して新しい知見を付与することができる。
また、キャリアは各種有機デバイスの特性発現を担うものであるため、これらキャリアの理解をもって、有機デバイスの現象および特性をより深く考察することが可能となる。

1.4 引用文献

- [1] A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, The Nobel Prize in Chemistry 2000, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- [2] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12** (1974) 11.
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *JCS Chem. Commun.* (1977) 578.
- [4] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
- [5] R.E. Peirls, "Quantum Theory of Solids", Clarendon Press, Oxford, 1955.
- [6] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15644.
- [7] Y. Furukawa, M. Tasumi, Modern Polymer Spectroscopy, G. Zerbi, ed., Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 4, pp.207 -237 (1999).
- [8] R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, J.M. Fréchet, *J. Adv. Mater.* **15** (2003) 1519.
- [9] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* **289** (1998) 1741.
- [10] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bachgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwing, D.M. Leeuw, *Nature* **401** (1999) 685.
- [11] B.D. Paulsen, C.D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 3132.
- [12] Y. Ando, H. Ito, S. Watanabe, S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 114721.
- [13] M.J. Panzer, C.D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 6599.
- [14] P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3885.
- [15] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 85.
- [16] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **4** (2005) 864.
- [17] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* **5** (2006) 197.
- [18] D. Chirvase, J. Parisi, J.C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology* **15** (2004) 1317.

- [19] J.S. Swensen, C. Soci, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 253511.
- [20] J. Zaumseil, C.L. Donley, J.S. Kim, R.H. Friend, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2708.
- [21] J. Zaumseil, C.R. McNeill, M. Bird, D.L. Smith, P.P. Ruden, M. Roberts, M.J. McKiernan, R.H. Friend, H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 64517.
- [22] W.P. Su, J.R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77** (1980) 5626.
- [23] S.A. Brazovskii, N.N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* **33** (1981) 4.
- [24] A.R. Bishop, D.K. Campbell, K. Fesser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **77** (1981) 253.
- [25] J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **77** (1981) 319.
- [26] K. Fesser, A.R. Bishop, D.K. Campbell, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 4804.
- [27] J.L. Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 309.
- [28] D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.* **39** (1990) 243.
- [29] S. Hotta, K. Waragai, *J. Mater. Chem.* **1** (1991) 835.
- [30] J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R.L. Wu, J.M. Tour, L.H. Dao, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1097.
- [31] M.G. Hill, J.F. Penneau, B. Zinger, K.R. Mann, L.L. Miller, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1106.
- [32] P. Bäuerle, U. Segebacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 10217.
- [33] S. Hotta, K. Waragai, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7427.
- [34] R.K. Khanna, Y.M. Jiang, B. Srinivas, C.B. Smithhart, D.L. Wertz, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1792.
- [35] Y. Furukawa, H. Ohtsuka, M. Tasumi, *Synth. Met.* **55** (1993) 516.
- [36] G. Horowitz, A. Yassar, H.J. Vonbardeleben, *Synth. Met.* **62** (1994) 245.
- [37] J. van Haare, E.E. Havinga, J.L.J. van Dongen, R.A.J. Janssen, J. Gornil, J.L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1509.
- [38] L. Zaikowski, P. Kaur, C. Gelfond, E. Selvaggio, S. Asaoka, Q. Wu, H.C. Chen, N. Takeda, A.R. Cook, A. Yang, J. Rosanelli, J.R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 10852.
- [39] Y. Shimoï, S. Abe, K. Harigaya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **267** (1995) 329.

- [40] T.-C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 702.
- [41] A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **88** (1988) 183.
- [42] J. Chen, A.J. Heeger, F. Wudl, *Solid. State. Commun.* **58** (1986) 251.
- [43] Z. W. Sun, A.J. Frank, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 4600.
- [44] M.G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K.R. Mann, L.L. Miller, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1106.
- [45] G. Louarn, M. Trznadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12532.
- [46] A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **88** (1988) 183.
- [47] X. Jiang, R. Patil, Y. Harima, J. ohshita, A. Kunai, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 221.
- [48] G. Zerbi, "Vibrational spectroscopy of conducting polymers: theory and perspective" in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, ed. by N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, John Wiley & Sons, pp. 487–536, 2007.
- [49] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Macromolecules* **21** (1988) 1297.
- [50] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3870.
- [51] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4635.
- [52] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1726.
- [53] K. Honda, Y. Furukawa, K. Furuya, H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 3587.
- [54] N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *J. Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 431.
- [55] L.C.T. Shoute, N. Peka, Y. Wu, R.L. McCreery, *Appl. Phys. A* **102** (2011) 841.
- [56] R. Kumar, R.G. Pillai, N. Pekas, Y. Wu, R.L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 14869.
- [57] Y. Furukawa, "Vibrational spectroscopy of conducting polymers: fundamentals and applications" in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, ed. by N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, John Wiley & Sons, pp. 537–556, 2007.

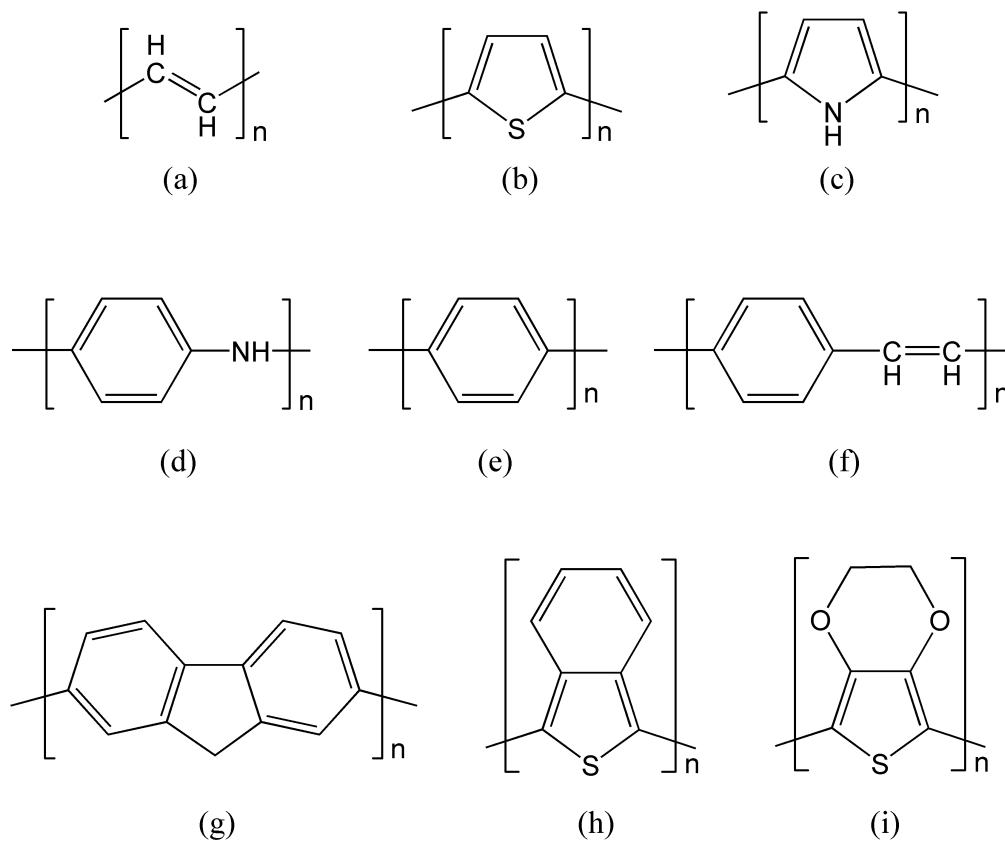


図 1.1 導電性ポリマー

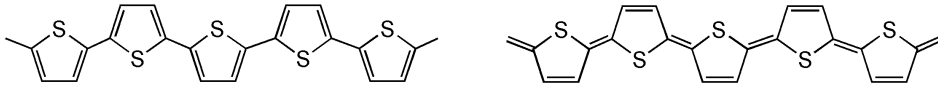
(a) PA, (b) PT, (c) PPy, (d) PANI,
 (e) PPP, (f) PPV, (g) PFO, (h) PITN, (i) PEDOT



(a) trans-PA : degenerate system



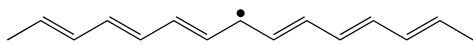
(b) cis-PA : nondegenerate system



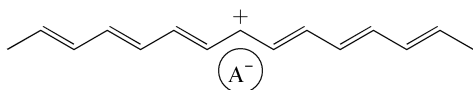
(c) PT : nondegenerate system

図 1.2 縮退系と非縮退系

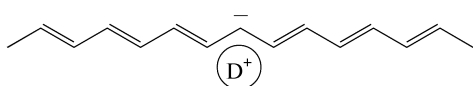
(a) trans-PA, (b) cis-PA, (c) PT



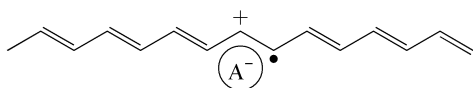
(a) Neutral soliton (0, 1/2)



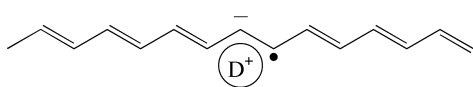
(b) Positive soliton (+e, 0)



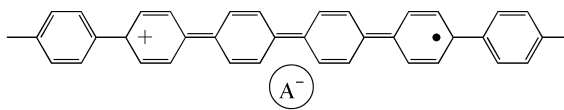
(c) Negative soliton (-e, 0)



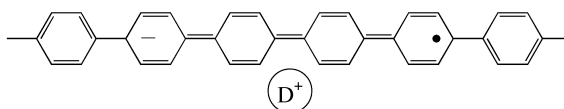
(d) Positive polaron (+e, 1/2)



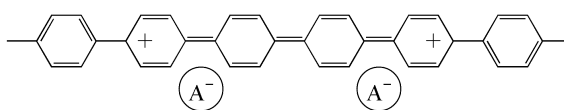
(e) Negative polaron (-e, 1/2)



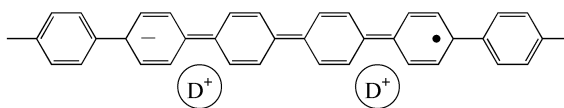
(f) Positive bipolaron (+2e, 1/2)



(g) Negative bipolaron (-2e, 1/2)



(h) Positive bipolaron (+2e, 0)



(i) Negative bipolaron (-2e, 0)

degenerate system

nondegenerate system

図 1.3 素励起の種類

A はアクセプター，D はドナーを表す

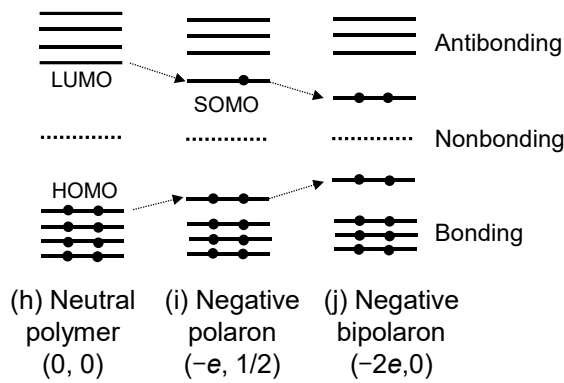
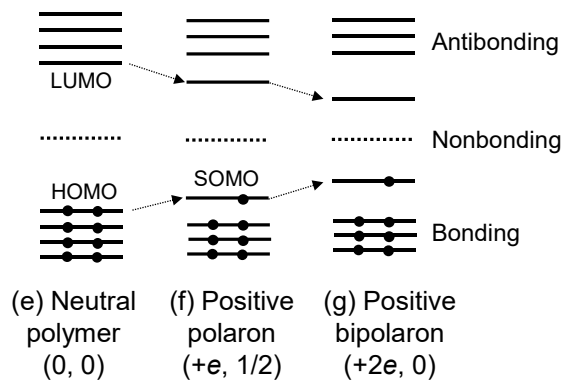
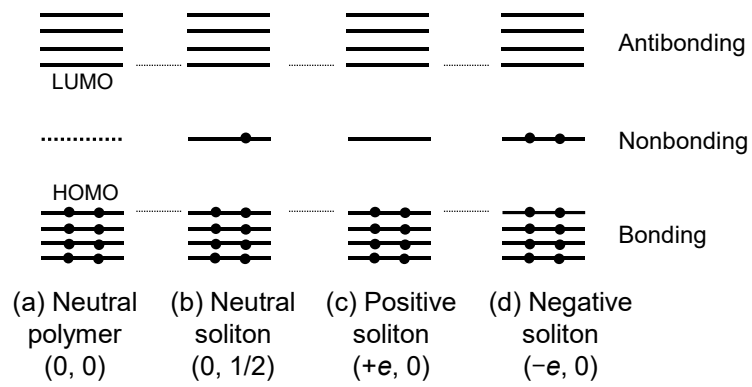


図 1.4 分子軌道エネルギー準位

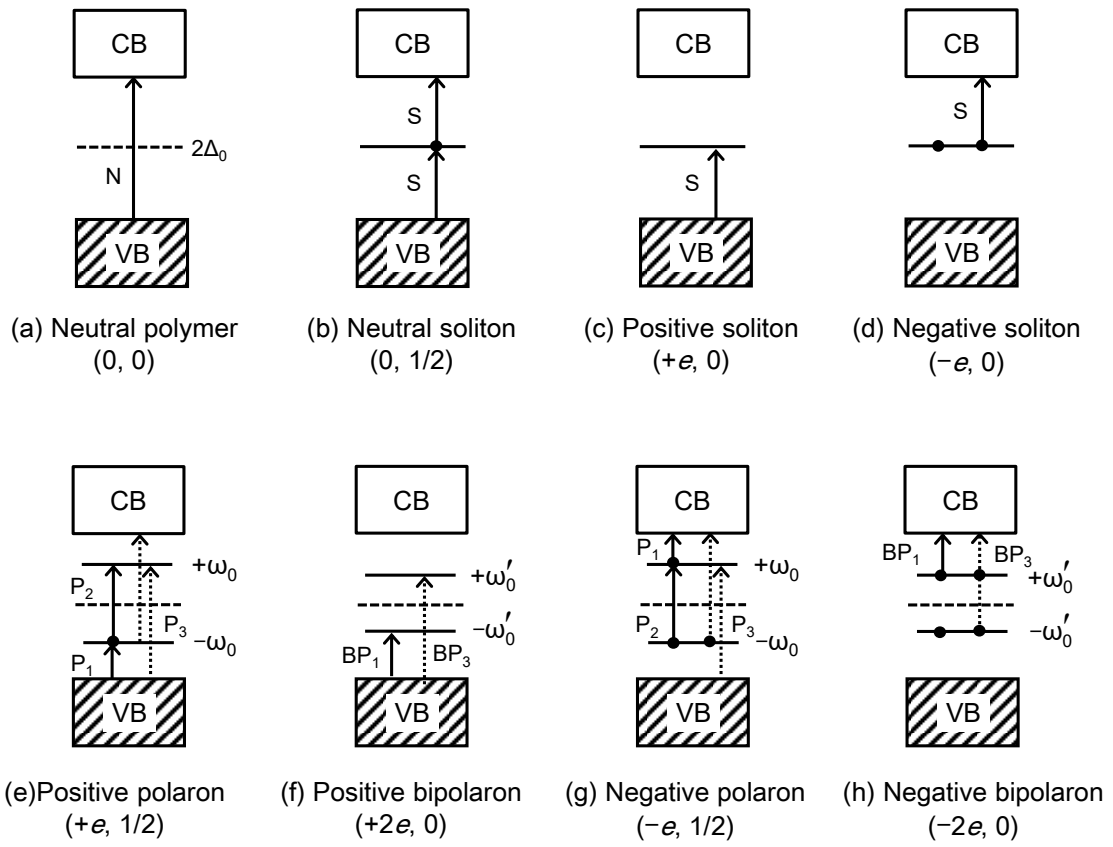
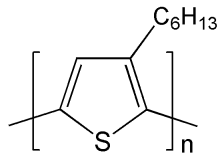
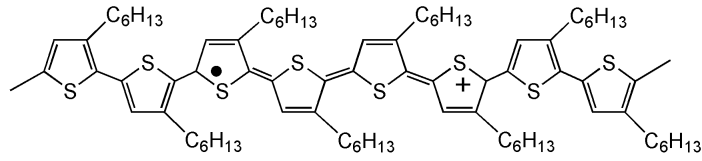


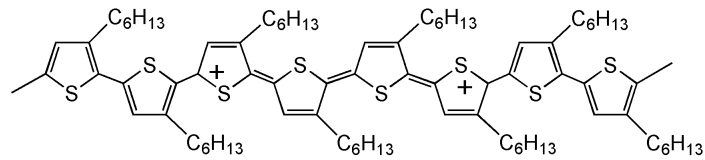
図 1.5 電子状態の模式図



(a) P3HT



(b) positive polaron (charge $+e$, spin $1/2$)



(c) positive bipolaron (charge $+2e$, spin 0)

図 1.6 P3HT のキャリア構造

表 1.1 ドーパントの種類

acceptors	
halogens	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , ICl, ICl ₃ , IBr, IF ₃
Lewis acids	PF ₅ , AsF ₅ , SbF ₅ , BF ₃ , BCl ₃ , BBr ₃ , SO ₃ , GaCl ₃
protonic acids	HF, HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HBF ₄ , HClO ₄ , FSO ₃ H, ClSO ₃ H
transition metal halides	NbF ₅ , TaF ₅ , MoF ₅ , WF ₅ , RuF ₅ , BiF ₅ , TiCl ₄ , ZrCl ₄ , HfCl ₄ , NbCl ₅ , TaCl ₅ , MoCl ₅ , MoCl ₃ , WCl ₅ , FeCl ₃ , TeCl ₄ , SnCl ₄ , FeBr ₃ , TaBr ₅ , TeI ₄ , TaI ₅ , SnI ₅
electrolyte anions	ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻
donors	
alkali metals	Li, Na, K, Rb, Cs
alkali earth metals and other metals	Be, Mg, Ca, Sc, Ba, Ag, Eu, Yb
electrolyte cations	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , R ₄ N ⁺ , R ₄ P ⁺ (R = CH ₃ , n-C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅)

第 2 章 化学ドーピングにより形成した正ポーラロンおよび正バイポーラロンの研究

2.1 序

位置規則性 P3HT は、ポリマー有機デバイスに使用される代表的材料であり、デバイスにおける作製プロセスや構造設計、駆動方法、評価技法等の検討においては、標準材料として多くの研究者から認知され実験に使用されている。

ポーラロンとバイポーラロンは P3HT のような非縮退系導電性ポリマーにおけるキャリアである[1-4]。また、P3HT は一般に p 型半導体ポリマーとして機能し、アクセプタードープで正ポーラロン（電荷 $+e$ ，スピン $1/2$ ）と正バイポーラロン（電荷 $+2e$ ，スピン 0 ）を形成する。キャリアの検出は赤外およびラマン分光法によって可能であるが[5]，P3HT においては正ポーラロンと正バイポーラロンの完全な識別が未だ達成されていなかった。これら識別が可能となれば，P3HT 有機デバイス中のキャリア形成を解析できる。

本章では，P3HT 中に形成された正ポーラロンおよび正バイポーラロンの構造および識別に関する研究結果について述べた。正ポーラロンおよび正バイポーラロンの形成は FeCl_3 の気体を用いた気相ドーピングあるいは溶液を用いた液相ドーピングで行い，また，VIS/NIR 吸収分光法，赤外分光法，ラマン分光法を評価手法に用いた。本章における研究では，特に，正ポーラロンおよび正バイポーラロンを特徴付ける，指標とすべきラマンバンドが得られた。また，正ポーラロンと正バイポーラロンの熱的安定性について，正ポーラロンと正バイポーラロンの電気伝導度についての知見が得られた。

2.2 実験

2.2.1 化学ドーピング

クロロベンゼン，アセトニトリル，無水 FeCl_3 は関東化学から，位置規則性

P3HT (head-to-tail > 98% ; M_n , 54 000–75 000) はシグマアルドリッチから購入した。P3HT の薄膜は、クロロベンゼン 1 mL に P3HT 24 mg を溶解した P3HT クロロベンゼン溶液を、ガラス基板上あるいは BaF_2 基板上にスピコーティングして作製した。フィルムの厚みは KLA-Tencor 製の触針式プロファイラー (Alpha-Step D-500) で測定し、約 100 nm となるよう調整した。

$FeCl_3$ 溶液を用いた液相ドーピングは以下のように行った。ガラス基板上あるいは BaF_2 基板上に形成された P3HT 薄膜を無水 $FeCl_3$ のアセトニトリル溶液に浸漬した。アセトニトリル溶媒は P3HT を殆ど溶解しない。 $FeCl_3$ の濃度は 10×10^{-3} mol/L あるいは 50×10^{-3} mol/L とし、浸漬時間を調整することでドーピングレベルを制御した。任意の浸漬時間でドーピングされたフィルム基板を取り出し、アセトニトリル溶媒で洗浄してフィルム表面に付着した余分な $FeCl_3$ を除いた後、乾燥させた。乾燥後のフィルムに対して各種スペクトルの測定を行った。尚、液相ドーピングからスペクトルの測定に至る工程で、P3HT は常に大気に曝された。

$FeCl_3$ の気体を用いた気相ドーピングと各種スペクトルの測定は図 2.1 で図示されたセルを用いて行った。VIS/NIR およびラマンスペクトルを測定する場合には、セルの左右に配置される窓には一対のガラス基板を用いた。また、赤外を測定する場合には、セルの窓には一対の BaF_2 基板を用いた。 $FeCl_3$ の固体粉末をセルの窪みに配置し、セル内部の圧力を真空排気により約 0.1 Pa に維持した。この状態で放置すると、気化した $FeCl_3$ がセル内部に置かれた P3HT に作用し、アクセプタードーピングが進行する。ドーピングレベルは時間調整によって制御した。気相ドーピングの各種スペクトルの測定ではセルを密閉することで常に低真空の状態が維持され大気に曝されることはなかった。

2.2.2 各種スペクトルおよび電気伝導度の測定

VIS/NIR 領域における吸収スペクトルの測定は日本分光製の紫外可視近赤外分光光度計を使用し、近赤外域として 2500 nm までを測定できる V-570, あるいは 1100 nm までを測定できる V-650 を使用した。

ラマンスペクトルの測定には Renishaw 製の inVia ラマンマイクロスコプを

使用し、励起波長には 830 nm を使用した。830 nm は後述するようにキャリアの吸収波長にあたる。830 nm 励起光の出力密度は通常 125 W/cm² とした。

赤外スペクトルの測定には Digilab 製のフーリエ変換赤外分光光度計 FTS-7000 を使用し、液体窒素で冷却された MCT 検出器を使用した。

キャリアの σ の測定は図 2.2 で示すサンプル構成で行った。P3HT 薄膜を、2 本の直線状の ITO 電極を持つガラス基板上に形成した。ITO 電極間の距離 L は 3.0 mm, P3HT 薄膜の幅 W と厚さ t はそれぞれ 6.0 mm と 130 nm であった。 σ の抵抗 R の測定は Solartron 製の 1260 型周波数応答アナライザを用いて行い、インピーダンス測定時の振幅を 0.1 V とし、周波数 0.1 Hz における数値として取得した。フィルム of σ は以下の式(2.1)を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{L}{RWt} \quad (2.1)$$

2.3 結果と考察

2.3.1 電子吸収スペクトル

液相ドーブされた P3HT 薄膜の VIS/NIR 吸収スペクトルを図 2.3 に示した。未ドーブである中性 P3HT の吸収スペクトルは図 2.3(a)で表される。波長 520 nm をピークとする吸収バンドは共役系ポリマー鎖の π - π^* 遷移に帰属される。使用した P3HT の分子量分布（数平均分子量）は 54 000 から 75 000 の間であり、また、位置規則性の head-to-tail の割合は 98%以上である。これから head-to-tail 同士で結合したチオフェン環の平均結合数は 43~45 であると算出される。図 2.3(b)-(e)は様々なドーピングレベル下の P3HT 薄膜の吸収スペクトルを示す。ドーピングに用いた FeCl₃ 溶液の濃度と浸漬時間の関係は、(b)10 mmol/L 2 秒, (c)10 mmol/L 4 秒, (d)10 mmol/L 304 秒, (e)50 mmol/L 120 秒である。(b)-(e)の処理と測定は同一の P3HT 薄膜に対して順次行われたため、ドーピングレベルは処理に応じて加算されている。(b)から(e)へとドーピングレベルが増加していくと、はじめに中性 P3HT の 520 nm 吸収バンドが減少、同時に

788 nm (1.57 eV) と 1000 nm 以上の近赤外領域に、合わせて 2 本の新しい吸収バンドが出現した ((b)→(d)). 続いて 788 nm の吸収バンドが僅かに減少し、同時に近赤外領域の吸収バンドが低波長側に僅かにシフトしつつ増大した ((d)→(e)). また(e)以降は、これ以上液相ドーピングを施しても、さらなるスペクトルの変化は観察されなかった.

気相ドーピングされた P3HT 薄膜の VIS/NIR 吸収スペクトルを図 2.4 に示した. 図 2.4 ではドーピングが進行するにつれて、 π - π^* 遷移に帰属される 520 nm の吸収が減少した. また、790nm に新しい吸収が現れ、その後明瞭なピークと見なせないレベルにまで減少した. また、近赤外領域の吸収の強度は単調に増加した. 790 nm 吸収の消失は液相ドーピングでは見られず、気相ドーピングで到達する最大ドーピングレベルが、液相ドーピングで到達するドーピングレベルよりずっと大きいことを示している.

液相ドーピングおよび気相ドーピングで観測されたスペクトルの変化は以下のように説明される. 尚、比較の為、図 2.5 に P3HT の中性の吸収スペクトル、液相ドーピング時の吸収スペクトル (図 2.3(d)に相当)、気相ドーピングで到達した吸収スペクトル (図 2.4(c)に相当) をまとめて示した. P3HT が FeCl_3 でアクセプタードーピングされると、正ポーラロンあるいは正バイポーラロンが形成される. 一電子近似による中性 P3HT ポリマー鎖、正ポーラロン、正バイポーラロンの電子状態は図 1.5 で説明されている[6]. 中性 P3HT で観測される 520 nm の吸収バンドは、図 1.5(a)で示すように VB から CB への遷移である. 正ポーラロンが形成されると、図 1.5(e)で示された 2 つの局在電子状態 ($+\omega_0$ 準位および $-\omega_0$ 準位) が生成する. 788 および 790 nm の吸収バンドは、 $-\omega_0$ 準位から $+\omega_0$ 準位への P_2 遷移に帰属される. この P_2 遷移は正ポーラロンに対してのみ観測される. また 1000 nm 以上で観測された近赤外領域の吸収バンドは VB から $-\omega_0$ 準位への P_1 遷移に帰属される. 正バイポーラロンが形成されると、図 1.5(f)で示された正ポーラロンとは異なる 2 つの局在電子状態 ($+\omega_0'$ 準位および $-\omega_0'$ 準位) が生成する. 正バイポーラロンの $+\omega_0'$ 準位は相当する正ポーラロンの $+\omega_0$ 準位よりもエネルギー準位が深い. 気相ドーピングで観測された近赤外領域の一本の吸収バンドは、正バイポーラロンの VB から $-\omega_0'$ 準位への BP_1 遷移に帰属される.

前述の考察に基づくと、観測されたスペクトルの変化は以下のように説明さ

れる．大気下の液相ドーピングでは，788 nm の P_2 遷移の観測が示すように，正ポーラロンの形成に留まった．但し，図 2.3(d)と(e)の比較から，788 nm の吸収バンドが僅かに減少し，同時に近赤外領域の吸収バンドが増加している．これら変化は正ポーラロンの減少および正バイポーラロンの増加を示し，正バイポーラロンへの僅かな移行が見られる．

気相ドーピングでは，ドーピングの初期では 790 nm の P_2 遷移の観測が示すように正ポーラロンが生成し，その後のドーピングの過程で，正バイポーラロンが形成される．最大ドーピングレベル（図 2.4(c)）では，790 nm の P_2 遷移の吸収が消失し，近赤外の BP_1 遷移の吸収が増大したことから，正バイポーラロンのみが存在することが分かった．

2.3.2 ラマンスペクトル

図 2.6(a)に励起波長 830 nm の中性 P3HT 薄膜のラマンスペクトルを示した． 1452 cm^{-1} に観測された強いバンドは $C_\alpha=C_\beta$ （図 2.7 参照）伸縮振動に帰属される[7,8]． 1386 cm^{-1} のバンドは $C_\beta-C_\beta$ 伸縮振動に帰属される[7,8]．図 2.6(b)–(d)は，液相ドーピングで各種ドーピングレベルに調整された P3HT 薄膜の共鳴ラマンスペクトル（励起波長 830 nm）を示したものである．図 2.6(b)–(d)と図 2.3(b)–(d)のサンプルは同一ではないが，溶液濃度および浸漬時間を揃えたものを使用しているため(b)–(d)のそれぞれの記号はほぼ同じドーピングレベルの状態を示している．830 nm レーザー光はドーピングで生じた正ポーラロンの 788 nm 吸収バンドに位置しているため，830 nm の励起光を用いたラマンスペクトルはドーピングで生じた構造変化を反映する．2.3.1 の記述のように，液相ドーピングによる VIS/NIR 吸収スペクトルは正ポーラロンが支配的であったため，図 2.6(b)–(d)のラマンスペクトルは正ポーラロンに帰属される．スペクトル形状は良く似ているが，ドーピングレベルが大きくなるにつれて， 1425 cm^{-1} に観測されたバンドは 1419 cm^{-1} を経て 1412 cm^{-1} へと低波数側にシフトした．この波数変化は，キャリアが局在化する主鎖上の分布の変化，あるいは，ポーラロン同士の相互作用に依存していると考えられる．これら正ポーラロンのラマンスペクトルは，McCreery らの結果と一致した[9]．また，電気化学的に酸化され

た位置規則性 P3DT の 676.4 nm 励起ラマンスペクトルに非常に良く一致した[7]. P3DT のラマンスペクトルは, 1410, 1378, 1210, 1186, 726 cm^{-1} にバンドを示し, これらバンドは実質的にキノイド構造で説明される[7]. 1425 と 1412 cm^{-1} の間のバンドは正ポーラロンの $\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$ 伸縮振動に帰属され, 中性 P3HT の 1452 cm^{-1} $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ 伸縮振動モードに相当する. 正ポーラロンのバンドのより低い波数は, 共役系チオフェン環の結合性軌道から電子を 1 つ取り除いたことに相関する. 正ポーラロンの 1382 と 1381 cm^{-1} のバンドは $\text{C}_\beta\text{C}_\beta$ 伸縮振動モードに帰属され, 中性 P3HT の 1386 cm^{-1} $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ 伸縮振動モードに相当する. $\text{C}_\beta\text{C}_\beta$ 伸縮振動モードに帰属されるこれらのバンドは, PT の正ポーラロンに対しては強度は弱い, P3HT の正ポーラロンに対しては強い強度を示し, 置換基の影響を表している[10].

