

Title	導電性高分子の電子・光物性と接合素子に関する研究
Author(s)	多田, 和也
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144014
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

導電性高分子の電子・光物性と
接合素子に関する研究

1998年

多田和也

目次

内容梗概

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 導電性高分子	2
1-3 導電性高分子の接合素子	4
参考文献	5
第2章 新規な可溶性導電性高分子の電子・光物性	8
2-1 はじめに	8
2-2 実験方法	8
2-3 ポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子	9
2-3-1 ポリ(3,4-ジアルキル-1,6-フェニレンエチニレン)	9
2-3-2 ポリ(1,4-フェニレンエチニレン)系導電性高分子	13
2-4 ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子	16
2-4-1 室温における電子・光物性	16
2-4-2 高温における電子・光物性	21
2-5 二置換型ポリアセチレン系導電性高分子	25
2-6 まとめ	29
参考文献	30
第3章 ドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子の光起電力特性	32
3-1 はじめに	32
3-2 ポリ(3-アルキルチオフエン) / C ₆₀ ヘテロ接合型素子	32
3-3 ポリ(p-ピリジルビニレン) / ポリ(3-アルキルチオフエン) ヘテロ接合型素子	38
3-4 まとめ	44
参考文献	45
第4章 ドナー-アクセプター導電性高分子複合体の電子・光物性	46
4-1 はじめに	46
4-2 ポリ(3-アルキルチオフエン)-シアノ置換ポリ(p-フェニレン ビニレン)複合体を用いた光起電力素子	46

4-3	単層型光起電力素子における光電流スペクトルの膜厚依存性	51
4-4	ドナー-アクセプター導電性高分子複合体における電荷輸送特性	55
4-5	まとめ	61
	参考文献	61
第5章	新規な導電性高分子接合素子の電界発光特性	63
5-1	はじめに	63
5-2	実験方法	63
5-3	ポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子の電界発光特性	64
5-4	ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子の電界発光特性	66
5-5	二置換型ポリアセチレン系導電性高分子の電界発光特性	68
5-6	ポーラスシリコン/導電性高分子ヘテロ接合素子の電界発光特性	71
5-7	まとめ	74
	参考文献	74
第6章	結 論	76
	謝 辞	79
	研究業績	80

内容梗概

本論文は筆者が大阪大学大学院工学研究科において行った「導電性高分子の電子・光物性と接合素子に関する研究」の成果をまとめたものである。以下に各章の内容を要約する。

第1章 序論

導電性高分子及びその複合体の電子・光物性と、これらを用いた光起電力素子や電界発光素子等の接合素子に関するこれまでの研究を概観し、本研究の目的を明らかにしている。

第2章 新規な可溶性導電性高分子の電子・光物性

新規に合成された3種の可溶性導電性高分子群、すなわち主鎖中にC-Cの三重結合を含むポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子、主鎖がフェニル基とチエニル基の繰り返しで構成されたポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子、及び二置換型 *trans*-ポリアセチレン誘導体について、基本的な電子・光物性を光学的、電気化学的手法を用いて明らかにしている。主鎖構造の違いによりポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子の光物性が大きく変化することを示す。ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子のドーピング時における電子エネルギー構造と、融点付近におけるサーモクロミックな挙動について報告する。また特に、極めて微弱な蛍光しか示さない *trans*-ポリアセチレンに対し、二置換型 *trans*-ポリアセチレン誘導体では置換基の種類に依存する、極めて強い緑色あるいは青色の蛍光を示すことを明らかにしている。

第3章 ドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子の光起電力特性

ポリ(3-アルキルチオフェン)/C₆₀ヘテロ接合型素子及び、ポリ(*p*-ピリジルビニレン)/ポリ(3-アルキルチオフェン)ヘテロ接合型素子の光起電力特性を検討している。これらの素子の動作をヘテロ接合界面における光誘起電荷移動に基づいて説明し、特にポリ(3-アルキルチオフェン)/C₆₀ヘテロ接合型素子ではポリ(3-アルキルチオフェン)層へのC₆₀ドーピングによりその光起電力特性が改善されることを示す。また、ポリ(*p*-ピリジルビニレン)/ポリ(3-アルキルチオフェン)積層膜の蛍光強度の測定から、両者の界面で光誘起電荷移動が生じていることを明らかにし、その光起電力素子への応用について検討している。

第4章 ドナー-アクセプター導電性高分子複合体の電子・光物性

ポリ(3-アルキルチオフェン)とシアノ置換ポリ(*p*-フェニレンビニレン)との複合体

において蛍光の消光及び光起電力特性の増大を見出し、これらを両者の間における光誘起電荷移動に基づいて検討している。また導電性高分子を用いた単層型光起電力素子の短絡光電流スペクトルが、高分子膜厚によって著しく異なる事をポリ(3-アルキルチオフェン)の場合について示し、これを利用した色センサ素子を提案・実証している。さらに、ドナーであるポリ(3-アルキルチオフェン)とアクセプターである電子輸送性分子BPPCから成る複合体の電荷輸送特性を絶縁ゲート型電界効果トランジスタを用いて検討し、その電子移動度がBPPCの濃度に対しパーコレーション型の依存性を示すことを明らかとし、パーコレーション臨界濃度を実験的に求めている。

第5章 新規な導電性高分子接合素子の電界発光特性

第2章で検討した3種の可溶性導電性高分子群、すなわちポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子、ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子及び二置換型ポリアセチレン誘導体を用いた単層型の接合素子からの電界発光特性を検討し、これらの電界発光材料としての可能性を示している。また、ポーラスシリコン/導電性高分子ヘテロ接合型素子を作製し、ポーラスシリコンに起因すると考えられる発光を見出している。

第6章 結論

第2章から第5章迄で得られた導電性高分子の電子・光物性と接合素子に関する研究結果をまとめ、本研究の結論を述べている。

第1章 序 論

1-1 はじめに

現代の情報化社会を支えている電子素子は、その中枢部が、純度的にもまた構造的にも人工的に極めて高度に制御された無機材料であるシリコン (Si) やガリウム砒素 (GaAs) 等の単結晶によって構成されている。一方、自然界は高分子を主体とする有機物質により、人工的には実現できないほど高度な情報制御能力を持つ生体を、自己組織的な手法で実現している。また、高分子素材は成形・加工性に優れ、比較的丈夫でしかも軽量であることから、社会生活のあらゆる場面に現れている。たとえば、住居は木材から、衣類は繊維からというように、身の回りに見られる実に多くの物が高分子材料から作り出されている。

高分子材料は、従来より電気電子工学においても、絶縁材料などとして重要な役割を果たしてきた。主鎖がC-Cの一重結合で構成された従来の絶縁性高分子は、バンドギャップエネルギーが極めて大きいため可視光等には全く応答せず、完全に絶縁体であり、その役割のほとんどが、いわば脇役的なものであった。

しかしながら、主鎖が一重結合と二重結合の繰り返しで構成され、主鎖全体に π 共役系が発達した導電性高分子は、2~3 eV程度のバンドギャップエネルギーを持ち、半導体とみなされ、ドーピングによって絶縁体-金属転移を起こすなど極めて特徴的な物性を示す事で注目を集めている¹⁻⁵⁾。また、可視光で π 電子系を励起することができ、多くのものが蛍光を示すことから基礎科学的にも、さらに光起電力素子、電界発光素子等といった機能応用の面からも極めて興味深い物質である。

さらに、ポリ(3-アルキルチオフェン)に代表される可溶性導電性高分子は、電子受容性の強い C_{60} 等の分子をドーピングし、ドナー-アクセプター型の複合体とすることで両者間での光誘起電荷移動に基づく蛍光の消光や光伝導の増大等といった性質を示す。可溶性導電性高分子は加工が容易であるだけでなく、サーモクロミズムやソルバトクロミズム等の極めて特徴的な現象を示し、また共通の溶媒による溶液を混合することで異種の高分子同士や低分子等と分子レベルでの複合系を形成することも可能であり、またそうすることで光電変換等における導電性高分子の能力を高めることができるため、基礎科学的な面からも工学的な面からも、非常に興味深い物質である。両者を積層したドナー/アクセプター・ヘテロ接合についても、界面における光誘起電荷移動に基づき、界面においてベクトル的な高効率の電荷分離が生ずることが知られている。

本研究ではこのような導電性高分子及びその複合系の電子的、光学的性質と、光起電力、電界発光といった光電変換機能を持つ接合素子への応用について検討している。以下にその概要を示す。

第2章では新規に合成された可溶性導電性高分子である、ポリ(フェニレンエチニレン)

系導電性高分子、ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子及び二置換型ポリアセチレン系導電性高分子の電子・光物性について光学的、電気化学的手法を用いて調べている。

第3章では導電性高分子を用いたドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子の光起電力特性について界面における光誘起電荷移動に基づいて検討している。

第4章では、ドナー-アクセプター複合体の電子・光物性について検討している。まず、ドナー、アクセプターが共に導電性高分子であるような複合体の光誘起電荷移動とこれを用いた単層型接合素子の光起電力特性について述べている。そして導電性高分子を用いた単層型光起電力素子における光電流スペクトルが膜厚に大きく依存することを示し、その色センサ素子への応用を提案する。さらにドナー-アクセプター複合体における電荷輸送特性を電界効果トランジスタを用いて検討した結果について報告する。

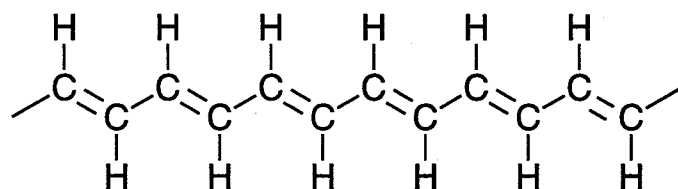
第5章では、第2章でその電子・光物性を調べた新規な可溶性導電性高分子を用いた単層型接合素子及びポーラスシリコン/導電性高分子ヘテロ接合素子からの電界発光特性について検討する。

最後に、第6章で得られた結果をまとめた。

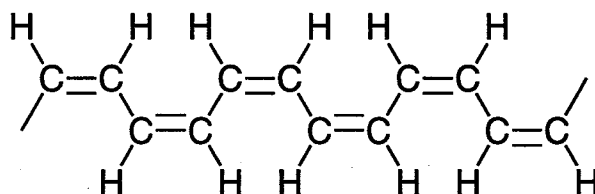
1-2 導電性高分子

導電性高分子とは、主鎖上に π 電子系が発達した高分子である。最も簡単な構造を持つ導電性高分子としてC-Cの一重結合と二重結合との繰り返しで構成されたポリアセチレンがあるが、その異性体として図1-1に示すような*cis*-ポリアセチレン(シス-ポリアセチレン)と*trans*-ポリアセチレン(トランス-ポリアセチレン)がある。*trans*-ポリアセチレンは一重結合と二重結合とを全て入れ替えても電子エネルギー的には全く等価な構造となる。すなわち、基底状態における電子状態が縮退しているのであり、このような導電性高分子を基底縮退系導電性高分子という。この*trans*-ポリアセチレンは、ドーピング状態で金属的な性質を示すだけでなく、絶縁体である未ドーピング状態でスピン密度が極めて大きい等といった極めて特徴的な性質を示すが、これを説明するために、Su、Schrieffer及びHeegerによっていわゆるSSHハミルトニアンが提出され、その解としてソリトンの概念が導入された^{6,7)}。その結果によれば、主鎖上の結合交代によるキックである中性ソリトンは炭素原子14個程度に広がり、スピンを持ち、またその有効質量は自由電子の6倍程度と評価されている。また荷電ソリトンはスピンを持たないが、このことはドーピング時にスピン密度が減少する等の実験結果により明らかとなっている。

また、Lauchlanらによって*trans*-ポリアセチレンでは蛍光が観測されず、光伝導が観測されるという報告がなされ、その結果の解釈として、光励起で生じた電子-正孔対が極めて高速で正負の荷電ソリトン対に緩和し、それらが主鎖上を高速で移動するためであるというものが提出された⁸⁾。しかしながら吉野ら⁹⁾、及びFitchen¹⁰⁾によって*trans*-ポリ



trans-ポリアセチレン



cis-ポリアセチレン

図1-1 ポリアセチレンの分子構造

アセチレンでも微弱ではあるが、赤外域に蛍光が観測されるという報告がなされ、蛍光の微弱な理由として、 1^1B_u の対称性を持つ励起状態が 2^1A_g を持つものより高エネルギー側にあり、このため基底状態 1^1A_g と最低励起状態 2^1A_g の電子軌道の対称性から、これらの状態間の遷移が双極子禁制であることを挙げている。

一方、*cis*-ポリアセチレンは、一重結合と二重結合を入れ替えるとエネルギーの異なる状態になる。すなわち基底非縮退系導電性高分子である。図1-2に示す様な、現在広く研究されているポリチオフェン、ポリ(*p*-フェニレン)及びそれらの誘導体は、芳香環を連結した主鎖構造を持つが、これらの導電性高分子は*cis*-ポリアセチレンの誘導体であるといえる。基底非縮退系導電性高分子ではソリトンは存在せず、主鎖の歪みを伴って安定化した正孔及び電子である正及び負のポーラロン或いはバイポーラロンが電気伝導を担う。

初期の導電性高分子は主鎖間の相互作用が強く不溶不融であり、可溶性の前駆体から合成されるポリ(*p*-フェニレンビニレン)¹¹⁾や、電界重合法により合成されるポリチオフェン等の様に均質な薄膜が得られるものもあったが、総じて加工性に乏しいものであった。しかしながらポリ(3-アルキルチオフェン)¹²⁻¹⁴⁾やポリ(2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン)¹⁵⁾等といった、アルキル基やアルコキシ基等を側鎖に導入することにより、主鎖間の相互作用を弱めることで、クロロホルムやトルエン等といった一般的な有機溶媒に可溶で、しかも比較的低温で融解する導電性高分子が開発されている。これらの可溶性導電性高分子では溶媒からのスピコート法やキャスト法、或いはホットプレス法などによって容易に薄膜或いは厚膜状に加工することができる。のみならず、ポリ(3-アルキルチオフェン)などは、融点付近で光学吸収スペクトルが大きく変化するサーモクロミズム^{16,17)}や、溶媒によって光学吸収スペクトルが変化するソルバトクロミズム^{18,19)}等

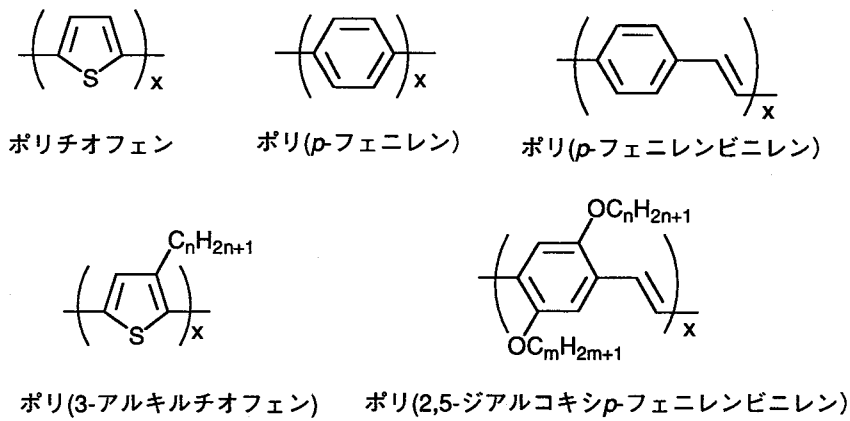


図 1-2 代表的な導電性高分子の分子構造

といった、それまで導電性高分子の物性論の俎上に載らなかった、極めて興味深い性質を示すことが知られている。また、最近ではポリ(2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン)で主鎖型の液晶性を示すことが見出されている²⁰⁾。

1-3 導電性高分子の接合素子

ポリアセチレンの電池への応用をはじめ²¹⁾、コンデンサ²²⁾、エレクトロクロミック表示素子²³⁻²⁵⁾、ガスセンサ^{26,27)}等といった様々な導電性高分子の機能応用がこれまでに提案されてきた。Tangらの報告以来^{28,29)}、近年有機材料を用いた電界発光素子及び光起電力素子に注目が集まっているが、導電性高分子をこれらの接合素子へ応用する試みも盛んに行われている。導電性高分子を用いた電界発光素子の研究はBurroughesらのポリ(*p*-フェニレンビニレン)からの電界発光の発表³⁰⁾を契機として現在に至るまで可溶性導電性高分子を中心に盛んになされているが³¹⁻³⁴⁾、先駆的な研究としてポリ(エチレンテレフタレート)³⁵⁾やポリ(N-ビニルカルバゾール)³⁶⁾を用いたものがある。これらの有機材料を発光層に用いた素子からの電界発光は、直流電源によって電極から注入された電子及び正孔が発光層内で衝突して一重項励起子を形成し発光する、電界発光である。

導電性高分子の光起電力素子への応用はかなり初期の頃から、ポリアセチレン³⁷⁾やポリチオフェン³⁸⁾を用いて試みられているが、これらの光電変換効率は極めて低いものにとどまっている。本格的な研究はポリ(*p*-フェニレンビニレン)³⁹⁾やポリ(3-アルキルチオフェン)⁴⁰⁾等といった均質な薄膜が形成できる導電性高分子が登場してから開始され、現在でも広く研究されている。

導電性高分子に数mol%のC₆₀をドーピングした系⁴¹⁾において導電性高分子の蛍光の消光や数桁にも昇る光伝導の増大といった現象が見出されているが⁴²⁻⁴⁷⁾、これを光起電力素子に適用した場合にも光電変換効率が增大することが見出されている⁴⁸⁾。また、このようなC₆₀ドーピングにより、導電性高分子の電界発光が消光することも見出されてい

る⁴⁹⁾。これらの現象は導電性高分子をドナー、C₆₀をアクセプターとする光誘起電荷移動に基づくものであるが、C₆₀の濃度が低いため、この複合体ではC₆₀に移動した電子は伝導に寄与しないと考えられる。一方、溶解度を増したC₆₀誘導体⁵⁰⁾やシアノ置換したポリ(p-フェニレンビニレン)^{51,52)}をアクセプターとして用いることで、ドナーとアクセプターが同等の割合で含まれる導電性高分子複合体を用いた光起電力素子が高い光電変換効率を示すことが報告されているが、この場合、アクセプターに移動した電子も伝導に寄与していると考えられる。

C₆₀と導電性高分子とのヘテロ接合型素子においては、その界面における光誘起電荷移動によって、顕著な光起電力効果及び、光電流の極性効果が現れる事が報告されているが⁵³⁻⁵⁵⁾、このようなドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子は、Aviram及びRatnerによって提出された分子整流器⁵⁶⁾のモデル素子であるとも考えられる。また、シアノ置換したポリ(p-フェニレンビニレン)とポリ(p-フェニレンビニレン)とのヘテロ接合構造を用いた電界発光素子が高効率で発光することが報告されており⁵⁷⁾、このようなドナー/アクセプター・ヘテロ接合構造は、発光素子としても興味深い構造であるといえる。

導電性高分子を用いた絶縁ゲート型電界効果トランジスタは、実用的な電子素子としてよりも、導電性高分子の移動度を測定するための方法として興味を持たれるが、ポリチオフェン⁵⁸⁾をはじめ、ポリ(p-フェニレンビニレン)⁵⁹⁾や、ポリ(3-アルキルチオフェン)^{60,61)}等を用いた研究が行われている。最近、合成経路を工夫することによって得られたHead-to-Tail構造を持つポリ(3-ヘキシルチオフェン)が0.045 cm²/Vsという、導電性高分子としては極めて大きな移動度を持つことが報告されている⁶²⁾。

参考文献

- 1) 吉野勝美編著：「電子・光機能性高分子」(講談社, 1989)。
- 2) 吉野勝美：「分子とエレクトロニクス」(産業図書, 1991)。
- 3) 吉野勝美, 小野田光宣：「高分子エレクトロニクス」(コロナ社, 1996)。
- 4) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. -P. Su: Rev. Mod. Phys. **60** (1988) 781.
- 5) B. Scrosatti: Prog. Solid State Chem., **18** (1988) 1.
- 6) W. -P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger : Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1698.
- 7) W. -P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger : Phys. Rev. B **22** (1980) 2099.
- 8) L. Lauchlan, S. Etemad, T. C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid: Phys. Rev. B **24** (1981) 3701.
- 9) K. Yoshino, S. Hayashi, Y. Inuishi, K. Hattori and Y. Watanabe: Solid State Commun. **46** (1983) 583.
- 10) D. B. Fitchen: Synth. Metals **9** (1984) 341.
- 11) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka: Polym. Commun. **25** (1984) 327.

- 12) M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 873.
- 13) D. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen and R. Oboodi: Synth. Metals **15** (1986) 169.
- 14) R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino: Chem. Express **1** (1996) 635.
- 15) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka: Polymer Commun. **28** (1987) 229.
- 16) K. Yoshino, S. Nakajima, D. H. Park and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L716.
- 17) K. Yoshino, D. H. Park, B. K. Park, M. Onoda and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1612.
- 18) K. Yoshino, S. Nakajima, D. H. Park and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2046.
- 19) K. Yoshino, P. Love, M. Onoda and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2388.
- 20) M. Hamaguchi and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1478.
- 21) P. J. Nigrey, D. MacInners, Jr., D. P. Navns and A. G. MacDiarmid: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1651.
- 22) 伊佐、福田、保坂、山本、吉野 : 信学論 **J-75-CII** (1992) 530.
- 23) K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L157.
- 24) K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L412.
- 25) K. Kaneto, H. Agawa and K. Yoshino: J. Appl. Phys. **61** (1987) 1197.
- 26) J. J. Miasik, A. Hoopper and B. C. Tofield: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **82** (1986) 1117.
- 27) Y. Ohmori, H. Takahashi, T. Kawai and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1849.
- 28) C. W. Tang: Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 183.
- 29) C. W. Tang, S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 913.
- 30) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes: Nature **347** (1990) 539.
- 31) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1938.
- 32) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1941.
- 33) D. Braun and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 1982.
- 34) M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Anderson, T. Hjertberg and O. Wennerstrom: Nature **372** (1994) 444.
- 35) K. Kaneto, K. Yoshino, K. Kao and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 1023.
- 36) R. H. Partridge: Polymer **24** (1983) 748.
- 37) J. Kanicki: *Handbook of Conducting Polymers*, ed. T. J. Skotheim (New York: Dekker) p.544.
- 38) S. Glenis, G. Tourillon and F. Garnier: Thin Solid Films **139** (1986) 221.
- 39) R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes: J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 1379.
- 40) G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3422.
- 41) S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino: Solid State Commun. **82** (1992) 249.
- 42) K. Yoshino, X. H. Yin, S. Morita, T. Kawai and A. A. Zakhidov: Solid State Commun. **85**

- (1993) 85.
- 43) K. Yoshino, X. H. Yin, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, T. Noguchi and T. Ohnishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L357.
 - 44) S. Morita, S. Kiyomatsu, X. H. Yin, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yoshino: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 2860.
 - 45) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl: *Science* **258** (1992) 1474.
 - 46) L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl: *Phys. Rev.B* **47** (1993) 13835.
 - 47) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl: *Phys. Rev.* **48** (1993) 15425.
 - 48) C. S. Cuo, F. G. Wakim, S. K. Sengupta and S. K. Tripathy: *Solid State Commun.* **87** (1993) 115.
 - 49) K. Yoshino, T. Akashi, S. Morita, M. Yoshida, M. Hamaguchi, K. Tada, A. Fujii, T. Kawai, S. Uto, M. Ozaki, M. Onoda and A. A. Zakhidov: *Synth. Metals* **70** (1995) 1317.
 - 50) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger: *Science* **270** (1995) 1789.
 - 51) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglla, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes: *Nature* **376** (1995) 498.
 - 52) G. Yu and A. J. Heeger: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4510.
 - 53) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. Srdranov, A. J. Heeger and F. Wudl: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 585.
 - 54) S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L873.
 - 55) S. Morita, S. B. Lee, A. A. Zakhidov and K. Yoshino: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256** (1994) 839.
 - 56) A. Aviram and M. A. Ratner: *Chem. Phys. Lett.* **15** (1974) 277.
 - 57) N.C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes: *Nature* **365** (1993) 628.
 - 58) A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1210.
 - 59) K. Pichler, C. P. Jarrett, R. H. Friend, B. Ratier and A. Moliton: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 3523.
 - 60) A. Assadi, C. Svensson, M. Willander and O. Inganas: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 195.
 - 61) M. S. A. Adbou, X. Lu, Z. W. Xie, F. Orfino, M. J. Deen and S. Holdcroft: *Chem. Mater.* **7** (1995) 631.
 - 62) Z. Bao, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4108.

第2章 新規な可溶性導電性高分子の電子・光物性

2-1 はじめに

導電性高分子の電子・光物性はその分子構造に大きく依存する。バンドギャップエネルギーを例にとってみると、ポリ(*p*-フェニレン)のように3.0 eVと大きなものがある一方で¹⁾、ポリ(イソチアナフテン)のように1.0 eVと小さいものがある^{2,3)}。また、蛍光の弱い *trans*-ポリアセチレンがある一方で、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)の様に極めて強い蛍光を示すものがある。このような物性は主鎖構造だけではなく、側鎖の分子構造にも大きく依存する。このため、様々な分子構造を持つ導電性高分子が合成され、興味深い性質が明らかとなっている。

初期から研究されている、ポリアセチレン、ポリチオフェンやポリ(*p*-フェニレンビニレン)等といった導電性高分子は主鎖間の相互作用が強く、溶媒に不溶であり、また加熱によっても溶融しないため、加工性に乏しい。しかしながら、ポリチオフェンにアルキル側鎖を導入したポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)^{4,6)}や、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)⁷⁾にアルコキシ側鎖を導入したポリ(2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン)(ROPPV)はトルエンやクロロホルム等の一般的な有機溶媒に可溶であり、また、加熱することによって溶融するという特徴を持つ。このような加工性に優れた導電性高分子は、溶液からのキャスト法やスピコート法、あるいはホットプレス法等によって大面積を持つ良質の薄膜が容易に作製できることから、太陽電池や表示デバイス等への応用に有用であるだけでなく、電気的・光学的性質の測定も容易であり基礎科学的にも極めて興味深い。

さらにこれらの可溶性導電性高分子においては、バンドギャップエネルギー等の光学的性質が溶媒の種類によって変化するソルバトクロミズム^{8,9)}や、温度によって変化するサーモクロミズム^{10,11)}等といった特徴的な現象が見出されている。

本章では、主鎖中に三重結合を含むポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子、主鎖がフェニル基とチエニル基の交互構造で構成されているポリ(フェニレン-*co*-チエニレン)系導電性高分子、及び二置換型ポリアセチレン系導電性高分子の三種の新規な可溶性導電性高分子について、その電子・光物性を検討した。

2-2 実験方法

ポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子はPd触媒を用いたクロスカップリング法により^{12,13)}、またポリ(フェニレン-*co*-チエニレン)系導電性高分子はFeCl₃を酸化剤として¹⁴⁾合成されたものである。パーフルオロアルキル化ポリ(ジフェニルアセチレン)は、Ta触媒を用いて合成されたポリ(ジフェニルアセチレン)をビス(パーフルオロアル

カノイル) パーオキサイドを用いてパーフルオロアルキル化されたものであり¹⁵⁾、それ以外の二置換型ポリアセチレン系導電性高分子はTa触媒を用いて合成されたもの¹⁶⁾である。

可溶性導電性高分子の薄膜は、クロロホルムやトルエン等の適当な溶媒に溶解した溶液を石英板あるいはインジウム・スズ酸化物 (ITO) をコートしたガラス板等の基板の上にスピコートまたはキャストすることによって作製した。スピコート法では1 μm 以下の薄膜が、また溶液を直接基板の上に塗布するキャスト法では数 μm から数十 μm 程度の膜が作製できる。

室温における光吸収スペクトルは、分光光度計 (日立 330 及び HP 8452A) を用いて、また蛍光およびその励起スペクトルは蛍光分光光度計 (日立 F2000) を用いて測定した。蛍光測定時には、励起光の二次回折光を抑制するため入射光側に適宜色ガラスフィルタを挿入した。試料にはスピコートフィルムを用い、測定は真空中で行った。これらの温度依存性を測定する際には、空気中の酸素等による劣化を防止するため、2枚の石英基板の間にホットプレス法で封入した試料を用い、真空中で測定した。

サイクリックボルタモグラムはAr雰囲気ドライボックス中において、通常テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボロ酸 (TBABF₄) あるいはリチウムテトラフルオロボロ酸 (LiBF₄) を支持塩とするアセトニトリル電解液中で、Agを参照電極、Ptを対向電極とする三端子電解セルを用いて測定した。ポテンシostat (北斗電工 HA-305) 及びファンクションジェネレータ (北斗電工 HB-105) を用いた。アセトニトリルは水素化カルシウム、および五酸化二リンなどの脱水材を用いながら減圧蒸留を2回以上繰り返して脱水、脱気したものを使用した。またTBABF₄は臭化物イオンを取り除くためイオン交換水とエタノールの1:1混合溶媒を用いて3回再結晶を繰り返した後3日間80°Cで真空乾燥したものを、LiBF₄は単に3日間80°Cで真空乾燥したものをを用いた。

電気化学的ドーピングによる光吸収スペクトルの変化の*in situ*測定の際には、石英角セル中に構成した三端子電解セルを分光光度計 (日立 330) に設置し、電位設定後30分以上経た後のスペクトルを記録した。

光伝導スペクトルの測定にはITOコートしたガラス基板の上にキャストした導電性高分子膜上にAu膜を真空蒸着したサンドイッチ型セルを用いた。照射光には350 WのXeランプ光を分光器で単色化したものをを用いた。波長600 nm以上では二次回折光を抑制するため、適宜色ガラスフィルタ (Y-48) を使用した。電流はエレクトロメータ (Keithley 617) を用いて測定した。

2-3 ポリ (フェニレンエチニレン) 系導電性高分子

2-3-1 ポリ (3,4-ジアルキル-1,6-フェニレンエチニレン)

ポリ (3,4-ジアルキル-1,6-フェニレンエチニレン) (PDAPE) の分子構造を図2-1に示

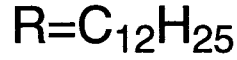
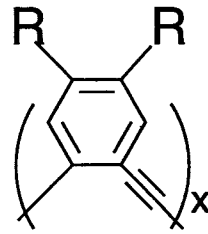


図 2 - 1 ポリ (3,4- ジアルキル -1,6- フェニレンエチニレン) (PDAPE) の分子構造

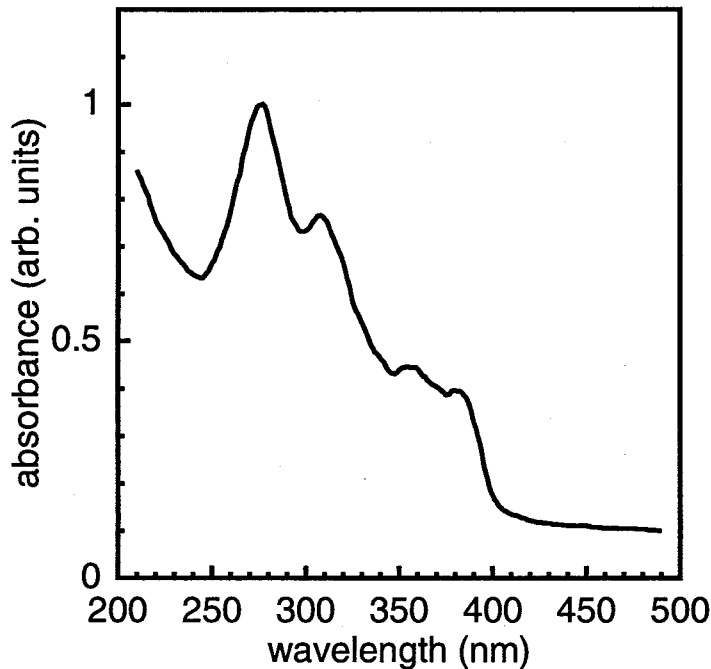


図 2 - 2 室温における PDAPE の光学吸収スペクトル

す。本節では、アルキル鎖長 12 の PDAPE について検討する。PDAPE は主鎖中に三重結合を含む導電性高分子であると同時に、主鎖がフェニル環のオルト位に相互に結合して構成されるという特徴も持つ。PPV や次節で述べる ROPPE 系導電性高分子等の様に、主鎖がフェニル環のパラ位に相互に結合した形の場合には、フェニル環が主鎖を軸として回転した場合 π 共役系の平面性は失われるもののその直線性は失われないのに対し、PDAPE の様にフェニル環のオルト位に相互に結合した形の主鎖の場合、主鎖まわりの微小な回転が主鎖に著しいねじれをもたらすと考えられるため、このことが電子状態や光物性にどのような影響を与えるかという点も非常に興味深い。

図 2 - 2 に室温における PDAPE の吸収スペクトルを示す。直接遷移型の半導体と同様の吸収を示すことを仮定し、 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットの $h\nu$ 軸切片を求めれば、バンドギャップエネルギーは 3.1 eV と求められる。ここで α は振動数 ν における吸光度、 h はプランク

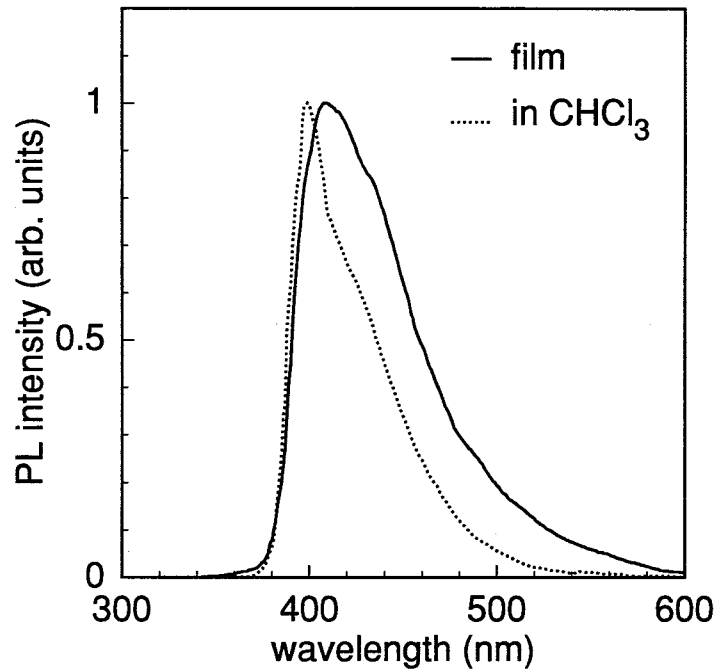


図 2 - 3 PDAPE の蛍光スペクトル (実線：薄膜、点線：CHCl₃ 溶液)

