

## p- and n-doped polymer semiconductor films fabricated by spray deposition

崎山, 晋

<https://hdl.handle.net/2324/2236272>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)

氏 名 : 崎山 晋

Name

論 文 名 :

**p- and n-doped polymer semiconductor films fabricated by spray deposition**

(スプレー堆積法により作製した p 型および n 型ドーパド高分子半導体膜に関する研究)

Title

区 分 : 甲

Category

## 論 文 内 容 の 要 旨

### Thesis Summary

高分子半導体を用いたプリントドエレクトロニクスは大面積・印刷プロセスにより、低コストな有機 EL、有機太陽電池が作製可能であるため、広く研究されている。一般的にそれらのデバイスは無ドーパドの高分子半導体を用いているが、一方で無機半導体はドーピングによってデバイスの高性能化を実現している。無機半導体では、イオン注入法によりドーパントを分散させると 100%のドーピング効率 (=増加したキャリア数/導入したドーパント数)を示す。しかし、高分子半導体の製膜方法で一般的なスピコート法は、ドーパント分子が凝集しやすく、高効率なドーピングができないことが課題としてあげられる。特に、高分子半導体の性能向上を目指した pn ドーピング手法は、国内外で研究されているにも関わらず、そのドーピング効率は 5%程度でしかない。本研究では、高性能高分子有機デバイスを実現するべく、ドーパントの凝集を抑制できる超希薄溶液スプレー堆積(ESDUS)法を用いた高分子半導体への高効率 pn ドーピングおよびドーパド型高分子半導体薄膜の基礎物性の解明を目的とした。

第 3 章では ESDUS 法を用いた Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) および poly(3-hexylthiophene) (P3HT) へのドーピング効果について述べた。MEH-PPV への p 型および n 型ドーピングを行った結果、電流密度は大幅に増加し、導電率は 1000 倍以上向上した(Fig. 1)。そこで、ケルビン法からフェルミ準位を測定し、キャリア密度を算出したところ、 $10^{26}/\text{m}^3$  という非常に高い値を示した。このキャリア密度よりドーピング効率を算出した結果、p、n 型ともに 15%程度のスピコート法に比べて高い値を達成した(Fig. 1)。この結果は、ESDUS 法によりドーパントの凝集が抑制され、効率的に電荷移動錯体が形成され

たためだと考えられる。さらに、MEH-PPVより結晶性とキャリア移動度が高いP3HTをホストポリマーに採用し、P3HTと電荷移動錯体を形成しやすいF4TCNQをドーピングしたところ、32%のドーピング効率を達成した。これは、これまでに報告されている高分子半導体のドーピング効率としては最高値である。

第4章では仕事関数の異なる電極を用いたエレクトロオンリーデバイス(EOD)を作製することで、n型ドーピングによる金属/有機半導体接合制御を確立し、従来低仕事関数の活性金属を使うことを余技なくされていたデバイス設計を見直すことを目標とした。Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のドーピング濃度10.0wt%で整流特性が失われる挙動は、ショットキー接合により形成された空乏層がn型ドーピングによるキャリア密度の増加とともに狭くなることによって、キャリアがトンネル効果で効率よく注入されると理解できる(Fig. 2)。このことは、安定な高仕事関数金属を陰極に用いることができ、有機デバイスの素子設計に大きな自由度を与えることができると考えられる。

第5章ではMEH-PPVの無ドープ層の上にnドープ層を製膜し、片側階段接合型の高分子半導体ホモ接合ダイオードを作製・評価を行った。高分子半導体ホモ接合ダイオードのJ-Vカーブはドーピング濃度によらず、整流特性を示したが、逆方向電流は電圧に対して飽和せず、増加し続けることが分かった(Fig. 3)。すなわち、高分子半導体ホモ接合は、拡散理論に従うと考えられる。さらに、pおよびn層のキャリア密度と静電容量特性から空乏層幅を算出したところ、低濃度ドーピングで空乏層幅は理論値と一致することが判明した。すなわち、ドープ型高分子半導体デバイスは無機半導体理論が適用可能であると考えられる。

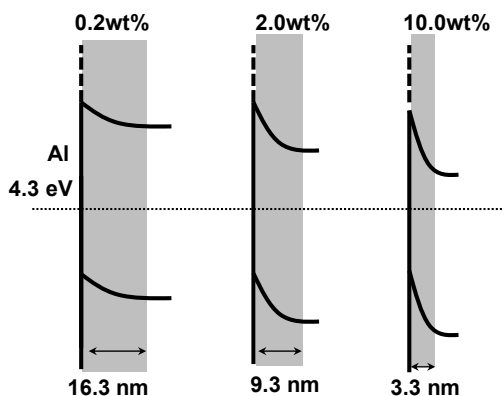


Fig. 2 n型ドーピングによるAl/doped MEH-PPV 接合の空乏層幅減少

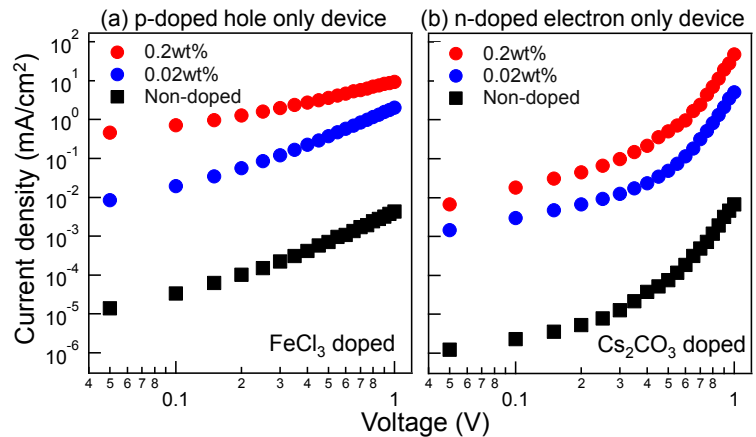


Fig. 1 様々なドーピング濃度での(a)ホールオンリーデバイス、(b)エレクトロオンリーデバイスのMEH-PPV,J-V特性

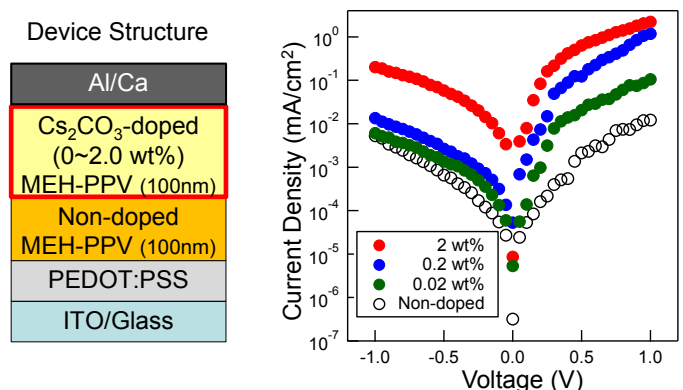


Fig. 3 高分子半導体ホモ接合ダイオードの電流-電圧特性