図 2.8 は気相ドーピングを 20 時間以上実施した後の P3HT 薄膜のラマンスペクトル (励起波長 830 nm) である. 図 2.8 は図 2.4(c)のサンプルを用いて測定したものであり, ドーピングレベルの状態は同一である. 2.3.1 の記述から図 2.4(c)の吸収スペクトルは正バイポーラロンの形成を示している. 830 nm のレーザー光は正バイポーラロンの近赤外領域の吸収バンドに位置するため, 図 2.8 で観測されたラマンスペクトルは正バイポーラロンに由来した. P3HT に関して, 従来, 正バイポーラロンのラマンスペクトルは報告されていなかった. 正バイポーラロンと正ポーラロンのラマンスペクトルは明瞭に異なり, 両者の最も重要な特徴は 1470 と 1400 cm^{-1} の間の波数領域に存在した. 1425-1412 cm^{-1} のバンドが正ポーラロンに帰属されたのに対して, 1470 cm^{-1} のバンドは正バイポーラロンに帰属された. 1452 cm^{-1} のバンドは中性の P3HT に対して観測された. 正ポーラロンのバンドが中性 P3HT のバンドよりも低波数側にシフトするのに対して, 正バイポーラロンのバンドは中性 P3HT のバンドよりも高波数側にシフトした. 正バイポーラロンの 1470 cm^{-1} バンドの高い波数に対しては, 以下のように解釈できる. 正バイポーラロンの励起波長 830 nm のラマンスペクトルは正バイポーラロンの VB から $-\omega_0'$ 準位への BP_1 遷移と共鳴する. 一方で正ポーラロンの励起波長 830 nm のラマンスペクトルは正ポーラロンの $-\omega_0$ 準位から $+\omega_0$ 準位への P_2 遷移と共鳴する. 遷移の違いにより, これらラマンスペクトルは異なる共鳴効果を反映していると考えられる. 正バイポーラロ

ンの 1470 cm^{-1} バンドの振動モードは、中性 P3HT の 1452 cm^{-1} バンドの振動モードや正ポーラロンの $1425\text{--}1412\text{ cm}^{-1}$ バンドの振動モードとは異なるものと考えられ、このような異なる振動モードが異なる共鳴条件下で最も強く観測されたと解釈する。

以上のように、P3HT の正ポーラロンと正バイポーラロンはラマン分光法を用いることで識別することが可能であった。強度の大きな正ポーラロンの 1412 cm^{-1} バンドと正バイポーラロンの 1470 cm^{-1} バンドはキャリア識別のためのマーカーとして用いることができる。 1382 と 727 cm^{-1} のバンドもまた正ポーラロンのマーカーとして使用でき、また、 1234 cm^{-1} のバンドも正バイポーラロンのマーカーとして使用できる。後者の 1234 cm^{-1} のバンドは、正ポーラロンの 1211 cm^{-1} バンドと中性 P3HT の 1213 cm^{-1} バンドに相当する。

2.3.3 赤外吸収スペクトル

図 2.9 は液相ドーピングで生じた P3HT 薄膜の赤外スペクトルの変化を示したものである。図 2.9(a)のスペクトルは中性の P3HT 薄膜の赤外スペクトルである。図 2.9(b)–(e)の赤外スペクトルは IRAV モードに帰属される。IRAV モードの吸収係数は非常に大きいため、中性 P3HT に帰属されるバンドは観測されていない。図 2.9(b)–(e)と図 2.3(b)–(e)のサンプルは同一のものを各種測定に使用したもので、(b)–(e)のそれぞれの記号は同じドーピングレベルの状態を示している。2.3.1 の記述のように、液相ドーピングによる VIS/NIR 吸収スペクトルは正ポーラロンが支配的であったため、図 2.9(b)–(e)で観測された赤外スペクトルは正ポーラロンに帰属された。図 2.9(b)で観測された 1312 , 1151 , 1081 cm^{-1} のバンドは、ドーピングの進行とともに、それぞれ 1284 , 1129 , 1063 cm^{-1} へと実質的に低波数側にシフトした。これらシフトは ECC 理論が言う有効共役座標から大きな影響を受ける振動モードの特徴である[11]。位置不規則性の P3MT[12,13]および P3HT[14]のドーピング誘起 IRAV スペクトルは既に報告されていて、本論文の位置規則性 P3HT の IRAV スペクトルと良く一致した。図 2.9(b)–(e)において $1394\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ で観測された吸光度の小さい鋭いバンドは PT においては観測されず[13,15,16]、P3AT における特徴となる。

図 2.10 は気相ドーピングで最大にまでアクセプタードーピングされた P3HT 薄膜の赤外スペクトルを示している。図 2.10 のサンプルは図 2.4(c)のサンプルと同一のものである。図 2.4(c)の VIS/NIR 吸収スペクトルは生成したキャリアが正バイポーラロンであることを示しており、図 2.10 で観測された赤外スペクトルは正バイポーラロンに帰属される。1383, 1264, 1129, 1068, 974, 853, 813 cm^{-1} で観測された正バイポーラロンのバンドは、図 2.9(e)における 1390, 1284, 1129, 1063, 976, 848, 835 cm^{-1} で観測された正ポーラロンのバンドにそれぞれ相当する。正バイポーラロンでは 1129 cm^{-1} バンドに対して 1383 と 1264 cm^{-1} バンドが相対的に小さくなっていて、これは正バイポーラロン特有の特徴である。観測された正バイポーラロンの 1383, 1264, 1129, 1068 cm^{-1} のバンドは、理論計算で予見されたそれらバンドと対応している[17]。赤外スペクトルでは正ポーラロンと正バイポーラロンの多くのバンドが重複するため、キャリアの存在自体は明瞭であるが、両者の識別はやや困難である。

2.3.4 正ポーラロンおよび正バイポーラロンの熱安定性

FeCl_3 ドーピングされた P3HT 薄膜を加熱することで、ポーラロンとバイポーラロンの熱安定性について調査した。気相ドーピングを 20 時間以上行うことで、P3HT 薄膜を最大にまでアクセプタードーピングし、正バイポーラロンからなる P3HT 薄膜を作製した。ドーピングの過程で図 2.1 に示した気相ドーピング用のセルは室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) に保たれていた。図 2.11(a)はドーピング後の P3HT 薄膜のラマンスペクトルであり、正バイポーラロンに帰属された。尚、キャリアの密度や生成の均一性をサンプル間で厳密に揃えるまでは至っておらず、図 2.11(a)の正バイポーラロンの 1463 cm^{-1} バンドは、図 2.8 の 1470 cm^{-1} と比べてやや低波数側にシフトしている。図 2.11(b)は、(a)の P3HT 薄膜をセルごと 40 $^{\circ}\text{C}$ の環境に 1 時間保った後のラマンスペクトルであり、図 2.11(c)は、さらに 60 $^{\circ}\text{C}$ の環境に 1 時間保った後のラマンスペクトルである。強度の大きな 1463 cm^{-1} バンドの振動数は 1455 を経て 1450 cm^{-1} に低波数側にシフトした。このバンドの振動モードは、正ポーラロンに対して 1425–1412 cm^{-1} であり、正バイポーラロンに対して 1470 cm^{-1} である。ゆえに、このバンドの低波数側へのシフトは、正バイポ

ーラロンの一部が正ポーラロンに変化したことで説明される。図 2.11(d)は(c)からさらに 85 °Cで 1 時間の熱履歴を与えて観測された P3HT 薄膜のラマンスペクトルであり、(d)においてはさらに大きなスペクトルの変化が観測された。1450 cm^{-1} バンドは 1431 cm^{-1} へとさらに低波数側へシフトし、また 1378 cm^{-1} バンドが現れ、1229 cm^{-1} バンドの強度が減少した。このような結果は、正バイポーラロンが加熱によって正ポーラロンに変化したことを示している。従って、正バイポーラロンは準安定状態であって、正ポーラロンはさらに安定な状態であることが分かった。

正バイポーラロンは加熱により正ポーラロンに変化するため、各種スペクトルの測定に温度の変化が伴う場合は注意が必要である。図 2.12 は、図 2.8 の測定に用いた正バイポーラロンに帰属される P3HT 薄膜に対して、励起波長 830 nm のレーザー強度を変えたときのラマンスペクトルを示している。図 2.12(a) は正バイポーラロンに帰属されるスペクトルであり、レーザー強度 0.125 kW/cm^2 で測定した。図 2.12(b)は 0.25 kW/cm^2 で、図 2.12(c)は 1.25 kW/cm^2 で測定したラマンスペクトルであり、レーザー強度が大きいくほど正バイポーラロンから正ポーラロンへの変化が大きい。これらは図 2.11 と同様な傾向から、光照射に伴う P3HT 薄膜の温度上昇が原因と考えられる。測定時において、これら認識の欠如はキャリアーの情報を不正確にする可能性があるため十分な留意が必要である。

2.3.5 電気伝導度

図 2.13 は気相ドーピングを長時間かけて行った時の、P3HT 薄膜の $\sigma[\text{S/cm}]$ の変化を示している。使用した P3HT 薄膜の σ は、未ドーピング状態で 10^{-5} S/cm のオーダーであった。ドーピングの初期から P3HT 薄膜の σ は急速に増加していき、3.5 時間後に最大 63 S/cm に到達した。未ドーピング状態から比較し σ は 10^6 倍 (6 桁) の増加となった。気相ドーピングを同様に行った P3HT 薄膜の VIS/NIR 吸収スペクトルとラマンスペクトルは、このドーピングレベルにおいて正ポーラロンが形成されることを示していた。正ポーラロンの形成で最大値を迎えた σ は、その後徐々に減少していった。24 時間後には σ はほぼ一定の値に到達し、46

時間後では 0.57 S/cm であった。VIS/NIR 吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定から、最大ドーピングレベルでは正バイポーラロンが存在するため、正ポーラロンからなる P3HT 薄膜の σ は正バイポーラロンからなる薄膜の σ よりも大きいことが言える。 σ は以下の式(2.2)で表される。

$$\sigma = qn\mu \quad (2.2)$$

ここで、 q はキャリアの電荷量[C]、 n はキャリア密度[cm^{-3}]、 μ はキャリア移動度[$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]である。式(2.2)から、 σ が最大値を示す 63 S/cm で最も多くのキャリア、即ち正ポーラロンが形成したと考えるのは合理的である。正ポーラロンは電荷 $+e$ を持ち、正バイポーラロンは電荷 $+2e$ を持つため、電荷量はそれぞれ e [C]および $2e$ [C]である。ドーピングレベル、即ちポリマー鎖から電荷を奪った数を同じとした場合、形成される正ポーラロンの n は、正バイポーラロンの 2 倍である。これら関係を考慮すると P3HT 薄膜における正ポーラロンの μ は、正バイポーラロンの μ に比して 100 倍近い大きさを持つと推算された。

2.4 結論

FeCl₃ 液相ドーピングおよび気相ドーピングされた P3HT 薄膜の VIS/NIR 吸収スペクトル、赤外スペクトル、ラマンスペクトルを研究した。大気下の FeCl₃ 液相ドーピングでは、形成された主なキャリアは正ポーラロンであった。真空下の FeCl₃ 気相ドーピングでは、初期には正ポーラロンが形成され、その後、正ポーラロンの消失と同時に正バイポーラロンの形成が見られた。P3HT 薄膜の正ポーラロンおよび正バイポーラロンのラマンスペクトルおよび赤外スペクトルを測定した。これらスペクトルは P3HT 薄膜の正ポーラロンおよび正バイポーラロンの識別に使用可能であった。加熱によって正バイポーラロンが正ポーラロンに変化したため、正バイポーラロンはキャリアとして準安定状態であることが分かった。FeCl₃ 気相ドーピングの進行過程では、P3HT 薄膜の σ は初期から 6 桁増大して最大値に到達し、その後は減少して 2 桁の低下を示した。この σ

の低下は正ポーラロンが正バイポーラロンに変化することに関連付けられた。これから正ポーラロンの μ は，正バイポーラロンの μ よりも 100 倍大きいと見積もられた。

有機デバイスにおけるこれらキャリアの解析に，特にラマン分光法が有用である。本章で得られた正ポーラロンおよび正バイポーラロンの赤外・ラマンスペクトルは P3HT のキャリア識別の標準スペクトルとなる。P3HT を用いた各種有機デバイスにおけるキャリア形成の有無，キャリアの種類の手定に使用可能であり，以下の第 3-5 章においても参照されている。

2.5 引用文献

- [1] W.P. Su, J.R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77** (1980) 5626.
- [2] S.A. Brazovskii, N.N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* **33** (1981) 4.
- [3] A.R. Bishop, D.K. Campbell, K. Fesser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **77** (1981) 253.
- [4] J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **77** (1981) 319.
- [5] Y. Furukawa, "Vibrational spectroscopy of conducting polymers: fundamentals and applications" in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, ed. by N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, John Wiley & Sons, pp. 537–556, 2007.
- [6] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15644.
- [7] G. Louarn, M. Trznadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12532.
- [8] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 9834.
- [9] L.C.T. Shoute, N. Peka, Y. Wu, R.L. McCreery, *Appl. Phys. A* **102** (2011) 841.
- [10] N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *J. Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 431.
- [11] G. Zerbi, "Vibrational spectroscopy of conducting polymers: theory and perspective" in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, ed. by N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, John Wiley & Sons, pp. 487–536, 2007.
- [12] Y.H. Kim, S. Hotta, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 7486.
- [13] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 781.
- [14] Y.H. Kim, D. Spiegel, S. Hotta, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 5490.
- [15] Y. Cao, R. Qian, *Solid State Commun.* **54** (1985) 211.
- [16] H.E. Schaffer, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* **59** (1986) 415.
- [17] Z. Xie, Y. Kang, Z. An, Y. Li, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1096.

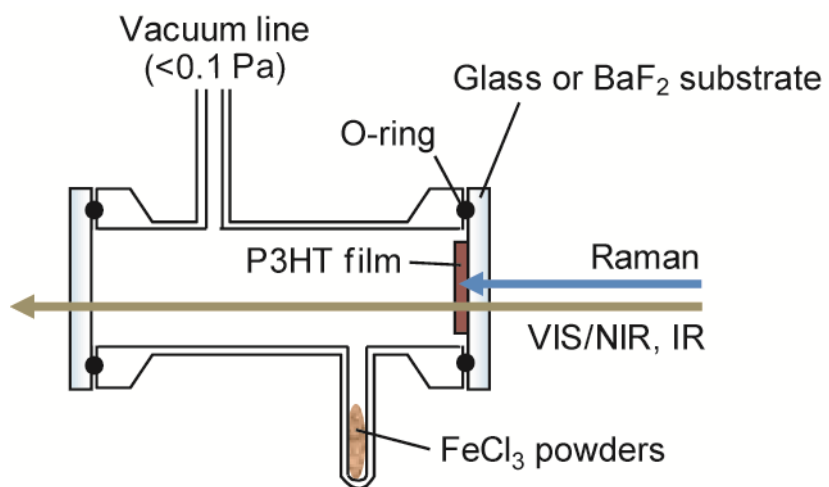


図 2.1 気相ドーピング用セル

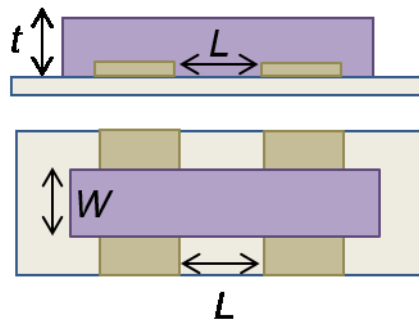


図 2.2 電気伝導度測定サンプル

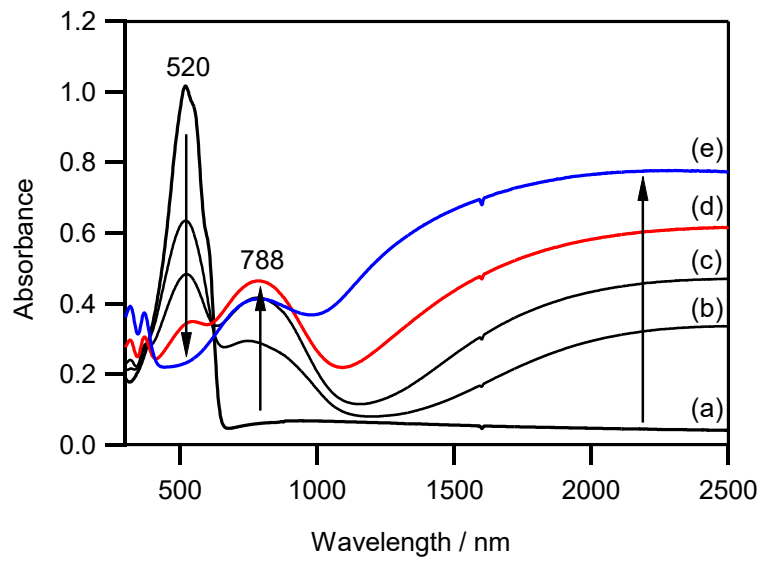


図 2.3 FeCl₃ 液相ドーピングされた P3HT 薄膜の VIS/NIR 吸収スペクトルの変化

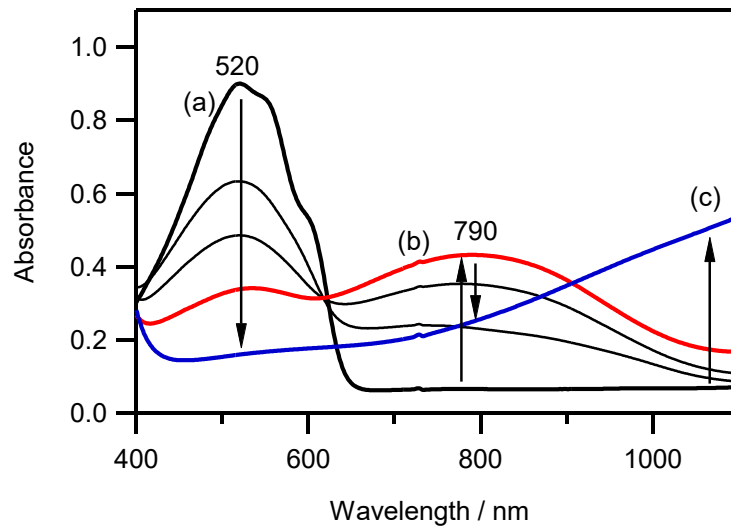


図 2.4 FeCl₃ 気相ドーピングされた P3HT 薄膜の VIS/NIR 吸収スペクトルの変化

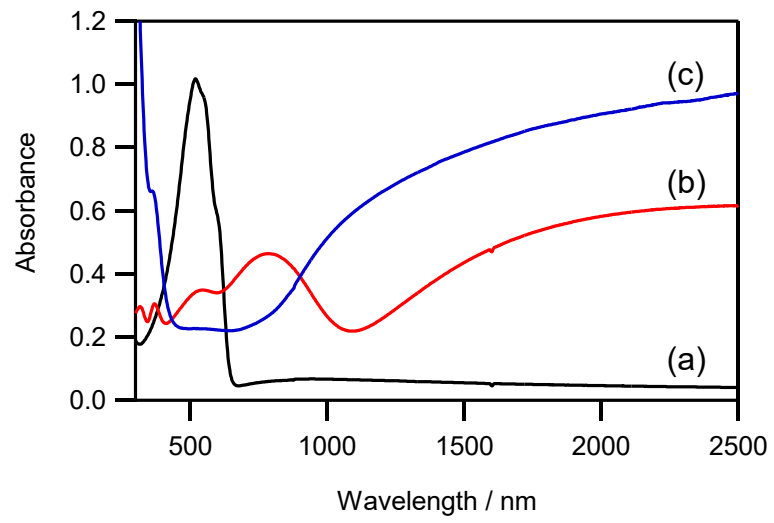


図 2.5 (a)中性 P3HT, (b)正ポーラロン, (c)正バイポーラロンの VIS/NIR 吸収スペクトル

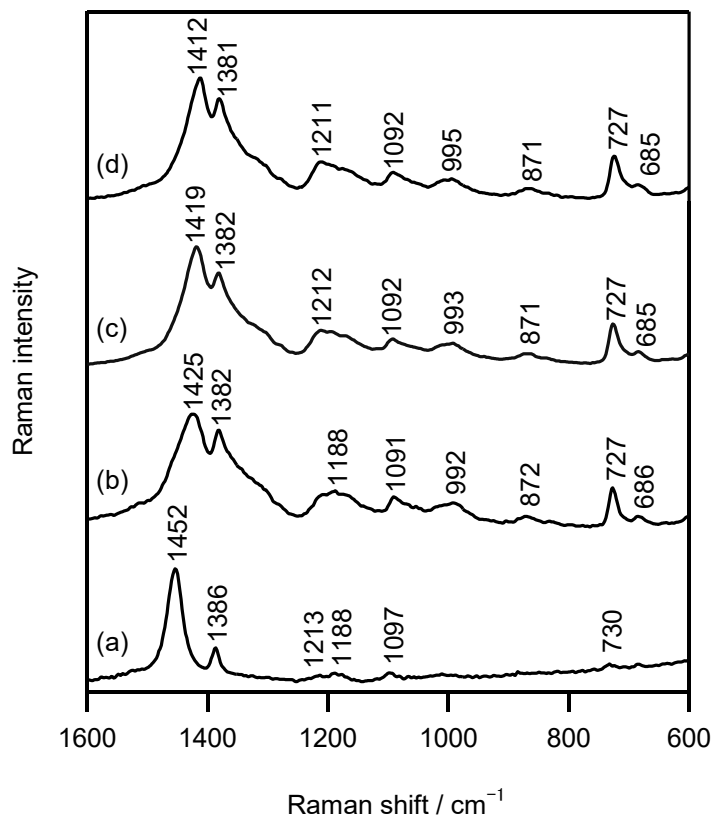


図 2.6 (a)中性 P3HT と(b)-(d) FeCl_3 液相ドーピングされた P3HT のラマンスペクトル
 ドーピングレベル: (b) < (c) < (d)
 (d)は液相ドーピングにおける最大ドーピング状態

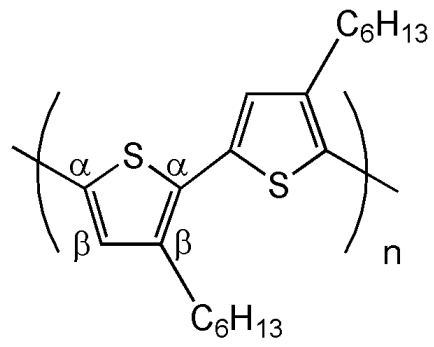


図 2.7 P3HT の化学構造

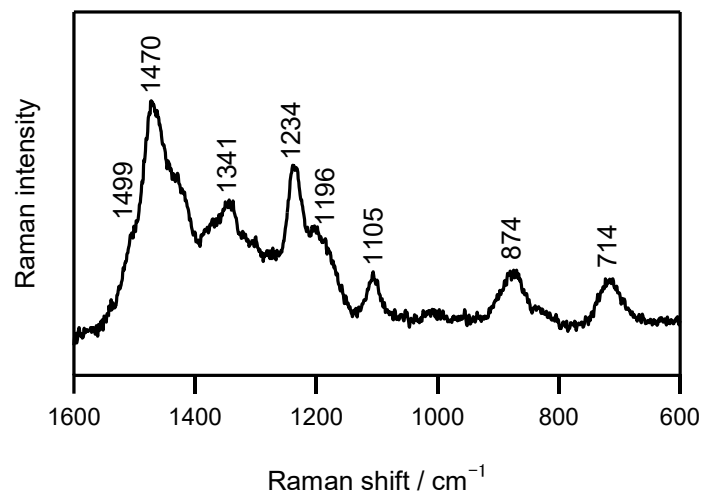


図 2.8 FeCl₃ 気相ドーピングされた P3HT のラマンスペクトル
気相ドーピングにおける最大ドーピング状態

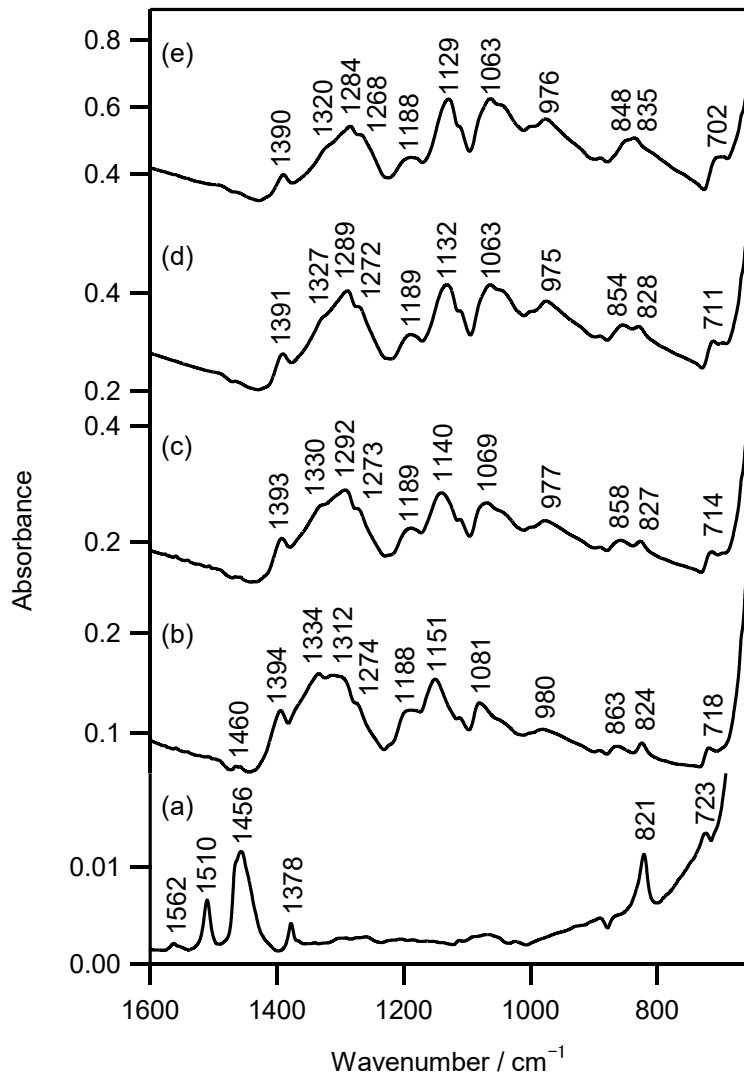


図 2.9 (a)中性 P3HT と(b)–(e) FeCl₃ 液相ドーピングされた P3HT の赤外スペクトル
 ドーピングレベル: (b) < (c) < (d) < (e)
 (e)は液相ドーピングにおける最大ドーピング状態

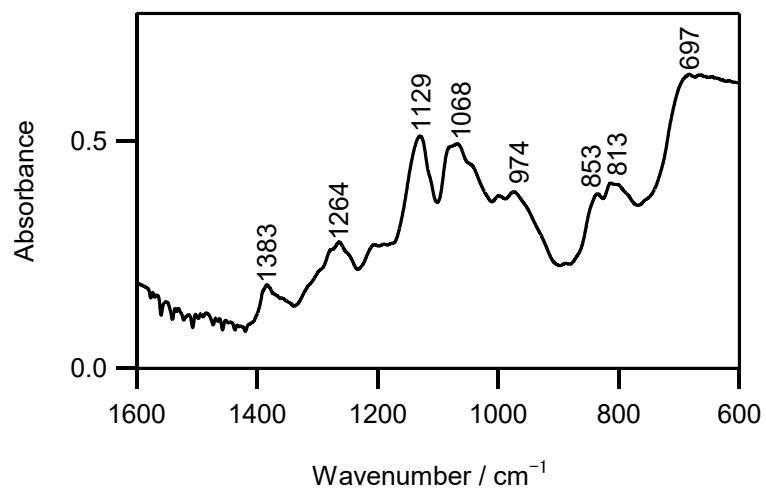


図 2.10 FeCl₃ 気相ドーピングされた P3HT の赤外スペクトル
気相ドーピングにおける最大ドーピング状態

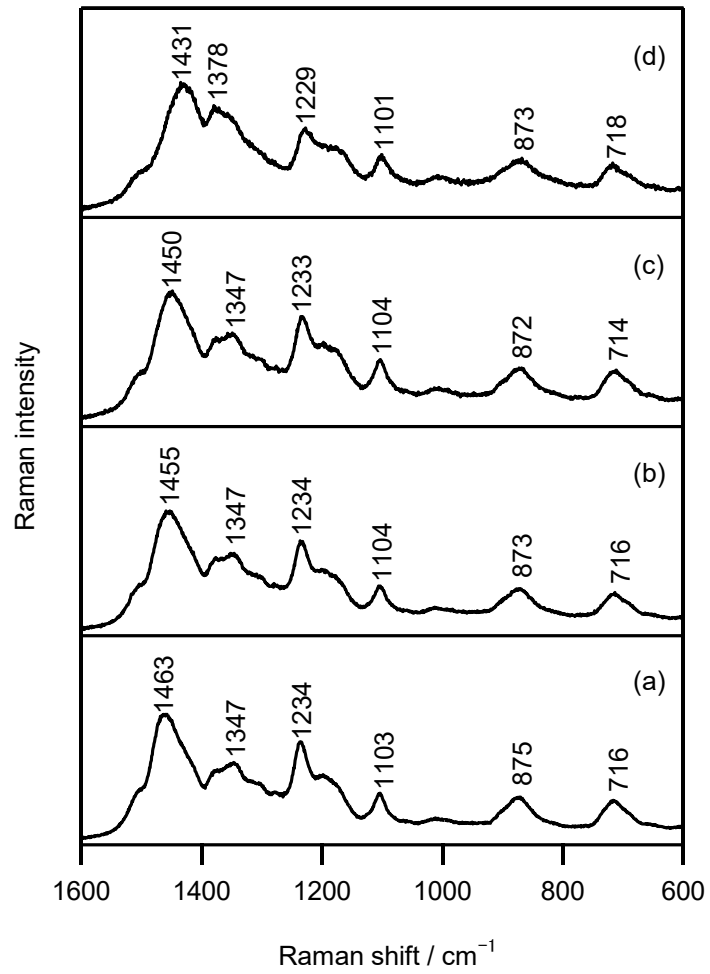


図 2.11 正バイポーラロンの加熱処理によるラマンスペクトルの変化
 (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 85 °C
 各温度に 1 時間保持

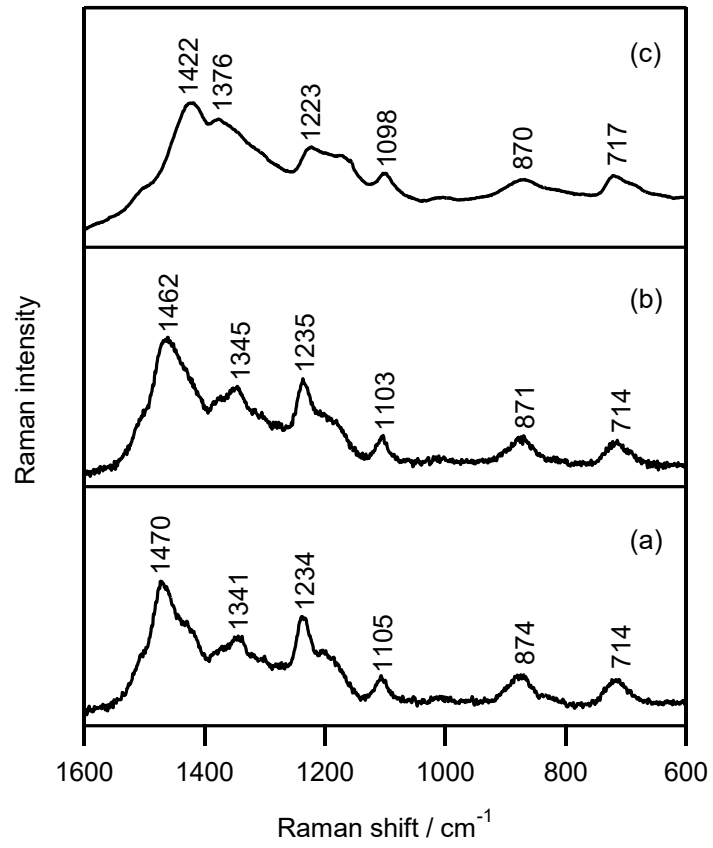


図 2.12 正バイポーラロンの励起レーザー強度によるラマンスペクトルの変化
 (a) 0.125 kW/cm², (b) 0.25 kW/cm², (c) 1.25 kW/cm²

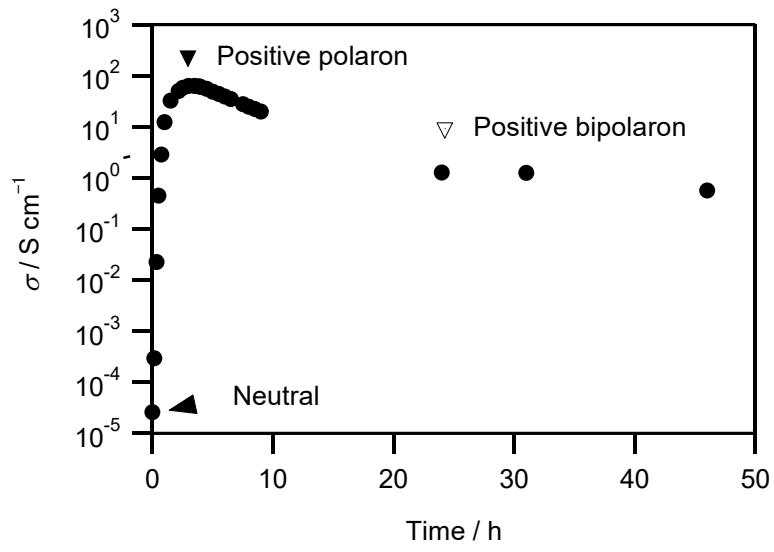


図 2.13 FeCl_3 気相ドーピングにおける P3HT 薄膜の σ の経時変化

第 3 章 有機薄膜太陽電池のバッファー層で形成する正ポーラロン の研究

3.1 序

位置規則性 P3HT と図 3.1 に示す PCBM を混合させたバルクヘテロ接合構造体は、ポリマー有機薄膜太陽電池の最も代表的な活性材料である[1-5]。P3HT:PCBM バルクヘテロ接合薄膜を光励起すると、P3HT ポリマー鎖上に励起状態が発生する。接合界面において、励起状態から 1 つの電子が 1 つの PCBM 分子によって奪われると、1 つの正キャリア（P3HT の正ポーラロン）と 1 つの負キャリア（PCBM のアニオン）が形成される。正負のキャリアは移動し、正キャリアの一部がアノードに、負キャリアの一部がカソードに到達することで太陽電池として動作する。太陽電池のエネルギー変換効率はバルクヘテロ接合薄膜の固体構造に依存するところが大きいですが、バルクヘテロ接合薄膜層と電極の間の分子構造もまた重要となる。