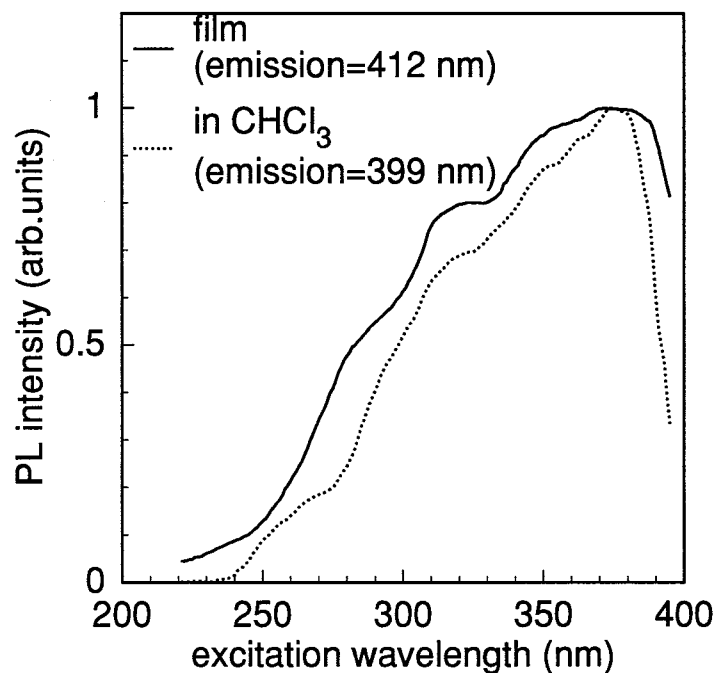


図 2 - 4 PDAPE の蛍光の励起スペクトル (実線：薄膜、点線：CHCl₃ 溶液)

定数である。このような大きなバンドギャップエネルギーは実効共役長が短い事を示すと考えられるが、この原因として、主鎖にC-Cの三重結合が含まれていることに加え、主鎖がフェニル環のオルト位に相互に結合した形をとっており、 π 共役系の直線性が著しく失われていることが考えられる。

薄膜及びクロロホルム溶液の各状態におけるPDAPEの蛍光スペクトルを図2-3に示す。蛍光のピークは400 nm付近にあり、従って青色或いは紫色に発光している。また薄

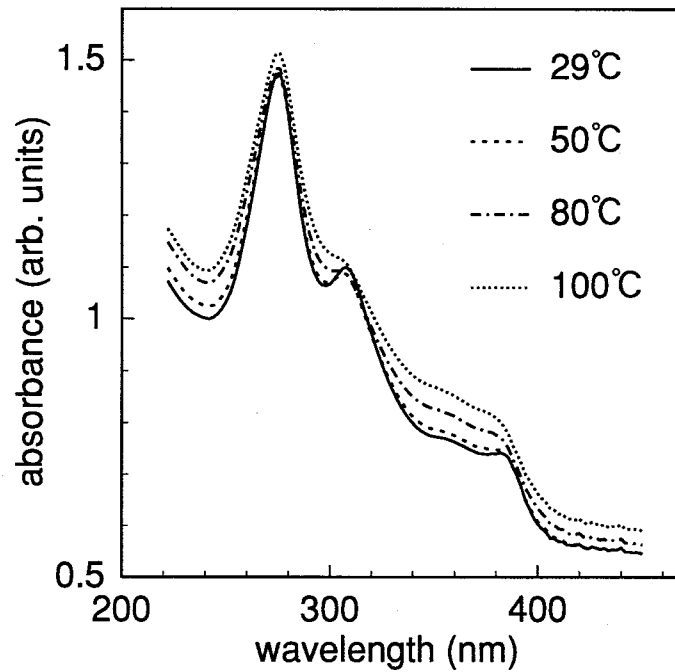


図 2 - 5 PDAPE の光学吸収スペクトルの温度依存性

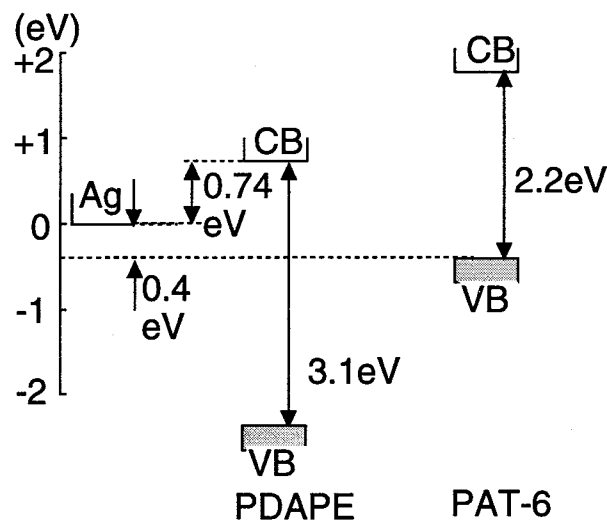
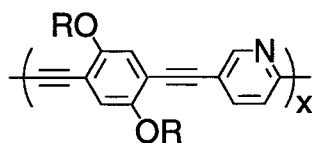


図 2 - 6 PDAPE の電子エネルギー構造

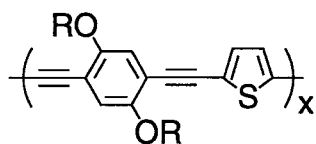
膜及びクロロホルム溶液の各状態で発光スペクトルは殆ど変わらない。

PDAPEの蛍光の励起スペクトルを図2-4に示す。明らかに励起スペクトルは図2-2に示す吸収スペクトルとは異なった形を示しており、図2-2に現れている様々な吸収ピークの中でも380 nm付近の光子による励起が最も強い蛍光を与えることが分かる。

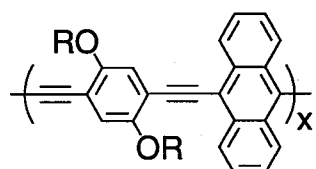
PDAPEと同様に側鎖にアルキル鎖を持つ導電性高分子であるPATでは温度によって光学的性質が変化するサーモクロミズム^{10,11)}が観測されるが、PDAPEの場合は図2-5に示すように、100℃まで温度を上げて吸収スペクトルに殆ど変化が見られなかった。すなわちPDAPEはサーモクロミズムを示さないことがわかるが、この理由として次の3



(a) ROPPE-Py



(b) ROPPE-Th



(c) ROPPE-An

R=C₁₂H₂₅

図 2-7 ポリ (1,4-フェニレンエチニレン) (ROPPE) 系導電性高分子の分子構造

つが考えられる。

- (1) 炭素数 12 というような長いアルキル側鎖に起因する立体障害のため、主鎖の π 共役系の平面性が室温ですでに消失している。
- (2) フェニル環のオルト位にエチニレン基が接続する形で主鎖が構成されており、フェニル環が主鎖まわりに微小な回転をすることによってすら主鎖に著しいねじれをもたらすため、主鎖の平面性が室温ですでに消失している。
- (3) アルキル側鎖が主鎖に対して外側を向いているため、高温時にトランス-ゴーシュ転移によって嵩高くなっても主鎖との立体障害を生じない。

サイクリックボルタンメトリー法により、PDAPEの伝導帯下端がAgのフェルミレベルに対して+0.74 eVであるが見積もることができた。以上の結果から推定されるPDAPEの電子エネルギー構造を図2-6に示す。この図に示すように、PDAPEの価電子帯上端はPAT等他の導電性高分子の価電子帯上端と比べて電子エネルギー的にかなり低い。このことは陰極からの電子の注入の実現が、これまでに知られている一般的な導電性高分子よりも容易であり、PDAPEが電界発光素子の発光層あるいは電子輸送層として極めて有望であることを示唆している。

2-3-2 ポリ (1,4-フェニレンエチニレン) 系導電性高分子

本節で検討するポリ (1,4-フェニレンエチニレン) (ROPPE) 系コポリマーである、ポリ (2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンエチニレン-co-ピリジレン) (ROPPE-Py)、ポリ (2,5-ジ

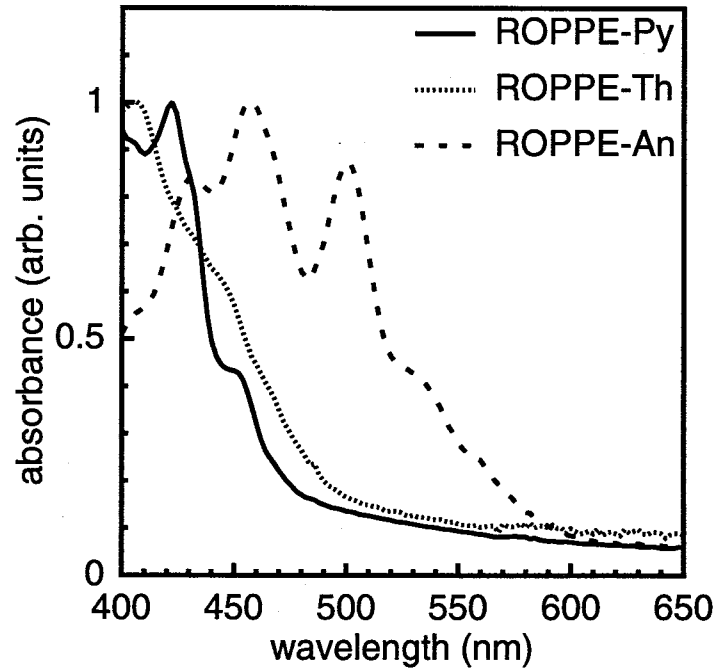


図 2 - 8 ROPPE 系導電性高分子の光学吸収スペクトル

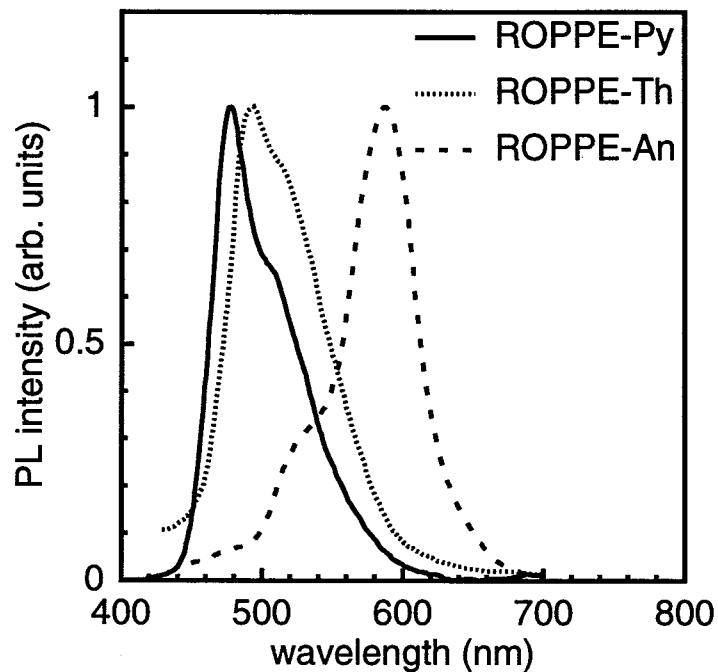


図 2 - 9 ROPPE 系導電性高分子の蛍光スペクトル

アルコキシ-1,4-フェニレンエチニレン-co-チエニレン) (ROPPE-Th) 及びポリ (2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンエチニレン-co-アントリレン) (ROPPE-An) の分子構造を図 2-7 に示す。アルコキシ鎖の炭素数は 12 である。これらはそれぞれ、ROPPE のジアルコキシフェニレンの部分をもつ置きにピリジン、チオフェンおよびアントラセンで置き換えた分子構造を持つコポリマーである。このような構造の導電性高分子では PDAPE とは異なり、フェニル環の回転によって共役系の平面性は比較的簡単に失われるものの、主

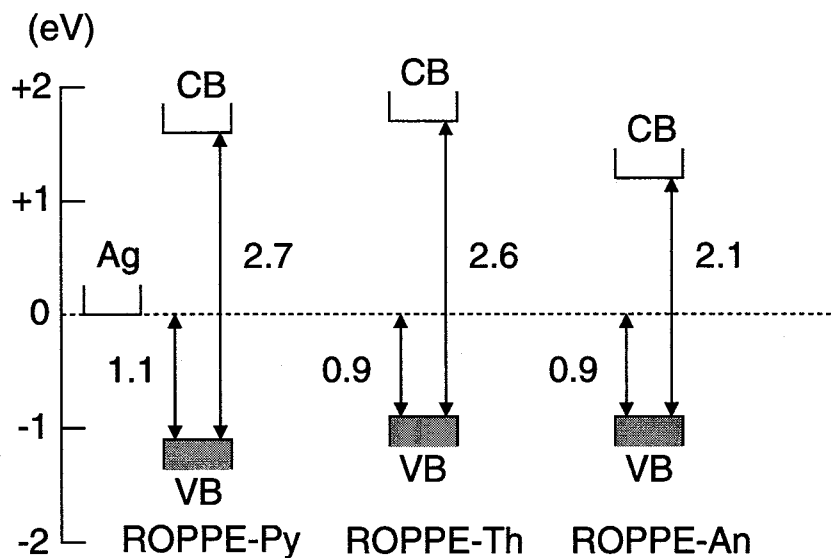


図 2 - 1 0 ROPPE系導電性高分子の電子エネルギー構造

鎖の直線性が失われる要素がないため、主鎖がねじれにくく非常に剛直であると考えられる。

ROPPE コポリマーの光学吸収スペクトルを図 2 - 8 に示す。PDAPE の場合と同様に $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ プロットの $h\nu$ 軸切片を求めることにより、ROPPE-Py、ROPPE-Th 及び ROPPE-An のバンドギャップエネルギーが各々 2.7 eV、2.6 eV 及び 2.1 eV と推定できる。

この ROPPE-Py の光学吸収の立ち上がり、これまでに報告されている ROPPE の光学吸収の立ち上がりとはほぼ等しいことから、ROPPE-Py と ROPPE のバンドギャップエネルギーはほぼ等しいと考えられるが、ROPPV ($E_g=2.2$ eV) に比べるとかなり大きい。このことは主鎖中に三重結合を持たない導電性高分子主鎖へ三重結合を導入することで実効共役長が短くなり、バンドギャップエネルギーが大きくなることを示していると考えられる。また、アントラセン環を主鎖中に有する ROPPE-An は、ピリジン環、チオフェン環をもつ他の二つに比べて著しく小さなバンドギャップエネルギーを持っている。これはエレクトロンリッチな基であるアントラセン環の導入によって、著しく実効 π 共役長が長くなることを示している。

また、これらのコポリマーの蛍光スペクトルを図 2 - 9 に示す。ROPPE-Py、ROPPE-Th 及び ROPPE-An の蛍光ピークは各々 480 nm (2.6 eV)、500 nm (2.5 eV) 及び 590 nm (2.1 eV) に観測された。全てのコポリマーについて、バンドギャップエネルギーと蛍光ピークとの差であるストークスシフトは約 0.1 eV と見積もられる。また、ROPPE-An の蛍光強度は ROPPE-Py や ROPPE-Th に比べて著しく小さい値が観測された。これは ROPPE-An ではエキシトンの閉じこめ効果が弱いことを示しており、エレクトロンリッチな基であるアントラセン環の導入により、実効共役長が長くなるだけでなく、エキシトンの閉じこめ効果が弱くなることを示していると考えられる。この原因としては、例えば、アン

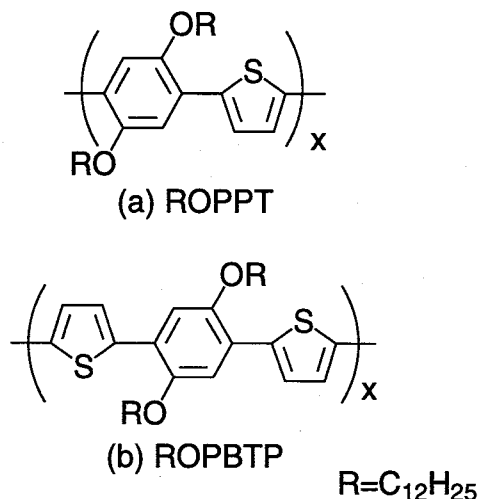


図 2-11 ポリ(フェニレン-co-チオフェン)系導電性高分子の分子構造

トラセン環を介して主鎖間の π 共役系の重なりが大きくなり、主鎖間においてエキシトンの解離が促進されることが考えられる。

サイクリックボルタンメトリー法により、ROPPE-Py、ROPPE-Th 及び ROPPE-An の価電子帯上端のエネルギーが Ag のフェルミレベルに対して -1.1 eV、-0.9 eV 及び -0.9 eV と定められた。光学吸収スペクトルから見積もられたバンドギャップエネルギーとともに、ROPPE-Py、ROPPE-Th 及び ROPPE-An の電子エネルギー構造が図 2-10 に示すように推定される。アントラセン基の導入によって、伝導帯下端のエネルギーレベルが低下しているだけでなく、価電子帯上端のエネルギーレベルが上昇していることが分かった。

PDAPE と ROPPE-Py のバンドギャップエネルギーを比較してみると、PDAPE のバンドギャップエネルギーが ROPPE-Py のそれよりもかなり大きい。バンドギャップエネルギーが大きいことは実効共役長が短いことを意味している。このことから、PDAPE の場合には、C-C の三重結合が主鎖中に存在することの他に、主鎖がフェニル環のオルト位に相互に結合した形をとっていることに起因する著しいねじれによっても実効共役長が短くなっていることを示していると考えられる。

2-4 ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子

2-4-1 室温における電子・光物性

本節では、図 2-11 に分子構造を示す 2 種類の導電性高分子、ポリ(2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレン-co-チエニレン) (ROPPT) 及びポリ(1,4-ビス(2-チエニル)-2,5-ジアルコキシフェニレン) (ROPBTP) について検討する。アルコキシ基の炭素数は 12 である。ROPPT はフェニル基とチエニル基とが一つずつ交互に連結された構造を持っており、ROPBTP はフェニル基一つの横にチエニル基が二つ連続して連結された構造を持っている。

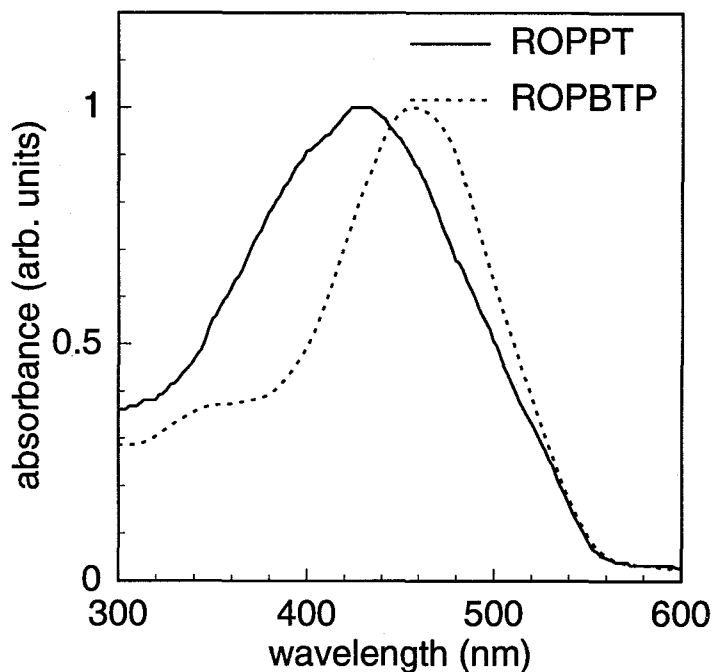


図 2 - 1 2 室温における ROPPT 及び ROBTP の光学吸収スペクトル

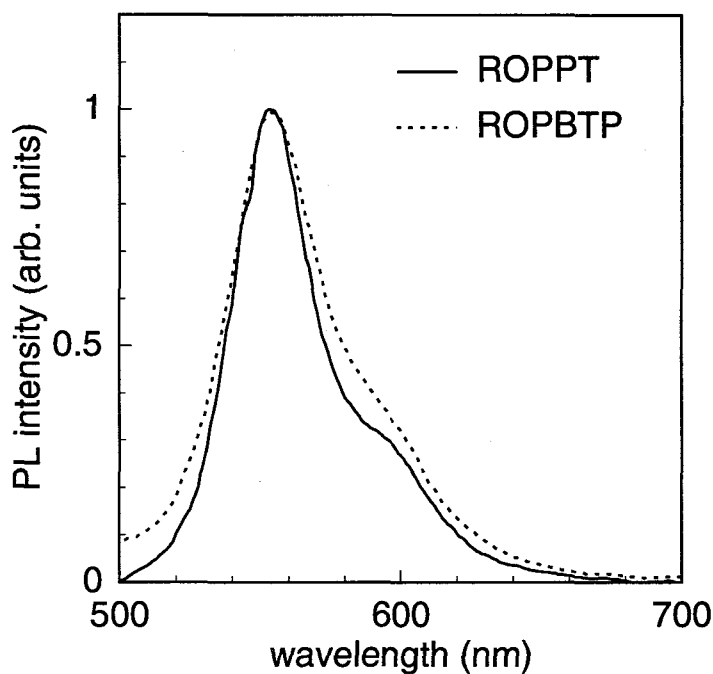


図 2 - 1 3 室温における ROPPT 及び ROBTP の蛍光スペクトル

ROPPT 及び ROBTP の光学吸収スペクトルを図 2 - 1 2 に示す。帯間遷移に基づく吸収ピークが ROPPT では 430 nm (2.9 eV)、ROBTP では 460 nm (2.7 eV) と異なった位置に見られるが、その吸収端はほぼ同じ波長にある。 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットの $h\nu$ 軸切片から、バンドギャップエネルギーは両者とも 2.3 eV と見積もられる。この値は、フェニル基が連続して連結された構造をもつポリ (*p*-フェニレン) (PPP) のバンドギャップエネルギー

ギーに比べて著しく小さい。

PPPはフェニル基が連続して連結された構造をもつため、隣り合うフェニル基の水素原子間の立体障害が極めて大きく、フェニル基が隣のフェニル基に対してねじれた構造をとっていると考えられる。この立体障害ため、主鎖の π 電子系の平面性が著しく低下し、実効共役長が短くなる。これがPPPにおける大きなバンドギャップエネルギーの原因と考えられる。ROPPTとROPBTPがPPPに比べて著しく小さなバンドギャップエネルギーを持つことは、PPPのフェニル基間に立体障害を緩和し π 電子系の平面性を高めるようなスペーサーとなる基を挿入することによって実効 π 共役長が長くなった事を示していると考えられる。すなわち、フェニル基-チエニル基間の平面性はフェニル基同士の間の平面性に比べて著しく良好であると考えられる。

より有効にスペーサーの機能を持つと考えられる基として、チエニル基に比べて小さいビニル基が考えられるが、ROPPTのチエニル基をビニル基で置換した構造を持つROPPVはバンドギャップエネルギーが2.2 eVであり、ROPPTやROPBTPと大きくは異なる。

ROPPT及びROPBTPの蛍光スペクトルを図2-13に示す。両者の蛍光スペクトルはほぼ同じ形状を持っており、両者とも蛍光ピークは約550 nmで、黄緑色の発光が観測された。

ROPBTPとROPPTのバンドギャップエネルギーや蛍光スペクトルが殆ど異なるということとは、これらのフェニル基とチエニル基との交互構造からなる主鎖を持つ導電性高分子の電子・光物性において、隣り合うフェニル基とチエニル基の上に広がる π 電子系が極めて重要な役割を果たしており、また、ROPPTのフェニル基とチエニル基の間にもう一つ挿入されたチエニル基が π 電子系の実効共役長等に殆ど影響を与えていないことを示していると考えられる。

図2-14にROPPT及びROPBTPのサイクリックボルタモグラムを示す。この測定において、両者とも約90%のクーロン効率を示し、目立った劣化することなく繰り返しドーピングおよび脱ドーピングすることができた。この場合生じているのは導電性高分子主鎖から電子が引き抜かれることによって起こるp型ドーピングである。このドーピング閾値ポテンシャルより、ROPPT及びROPBTPの価電子帯上端のエネルギー位置がAgのフェルミレベルに対して、各々-0.45 eV、及び-0.5 eVにあると推定できる。

ドーピング、脱ドーピングに伴い、ROPPT及びROPBTPの膜の色の変化が観測された。いずれの高分子膜も、脱ドーピング状態では橙色を、ドーピング状態では青色を呈する。電気化学的ドーピングに伴うROPPT及びROPBTP膜の光学吸収スペクトルの変化を*in situ*測定した結果を図2-15 (a) 及び (b) に各々示す。ドーピングが進むに従い、帯間遷移に基づく光吸収が抑制され、新たにROPPTでは約1.0 eV及び約2.0 eVに、ROPBTPでは約0.9 eV及び約1.9 eVに光吸収ピークが生じている。

ROPPT、ROPBTP共に基底非縮退型の導電性高分子であるので、ドーピング時における電子状態はポーラロン及びバイポーラロンモデルによって解釈されると考えられる。ドー

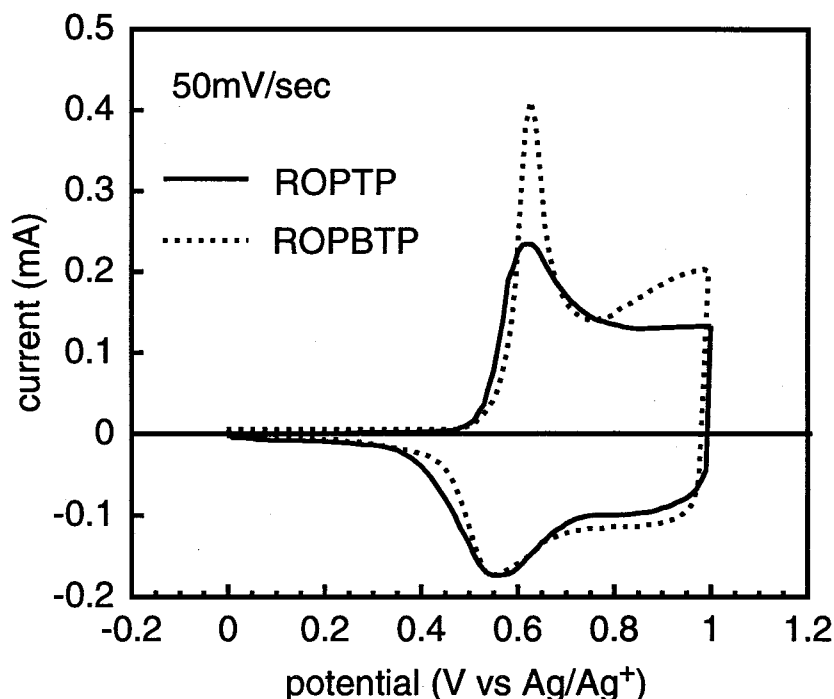


図 2-14 ROPPT 及び ROPBTP のサイクリックボルタモグラム

ピングによって主鎖中にポーラロン及びバイポーラロンが形成される場合の電子エネルギー構造およびこれらの状態において新たに生ずると考えられる光学遷移を図 2-16 に示す。

主鎖上にポーラロンが形成すると、価電子帯が格子歪みを伴うことによって安定化した結合性ポーラロン準位と、伝導帯に起因する反結合性ポーラロン準位が禁止帯中に現れる。p型ドーピングによって形成される正のポーラロンの場合には、結合性ポーラロン準位に電子が一つ残ることになり、スピンを持つ ($s=1/2$)。このとき生ずると考えられる光学遷移は、(1) 価電子帯→結合性ポーラロン準位、(2) 価電子帯→反結合性ポーラロン準位及び (3) 結合性ポーラロン準位→反結合性ポーラロン準位の 3 種類である。一方、正のバイポーラロンが形成した場合には結合性バイポーラロン準位には電子が存在せず、スピンを持たない ($s=0$)。さらに、生ずる光学遷移は上記の (1) と (2) に相当する 2 種類だけである。

最近報告された Lane らの研究において、ポリチオフェンの光誘起吸収の結果から、ポーラロンが励起された場合には上記の (1) と (3) の遷移のみ観測され、バイポーラロンが励起された場合には (1) に相当する遷移のみ観測されることが示唆されている¹⁷⁾。

一方、小野田らの報告によれば、ポリ(2,5-ジエトキシ-p-フェニレンビニレン)¹⁸⁾ やポリ(3-ヘキシルチオフェン)¹⁹⁾ 等の導電性高分子において、ROPPT や ROPBTP と同様にドーブ状態で 2 つの光学吸収ピークが生じる一方、ESR 測定からスピン密度の上昇も観測される。このことは、これらの導電性高分子のドーブ状態においてポーラロンとバイポーラロンが混在していることを示唆している。

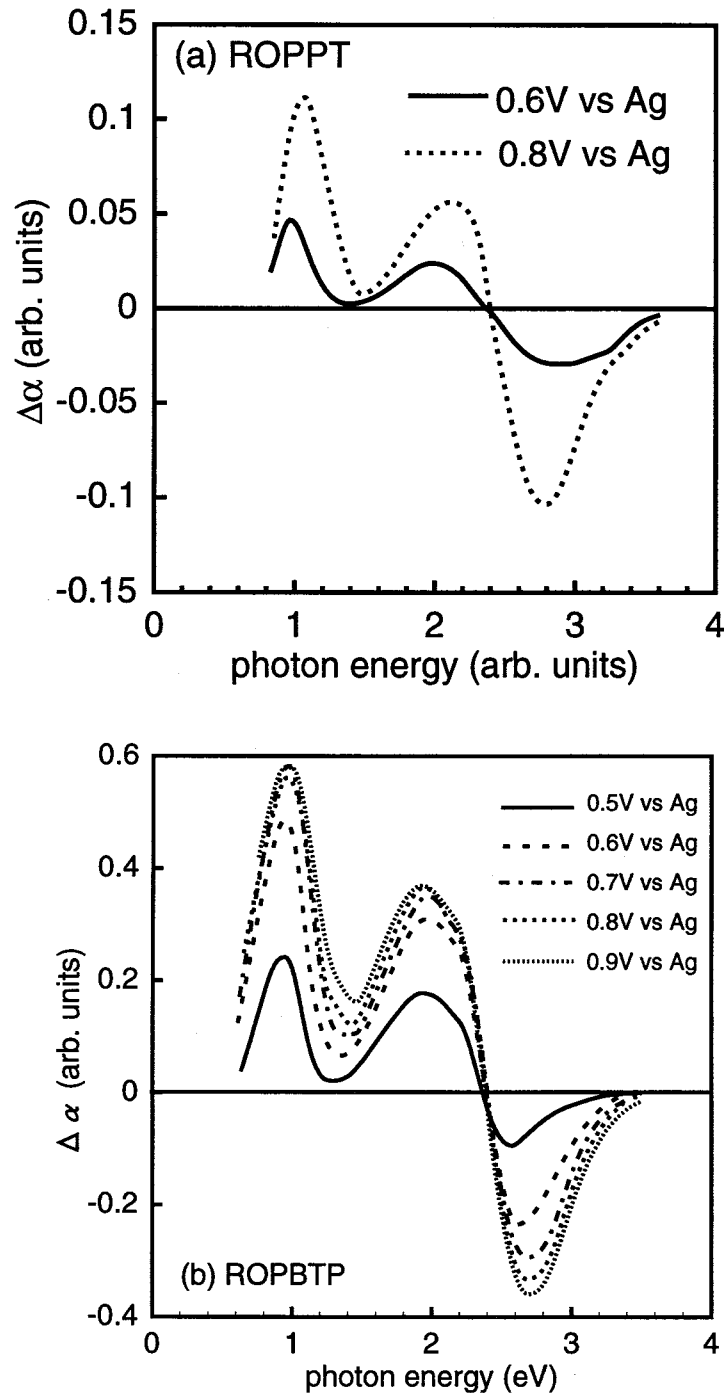


図2-15 *in situ*測定した電気化学的ドーピングに伴う (a) ROPPT 及び (b) ROPBTP の光学吸収スペクトルの変化

図2-15に見られる、電気化学的ドーピングの結果として生じた2つのピークが、ポーラロンに基づく(1)と(3)の遷移に相当するものであれば価電子帯上端-結合性ポーラロン準位間のエネルギー差と反結合性ポーラロン準位-伝導帯下端間のエネルギー差は共に主鎖の歪みに基づくものであり、ほぼ等しいと考えられるので、ドーピング状態でのバンドギャップエネルギーはROPPTの場合には $2.0 + 2 \times 1.0 = 3.0$ eV程度、またROPBTPの場合には $1.9 + 2 \times 0.9 = 2.7$ eV程度となると考えられる。一方、ドーピング状態

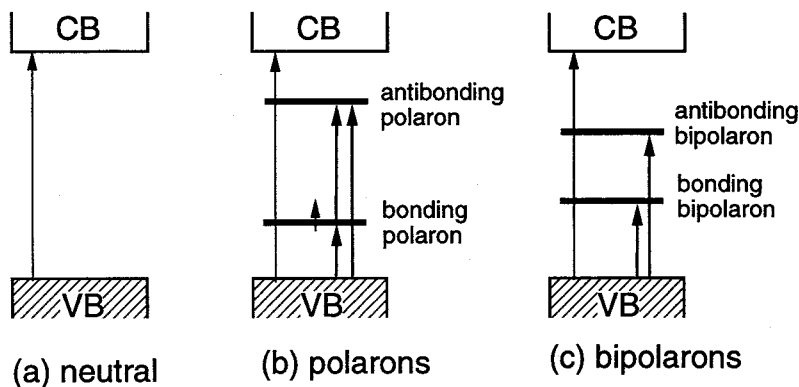


図2-16 ドーピングによる (a) ポーラロン及び (b) バイポーラロン形成時の導電性高分子の電子エネルギー構造と、新たに生ずると考えられる光学遷移

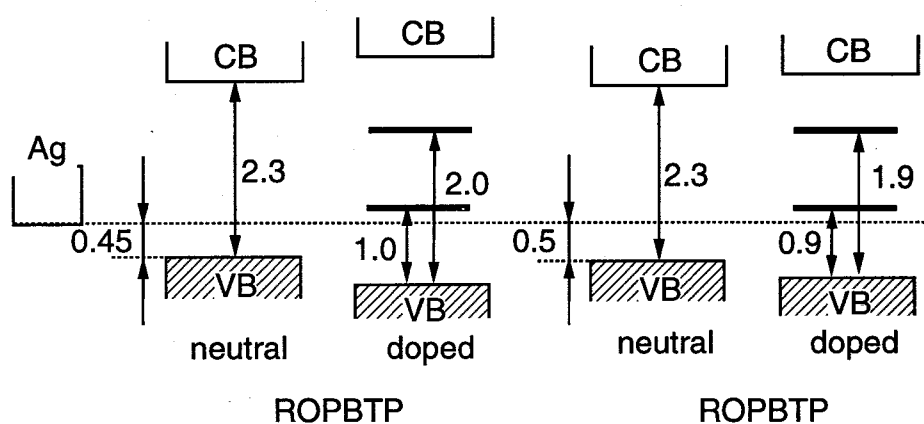


図2-17 ROPPT及びROPBTPの電子エネルギー構造

においても、ROPPTでは2.9 eV、ROPBTPでは2.7 eVに見られる帯間遷移に基づく吸収ピークは完全に消失する訳ではないため、バンドギャップの値がこれほど大きくなっているとは考え難い。このため、これら2本の光学吸収ピークを、小野田らの報告と同様に(1)と(2)の遷移に基づく吸収とした場合のROPPT及びROPBTPの電子エネルギー構造を図2-17に示す。しかしながら、吸収ピークのみを考慮すれば、(1)と(3)の遷移を考慮した前記の解釈も可能であるとも考えられ、この問題には議論の余地があるといえる。

2-4-2 高温における電子・光物性

PAT等のアルキル側鎖を持つ導電性高分子では温度の変化と共に光学吸収スペクトルが変化するサーモクロミズム^{10,11)}が見られる。例えば、PATの場合では、温度上昇と共に光学吸収スペクトルがブルーシフトし、バンドギャップエネルギーも大きくなる。サーモクロミズムは融点付近で特に顕著であり、バンドギャップエネルギーもステップ状に変化する。この現象は、高温時には、アルキル側鎖がトランス-ゴーシュ転移すること

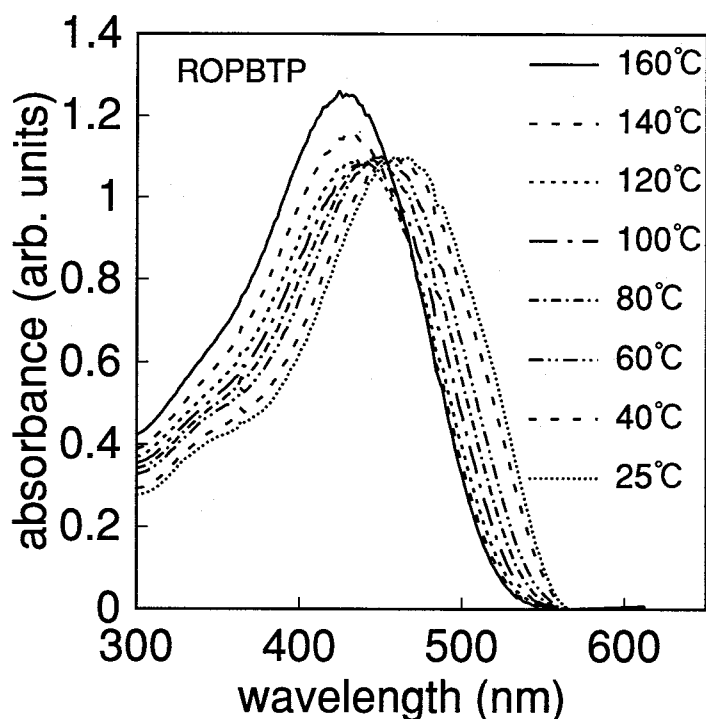


図2-18 ROPBTPの光学吸収スペクトルの温度依存性

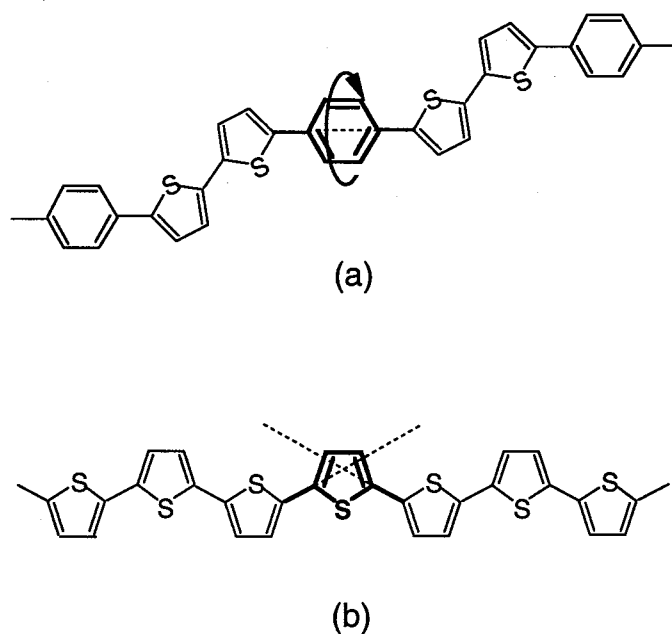


図2-19 (a) ROPBTPと (b) PATにおけるサーモクロミズムの概念図

で高くなり、主鎖の芳香族環と立体障害を起こすため主鎖がねじれ、 π 電子系の実効共役長が短くなり、従ってバンドギャップが大きくなるものと解釈されている。

図2-18にROBTPの光学吸収スペクトルの温度依存性を示す。PATの場合と同様に高温になるにつれ、スペクトル全体がブルーシフトしており、アルコキシ側鎖を有するこの高分子においてもサーモクロミズムが観測されている。融点(約120°C)以上では

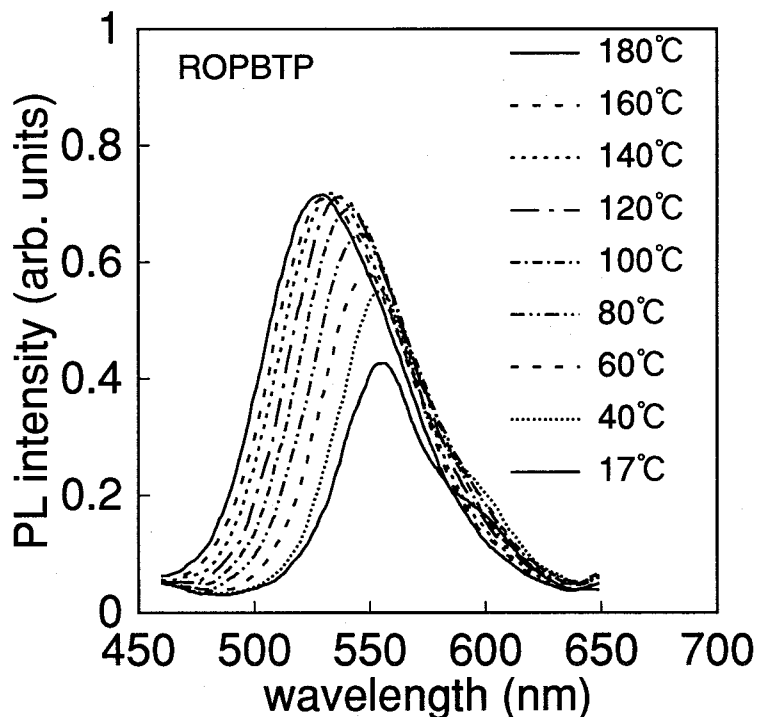


図 2-20 ROBTP の蛍光スペクトルの温度依存性

スペクトルの形状は殆ど変化しない。また、PATに見られるようなステップ状の変化は観測されず、温度上昇と共にスペクトル全体が緩やかにブルーシフトするという特徴がある。

このような ROBTP と PAT のサーモクロミズムにおける挙動の違いを、分子構造の観点から考察してみる。ROBTP では、図 2-19 (a) に示すようにアルコキシ側鎖が接続されているフェニル環がパラ位で主鎖に接続している為、導電性高分子主鎖に大きな変形をさせることなく、比較的容易にフェニル環が主鎖まわりに回転できる。このことから、高温時にフェニル環に接続されたアルコキシ側鎖がトランスゴーシュ転移によって嵩高くなってその両隣のチエニル環と立体障害を起こした場合、フェニル環が主鎖まわりに回転してこの立体障害を緩和すると考えられる。この回転によって主鎖の π 電子系の平面性が緩やかに失われていくために、温度上昇と共に光学吸収スペクトルが緩やかにブルーシフトしたと考えられる。

一方、PAT では図 2-19 (b) に示すように、主鎖を構成しているチエニル環は、主鎖まわりに回転する際に主鎖に大きな変形を与えてしまう。言い換えれば主鎖が比較的自由に変形できる環境でなければ、チエニル環は回転できない構造である。このため、高温時にアルキル側鎖がトランスゴーシュ転移によって嵩高くなって隣のチエニル環と立体障害を起こしても、固体状態ではこれを緩和できず、融点における固体-液体の相転移時に一気に立体障害が緩和して主鎖が変形し、このため π 電子系の平面性が低下して実効共役長が短くなる。これが、PAT の光学吸収スペクトルが融点においてステップ

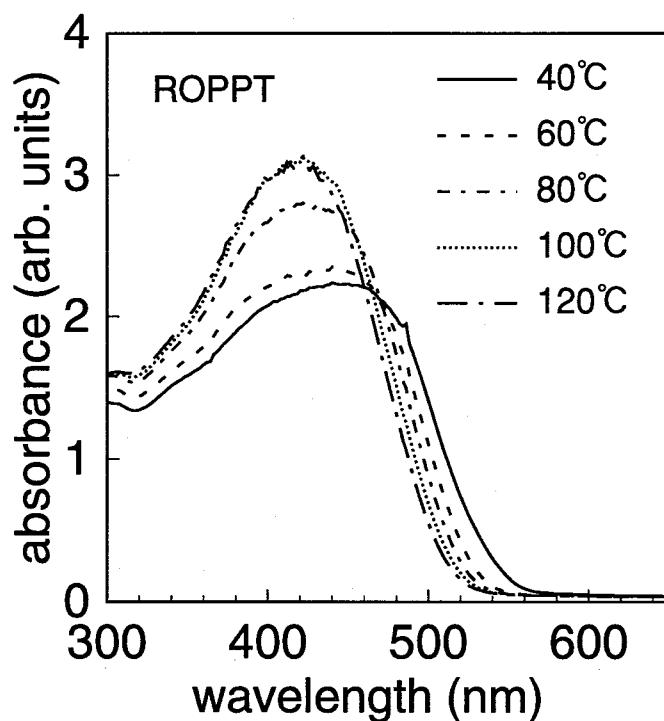


図2-21 ROPPTの光学吸収スペクトルの温度依存性

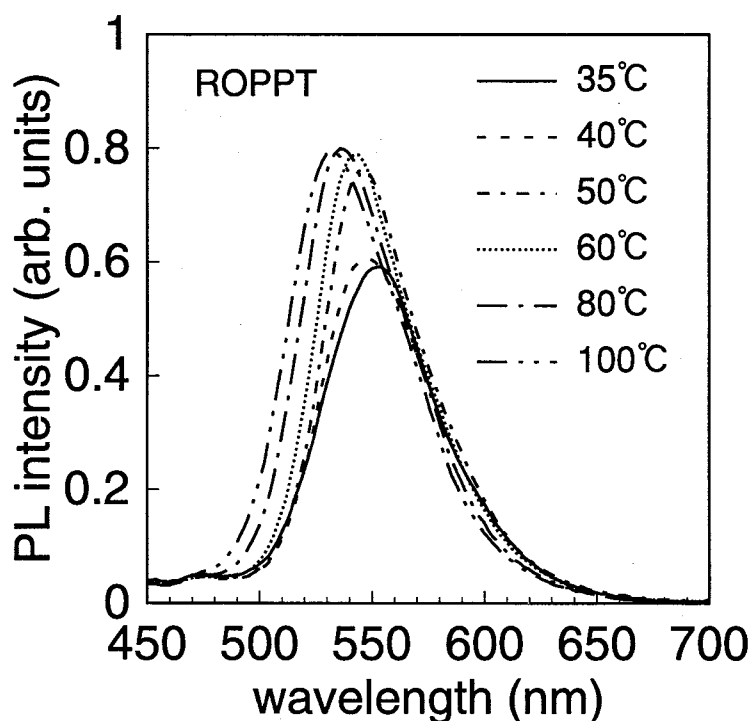


図2-22 ROPPTの蛍光スペクトルの温度依存性

状にブルーシフトする理由であると考えられる。

図2-20にROBPPTの蛍光スペクトルの温度依存性を示す。PATの場合²⁰⁾と同様に、 π 電子系の実効共役長の低下に伴うサーモクロミックな挙動が蛍光スペクトルにも現れていることがわかる。また、以上のような吸収スペクトル及び蛍光スペクトルにおけるサーモクロミックな挙動は、図2-21及び図2-22に示すように、ROPPTにお

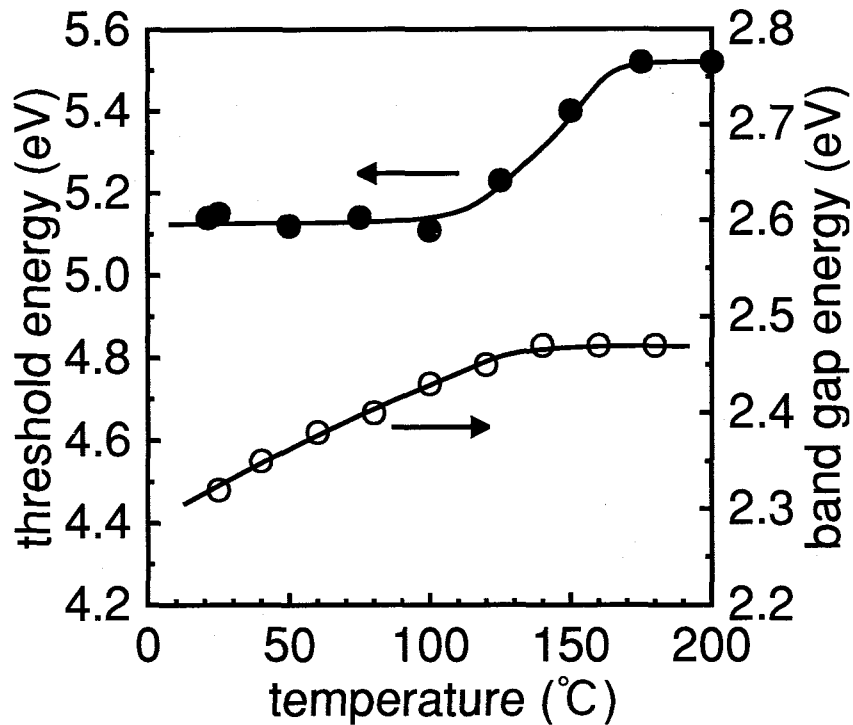


図2-23 ROPBTPにおけるバンドギャップエネルギー及び大気中における光電子放出の閾値エネルギー（価電子帯上端のエネルギー）の温度依存性

いても観測されている。

図2-23にROPBTPにおける光吸収スペクトルから見積もったバンドギャップエネルギーと、価電子帯上端のエネルギーを示す光電子放出の励起エネルギーの閾値（理研計器A-AC1-Mを用いて空気中で測定）を温度に対してプロットしたものを示す。バンドギャップエネルギーが融点以下で大きく増大し、それ以上では殆ど変化しないのに対し、価電子帯上端のエネルギーは融点以下では殆ど変化せず、それ以上で増大している。このような価電子帯上端のエネルギーの温度依存性は、アルキル鎖長12のPATであるポリ(3-ドデシルチオフェン)等の比較的短いアルキル側鎖を持つPATに見られる傾向と一致している²¹⁾。

2-5 二置換型ポリアセチレン系導電性高分子

本節では、ポリアセチレンの水素原子を全てフェニル基で置換したポリ(ジフェニルアセチレン) (PDPA) 誘導体である、パーフルオロアルキル化PDPA (PFDPDA)、ポリ(1-フェニル-2-*p*-アダマンチルフェニルアセチレン) (PDPA-Ad) 及びポリ(1-フェニル-2-*p*-トリフェニルシリルフェニルアセチレン) (PDPA-SiPh₃)、そしてポリアセチレンユニットの一方の水素原子をアルキル基で、もう一方をフェニル基で置換した構造を持つポリ(1-アルキル-2-フェニルアセチレン)の一種でアルキル鎖長が6である、ポリ(1-ヘキシル-2-フェ

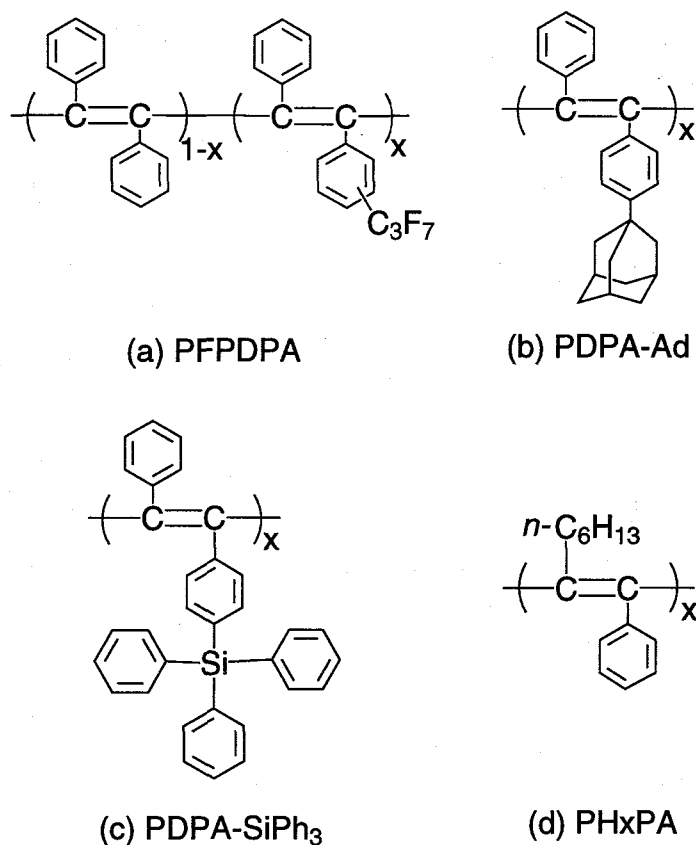


図 2-24 二置換型ポリアセチレン系導電性高分子の分子構造

ニルアセチレン) (PHxPA) について検討する。この中で、PFPDPAは、溶媒に不溶である PDPA を合成後、これにパーフルオロアルキル基 (C_nF_{2n+1}) を付与することで可溶性を持たせたものである。これらの導電性高分子の分子構造を図 2-24 に示す。これらの導電性高分子は全て *trans*-ポリアセチレンの骨格構造を有していると考えられている。

Lauchlan らの報告によれば、*trans*-ポリアセチレンでは光伝導が観測されるが、蛍光が観測されず、これらの結果はソリトンモデルによって解釈されている²²⁾。すなわち、光励起によって、主鎖中に有効質量の小さいソリトン対が励起され、これがただちに解離し主鎖上を高速移動するため、蛍光が現れないというものである。

一方、吉野ら²³⁾ 及び Fitchen²⁴⁾ によれば、*trans*-ポリアセチレンにおいても大きなストークスシフトを伴う微弱な蛍光が近赤外域に観測され、ポリアセチレンにおける蛍光が弱い理由として、 2^1A_g の励起状態が 1^1B_u の励起状態よりもエネルギー位置が低く、 $2^1A_g \rightarrow 1^1A_g$ (基底状態) 間の遷移が双極子禁制である事を挙げている。

ソリトンモデルに基づくと、全ての *trans*-ポリアセチレン誘導体は無蛍光性である、という予想も成り立つ。事実、一置換型ポリアセチレンであるポリ(α -トリメチルシリルフェニルアセチレン) (PTMSiPA) 等では可視域で強い蛍光が観測されない。これまでにポリアセチレン誘導体を発光素子などへ応用する試みがなされなかった一因は、このソ

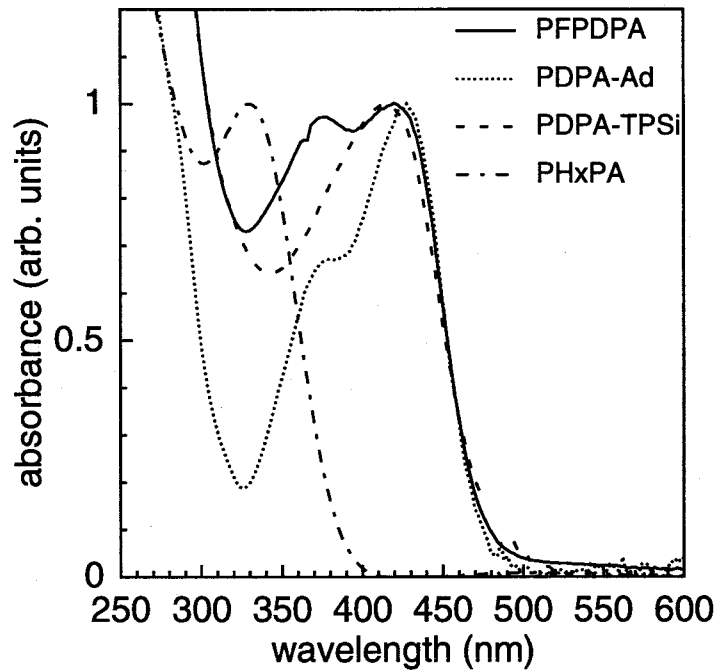


図 2-25 二置換型ポリアセチレン誘導体の光学吸収スペクトル

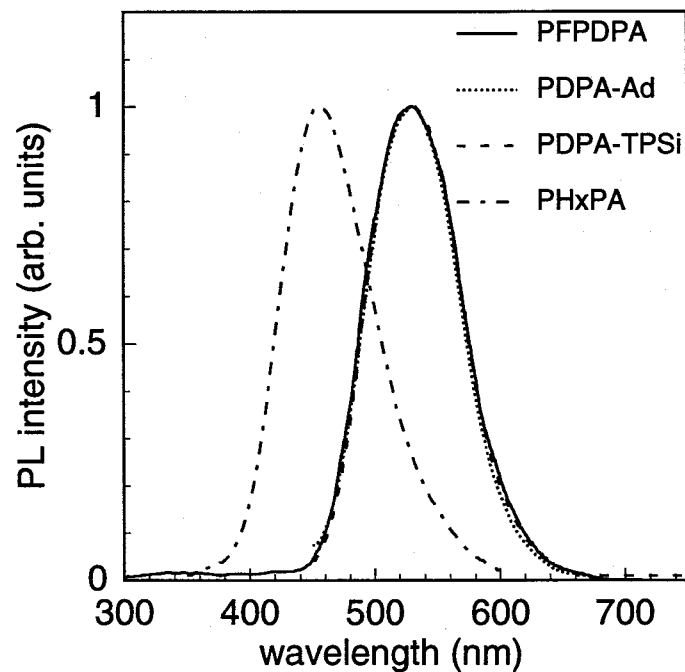


図 2-26 二置換型ポリアセチレン誘導体の蛍光スペクトル

リトンモデルに基づく偏見にあると考えられる。

図 2-25 に二置換型ポリアセチレン誘導体の光学吸収スペクトルを示す。PDPA 誘導体は、帯間遷移に基づく吸収ピークは各々異なる波長にあるものの、その吸収端はほぼ同じ波長にある。一方、PHxPA の吸収端は PDPA 誘導体のものと大きく異なる。バンドギャップエネルギーは $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットの $h\nu$ 軸切片から、PDPA 誘導体では全て 2.7 eV、PHxPA では 3.3 eV と見積もられる。

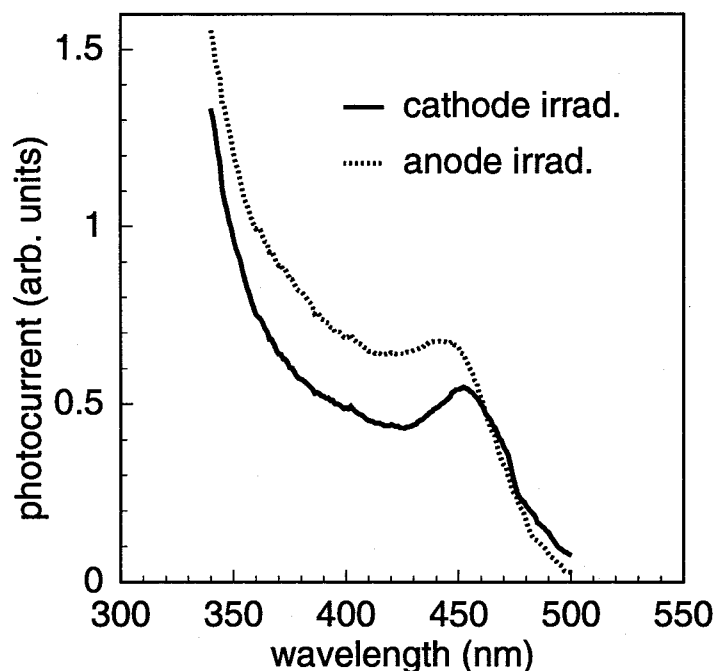


図2-27 PFPDPAの光伝導スペクトル

二置換型ポリアセチレン誘導体の蛍光スペクトルを図2-26に示す。いずれの高分子も極めて強い蛍光を示す。図に見られるように、全てのPDPA誘導体の蛍光スペクトルの形状はほぼ等しい。ピーク波長も等しく、530 nm (2.3 eV) であり、発光色は緑色である。一方、PHxPAは青色に発光し、ピーク波長は455 nm (2.7 eV) である。バンドギャップエネルギーと蛍光ピークエネルギーの差であるストークスシフトは、PDPA誘導体で約0.4 eV、PHxPAで約0.6 eVと大きな値を示しているが、これはこれらの二置換型ポリアセチレン誘導体が*trans*-ポリアセチレン骨格を持っていることに対応しているものと考えられる。

trans-ポリアセチレン骨格を持つと考えられるこれらの導電性高分子が強い蛍光を示すことは極めて興味深い。このことは、*trans*-ポリアセチレンに置換基を二つ付けることによって大きく電子状態が変化し、 2^1A_g の励起状態が 1^1B_u の励起状態よりもエネルギー位置が高くなったことを示していると考えられる。単置換型*trans*-ポリアセチレンであるPTMSiPAが殆ど蛍光を示さない事を考慮すれば、このような電子状態の変化には、主鎖と置換基の間における π 電子系の相互作用に加えて、置換基間の立体障害によるポリアセチレン主鎖の変形等が大きく寄与していると考えられる。また、PDPA誘導体では電子状態がPDPA骨格自体でほぼ決定されてしまい、フェニル基のパラ位に置換された置換基の種類には殆ど影響されていないといえる。

PFPDPAの光伝導スペクトルを図2-27に示す。ここで用いた試料のPFPDPAの膜厚は約5 μm であり、極性効果の観測に充分であると考えられるが、光電流スペクトルの形状は光照射面の電極の極性に余り依存しやすいが、帯間吸収より大きなエネルギー領域では陽極照射の方が少し大きい応答を示している。これはPFPDPA内では正のキャリア

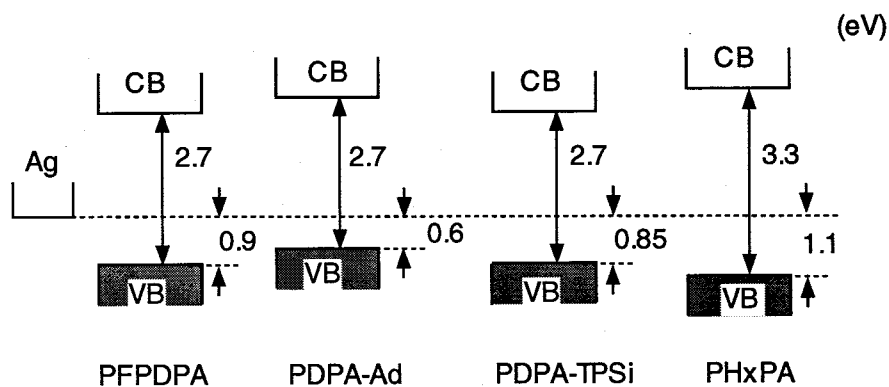


図 2-28 二置換型ポリアセチレン誘導体の電子エネルギー構造

の方が若干移動しやすいことを示唆していると考えられる。

二置換型ポリアセチレン誘導体の電子エネルギー構造を図 2-28 に示す。価電子帯上端のエネルギーは、サイクリックボルタンメトリー法によって見積もられた。図より PDPA 誘導体の電子エネルギー構造はほぼ等しく、また PHxPA の伝導帯下端のエネルギーは PDPA 誘導体のものよりも低く、PHxPA の価電子帯上端のエネルギーは PDPA 誘導体のものよりも高いことがわかった。

2-6 まとめ

本章で得られた、三種の新規な可溶性導電性高分子、すなわち、ポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子、ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子及び二置換型ポリアセチレン系導電性高分子の電子・光物性についての結果は次の様にまとめられる。

- (1) 主鎖中に三重結合を含み、主鎖がフェニル環のオルト位に相互に結合して構成される、PDAPE の電子エネルギー構造が明らかになった。3.1 eV と大きなバンドギャップエネルギーを有し、伝導帯下端が Ag のフェルミレベルに対し 0.74 eV 上方にあり、他の導電性高分子に比べて著しく低いエネルギーを持つことがわかった。また、青色の強い蛍光を観測した。PDAPE ではサーモクロミズムは観測されなかった。これらの結果は主鎖の特異な形状に起因することが示唆された。
- (2) 主鎖中に三重結合を含むポリ(1,4-フェニレンエチニレン) (ROPPE) 系コポリマーである、ROPPE-Py、ROPPE-Th 及び ROPPE-An の電子エネルギー構造が明らかになった。主鎖中にピリジン基を持つ ROPPE-Py 及び、チエニル基を持つ ROPPE-Th は、2.6 eV 及び 2.5 eV と ROPPV ($E_g=2.2$ eV) よりも大きなバンドギャップエネル

ギーを有し、青緑色の強い蛍光を観測した。一方、エレクトロンリッチなアントラセン基を主鎖中に有するROPPE-Anは2.1 eVと小さなバンドギャップエネルギーを有し、他の2つに比べて弱い赤色の蛍光を示した。これらの結果は導電性高分子主鎖中に三重結合を導入することで実効共役長を短くすることができ、その効果はエレクトロンリッチな基の主鎖中への導入で抑制されることを示していると考えられる。

- (3) 主鎖がフェニル基とチエニル基の交互構造で形成された、ポリ(フェニレン-co-チエニレン)系導電性高分子である、ROPPT及びROPBTPの電子エネルギー構造が明らかになった。ROPPT及びROPBTPは極めて類似した電子・光物性を持ち、そのバンドギャップエネルギーは約2.4 eVとPPPに比べて著しく小さな値が得られ、強い黄緑色の蛍光が観測された。これらの結果はROPPTおよびROPBTPの π 電子系の平面性がPPPに比べて著しく向上しており、その電子構造が隣接するフェニル基とチエニル基の上に広がる π 電子系によってほぼ決定されていることを示していると考えられる。また、ドーピング時にはポーラロンとバイポーラロンが混在しているものと考えられる。
- (4) ROPPT及びROPBTPで観測されたサーモクロミズムの挙動はPATにおけるものと異なる。このことを両者の分子構造の違いから解釈した。
- (5) *trans*-ポリアセチレン型骨格を持つ、二置換型ポリアセチレン誘導体の電子エネルギー構造が明らかになった。バンドギャップエネルギーが、PDPA誘導体では置換基の種類によらず2.7 eV、PHxPAでは3.3 eVと見積もられた。また、PDPA誘導体では緑色の、PHxPAでは青色の強い蛍光が観測された。二置換型ポリアセチレン誘導体における電子エネルギー構造に対し、主鎖と置換基の間の相互作用の他に、置換基間の立体障害に起因する効果が大きな役割を果たしているものと考えられる。

参考文献

- 1) M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto and K. Yoshino: J. Phys. C **19** (1986) L101.
- 2) K. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl and A. J. Heeger: J. Chem. Phys. **82** (1985) 5717.
- 3) M. Onoda, S. Morita, H. Nakayama and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 3534.
- 4) M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 873.
- 5) D. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen and R. Oboodi: Synth. Metals **15** (1986) 169.
- 6) R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino: Chem. Express **1** (1996) 635.
- 7) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka: Polymer Commun. **28** (1987) 229.
- 8) K. Yoshino, S. Nakajima, D. H. Park and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2046.
- 9) K. Yoshino, P. Love, M. Onoda and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2388.