Tokito らは有機 EL デバイスにおいて、ホール輸送性材料 TPD 層と ITO アノード電極層との間に、 V_2O_5 や MoO_3 、 RuO_2 などの遷移金属酸化物の薄層を挿入することで駆動電圧を低減し、かつ、デバイス特性を向上させた[6]。これら遷移金属酸化物の薄層は TPD と ITO の界面において効率的なホール注入層として機能する。また、ITO アノード電極とホール輸送性材料 NPD の界面に、厚さ 0.75 nm の MoO_3 ホール注入層を挿入した ITO/ MoO_3 /NPD 構造を持つ有機 EL デバイスでは、ITO 電極から NPD へのオーミックなホールの注入が確認された[7]。 WO_3 も同様にホール注入層として使用される[8]。ホールの注入・移動効率を高めるこれら薄層はバッファー層とも呼ばれる。 MoO_3 、 V_2O_5 、 WO_3 は n 型半導体的性質を示す。TPD や NPD のような低分子系ホール輸送性材料と MoO_3 の間の相互作用は、VIS/NIR 分光法[9]やラマン分光法[10,11]、紫外光電子分光法（UPS）[12]等で研究され、NPD から MoO_3 への電荷移動[9]および NPD のラジカルカチオンの形成が実証された[10,11]。

ポリマー太陽電池は一般に図 3.2(a)で示す構造（以下ノーマル型構造と呼ぶ）

と図 3.2(b)で示す逆型構造と呼ばれる構造を持つ。ノーマル型構造では、光励起で発生した正キャリアは P3HT:PCBM 層から ITO アノード電極へと輸送される。ノーマル型構造の太陽電池のエネルギー変換効率は、P3HT:PCBM 層と ITO アノード電極の界面に V_2O_5 あるいは MoO_3 層を挿入することで向上する [13]。逆型構造を持つ太陽電池 [14–16] では、P3HT:PCBM 層の上に MoO_3 層、続いて Ag 電極層が積層される。この構造において、光励起で発生した正キャリアは MoO_3 バッファー層を通して P3HT:PCBM 層から Ag アノード電極へと輸送される。現在ではほとんどのポリマー太陽電池が逆型構造で作製され、各種遷移金属酸化物のポリマー太陽電池への適用および効果について報告されている [17,18]。

ポリマー半導体と電極金属あるいは遷移金属酸化物層との界面におけるエネルギー準位の整合性については、UPS を用いた研究事例の報告がある [19–22]。Tengstedt らは電極基板のフェルミ準位とポリマーの正ポーラロンの局在電子準位が整合するフェルミレベルピンングを報告した [19]。しかしながら、接合界面におけるポリマー半導体の構造研究に関する報告はほとんど存在しなかった。

本章ではラマン分光法に基づいて P3HT と遷移金属酸化物 (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3) 界面における構造を研究した。逆型構造のモデルとして、ガラス/ITO/P3HT/ MoO_3 または V_2O_5 , WO_3 構造のサンプルを、ノーマル型構造のモデルとして、ガラス/ITO/ MoO_3 /P3HT 構造のサンプルを使用し、界面において P3HT の正ポーラロンを検出した。また、正ポーラロンの検出に基づいて、界面における電子エネルギー準位の関係について考察した。

3.2 実験

3.2.1 バッファー層の作製

位置規則性 P3HT (head-to-tail > 98% ; M_n , 54 000–75 000), V_2O_5 , WO_3 はシグマアルドリッチから購入した。クロロベンゼン, アセトニトリル, 無水 $FeCl_3$ は関東化学から, MoO_3 はフルウチ化学から購入した。ITO を成膜したガラス基板はジオマテックから購入した。

ラマンスペクトル測定のための逆型構造のモデルサンプル（図 3.3(a)）は以下のように作製した。P3HT 5 mg を 1 mL のクロロベンゼンに溶解した。P3HT の薄膜は、調整した P3HT の溶液をガラス ITO 基板上にスピコーティングして作製した。フィルムの厚みは KLA-Tencor 製の触針式プロファイラー（Alpha-Step D-500）で測定し、約 10 nm となるよう調整した。超薄膜とした理由は界面の微小な構造変化を観測するため、なるべくバルクの影響を小さくし、相対的に界面の情報を大きくするためである。MoO₃、V₂O₅、WO₃ は抵抗加熱型真空蒸着法により P3HT 薄膜上に成膜した。遷移金属酸化物の厚さは蒸着時の膜厚センサー用水晶振動子のモニター値を参照に、約 10 nm になるよう調整した。これらサンプルはそれぞれ、ITO/P3HT/MoO₃、ITO/P3HT/V₂O₅、ITO/P3HT/WO₃ として略記される。

ノーマル型構造のモデルサンプル（図 3.3(b)）である ITO/MoO₃/P3HT は以下のように作製した。MoO₃ は真空蒸着法で ITO ガラス基板上に成膜した。厚さは水晶振動子のモニター値を参照に約 10 nm になるよう調整した。続いてガラス/ITO/MoO₃ 上に調整した P3HT の溶液をスピコーティングすることで P3HT 薄膜を形成した。P3HT 薄膜の厚さは約 10 nm である。

また、構造比較のリファレンス用に、正ポーラロンからなる P3HT 薄膜を作製した。作製は本論文第 2 章に記載された方法に従い、10 mmol/L の FeCl₃ アセトニトリル溶液に P3HT 薄膜を 5 分間浸漬することで行った。

3.2.2 ラマンスペクトルおよび可視・近赤外吸収スペクトルの測定

サンプルのラマンスペクトルは Thermo Electron 製の CCD 検出器型顕微レーザーラマン装置（励起波長 780 nm）および Renishaw 製の CCD 検出器型 inVia ラマンマイクロスコープ（励起波長 785 nm）を用いて測定した。ラマンスペクトルは後方散乱配置で測定し、入射レーザー光はガラス基板に対して垂直な方向から入射した。測定には 50 倍対物レンズを使用した。VIS/NIR 領域における吸収スペクトルの測定は日本分光製の紫外可視近赤外分光光度計 V-570 を使用し、赤外領域における吸収スペクトルの測定には Digilab 製のフーリエ変換赤外分光光度計 FTS-7000 を使用した。V-570 は 2.5 μm までの吸収を測定し、

FTS-7000 は $2.5 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1}) $\sim 25 \mu\text{m}$ (400 cm^{-1}) までの吸収を測定し、 $2.5 \mu\text{m}$ の波長点で両者のデータを結合した。

3.3 結果と考察

3.3.1 ラマンスペクトルからみた正ポーラロンの形成

図 3.4(a)に励起波長 780 nm の P3HT 薄膜のラマンスペクトルを示した。 1446 cm^{-1} に観測された強いバンドはチオフェン環の $C_{\alpha}=C_{\beta}$ (図 2.7 参照) 伸縮振動に帰属され、 1382 cm^{-1} のバンドはチオフェン環の $C_{\beta}-C_{\beta}$ 伸縮振動に帰属される [23,24]。 サンプル ITO/P3HT/MoO₃, ITO/P3HT/V₂O₅, ITO/P3HT/WO₃ のラマンスペクトルを図 3.4(b)-(d)にそれぞれ示した。 これらサンプルは逆型太陽電池構造のモデルである。 図 3.4(b)の ITO/P3HT/MoO₃ のラマンスペクトルにおいて、 1420 cm^{-1} のショルダーと 1383 cm^{-1} バンドの増大が観測された。 類似の特徴は ITO/P3HT/V₂O₅ でも観測された。 ITO/P3HT/WO₃ のラマンスペクトルにおいては、 1420 cm^{-1} のショルダーが観測された。 ショルダーの強度は ITO/P3HT/WO₃ < ITO/P3HT/V₂O₅ < ITO/P3HT/MoO₃ の順に大きくなった。

これらスペクトルの変化を明確にするために、 ITO/P3HT/MoO₃ と ITO/P3HT のラマンスペクトルの差分を抽出した。 差スペクトルを図 3.5(a)に示した。 同様に、 FeCl₃ を用いたアクセプタードーピングで形成した正ポーラロンのラマンスペクトルを図 3.5(b)に示した[25]。 正ポーラロンは 1412 と 1381 cm^{-1} に強度の大きなバンドを示す。 差スペクトルは正ポーラロンのスペクトルと良く一致し、これは正ポーラロンが MoO₃ の堆積による相互作用で P3HT 薄膜中に形成されたことを示している。 同様な 1420 cm^{-1} のショルダーの形成から、 V₂O₅ および WO₃ についても正ポーラロンの形成が確認された。 これら n 型半導体である遷移金属酸化物は電子のアクセプター、即ち酸化剤として機能している。 P3HT に対する金属酸化物の酸化力は、金属酸化物のフェルミ準位と P3HT の HOMO 準位のエネルギー差で見積もられる。 フェルミ準位は WO₃, V₂O₅, MoO₃ の順に深くなることが報告されている[22]。 図 3.6 に金属酸化物のフェルミ準位の関係を引用し、図示した。 フェルミ準位と HOMO 準位のエネルギー

差の関係から、正ポーラロンのバンド強度、即ち正ポーラロンの形成量が ITO/P3HT/WO₃ < ITO/P3HT/V₂O₅ < ITO/P3HT/MoO₃ の順に大きくなったと考察される。

P3HT:PCBM 太陽電池の作製において、太陽電池のエネルギー変換効率は加熱処理で向上する[2]。ノーマル型構造の ITO/MoO₃/P3HT サンプルを 150 °C で 5 分間加熱処理した後のラマンスペクトルを図 3.7(b)に示した。このサンプルと、同様に 150 °C で 5 分間加熱処理した ITO/P3HT サンプルのラマンスペクトル (図 3.7(a)) の差分を抽出した。差スペクトル (図 3.7(c)) は FeCl₃ で化学ドーピングされた正ポーラロンのラマンスペクトル (図 3.5(b)) と良い一致を示した。これから MoO₃ との相互作用によって P3HT 薄膜中に正ポーラロンが形成したことが分かる。一方で、加熱処理を施さなかった ITO/MoO₃/P3HT サンプルでは差スペクトルにおいて正ポーラロンのバンドは観測されなかった。加熱処理が MoO₃ と P3HT の間の酸化反応を効率的に進行させる結果となった。これは MoO₃ の粒子が熱拡散して反応場を増大させたことに起因すると考察できる。

ITO/P3HT/MoO₃ の約 1420 cm⁻¹ のショルダーは ITO/MoO₃/P3HT のそれよりずっと大きかった。これは ITO/P3HT/MoO₃ で形成した正ポーラロンの数が ITO/MoO₃/P3HT よりも多かったことを意味する。ITO/P3HT/MoO₃ サンプルにおいては、蒸着時の熱拡散で MoO₃ の粒子が P3HT 薄膜中により浸透しやすい。反応場の増大がより大きいことに起因すると考察できる。

3.3.2 電子エネルギー準位

アノード電極 (Ag あるいは ITO) と P3HT 層の界面における電子エネルギー準位は界面のホール輸送性に影響する。本節では逆型デバイス構造 (P3HT/MoO₃/Ag) およびノーマル型デバイス構造 (ITO/MoO₃/P3HT) の電子エネルギー準位について議論する。エネルギー準位ダイアグラムの概略図を図 3.8 に示す。P3HT の VB のトップ (HOMO 準位に相当) と CB のボトム (LUMO 準位に相当) はそれぞれ 4.9 と 3.0 eV に位置している[13]。ITO と Ag のフェルミ準位はそれぞれ 4.7[13,18]と 4.26 eV[14]に位置している。

MoO₃のVBのトップは5.3 eVに位置している[13,18]. MoO₃層が緻密な膜として形成されると, MoO₃層は正キャリアの輸送の障壁となる. MoO₃はn型の半導体であるため, 本来ホールの輸送には適せず, バッファ層として堆積されるMoO₃層の厚さは数nmである[13-16]. このような超薄膜を蒸着などのドライプロセスで堆積する場合, 均一な膜ではなく, 不均一で島状に分断した状態で堆積される. MoO₃の塊とP3HTポリマー鎖の間で酸化反応が生じるという考えは合理的である. これは即ち図3.9で示すように, P3HTとアノード電極(AgあるいはITO)は部分的にはMoO₃を介して界面を形成し, かつ, 部分的にはMoO₃を介さずに直接界面を形成していることを意味する. また, ラマン測定の結果はMoO₃との相互作用によってP3HTには正ポーラロンが形成されたことを示している. 正ポーラロンの電子準位について以下に吸収スペクトル測定の結果に基づいて議論していく.

FeCl₃でアクセプタードープされたP3HT薄膜の吸収スペクトルを図3.10に示した. 図3.10の吸収スペクトルはVIS/NIR吸収スペクトル(～2.5 μm)と赤外吸収スペクトル(2.5～25 μm)を波長2.5 μmで結合したものである. また, 波長をエネルギーeVに換算して表している. 正ポーラロンが形成されると, 図3.10内のイラストで示したように, 1電子に占有された局在電子準位(-ω₀)と空の局在電子準位(+ω₀)がバンドギャップ内に形成される[25,26]. 図3.10における2.27 eVのバンドは中性P3HTのVBからCBへの電子遷移である. 0.48と1.58 eVのバンドはそれぞれP₁遷移とP₂遷移に帰属される. P₁バンドの幅は約0.7 eVである. ヨウ素でアクセプタードープされたP3HTの正ポーラロンは0.45と1.3 eVに電子遷移を示すことが報告されていて[27], 図3.10が示すデータとこの報告とは本質的に同等である. MoO₃が島状に堆積されると, 図3.9で見るとように正ポーラロンを含むP3HT層とアノード電極は界面を形成する. 図3.8において, -ω₀はP3HTのVBのトップから0.48 eV上に, 0.7 eVのブロードな幅を持って形成される.

図3.8(a)で示すように, 逆型デバイス構造ではP3HTのHOMO準位(4.9 eV)とAgアノード電極のフェルミ準位(4.26 eV)の差分は0.64 eVである. この差分は大きく, デバイスの電荷移動にとって障壁となる. 正ポーラロンの-ω₀はAgアノード電極のフェルミ準位から0.16 eV下に位置している. 正ポーラロ

ンが形成されると、この $-\omega_0$ は幅 0.7 eV の広いエネルギー域をもって分布し、Ag のフェルミ準位近傍で電子準位密度は増大する。このようにして、正キャリアは P3HT 層から Ag アノード電極へ、より容易に移動することが可能となる。

ノーマル型デバイス構造では図 3.8(b)で示すように、P3HT の HOMO 準位 (4.9 eV) と ITO アノード電極のフェルミ準位 (4.7 eV) の差分は 0.2 eV である。この値は逆型デバイス構造における差分よりも小さい。正ポーラロンの $-\omega_0$ は ITO アノード電極のフェルミ準位よりも 0.28 eV 上に位置している。正ポーラロンが形成されると、逆型デバイス構造と同様に ITO のフェルミ準位近傍で電子準位密度は増大する。しかしながら、ノーマル型デバイス構造におけるフェルミ準位近傍の電子準位密度は、逆型デバイス構造よりもおそらく小さい。また、ラマン測定の結果から正ポーラロンの形成量もノーマル型デバイス構造は逆型デバイス構造よりも小さい。これらの検証から、 MoO_3 層挿入の効果はノーマル型デバイス構造よりも逆型デバイス構造においてより大きいと言える。

本章で示したラマン測定の結果は、電極基板のフェルミ準位とポリマーの正ポーラロンの局在電子準位が整合するという、Tengstedt ら[19]や Braun ら[21]によって提案されたフェルミレベルピンニングのモデルを支持するものであった。正ポーラロンに関連付けられる電子エネルギー準位は、ホールの移動効率を向上させ、エネルギー変換効率を高めることに寄与することから、ポリマー太陽電池において重要な役割を担っている。

3.4 結論

本章ではノーマル型太陽電池構造および逆型太陽電池構造にラマン分光法を用いることで、P3HT と遷移金属酸化物 (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3) の接合界面における構造について研究した。

ITO/P3HT/ MoO_3 構造のラマンスペクトルを測定し、ITO/P3HT/ MoO_3 と ITO/P3HT のラマンスペクトルの差分である差スペクトルを得た。差スペクトルは FeCl_3 アクセプタードーピングで形成された正ポーラロンのラマンスペク

トルと本質的に一致し、 MoO_3 堆積による相互作用で界面に正ポーラロンが形成されることを実証した。正ポーラロンは同様に、 V_2O_5 、 WO_3 の堆積によっても形成された。正ポーラロンの形成量は、金属酸化物のフェルミ準位と P3HT の HOMO 準位の電子エネルギー差の関係から、 $\text{WO}_3 < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{MoO}_3$ の順に大きくなった。作製プロセスにおける MoO_3 粒子の熱拡散性の相違から、ITO/P3HT/ MoO_3 サンプルの正ポーラロンの形成量は ITO/ MoO_3 /P3HT サンプルと比較して大きかった。

電子エネルギー準位の相関図から、アノード電極 (ITO, Ag) のフェルミ準位近傍に正ポーラロンの電子エネルギー準位が形成されることで、P3HT とアノード電極間のホール輸送効率が向上することが分かった。正ポーラロンの形成量および電子エネルギー準位の相関性から、逆型太陽電池構造において金属酸化物層挿入の効果が大きいことが分かった。

本章の研究によって、アノード金属酸化物バッファ層挿入の効果は、アノード電極/P3HT 界面における正ポーラロンの形成、および、正ポーラロンの局在電子準位を介したホールの移動効率の向上であることが実証された。本章による構造研究の成果はポリマー太陽電池のホール移動効率向上の解明に繋がるものである。

3.5 引用文献

- [1] P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3885.
- [2] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 85.
- [3] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **4** (2005) 864.
- [4] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* **5** (2006) 197.
- [5] D. Chirvase, J. Parisi, J.C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology* **15** (2004) 1317.
- [6] S. Tokito, K. Noda, Y. Taga, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 2750.
- [7] T. Matsushima, Y. Kinoshita, H. Murata, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 253504.
- [8] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 113506.
- [9] T. Matsushima, H. Murata, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 203306.
- [10] H. Tsuji, Ph. D. Thesis, Waseda University, 2010, pp. 59.
- [11] Y. Furukawa, K. Seto, K. Nakajima, Y. Itoh, J. Eguchi, T. Sugiyama, H. Fujimura, *Vib. Spectrosc.* **60** (2012) 5.
- [12] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Org. Electron.* **10** (2009) 932.
- [13] V. Shrotriya, G. Li, Y. Cao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 073508.
- [14] C. Tao, S. Ruan, X. Zhang, G. Xie, L. Shen, X. Kong, W. Dong, C. Liu, W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 193307.
- [15] T. Yang, W. Cai, D. Qin, E. Wang, L. Lan, X. Gong, J. Peng, Y. Cao, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 6848.
- [16] X. Gong, *Polymer* **53** (2012) 5437.
- [17] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, N. Camaioni, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 285.
- [18] T. Gershon, *Mater. Sci. Technol.* **27** (2011) 1357.
- [19] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W.R. Salaneck, I.D. Parker, C.-H. Hsu, M. Fahlman, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 053502.

- [20] Y. Nakayama, K. Mori, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi, H. Ishii, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 3746.
- [21] S. Braun, W.R. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater.* **21** (2007) 1450.
- [22] M.T. Greiner, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, *Nat. Mater.* **11** (2012) 76.
- [23] G. Louarn, M. Trznadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12532,
- [24] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 9834.
- [25] J. Yamamoto, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B* **119** (2015) 4788.
- [26] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15644.
- [27] R. Österbacka, C.P. An, X.M. Jiang, Z.V. Vardeny, *Science* **287** (2000) 839.

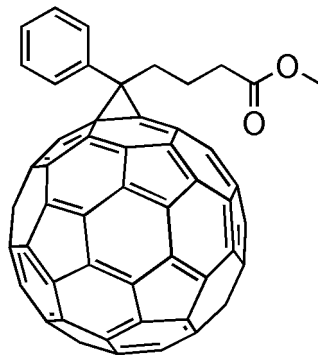


図 3.1 PCBM の化学構造

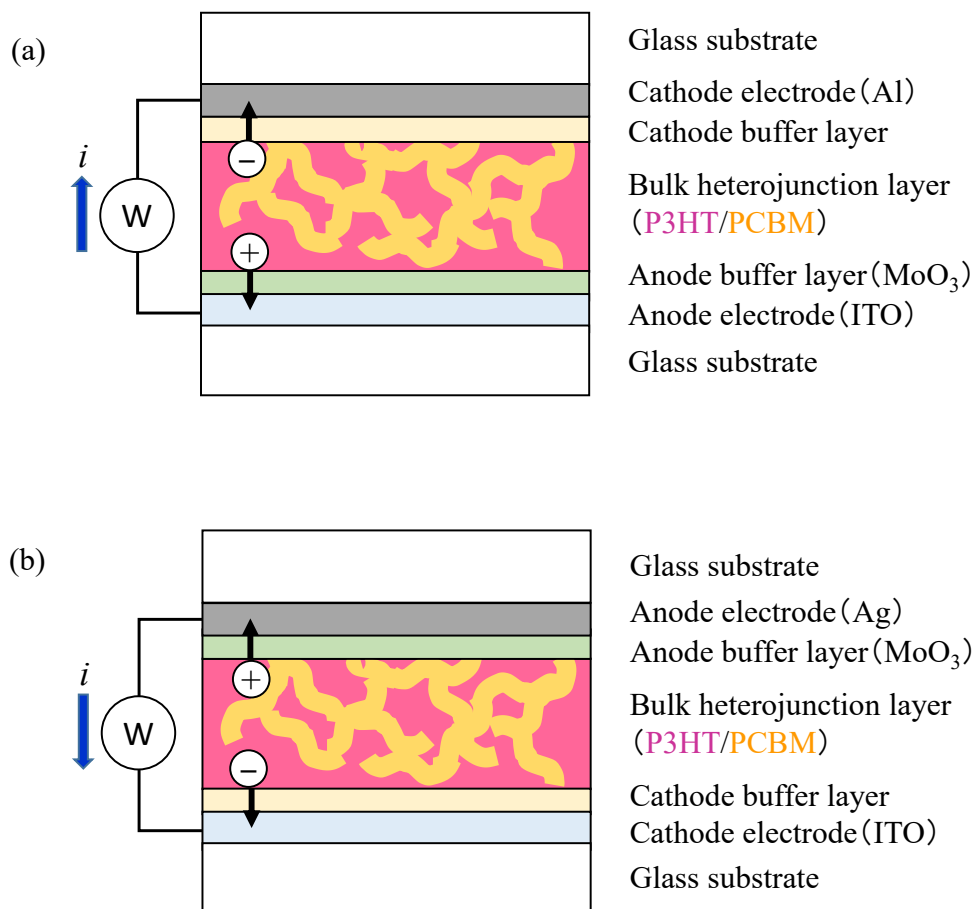


図 3.2 有機薄膜太陽電池の構造
 (a)ノーマル型構造, (b)逆型構造

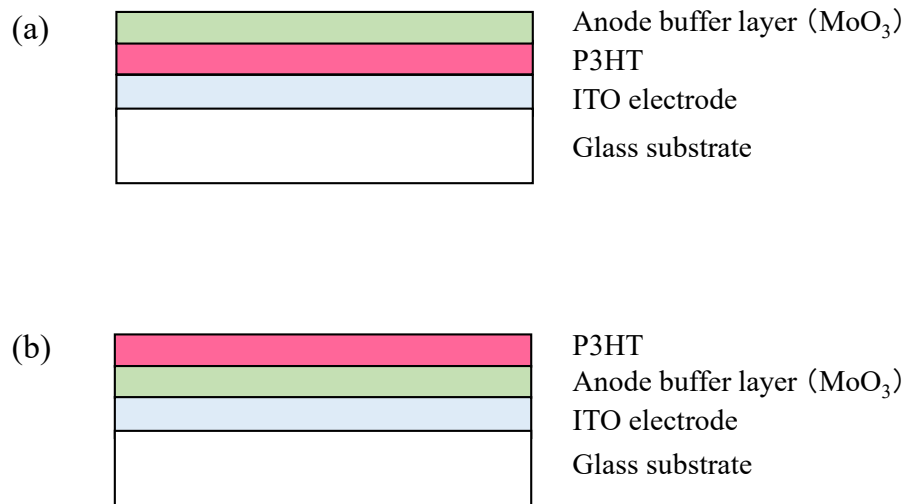


図 3.3 ラマン測定用サンプル構造
(a)逆型構造モデル, (b)ノーマル型構造モデル

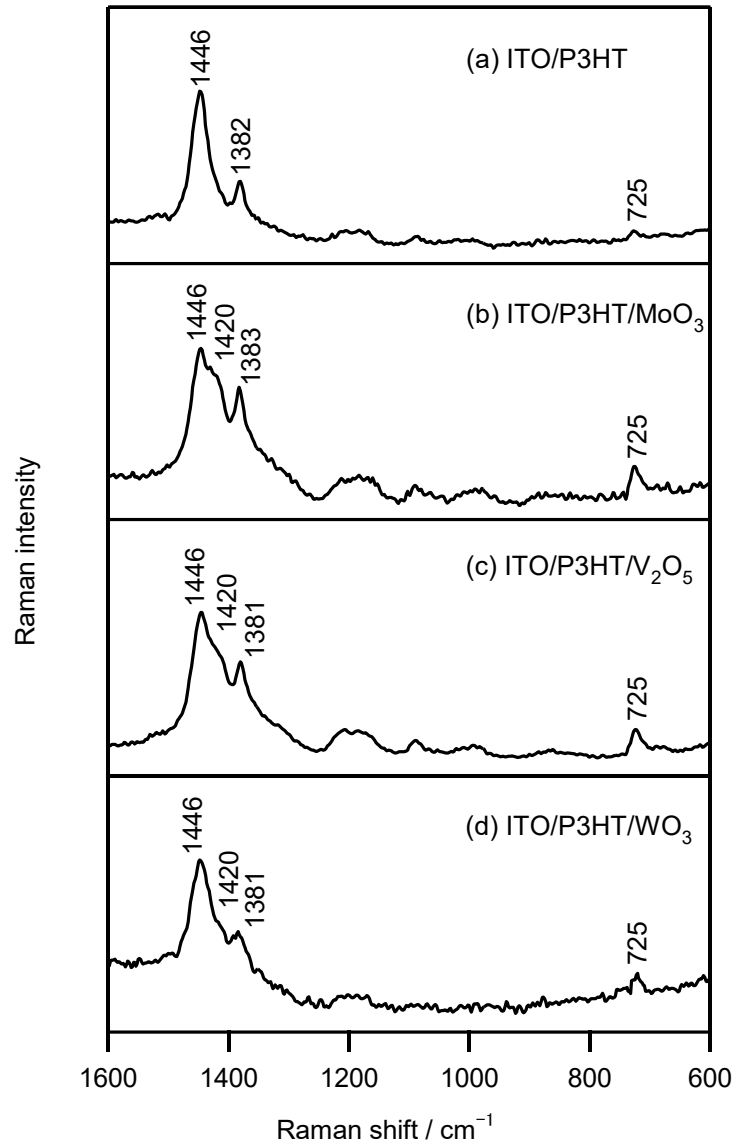


図 3.4 (a) ITO/P3HT と逆型構造サンプルである(b) ITO/P3HT/MoO₃, (c) ITO/P3HT/V₂O₅, (d) ITO/P3HT/WO₃ のラマンスペクトル

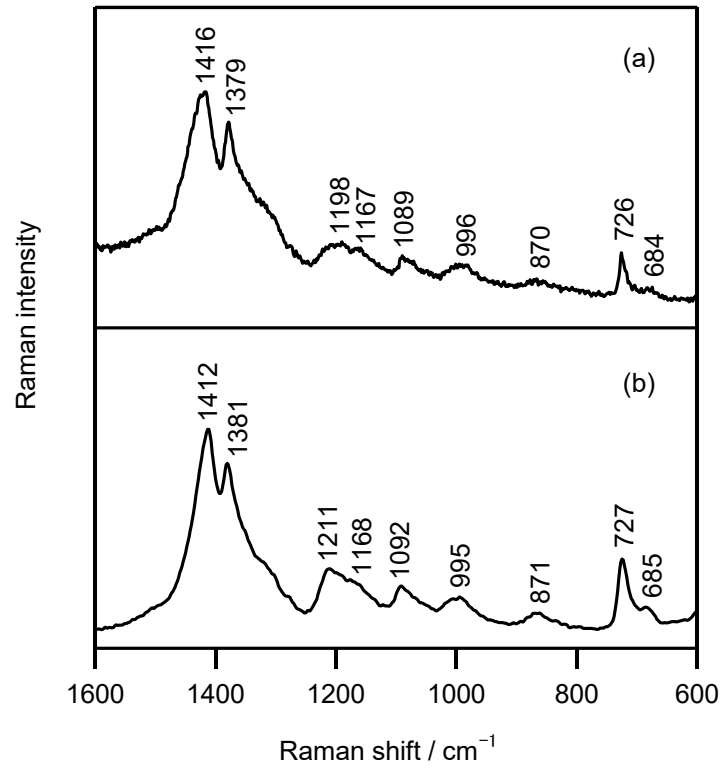


図 3.5 (a) ITO/P3HT/MoO₃ と ITO/P3HT のラマンスペクトルの差スペクトルと
(b) FeCl₃ 化学ドーピングで形成された正ポーラロンのラマンスペクトル

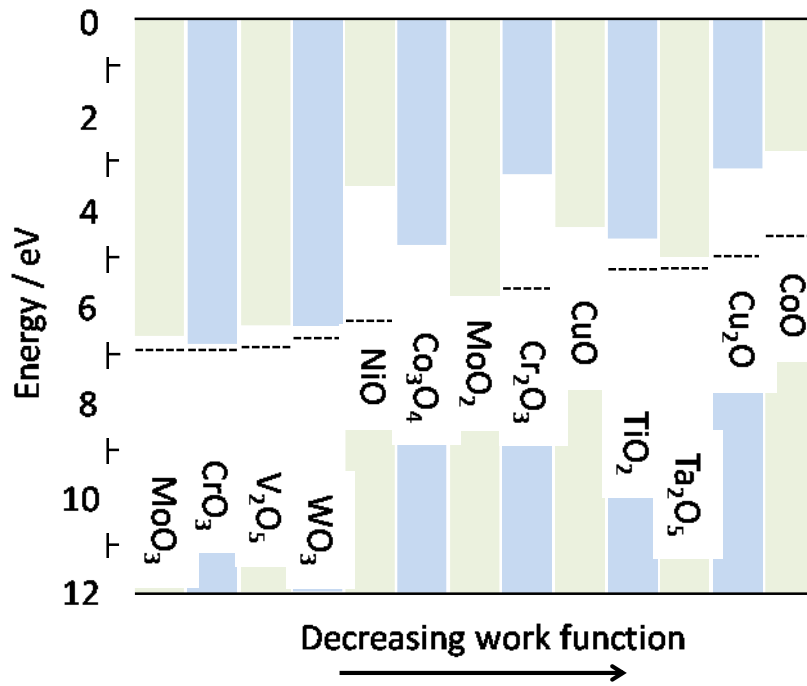


図 3.6 金属酸化物のフェルミ準位（図中破線）の順列

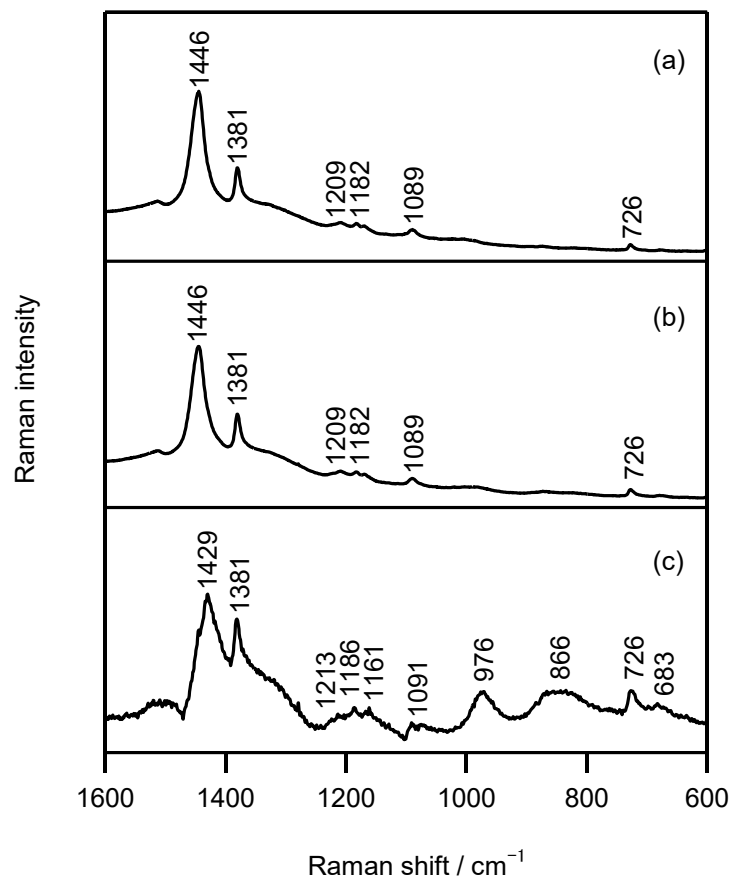


図 3.7 加熱処理した(a) ITO/P3HT と(b)ノーマル型構造サンプル ITO/MoO₃/P3HT のラマンスペクトルと(c)両者の差スペクトル

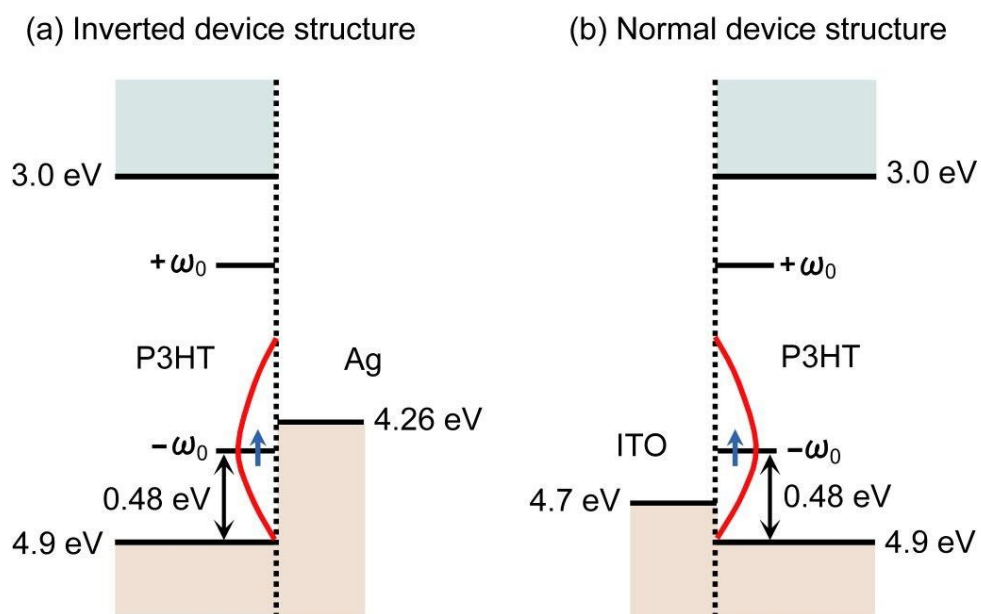


図 3.8 (a)逆型構造と(b)ノーマル型構造のエネルギー準位ダイアグラム
赤曲線は正ポーラロンの局在電子準位 ($-\omega_0$) に由来する電子準位密度を示す