- 10) K. Yoshino, S. Nakajima, D. H. Park and R. Sugimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L716.
- 11) K. Yoshino, D. H. Park, B. K. Park, M. Onoda and R. Sugimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1612.
- 12) K. Yoshino, K. Tada and M. Onoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1785.
- 13) K. Tada, M. Onoda, M. Hirohata, T. Kawai and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L251.
- 14) K. Tada, M. Onoda and K. Yoshino: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) 2063.
- 15) Y. Hayakawa, M. Nishida, H. Kimoto, S. Fujii and H. Sawada: *Polym. Bull.* **32** (1994) 661.
- 16) S. Shirakawa, T. Masuda and K. Takeda: *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*, ed. S. Patai (John Wiley & Sons, 1994) Chap. 17, p.945
- 17) P. A. Lane, X. Wei and Z. V. Vardeny: *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1544.
- 18) M. Onoda, Y. Manda, T. Iwasa, H. Nakayama, K. Amakawa and K. Yoshino: *Phys. Rev. B* **42** 11826.
- 19) M. Onoda, Y. Manda, S. Morita and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 2265.
- 20) K. Yoshino, Y. Manda, K. Sawada, M. Onoda and R. Sugimoto: *Solid State Commun.* **69** (1989) 143.
- 21) K. Yoshino, K. Tada, M. Hamaguchi, T. Kawai and M. Onoda: *Proc. IEEE 12th Int. Conf. on Conduction & Breakdown in Dielectric Liquids (ICDL)* (1996) p.15

第3章 ドナー／アクセプター・ヘテロ 接合型素子の光起電力特性

3-1 はじめに

導電性高分子は半導体であり可視域に吸収帯を持つため、光電変換素子への応用が活発に研究されている。大きな光電変換効率を持つ導電性高分子材料の開発が期待されているが、導電性高分子に C_{60} をドーピングし複合体とすることで、蛍光の消光及び光伝導の数値にも昇る増強が観測されている¹⁻⁶⁾。これは導電性高分子をドナー、 C_{60} をアクセプターとする光誘起電荷移動に基づく現象である。すなわち、導電性高分子内で光励起された励起子或いは励起子ポーラロンの電子が、 C_{60} に移動するため、励起子の解離により蛍光の消光が、またキャリアの生成効率の高効率化及び長寿命化により光伝導の増大が生じたと考えられる。

このようなドナー-アクセプター複合体では、材料中に形成された無数のミクロな接合において高効率なキャリア生成が生じていると考えられる。一方、ドナーとアクセプターを積層してヘテロ接合を形成した場合には、それらの界面において光誘起電荷移動が生じ、ドナーには正孔が集まりアクセプターには電子が集まる、というようにキャリアが空間的に分離されることによって高効率な光電変換素子が実現できると期待できる。これまでに、様々な導電性高分子と C_{60} とのヘテロ接合素子について、その光照射効果が検討されている⁷⁻⁹⁾。

本章では、このような、導電性高分子を用いたドナー／アクセプター・ヘテロ接合型素子の光誘起電荷移動と光起電力特性について検討する。

3-2 ポリ(3-アルキルチオフェン) / C_{60} ヘテロ接合型素子

本節ではアルキル鎖長12のポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)である、ポリ(3-デシルチオフェン)(PAT12)と、 C_{60} とのヘテロ接合型素子について調べている。ここでは特に、光起電力特性の改善を目的としてPAT12層に更に C_{60} をドーピングした場合について検討する。PAT12の分子構造と素子構造を図3-1に示す。

PAT12は、 $FeCl_3$ を酸化剤とする化学重合法で合成した¹⁰⁾。PAT12薄膜をインジウム・スズ酸化物(ITO)コートした石英基板上に、PAT12のトルエン溶液(0.1 mol/l)から1400 rpmの回転数でスピンコートした。その膜の上に C_{60} (MER社又はBucky USA社製)を有機分子線蒸着装置を用いて真空蒸着した。蒸着に先立って蒸着源を250℃程度で数時間(真空度が 10^{-6} Torr程度になるまで)加熱してガス抜きをし、一晚室温にて放置後、蒸着源温度約320℃、真空度は 10^{-5} Torr以下で蒸着した。さらにその上部にAl電極を、直径0.3 mmのタンゲステン線を内径約1 mmのコイル状に巻いたヒーターを用いて 10^{-5} Torr

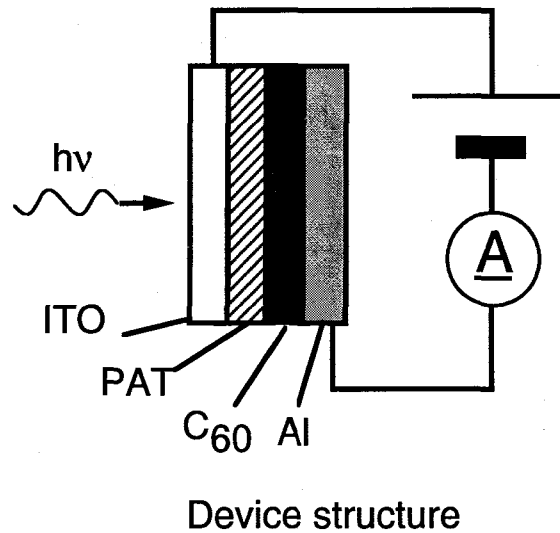
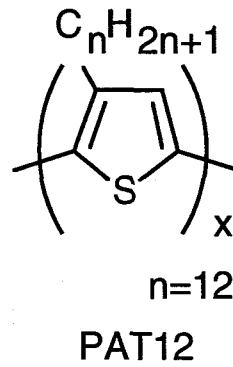


図3-1 ポリ(3-ドデシルチオフェン)(PAT12)の分子構造とポリ(3-アルキルチオフェン)/C₆₀ヘテロ接合型素子の構造

以下の真空度で蒸着した。PAT12の膜厚は約0.5 μm、C₆₀の膜厚は約0.04 μmと見積もられた。素子構造は、ITO/PAT12/C₆₀/Alとなり、素子面積は3×3 mm²である。また、PAT12層へのC₆₀ドーピング効果の実験は、PAT12のトルエン溶液(0.2 mol/l)とC₆₀のトルエン溶液(0.002 mol/l)を等量混合し、超音波洗浄機を用いて攪拌した溶液からPAT12層をスピコートすることで行った。この場合、素子構造はITO/PAT12(C₆₀)_{0.01}/C₆₀/Alであり、ドーピング濃度は1mol%である。

電流-電圧特性はソース・メジャーユニット(Keithley 237)を用いて測定した。ITO電極に正の電圧を印加した時を順バイアスとした。光照射効果の測定では、Xeランプ(350 W)を光源とし、分光器で単色化してITO側から照射した。このとき二次回折光を抑制するために色ガラスフィルタ(Y-48)を適宜用いた。光電流スペクトルの校正は光強度で除算することで行った。光照射下での電流-電圧特性及び光電流の光強度依存性の測定は、480 nmの光を照射して行った。これは、校正前の光電流スペクトルのピーク波長である。

図3-2(a)にITO/PAT12(C₆₀)_{0.01}/C₆₀/Al構造の素子における、順方向及び逆方向

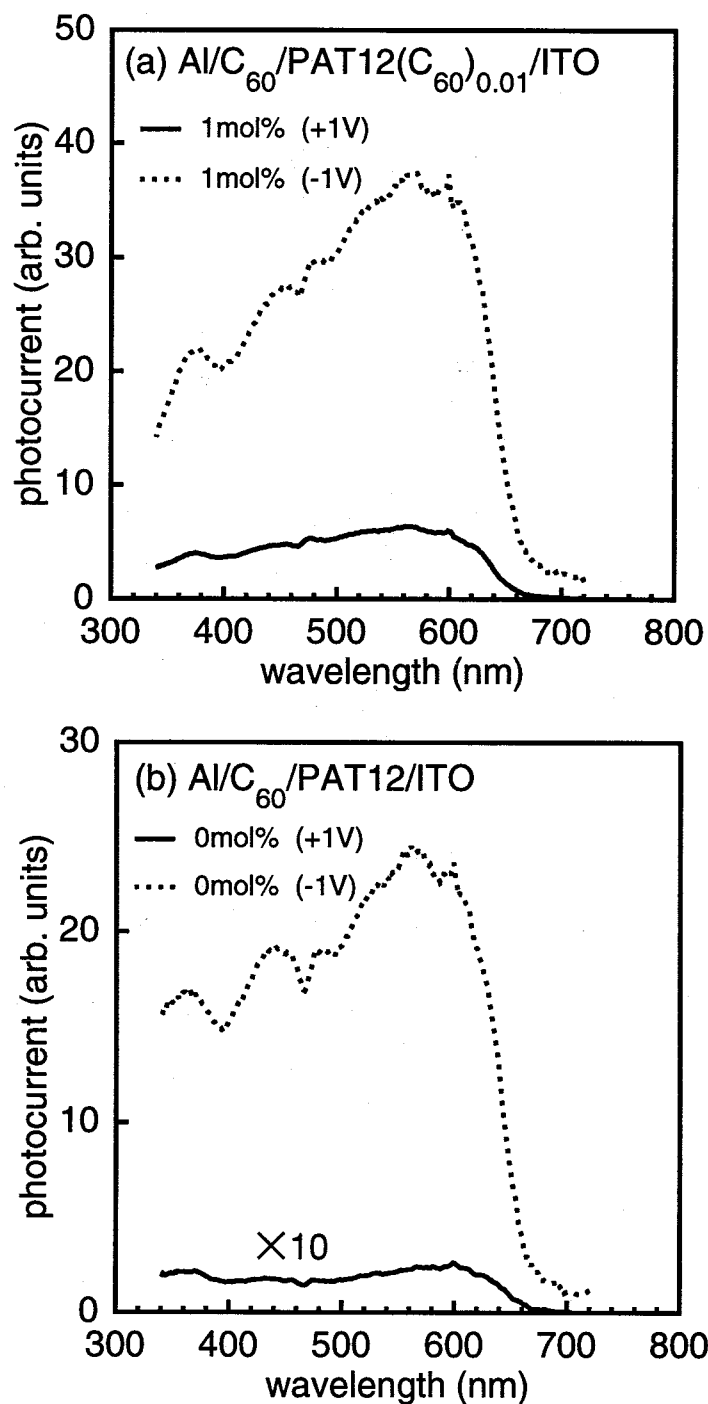


図3-2 バイアス電圧印加時における (a) ITO/PAT12 (C_{60})_{0.01}/ C_{60} /Al 構造及び (b) ITO/PAT12/ C_{60} /Al 構造の素子における光電流スペクトル

のバイアス電圧を印加した場合の光電流スペクトルを示す。逆バイアス時の方が順バイアス時よりも大きな光電流が観測される。バイアス電圧の極性によらず同じスペクトル形状が得られている。短絡光電流はITO電極を正、Al電極を負とする方向に流れ、そのスペクトルもこれと同様な形状である。580 nmにおけるブロードなピークはPAT12の帯間遷移および C_{60} の h_u-t_{1u} 準位間の遷移に対応するものであり、370 nmにおけるピークは

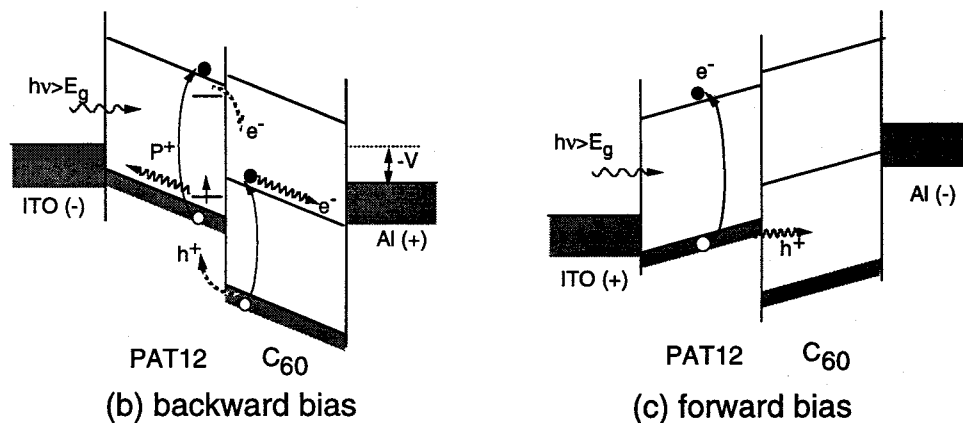
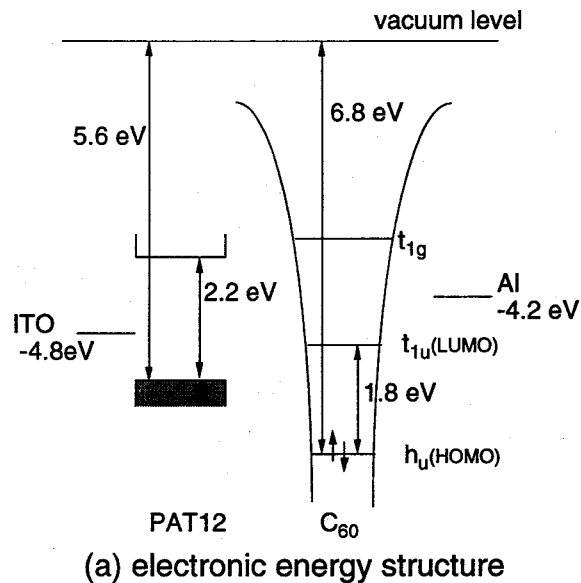


図3-3 (a) PAT12及びC₆₀の電子エネルギー構造と、(b) 逆バイアス印加時及び(c) 順バイアス印加時のITO/PAT12/C₆₀/Al構造素子の電子エネルギー構造

C₆₀の h_u-t_{1g} 準位間の遷移に対応するものと考えられる。同図(b)に示したように、C₆₀ドーピングをしていない素子においても同様な光電流スペクトルが得られている。

このような光照射特性は図3-3(a)に掲げた素子の電子エネルギー構造を用いて次のように解釈される。PAT12の伝導帯下端はC₆₀の伝導帯下端に相当するLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) である t_{1u} 準位よりも高エネルギー側にあり、その価電子帯上端はC₆₀の価電子帯上端に相当するHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) である h_u 準位よりも低エネルギー側にある。このため、PAT12のバンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光が照射されることでC₆₀近傍のPAT12主鎖上に励起子あるいは電子-正孔対が生成或いは拡散して近づいた場合、電子がPAT12の伝導帯からC₆₀の t_{1u} 準位へ移動すると考えられる。また、C₆₀の h_u-t_{1u} 準位間及び h_u-t_{1g} 準位間のエネルギー差に相当する光の入射でC₆₀に励起子あるいは電子-正孔対が生成された場合には、C₆₀

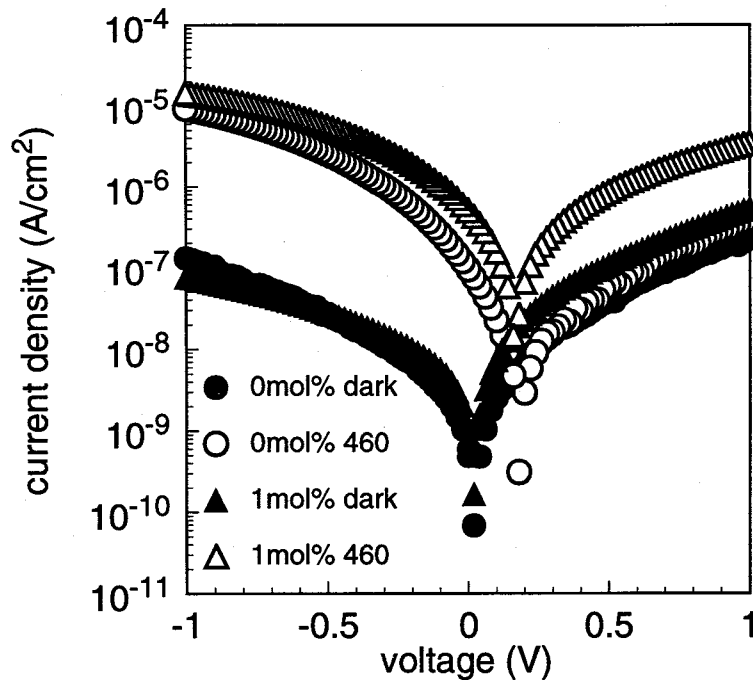


図3-4 暗状態及び光照射時におけるITO/PAT12/C₆₀/Al型素子及びITO/PAT12 (C₆₀)_{0.01}/C₆₀/Al型素子の電流密度-電圧特性

の h_u 準位にある正孔がPAT12の価電子帯へ移動すると考えられる。ここで、C₆₀の h_u-t_{1u} 準位間の遷移はその対称性から光学禁制であるが、界面においては電子状態の対称性が乱され、一部許容となるものと予想される。

PATにC₆₀をドーピングした場合には、このような光誘起電荷移動が高分子全体で生じ、励起子の解離によって導電性高分子の蛍光の消光が、またキャリア生成効率の上昇と長寿命化によって光電導の増大が見られる。

これに対し、PAT12/C₆₀ヘテロ接合型素子では、PAT12/C₆₀界面における光誘起電荷移動に基づき、正キャリアはPAT12層へ、負キャリアはC₆₀層へ高効率で電荷分離されると考えられる。界面におけるPAT12とC₆₀の各準位間のエネルギー差は外部電界の印加によっても不変であるため、このような光誘起電荷移動に基づく界面での電荷分離はバイアス電圧の極性に関わらず生じる。

逆バイアス印加時のITO/PAT12/C₆₀/Al型素子の電子エネルギー構造は図3-3(b)に示す。逆バイアス印加によって生じる電界は、ITO側へ正キャリアを、Al側へ負キャリアを輸送するものであるが、この方向は前述の界面における光誘起電荷移動に基づく電荷分離の方向と一致しているため、大きな光電流が流れたものと考えられる。また、電極短絡時にもITOとAlのフェルミ面の違いから、素子内には逆バイアス時と同じ方向の電界が生じているため、短絡光電流はITO電極からAl電極へ流れるものと考えられるが、これは実験結果と一致している。一方、順バイアス印加時には、図3-3(c)に示すように電界によるキャリアの移動方向と光誘起電荷移動に基づく電荷分離の方向が反対

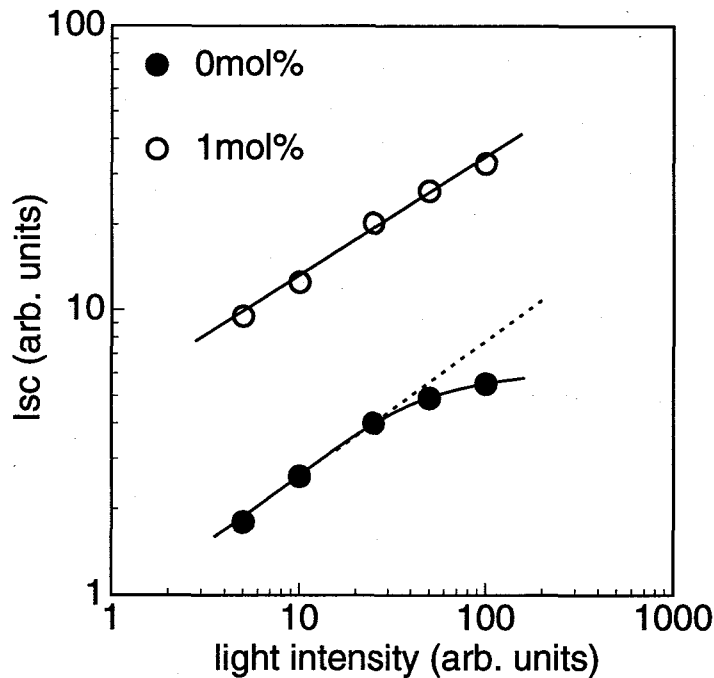


図3-5 ITO/PAT12/C₆₀/Al型素子及びITO/PAT12 (C₆₀)_{0.01}/C₆₀/Al型素子の短絡光電流の光強度依存性

であるため、逆バイアス時に比べ小さな光電流しか流れないと説明できる。電界効果トランジスタによる測定から、PATではp型或いは正孔輸送性の導電性高分子、C₆₀はn型或いは電子輸送性の分子である事が判っており、このようなキャリア輸送特性の違いもヘテロ接合素子の光照射効果に大きな影響を与えていると考えられる。

図3-4に暗状態及び光照射時(480 nm)におけるITO/PAT12/C₆₀/Al型素子及びITO/PAT12 (C₆₀)_{0.01}/C₆₀/Al型素子の電流密度-電圧特性を示す。暗状態の電流密度-電圧特性はC₆₀ドーピングの有無に関わらずほぼ同じである。いずれの素子においても光照射時には光電流が見られるが順バイアス時よりも逆バイアス時の方が顕著である。短絡光電流密度はC₆₀ドーピングをした素子で0.5 μA/cm²で、ドーピングをしていない素子では0.1 μA/cm²であった。また、開放光電圧はいずれの素子も約0.2 Vであった。これらの結果はPAT12層へのC₆₀ドーピングが、PAT12/C₆₀ヘテロ接合型素子の光起電力特性の向上に有効であることを示している。この理由として、PAT12層内での光誘起電荷移動に基づく効果である可能性と、PAT12/C₆₀界面の実効面積が増加した可能性とが考えられる。

図3-5はITO/PAT12/C₆₀/Al型素子及びITO/PAT12 (C₆₀)_{0.01}/C₆₀/Al型素子の短絡光電流の光強度依存性を示す。C₆₀ドーピングをした素子の短絡光電流は測定範囲全域で照射光強度の約1/2乗に比例している。一方、C₆₀ドーピングをしていない素子では、照射光強度の弱いときには光強度の1/2乗に比例した光電流が流れるものの照射光が強くなるにつれ、光電流が飽和する傾向がみられる。これらの結果から、ドーピングをしていないITO/PAT12/C₆₀/Al型素子において観測された光電流の飽和傾向はPAT12層が素子内で直

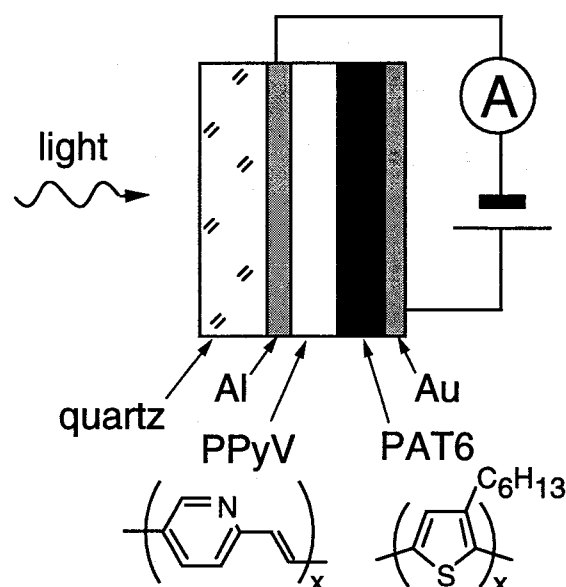


図3-6 ポリ(p-ピリジルビニレン) (PPyV) 及びポリ(3-ヘキシルチオフエン) (PAT6) の分子構造と PPyV/PAT6 ヘテロ接合型素子の構造

列抵抗として働いた結果であることが示唆される。すなわち、光電流が流れることでこの直列抵抗に逆起電力が生じ、この逆起電力によって光電流が抑制されたものと考えられる。一方、 C_{60} をドーピングした ITO/PAT12 (C_{60})_{0.01}/C₆₀/Al 型素子で飽和が見られないのは、PAT12 層の抵抗が、前述の光誘起電荷移動により光照射下で著しく低下するためであると考えられる。

3-3 ポリ(p-ピリジルビニレン) / ポリ(3-アルキルチオフエン) ヘテロ接合型素子

本節ではアルキル鎖長6のポリ(3-アルキルチオフエン) (PAT) である、ポリ(3-ヘキシルチオフエン) (PAT6) と、ポリ(p-ピリジルビニレン) (PPyV)¹¹⁾ とのヘテロ接合型素子における光誘起電荷移動と光起電力特性について検討する。PAT6はp型あるいは正孔輸送性の導電性高分子である。一方、PPyVは伝導帯下端が低エネルギー側にあり、n型あるいは電子輸送性であると考えられる。このような導電性高分子同士のドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子の光起電力特性についてはこれまで報告例が見られない。

図3-6にPPyV及びPAT6の分子構造とヘテロ接合型素子の構造を示す。PPyVは塩酸やギ酸に可溶であるが、クロロホルムやトルエンなどの一般的な有機溶媒には不溶である。このため、ヘテロ接合型素子を次の様な手順で作製した。まず、石英基板上に、透過率がおおむね30%となるように、半透明のAl電極を真空蒸着した。その後、直ちにPPyV薄膜をギ酸溶液(5g/l)からスピコート法(回転数1200rpm)で形成した。さらに、その膜上にPAT6薄膜をクロロホルム溶液(0.1mol/l)からスピコート法(回転数

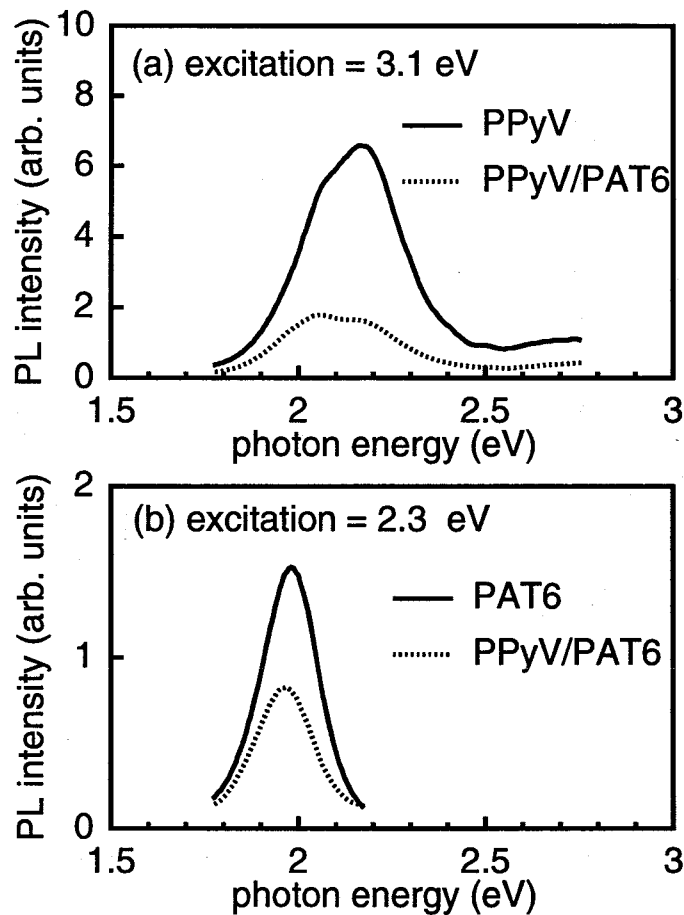


図3-7 (a) PPyV単層膜及びPPyV/PAT6積層膜における蛍光スペクトル (励起光 3.1 eV) (b) PAT6単層膜及びPPyV/PAT6積層膜における蛍光スペクトル (励起光 2.3 eV)

2000 rpm) で形成した。それぞれの高分子の膜厚は光吸収から、PPyVは約0.3 μm 、PAT6は約1 μm と見積もられた。更にPAT6膜の上部にAu電極を真空蒸着した。金属電極の蒸着方法は3-2で述べた通りである。また、蛍光測定用の試料は、石英基板上に直接高分子薄膜をスピコートすることで作製した。

蛍光スペクトルは蛍光分光光度計 (日立F-2000) を用いて測定した。電流-電圧特性はソース・メジャーユニット (Keithley 237) を用いて測定した。Au電極に正の電圧を印加した時を順バイアスとした。光照射効果の測定では、Xeランプ (350 W) からの光を、分光器で単色化してAl電極側から照射した。このとき600 nm以上の光照射時には二次回折光を抑制するために色ガラスフィルタ (Y-48) を用いた。光電流スペクトルの校正は光強度で除算することで行った。電流-電圧特性への光照射効果を調べる際には、校正する前の光電流スペクトルのピーク波長である470 nm (2.6 eV) の光を照射した。

図3-7 (a) にPPyV単層膜及びPPyV/PAT6積層膜における蛍光スペクトルを示す。この測定では、石英板にスピコートしたPPyV膜の蛍光を測定した後、その背面にPAT6膜をスピコートした試料の蛍光を測定した。すなわち、PPyV膜は完全に同一のもので

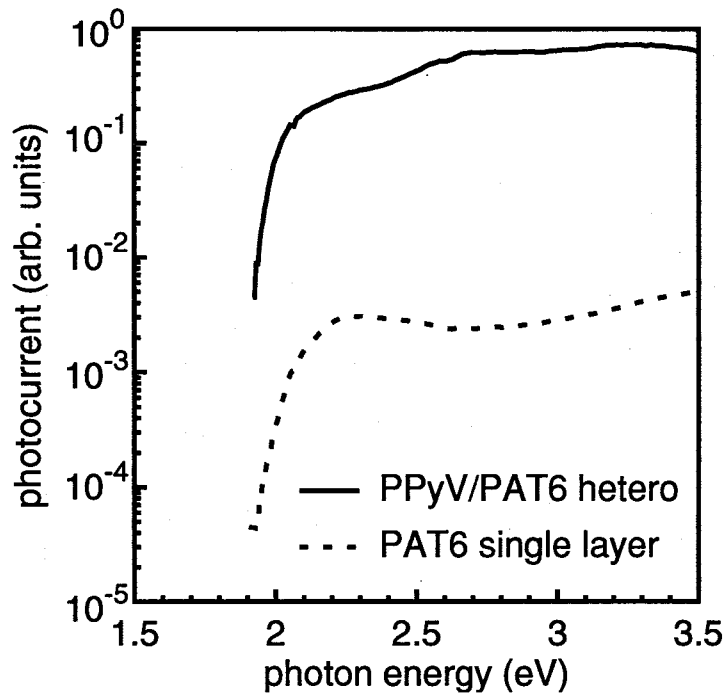


図3-8 Al/PPyV/PAT6/Au型素子及びAl/PAT6/Au型素子の短絡光電流スペクトル

ある。いずれの試料においても、PPyVのバンドギャップエネルギー (2.4 eV) 以上の3.1 eV (波長400 nm) の励起光を石英の面に照射している。背面にPAT6をスピコートすることで、PPyVの蛍光スペクトルの形状には殆ど変わり無いものの、その強度がは約3分の1に低下した。この測定後、PAT6をクロロホルムで除去したところ、PPyVの蛍光強度はほぼ元の値に戻った。一方、図3-7 (b) に示すように、PAT6の蛍光もPPyV/PAT6積層膜とすることで消光される。この測定ではバンドギャップエネルギーが2.2 eVのPAT6を選択的に励起するため、2.3 eV (波長530 nm) の励起光をPAT6薄膜の表面に照射した。以上に示した蛍光の消光はPPyV/PAT6界面における光誘起電荷移動の結果であると考えられる。

図3-8にAl/PPyV/PAT6/Au構造のヘテロ接合型素子とAl/PAT6/Au構造の単層型素子の短絡光電流スペクトルを示す。スペクトル全域で、PAT6単層型素子の短絡光電流がPPyV/PAT6ヘテロ接合構造とすることで約2桁増大している。また、PPyV/PAT6ヘテロ接合型素子の光電流の立ち上がりはPAT6単層型素子と同じく約2.0 eVに観測されているが、これはバンドギャップの小さなPAT6の励起のみによってもPPyV/PAT6界面において有効に光誘起電荷移動に基づく電荷分離が生じていることを示している。また、PAT6単層型素子のスペクトル中にはPAT6膜自身の光吸収によるフィルター効果に起因すると考えられる感度の低下が2.7 eV付近に生じているが、ヘテロ接合型素子のスペクトルにはこのような感度の低下は見られない。このことはPPyV薄膜における光吸収によって有効にキャリアが生成されていることを示唆している。

暗状態及び光照射時におけるAl/PPyV/PAT6/Au構造のヘテロ接合型素子の電流密度-

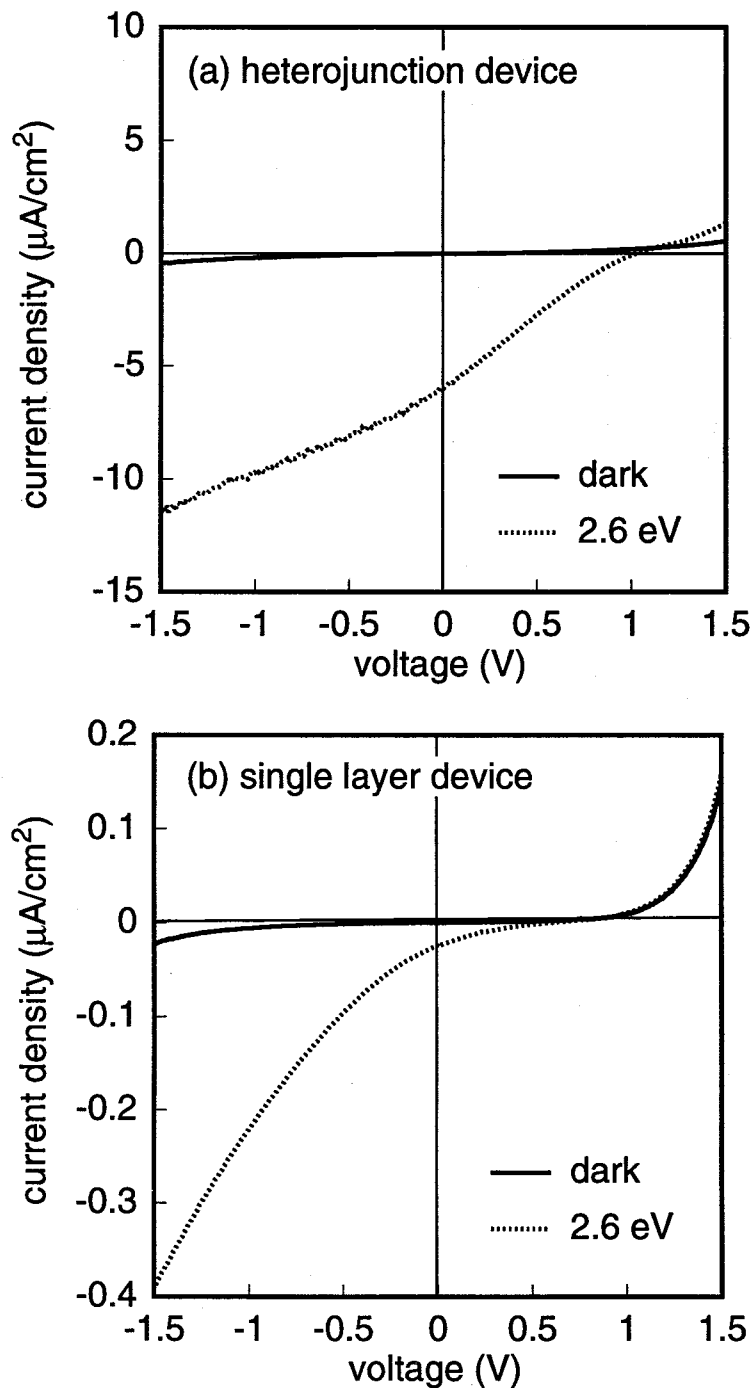


図3-9 暗状態及び光照射時における (a) Al/PPyV/PAT6/Au 型素子及び (b) Al/PAT6/Au 型素子の電流密度-電圧特性

電圧特性を図3-9 (a)に示す。また、Al/PAT6/Au構造の単層型素子の特性を同図 (b)に示す。ヘテロ接合素子における短絡光電流、開放光電圧及びフィルファクター (FF) は、 $6.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、1.0 V 及び23%と見積もられる。一方、単層型素子においては、それぞれ $25 \text{ nA}/\text{cm}^2$ 、0.6 V 及び18%となる。短絡光電流はヘテロ接合素子では単層型素子に比べて2桁以上大きくなっている。さらに、開放光電圧やFFにおいてもヘテロ接合型素子の方が優れている。ヘテロ接合素子において、Au電極側に正の電圧を印加する順バイア