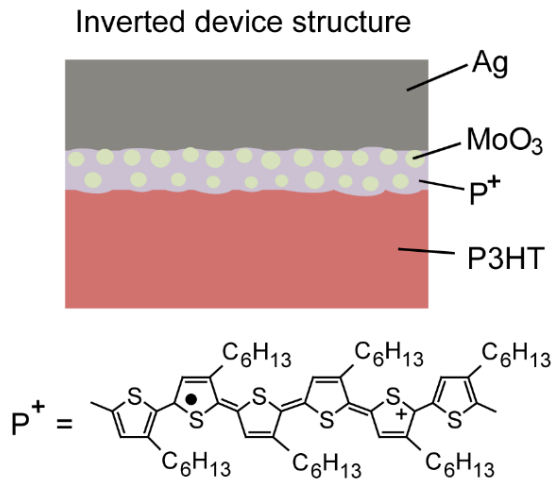


図 3.9 逆型構造アノード電極 (Ag) /MoO₃/P3HT の界面の構造

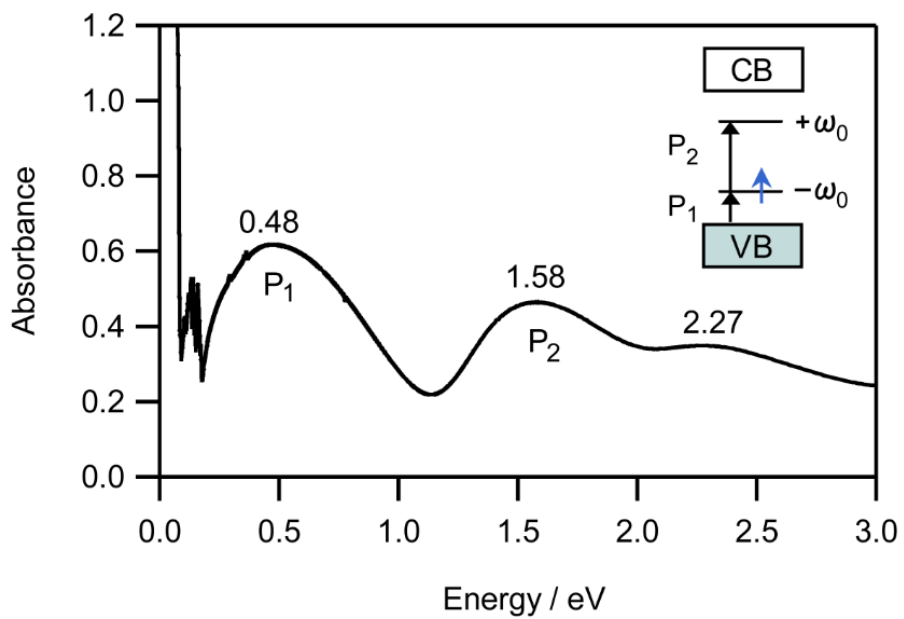


図 3.10 FeCl₃ ドープで形成された P3HT 正ポーラロンの吸収スペクトル
 差し込み図は正ポーラロンの電子準位を表す

第4章 電界効果トランジスターにおける正ポーラロンの研究

4.1 序

ポリマーFET[1,2]はソース，ドレイン，ゲートの3種類の電極を有し，デバイス構造として図4.1(a)と(b)で示されるボトムコンタクト型およびトップコンタクト型の2つが知られている．ポリマーFETにおいて，ゲート電極とソース電極間に電圧を印加することで，キャリアがソース電極近傍のポリマー内に形成・蓄積される．この現象は電界効果ドーピングと呼ばれる．

FETはMIS構造を有するためMIS-FETとも呼ばれる．図4.1(c)で示されたMISダイオードの構造は，キャリアの形成・蓄積の機構に関してMIS-FETの核心部である．MISダイオードの研究はMIS-FETにおける電界効果ドーピングの現象理解に直に結びつく．ポリマーFETを特徴付ける重要なファクターは，ソース/ドレイン電極間の μ とオン/オフ比である．PT誘導体[3]，F8T2[4]，MDMO-PPV[5]などがポリマー半導体として検討されてきたが，位置規則性P3HT[6]は $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に及ぶ比較的高い μ を報告し，ポリマーFETの標準材料として使用されてきた．

ポリマーFETの性能は，ポリマー半導体中に形成されたキャリアの挙動に強く関連付けられる．その場観測による赤外測定はポリマーLEDやポリマーFETで形成されるキャリアの研究に有用である[7-9]．

本章においては，ポリマー半導体であるP3HTと，ゲート絶縁材料である SiO_2 ， Al_2O_3 およびPPX(図4.2(b))に基づいたMISダイオードの赤外測定の結果について言及した．また，P3HTのキャリア解析の補足と解析結果の支持のために，P3HTよりアルキル側差が2つ長いP3OT(図4.2(a))に基づいたMISダイオードの赤外測定の結果についても言及した．

4.2 実験

4.2.1 電界効果ドーピング

位置規則性 P3HT および P3OT はシグマアルドリッチから購入した。各 MIS ダイオードは次のようにして作製した。

(タイプ 1) n^+ -Si/SiO₂/P3HT/Au MIS ダイオード構造

厚さ 310 nm の熱成長 SiO₂ 層で被覆された n 型シリコン (n^+ -Si) ウェハー (1–10 Ω cm, 結晶軸<100>, 厚さ 525 μm) をフルウチ化学から購入し、基板とした。 n^+ -Si はゲート電極として使用し、SiO₂ 層はゲート絶縁層として使用した。P3HT 薄膜は SiO₂ 層の上に 0.8 wt% の P3HT クロロホルム溶液を用いてスピコーティング法で成膜した。トップの電極として Au を P3HT 層の上に加熱蒸着で成膜した。

(タイプ 2) Au/Al₂O₃/P3HT/Au MIS ダイオード構造

Au をガラス基板の上に加熱蒸着し、ゲート電極とした。ゲート絶縁材料である Al₂O₃ は Au 層の上にスパッタリング法で成膜した。Al₂O₃ 層の膜厚は約 250 nm から 300 nm であった。P3HT 薄膜は Al₂O₃ 層の上に 0.8 wt% の P3HT クロロホルム溶液を用いてスピコーティング法で成膜した。トップの電極として Au を P3HT 層の上に加熱蒸着で成膜した。

(タイプ 3) Al/PPX/P3HT/Au MIS ダイオード構造

アルミニウム (Al) をガラス基板の上に加熱蒸着し、ゲート電極とした。ゲート絶縁材料である PPX は Al 層の上に化学気相蒸着法で成膜した。PPX 層の膜厚は約 300 nm であった。P3HT 薄膜は PPX 層の上に 0.8 wt% の P3HT クロロホルム溶液を用いてスピコーティング法で成膜した。トップの電極として Au を P3HT 層の上に加熱蒸着で成膜した。

P3HT の代わりに P3OT を用いた各種 MIS ダイオードも同様に作製した。

各種 MIS ダイオードのキャパシタンスの電圧依存性を Agilent Technologies 製 4263B LCR メーターで測定した。

赤外測定に使用された MIS ダイオード (図 4.3(a)) においては、楕円形状の Au トップ電極 (図 4.3(b)) を使用した。楕円電極は加熱蒸着時にサンプル基板にシャドーマスクを当てることで作製した。楕円電極の各歯の幅は 75 μm であり、各歯の間隔もまた 75 μm である。

4.2.2 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルの測定には Digilab 製のフーリエ変換赤外分光光度計 FTS-7000 を使用した。検出器には液体窒素で冷却された MCT 検出器を使用した。電場誘起赤外吸収スペクトルの測定は、MIS ダイオードのゲート電極とトップ電極間に電圧を印加して行った。

ゲート電極に Au や Al を使用したタイプ 2 とタイプ 3 の MIS ダイオードに対しては、一回反射 ATR 装置 (Specac 製 Golden Gate™) を配置し、反射吸収の構成で赤外測定を行った。ATR 装置の入射角は 45° である。赤外光は MIS ダイオードのトップ電極側から入射した。ここで、トップ電極の楕型の歯の向きと赤外光の進行方向は平行になるよう調整した。この場合、入射赤外光の半分はトップ電極の表面で反射され、MIS ダイオードの内部には進行しない。一方、残り半分の入射赤外光はポリマー層とゲート絶縁体層を 45° で通過し、ゲート電極面で反射される。反射された赤外光は再びゲート絶縁体層とポリマー層を 45° で通過し、その後検出器へと向かう。観測された吸収の変化 ΔA^{obsd} は入射赤外光量が半分であること、ポリマー層を 45° の入射角で 2 回通過していることから、電圧印加で誘起された実際の吸収の変化 ΔA^{real} を得るためには補正が必要である。補正は以下の式(4.1)で行った[10]。

$$\Delta A^{\text{real}} \approx 2\Delta A^{\text{obsd}} \quad (4.1)$$

ゲート電極に n^+ -Si を用いたタイプ 1 の MIS ダイオードでは、Si が定性的評価に必要な波数領域の赤外光を透過させるため、赤外スペクトルは通常の透過吸収の配置で測定した。

電場誘起赤外スペクトルは FT-IR 差スペクトル法で測定した。電圧 V を印加した状態の強度スペクトル B_V と電圧 V' を印加した状態の強度スペクトル $B_{V'}$ を積算した。ノイズの少ないスペクトルが得られるまで積算を行い、 B_V と $B_{V'}$ の強度スペクトルから吸収スペクトルを算出した。算出したスペクトルは V と V' が印加された状態の赤外吸収スペクトルの差分に相当し、以下の式(4.2)で導かれる。

$$\log \frac{B_{V'}}{B_V} = \log \frac{B_R}{B_V} \times \frac{B_{V'}}{B_R} = \log \frac{B_R}{B_V} - \log \frac{B_R}{B_{V'}} = A_V - A_{V'} = \Delta A \quad (4.2)$$

ここで B_R はレファレンスの強度スペクトルである。

4.3 結果と考察

4.3.1 電気特性

MIS ダイオードのキャパシタンス-電圧 ($C-V$) プロットは MIS デバイスのキャリア形成の確認に有用である。SiO₂ と P3HT を用いて作製された MIS ダイオード (タイプ 1) の $C-V$ プロットを図 4.4 に示した。横座標はトップ電極をグランドとした場合の、トップ電極に対するゲート電極の電位を示している。観測された曲線は、報告されている位置規則性 P3HT MIS ダイオードの曲線と良い一致を示した[9,11]。また、観測された曲線は p 型半導体に基づいた MIS ダイオードの特徴を示すものであった[12]。トップ Au 電極に対してゲート電極 n^+ -Si に負の電位が印加されると、ゲート絶縁体 SiO₂ 内で分極が生じ、SiO₂ 層中でゲート電極側には正電荷の、P3HT 層側には負電荷の偏在が生じる。P3HT は SiO₂ の負電荷との間で錯体の状態を形成し、また、錯体形成に相当する電子を電極に受け渡す。これから P3HT の正キャリアがポリマー層と絶縁体層の界面に蓄積する。

ゲート電極が負の電位領域の $C-V$ プロットにおいて、キャパシタンスは約 12 nF cm⁻² の値でプラトーとなった。この領域では、トップ電極/P3HT が正の電位を帯びた状態となるため観測されたキャパシタンスは SiO₂ 層に帰属される。キャパシタンス C は以下の式(4.3)で表される。

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad (4.3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r はゲート絶縁材料の比誘電率、 d はゲート絶縁材

料の厚さ、 S はゲート電極とトップ電極に挟持されたゲート絶縁材料の有効面積である。

一方、ゲート電極が正の電位領域では、キャパシタンスは負の電位領域と相対して低い値となった。この領域ではゲート絶縁体 SiO_2 層中でゲート電極側には負電荷の、P3HT 層側には正電荷の偏在が生じている。 SiO_2 層中の正電荷に対して P3HT は負キャリアを形成しない。観測された約 10.2 nF cm^{-2} のキャパシタンスは P3HT 層のキャパシタンス C_p と SiO_2 層のキャパシタンス C の直列で示される。直列したキャパシタンスの和 C' は式(4.4)で表されるため、この領域では、MIS ダイオードのキャパシタンスが小さくなる。

$$\frac{1}{C'} = \frac{1}{C} + \frac{1}{C_p} \quad (4.4)$$

比誘電率の高い材料は、より低い電界でポリマーFET のソース/ドレインチャンネル間にキャリアの蓄積を引き起こす。文献で報告されている幾つかのゲート絶縁材料の比誘電率を表 4.1 に示す。

ゲート電極の電位が負の領域において、キャパシタンスがゲート絶縁体層から成り、キャリアが電荷 e あるいは $-e$ を持つ場合、電圧 V で誘起されたキャリアの面密度 $N_c[\text{cm}^{-2}]$ は以下の式(4.5)で表される。

$$N_c = \frac{Q}{eS} = \frac{CV}{eS} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \times \frac{V}{eS} = \frac{\epsilon_0}{e} \epsilon_r E \quad (4.5)$$

ここで、 E はゲート絶縁体層に掛かる電場である。式(4.5)から N_c は ϵ_r および E に比例する。

4.3.2 赤外スペクトルからみた正ポーラロンの形成

Al_2O_3 と P3HT (タイプ 2) に基づいた MIS ダイオードの電場誘起赤外差スペクトルを図 4.5 に示した。図 4.5(a)は MIS ダイオードに電圧を印加する前の P3HT/ Al_2O_3 の赤外吸収スペクトルである。中性の P3HT の吸収が主に観測され

ている．図 4.5(b)で観測されたスペクトルは MIS ダイオードのゲート電極電位 -10 V と $+3\text{ V}$ の間の差スペクトルである．P3HT 中に正キャリアが形成されない $+3\text{ V}$ の強度スペクトルをリファレンスに，正キャリアが形成される -10 V の強度スペクトルをサンプルとして差分を抽出した． ΔA が正側のバンドは -10 V で形成された正キャリアに起因するバンドである．図中 970 cm^{-1} 付近のバンドは Al_2O_3 の Al-O あるいは Al-OH 伸縮振動に由来するバンドである [13,14]．誘起されたバンドの吸光度は 10^{-4} のオーダーであり，中性 P3HT の吸光度より数桁小さかった．電場効果ドーピングで形成された変化量が非常に小さいこと，かつその変化は P3HT/絶縁体界面のみに集中し P3HT 層全体に及んでいないためである．図 4.5(c)は FeCl_3 でアクセプタードープした P3HT の正ポーラロンの赤外スペクトルである．本論文 2 章の図 2.9(d)に相当し，ポーラロンが非常に多く生成した状態である． FeCl_3 ドープされた正ポーラロンの赤外スペクトルとの一致から，観測された電場誘起赤外差スペクトルは P3HT 中に形成された正ポーラロンに帰属された．

電場誘起赤外差スペクトルの電圧依存性を Al_2O_3 と P3OT に基づいた MIS ダイオードを用いて測定し，結果を図 4.6 に示した．P3OT は P3HT よりアルキル側鎖が 2 つ長いが定性的には P3HT と殆ど同じであった． FeCl_3 でドープされた P3OT 薄膜は約 1.57 と約 0.5 eV に電子吸収を示し，これらの吸収から正ポーラロンの識別が可能である [15]．図 4.6(a)–(e)で観測された赤外スペクトルの ΔA が正側のバンドはそれぞれ，ゲート電極電位 -5 ， -10 ， -20 ， -30 ， -40 V で形成された P3OT の正ポーラロンに帰属される．正ポーラロンは電荷 $+e$ とスピン $1/2$ を持つ．電荷とスピンはポリマー鎖の構造的変化を伴ってチオフェン環数個に亘って局在化し，ポーラロンは特徴的な IRAV バンドを示す．電圧の絶対値が図 4.6(a)から(e)に増大するほど，式(4.5)で示したように N_c は増大し，正ポーラロンの形成量も大きくなる．電圧の絶対値が増大するほど， 1300 cm^{-1} 付近の赤外バンドの振動数が 1273 cm^{-1} から 1331 cm^{-1} へと高波数側にシフトする傾向が見られた．ECC 理論 [16]に従うと，観測された高波数側のシフトは，正ポーラロンの形成に伴う有効共役長の短縮化に起因する．

SiO_2 と P3HT (タイプ 1) に基づいた MIS ダイオードの電場誘起赤外差スペクトルを図 4.7 に示した．赤外光はバルク主成分が SiO_2 であるガラス基板を透

過することはできないが、 n^+ -Si ウェハの SiO_2 層は薄層であるため、赤外光の何割かは透過することが可能である。 SiO_2 と P3HT で構成された MIS ダイオードの電場誘起赤外スペクトルを透過吸収で測定すると、観測されたバンドはタイプ 2 と同様に、正ポーラロンに帰属された。

PPX と P3HT (タイプ 3) に基づいた MIS ダイオードの電場誘起赤外差スペクトルを図 4.8 に示した。観測されたバンドは同様に正ポーラロンに帰属された。

いずれの MIS ダイオードも電界効果ドーピングによって生成したキャリアは正ポーラロンであった。これから P3HT ポリマー-FET の特性を担うキャリアは正バイポーラロンではなく、正ポーラロンであると結論づけることができた。

図 4.9 に 1300 cm^{-1} 付近で観測された赤外吸収の強度を N_c に対してプロットした結果を示した。図 4.9(a)は P3HT でゲート電圧依存性を測定した SiO_2 (タイプ 1) と PPX (タイプ 3) の結果を示したものであり、図 4.9(b)は P3OT でゲート電圧依存性を測定した SiO_2 (タイプ 1) と Al_2O_3 (タイプ 2) および PPX (タイプ 3) の結果を示したものである。また、図 4.9 の横軸 N_c を、式(4.5)における ϵ_r と E の積 ($\epsilon_r E$) に対してプロットした結果を図 4.10 に示した。 $\epsilon_r E$ を用いることで、 ϵ_r や膜厚が異なるゲート絶縁材料間でもキャリア誘起の効率を比較することができる。 $\epsilon_r E$ は式(4.5)から N_c と比例関係にある。図 4.10 から赤外吸収強度は $\epsilon_r E$ 、即ち N_c に対して比例に近い関係であった。同一の $\epsilon_r E$ に対して、PPX で観測された赤外吸収強度は、 Al_2O_3 や SiO_2 で観測された強度よりも小さかった。これは PPX のキャリアの形成効率が Al_2O_3 や SiO_2 よりも小さいことを示している。また、図 4.10(b)の P3OT/ SiO_2 と P3OT/ Al_2O_3 の比較においても SiO_2 のキャリア形成効率が $\epsilon_r E$ に対して Al_2O_3 を上回る傾向にあった。これら結果は、ゲート絶縁体層と P3HT (P3OT) 間の界面状態が理由であり、界面の接合性の不良がキャリアの形成効率を低下させていると考えられる。 SiO_2 が単結晶面かつ表面研磨された市販の半導体用ウェハであるのに対して、 Al_2O_3 は研究用途にスパッタリング成膜したもので表面の粗さや堆積不全による結晶欠陥を有している可能性がある。化学気相蒸着法で成膜された PPX も同様であり、加えて半導体ポリマー成膜時に使用したクロロホルムによ

る表面浸食を微小ながら受けている可能性もある。Al₂O₃ と P3OT に基づいた MIS ダイオードでは $\epsilon_r E$ が約 $14 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ で絶縁破壊し、他の MIS ダイオードよりも耐電圧性に乏しかった。

N_C は計算値であるため、赤外吸収から P3HT 中の実際のキャリア形成量を見積もることは、ポリマーFET の特性を把握する上で重要であった。本論文 2 章で示したように、FeCl₃ 気相ドーピングではドーピングレベルの増加に伴い、中性から正ポーラロン、次いで正バイポーラロンへと移行する。MIS ダイオードの電界効果ドーピングにおいても、キャリアの形成量によっては正ポーラロンから正バイポーラロンへの移行が考えられる。しかしながら、キャリア形成量を増やすためにはより大きな電圧が必要であること、また、この電圧には絶縁破壊の関係から制限があることから、表 4.1 で挙げられたような固体ゲート絶縁材料を用いたポリマーFET では実現が困難である。図 4.9 で見ると、電界効果ドーピングでゲート絶縁層/ポリマー界面に誘起される N_C は 10^{12} cm^{-2} のオーダーであった。正バイポーラロン形成にはそれ以上のキャリア形成が必要である。

4.4 結論

本章では FT-IR 差スペクトル法を用いることで、位置規則性 P3HT およびゲート絶縁材料に基づいて作製した MIS ダイオードの電場誘起赤外吸収を測定し、電界効果ドーピングで P3HT 中に誘起される現象について研究した。電場誘起赤差スペクトルの測定から、電界効果ドーピングによって P3HT 中には正ポーラロンが形成されること、正ポーラロンが P3HT ポリマーFET におけるキャリアであることを実証した。

正ポーラロンの構造はキャリアの形成量に依存し、 N_C が極微小な領域ではキャリア形成に伴い赤外吸収の強バンド (1300 cm^{-1} 付近) は高波数側にシフトした。また、ゲート絶縁材料の違いで、P3HT 中のキャリア形成の効率が異なった。 N_C は計算値であるため、赤外吸収から P3HT 中の実際のキャリア形成量を見積もることは、ポリマーFET の特性を把握する上で重要であった。

4.5 引用文献

- [1] J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend, *Nature* **335** (1988) 137.
- [2] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14** (2002) 99.
- [3] Z. Bao, A.J. Lovinger, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2607.
- [4] H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 406.
- [5] W. Geens, S.E. Shaheen, B. Wessling, C.J. Brabec, J. Poortmans, N.S. Sariciftci, *Org. Electronics* **3** (2002) 105.
- [6] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* **289** (1998) 1741.
- [7] Y. Furukawa, M. Ishima, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Met.* **121** (2001) 1649.
- [8] Y. Furukawa, S. Furukawa, S. Maekawa, M. Ishima, *Macromol. Symp.* **184** (2002) 99.
- [9] Y. Furukawa, H. Takao, J. Yamamoto, S. Furukawa, *Synth. Met.* **135/136** (2003) 341.
- [10] J. Yamamoto, Master Thesis, Waseda University 2002.
- [11] P.J. Brown, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Synth. Met.* **101** (1999) 557.
- [12] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York 1981, pp.374.
- [13] T. Wadayama, W. Shiraishi, A. Hatta, W. Suetaka, *Appl. Surf. Sci.* **44** (1990) 43.
- [14] D. Kember, D.H. Chenery, N. Sheppard, J. Fell, *Spectrochim. Acta* **35A** (1979) 455.
- [15] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15644.
- [16] M. Gussoni, C. Castiglioni, G. Zerbi, in *Spectroscopy of Advanced Materials*, R.J.H. Clark and R.E. Hester, Eds., John, Wiley & Sons, Chichester, 1991, pp. 251-353.

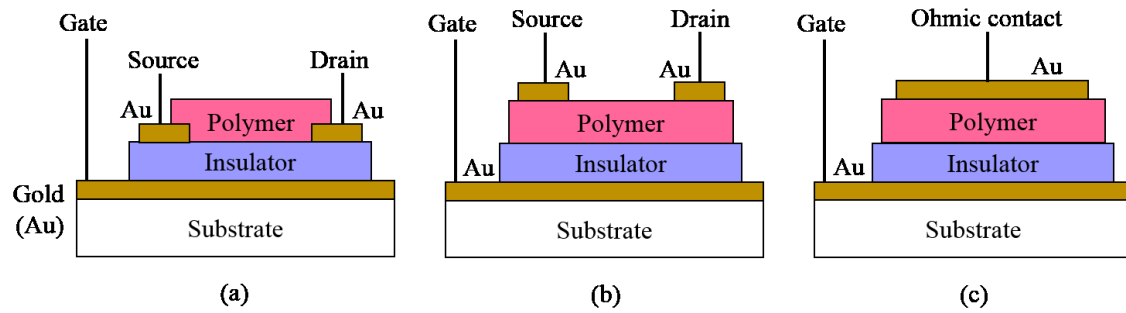


図 4.1 ポリマー電界効果デバイス

(a)ボトムコンタクト型 FET, (b)トップコンタクト型 FET, (c) MIS ダイオード

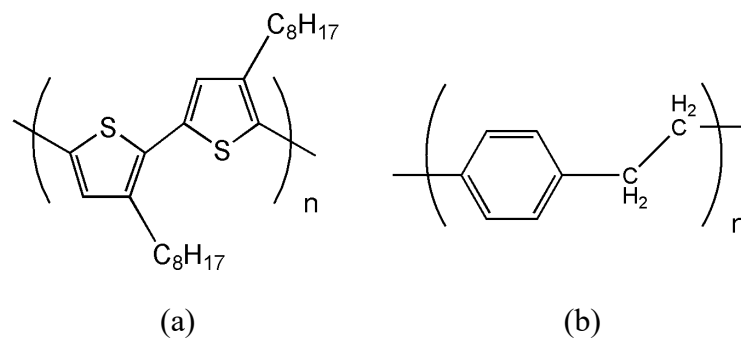


图 4.2 化学構造
(a) P3OT, (b) PPX

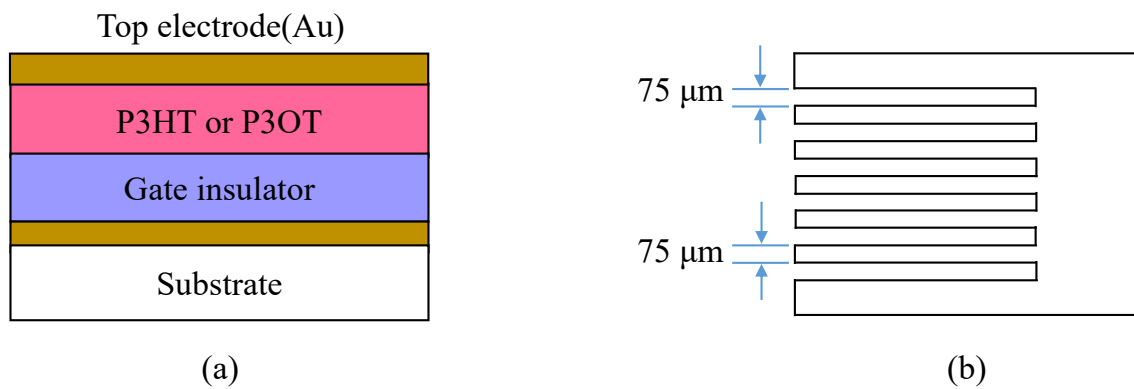


図 4.3 (a) MIS ダイオードと(b)反射配置赤外吸収測定用の楕形電極

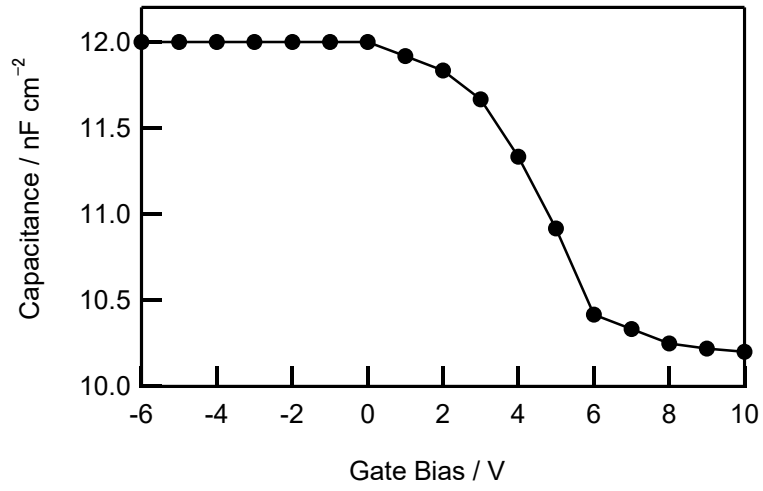


図 4.4 n^+ -Si/SiO₂/P3HT/Au MIS ダイオードの C - V 特性
(測定周波数 100Hz)

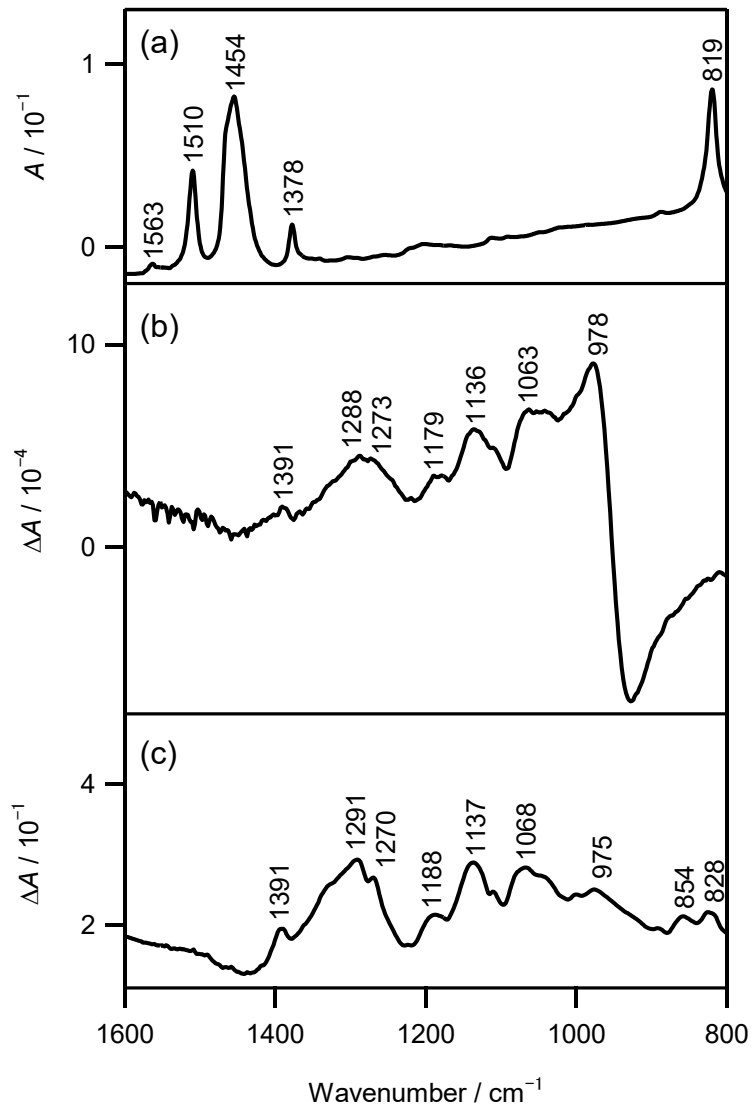


図 4.5 Au/Al₂O₃/P3HT/Au MIS ダイオードの(a)赤外スペクトルと
 (b)電場誘起赤外差スペクトル (サンプル; -10 V/リファレンス; 3 V) と
 (c) FeCl₃ ドープで形成された P3HT 薄膜の正ポーラロンの赤外スペクトル

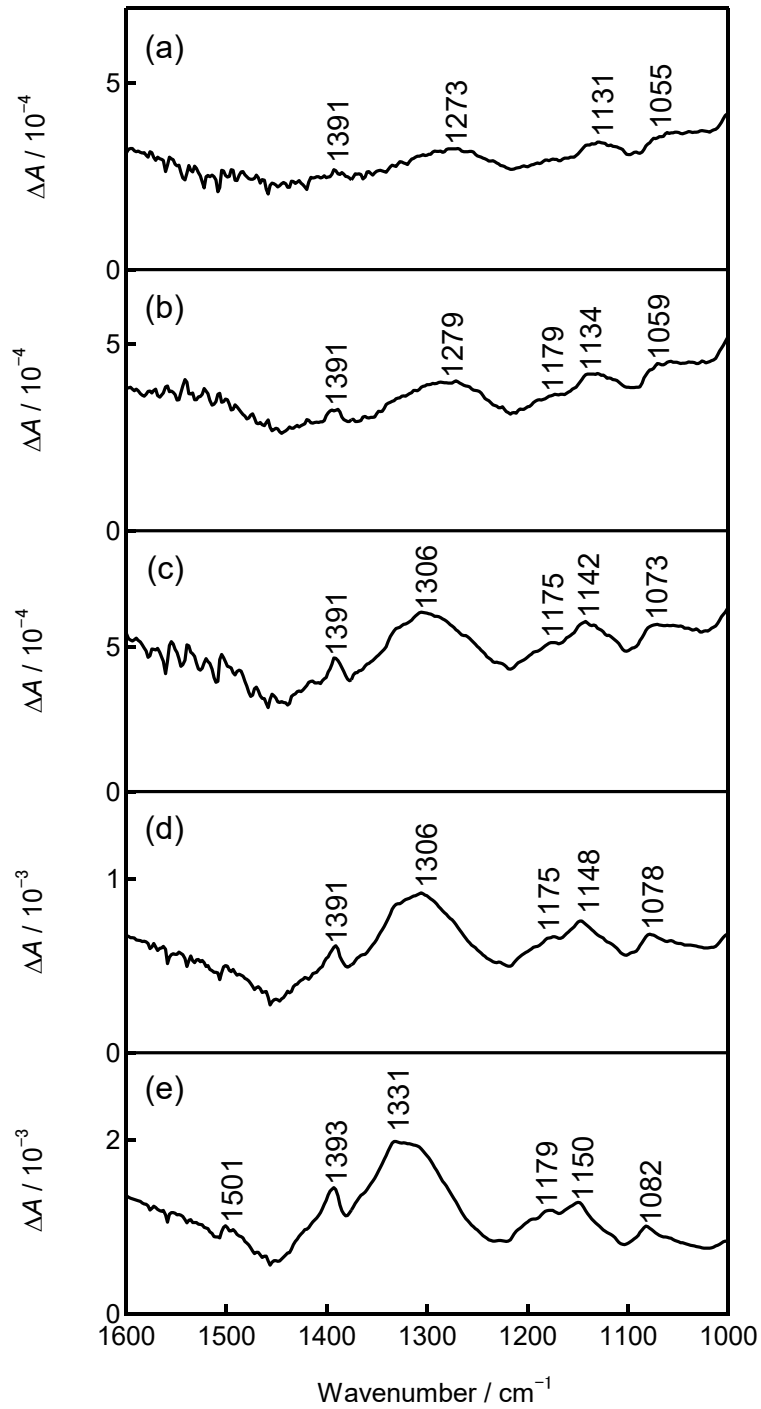


図 4.6 Au/Al₂O₃/P3OT/Au MIS ダイオードの電場誘起
赤外差スペクトルの電圧依存性

(a) -5/5 V, (b) -10/10 V, (c) -20/20 V, (d) -30/30 V, (e) -40/40 V

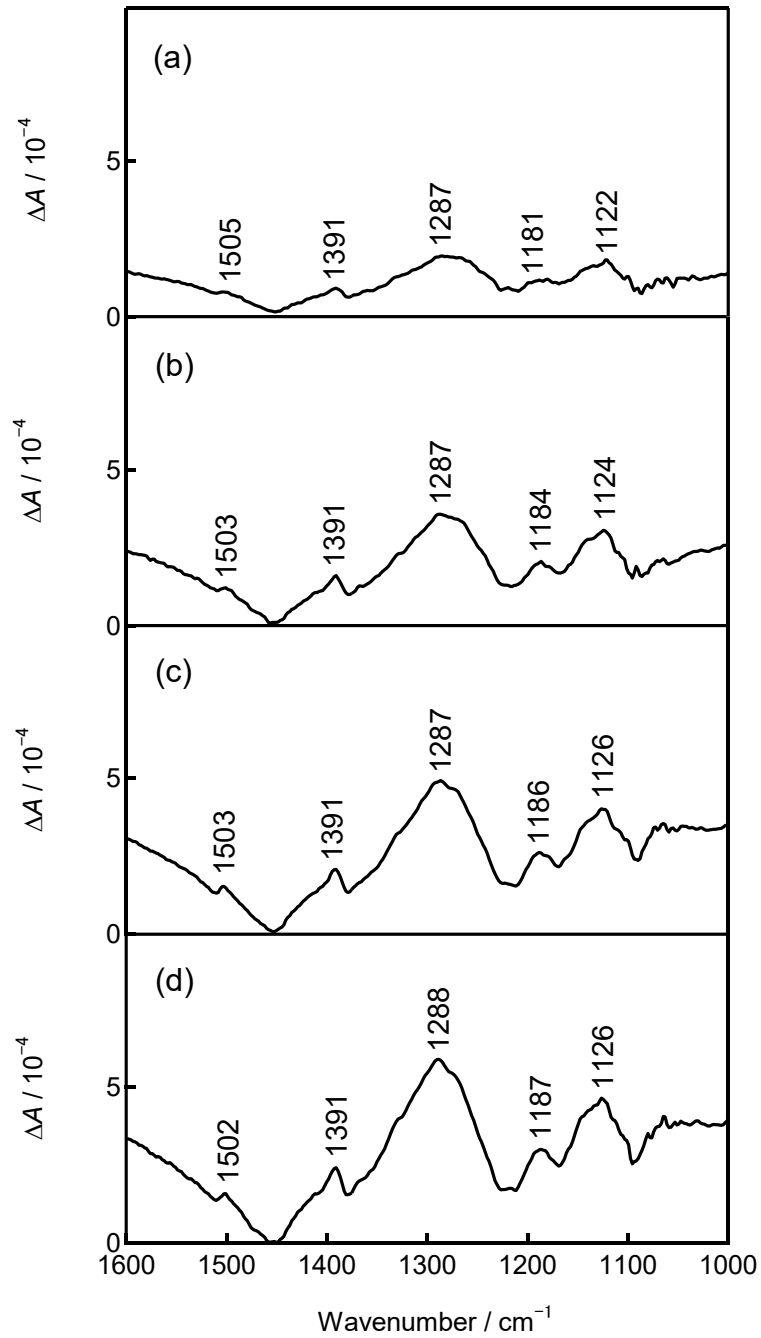


図 4.7 n^+ -Si/SiO₂/P3HT/Au MIS ダイオードの電場誘起赤外差スペクトルの電圧依存性
 (a) -10/10 V, (b) -20/20 V, (c) -30/30 V, (d) -40/40 V

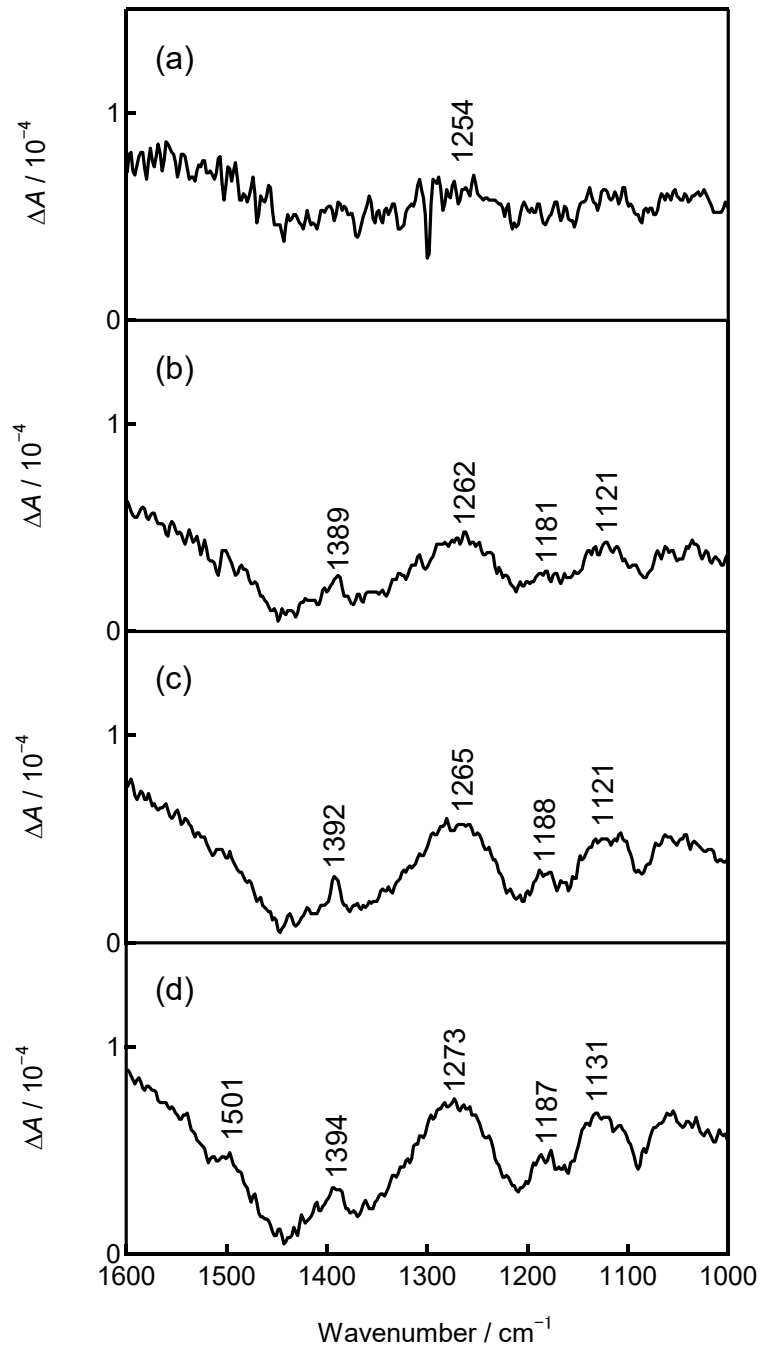


図 4.8 Au/PPX/P3HT/Au MIS ダイオードの電場誘起赤外差スペクトルの電圧依存性
 (a) -10/10 V, (b) -20/20 V, (c) -30/30 V, (d) -40/40 V

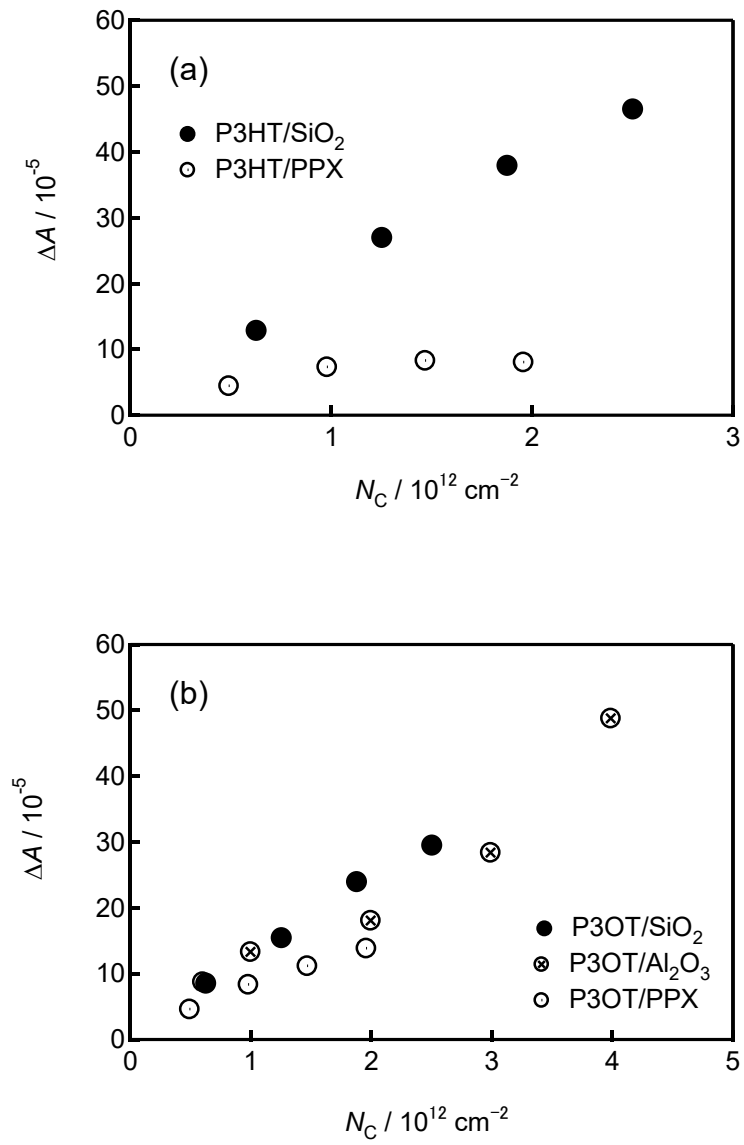


図 4.9 赤外吸収バンド (1300 cm^{-1} 付近) の強度と N_C の関係

(a) P3HT/SiO₂, P3HT/PPX

(b) P3OT/SiO₂, P3OT/Al₂O₃, P3OT/PPX

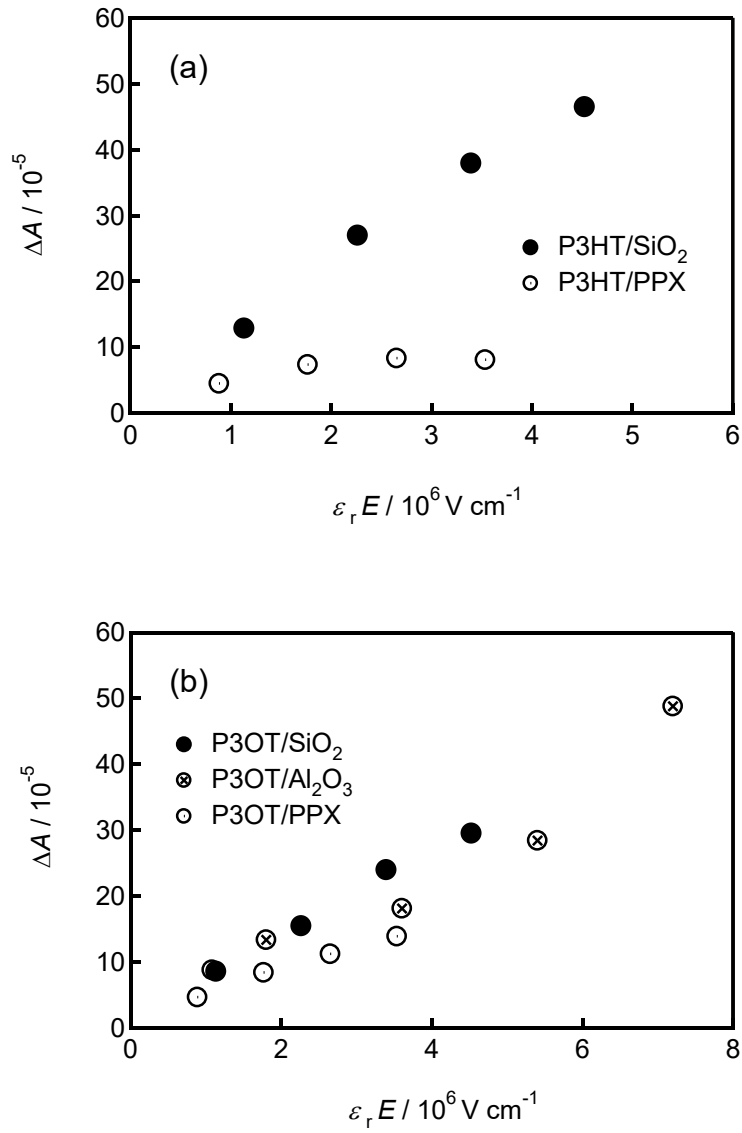


図 4.10 赤外吸収バンド (1300 cm^{-1} 付近) の強度と $\epsilon_r E$ の関係

(a) P3HT/SiO₂, P3HT/PPX

(b) P3OT/SiO₂, P3OT/Al₂O₃, P3OT/PPX

表 4.1 ゲート絶縁材料の誘電率

Gate insulating material	relative permittivity ϵ_r
SiO ₂	3.9
Si ₃ N ₄	6.2
Al ₂ O ₃	10
Barium zirconate titanate (BZT)	17
Ta ₂ O ₅	21
poly(<i>p</i> -xylylene)	2.7
parylene C	3.2
polyimide	3.5
poly(4-vinylphenol)	3.6

第 5 章 イオン液体ゲートトランジスターにおける正ポーラロンと正バイポーラロンの研究

5.1 序

有機薄膜トランジスター (OTFT) の代表的な構造例を図 5.1 に示した。OTFT のゲート誘電体材料として、従来は SiO_2 に代表される金属酸化物等の固体絶縁膜が多く用いられてきた。絶縁ゲート OTFT の動作はゲート絶縁膜中で生じる固体内の誘電分極に伴うものであって、本論文 4 章で著したように、誘電分極の結果、有機半導体層の界面にキャリアが形成される。一方近年では、ポリマー電解質フィルムやイオン性ゲル、あるいはイオン液体などイオンを含む材料がゲート誘電体材料として使用されてきている。電解質 (イオン) ゲート OTFT の動作はゲート誘電体層内におけるイオンの移動 (分極) に伴うものである。このイオンの移動に伴う、ソース電極側有機半導体のキャリア形成機構には、①有機半導体層とイオンが電気二重層を形成し、有機半導体の電気二重層側表面にキャリアが形成される機構 (電気二重層型 OTFT) と、②有機半導体内にイオンが拡散し、有機半導体が電気化学反応によってキャリアを形成する機構 (電気化学反応型 OTFT) が知られているが、最終結論は得られていない。これらイオンの移動は電池やキャパシターなどいわゆる電解質を含む電気デバイスと同様、数 V 以下のゲート電圧で生じるため、絶縁ゲート OTFT に比較して駆動電圧を大きく低減できる利点がある。また、ゲート誘電体中に電解質を 1 mol/L 含んでいれば分極するイオン全体の個数は 10^{23} cm^{-3} のオーダーであり、界面に誘起される電荷の個数が 10^{12} cm^{-2} (厚み 100 nm の薄膜に対して 10^{17} cm^{-3}) のオーダーであった絶縁ゲート OTFT に比較して、誘起されるキャリア数が大きく向上する。このため、低駆動電圧であってもトランジスターチャネル間の n を大きくでき、大きな出力電流が得られる利点がある。特にイオン液体をゲート誘電体材料に用いた場合に、高濃度かつ均質なドーピングが生じ、有機半導体の μ が向上することが知られている。

位置規則性 P3HT はイオン液体ゲートトランジスターにおいても標準材料と

して使用される．ソース電極を電位 0 V として接地してゲート電極に負電位を印加すると，P3HT 薄膜に電気化学的なドーピング（酸化反応，アクセプタードーブ）が生じキャリアが形成される． n や χ は，ゲート電圧 ($-V_G$) を制御することで広い範囲に亘って調整することができる．イオン液体および P3HT を用いたデバイスでは実際に， n として 10^{20} cm^{-3} を超える大きな値が報告されている[1,2]．このような高い n においては，P3HT は導電性ポリマーとして巨視的には金属的な電気伝導性が期待される[2,3]．ソースドレイン間の印加電圧（ドレイン電圧 $-V_D$ ）が一定であるとき，ソースドレイン間の出力電流（ドレイン電流 $-I_D$ ）は P3HT 薄膜の σ を反映する．Paulsen と Frisbie らは，このようなトランジスターにおいて $-I_D/-V_G$ のカーブがピークを示すことを報告した[1]．これは， n が大きな状態であっても閾値を超えると P3HT の σ が減少していくことを示している． $-I_D$ の減少はトランジスターにおいて好ましい現象ではない．同様の予期せぬ結果は，ポリマー半導体を用いて作製された複数の電気化学反応型トランジスターにおいて報告されている[4-13]．この現象に対する説明として，高い n におけるバンドフィリング[4,8,10]あるいはバイポーラロンの形成[7,9,12,14]が提案されている．しかしながら，これらは実験的に直接的な実証や確認がなされたものではなく，キャリアの本質は未だ十分に理解されていなかった．

その場観測が可能なラマン分光測定は有機トランジスターで使用されるポリマー薄膜中に形成されたキャリアの研究に対して非常に有用である[15-22]．ポーラロンは低ドーピングレベルで形成され，バイポーラロンは高ドーピングレベルで形成されるため[23]，ポーラロンとバイポーラロンにはキャリア形成の閾値が存在する．しかしながら，このドーピングの閾値に関しても，未だ実験的に直接的な観測が成されたことがなく，その定義に言及が及んだことがなかった．

本章は，イオン液体ゲートトランジスターのキャリアについて研究した．P3HT 薄膜中に形成されたキャリアの帰属，キャリア形成と電気特性の関連，キャリア形成の閾値について言及した．電解質ゲート誘電体材料にはイオン液体である[BMIM][TFSI]（図 5.2）を標準材料として使用した．ラマンスペクトルの $-V_G$ 依存性を観測し，正ポーラロンおよび正バイポーラロンの形成

を観測した。また、 $-I_D$ の $-V_G$ 依存性を観測し、トランジスター特性に対する正ポーラロンと正バイポーラロンの影響について考察した。

5.2 実験

5.2.1 電気化学ドーピング

材料として使用する位置規則性 P3HT と [BMIM][TFSI] はシグマアルドリッチから購入した。アセトニトリル、無水 FeCl_3 、クロロベンゼンは関東化学から購入した。ITO を成膜したガラス基板は伊藤光学工業から購入した。ITO 膜のシート抵抗は約 $41 \Omega \text{ sq}^{-1}$ であった。

本章で使用される電気化学反応型トランジスターの構造を図 5.3 に示した。ソース電極とドレイン電極はシャドーマスクを用いた抵抗加熱型真空蒸着法で形成した。ガラス ITO 基板への付着力が弱い Au を電極に使用するため、下地に Ni 層を約 5 nm 成膜し、その上に Au 層を約 50 nm 成膜した。P3HT 薄膜は、P3HT のクロロベンゼン溶液 (24 mg mL^{-1}) をスピコーティング法で成膜した。ラマン測定や基本的な電気特性の取得には加熱処理されていない P3HT 薄膜を主に用いた。P3HT 薄膜の厚さは約 100 nm である。トランジスターのチャネルの幅と長さはそれぞれ、 $600 \mu\text{m}$ と $71.4 \mu\text{m}$ であった。ITO 膜付きガラス基板はゲート電極基板として使用した。ソース・ドレイン電極基板とゲート電極基板は、厚さ $125 \mu\text{m}$ の PET フィルムのスペーサーを介して熱硬化性エポキシ樹脂接着剤で貼り合わせた。貼り合わせたデバイスは内部に厚さ $125 \mu\text{m}$ の空隙を有し、そこにイオン液体 [BMIM][TFSI] を注入した。ゲート誘電体材料の層の厚さはスペーサーで規定され $125 \mu\text{m}$ であった。

VIS/NIR 吸収測定用の電気化学セルは図 5.4 に示した MIS ダイオードの構造を持つ。P3HT 薄膜は、同様に 24 mg mL^{-1} のクロロベンゼン溶液を ITO 膜付きガラス基板上にスピコーティングして成膜した。P3HT が成膜された ITO 膜付きガラス基板はソース電極に相当し、P3HT 薄膜の厚さは約 100 nm であった。もう一枚の ITO 膜付きガラス基板はゲート電極に相当する。2 つの電極基板を厚さ $150 \mu\text{m}$ のテフロンフィルムスペーサーを介して熱硬化性エポキシ樹脂接

着剤で貼り合わせ、空隙に[BMIM][TFSI]を注入した。

イオン液体には[BMIM][TFSI]の他、[EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3$]、[EMIM][BCN_4]、[BMIM][$(\text{CN})_2\text{N}$]、[BMIM][PF_6]を、また、電解質として TBAP ([TBA][ClO_4])を使用した。

トランジスターあるいはダイオードの一部には、ゲート電極に SnO_2 の多孔質層を形成した。多孔質層の作製は以下の手順で行った。粒径約 20 nm の SnO_2 ナノ粒子スラリー (CIK ナノテック製) と粒径約 35 nm の ZnO ナノ粒子スラリー (CIK ナノテック製) を体積比が $\text{SnO}_2 : \text{ZnO} = 2 : 1$ になるように混合し、さらに膜表面の平坦化と剥離防止のために無機系バインダーを少量添加した。この混合スラリーを ITO 基板上にスピんキャスト法で成膜し、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ -30 分の条件で焼成した。焼成後に再びスピんキャストと焼成を繰り返して厚みを約 1.5 μm とした。その後、希塩酸でエッチングして ZnO を溶出させ SnO_2 粒子の多孔質層を得た。多孔質層の比表面積は約 $300\text{ cm}^2/\text{cm}^2$ であった。

構造比較のリファレンス用に、正ポーラロンからなる P3HT 薄膜を、10 mmol/L の FeCl_3 アセトニトリル溶液に P3HT 薄膜を 5 分間浸漬することで作製した。正バイポーラロンからなる P3HT 薄膜を FeCl_3 の気体に減圧下で 20 時間さらすことで作製した。

5.2.2 電気化学測定

$-V_G$ の印加で注入された n は Harada らの報告と同様にして測定した[3]。 $-V_G$ を 50 秒間印加している間に流れるゲート/ソース電極間の出力電流 (ゲート電流 $-I_G$) の経時変化を、Advantest 製 R6243 直流電圧・電流源/モニターで測定した。 $-I_G$ の挙動の一例として、 $-V_G = 1.7\text{ V}$ 印加後の $-I_G$ の時間変化を図 5.5 に示した。イオン液体トランジスターの動作機構については、電気二重層型と電気化学反応型のどちらを取るかの議論が必要であるが、本章では全ての電荷がポリマー薄膜中に蓄積されると想定した。 n は以下のように表される。

$$n = \frac{1}{eSd} \int (I_G - I_L) dt \quad (5.1)$$

ここで e は電荷量 (1.602×10^{-19} C), S と d はそれぞれポリマー薄膜の面積 (0.165×0.42 cm²) と厚さ (1.0×10^{-5} cm), $-I_L$ はゲート/ソース間の一定の漏れ電流である. χ [mol%]は, 置換基を持つチオフェン環 1 個あたりに注入された電荷密度として計算した. 置換基を持つチオフェン環 1 個の化学式は $C_4HS-C_6H_{13}$ であり, その式量は 1.66×10^2 g mol⁻¹ である. フローティング法で求められた P3HT の密度は 1.10 g cm⁻³ であることが報告されている[24]. これから体積あたりの置換基を持つチオフェン環の個数は 3.98×10^{21} [cm⁻³]となる. 各 $-V_G$ における χ は n とこのチオフェン環の個数から以下のように求められる.

$$\chi = \frac{n}{3.98 \times 10^{21}} \times 100 \quad (5.2)$$

トランジスターの電流-電圧の関係は Advantest 製 R6243 直流電圧・電流源/モニターで測定した. 各 $-V_G$ における P3HT の σ [S cm⁻¹]は, 式(2.1)を参照に $-I_D$, $-V_D$, チャネルのサイズ, P3HT の膜厚から計算した. μ [cm²V⁻¹s⁻¹]は以下の式に基づいて計算した.

$$\sigma = q \times n \times \mu \quad (5.3)$$

n に対して形成されたキャリアがすべて正ポーラロンであれば正ポーラロンのキャリア密度は n であり, すべて正バイポーラロンであれば正バイポーラロンのキャリア密度は $0.5 \times n$ である. q はキャリアの電荷量[C]で, ポーラロンに対しては $q = e$ が, バイポーラロンに対しては $q = 2e$ が適用される.

一般的な電気化学測定手法である作用極-対極-参照極の三電極法を用いた測定は以下のように行った. 参照極には Ag/Ag⁺電極 (BAS 製) を, 作用極には Au/P3HT を, 対極には Pt ワイヤ (BAS 製) を, 電解液には[BMIM][TFSI]を使用した. Ag/Ag⁺電極の電位を基準電位とし, 作用極の電位 (v.s. Ag/Ag⁺) をサイクリックボルタンメトリー法で掃引して制御した. 作用極はトランジスターにおけるソース電極に相当し, 対極はゲート電極に相当するとした.

5.2.3 各種スペクトル測定

VIS/NIR 吸収スペクトルの測定には日本分光製の紫外可視近赤外分光光度計を使用した。ラマンスペクトルの測定には Renishaw 製の inVia ラマンマイクロスコプを使用し、測定には 50 倍対物レンズ（開口数 0.75, Leica N PLAN）を使用した。励起波長には 532, 785, 830 nm を使用した。分光電気化学測定に際しては、ゲート電圧は Advantest 製 R6243 直流電圧・電流源/モニターを用いて印加した。

5.3 結果と考察

5.3.1 電子吸収スペクトル

ITO/[BMIM][TFSI]/P3HT 構造を持つダイオード型セルの VIS/NIR 吸収スペクトルを図 5.6 に示した。ゲート電極-ソース電極間に $-V_G$ を 0 から 3.4 V で印加した。 $-V_G$ はソース電極をグランドとした場合のゲート電極の電位に相当し、ゲート電極への負の電位の印加は、アニオンのソース電極側への移動を促す。本章ではゲート電圧を $-V_G$ として扱い、基本的に P3HT 薄膜で電気化学反応が生じ得る $-V_G \geq 0$ V の範囲で議論を進めた。

$-V_G = 0$ V で 520 nm にピークを持つ吸収バンドは中性 P3HT の π - π^* 遷移に帰属される。 $-V_G$ を 2.0 V まで大きくしていくと、520 nm の吸収は減少し、同時に 780 nm の吸収バンドと 1000 nm 以上の吸収バンドが現れた。これらの等吸収点は 611 nm に観測された。正ポーラロンはバンドギャップ内に 2 つの吸収バンドを形成し、正バイポーラロンは 1 つの吸収バンドを形成する[25]。780 nm のバンドと、赤外領域にまで拡張した幅広い近赤外のバンドは正ポーラロンに帰属された。 $-V_G$ を 2.0 から 3.4 V まで大きくしていくと、780 nm の吸収が減少し、同時に 800 nm 以上の吸収が増大した。これらの準等吸収点は 853 nm に観測された。この新しい吸収は正バイポーラロンに帰属された。等吸収点の存在は正ポーラロンが正バイポーラロンに変化していくことを示している。

観測されたスペクトルの変化は FeCl_3 ドーピングで観測されたそれと本質的には同等であった[22].

5.3.2 ラマンスペクトルからみた正ポーラロンと正バイポーラロンの形成

ITO/[BMIM][TFSI]/P3HT 構造を持つイオン液体ゲートトランジスターの 785 nm 励起ラマンスペクトルの結果を図 5.7 に示した. $-V_G$ を 0 から 3.5 V まで印加した. 785 nm レーザー光は, 正ポーラロンの 780 nm の吸収バンドに位置し. また, 正バイポーラロンの近赤外領域の吸収にも掛かっている.

キャリアの帰属は FeCl_3 化学ドーピングで形成された正ポーラロンおよび正バイポーラロンのラマンスペクトルとの比較から行った. 参照として図 5.8(a)-(c) に P3HT の中性状態, FeCl_3 ドーピングで観測された正ポーラロンおよび正バイポーラロンの 830 nm 励起ラマンスペクトルをそれぞれ示した. 図 5.8 において 1412 cm^{-1} バンド ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 伸縮振動[19]), 1381 cm^{-1} バンド ($\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ 伸縮振動[19]), 724 cm^{-1} バンド ($\text{C}_\alpha\text{-S-C}_\alpha$ 環変形[19]) は正ポーラロンのマーカーとして使用できる[22]. ここで, C_α と C_β 原子は図 2.7 に示されている. また, 1470 cm^{-1} バンド ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 伸縮振動[22]), 1234 cm^{-1} バンド (inter-ring $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$ 伸縮振動) は正バイポーラロンのマーカーとして使用できる[22]. 1448 cm^{-1} バンド ($\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ 伸縮振動[19,26]) は中性の P3HT のマーカーとして使用できる.

図 5.7 の $-V_G = 0\text{ V}$ のスペクトルは中性の P3HT に帰属される.

$-V_G = 0.5\text{ V}$ で観測されたスペクトルは, 1446 から 1439 cm^{-1} への低波数側へのシフトが観測されたことから, 中性の P3HT と正ポーラロンのスペクトルが重なり合った状態に帰属された.

$-V_G = 1.0\text{-}2.5\text{ V}$ で観測されたスペクトルは, 図 5.8(b) で示されたスペクトルと本質的に良い一致を示すため, 正ポーラロンに帰属された. $-V_G = 2.5\text{ V}$ のスペクトルでは, 1414 から 1416 cm^{-1} への小さな高波数側へのシフトと 1416 cm^{-1} バンドの広がりが観測された. これらの特徴は, 少量の正バイポーラロンの形成を反映していると考えられる.