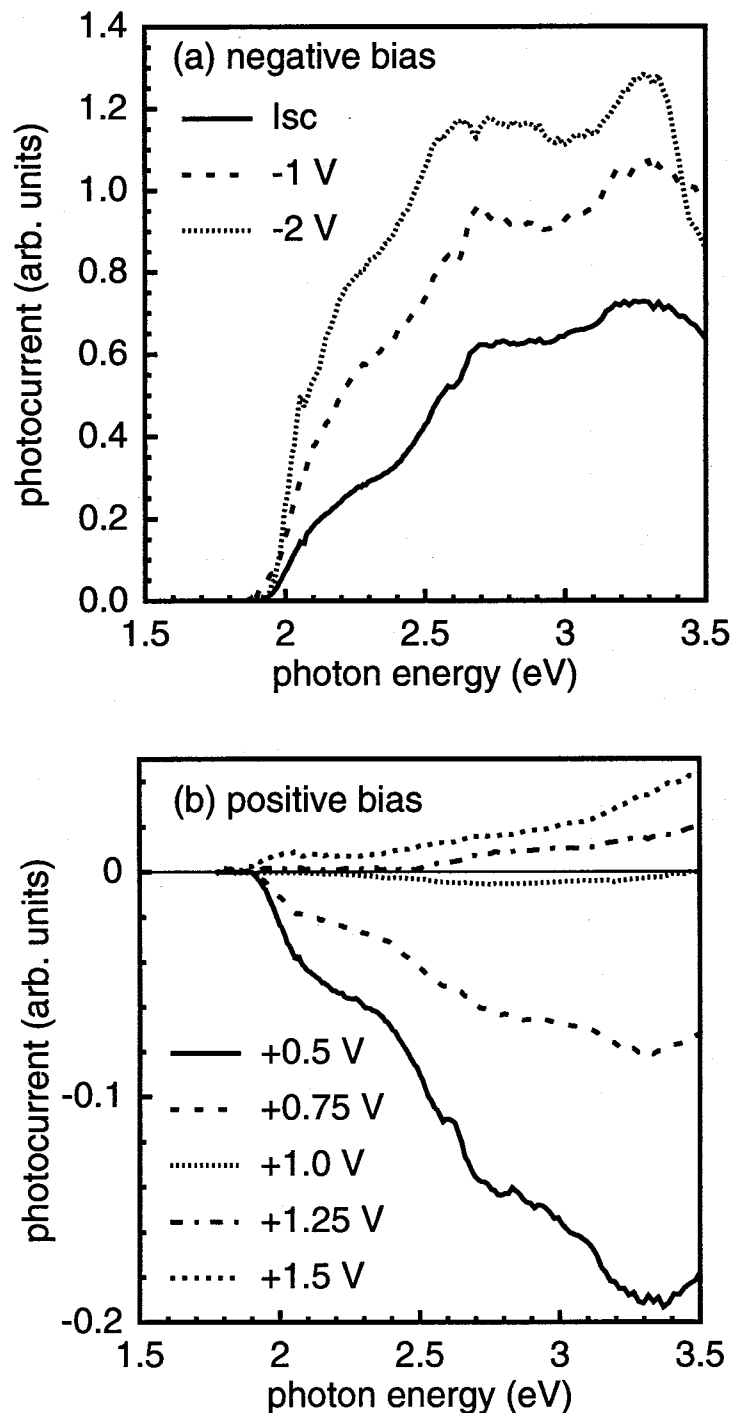


図3-10 バイアス印加時における Al/PPyV/PAT6/Au 型素子の光電流スペクトル (a) 逆バイアス時 (b) 順バイアス時

ス時より Al 電極側に正の電圧を印加する逆バイアス時の方が光電流が著しく大きいですが、そのスペクトルの形状は殆ど変化しない事が図3-10に示す光電流スペクトルからわかる。

光学吸収スペクトル及びサイクリックボルタモグラムから求めた PAT6 と PPyV の電子エネルギー構造を図3-11に示す。PAT6 の伝導帯下端のエネルギーが PPyV のもの比べて著しく高いため、PAT6 内に光励起された励起子或いは励起子ポーラロンが PPyV/

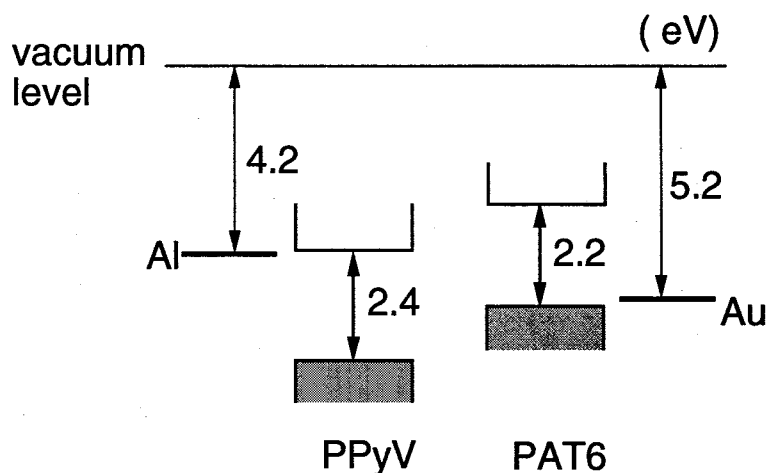


図3-11 PAT6及びPPyVの電子エネルギー構造

PAT6界面において解離することにより、PAT6からPPyVへの光誘起の電子注入が可能である。また、PPyVの価電子帯上端のエネルギーがPAT6のものに比べて著しく低く、光誘起の正孔注入が可能である。すなわち、PPyV/PAT6界面において励起子あるいは励起子ポーラロンが解離することで生じる光誘起電荷移動により、PAT6側には正のキャリアが、PPyV側には負のキャリアが集まる事になる。空間的に分離して存在するこれらの光キャリアは、再結合確率が低下するために長寿命であると考えられる。図3-7に示したPPyV/PAT6積層膜における蛍光の消光は、この光誘起電荷移動に基づいて説明できる。

図3-8に示したように、Al/PPyV/PAT6/Au構造のヘテロ接合型素子の光電流の閾値エネルギーは約2.0 eVであり、Al/PAT6/Au構造の単層型素子の閾値エネルギーと等しい。また閾値においてもヘテロ接合素子の方が約2桁大きな光電流が流れている。PPyVはこのエネルギーの光を吸収しないので、このことはヘテロ接合素子において、バンドギャップエネルギーの小さなPAT6のみの光励起でPPyV/PAT6界面における光誘起電荷移動に基づく電荷分離が効率よく生じている事を示している。また、単層型素子のスペクトルに現れた2.7 eV付近の効率の低下はヘテロ接合素子のスペクトルには現れないが、このことはPPyVの励起によっても高効率の光誘起電荷移動が生じている事を示していると考えられる。以上で示した電荷分離の方向は、観測された光起電力効果の極性と一致している。

PPyVは比較的高いポテンシャル (-0.7 V vs. Ag) で電気化学的に還元でき、n型導電性高分子として知られている。よって、PPyV中の電子或いは負のポーラロンといった負のキャリアは、PAT6等のp型導電性高分子中のものに比べてより安定であると考えられる。一方、PAT6はバンドギャップエネルギーの比較的小さな (2.2 eV) p型導電性高分子である。今回作製したPPyV/PAT6ヘテロ接合型素子は、n型のアクセプター導電性高分子とp型のドナー導電性高分子とのヘテロ接合型素子である。

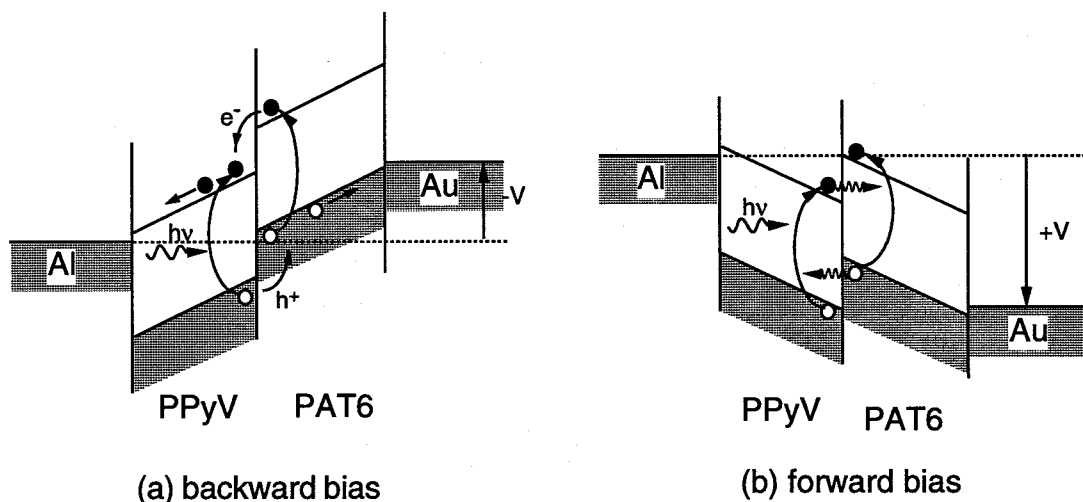


図3-12 (a) 逆バイアス印加時及び (b) 順バイアス印加時の Al/PPyV/PAT6/Au ヘテロ接合型素子の電子エネルギー構造

逆バイアス時の方が順バイアス時に比べて大きな光電流が観測されることも PPyV/PAT6 ヘテロ接合界面における光誘起電荷移動に基づいて説明できる。すなわち、図3-12 (a) に示すように逆バイアス時の電界によるキャリアの移動方向が光誘起の電荷分離の方向と等しいため大きな光電流が観測されることが考えられる。一方、同図 (b) に示す順バイアス時には電界によるキャリアの移動方向が光誘起電荷分離のそれとは逆であり、光電流が小さいと考えられる。

これまでに、有機材料を用いた様々なドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子が提案されている。今回検討した導電性高分子同士のヘテロ接合素子の場合には、導電性高分子中に他の様々な材料を取り入れることが容易であり、そのことによって、特性の改善だけでなく、センサー等の新たな機能性を持った素子へと発展させることができると考えられる。

3-4 まとめ

本章で検討した導電性高分子を用いたドナー/アクセプター・ヘテロ接合型素子の光起電力特性についての結果は次の様にまとめられる。

- (1) PAT12/C₆₀ ヘテロ接合型素子において顕著な光起電力効果を見出した。また、バイアス印加時の光電流に顕著な極性効果を見出した。これらの現象を、ヘテロ接合界面において PAT12 をドナー、C₆₀ をアクセプターとする光誘起電荷移動に基づく電荷分離に起因するとして説明した。
- (2) PAT12/C₆₀ ヘテロ接合型素子の PAT12 層に C₆₀ を 1mol% ドーピングすることで、

短絡光電流が増大し、短絡光電流－照射光強度特性が改善するなど、光起電力特性の改善を図ることができた。これは、C₆₀ドープされたPAT12バルク内での光誘起電荷移動により、光照射時におけるPAT12層の抵抗が低減されたためであると考えられる。

- (3) PAT6及びPPyVの蛍光が、PPyV/PAT6積層膜とすることで消光することを見出した。また、導電性高分子p/n接合素子である、Al/PPyV/PAT6/Auヘテロ接合型素子において、Al/PAT6/Au単層型素子に比べ2桁以上大きい短絡光電流を観測した。さらに、バイアス印加時の光電流に顕著な極性効果が観測された。これらの結果をヘテロ接合界面においてPPyVをアクセプター、PAT6をドナーとする光誘起電荷移動に基づく電荷分離に起因するとして説明した。この光誘起電荷移動の効果はバンドギャップの小さなPAT6のみの光励起によっても生ずることがわかった。

参考文献

- 1) K. Yoshino, X. H. Yin, S. Morita, T. Kawai and A. A. Zakhidov: *Solid State Commun.* **85** (1993) 85.
- 2) K. Yoshino, X. H. Yin, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, T. Noguchi and T. Ohnishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L357.
- 3) S. Morita, S. Kiyomatsu, X. H. Yin, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yoshino: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 2860.
- 4) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl: *Science* **258** (1992) 1474.
- 5) L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13835.
- 6) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl: *Phys. Rev.* **48** (1993) 15425.
- 7) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. Srdranov, A. J. Heeger and F. Wudl: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 585.
- 8) S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L873.
- 9) S. Morita, S. B. Lee, A. A. Zakhidov and K. Yoshino: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256** (1994) 839.
- 10) R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino: *Chem. Express* **1** (1996) 635.
- 11) M. Onoda: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 1327.

第4章 ドナー-アクセプター導電性高分子複合体の電子・光物性

4-1 はじめに

導電性高分子は、その多くがバンドギャップが2 eV程度であるため可視域に吸収を持ち、また光電変換特性も優れていることから光電変換素子への応用が期待されている。可溶性導電性高分子は、スピコート法等により容易に大面積を持つ薄膜を作製することができるため、実用的にも特に興味深く、これを用いた光電池について多くの研究がなされている^{1,2)}。

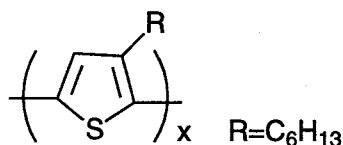
ドナーである導電性高分子にアクセプターであるC₆₀を数mol%ドーピングすることで光伝導の増大が起こり、これが両者の間での光誘起電荷移動によって正の荷電キャリアの生成効率の高効率化及び長寿命化が生じるとして解釈されることはこれまでに述べた通りであるが、この場合、C₆₀のドーピング率が低く、電子がC₆₀間を伝導することができないため、アクセプターであるC₆₀へ移動した電子はトラップされるだけでほとんど伝導に寄与しないと考えられる。すなわち、これらのドナー-アクセプター導電性高分子複合体では、アクセプター濃度がパーコレーション臨界濃度^{3,4)}以下であるため電子が伝導できないと考えられる。

導電性高分子へのC₆₀の高濃度ドーピングは、トルエンやキシレンといった導電性高分子との共通溶媒に対するC₆₀の溶解度が低いため困難である。しかしながら近年、C₆₀に側鎖を付与することで溶解度を高めたもの⁵⁾やシアノ基等の電子吸引性の強い置換基を付けることでアクセプター性を強めた導電性高分子^{6,7)}と、従来からある導電性高分子とをほぼ対等に混合したドナー-アクセプター導電性高分子複合体を太陽電池に適用し、高効率の光電変換が実現されることが報告されている。これらの複合体ではドナーもアクセプターもパーコレーション臨界濃度以上含まれているため、正負の両キャリアを伝導に寄与させる事ができると考えられる。このように、ドナー-アクセプター導電性高分子複合体の光伝導特性においては、光誘起電荷移動と並び、その電荷輸送特性も重要であると考えられる。

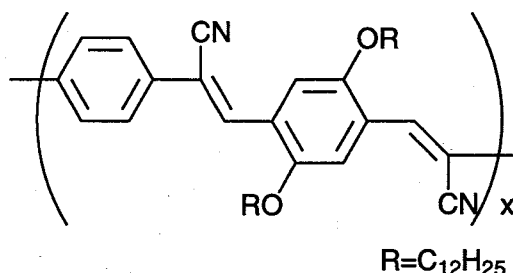
本章では、このようなドナー-アクセプター導電性高分子複合体を用いた単層型素子の光起電力特性と電荷輸送特性について検討する。

4-2 ポリ(3-アルキルチオフェン)-シアノ置換ポリ(p-フェニレンビニレン)複合体を用いた光起電力素子

本節ではアルキル鎖長6のポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)である、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(PAT6)と、シアノ置換された可溶性ポリ(p-フェニレンビニレン)誘導



PAT6



CNPPV

図4-1 ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (PAT6) 及びシアノ置換ポリ(p-フェニレンビニレン) (CNPPV) の分子構造

体 (CNPPV) との複合体を用いた光起電力素子について調べている。PAT6 及び CNPPV の分子構造を図4-1に示す。この複合体において、PAT6はドナーとして、CNPPVはアクセプターとして機能することが期待される。また、このような導電性高分子同士の複合体においては、相分離によってフラクタル状のネットワークが形成される事が期待される。

PAT6-CNPPV 複合体はPAT6 及びCNPPVのトリクロロエチレン溶液 (0.1 mol/l) を混合し、超音波洗浄機を用いて攪拌することで調製した。光電変換素子はインジウム・スズ酸化物 (ITO) コートしたガラス基板の上にスピコートした複合体の薄膜上に、Al電極を蒸着することで作製した。蒸着方法は3-2で述べた通りである。素子構造は、ITO/PAT-CNPPV/Alであり、素子面積は $3 \times 3 \text{ mm}^2$ である。また、蛍光測定には石英基板の上に複合体の薄膜をスピコートした試料を用いた。

蛍光スペクトルは蛍光分光光度計 (日立F-2000) を用いて測定した。電流-電圧特性はソース・メジャーユニット (Keithley 237) を用いて測定した。ITO電極に正の電圧を印加した時を順バイアスとする。光照射効果の測定では、Xeランプ (350 W) からの光を分光器で単色化してITO電極側から照射した。このとき600 nm以上の光照射時には二次回折光を抑制するために色ガラスフィルタ (Y-48) を用いた。光電流スペクトルの校正は照射光強度で除算することで行った。電流-電圧特性への光照射効果を調べる際には、校正後の光電流スペクトルのピーク波長である600 nm (2.6 eV) の光を照射した。これらの測定はすべて真空中で行った。

図4-2にPAT6-CNPPV複合体における、PAT6及びCNPPVの蛍光強度のPAT6濃度依存性を示す。複合体における蛍光スペクトルは両者の単体における蛍光スペクトルを

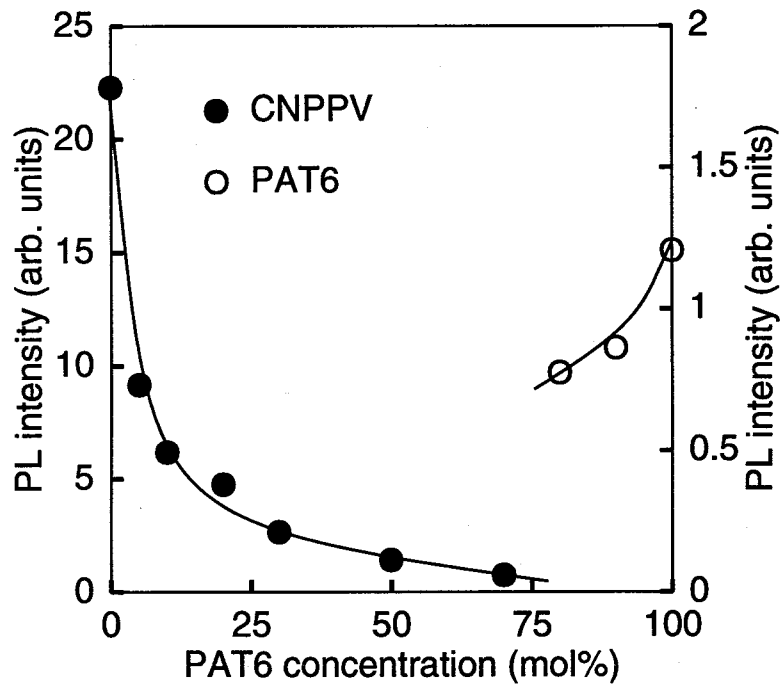


図4-2 PAT6-CNPPV 複合体における蛍光のPAT6濃度

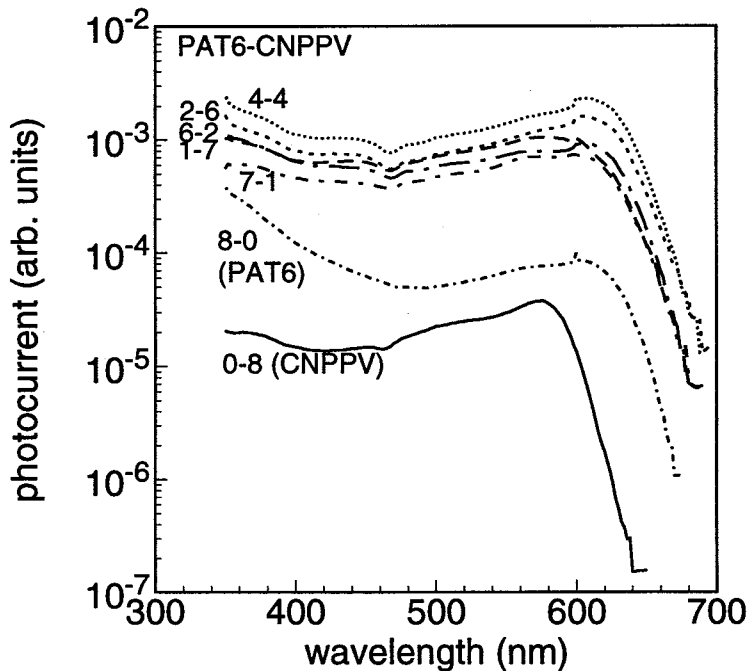


図4-3 依存性ITO/PAT6-CNPPV/Al素子における短絡光電流スペクトル

足し合わせたものにほぼ等しい。PAT6濃度の増加と共にCNPPVの蛍光が消光され、また、CNPPV濃度の増加と共にPAT6の蛍光が消光されている。このことは、PAT6はCNPPVの、またCNPPVはPAT6の蛍光の消光中心となっている事を示している。

様々な混合比におけるITO/PAT6-CNPPV/Al素子の短絡光電流スペクトルを図4-3に示す。CNPPV単体を用いた素子に比べPAT6単体を用いた素子の方が短絡光電流が小さい。また、PAT6に12.5 mol%という比較的少量のCNPPVの導入した場合に短絡光電流

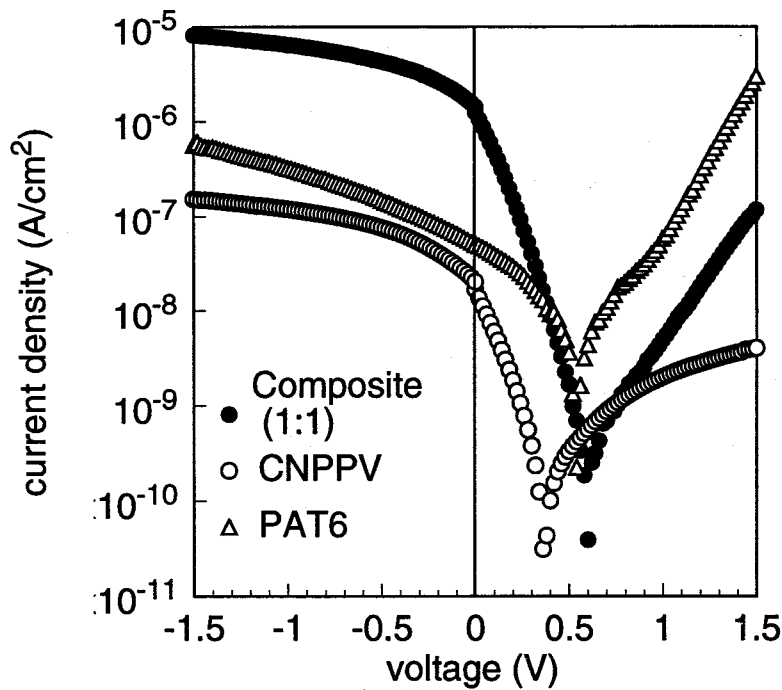


図4-4 ITO/PAT6-CNPPV/Al素子における電流密度-電圧特性

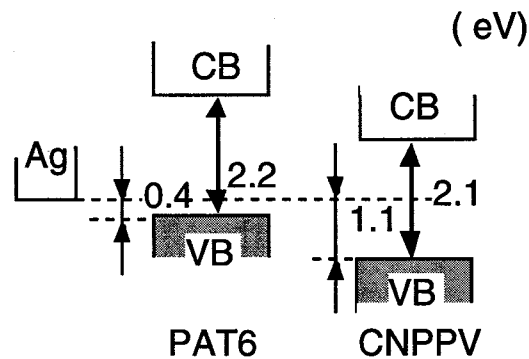


図4-5 PAT6及びCNPPVの電子エネルギー構造

が1桁以上増加する、しかしながらそれ以上CNPPVの濃度を上げてても大きな変化は見られない。これはCNPPVにPAT6を導入する過程でも同様である。最も大きな短絡光電流はPAT6とCNPPVを50mol%ずつ混合した複合体で観測されている。また、そのスペクトルの立ち上がりエネルギーとピークエネルギーは、CNPPV単体のものを除いて、全てPAT6と等しい。このように、光電流の増大が導電性高分子の濃度比に対し急激に立ち上がり、それ以上の濃度比には余り依存しないことは、PAT6-CNPPV複合体においてフラクタル状のネットワークが形成されていることを示唆すると考えられる。

図4-4にCNPPV、PAT6及びPAT6:CNPPV複合体(濃度比1:1)の各材料を用いた素子の、照射時(波長600nm)における電流密度-電圧特性を示す。複合体を用いた素子では、短絡光電流は $1.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、開放光電圧は0.6Vである。一方、PAT6のみを用いた素子ではそれぞれ $50 \text{ nA}/\text{cm}^2$ 及び0.54V、またCNPPVのみを用いた素子では

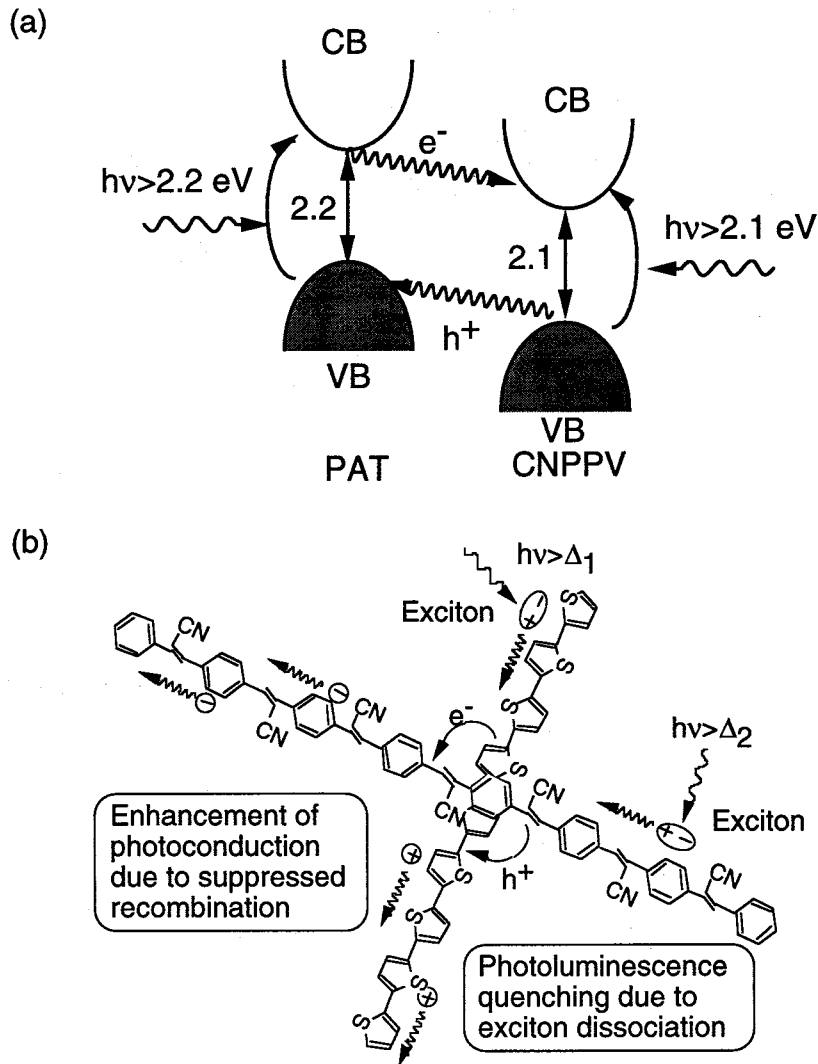


図4-6 (a) PAT6-CNPPV 複合体における光誘起電荷移動の模式図及び
 (b) PAT6-CNPPV 複合体における電荷輸送の模式図

それぞれ 20 nA/cm^2 及び 0.36 V である。これらの結果は、ドナー-アクセプター導電性高分子複合体を用いた単層型光電池では、それぞれ単体で用いた場合に比べて著しく光起電力特性が改善される事を示している。

PAT6 及び CNPPV の電子エネルギー構造を図4-5に示す。サイクリックボルタンメトリー法により、CNPPV の価電子帯上端のエネルギーは Ag のフェルミエネルギーに対して -1.1 eV 、またバンドギャップエネルギーは光学吸収スペクトルから、 2.1 eV であると評価された。CNPPV と PAT6 の電子エネルギー構造を比較してみると、CNPPV の伝導帯下端のエネルギーが PAT6 のそれに比べて著しく低いことがわかる。このため、PAT6 内に光励起された励起子あるいは励起子ポーラロンが PAT6 と CNPPV との界面において解離し、電子が CNPPV に移動すると考えられる。また、PAT6 の価電子帯上端のエネルギーが CNPPV のそれに比べて著しく高いことから、CNPPV 内に光励起された励起子が

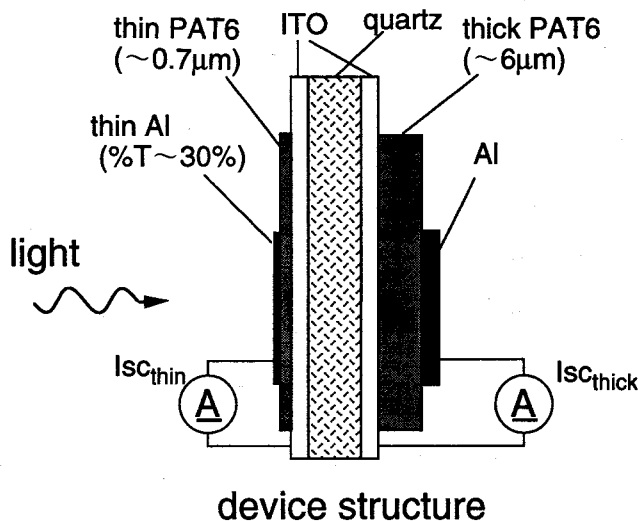
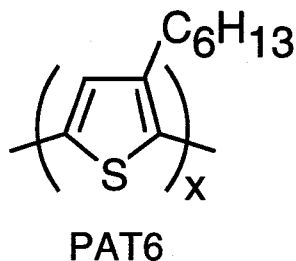


図4-7 ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (PAT6) の分子構造と光センサー素子の構造の構造

PAT6とCNPPVとの界面において解離し、正孔がPAT6に移動する。このようなPAT6とCNPPVとの間の光誘起電荷移動の結果、複合体中の発光再結合確率が低下するためCNPPVとPAT6の蛍光が共に消光したと説明できる。PAT6-CNPPV複合体における光誘起電荷移動の模式図を図4-6(a)に示す。

電子エネルギー構造から、CNPPVには電子輸送性が期待できる。このことから、光誘起電荷移動の結果CNPPVに移動した電子はCNPPV中を移動し、電極に達すると考えられる。一方、PAT6は正孔輸送性の導電性高分子であり、PAT6に移動した正孔はPAT6中を移動し、電極に達すると考えられる。このようにキャリアが空間的に分離されるため、電子-正孔対の再結合確率が低下し、複合体中におけるキャリアは単体における場合より長寿命であると考えられる。このことを模式的に図4-6(b)に示した。

4-3 単層型光起電力素子における光電流スペクトルの膜厚依存性

前節で検討したような導電性高分子を用いた単層型光起電力素子では、導電性高分子の膜厚によって光電流スペクトルが大きく変化する。これは、導電性高分子自身の光学吸収によるフィルター効果のためであると考えられる。本節ではポリ(3-ヘキシルチオフェン) (PAT6) を用いた単層型光起電力素子について膜厚の違いによる光電流スペクトルの