$-V_G = 3.0\text{ V}$ で観測されたスペクトルは, 1416 から 1422 cm^{-1} へのさらなる高波数側へのシフトとバンドの広がりが観測されたため, 正ポーラロンと正バイ

ポーラロンのスペクトルが重なり合った状態に帰属された。

$-V_G = 3.5$ V で観測されたスペクトルは、図 5.8(c)で示されたスペクトルと本質的に良い一致を示すため、正バイポーラロンに帰属された。

5.3.3 電気化学測定

イオン液体ゲートトランジスターにおいて、 $-V_D = 100$ mV と固定して測定した $-I_D$ と $-V_G$ の関係を図 5.9 に示した。図 5.9(a)には $-I_D$ の片対数プロットを、図 5.9(b)には $-I_D$ の線形プロットを示した。 $-V_D$ が一定値の場合、 $-I_D$ は P3HT の σ に比例する。図 5.9(a)のように $-I_D$ を対数プロットすると、 $\log(-I_D)$ は $-V_G$ に対して 2 段階に線形的に増加した。境界となる $-V_G = 1.1$ V 以下では、電気二重層を形成するイオンの分極挙動を観測し、 $-V_G = 1.1$ V 以上では P3HT の電気化学的な酸化反応を観測していると考えられる。 $-V_G = 0$ V から $-V_G = 1.8$ V までの約 4 桁の $-I_D$ の増大がトランジスターにおける電流 ON/OFF 比に相当する。

$-I_D$ のピーク挙動に対しては、図 5.9(b)の線形プロットが理解し易い。 $-I_D$ の値は $-V_G = 1.3$ V から増大し、 $-V_G = 1.8$ – 2.7 V でプラトーの傾向を示した。その後、 $-V_G = 2.8$ V から減少していった。デバイス構造および評価方法は異なるが、Paulsen と Frisbie らは $-I_D$ が $-V_G = 2.0$ V でピークを示したことを報告している [1]。 $-V_G$ の値はトランジスターのサイズや構造に依存することに留意が必要であるが、本質的に同じ結果が得られている。

本節では、電気化学測定で得られた σ , n , χ , μ とラマンスペクトルの関係について考察を行った。

各 $-V_G$ に対して得られた n の値を図 5.10(a)に示した。 n の値は $-V_G = 2.2$ – 2.5 V で小さなプラトーが観測されたが、 $-V_G$ の増大に伴い増加した。また、式 (5.2)から各 $-V_G$ に対応する χ を算出し、図 5.10(b)に χ に対する n の関係を示した。正ポーラロンおよび正バイポーラロンが観測される $-V_G$ に対して n は 10^{21} cm⁻³ を超えるオーダーを示し、 χ は 40 mol%超に及ぶ非常に高濃度なドーピングの制御が可能であった。

$-V_G$ に対する χ および計算された σ の関係を図 5.11(a)と(b)にそれぞれ示した。また、図 5.12 に χ に対する σ の関係を示した。ドーピングの初期の段階で σ は

χ の増大と共に増加した. σ は $-V_G = 2.0$ V で最大値 35 S cm^{-1} を示し, この時 $\chi = 24 \text{ mol\%}$ および $n = 9.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった. ラマンの結果では, $\chi = 27 \text{ mol\%}$ および $n = 1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($-V_G = 2.5$ V) 以下ではキャリアーとして正ポーラロンのみが生成することを示していた. これから $\chi = 27 \text{ mol\%}$ ($n = 1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ($-V_G = 2.5$ V) 以下の範囲で, 正ポーラロンの μ を計算し, 結果を図 5.11(c) および図 5.12 に示した. $\chi = 27 \text{ mol\%}$ は 1 つの電子が平均して 3.7 個のチオフェン環から奪われることを示している. σ の増大は正ポーラロンの形成に帰属された.

$\chi = 24\text{--}31 \text{ mol\%}$ の間に σ は徐々に減少し, $\chi > 33 \text{ mol\%}$ および $n > 1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($-V_G > 2.8$ V) では σ は大きく減少した. ラマンの結果では, $\chi = 37 \text{ mol\%}$ および $n = 1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($-V_G = 3.0$ V) では正ポーラロンと正バイポーラロンが混在していることを示していた. 故に, σ の減少は正バイポーラロンの形成に起因する.

正ポーラロンの μ は図 5.12 に示すように χ に依存し, $-V_G = 1.7$ V で最大値 $0.31 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を示した. この時 $\chi = 15 \text{ mol\%}$ および $n = 5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった. これら μ と χ の値は, 過去の報告[1,2,27,28]と十分な一致を示している. ラマンの結果は $-V_G = 3.5$ V で正バイポーラロンのみが存在することを示していた. 図 5.11 および図 5.12 において, $-V_G = 3.3$ V ($\chi = 44 \text{ mol\%}$) の主なキャリアーは既に正バイポーラロンであると考えられる. $-V_G = 3.3$ V で正バイポーラロンの μ を電荷 $2e$ として計算すると, $0.0025 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ が得られた. 正バイポーラロンの μ は正ポーラロンの μ より 2 桁小さく, 本論文 2 章の FeCl_3 ドーピング下の P3HT の電気伝導度測定の結果と良い一致を示した.

5.3.4 電極構造と駆動電圧

イオン液体ゲートトランジスター構造において, $-I_G$ はゲートとソース電極上で正負電荷の移動が存在することで発生する. ソース電極側ではイオンの電極上への吸脱着に加えて P3HT が電気化学反応して電荷の移動が生じるが, ゲート電極側では電荷の移動は通常イオンの電極上への吸脱着のみである. このため $-I_G$ は基本的にゲート電極側の電荷移動が律速過程となっている.

図 5.13(a)で示した作用極-対極-参照極の三電極法で行われた P3HT 薄膜の電位-電流特性の結果を図 5.13(b)に示した. 作用極の電極電位を掃引速度 10 mV/s で電位 0 V からスタートし, 1 V の折り返し, 次いで-0.3 V の折り返しを経て 0 V で停止するよう制御した. 作用極では P3HT の酸化反応により電位約 0.15 V (v.s. Ag/Ag⁺) で電流が流れ始めた. 一方, 対極は律速過程であるため負方向に大きく電極電位がずれる現象(電気化学的分極)が発生した. 対極が安定した-1.2 V 付近ではおそらく水あるいは酸素のカソード性の反応が生じている. 作用極(ソース電極)と対極(ゲート電極)の電位差が $-V_G$ に相当する.

図 5.14 (a)はトランジスター構造に参照極を配置した構成を表している. この構成で $-V_G$ を制御したときの電気特性を図 5.14(b)と(c)に示した. トランジスターの電気特性はサイクリックボルタンメトリー法で測定され, ゲート電極の制御に対して流れる $-I_G$ および $-I_D$ を同時に測定した. また, 参照電極-ゲート電極間, 参照電極-ソース電極間の電圧を同時に測定し, 参照電極の基準電位に対する相対電位としてゲート電極電位およびソース電極電位 (v.s. Ag/Ag⁺) を測定した. $-V_D$ には 0.1 V の定電圧を印加した. 図 5.14(b)には $-V_G$, ソース電極電位, ゲート電極電位それぞれと $-I_G$ の関係を, 図 5.14(c)には $-V_G$, ソース電極電位それぞれと $-I_D$ の関係を示した. $-V_G$ はソース電極電位とゲート電極電位の電位差であるため, 同一の $-I_G$ で定義した $-V_G$ と電位差($\Delta V_{S,P}-\Delta V_{G,P}$)は等しくなり, またこの時の電気化学的分極はゲート電極側が相対的に大きいことが分かった. $-I_D$ は $-V_G$ に対して大きなヒステリシスを持つ. 尚, $-I_D$ は $-V_G$ を正方向に掃引する場合は P3HT の酸化反応によって正ポーラロンが形成して増大し, 次いで正バイポーラロンが形成して減少する. この状態から負方向に逆掃引すると再還元によって正バイポーラロンが正ポーラロンに戻って $-I_D$ が増大, 正ポーラロンが中性に戻って $-I_D$ が減少する現象を示す. トランジスターとして大きなヒステリシスを持つように思われるが $-I_D$ をソース電極電位でプロットするとヒステリシスは小さく P3HT の酸化還元電位幅で理解される.

$-V_G$ が大きいと系内には不純物に起因する電極反応が生じてくる. 例えば, 水や酸素の存在下で対極がこれほど電気化学的に分極すれば, 水・酸素に起因する反応は通常起こり得る. P3HT 薄膜の酸化と再還元で必要とする電荷量は等しいため, 酸化時に不純物由来の電荷を過剰に含んでいると, 再還元時に電

荷のバランスが崩れて完全な中性状態にまで戻れなくなる。デバイスとして機能しないため、これら影響を極力排除することが必要である。

ゲート電極側の電荷移動律速によるヒステリシスや電荷バランスの不良を回避するためにソース電極側で生じる電気化学反応量を低減することは一つの方法である。多くの研究者はポリマー半導体を 10–30 nm の超薄膜で使用している。一方で、対極の表面積を増大してイオンの吸脱着の数を大きくすることもまた有効な方法となり得る。そこでゲート電極に SnO_2 の多孔質層を形成した ITO/多孔質 SnO_2 /[BMIM][TFSI]/P3HT 構造のトランジスターを作製した。

図 5.15(a)に多孔質層を有するトランジスターの $-V_G$ / $-I_G$ および $-V_G$ / $-I_D$ 電気特性を示した。また、図 5.15(b)にゲート電極に平板 ITO を使用したトランジスターの電気特性を示した。ゲート電極の表面積を増やし電気化学的分極を抑制した結果、駆動電圧は 0.7 V 以上の大きな低減を示した。また、 $-I_D$ のヒステリシスも大きく低減した。このようにゲート電極に多孔質層を形成することは、デバイス特性を安定・向上させる有効な方法であった。図 5.16 は多孔質層を持つトランジスターの $-V_G$ に対する 785 nm 励起ラマンスペクトルの結果である。 $-V_G = 1.5$ V までは正ポーラロンのみが存在し、それ以上の $-V_G$ で正バイポーラロンの形成が見られている。多孔質層を持つトランジスターの σ および正ポーラロンの μ の $-V_G$ 依存性を図 5.17(a)と(b)にまとめた。正ポーラロンの形成で σ が増大し、正バイポーラロンの形成で減少する傾向は同じであった。多孔質層の形成で σ や μ に大きな変化は生じなかったが、トランジスターの低電圧化およびヒステリシスの低減に大きな効果があった。これらは安定した正ポーロンおよび正バイポーラロンの形成に重要である。

5.3.5 電気二重層型と電気化学反応型

5.3.2 のラマン測定では、励起波長にはキャリアの吸収域に位置する 785 nm を選択した。共鳴ラマン効果を用いることでキャリアの形成量が小さい場合でも、中性 P3HT のバンドに埋もれることなくキャリアのバンドを測定できるためであった。この逆の考え方から、励起波長に中性 P3TH の吸収域に位置する 532 nm を選択してラマンスペクトルの $-V_G$ 依存性を測定した。共鳴

ラマン効果にも関わらず中性 P3HT のバンドが消失すれば、フィルム全体にキャリアが形成されたことを実証でき、電気二重層型と電気化学反応型のキャリア形成機構について考察できる。

図 5.18 に ITO/多孔質 SnO₂/[BMIM][TFSI]/P3HT 構造のダイオード型セルの、 $-V_G = 0, 1.1, 1.7$ V における 532 nm 励起ラマンスペクトルを示した。 $-V_G = 0$ V のスペクトルは中性 P3HT に帰属される。同一サンプルの 785 nm 励起ラマンスペクトルでは $-V_G = 1.1$ V で正ポーラロン、 $-V_G = 1.7$ V で正バイポーラロンの形成を示した（図 5.16 参照）。これから $-V_G = 1.1$ V の 532 nm 励起ラマンスペクトルにおいて 1446 cm^{-1} にあるショルダーを除いたバンドは正ポーラロンに帰属された。また、 1446 cm^{-1} のショルダーは中性 P3HT のメインバンドに帰属されると考えられる。共鳴ラマン効果のため、励起波長 532 nm では 1446 cm^{-1} バンドの散乱断面積は他のバンドより大きいため、 $-V_G = 1.1$ V における中性 P3HT の存在比は非常に小さいと言える。P3HT 薄膜 100 nm の波長 532 nm における吸収は図 5.6 から約 0.4（透過率換算で約 60.2%分を吸収）であるため、励起レーザー光は膜全体を透過する。これから観測されたバンドはフィルム全体を表すものであり、フィルム全体に正ポーラロンが形成され中性 P3HT の相対的な存在比が大きく低下していることが分かった。

$-V_G = 1.7$ V の 532 nm 励起ラマンスペクトルは正バイポーラロンに帰属された。また、共鳴ラマン効果に関わらず中性 P3HT のバンドが消失、あるいは正バイポーラロンのバンドに埋もれており、 $-V_G = 1.1$ V 時よりさらに中性 P3HT の存在比が低下していることが分かった。

P3HT 薄膜全体に正ポーラロンあるいは正バイポーラロンが形成され中性 P3HT の存在比が大きく低下した結果から、P3HT を用いたイオン液体ゲートトランジスターのキャリア形成機構は電気化学反応型であることが分かった。

5.3.6 電解液とイオン液体

半導体ポリマーの電気化学ドーピングには、従来は TBAP ([TBA][ClO₄]) などの電解質を PC などの有機溶媒に溶解させた電解液が用いられてきた。しかし、電解液を用いた P3HT の電気化学ドーピングでは正ポーラロンの形成に留まり、

正バイポーラロンの形成にまで到達していなかった[19,29,30]. 図 5.19 に ITO/多孔質 SnO₂/[TBA][ClO₄] in PC/P3HT 構造のダイオード型セルの $-V_G = 0, 1.1, 1.9$ V における 785 nm 励起ラマンスペクトルを示した. [TBA][ClO₄]の濃度は 0.1 mol/L である. $-V_G = 0$ V のスペクトルは中性 P3HT に, $-V_G = 1.1$ V は正バイポーラロンに帰属された. また, $-V_G = 1.9$ V は 1455 cm⁻¹ のショルダーが正バイポーラロンに帰属されるが, スペクトルの形状として主に正バイポーラロンに帰属された. また $-V_G = 1.9$ V 以上で P3HT 薄膜は破損し, これ以上のドーピングはできなかった. [TBA][ClO₄]/PC 電解液では正バイポーラロンの明瞭な形成に至らず, 最大キャリア密度は[BMIIM][TFSI]より小さい結果となった. 電解質を有機溶媒に溶解した場合, イオンが溶媒和することでイオン伝導性が発現する. イオンには必ず有機溶媒の分子が付随している. また, 溶解する電解質の濃度が大きくなると, 電解液の粘度上昇が生じたり, イオン同士の会合が生じたりする. 結果としてイオン伝導性が低下し, 電気化学反応を阻害する. そのため, 通常の電解液では 1 mol/L 前後の濃度を最適として使用される. [TBA][ClO₄]の分子量と比重はそれぞれ, 341.92 と 1.07 g/cm³ であり, PC のそれは 102.09 と 1.204 g/cm³ である. 1 mol/L の[TBA][ClO₄]/PC 電解液では, 存在個数比は[TBA][ClO₄]: PC = 1 : 11.8 であり, 存在体積比は[TBA][ClO₄]: PC = 1 : 2.73 である. 一方, イオン液体には溶媒が存在せず, 溶媒和が存在しない. また, 元々がカチオンとアニオンの集合体であるため, 静電相互作用により高粘度であってもイオン伝導性を低下することが無い. 溶媒和した電解質イオン [ClO₄]が P3HT 膜中に侵入すると, 溶媒分子の存在比, キャリヤー形成の数は低減すると考えられる. イオン液体に比較して電解液の電気化学ドーピング量が小さい理由と考えられる.

イオン液体であってもその種類や構造で電気化学ドーピング量には差が生じてくる. ITO/多孔質 SnO₂/イオン液体/P3HT 構造のトランジスターにおいて, イオン液体の種類 (図 5.20) を変えたときの $-I_D$ と $-V_G$ の関係を図 5.21 に示した. イオン液体として [BMIM][TFSI] の他, [EMIM][(C₂F₅)₃PF₃], [EMIM][BCN₄], [BMIM][PF₆], [BMIM][(CN)₂N]を使用した. カチオンはアルキル基の炭素原子数に 2 または 4 の違いがあるが同じイミダゾール系である. 図 5.21 からアニオンが変わるとトランジスターの電気特性が大きく異なる結果で

あった．特に $[(C_2F_5)_3PF_3]$ は相対的に低い $-V_G$ から $-I_D$ が大きく立ち上がりキャリア形成に非常に優れていた．また，類似した構造であっても $[PF_6]$ では $-I_D$ の立ち上がりに大きな $-V_G$ を必要とした．また， $[(CN)_2N]$ は $-I_D$ が完全に降下せずプラトーであった．図 5.22 はこれらアニオンが異なるトランジスタの 785 nm 励起ラマンスペクトルであって，各 $-V_G$ の最大ドーピングにおける正バイポーラロンの形成の様子を示している． $[(C_2F_5)_3PF_3]$ は $FeCl_3$ 気相ドーピングの正バイポーラロンと良い一致を示した． $[TFSI]$ ， $[BCN_4]$ ， $[PF_6]$ も定性的には正バイポーラロンに帰属されるが， $[(CN)_2N]$ は正バイポーラロンに帰属された．高濃度かつ均質なドーピングはアニオンの種類に大きく依存した．駆動電圧の低減はトランジスタ特性の安定に繋がるため，イオン液体の分子構造の選択もまた重要であった．

5.3.7 加熱処理

本章では P3HT 薄膜は加熱処理を施さずに各種検討に用いていたが，通常半導体ポリマーの加熱処理はデバイス特性向上のために重要である． π 共役系導電性ポリマーのキャリアの移動経路はポリマー鎖上あるいはポリマー鎖間であるが，P3HT においては π - π スタッキングによる π 電子軌道の重なりを利用したポリマー鎖間の移動が主経路となる．P3HT 薄膜を加熱処理すると結晶性が向上し，分子が密にパッキングされた構造となるためキャリアの μ が向上する[31,32]．

図 5.23(a)-(c)は ITO/[BMIM][TFSI]/P3HT 構造のトランジスタの電気特性を示し，それぞれ χ の $-V_G$ 依存性， σ の $-V_G$ 依存性，正バイポーラロンの μ の $-V_G$ 依存性を示している．また，P3HT 薄膜には 120 °Cで 10 分間の加熱処理を施した．測定方法は本節 5.2.2 と同様であり， $-V_D$ は 100 mV に固定した．また，図 5.24 は χ に対する σ および正バイポーラロンの μ の関係を示している．

正バイポーラロンの μ は正バイポーラロンの形成で σ が減少する $-V_G$ までの値として計算した．5.3.3 で述べたように，加熱処理を施さなかったトランジスタの σ は $-V_G = 2.0$ V で最大値 35 S cm^{-1} ($\chi = 24 \text{ mol\%}$) であった．また，正バイポーラロンの μ は $-V_G = 1.7$ V で最大値 $0.31 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($\chi = 15 \text{ mol\%}$) であった．こ

れに対して加熱処理を施したトランジスターの σ は $-V_G = 2.4$ V で最大値 105 S cm^{-1} ($\chi = 23$ mol%) であった. また, 正ポーラロンの μ は $-V_G = 2.2$ V で最大値 0.82 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($\chi = 19$ mol%) であった. μ と χ の関係に若干の差が生じたが, $-I_D$ がピークを示す全体的な傾向は変わらなかった. 加熱処理によって σ は 3 倍に, 正ポーラロンの μ は 2.65 倍に大きく向上し, ポリマー薄膜の加熱処理による結晶性向上の有効性が確認された.

5.3.8 キャリヤー移動の機構

P3HT イオン液体ゲートトランジスターでは正ポーラロンおよび正バイポーラロンの状態を形成できた. また, 正ポーラロンの μ が正バイポーラロンの μ よりも 2 桁ほど大きい結果であった. 正バイポーラロンで μ が低下した理由として, (a) バンドフィリング, (b) 遷移確率, (c) モルフォロジーなどが挙げられる. これら要因が単一あるいは複合で影響していると考えられる.

(a) バンドフィリングは χ が増大していく過程で, P3HT の VB の電子が過度に欠乏し, キャリヤーの移動が妨げられる考え方である[10]. 図 5.25 はトランジスターの $-V_G$ / $-I_D$ 特性と図中 A, B, C 点における半導体ポリマーの電子状態を模式的に表した図である. A は $-V_G$ が小さく半導体ポリマーにキャリヤーが形成されていない状態を示している. 半導体ポリマーの VB が電子で完全に満たされていると半導体ポリマーは伝導性を示さない. B は $-I_D$ が増大していく過程であり P3HT では正ポーラロンの形成が生じている. 半導体ポリマーの VB は電子が部分的に空の状態 (VB はホールが部分的に満たされている状態) となる. 半導体ポリマーにおける伝導性にはこの部分的に VB が空である状態が重要で, ホールの輸送性から P3HT は高い伝導性を示す. 一方, C は $-I_D$ が減少していく過程であり P3HT では正バイポーラロンの形成が生じていた. この状態では VB の電子が欠乏し始め, VB はホールで完全に満たされた状態となってくる. このような場合ではホールの移動が阻まれるため伝導性が低下する.

このようなバンドフィリングは高濃度ドーピング故の現象で, 必ずしもキャリヤーの種類に依存した考え方ではない. 図 5.11-12, 図 5.17, 図 5.23 と 24 に見るように P3HT が正ポーラロンの状態であっても, 正ポーラロンの μ は σ が

減少は始める以前にピークを示した。 σ のピークがずれているのは μ の低下を n の増加が補っているためと考えられる。 P3HT は正ポーラロンであっても χ に応じてバンドフィリングの影響を受けている可能性がある。

(b) 遷移確率は、 π - π スタッキングしたポリマー鎖間におけるキャリア伝導の起こりやすさを指している。 図 5.26 はその概念図を示している。 正ポーラロンでは局在化した電荷 e がポリマー鎖間を移動するのに対し、正バイポーラロンでは局在化した電荷 $2e$ が同時に移動する。 また、移動先のポリマー鎖上で同時にアニオンと錯体を形成し、同時に局在電子準位を形成しなければならない。 これら現象が起きる確率は正ポーラロンより正バイポーラロンで小さくなると予測される。 また、正バイポーラロンの電荷 $2e$ が同時に遷移せず別々に遷移する可能性も考えられるが、この場合正バイポーラロンが一旦、正ポーラロンとなり、次いで正バイポーロンが再形成される経路を取るため過程の多さが遷移確率を小さくすると考えられる。

(c) モルフォロジーは、正ポーラロンと正バイポーラロンが形成したときの P3HT の結晶構造の違いを意味する。 P3HT の格子定数が χ に応じて変化するという考え方である。 図 5.27 は P3HT の結晶構造の模式図を示している。 a 軸は P3HT の置換基の距離に依存した格子長を表し、 b 軸は π - π スタッキングの距離に依存した格子長を表す。 P3AT がアクセプタードーピングされるとドーパントアニオンの挿入で P3AT の格子定数が変化することが報告されている [33,34]。 格子定数の変化は χ が大きくなるほど a 軸の格子定数が大きく、 b 軸の格子定数が小さくなっていく。 これは侵入したドーパントアニオンの体積によってポリマー薄膜の体積が変動することを示し、変動の仕方は a 軸方向に引っ張られ b 軸方向に圧縮されている。 π - π スタッキングの距離が小さくなるためキャリアのポリマー鎖間の移動が有利となる。 ドーピングがさらに高濃度になると、小さくなった b 軸の格子定数が今度は逆に大きくなるように変化する [34]。 π - π スタッキングの距離が大きくなるためキャリアの移動が妨げられると考えられる。 これら報告ではキャリアの識別はできていないがこの χ では正バイポーラロンが形成しているかもしれない。 モルフォロジーの変化がキャリアの種類によるのか χ によるのかは議論が必要であるが、キャリアの μ に影響を与える一因であると考えられる。

5.4 結論

本章では、P3HT イオン液体ゲートトランジスターにおいて、 $-V_G$ に対して電気化学的に酸化された P3HT 薄膜のラマンスペクトルを測定した。ゲート誘電体材料であるイオン液体には[BMIM][TFSI]を、励起波長には 785 nm を主に用いた。観測されたラマンスペクトルは正ポーラロンあるいは正バイポーラロンに帰属された。一定 $-V_D$ での $-I_D$ と $-V_G$ の関係を測定した。 $-I_D$ の増大は正ポーラロンの形成に起因し、一方で $-I_D$ の減少は正バイポーラロンの形成に起因した。このように P3HT を半導体層に用いたトランジスターにおいて、正ポーラロンは有効に作用するキャリアであった。 $\chi = 27 \text{ mol\%}$ 以下では正ポーラロンのみが形成していた。一方、より高い χ では正ポーラロンと正バイポーラロンが混在していた。また、 $\chi = 44 \text{ mol\%}$ 以上では正バイポーラロンのみが形成していた。正ポーラロンの μ は正バイポーラロンの μ よりも 2 桁大きな値であった。

ラマンスペクトルは有機トランジスターで形成された正ポーラロンおよび正バイポーラロンの識別、研究に非常に有用であった。本章のようにラマン分光法と電気化学測定法を組合せた測定手法を用いることで、様々な共役ポリマーの特性に影響するキャリアの同定、キャリア形成の χ の閾値を決定することが可能となる。

半導体ポリマーを高濃度にまでドーピングし、ポーラロンおよびバイポーラロンを識別し、また、 χ におけるキャリア形成の閾値を実験的に提示した例は過去に無く、また、ポーラロンおよびバイポーラロンそれぞれの μ に関する実験的考察も過去に無かった。本章の研究は、半導体ポリマーの基礎物性（特に高濃度ドーピング状態における物性）およびポリマー有機デバイスのキャリアに起因する特性解明に対し、従来に無い新しい知見を付与するものであった。

5.5 引用文献

- [1] B.D. Paulsen, C.D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 3132.
- [2] Y. Ando, H. Ito, S. Watanabe, S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 114721.
- [3] T. Harada, H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, H. Tanaka, S. Kuroda, *Appl. Phys. Express* **8** (2015) 021601.
- [4] D. Ofer, R.M. Crooks, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7869.
- [5] R. Hanna, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1512.
- [6] H.J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecule* **33** (2000) 6787.
- [7] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, A. Berlin, E. Dalcanale, L. Groenendaal, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4642.
- [8] M.J. Panzer, C.D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6960.
- [9] R.A. Street, A. Salleo, M.L. Chabinyc, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 085316.
- [10] M.J. Panzer, C.D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 6599.
- [11] A.K. Wanekaya, M.A. Bangar, M. Yun, W. Chen, N.V. Myung, A. J. Mulchandani, *Phys. Chem. C* **111** (2007) 5218.
- [12] Z. Pomerantz, A. Zaban, S. Ghosh, J.-P. Lellouche, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *J. Electroanal. Chem.* **614** (2008) 49.
- [13] Y. Xia, J. Cho, B. Paulsen, C.D. Frisbie, M.J. Renn, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 013304.
- [14] M. Tsuji, Y. Takahashi, Y. Sakurai, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Iwasa, K. Marumoto, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 133301.
- [15] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3870.
- [16] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4635.
- [17] Y. Furukawa, H. Ohtsuka, M. Tasumi, *Synth. Met.* **55** (1993) 516.
- [18] N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 431.
- [19] G. Louarn, M. Trznadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12532.
- [20] L.C.T. Shoute, N. Pekas, Y. Wu, R.L. McCreery, *Appl. Phys. A* **102** (2011) 841.

- [21] R. Kumar, R.G. Pillai, N. Pekas, Y. Wu, R.L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 14869.
- [22] J. Yamamoto, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B* **119** (2015) 4788.
- [23] Y. Shimoi, S. Abe, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14781.
- [24] T.J. Prosa, M.J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, *Macromolecules* **25** (1992) 4364.
- [25] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15644.
- [26] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 9834.
- [27] Y. Xia, J.H. Cho, J. Lee, P.P. Ruden, C.D. Frisbie, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2174.
- [28] J. Lee, L.G. Kaake, J.H. Cho, X.-Y. Zhu, T.P. Lodge, C.D. Frisbie, *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 8972.
- [29] A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **88** (1988) 183.
- [30] X. Jiang, R. Patil, Y. Harima, J. Ohshita, A. Kunai, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 221.
- [31] S. Cho, K. Lee, J. Yuen, G. Wang, D. Moses, A.J. Heeger, M. Surin, R. Lazzaroni, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 114503.
- [32] S. Joshi, P. Pingel, S. Grigorian, T. Panzner, U. Pietsch, D. Neher, M. Forster, U. Scherf, *Macromolecules* **42** (2009) 4651.
- [33] T. Kawai, M. Nakazono, R. Sugimoto, K. Yoshino, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 353.
- [34] M.J. Winokur, P. Wamsley, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, *Macromolecules* **24** (1991) 3812.

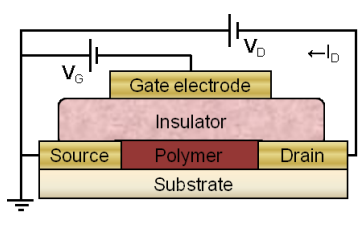
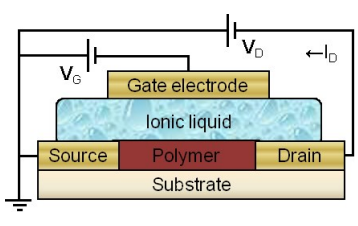
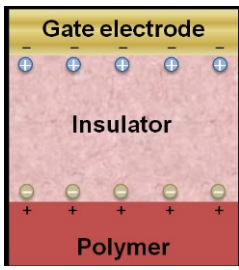
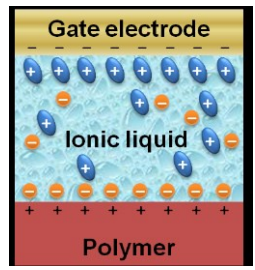
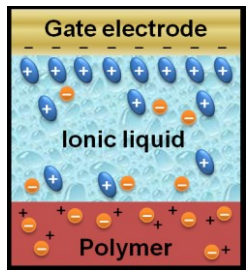
Gate material	Insulator(metal-oxide)	Electrolyte(ionic liquid)	
			
Carrier accumulation mode	Electrostatic doping (Field effect doping)	Electrostatic doping (electric double layer)	Electrochemical doping
			

図 5.1 有機トランジスタの構造

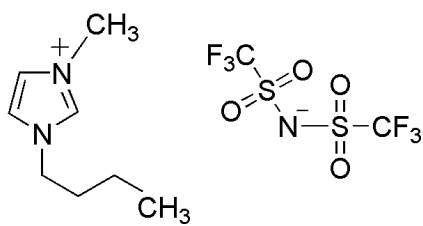


図 5.2 [BMIM][TFSI]の化学構造

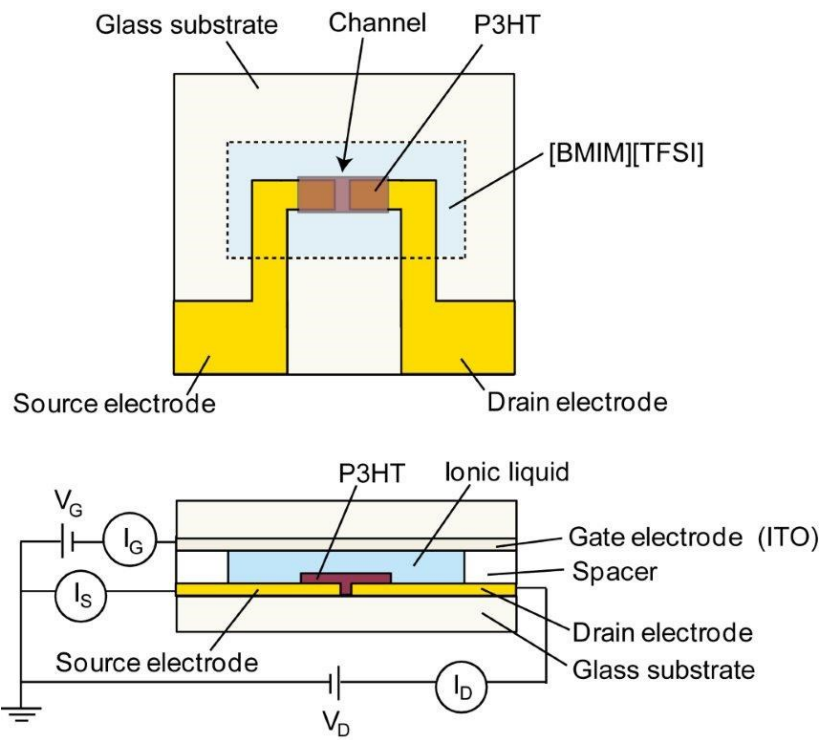


図 5.3 P3HT と [BMIM][TFSI] を用いたイオン液体ゲートトランジスターの構造

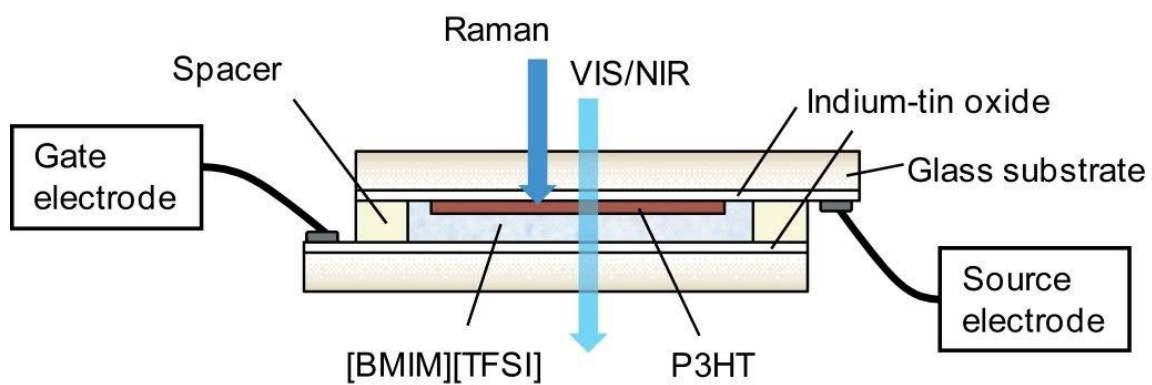


図 5.4 P3HT と [BMIM][TFSI] を用いた MIS ダイオードの構造

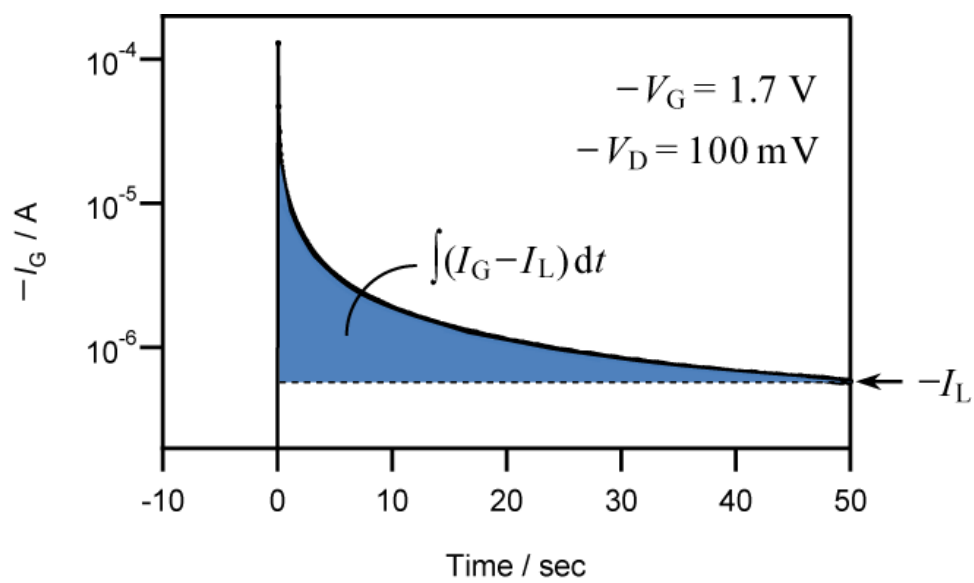


図 5.5 $-V_G = 1.7 \text{ V}$ を印加したときの $-I_G$ の経時変化
 (ソースドレイン間には $-V_D = 100 \text{ mV}$ を印加)

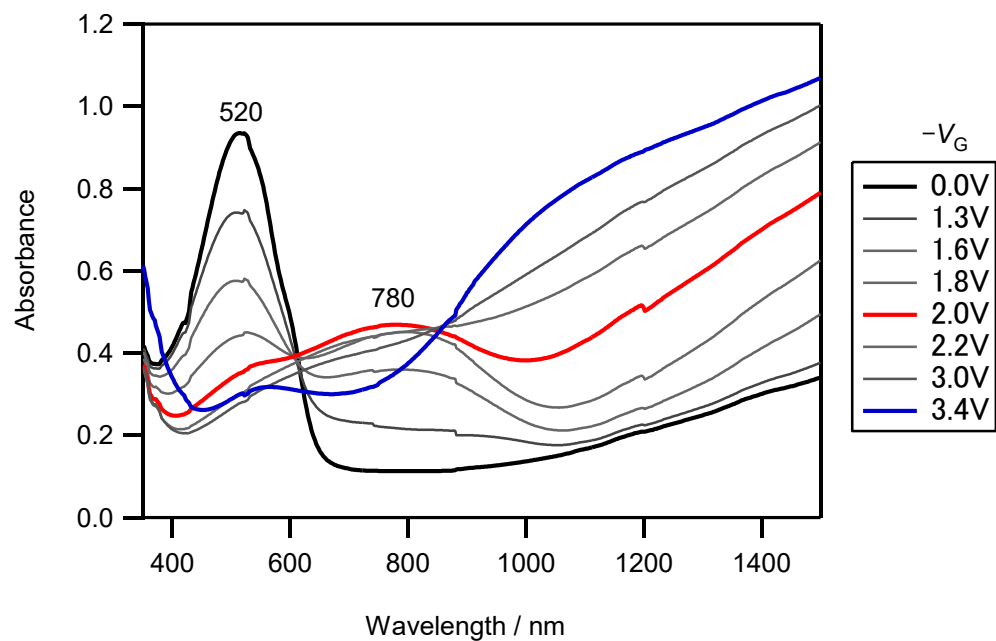


図 5.6 ITO/[BMIM][TFSI]/P3HT MIS ダイオードの $-V_G$ に対する VIS/NIR 吸収スペクトルにおける変化

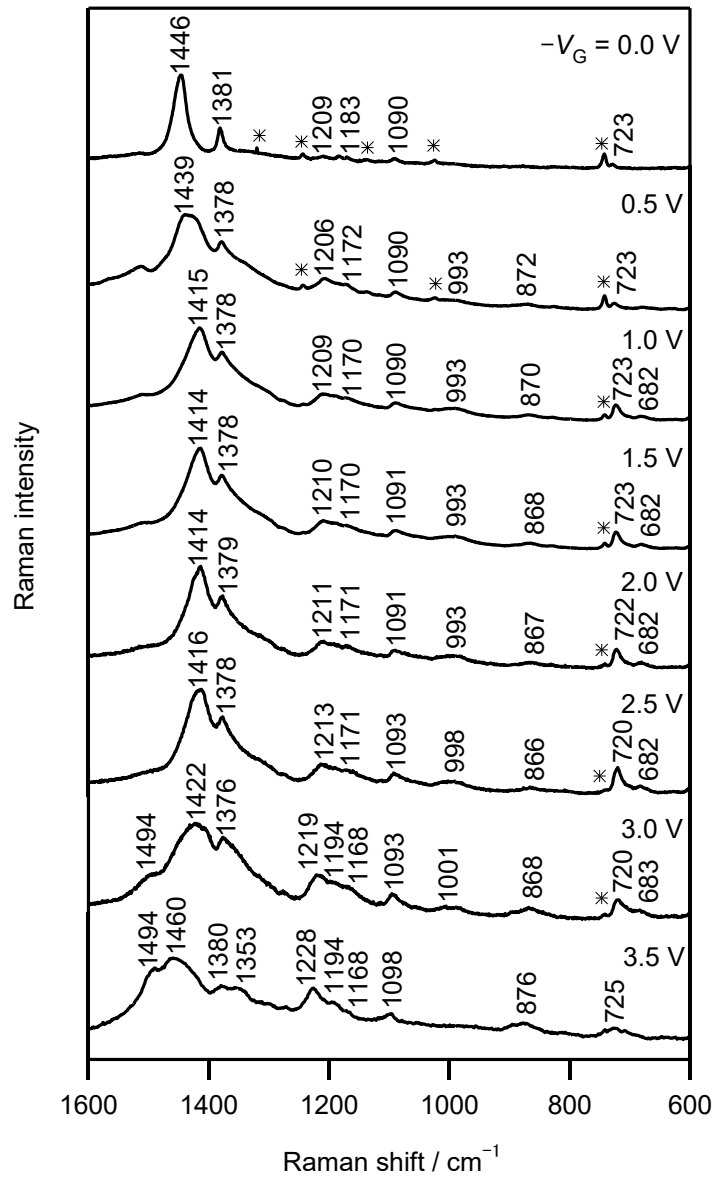


図 5.7 ITO/[BMIM][TFSI]/P3HT トランジスタの $-V_G$ に対するラマンスペクトルの変化 (励起波長 785 nm)
*でマークされたバンドは[BMIM][TFSI]に由来

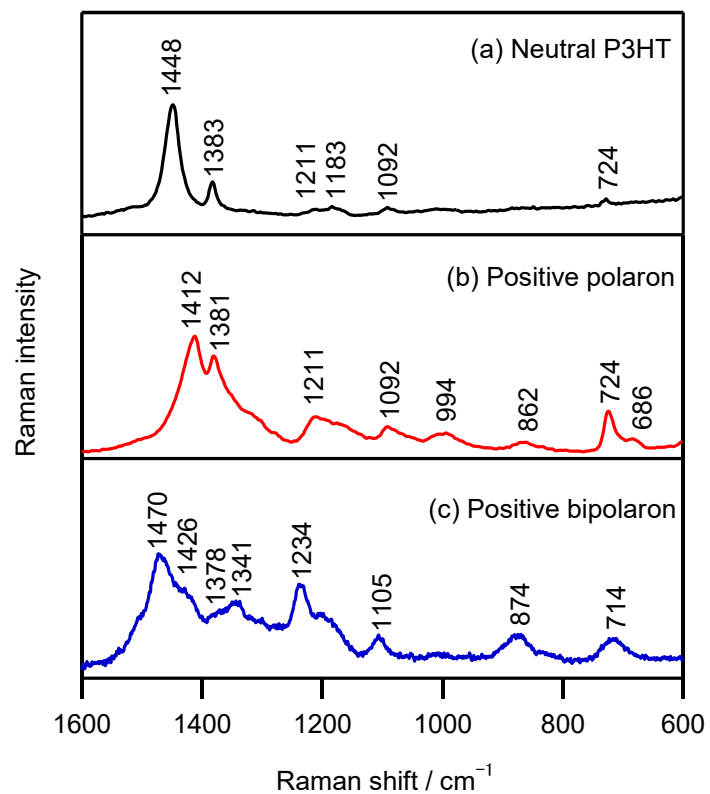


図 5.8 (a)中性 P3HT, FeCl_3 ドープで形成された(b)正ポーラロン, (c)正バイポーラロンのラマンスペクトル (励起波長 830 nm)

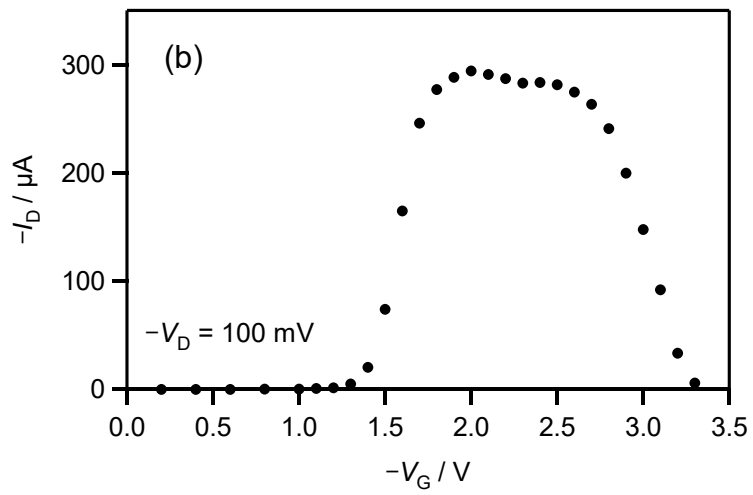
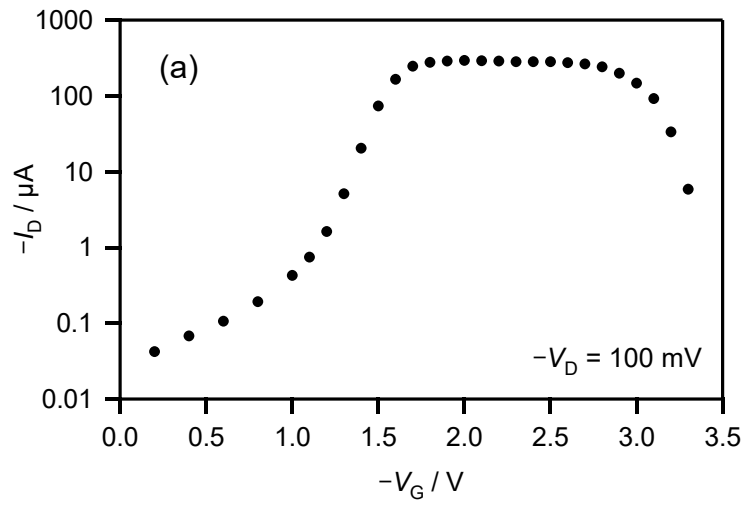


図 5.9 イオン液体ゲートトランジスタの $-V_G$ に対する $-I_D$
 (a)片対数プロット, (b)線形プロット

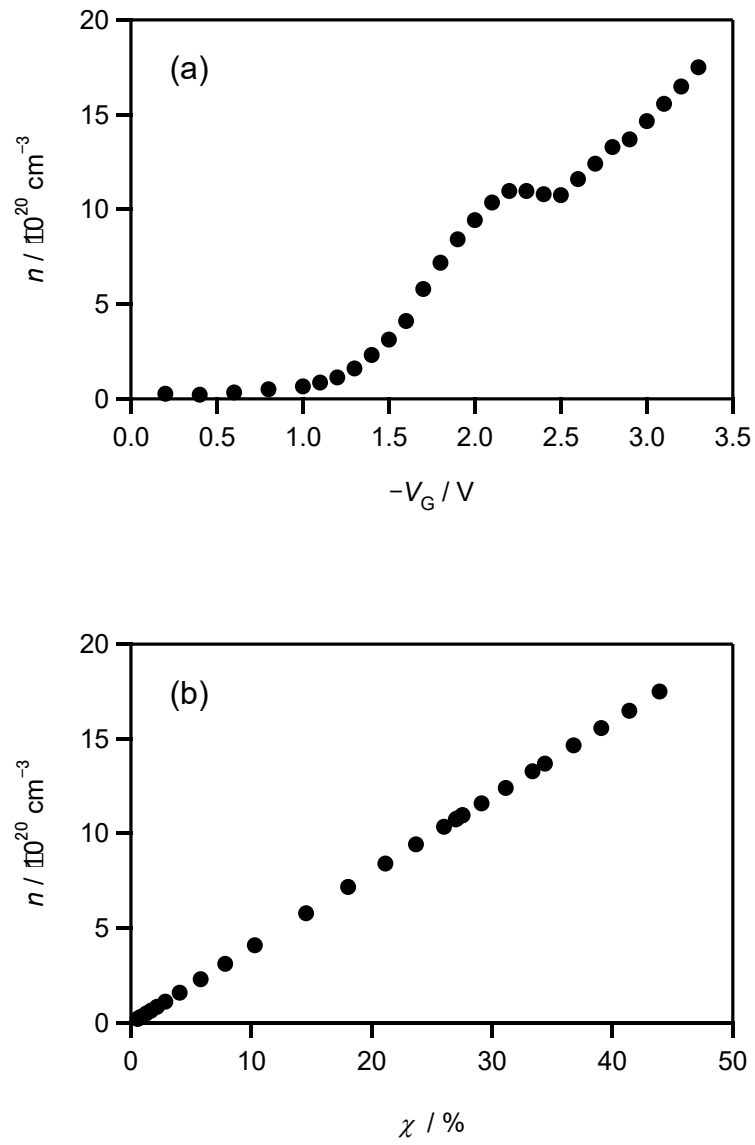


図 5.10 イオン液体トランジスターの(a) $-V_G$ に対する n と(b) χ に対する n

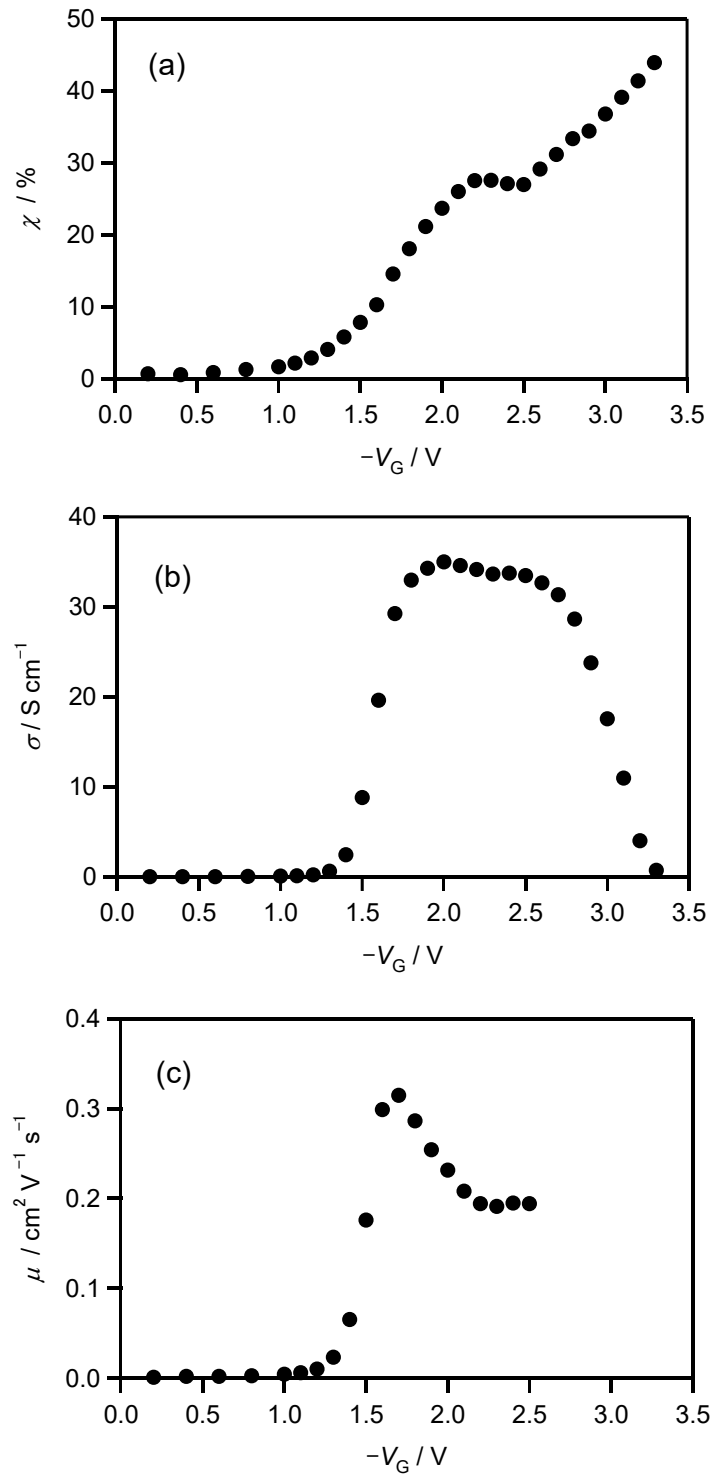


図 5.11 イオン液体トランジスタの $-V_G$ に対する
(a) χ と (b) σ , (c) 正ポーラロンの μ

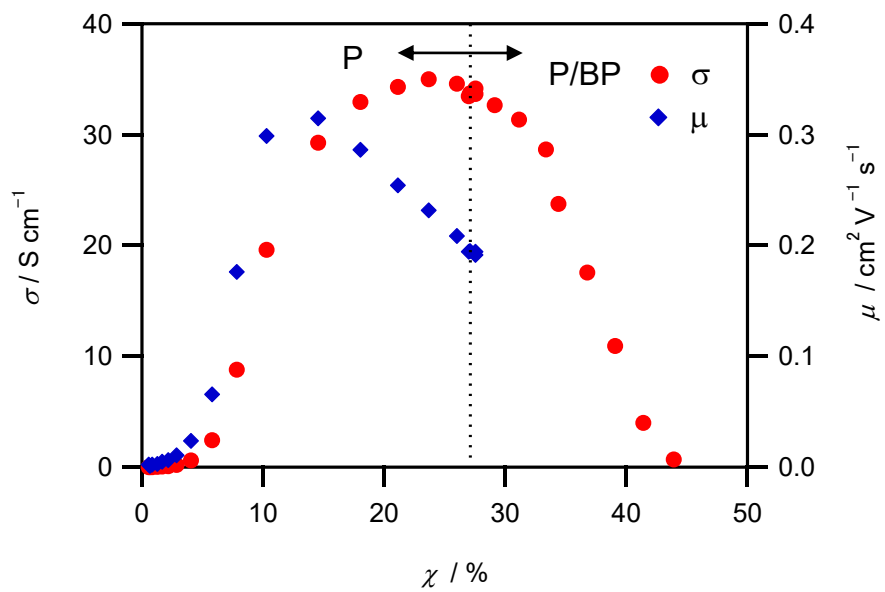


図 5.12 イオン液体トランジスターの χ に対する
 (a) σ と (b) 正ポーラロンの μ

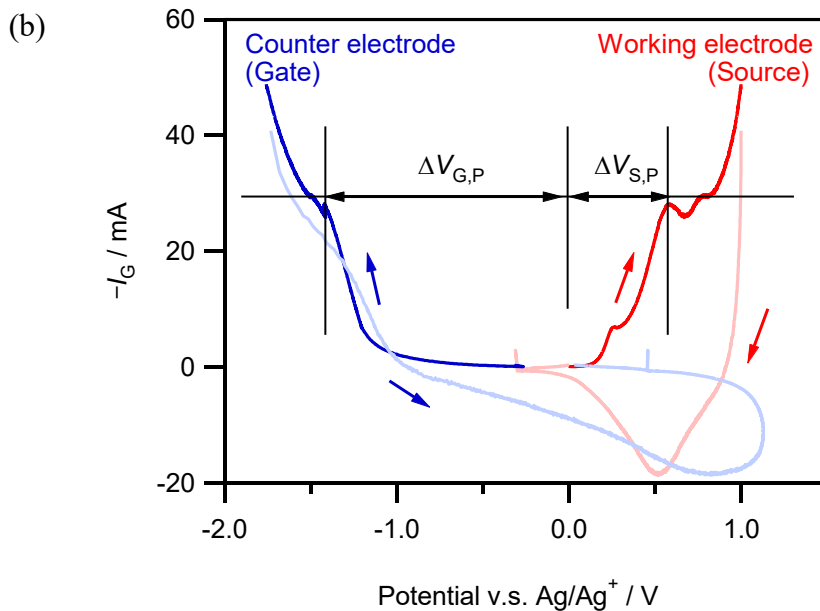
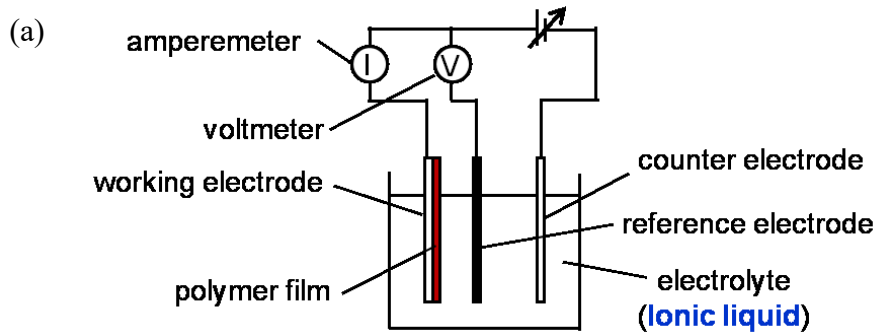


図 5.13 (a)作用極-対極-参照極の 3 極構成と
 (b)三極構成のサイクリックボルタンメトリー測定
 $\Delta V_{G,P}$ および $\Delta V_{S,P}$ はある $-I_G$ を流すのに必要な
 Ag/Ag^+ 基準電位に対する電気化学的分極電位を表す

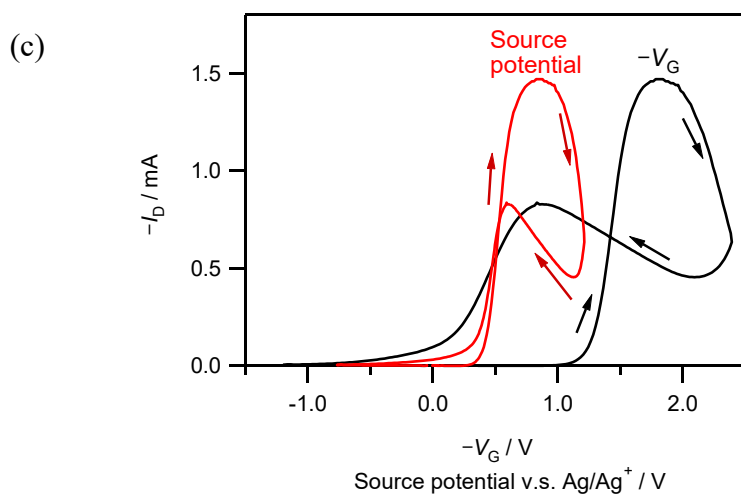
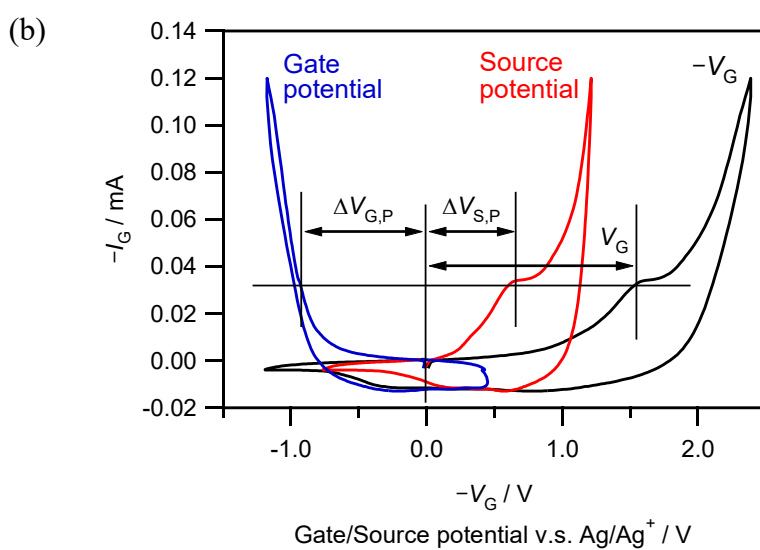
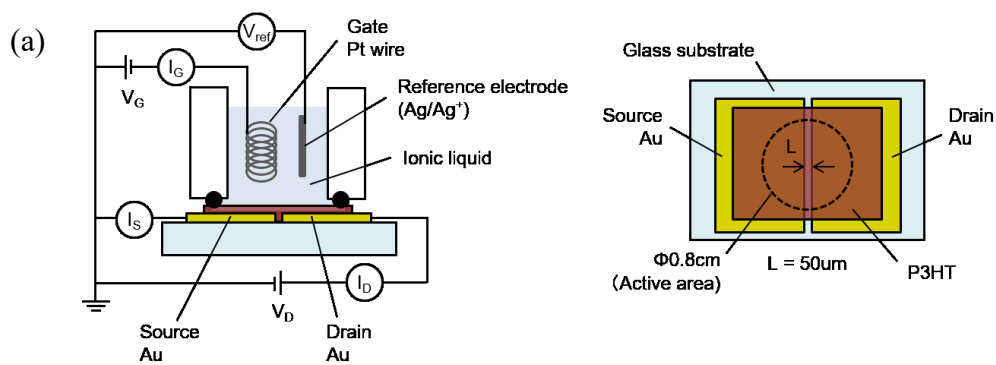


図 5.14 (a)参照極配置トランジスター構成と
 (b) $-V_G$ /ソース電極電位/ゲート電極電位に対する $-I_G$ の関係と
 (c) $-V_G$ /ソース電極電位に対する $-I_D$ の関係

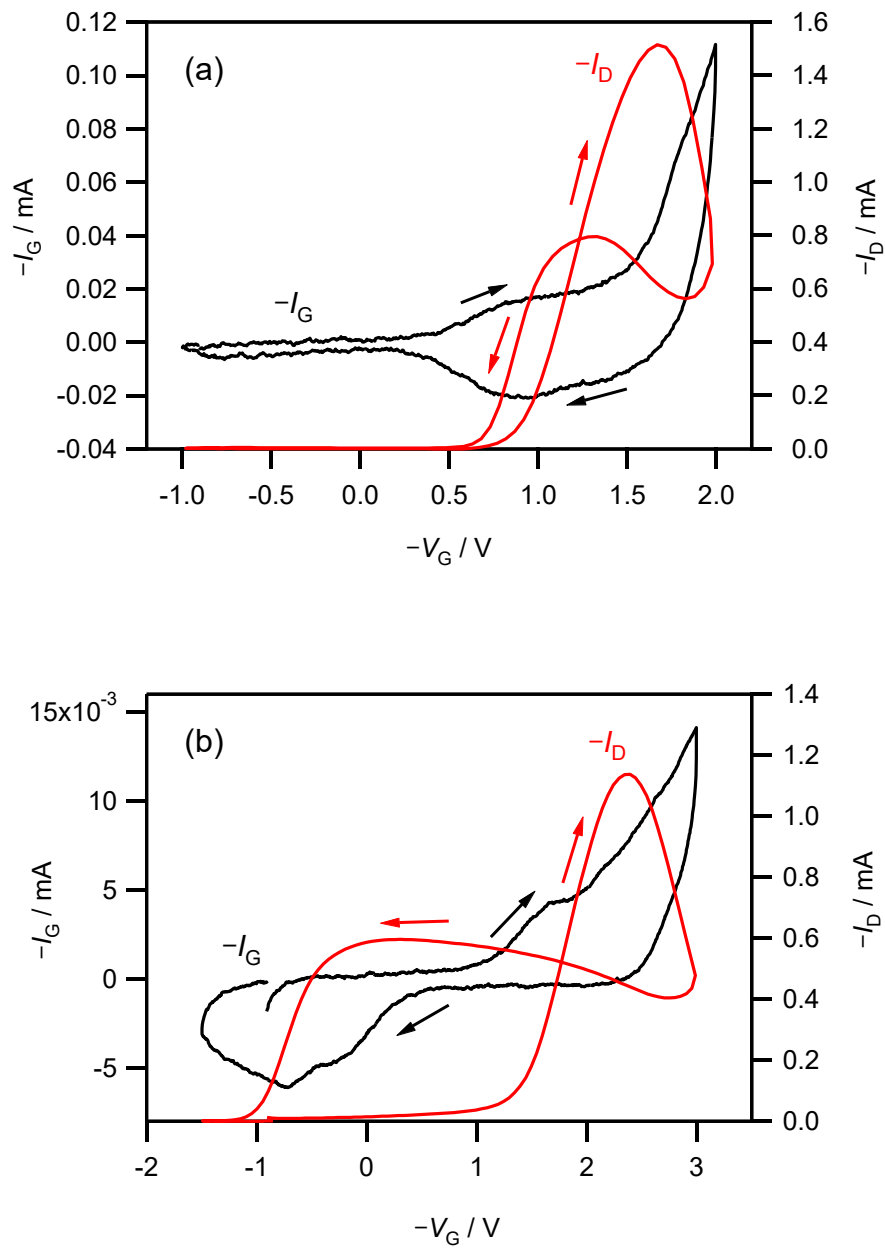


図 5.15 イオン液体トランジスターの $-V_G$ に対する $-I_G$ および $-I_D$
 (a)多孔質層あり, (b)多孔質層なし (平板 ITO)