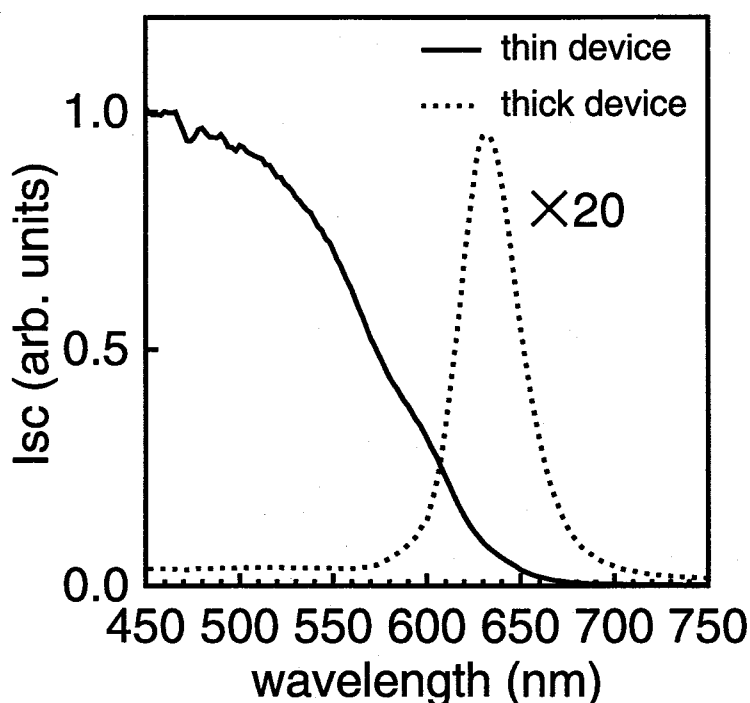


図4-8 薄膜素子及び厚膜素子の短絡光電流スペクトル

変化を調べ、次いでこれを利用した色センサ素子を提案する。

図4-7に本節で検討した素子の構造を示す。この素子は一直線上に配置された、膜厚の異なる二つの光起電力素子から構成されており、以下のようにして作製した。両面にインジウム・スズ酸化物 (ITO) コートした石英基板の一方の面にPAT6厚膜を濃度41.5 g/lのクロロホルム溶液から回転数300 rpmでスピコートし、もう一方の面にはPAT6薄膜を10 g/lのクロロホルム溶液から回転数3000 rpmでそれぞれスピコートした。このときのそれぞれの膜厚は厚膜では約6 μm 、薄膜では約0.7 μm であった。その後、厚膜の上部に不透明のAl電極を、薄膜の上部には可視光における透過率が約30%のAl電極をそれぞれ真空蒸着した。以下、それぞれの光起電力素子を厚膜素子及び薄膜素子と呼ぶ。

短絡光電流の測定では、Xeランプ (350 W) からの光を、分光器で単色化して半透明Al電極側 (薄膜素子側) から照射し、エレクトロメータ (Keithley 617) を用いて測定した。このとき600 nm以上の光照射時には二次回折光を抑制するために色ガラスフィルタ (Y-48) を用いた。光電流スペクトルの校正は照射光強度で除算することで行った。測定は真空中で行った。

図4-8に薄膜素子及び厚膜素子の短絡光電流スペクトルを示す。薄膜素子の短絡光電流は、バンドギャップ近傍での立ち上がりから短波長となるに従って単調に増加している。一方、厚膜素子の短絡光電流スペクトルはバンドギャップ近傍に鋭いピークを示し、それより短波長側ではピークに比べて微小ではあるがほぼフラットな特性を示している。

このような膜厚による光電流スペクトルの形状の違いは以下のようにして説明できる。

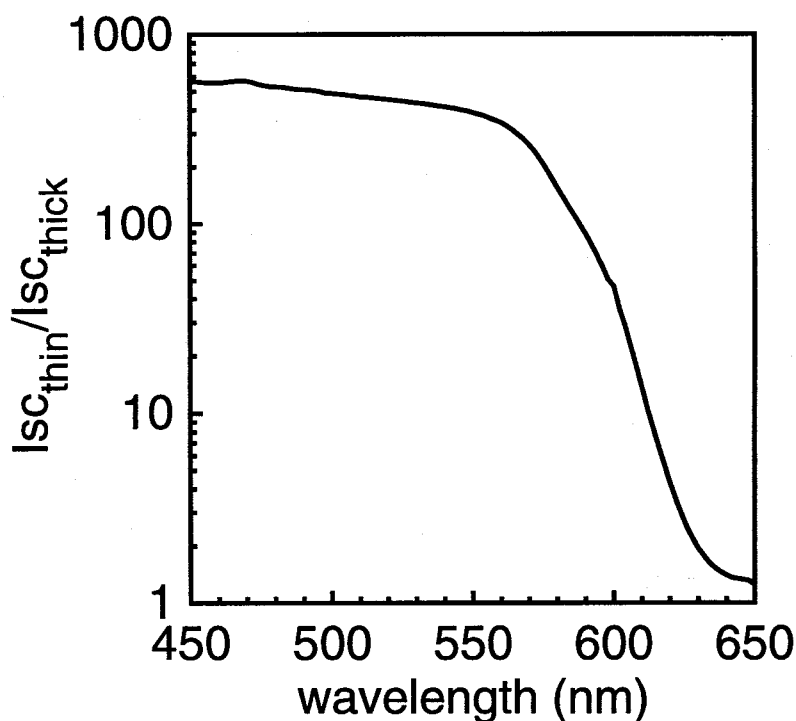


図4-9 図4-8から計算した $I_{sc}^{thin} / I_{sc}^{thick}$ スペクトル

薄膜素子と厚膜素子のどちらでも、バンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光の照射によって生成された励起子あるいは励起子ポーラロンは高分子中を拡散し、主にAl電極との界面で解離し正キャリアとなり、光電流として観測されると考えられる。すなわち、光電流強度は主に、PAT6/Al電極界面に到達する励起子の濃度に依存するが、これは、膜内のある地点での励起子濃度と、その地点とAl電極との距離で決定されると考えられる。

薄膜素子の場合には、PAT6の吸収ピーク波長である500 nmにおいても吸光度が0.5程度であり、どの波長範囲においても膜内が一様に照射されるために、光吸収スペクトルと類似の形状の大きな光電流が観測される。

一方、厚膜素子の場合を考えると、照射光のエネルギーがバンドギャップエネルギーよりも著しく大きな場合、導電性高分子膜の吸光度が大きく、Al電極近傍には僅かな光しか到達しないため、僅かな光電流しか流れない。しかしながら、照射光のエネルギーがバンドギャップ近傍のごく限られた範囲内では、厚膜素子においても吸光度は小さく、そのAl電極には薄膜素子におけるのと同程度の光が入射し、薄膜素子と同程度の電流を出力すると考えられる。

以上の考察から、導電性高分子の膜厚により、単層型光起電力素子の短絡光電流スペクトルの形状とピーク波長が変化することが理解できる。つまり、厚い膜であればある程、より長波長側に、より鋭いピークが現れると考えられる。

図4-8から計算した、薄膜素子の短絡光電流 (I_{sc}^{thin}) と厚膜素子の短絡光電流 (I_{sc}^{thick}) との比である $I_{sc}^{thin} / I_{sc}^{thick}$ スペクトルを図4-9に示す。可視域において、短

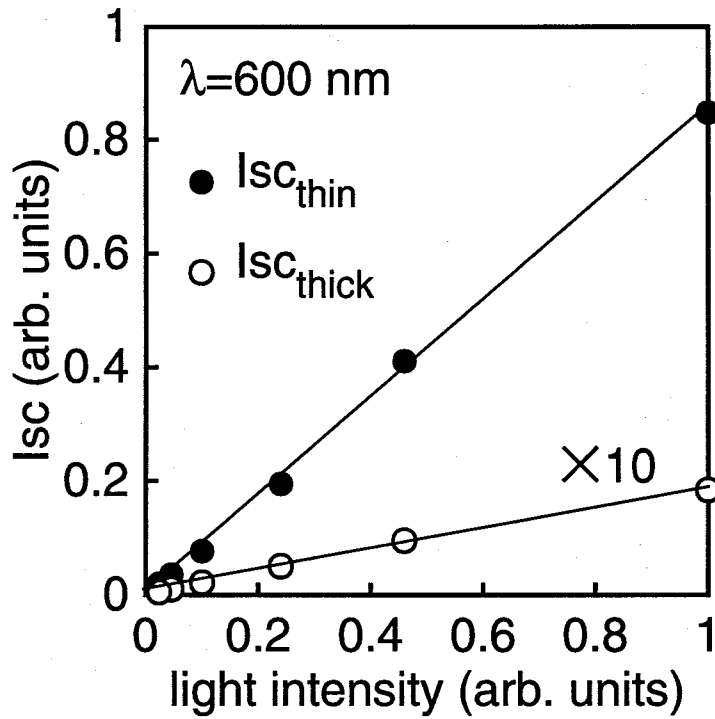


図4-10 波長600 nmにおける薄膜素子及び厚膜素子の短絡光電流の照射光強度依存性

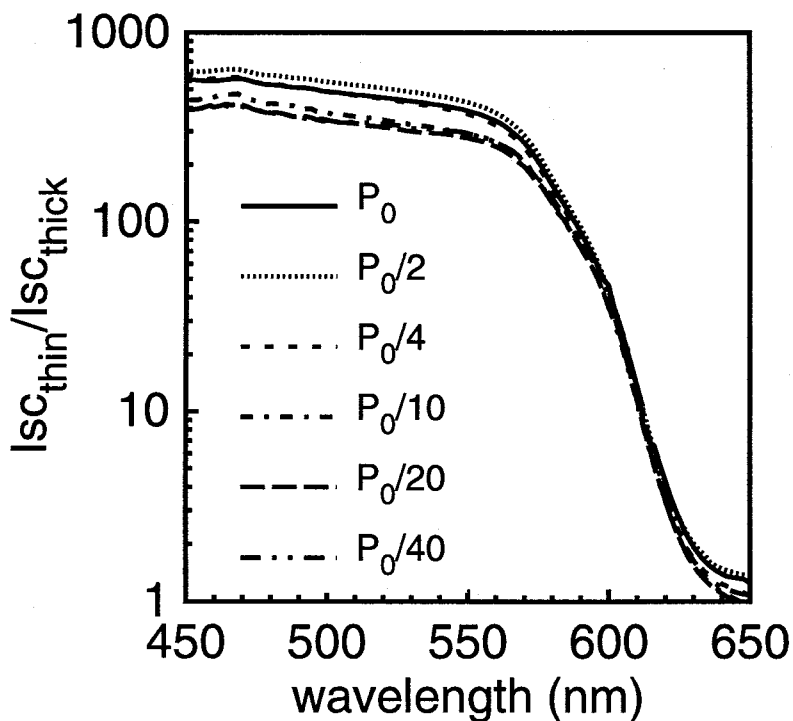


図4-11 $I_{sc_{thin}}/I_{sc_{thick}}$ スペクトルの照射光強度依存性

波長となるにつれ $I_{sc_{thin}}/I_{sc_{thick}}$ が単調に増加している。このことは、図4-7に示した素子が色センサとして機能することを示している。すなわち、 $I_{sc_{thin}}/I_{sc_{thick}}$ を計測することで、照射されている単色光の波長を判断することができる。本研究では電流比 $I_{sc_{thin}}/I_{sc_{thick}}$ をパーソナルコンピュータに取り込んだ短絡光電流スペクトルにより計算したが、

実際には、これは対数増幅器を使用することでアナログ量のまま演算可能である。

図4-10に照射光の波長600 nmにおける、薄膜素子及び厚膜素子の短絡光電流の照射光強度依存性を示す。いずれの素子でも、短絡光電流は照射光強度に比例している。この結果は、2桁の強度範囲にわたり $I_{sc_{thin}}/I_{sc_{thick}}$ が照射光強度に依存しないことを示している。実際、図4-11に示すように、照射光強度を2桁の範囲で変化させてもほぼ同一の $I_{sc_{thin}}/I_{sc_{thick}}$ スペクトルが得られることが確かめられる。

本節で試作した素子では、黄緑色から赤色の範囲では高い分解能が得られているが、青色から緑色の範囲では分解能が低い。しかしながら、導電性高分子膜厚の調整により個々の光起電力素子の光電流スペクトルを最適化することで、この領域でも高分解能を持つ素子が実現できると考えられる。また、前節で述べたようなドナー-アクセプター複合体を用いることでより高感度の素子も実現できると考えられる。

他の色センシング・システムに比べ、本節で試作した素子は構造が簡単であり、また大面積の導電性高分子薄膜も作製しやすいため、大面積な色センシング・システムを構成したり、イメージ・センサ等へ集積化する際、有利であると考えられる。

4-4 ドナー-アクセプター導電性高分子複合体における電荷輸送特性

光照射下のドナー-アクセプター導電性高分子複合体においては、両者間の光誘起電荷移動に基づき、ドナーには正孔が、アクセプターには電子がそれぞれ注入される。このとき、それぞれの要素の濃度が電荷の輸送に対して重要な意味を持つ。例えばアクセプターの濃度が高く複合体中の至る所でつながっている場合、電子は負のキャリアとなりアクセプター中を移動して伝導に寄与することが可能であるが、濃度が低ければ電子は単にアクセプターにトラップされるだけで、ほとんど伝導に寄与できないと考えられる。

パーコレーション理論によれば、空間中にある要素をランダムに詰めていったとき、ある体積濃度において空間全体にわたる無限大のネットワークができる。この体積濃度をパーコレーション臨界濃度という。つまり、ドナー-アクセプター導電性高分子複合体におけるパーコレーション過程を調べることで、その電荷輸送特性の理解のために重要であると考えられる。

実験的にパーコレーション過程を検討するために、絶縁性の媒質に良導体の材料を混入していった場合の電気伝導が調べられている。しかしながら、本章で検討しているドナー-アクセプター導電性高分子複合体のように、媒質と要素が共に半導体であり導電率の差が大きい場合には、単純な電気伝導の測定ではパーコレーション過程を調べることができない。

本節では、ドナー-アクセプター導電性高分子複合体をチャンネル層に用いた絶縁ゲート型電界効果トランジスタ(FET)の特性を調べる事により、その電荷輸送特性を検討する。

ドナー-アクセプター導電性高分子複合体として、正孔輸送性を持つ導電性高分子であ

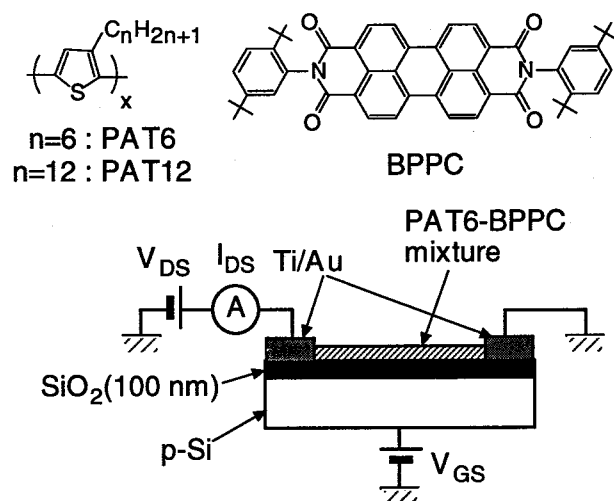


図4-12 ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (PAT6)、ポリ(3-ドデシルチオフェン) (PAT12) 及び N,N'-bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylene dicarboximide (BPPC) の分子構造と FET の素子構造

るポリ(3-ヘキシルチオフェン) (PAT6) 及びポリ(3-ドデシルチオフェン) (PAT12) と電子輸送性分子である N,N'-bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylene dicarboximide (BPPC) との複合体を用いた。この場合、PATがドナー、BPPCがアクセプターである。PAT6及びBPPCの分子構造と、FETの構造を図4-12に示す。MIS型FETを構成するための基板として、p型Si基板に100 nmのSiO₂膜を熱的に成長させ、さらにその上部にTi/Au=50/250 nmの一組の櫛形電極を取り付けたものを用いた。PAT6及びBPPCの濃度0.01 mol/lのクロロホルム溶液を適量混合し、超音波洗浄機を用いて攪拌した後、基板にスピコートした。チャンネル長L及びチャンネル幅Wは10 μm及び1 cmである。電流-電圧特性はソース・メジャーユニット (Keithley 237) 及びエレクトロメータ (Keithley 617) を用い、室温、真空中で測定した。

BPPCのドーパ率が0 mol%、即ちPAT6のみをチャンネル層とした場合のFETの、p型動作領域(負のドレイン及びゲート電圧)及びn型動作領域(正のドレイン及びゲート電圧)における電流-電圧特性を図4-13に示す。p型動作領域において、ドレイン電流はゲート電圧の絶対値の上昇と共に増大し、また高ドレイン電圧領域では飽和する、一般的なFETの電流-電圧特性を示す。一方、n型動作領域においてはドレイン電流はドレイン電圧の上昇と共に単調に増加し飽和特性が見られない。さらに、ゲート電圧の上昇と共に急激に減少している。これらの電流-電圧特性は正孔輸送性材料をチャンネル層に用いたFETで一般的に見られるものである。

負のゲート電圧が印加されると、酸化膜に接したチャンネル層中に正の電荷が集積される。有機FETにおいてこれまでに反転層の形成は報告されていない。すなわち、負のゲート電圧によってチャンネル層中に集積された正電荷は、正孔輸送材料中では正のキャリア

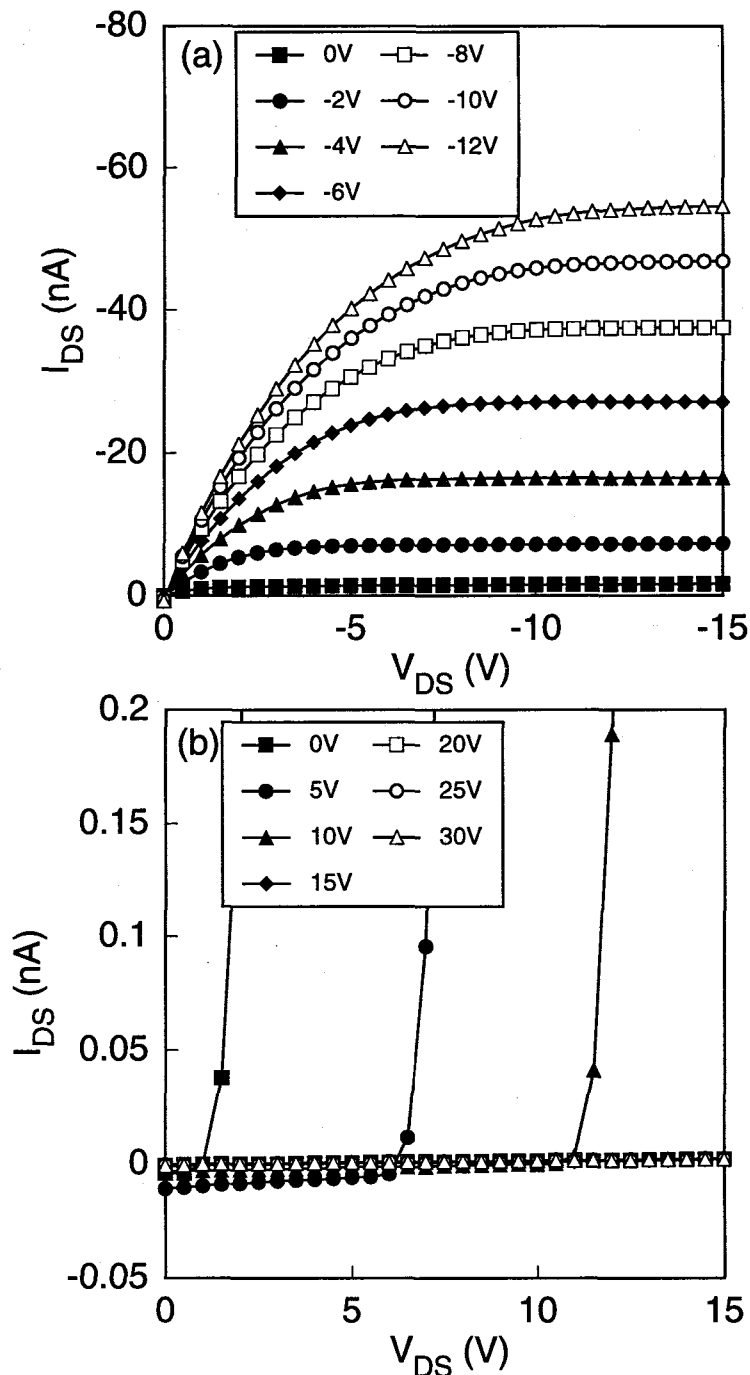


図4-13 PAT6を用いたFETの電流-電圧特性：(a) p型動作領域、
(b) n型動作領域

となるが、電子輸送性材料では負のキャリアをトラップすることになる。すなわち、チャンネル層材料の正孔輸送性は強調され、電子輸送性は弱められる。一方、正のゲート電圧が印加された場合、酸化膜に接したチャンネル層中に負の電荷が集積されるために、チャンネル層材料の電子輸送性は強調され、正孔輸送性は弱められる。図4-13に示した電流-電圧特性はPAT6が正孔輸送性を持っており、電子による電荷輸送はほとんど無視できることを示している。

絶縁ゲート型FETの線形領域 ($|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_{th}|$) における電流-電圧特性は一般に、 $I_{DS} = \mu C_{ox} (W/L) V_{DS} (V_{GS} - V_{th})$ で表される。ここで、 μ 、 C_{ox} 及び V_{th} はそれぞれ

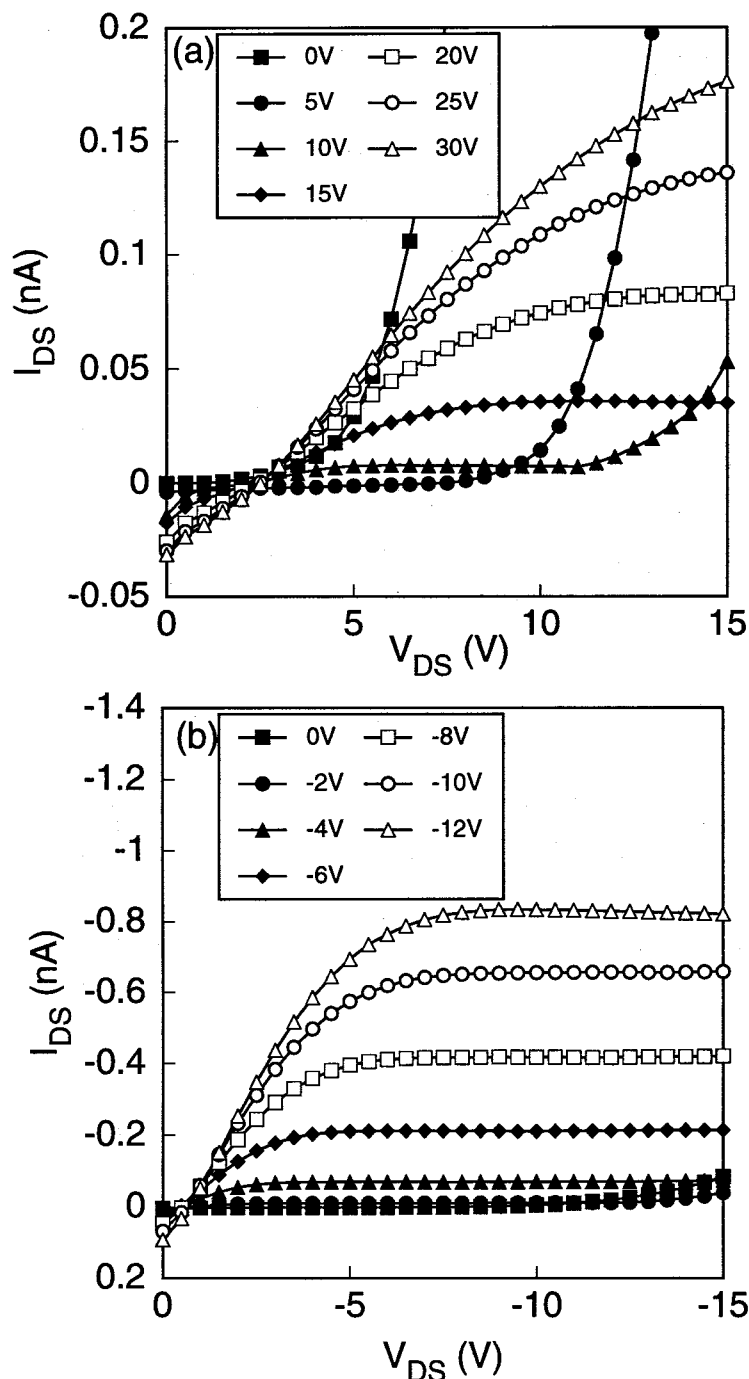


図4-14 PAT6-BPPC (25mol%) 複合体を用いたFETの電流-電圧特性：
 (a) n型動作領域、(b) p型動作領域

れ移動度、酸化膜の単位面積当たりの容量および閾値電圧を示す⁸⁾。この式を用いると、図4-13に示した特性から、PAT6における正孔の移動度は $2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と評価できる。この値はこれまでに報告されている移動度とほぼ等しい⁹⁾。

図4-14にBPPCを25mol%含む複合体をチャネル層に用いたFETの電流-電圧特性を示す。チャネル層にPAT6のみを用いた場合と大きく異なり、電子性電流も正孔性電流も流れる両極性FETの特性となっている。すなわち、p型動作領域では定性的にPAT6のみのFETと同様であるが、ゲート電圧が10V以上の場合のn型動作領域における特性が、チャネル層に電子輸送性材料を用いたFETに典型的に見られるものとなっている。すな

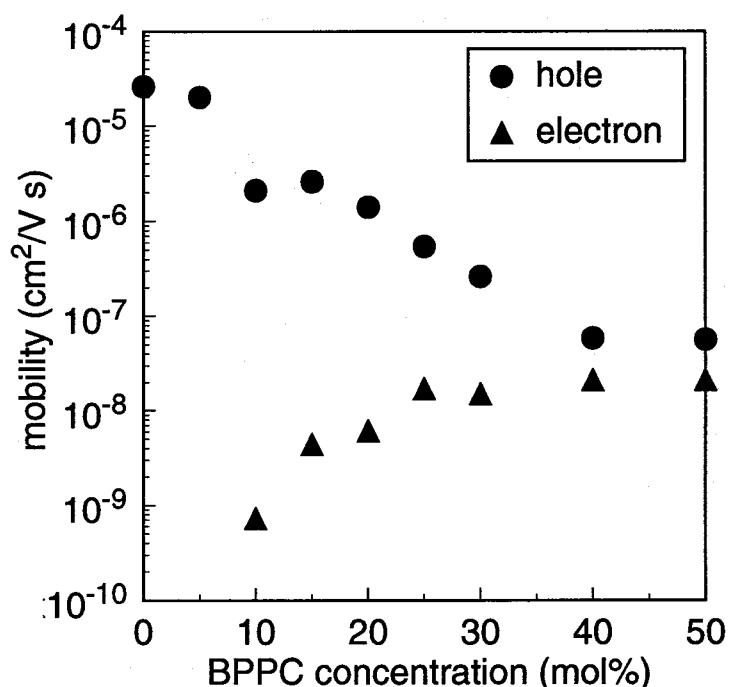


図4-15 PAT6-BPPC 複合体における正孔及び電子の移動度の BPPC 濃度依存性

わち、高ドレイン電圧領域でドレイン電流が飽和する傾向が見られる。この図から、BPPCを25mol%含む複合体における正孔の移動度は $5.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子の移動度は $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と評価される。

以上の結果からもわかるように、FETでは、ゲート電圧によってチャネル層を伝導するキャリアの極性を選択できる。この特徴を生かし、その電流-電圧特性を測定することでドナー-アクセプター複合体の電子輸送過程と正孔輸送過程を分離して調べることが可能であるが、このようなFETを用いたパーコレーション過程の実験方法の提案は本研究が最初であると思われる。

様々なBPPC濃度の複合体をチャネル層とするFETを作製し、電流-電圧特性を調べ、移動度を評価した。その結果を図4-15に示す。BPPC濃度が5mol%以下ではn型の動作が確認できず、電子の移動度を評価することが不可能であった。このことは、PAT6-BPPC複合体における電子輸送がパーコレーション過程で支配されており、パーコレーション臨界濃度が5mol%から10mol%の間に存在することを示している。

絶縁体媒質に導電体を体積濃度 P で混入する場合の導電率 σ はベキ関数 $\sigma \sim (P-P_c)^t$ で表される。ここで、 P_c はパーコレーション臨界濃度、 t はパーコレーション臨界指数と呼ばれる。色素をドーブした高分子の移動度も同様な関数で表されることが報告されている¹⁰⁾。そこで、図4-15の電子の移動度 μ を同様なベキ関数 $\mu \sim (P-P_c)^t$ で解析してみると、図4-16に示すように、明らかに複合体中における電子の移動度はBPPC濃度に対し、このようなベキ関数的な依存性を持つことがわかる。ここで、 P_c 及び t はそれぞれ8mol%及び1.5と与えられる。これらの値は球状の粒子のモデルを用いて理論的に計算

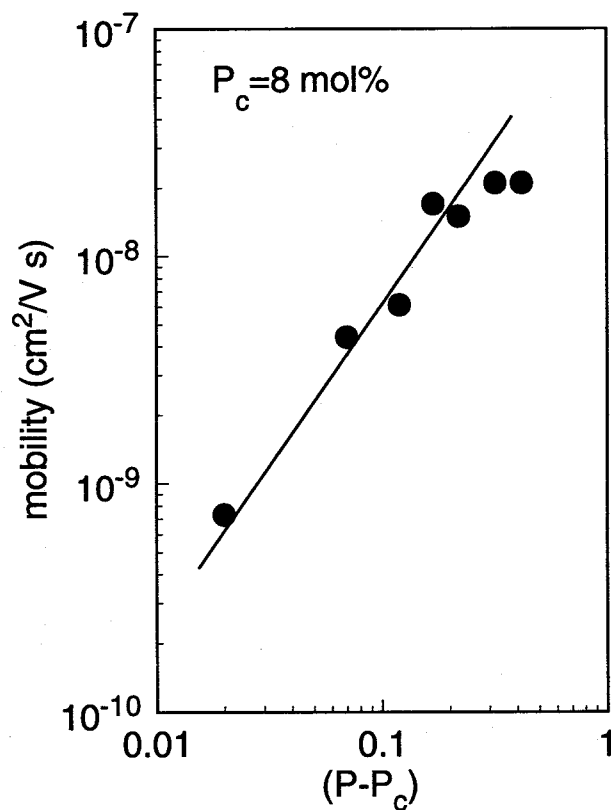


図4-16 PAT6-BPPC 複合体における電子の移動度の、BPPCのパーコレーション臨界濃度との差に対する対数プロット

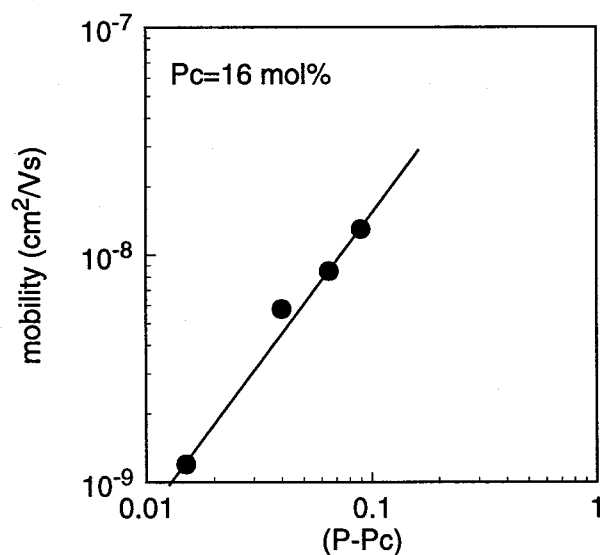


図4-17 PAT12-BPPC 複合体における電子の移動度の、BPPCのパーコレーション臨界濃度との差に対する対数プロット

された値とは異なるが、これはPAT6の単位構造とBPPCにおける π 電子系の大きさや形状の違いを反映した結果と考えられる。

図4-17は導電性高分子としてPAT6の代わりにPAT12を用いた場合の移動度のBPPC濃度依存性を示す。PAT12-BPPC複合体においてもPAT6-BPPC複合体の場合と同様に、電子の移動度がBPPC濃度に対しベキ依存性を持つことが図4-18よりわかる。

このときの P_c 及び t はそれぞれ 16mol% 及び 1.5 と与えられる。

X線回折により、PAT6とPAT12の結晶構造は斜方晶系の格子であり、PAT12のアルキル鎖に平行な軸である a 軸の格子定数はPAT6の2倍であり、b 及び c 軸の格子定数は両者の間ではほぼ等しいことが明らかにされている¹¹⁾。すなわち、PAT6と等しい繰り返し単位を含むPAT12の体積はPAT6の約2倍となる。このことから、実験で得られたPAT12-BPPC複合体における P_c はPAT6-BPPC複合体の P_c の2倍であるが、これらの値は体積濃度という意味では等しいことがわかる。この結果は複合体中における電子輸送がパーコレーション過程に支配されていることを裏付けるものである。

4-5 まとめ

本章で得られたドナー-アクセプター導電性高分子複合体を用いた単層型素子の光起電力特性と電荷輸送特性についての結果は以下の様にまとめられる。

- (1) PAT6-CNPPV 複合体において、PAT6 及び CNPPV の蛍光の消光を見出した。また、この複合体を用いて単層型光起電力素子を作製し、それぞれの導電性高分子単体を用いた場合に比べて著しく光起電力特性が改善されることを見出した。これらの結果はPAT6をドナー、CNPPVをアクセプターとする光誘起電荷移動によって説明できる。
- (2) 導電性高分子を用いた単層型光起電力素子の短絡光電流スペクトルがその膜厚に大きく依存することを示し、このことを利用した色センサを提案、実証した。
- (3) PAT6-BPPC 複合体及びPAT12-BPPC 複合体における電荷輸送特性を絶縁ゲート型FETを用いた実験によって調べ、このようなドナー-アクセプター導電性高分子複合体における電荷輸送がパーコレーション過程に支配されることを明らかとし、パーコレーション臨界濃度を実験的に決定した。

参考文献

- 1) C. S. Cuo, F. G. Wakim, S. K. Sengupta and S. K. Tripathy: Solid State Commun. **87** (1993) 115.
- 2) G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3422.
- 3) D. Stauffer: "Introduction to Percolation Theory" (Taylor & Francis, London, 1985); 邦訳: 小田垣孝訳: 「浸透理論の基礎」(吉岡書店, 1988).
- 4) 小田垣孝: 「パーコレーションの科学」(裳華房, 1993) .
- 5) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger: Science **270** (1995) 1789.
- 6) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglla, R. H. Friend, S. C. Moratti and A.

- B. Holmes: *Nature* **376** (1995) 498.
- 7) G. Yu and A. J. Heeger: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4510.
- 8) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 2nd. ed., p.440.
- 9) A. Assadi, C. Svensson, M. Willander and O. Inganas: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 195.
- 10) M. Silver, K. Risko and H. Bassler: *Phyl. Mag. B* **40** (1979) 247.
- 11) T. Kawai, M. Nakazono, R. Sugimoto and K. Yoshino: *Synth. Metals* **55-57** (1993) 353.

第5章 新規な導電性高分子接合素子の電界発光特性

5-1 はじめに

Burroughs らによってポリ (*p*-フェニレンビニレン) (PPV) を用いた電界発光 (EL) 素子を実現されて以来¹⁾、導電性高分子を用いた電界発光に関する極めて多くの研究がこれ迄になされている²⁻⁵⁾。特に可溶性導電性高分子は、スピコート法等により極めて簡便に任意の形状を持つ大面積の薄膜を得ることができるため、実用化の面からも非常に期待されている。

発光材料である導電性高分子そのものをうまく設計することで、発光色を制御することができ、また電子/光子変換効率や素子寿命を上げることも期待できることから、様々な分子構造を持つ導電性高分子が発光層に適用されてきた。

一方で、発光効率や素子寿命の問題を解決するだけでなく、新たな機能性を付与するために、発光材料である導電性高分子や電極材料そのものだけではなく、素子構造を工夫する努力がなされている。特に、多色発光素子や、偏光発光素子なども実現される等、素子構造を工夫することで導電性高分子を用いた電界発光素子は極めて多様な可能性を持つといえる。特に近年、導電性高分子等の有機材料と無機材料との複合系が注目を集めているが、このような系の適用により導電性高分子を用いた発光素子の可能性は更に広がるものと考えられる。

本章では、第2章で電子・光物性を検討した新規な可溶性導電性高分子を用いた接合素子及び、無機材料であるポーラスシリコン⁶⁻⁸⁾と導電性高分子とのヘテロ接合素子の電界発光特性について検討する。

5-2 実験方法

一般的な単層型電界発光素子の素子構造を図5-1に示す。波長350 nm以下の発光を観測する必要がある場合にはインジウム・スズ酸化物 (ITO) をコートした石英板を用い、その必要がない場合にはITOコートしたガラス板を基板に用いる。電界発光素子では通常1 μm 以下の薄膜の導電性高分子を用いる。このため、基板上に導電性高分子薄膜を通常10 mg/ml以下のクロロホルム溶液からスピコート法により形成し、その後電子注入電極として、仕事関数の小さなAl電極やMg-In電極を発光面積は $3 \times 2 \text{ mm}^2$ となるように真空蒸着法により取り付ける。大気中の酸素等による劣化を抑えるため、測定は室温・真空中或いは液体窒素中に素子を置いて行った。

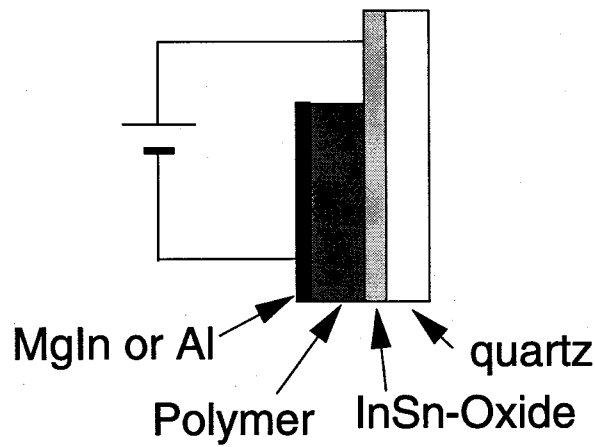


図5-1 一般的な単層型電界発光素子の構造

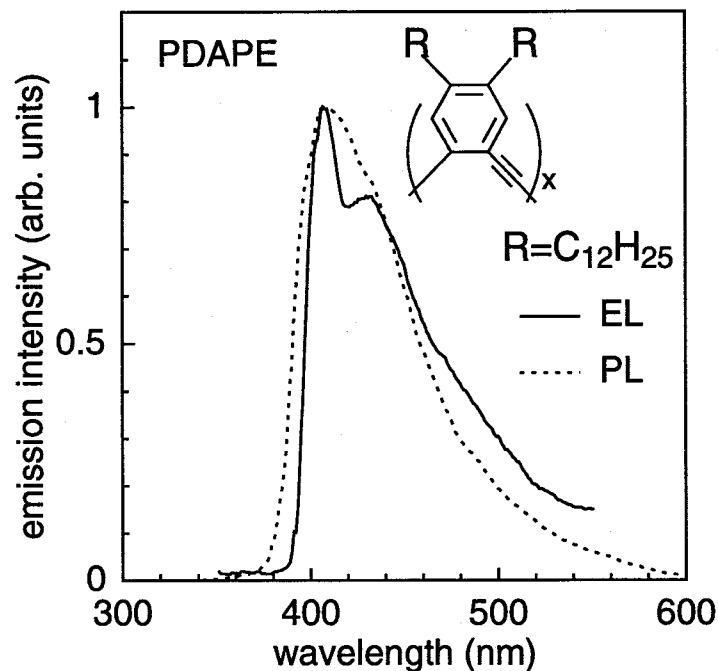


図5-2 PDAPEの電界発光スペクトル及び蛍光スペクトル

5-3 ポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子の電界発光特性

エチニレン基(三重結合構造)を介してフェニル基のオルト位で相互に結合した主鎖骨格を持つポリ(3,4-ジアルキル-1,6-フェニレンエチニレン)(PDAPE)は、2-3節で述べたように、バンドギャップエネルギーが約3.1 eVと大きく、強い青色の蛍光を示すが、これらは特異な主鎖構造に起因すると考えられる。また、電気化学的な測定から伝導帯下端のエネルギーがポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)やポリ(2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンビニレン)(ROPPV)といった他の一般的な導電性高分子よりも低いと見積もられる。このため、電界発光素子においてよく問題となる金属電極からの電子の注入が容易であると考えられる。以上のことから、PDAPEは電界発光素子の材料として極めて

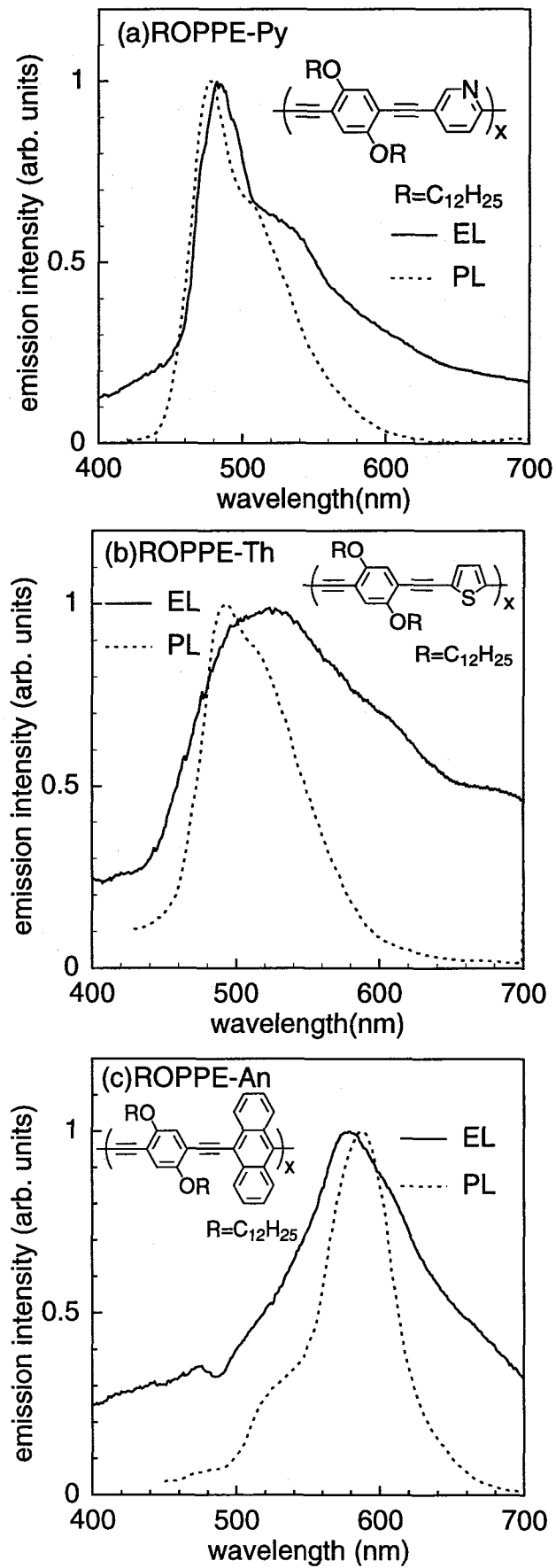


図 5 - 3 ROPPE 系導電性高分子の電界発光スペクトル及び蛍光スペクトル：
 (a) ROPPE-Py (b) ROPPE-Th (c) ROPPE-An

有望であるといえる。

PDAPE を用いた Al/PDAPE/ITO 型接合素子の電界発光スペクトルと、PDAPE の蛍光 (PL) スペクトルを図 5-2 に示す。電界発光特性は液体窒素中で測定した。ITO を正に、Al を負にバイアスした時に発光が見られる。これまでに報告されている殆ど全ての導電性高分子を用いた電界発光素子と同様に、PDAPE を用いた場合にも蛍光スペクトルと類似の電界発光スペクトルが観測される。電界発光スペクトルの方がより明確なサイドバンドが見られるが、これは測定温度の違いが主な原因であると考えられる。蛍光ピーク、電界発光ピーク共に約 410 nm にあり、殆ど違いは見られない。スペクトルからも確認されるように、発光色は青色であり、肉眼で発光色が充分確認できる程度の強度であった。

ポリ (*p*-フェニレンビニレン) (PPV) のビニル基をエチニル基で置き換えた構造を持つポリ (1,4-フェニレンエチニレン) (ROPPE) 系コポリマーである、ポリ (2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンエチニレン-co-ピリジレン) (ROPPE-Py)、ポリ (2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンエチニレン-co-チエニレン) (ROPPE-Th) 及びポリ (2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンエチニレン-co-アントリレン) (ROPPE-An) からの電界発光スペクトル及び蛍光スペクトルを図 5-3 に示す。素子構造は PDPA E の場合と同様に Al/polymer/ITO であり、液体窒素中で測定した。全ての導電性高分子から、肉眼で確認可能な程度の電界発光が得られた。それぞれの電界発光スペクトルの形状は、ほぼ蛍光スペクトルと対応している。若干、電界発光スペクトルに恐らく放電等の影響と考えられる白色スペクトルが重畳している。ROPPE-Py と ROPPE-Th からは蛍光と同じく青緑色の発光が観測されたが、ROPPE-Th の電界発光は ROPPE-Py に比べて著しく弱いものであった。この違いが高分子の主鎖に含まれるピリジル環とチエニル環との違いからくる本質的なものであるのか、或いは高分子に含まれた不純物等の外因性のものであるのかは不明である。一方、主鎖中にアントラセン環を持つ ROPPE-An からの発光は赤色の弱いものであった。

以上電界発光特性は、蛍光の場合と同様に、導電性高分子主鎖中に三重結合を導入することで導電性高分子の実効共役長が短くなり、励起子の閉じこめ効果が増したために、バンドギャップエネルギーの増大や、発光効率の高効率化が生じたものと解釈できる。また、主鎖中にアントラセン基等のエレクトロンリッチな基を導入することでこれらの効果が抑制されるという解釈も、電界発光特性の結果と矛盾しない。

5-4 ポリ (フェニレン-co-チエニレン) 系導電性高分子の電界発光特性

ポリ (1,4-ビス (2-チエニル) -2,5-ジアルコキシフェニレン) (ROPBTP) は主鎖がフェニル環とチエニル環との交互構造で構成された導電性高分子である。主鎖構造が、強い電界発光を示す事で知られるポリ (2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン) (ROPPV) とよく似ていることから、その電界発光特性を検討することは極めて興味深い。

室温及び液体窒素温度で測定した Al/ROPBTP/ITO 型接合素子からの電界発光スペクト

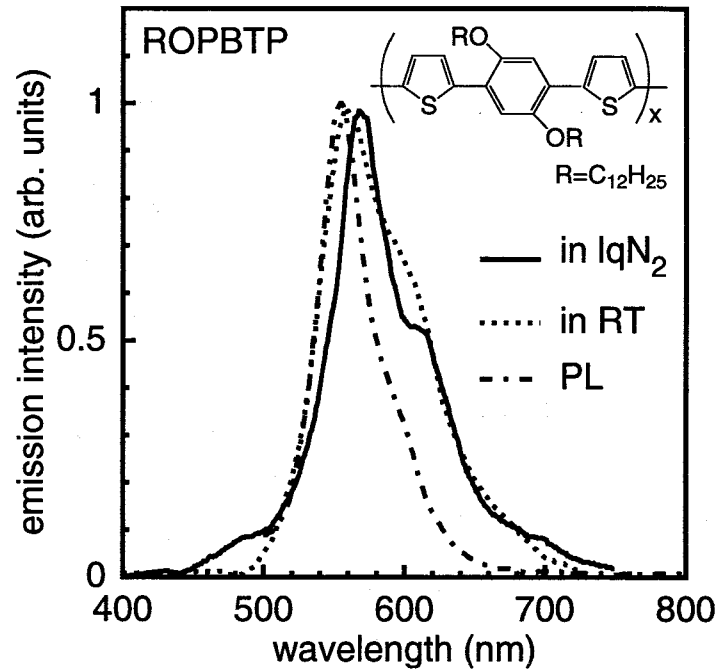


図5-4 ROPBTPの室温及び液体窒素中における電界発光スペクトルと室温における蛍光スペクトル

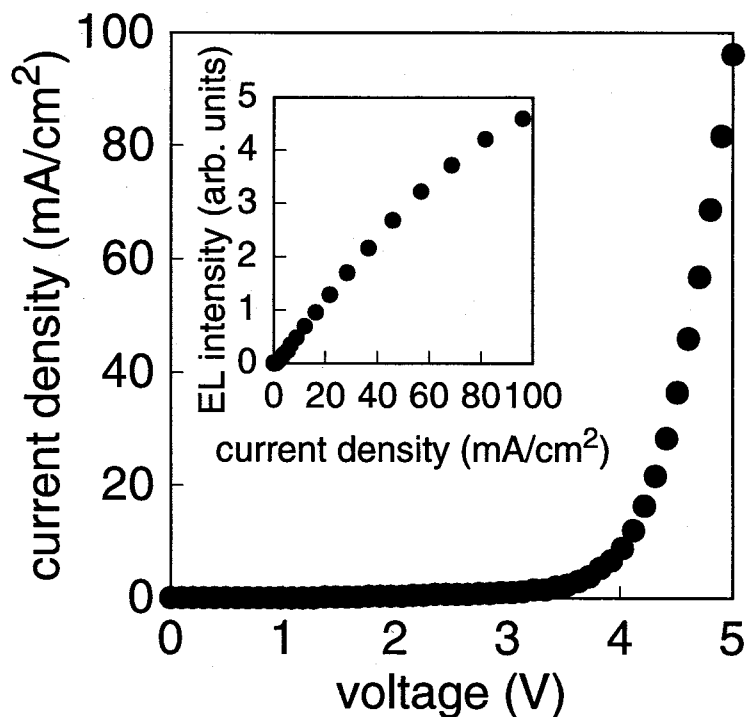


図5-5 Al/ROBPBTP/ITO型素子の電流密度-電圧特性：
挿入図は発光強度-電流密度特性

ルとROBPBTPの室温における蛍光スペクトルを図5-4に示す。ITOを正に、Alを負にバイアスした時に、蛍光と同様のかなり強い緑黄色の電界発光が観測された。室温における電界発光ピークは約570 nmに位置しており、蛍光ピーク（約550 nm）より長波長側へシフトしている。また、長波長側にスペクトル幅が広がっている。このような電界発光が蛍光より長波長化する理由としては、高分子内を流れる電流によってジュール熱

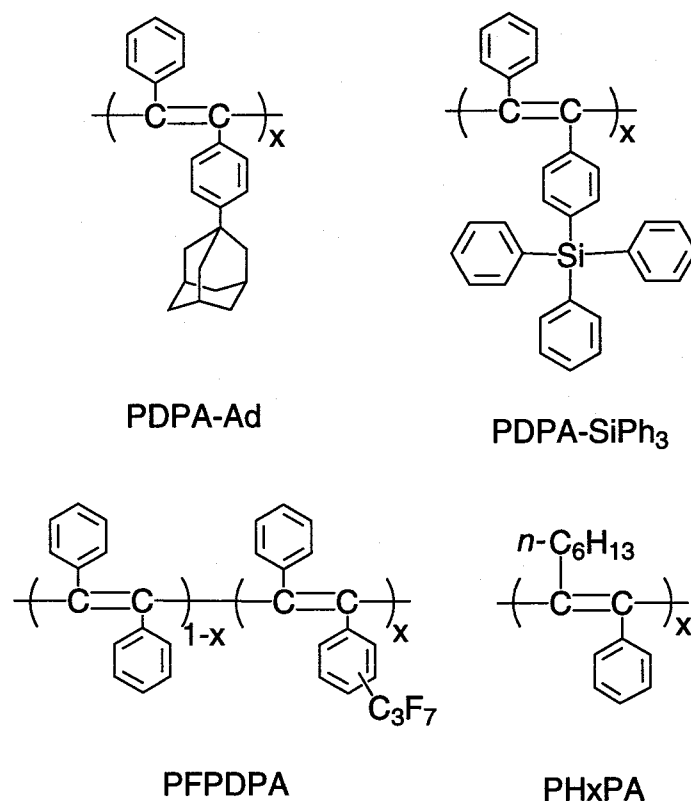


図5-6 二置換型ポリアセチレン誘導体の分子構造

が発生し高分子の温度が上昇することや、キャリアが移動する際に何らかの散乱を受けるために、正負のキャリアが結合してできる発光種である励起子のエネルギーが低下することが考えられる。この傾向は液体窒素中における方が室温におけるよりも顕著であり、サイドピークも液体窒素中における方がより顕著に観測される。

図5-5にAl/ROPBTP/ITO型素子の電流密度-電圧特性を示す。約3.5Vと、比較的低電圧から電流が立ち上がり始める。同図の挿入図として示した発光強度-電流密度特性からわかるように発光強度は電流密度に比例しているため、電流の立ち上がり電圧は発光開始電圧と等しい。

5-5 二置換型ポリアセチレン誘導体の電界発光特性

第2章でも述べたように、導電性高分子研究の初期にLauchlanらにより、*trans*-ポリアセチレンでは蛍光が観測されず、これがソリトンモデルによって説明される、という発表がなされた。ソリトンモデルに従えば、全てのポリアセチレン誘導体は無蛍光であるという予測も成り立ち、実際、これまでポリアセチレン誘導体を電界発光素子等の発光材料として応用する試みは殆どなされていなかった。

しかしながら、吉野らやFitchenによれば*trans*-ポリアセチレンでも弱いながらも蛍光が観測され、蛍光の弱い理由をソリトンモデルではなく、電子状態の対称性に基づいて説

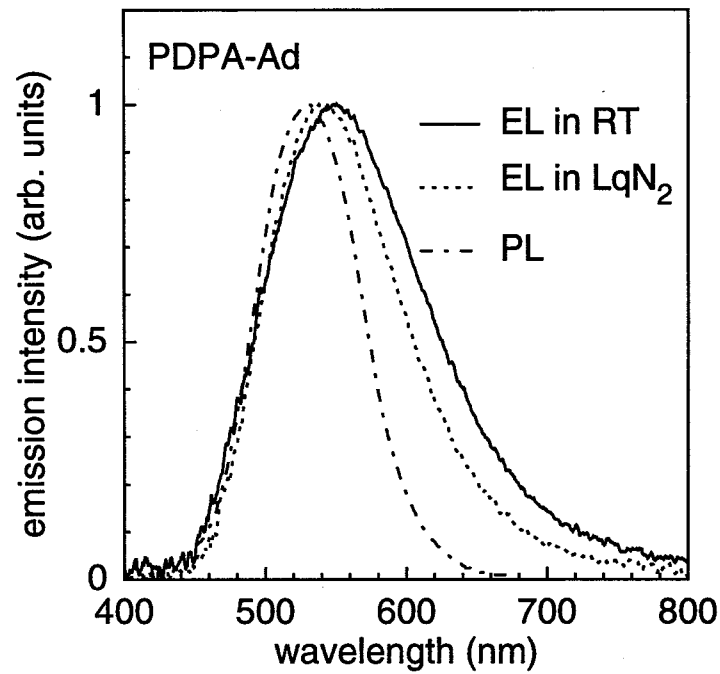


図5-7 PDPA-Adの室温及び液体窒素中における電界発光スペクトルと室温における蛍光スペクトル

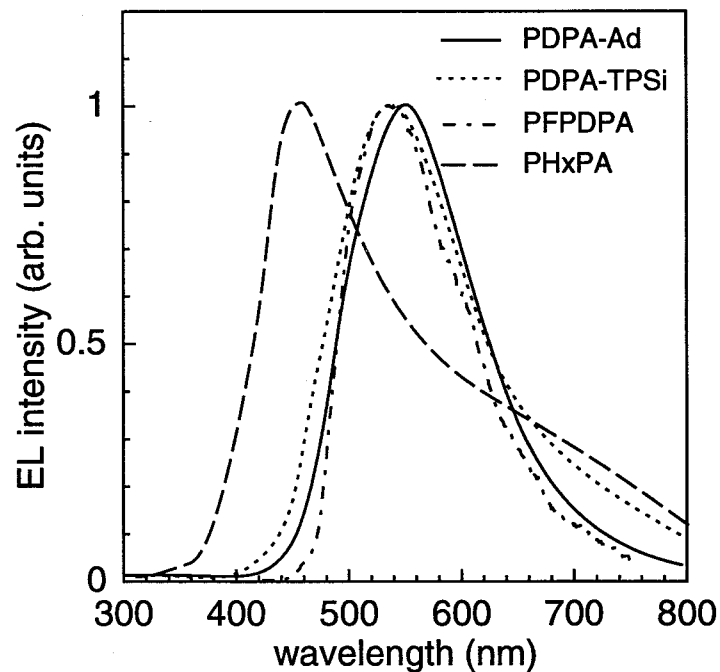


図5-8 PDPA-Ad、PDPA-TPSi、PFPDPA及びPHxPAの電界発光スペクトル

明される。事実、第2章で示したようにポリ(ジフェニルアセチレン)(PDPA)誘導体やポリ(1-ヘキシル-2-フェニルアセチレン)(PHxPA)といった二置換型ポリアセチレン誘導体で、緑色や青色の極めて強い蛍光が観測される。本節では、図5-6に示す、ポリ(1-フェニル-2-*p*-アダマンチルフェニルアセチレン)(PDPA-Ad)、ポリ(1-フェニル-2-*p*-トリフェニルシリルアセチレン)(PDPA-TPSi)、パーフルオロアルキル化ポリ(ジフェニ

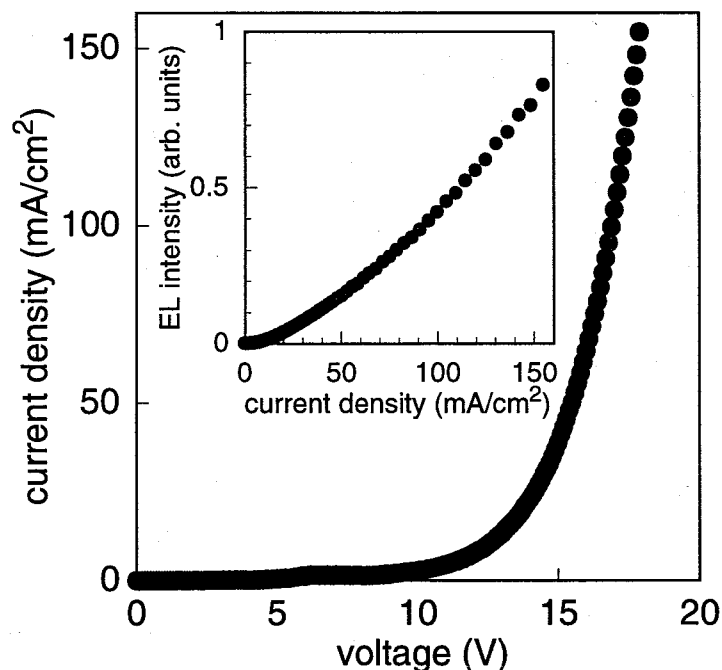


図5-9 MgIn/PFPDPA/ITO型素子の電流-電圧特性：
挿入図は発光強度-電流特性

ルアセチレン) (PFPDPA) 及び PH_xPA の電界発光特性について調べた。いずれの高分子も、MgIn/Polymer/ITO 構造の素子について調べた。

PDPA-Ad を発光層とする電界発光素子の、室温及び液体窒素中での発光スペクトル及び PDPA-Ad の蛍光スペクトルを図5-7に示す。どちらの電界発光スペクトルも、蛍光スペクトルよりもピークが長波長側へ移動しており、また、スペクトル幅も広がっているが、これらの理由は前節で述べた通りである。この傾向は液体窒素中における方が室温におけるよりも顕著である。

図5-8に、PDPA-Ad、PDPA-TPSi、PFPDPA 及び PH_xPA の電界発光スペクトルを示す。PDPA置換体では全て同様のスペクトルを示し、緑色発光が観測されるが、PH_xPAでは青色発光が観測される。いずれの高分子を用いた素子も通常の室内照明下で充分目視確認できる程度の強い発光を示した。

MgIn/PFPDPA/ITO型素子の電流-電圧特性を図5-9に示す。電流の立ち上がり電圧は約10Vであるが、これは高分子膜厚に大きく依存すると考えられる。挿入図に示すように、発光強度は電流にほぼ比例しているため、発光の立ち上がりは電流の立ち上がりと等しい。

5-6 ポーラスシリコン/導電性高分子ヘテロ接合素子の電界発光特性

単結晶シリコンは間接遷移型の半導体であり蛍光を示さないが、近年、単結晶シリコン

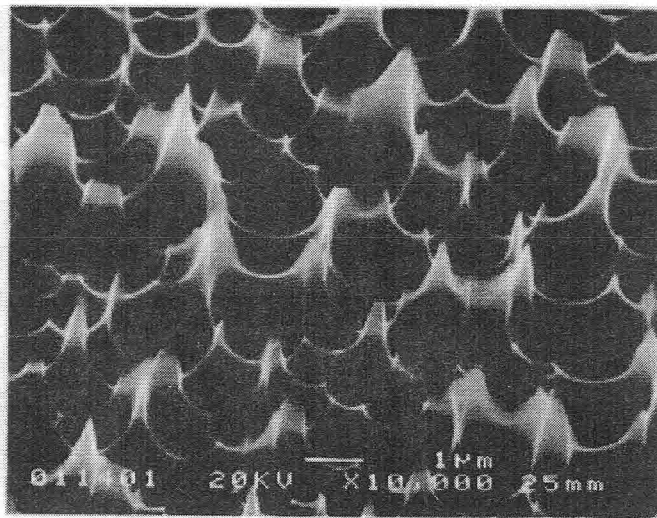


図5-10 本研究で用いたポーラスシリコンのSEM像

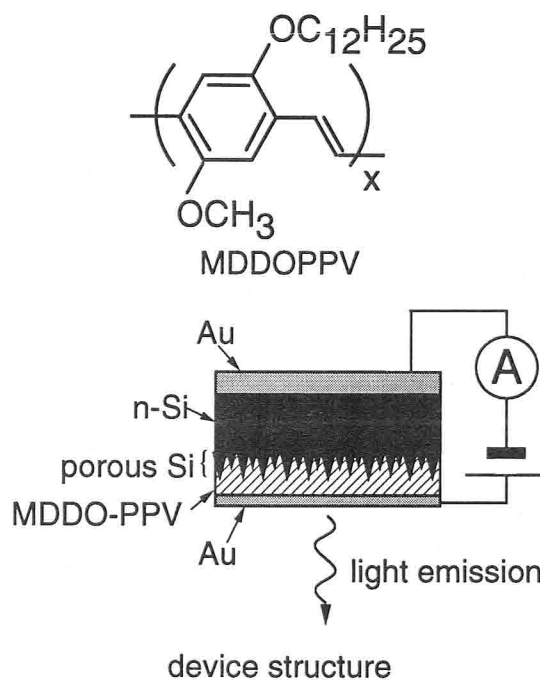


図5-11 ポリ(2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1,4-フェニレンビニレン) (MDDOPPV) の分子構造及びポーラスシリコン／導電性高分子ヘテロ接合素子の構造

を電解することで得られるポーラスシリコンから蛍光だけでなく、電界発光も得られており、発光材料として注目を集めている⁶⁻⁸⁾。ポーラスシリコンは図5-10に示すように針状になったシリコンの集合体であるが、この先端部分が量子サイズであるために、バルクとは全く異なった電子状態を持ち直接遷移型であると考えられる。一方、導電性高分子の電極材料として、このような特異な形状を持つ電極材料を用いることは、先端部分での電界集中の効果や、電極表面積を拡大するという意味から、高輝度化に寄与すると考えられ興味深い。本節では、ポーラスシリコン／導電性高分子ヘテロ接合素子の電

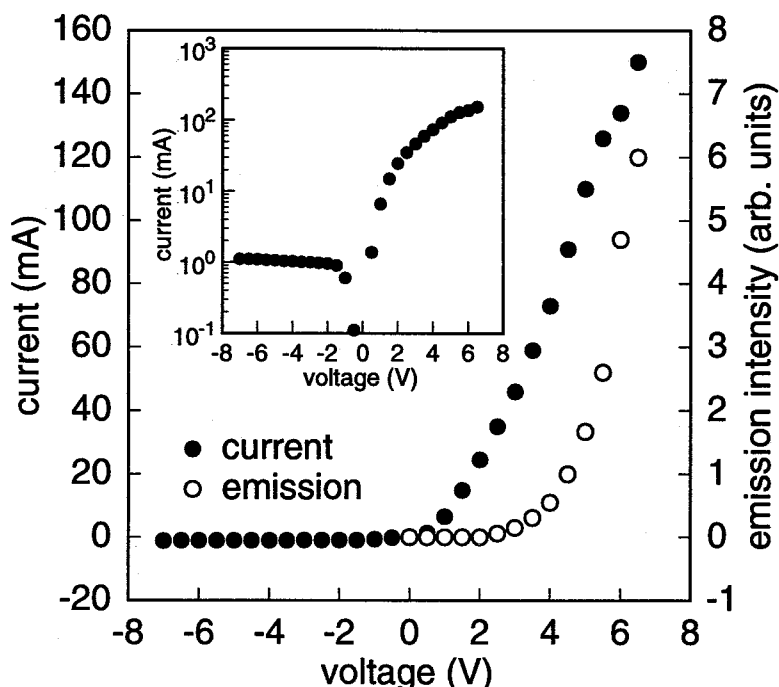


図 5-12 Au/porous Si/MDDOPPV/Au 型素子の電流密度-電圧特性及び発光強度-電圧特性：挿入図は電流密度-電圧特性の片対数プロット

界発光特性について検討する。

導電性高分子としてポリ(2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンビニレン)(ROPPV)の一種であるポリ(2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1,4-フェニレンビニレン)(MDDOPPV)を用いた。MDDOPPVの分子構造及びヘテロ接合素子の構造を図5-11に示す。ポーラスシリコンは、n型シリコンウェハー(100)を $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:3:4$ の電界液中にて電流密度 75 mA/cm^2 で3分間陽極酸化してポーラスシリコンを形成後、 $\text{HF}:\text{HNO}_2:\text{CH}_3\text{COOH}=1:7:17$ の混合液を用いて3分間エッチングされたものを用いた。ポーラスシリコン上にMDDOPPVの薄膜をクロロホルム溶液(10 g/l)によりスピコートし、その上部に半透明のAu電極を蒸着した。シリコンウェハーの裏面にもAu電極が取り付けられている。

図5-12にAu/porous Si/MDDOPPV/Au型素子の電流密度-電圧特性及び、発光強度-電圧特性を示す。MDDOPPV側のAu電極を正にバイアスした時を順方向とする良好な整流性が認められるが、挿入図に示すようにその整流比は 10^2 以上であった。発光の閾値電圧は約4Vである。

Au/porous Si/MDDOPPV/Au型素子の発光スペクトルを図5-13に示す。なだらかなピークが波長約660 nmに観測されるが、このスペクトルは同図中に示したMgIn/MDDOPPV/ITO型素子からの発光スペクトルとは著しく異なる一方、これまでに報告されているポーラスシリコンからの発光のものに似ているため、ポーラスシリコンからの発光が観測されているものと考えられる。また、図5-14に示すように電流の3乗に比例する特異な発光強度の電流密度依存性が認められたが、このようなスーパーリニア