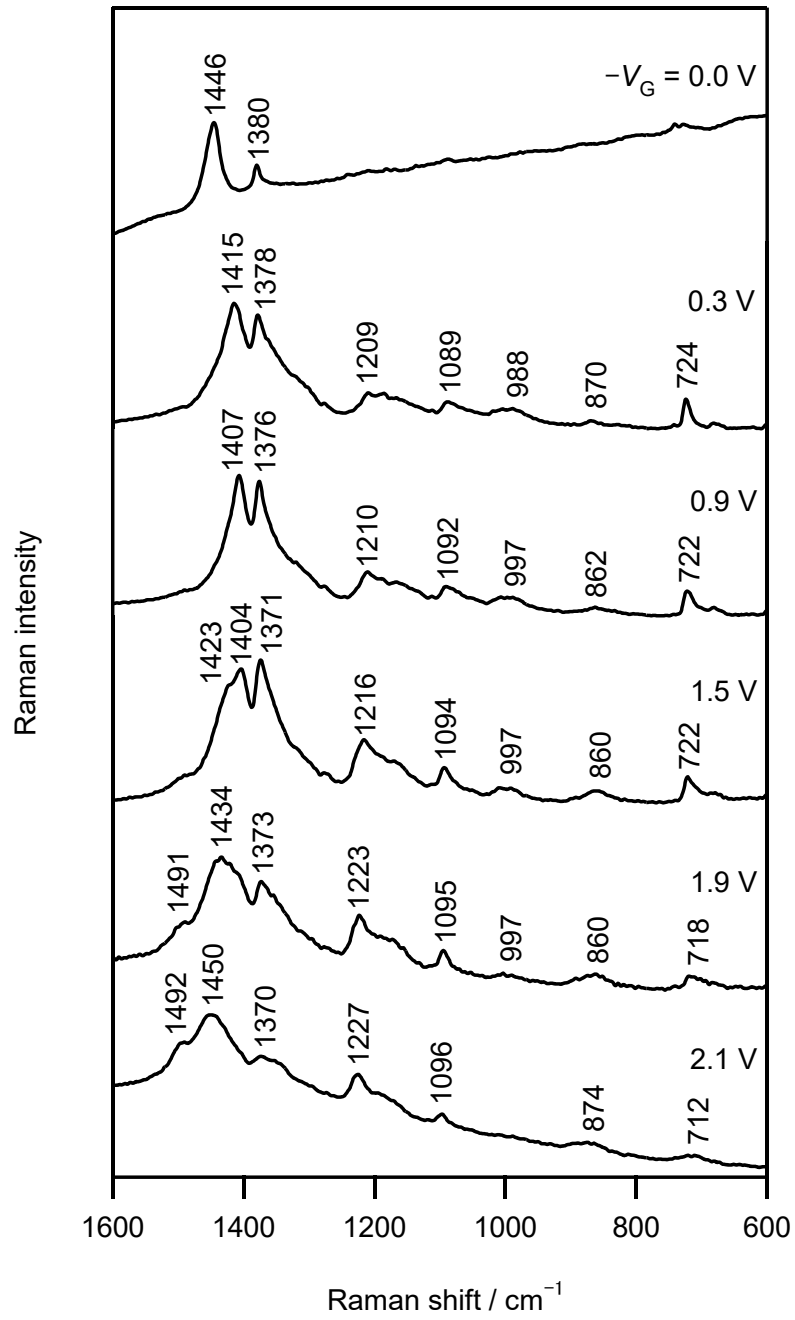


図 5.16 イオン液体トランジスター（多孔質層形成）の $-V_G$ に対するラマンスペクトルの変化

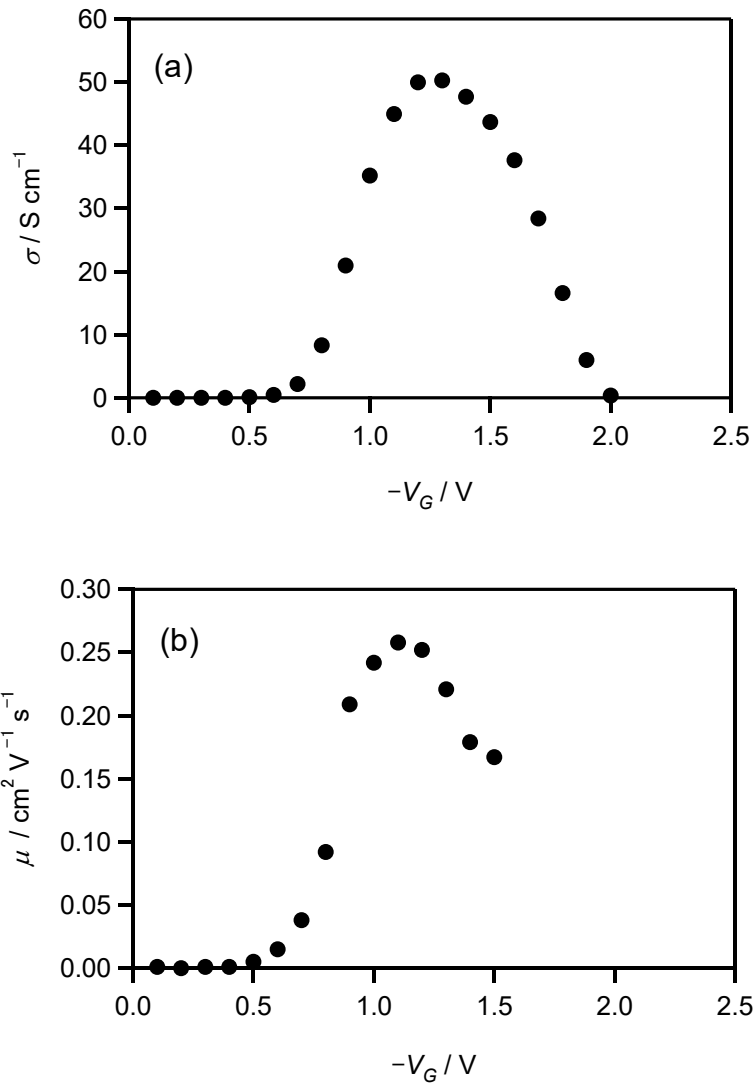


図 5.17 イオン液体トランジスター（多孔質層形成）の $-V_G$ に対する (a) σ と (b) 正ポーラロンの μ

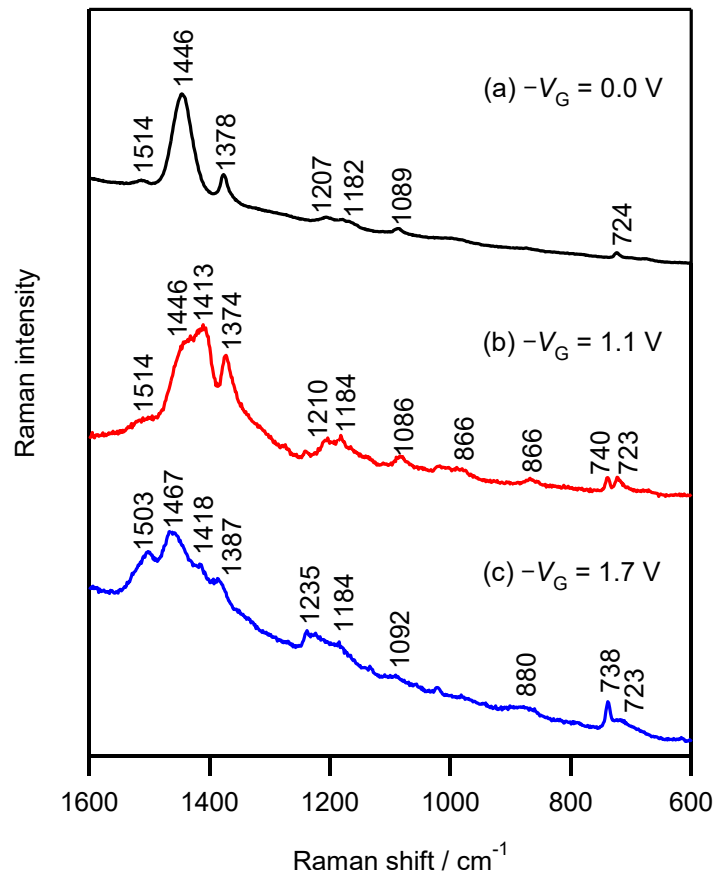


図 5.18 イオン液体トランジスター（多孔質層形成）の $-V_G$ に対する 532 nm 励起ラマンスペクトルの変化

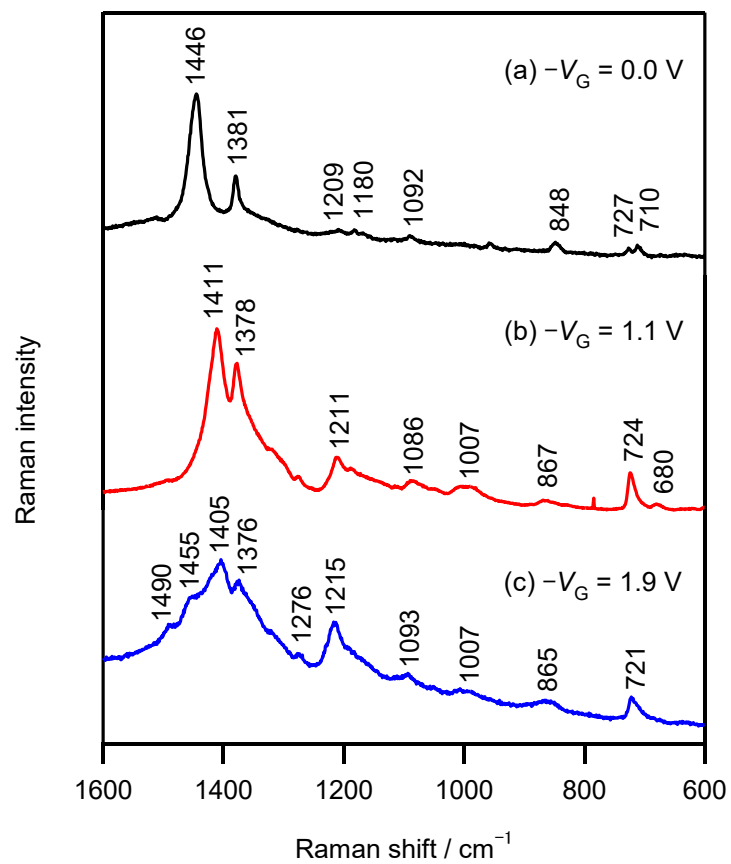
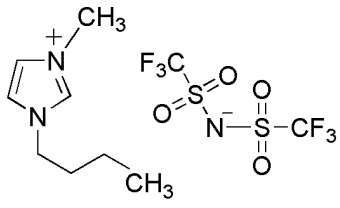
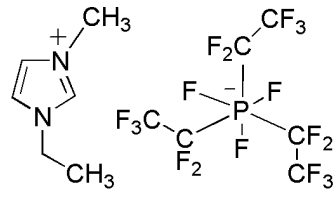


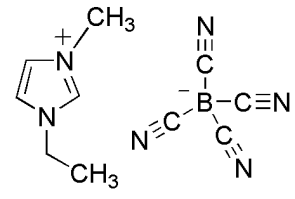
図 5.19 TBAP 電解質トランジスター（多孔質層形成）の $-V_G$ に対する 785 nm 励起ラマンスペクトルの変化



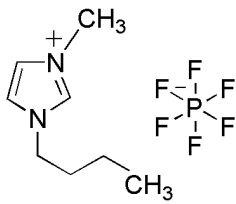
(a) [BMIM][TFSI]



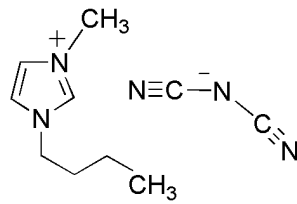
(b) [EMIM][(C₂F₅)₃PF₃]



(c) [EMIM][BCN₄]



(d) [BMIM][PF₆]



(e) [BMIM][(CN)₂N]

図 5.20 アニオンの影響の検討に用いたイオン液体の化学構造

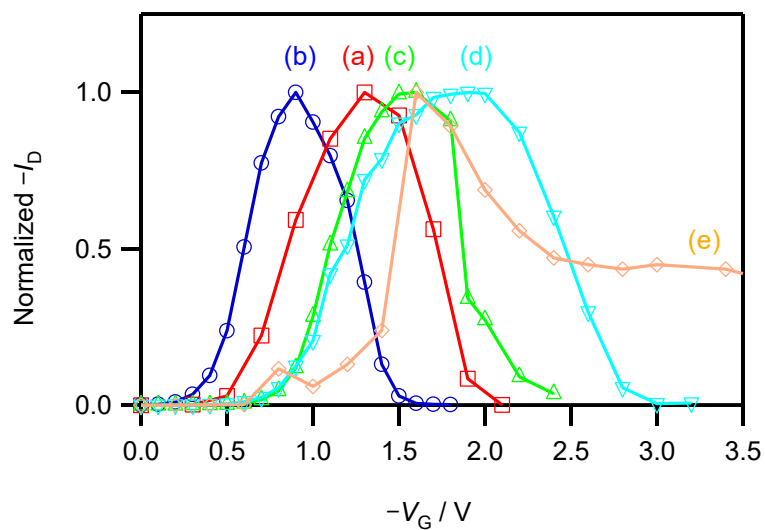


図 5.21 アニオン種を変えたイオン液体トランジスター
(多孔質層形成) の $-V_G / -I_D$ 特性

(a) [BMIM][TFSI], (b) [EMIM][(C₂F₅)₃PF₃], (c) [EMIM][BCN₄],
(d) [BMIM][PF₆], (e) [BMIM][(CN)₂N]

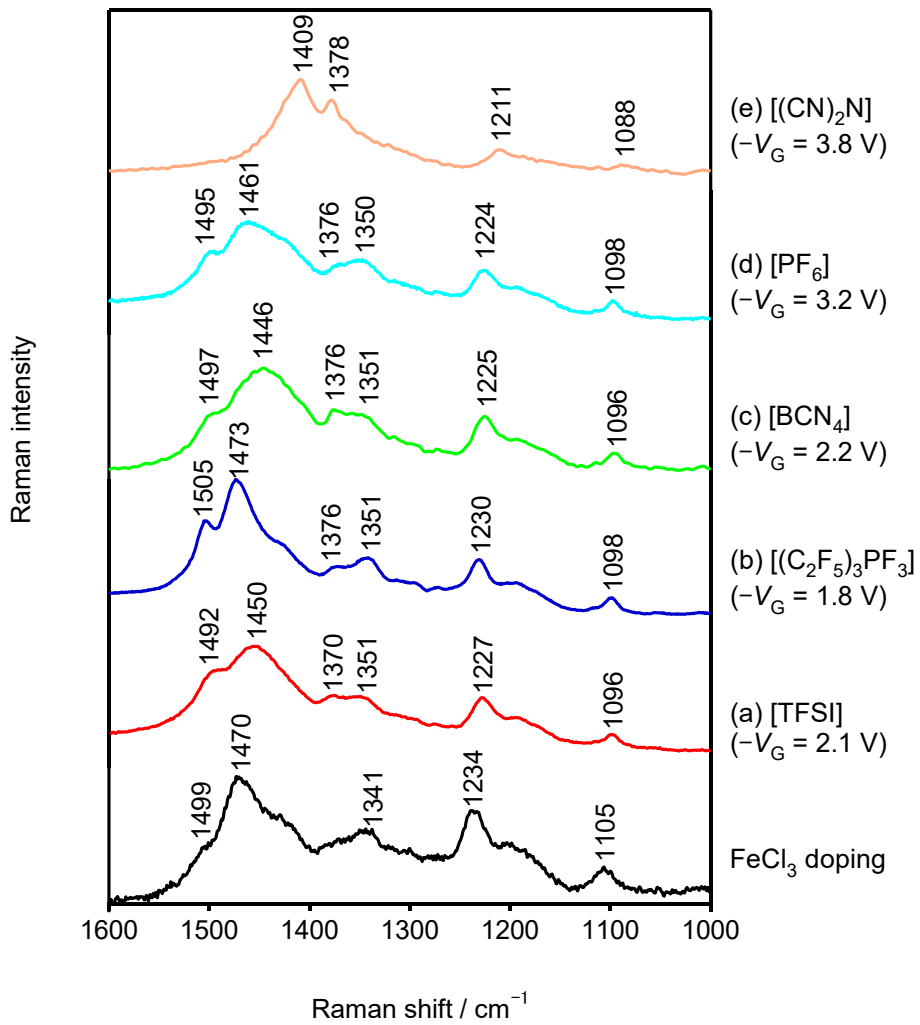


図 5.22 アニオン種を変えたイオン液体トランジスター（多孔質層形成）の最大ドープにおけるラマンスペクトル
 各 $-V_G$ の値は最大ドープにおける $-V_G$ であり
 これ以上の電圧印加は素子の破壊をもたらした

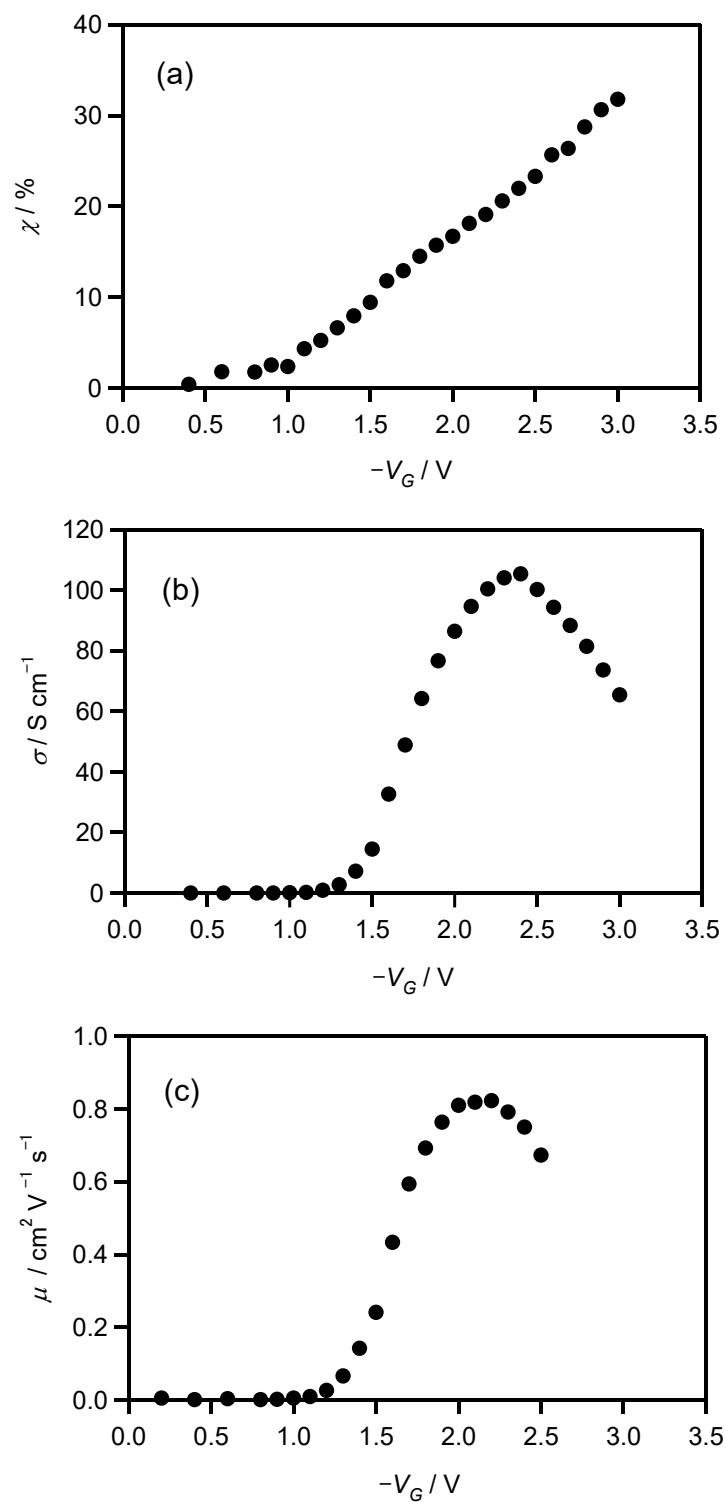


図 5.23 P3HT を加熱処理したイオン液体トランジスターの $-V_G$ に対する (a) χ と (b) σ , (c) 正ポーラロンの μ

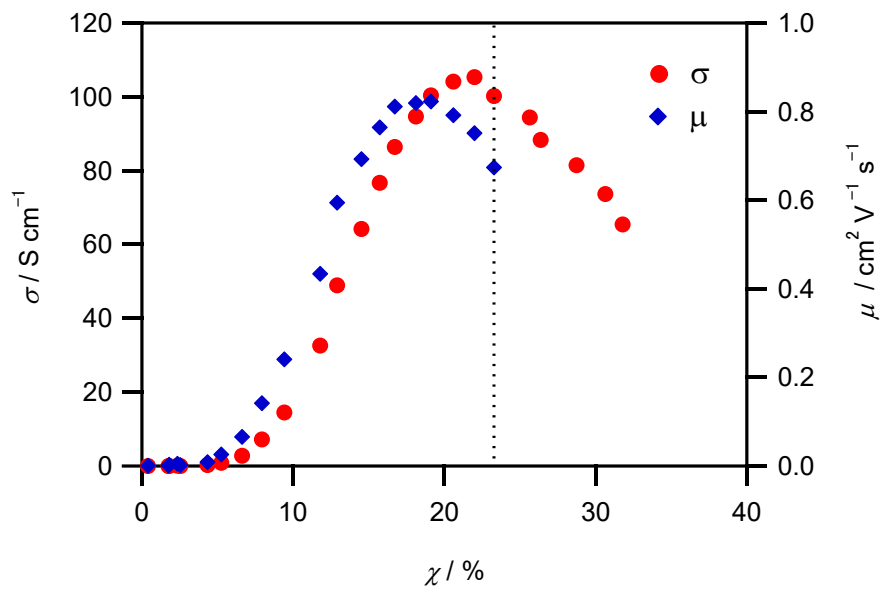


図 5.24 P3HT を加熱処理したイオン液体トランジスターの χ に対する (a) σ と (b) 正ポーラロンの μ

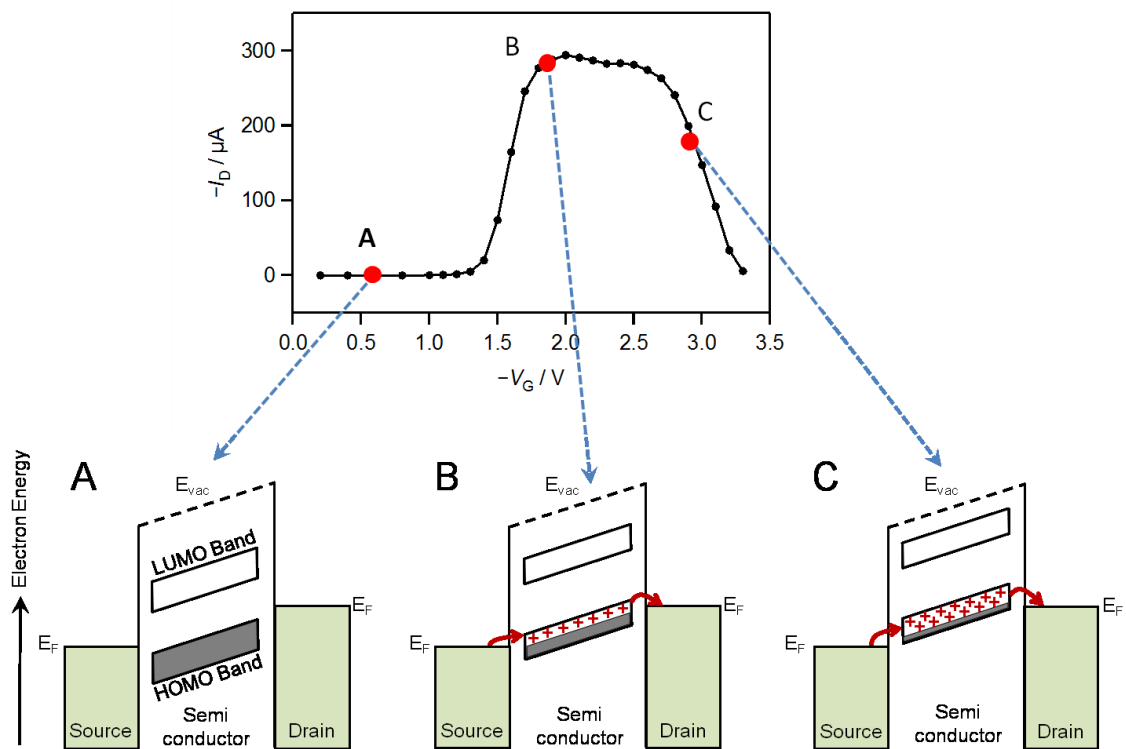
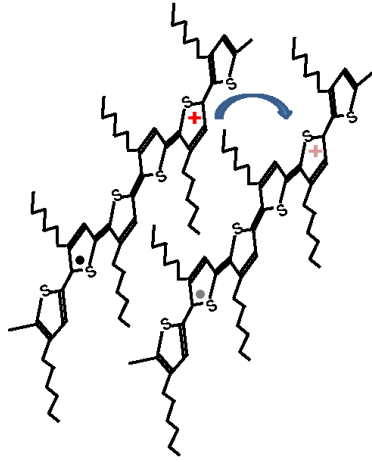


図 5.25 バンドフィリングの説明図

positive polaron(charge $+e$, spin $1/2$)



positive bipolaron(charge $+2e$, spin 0)

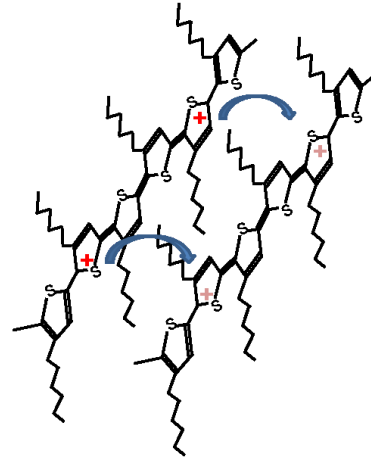


図 5.26 遷移確率の説明図

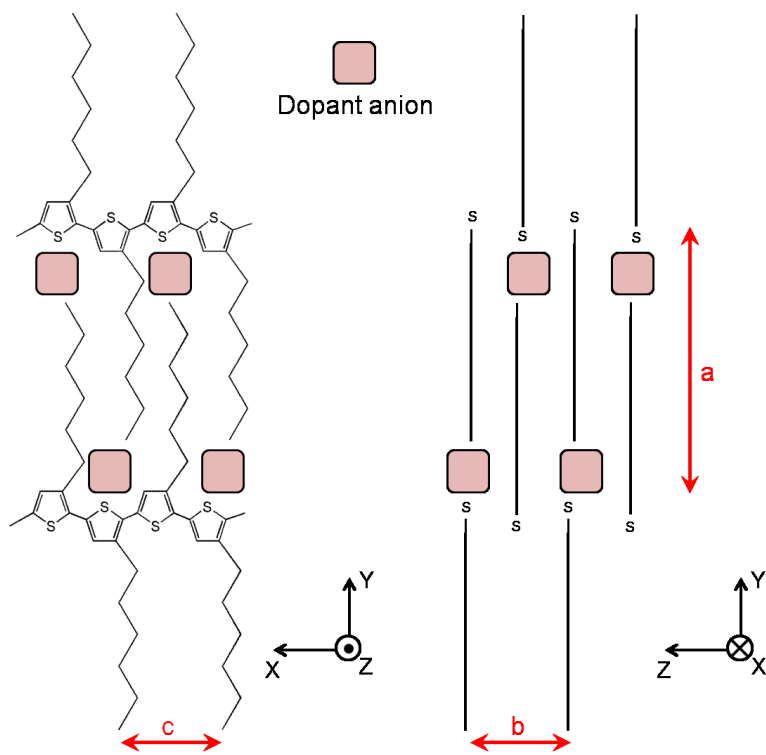


図 5.27 P3HT の結晶格子の模式図

第6章 総括と展望

本論文では赤外およびラマン分光法を主な測定手段とし、P3HT 有機デバイス中で形成される正ポーラロン、正バイポーラロンのキャリアー構造、およびそれらキャリアーのデバイス特性への影響について研究した。

有機デバイス中のキャリアーを解析するにあたっては、その指標となるスペクトルが必要であったため、まず、2章において FeCl_3 で化学ドーブされた P3HT のキャリアーについて研究した。 FeCl_3 気相ドーブで取得した正ポーラロンおよび正バイポーラロンの赤外およびラマンスペクトルは各キャリアーの特徴を有し、キャリアー識別のリファレンスとして用いることが可能であった。これから 3, 4, 5 章における各種有機デバイスにおいては、これら指標となるスペクトルに基づいてキャリアー解析を行った。

3章では有機薄膜太陽電池のアノードバッファ層の効果の解明を目的に、遷移金属酸化物との相互作用で形成される P3HT のキャリアーについて研究した。キャリアーの吸収域を励起波長とした共鳴ラマン測定から金属酸化物と P3HT の接合界面に正ポーラロンが形成されること、また、この正ポーラロンの電子エネルギー準位が P3HT とアノード電極間のホール輸送効率を向上させることが分かった。

4章では電界効果トランジスターの特性解明を目的に、電界効果ドーピングで形成される P3HT のキャリアーについて研究した。電場誘起赤外吸収の測定からゲート絶縁層との界面に P3HT の正ポーラロンが形成されること、この正ポーラロンが P3HT 有機電界効果トランジスターにおける電流担体であることが分かった。本手法はキャリアー形成量を直接的に観測するため、理論値では分からない電界効果ドーピングの効率を議論することができた。

第5章ではイオン液体ゲートトランジスターの特性解明を目的に、電気化学ドーピングで形成される P3HT のキャリアーについて研究した。ラマン測定から、イオン液体を用いた電気化学ドーピングではキャリアー形成は正ポーラロンから正バイポーラロンに及ぶこと、トランジスターの $-I_D$ は、正ポーラロンの形成で増大し、正バイポーラロンの形成で減少することが分かった。キャリ

ヤー解析と電気特性を組み合わせた本手法において、正ポーラロンおよび正バイポーラロンの μ を求めることが可能であり、正ポーラロンの μ は正バイポーラロンの μ よりも 2 桁大きいことが分かった。また、正ポーラロンが正バイポーラロンに変化する χ の閾値などを求めることが可能であった。

以上に述べたように、本研究は、半導体ポリマー材料の基礎物性において、従来不明瞭であった高濃度にまでドーピングされた状態の構造と物性 (μ , σ , χ など) を結び付け、新しい知見として提示した。また、それらを得るための評価手法を構築した。また、有機薄膜太陽電池におけるバッファ層の作用の解明、電界効果トランジスターやイオン液体ゲートトランジスターにおける $-I_D$ を担うキャリアの同定等、各種有機デバイスの動作機構を明らかにした。特にイオン液体ゲートトランジスターにおけるキャリア種の直接的な影響に関しては、本論文が初めて明瞭なる言及を行ったものであり、正バイポーラロンにまで拡張された n や χ を算出した。

特筆すべきは、これら情報においてキャリア形成の閾値を得ることができ、電氣的制御によって中性～正ポーラロン～正バイポーラロンの各状態を任意に制御することができたということである。半導体ポリマーは正ポーラロンと正バイポーラロンの各状態に応じた構造と物性を備えるため、キャリアの識別および χ の閾値をもってそれら物性の制御も可能となる。各状態の制御をもって、 μ や σ に基づいた絶縁～半導体～金属体的な電気伝導の制御、各状態の電子吸収に基づいた表示色の制御や光学的なフィルタリングの制御、モルフォロジーに基づいたフィルム体積の伸長や収縮（アクチュエーター機能）の制御、スピン数の変化に基づいたスピン電流の制御等を任意に行える可能性があり、また、これら機能を複合した多機能デバイスへの展開も考えられる。

半導体ポリマーを用いた有機デバイスはプリンテッドエレクトロニクスやウェアラブルエレクトロニクスの進展に伴い今後の実用化が多いに期待される。本論文で構築されたキャリア解析手法を用いることで、半導体ポリマーの物性を理解し、かつ、有機デバイスの現象理解および機能設計、駆動設計に繋げることが可能である。

謝辞

本研究を行うにあたり，主査である古川行夫教授には，基礎的な理論から実験の手法，データの考察において様々な助言を頂きました．また，研究成果をまとめるにあたり，本論文の他，国内外での学会発表，学術論文誌への投稿に際しても多くのご指導を頂きました．社会人ドクターとして研究室に受け入れて下さり，博士論文執筆の機会を与えて頂いたこと，心より深く感謝申し上げます．

副査である中井浩巳教授と井村考平教授には，本論文をまとめるにあたって貴重なアドバイスを頂きました．深く感謝申し上げます．

研究を行うにあたって，古川研究室の多くの方々にご協力頂きました．特に社会人博士課程の同期であった高嶋健二氏，百瀬美穂氏，同時期に博士課程に在籍した磯田隼人氏からは多くの励ましを頂きました．厚く感謝申し上げます．

また，社会人博士課程の活動にご支援を頂きましたキヤノン株式会社の関係者の皆様に感謝申し上げます．特に宮崎和也氏には3章の金属酸化物層の形成および5章の多孔質層の形成に関してご協力頂きました．厚く御礼申し上げます．

最後に両親を含め，応援頂いた方々に心より感謝申し上げます．

研究業績

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>○<u>Jun Yamamoto</u> 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>○<u>Jun Yamamoto</u> 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>○<u>Jun Yamamoto</u> 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, <u>Jun Yamamoto</u>, 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>

Jun Yamamoto 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"

Jun Yamamoto 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"

山本 潤, 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"

Jun Yamamoto 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"

Jun Yamamoto 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"

山本 潤, 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"

Jun Yamamoto 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"

山本 潤, 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"

Yukio Furukawa, Hiroki Takao, Jun Yamamoto, 15th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Heraklion-Crete, Greece, June 8–12, 2003.

"Voltage-induced infrared spectra from polymer field-effect transistors"

	<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> <p><u>山本 潤</u>, 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><u>山本 潤</u>, 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><u>山本 潤</u>, 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, <u>Jun Yamamoto</u>, 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>
--	--