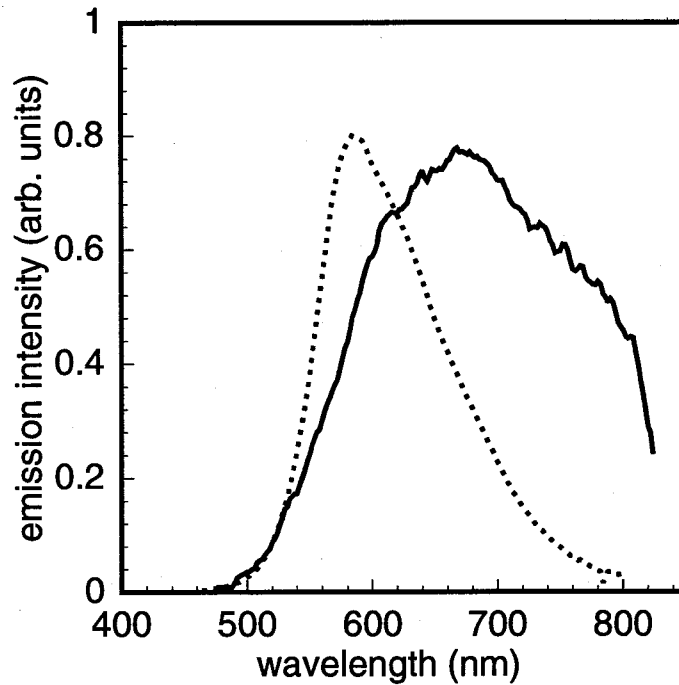


図5-13 実線: Au/porous Si/MDDOPPV/Au 型素子の電界発光スペクトル
点線: Al/MDDOPPV/ITO 型素子の電界発光スペクトル

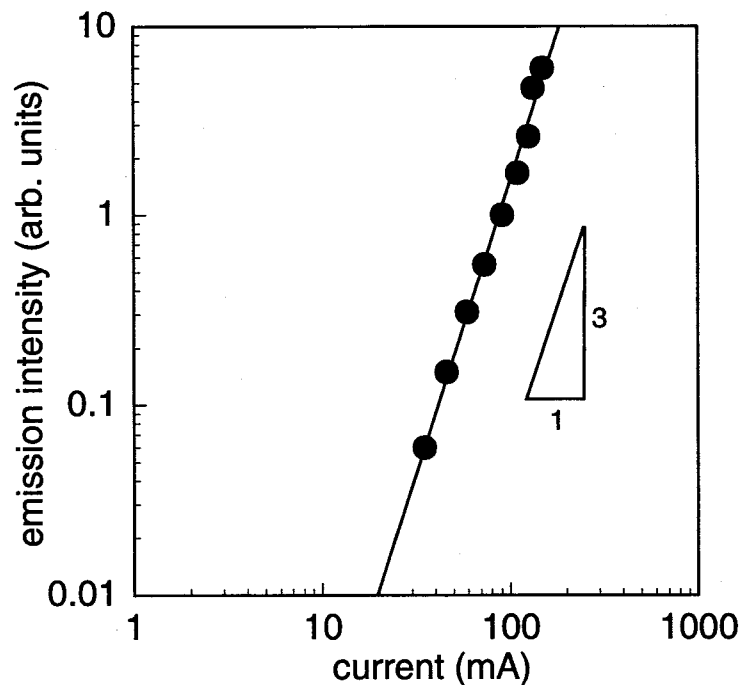


図5-14 Au/porous Si/MDDOPPV/Au 型素子の発光強度-電流密度特性

な関係はこれまでに報告されているポーラスシリコンを用いた電界発光素子においても見られる⁹⁾。

Au/porous Si/MDDOPPV/Au 型素子において、導電性高分子ではなくポーラスシリコンからの発光が観測された原因として、

- (1) 電界発光スペクトルからもわかるように、ポーラスシリコンからの発光種の方がエネルギーが低いため、一旦 MDDOPPV 中で形成された励起子あるいは励起子ポーラロンのエネルギーがポーラスシリコンに移動する

(2) ポーラスシリコンの先端部分における強電界によって、MDDOPPV中にできた励起子が解離する等が考えられる。

5-7 まとめ

本章で得られた新規な導電性高分子接合素子の電界発光特性に関する研究結果は、以下の様にまとめられる。

- (1) エチニレン基を介してフェニレン基のオルト位で主鎖に結合した特異な主鎖骨格を持つPDAPEを用いた単層型接合素子から、蛍光スペクトルと類似の強い青色の電界発光が得られた。
- (2) ROPPVのビニレン基をエチニレン基で置き換えたROPPE誘導体であるROPPE-Py及びROPPE-Thを用いた単層型接合素子から、蛍光スペクトルに対応した青緑色の電界発光が確認された。また、ROPPE-Anからは赤色の電界発光が確認された。これらの特性は蛍光の場合と同様に解釈される。
- (3) 主鎖がフェニル環とチエニル環との交互構造で構成されるROPBTPを用いた単層型接合素子から、蛍光と類似のスペクトルを持つ黄緑色の強い発光が確認された。
- (4) 二置換型ポリアセチレン誘導体を用いた単層型接合素子から、青色あるいは緑色の強い電界発光が観測された。PDPA誘導体からは緑色の、またPHxPAからは青色の蛍光スペクトルと類似の発光スペクトルを得た。
- (5) ポーラスシリコンと導電性高分子MDDOPPVとのヘテロ接合構造を持つ、Au/porous Si/MDDOPPV/Au型素子からは、発光強度が電流密度の3乗に比例するという特異な依存性を持つ電界発光が見出された。これはポーラスシリコンからの発光であると考えられる。

参考文献

- 1) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes: *Nature* **347** (1990) 539.
- 2) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1938.
- 3) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1941.
- 4) D. Braun and A. J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1982.
- 5) M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M. R. Anderson, T. Hjertberg and O. Wennerstrom: *Nature* **372** (1994) 444.

- 6) N. Koshida and H. Koyama: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 347.
- 7) A. Tichter, P. Steiner, F. Kolowski and W. Lang: IEEE Electron Device Lett. **12** (1992) 691
- 8) P. Steiner, F. Kolowski and W. Lang: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 2700.
- 9) C. Peng and P. M. Fauchet: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2515.

第6章 結 論

本研究で得られた、導電性高分子とその複合体の電子・光物性とこれらを用いた接合素子の光起電力特性及び電界発光特性についての実験的研究の結果を以下にまとめる。

- (1) 主鎖がフェニル環のオルト位に、C-Cの三重結合を介して相互に結合して構成される、PDAPEの電子エネルギー構造を明らかにした。3.1 eVと大きなバンドギャップエネルギーを有する一方、伝導帯下端がAgのフェルミレベルに対し0.74 eV上方にあり、他の導電性高分子に比べて著しく低いエネルギーを持つことがわかった。また、青色の強い蛍光を観測した。PDAPEではサーモクロミズムは観測されなかった。これらの結果は主鎖の特異な形状に起因することが示唆された。
- (2) ROPPVのビニレン基をエチニレン基で置き換えた構造を持つROPPE系導電性高分子である、ROPPE-Py、ROPPE-Th及びROPPE-Anの電子エネルギー構造を明らかにした。主鎖中にピリジン基を持つROPPE-Py及びチエニル基を持つROPPE-Thは、2.6 eV及び2.5 eVとROPPV ($E_g=2.2$ eV) よりも大きなバンドギャップエネルギーを有し、青緑色の強い蛍光を観測した。一方、エレクトロンリッチなアントラセン基を主鎖中に有するROPPE-Anは2.1 eVと小さなバンドギャップエネルギーを有し、他の2つに比して弱い赤色の蛍光を示した。これらの結果は導電性高分子主鎖中に三重結合を導入することで実効共役長を短くすることができ、その効果はエレクトロンリッチな基の主鎖中への導入で抑制されることを示していると考えられる。
- (3) 主鎖がフェニル基とチエニル基の交互構造で形成された、ROPPT及びROPBTPの電子エネルギー構造を明らかにした。ROPPT及びROPBTPは極めて類似した電子・光物性を持ち、そのバンドギャップエネルギーは約2.4 eVとPPPに比べて著しく小さな値が得られ、強い黄緑色の蛍光が観測された。これらの結果はROPPTおよびROPBTPの π 電子系の平面性がPPPに比べて著しく向上しており、その電子構造がフェニル基とチエニル基上に広がる π 電子によってほぼ決定されていることを示していると考えられる。また、ドーピング時にはポーラロンとバイポーラロンが混在しているものと考えられる。
- (4) ROPPT及びROPBTPで観測されたサーモクロミズムの挙動はPATにおけるものと異なる。このことを両者の主鎖の分子構造の違いに基づいて解釈した。
- (5) *trans*-ポリアセチレン型の主鎖骨格を持つ、二置換型ポリアセチレン誘導体の電子エネルギー構造が明らかになった。バンドギャップエネルギーが、PDPA誘導体では置換基の種類によらず2.7 eV、PHxPAでは3.3 eVと見積もられた。また、PDPA誘導体では緑色の、PHxPAでは青色の強い蛍光が観測された。二置換型ポリアセチレン誘導体における電子エネルギー構造に対し、主鎖と置換基の間の相互作用の他に、置換基間の立体障害に起因する効果が大きな役割を果たしているものと考えられる。

- (6) PAT12/C₆₀ ヘテロ接合型素子において顕著な光起電力効果を見出した。また、バイアス印加時の光電流に顕著な極性効果を見出した。これらの現象を、ヘテロ接合界面においてPAT12をドナー、C₆₀をアクセプターとする光誘起電荷移動に基づく電荷分離に起因するとして説明した。
- (7) PAT12/C₆₀ ヘテロ接合型素子のPAT12層にC₆₀を1mol%ドーピングすることで、短絡光電流が増大し、短絡光電流-照射光強度特性が改善するなど、光起電力特性の改善を図ることができた。これは、C₆₀ドーピングされたPAT12バルク内での光誘起電荷移動により、光照射時におけるPAT12層の抵抗が低減されたためであると考えられる。
- (8) PAT6及びPPyVの蛍光が、PPyV/PAT6積層膜とすることで消光することを見出した。また、導電性高分子p/n接合素子である、Al/PPyV/PAT6/Auヘテロ接合型素子において、Al/PAT6/Au単層型素子に比べ2桁以上大きい短絡光電流を観測した。さらに、バイアス印加時の光電流に顕著な極性効果を観測した。これらの結果をヘテロ接合界面においてPPyVをアクセプター、PAT6をドナーとする光誘起電荷移動に基づく電荷分離に起因するとして説明した。この光誘起電荷移動の効果はバンドギャップの小さなPAT6のみの光励起によっても生ずることを明らかとした。
- (9) PAT6-CNPPV複合体において、PAT6及びCNPPVの蛍光の消光を見出した。また、この複合体を用いた単層型光起電力素子が、それぞれの導電性高分子単体を用いた場合に比べて著しく良好な光起電力特性を示す事を見出した。これらの結果をPAT6をドナー、CNPPVをアクセプターとする光誘起電荷移動によって説明した。
- (10) 導電性高分子を用いた単層型光起電力素子の短絡光電流スペクトルがその膜厚に大きく依存することを示し、このことを利用した色センサを試作し、その動作を確認した。
- (11) PAT-BPPC複合体における電荷輸送特性をMIS型FETを用いた実験によって調べ、このようなドナー-アクセプター導電性高分子複合体における電荷輸送がパーコレーション過程に支配されることを明らかとし、この系におけるパーコレーション臨界濃度を実験的に求めた。
- (12) PDAPEを用いた単層型接合素子から、蛍光スペクトルと類似の強い青色の電界発光が得られた。
- (13) ROPPE誘導体であるROPPE-Py及びROPPE-Thを用いた単層型接合素子から、蛍光スペクトルに対応した青緑色の電界発光を確認した。また、ROPPE-Anからは赤色の電界発光を確認した。これらの特性は蛍光の場合と同様に解釈される。
- (14) ROPBTPを用いた単層型接合素子から、ROPBTPの蛍光スペクトルと類似のスペクトルを持つ黄緑色の強い発光を観測した。
- (15) 二置換型ポリアセチレン誘導体を用いた単層型接合素子から、青色あるいは緑色の強い電界発光を観測した。PDPA誘導体からは緑色の、またPHxPAからは青色

の蛍光スペクトルと類似の発光スペクトルを得た。

- (16) ポーラスシリコンと導電性高分子 MDDOPPV とのヘテロ接合構造を持つ、Au/porous Si/MDDOPPV/Au 型素子から、発光強度が電流密度の 3 乗に比例するという特異な依存性を持つ電界発光特性が見出され、これがポーラスシリコンに起因すると説明できる事を明らかにした。

以上の様に、導電性高分子及びその複合系の電子・光物性と、これらを応用した電界発光素子や光起電力素子接合素子について様々な知見を得るとともに、種々の応用デバイスを提案・実証した。本研究で得られた知見は導電性高分子の電子デバイス応用について大きな貢献をするものと考えられる。

謝 辞

本論文を結ぶにあたり、終始御懇切な御教示と御指導、御鞭撻を賜り、また、公私に亘る様々な御教示とあたたかい励ましの言葉を戴きました大阪大学 吉野勝美教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

筆者が大阪大学大学院工学研究科に在学中、御懇切な御指導を賜りました大阪大学 濱口智尋教授、森田清三教授、尾浦憲次郎教授、西原浩教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行並びに論文作成に際し御懇切な御指導と御助言を賜りました大阪大学 大森裕助教授、尾崎雅則助教授、河合壯助手に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行に際し終始御懇切な御指導と御助言を賜り、また試料の調製について御協力いただきました姫路工業大学 小野田光宣助教授に衷心より感謝の意を表します。

本研究の遂行に際し、特にドナー-アクセプター複合系について御教示いただきましたウズベク科学アカデミー Anvar A. Zakhidov 教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行に際し御助言と励ましの言葉を戴きました大阪大学元技官 荒木久博士、奈良工業高等専門学校 京兼純教授に深く感謝いたします。

実験の遂行に際し試料の調製について御協力いただきました倉敷芸術科学大学 石川満夫教授、京都大学 増田俊夫教授、奈良工業高等専門学校 澤田英夫助教授、三菱電機 (株) 原田曠嗣博士、細野昭彦氏、由良信介氏に深く感謝いたします。

直接実験と解析に御協力いただきました神戸製鋼 (株) 濱口眞基博士、大学院博士前期課程 広幡将治氏、Rahmat Hidayat 氏、田中史明氏、学部4年生 園田通氏に深く感謝の意を表します。また研究の過程で数々の有益な御討論を戴きました全南大学 具轄本副教授、日東電工 (株) 森田成紀博士、防衛大学 森武洋助手、三星電管 (株) 魯永培博士、三菱電機 (株) 殷曉紅博士、大阪工業大学 宇戸禎仁講師、学術振興会特別研究員 藤井彰彦博士、大学院博士後期課程 金東郁氏、中山敬三氏並びに御協力いただきました量子電子工学講座電子物性工学領域の諸先輩、諸氏に厚く感謝いたします。

最後に、本研究は理解と援助を惜しまず協力してくれた両親多田洋昭、多田克子並びに家族に支えられたものであることを記し、心から感謝の意を表します。

研究業績

A. 学術論文

1. K. Yoshino, K. Tada and M. Onoda
"Optical Properties of Poly(3,4-dialkyl-1,6-phenyleneethynylene)"
Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1785-L1788.
2. M. Onoda, H. Nakayama, K. Tada, S. Morita, T. Kawai and K. Yoshino
"Optical properties of poly(isothianaphthene)"
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **256** (1994) 657-662.
3. K. Tada, H. Sawada, J. Kyokane and K. Yoshino
"Optical Properties of Perfluoroalkylated Poly(diphenylacetylene)"
Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1083-L1085.
4. Y. B. Roh, K. Tada, T. Kawai, H. Araki, K. Yoshino, M. Takase and T. Suzuki
"In-situ measurements of resistance and structure of lithium intercalated pyrolytic polymer and the effect of 12 crown 4"
Synth. Metals **70** (1995) 601-602.
5. K. Yoshino, T. Akashi, S. Morita, M. Yoshida, M. Hamaguchi, K. Tada, A. Fujii, T. Kawai, S. Uto, M. Ozaki, M. Onoda and A. A. Zakhidov
"Photophysical properties of fullerene-conducting polymer system"
Synth. Metals **70** (1995) 1317-1320.
6. K. Tada, S. Morita, T. Kawai, M. Onoda, K. Yoshino and A. A. Zakhidov
"Effects of C₆₀ on conducting polymer with small band gap"
Synth. Metals **70** (1995) 1347-1348.
7. A. A. Zakhidov, K. Tada and K. Yoshino
"Organic multilayered photocell with enhanced separation of charges at polarization double barriers"
Synth. Metals **70** (1995) 2113-2114.
8. K. Yoshino, K. Yoshimoto, K. Tada, H. Araki, T. Kawai, M. Ozaki and A. A. Zakhidov
"Photonics of fullerene-conducting polymer composites and multilayered structures: new results and prospects"
SPIE Proc. **2530** (1995) 60-75.
9. A. A. Zakhidov, H. Araki, K. Tada, K. Yakushi and K. Yoshino
"Granular superconductivity in conducting polymer-fullerene-alkali metal composite"
Phys. Lett. A **205** (1995) 317-326.
10. K. Tada, M. Onoda, M. Hirohata, T. Kawai and K. Yoshino

- "Blue-Green Electroluminescence in Copolymer Based on Poly(1,4-phenylene ethynylene)"
Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L251-L253.
11. K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino
"Optical Properties and Blue and Green Electroluminescence in Soluble Disubstituted Acetylene Polymers"
Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1138-L1141.
12. A. A. Zakhidov, H. Araki, K. Tada, and K. Yoshino
"Fullerene-conducting polymer composites: intrinsic charge transfer process and doping effects"
Synth. Metals **77** (1996) 127-137.
13. S. B. Lee, A. A. Zakhidov, I. I. Khairullin, V. Yu Sokolov, P. K. Khabibullaev, K. Tada, K. Yoshimoto and K. Yoshino
"Ground state charge transfer in fullerene-polyalkylthiophene composites: ESR and iodine doping effect"
Synth. Metals **77** (1996) 155-159.
14. H. Araki, A. A. Zakhidov, K. Tada, K. Yakushi and K. Yoshino
"Alkali-metal doping of fullerene-conducting polymer composite: evolution of conductivity and ESR"
Synth. Metals **77** (1996) 291-297.
15. K. Yoshino, K. Tada, K. Yoshimoto, M. Yoshida, T. Kawai, H. Araki, M. Hamaguchi and A. A. Zakhidov
"Electrical and optical properties of molecularly doped conducting polymers"
Synth. Metals **78** (1996) 301-312.
16. K. Yoshino, X. H. Yin, K. Tada, T. Kawai, M. Hamaguchi, H. Araki, R. Sugimoto, N. Uchikawa, T. Asanuma, M. Kawahigashi and H. Kato
"Novel Properties of New Type Conducting and Insulating Polymers and Their Composites"
IEEE Trans. Diel. & Insul. **3** (1996) 331-344.
17. K. Yoshino, A. A. Zakhidov, H. Kajii, H. Araki, K. Tada, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yakushi
"Multiphase superconductivity in OO-PPV/C₆₀ composite doped by alkali metals: Low-field microwave absorption and SQUID study"
Physica C **264** (1996) 161-171
18. 小野田光宣、多田和也、吉野勝美
「導電性高分子超微粒子の作製とその機能性」
電気材料技術雑誌 **5** (1996) 41-44.
19. K. Yoshino, K. Tada, M. Hamaguchi, T. Kawai and M. Onoda

- "Electronic Processes in Liquids of Aromatic and Conjugated Structure"
Proc. ICDL '96 (1996) 15-22.
20. T. Kawai, T. Yamaue, K. Tada, M. Onoda, S.-H. Jin, S.-K. Choi and K. Yoshino
"Fabrication of Multilayered Conducting Polymer Heterostructure by Self-Assembly
Technique and Its Optical and Electrical Properties"
Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L741-L744.
21. K. Tada, H. Harada and K. Yoshino
"Polymeric Bipolar Thin-Film Transistor Utilizing Conducting Polymer Containing Electron
Transport Dye"
Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L944-L946.
22. M. Hirohata, K. Tada, R. Hidayat, T. Masuda and K. Yoshino
"Effect of Alkyl and Aromatic Substituents on Blue Electroluminescence in Polyacetylene
Derivatives"
Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L302-L305.
23. K. Hosoda, K. Tada, M. Ishikawa and K. Yoshino
"Effect of C₆₀ Doping on Electrical and Optical Properties of Poly[(disilanylene)
oligophenylenes]"
Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L372-L375.
24. H. Kajii, H. Araki, A. A. Zakhidov, K. Tada, K. Yakushi and K. Yoshino
"Microwave heating effect on two Josephson-junction systems in granular PAT12-C₆₀-Rb
composites: low-field microwave absorption study"
Physica C **277** (1997) 277-284.
25. K. Yoshino, K. Tada, M. Hirohata, H. Kajii, Y. Hironaka, N. Tada, Y. Kaneuchi, M.
Yoshida, A. Fujii, M. Hamaguchi, H. Araki, T. Kawai, M. Ozaki, Y. Ohmori, M. Onoda and
A. A. Zakhidov
"Novel properties of molecularly doped conducting polymers and junction devices"
Synth. Metals **84** (1997) 477-482.
26. S. B. Lee, A. A. Zakhidov, V. Yu. Sokolov, P. K. Khabibullaev, K. Tada, T. Kawai and K.
Yoshino
"Annealing effect on photoluminescence and dopability of poly(3-octadecylthiophene) and its
composites with fullerene"
Synth. Metals **84** (1997) 567-568.
27. M. Hirohata, K. Tada, T. Kawai, M. Onoda and K. Yoshino
"Electroluminescence in conducting polymers based on poly(phenylene ethynylene)"
Synth. Metals **85** (1997) 1273-1274.

28. R. Hidayat, M. Hirohata, K. Tada, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino
 "Effect of Molecular Structure of Substituents on Green Electroluminescence in Disubstituted Acetylene Polymers"
 Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3740-3743.
29. K. Hosoda, K. Tada, T. Kawai, M. Onoda and K. Yoshino
 "Electrical and Optical Properties of Conducting Polymer with Quinoid Structure"
 Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3744-3749.
30. K. Tada, M. Onoda and K. Yoshino
 "Optical properties and electronic structure of poly(1,4-*bis*(2-thienyl)-2,5-dialkoxy phenylene)"
 J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 2063-2068.
31. 小野田光宣、多田和也、河合壯、A. A. Zakhidov、吉野勝美
 「C₆₀ - ポリイソチアナフテン接合素子の光照射効果」
 電学論 **117-A** (1997) 199-205.
32. K. Tada, M. Onoda, A. A. Zakhidov and K. Yoshino
 "Characteristics of Poly(*p*-pyridyl vinylene)/Poly(3-alkylthiophene) Heterojunction Photocell"
 Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L306-L309.
33. K. Tada, M. Hamaguchi, A. Hosono, S. Yura, H. Harada and K. Yoshino
 "Light Emitting Diode with Porous Silicon/Conducting Polymer Heterojunction"
 Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L418-L420.
34. K. Yoshino, K. Tada, M. Ozaki, A. A. Zakhidov and R. H. Baughman
 "The Optical Properties of Porous Opal Crystals Infiltrated with Organic Molecules"
 Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L714-L717.
35. K. Tada, H. Harada and K. Yoshino
 "Field-Effect Mobility of Molecularly Doped Poly(3-hexylthiophene)"
 Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L718-L720.
36. M. Onoda, T. Yamaue, K. Tada, T. Kawai and K. Yoshino
 "Molecular self-assembly of conducting polymers"
 Synth. Metals **84** (1997) 983-984.
37. K. Tada, K. Hosoda, M. Hirohata, R. Hidayat, T. Kawai, M. Onoda, M. Teraguchi, T. Masuda, A. A. Zakhidov and K. Yoshino
 "Donor polymer (PAT6)-acceptor polymer (CNPPV) fractal network photocells"
 Synth. Metals **85** (1997) 1305-1306.
38. K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, T. Kawai, S. B. Lee, I. U. Bakhadirov, A. A. Zakhidov and K. Yoshino

"Conducting polymer-fullerene D-A photocell with decreased serial resistance: ITO/
PAT(C₆₀)_y/C₆₀/Al structure"

Synth. Metals **85** (1997) 1349-1350.

39. K. Yoshino, K. Tada, A. Fujii, E. M. Conwell and A. A. Zakhidov

"Novel Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Molecular and Conducting Polymer
Systems"

IEEE Trans. Electron Dev. **44** (1997) 1315-1324.

40. M. Onoda, H. Nakayama, T. Yamaue, K. Tada and K. Yoshino

"Properties of Light Emitting Diodes Fabricated from Self-Assembled Multilayer
Heterostructures of Poly(p-pyridyl vinylene)"

Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 5322-5328.

41. S. V. Frolov, M. S. Shkunov, Z. V. Vardeny, K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, M.
Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino

"Spectral Narrowing of Emission in Di-substituted Polyacetylene"

Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1268-L1271.

42. K. Tada and K. Yoshino

"Conducting Polymer Color Sensor"

Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1351-L1353.

43. H. Araki, H. Kajii, K. Tada, A. A. Zakhidov, K. Yakushi, T. Sekino, K. Niihara and K.
Yoshino

"Flux Trapping on Multi-Superconducting Phase PAT12-C₆₀-Rb Composite: Low Field
Microwave Absorption Study"

Solid State Commun. **103** (1997) 607-614.

B. その他の論文

1. K. Tada, T. Kawai, H. Harada, A. A. Zakhidov and K. Yoshino

"Characteristics of Junction Devices Utilizing C₆₀ doped Conducting Polymer"

Tech. Rept. Osaka Univ. **45** (1995) 161-166.

2. T. Kawai, T. Yamaue, K. Tada, M. Onoda, S.-H. Jin, S.-K. Choi and K. Yoshino

"Photoinduced Charge Separation in Multilayered Ultra-Thin Conducting Polymer Hetero-
Structure"

Tech. Rept. Osaka Univ. **46** (1996) 181-188.

C . 国際会議発表

1. M. Onoda, H. Nakayama, K. Tada, S. Morita, T. Kawai and K. Yoshino
"Optical properties of poly(isothianaphthene)"
Optical Probes of Conjugated Polymer
Snow Bird, Utah, USA 1994
2. K. Yoshino, T. Akashi, S. Morita, M. Yoshida, M. Hamaguchi, K. Tada, A. Fujii, T. Kawai, S. Uto, M. Ozaki, M. Onoda and A. A. Zakhidov
"Photophysical properties of fullerene-conducting polymer system" (MON FUL1-2)
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '94)
Seoul, Korea July 24-29, 1994
3. K. Tada, S. Morita, T. Kawai, K. Yoshino and Anvar A. Zakhidov
"Effects of C₆₀ on conducting polymer with small band gap" (TUE P388)
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '94)
Seoul, Korea July 24-29, 1994
4. Y. B. Roh, K. Tada, T. Kawai, H. Araki, K. Yoshino, M. Takase and T. Suzuki
"In-situ measurements of resistance and structure of lithium intercalated pyrolytic polymer and the effect of 12 crown 4" (THR P196)
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '94)
Seoul, Korea July 24-29, 1994
5. A. A. Zakhidov, K. Tada and K. Yoshino
"Organic multilayered photocell with enhanced separation of charges at polarization double barriers" (THR P395)
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '94)
Seoul, Korea July 24-29, 1994
6. K. Yoshino, K. Yoshimoto, K. Tada, H. Araki, T. Kawai, M. Ozaki and A. A. Zakhidov,
"Photonics of Fullerene-Conducting Polymer Composites and Multilayered Structures: New Results and Prospects" (2530-08)
International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation
San Diego, California, USA July 9-14, 1995
7. K. Yoshino, K. Tada, M. Hamaguchi, T. Kawai and M. Onoda
"Electronic Processes in Liquids of Aromatic and Conjugated Structure" (H. Tropper Lecture)
International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids (ICDL '96)
Roma, Italy July 15-19, 1996
8. K. Yoshino, K. Tada, M. Hirohata, H. Kajii, Y. Hironaka, N. Tada, Y. Kaneuchi, M. Yoshida, A. Fujii, M. Hamaguchi, H. Araki, T. Kawai, M. Ozaki, Y. Ohmori, M. Onoda and A. A.

Zakhidov

"Novel properties of molecularly doped conducting polymers and junction devices" (M35)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '96)

Snow Bird, Utah, USA July 28-August 2, 1996

9. S. B. Lee, A. A. Zakhidov, V. Yu. Sokolov, P. K. Khabibullaev, K. Tada, T. Kawai and K.

Yoshino

"Annealing effect on photoluminescence and dopability of poly(3-octadecylthiophene) and its composites with fullerene" (P1.175)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '96)

Snow Bird, Utah, USA July 28-August 2, 1996

10. M. Onoda, T. Yamaue, K. Tada, T. Kawai and K. Yoshino

"Molecular self-assembly of conducting polymers" (P3.224)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '96)

Snow Bird, Utah, USA July 28-August 2, 1996

11. M. Hirohata, K. Tada, T. Kawai, M. Onoda and K. Yoshino

"Electroluminescence in conducting polymers based on poly(phenylene ethynylene)" (P3.251)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '96)

Snow Bird, Utah, USA July 28-August 2, 1996

12. K. Tada, K. Hosoda, M. Hirohata, R. Hidayat, T. Kawai, M. Onoda, M. Teraguchi, T.

Masuda, A. A. Zakhidov and K. Yoshino

"Donor polymer(PAT6)-acceptor polymer(CNPPV)fractal network photocells"(T13/P2.3)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '96)

Snow Bird, Utah, USA July 28-August 2, 1996

13. K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, T. Kawai, S. B. Lee, I. U. Bakhadirov, A. A. Zakhidov and K. Yoshino

"Conducting polymer-fullerene D-A photocell with decreased serial resistance: ITO/PAT(C₆₀)_y/C₆₀/Al structure" (P2.265)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '96)

Snow Bird, Utah, USA July 28-August 2, 1996

14. K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, H. Kajii, S. Tatsuhara, A. Fujii, M. Ozaki, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino,

"Optical Properties of Di-substituted Acetylene Polymers" (3145-21)

International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation

San Diego, California, USA July 27-August 1, 1996

15. K. Yoshino, M. Hirohata, K. Tada, A. Fujii, M. Ozaki, A. Naka and M. Ishikawa

"Optical Properties of Poly[(disilanylene)oligophenylenes]" (3145-23)

D. シンポジウム・研究会発表

1. 多田和也、小野田光宣、吉野勝美
”ポリ(3,4-ジアルキル-1,6-フェニレンエチニレン)の合成と光物性”(OME95-36)
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 姫路工業大学 1995年9月
2. 小野田光宣、多田和也、吉野勝美
” C_{60} /ポリ(ベンゾ[c]チオフェン)積層膜の光伝導特性”(DEI95-72)
電気学会誘電・絶縁材料研究会 青山学院大学 1995年9月
3. 多田和也、吉本賢治、河部伸一、梶井博武、荒木久、河合壯、吉野勝美
”導電性高分子- C_{60} 複合体の電子・光物性”(S.5-1)
電気関係学会関西支部連合大会シンポジウム 京都大学 1995年11月
4. 多田和也、広幡将治、岡崎庄治、河合壯、Anvar A. Zakhidov、吉野勝美
”導電性高分子-フラーレン複合系の電子・光物性と機能性”(EFM-96-6)
電気学会電子材料研究会 中央電気倶楽部 1996年6月
5. 細田和久、多田和也、河合壯、小野田光宣、吉野勝美
”キノイド構造を有する導電性高分子の電子・光物性”(OME96-57)
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 大阪大学 1996年9月
6. 多田和也、小野田光宣、吉野勝美
”導電性高分子複合体の光照射効果”(S.6-4)
平成9年電気学会全国大会シンポジウム 同志社大学 1997年3月

E. 学会一般講演

1. 多田和也、森田成紀、河合壯、小野田光宣、吉野勝美
”ポリイソチアナフテンの電子状態と光照射効果”(29aYK3)
日本物理学会第49回年回 福岡工業大学 1994年3月
2. 多田和也、河合壯、Anvar A. Zakhidov、吉野勝美
”フラーレン-導電性高分子接合素子の特性と光照射効果”(5aS3)
日本物理学会1994年秋の分科会 静岡大学 1994年9月
3. 吉野勝美、多田和也、吉本賢治、明石達雄、河合壯、Anvar A. Zakhidov
” C_{60} -導電性高分子複合体の電子・光物性”(31aWB12)
日本物理学会第50回年回 神奈川大学 1995年3月
4. 多田和也、吉野勝美、吉本賢治、濱口眞基、河合壯

- ” フラーレン・導電性高分子系の電子・光物性” (28aJ4)
 日本物理学会 1995年秋の分科会 大阪府立大学 1995年9月
5. 多田和也、小野田光宣、広幡将治、河合壯、吉野勝美
 ” ポリ(フェニレンエチニレン)系導電性高分子の電子・光物性” (3aC10)
 日本物理学会第51回年回 金沢大学 1996年4月
6. 多田和也、小野田光宣、河合壯、吉野勝美
 ” ポリフェニレン系ブロックコポリマーの電子・光物性” (3aC11)
 日本物理学会第51回年回 金沢大学 1996年4月
7. 吉本賢治、多田和也、A.A.Zakhidov, 吉野勝美
 ” 導電性高分子の光伝導の磁場効果とそれに及ぼすC₆₀のドーピング効果” (3aC13)
 日本物理学会第51回年回 金沢大学 1996年4月
8. 多田和也、Rahmat Hidayat、広幡将治、寺口昌弘、増田俊夫、吉野勝美
 ” 二置換型ポリアセチレン誘導体の電子・光物性とEL発光特性及びそのドーピング効果” (3pYQ6)
 日本物理学会 1996年秋の分科会 山口大学 1996年10月
9. 多田和也、細田和久、広幡将治、Rahmat Hidayat、小野田光宣、吉野勝美
 ” ドナー・アクセプター型導電性高分子複合系の電子・光物性” (28pD12)
 日本物理学会第52回年回 名城大学 1997年3月
10. 多田和也、原田曠嗣、吉野勝美
 ” 導電性高分子／電子輸送性分子複合系における電荷輸送特性” (5aD7)
 日本物理学会 1997年秋の分科会 神戸大学 1997年10月