

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17927

研究課題名(和文) Photoinduced Dedoping of Conducting Polymers: Patterning and Device Application

研究課題名(英文) Photoinduced Dedoping of Conducting Polymers: Patterning and Device Application

研究代表者

衛 慶碩 (Wei, Qingshuo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・研究員

研究者番号：30709564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、固体光誘起電荷移動反応を用いることで、高分子膜中のキャリア挙動に重要な影響を与えるクーロントラップの評価もできると考えている。また、熱起電力とUV照射時間との関係から、膜の熱電出力因子(パワーファクター)が、キャリア密度約 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の時に最大 $42 \text{ microW/mK}^2$ となることも明らかにした。光誘起デドーピングを用いたキャリア密度の制御手法は、高分子の物理的特性評価の有効な手段になるだけでなく、高分子を用いた様々な分野に応用できる有望な手段といえる。

研究成果の概要(英文)：This work provides a platform to study the physical properties of conjugated polymers from high carrier density to low carrier density. By varying the UV-irradiation time, the carrier density in these films is precisely controlled over more than three orders of magnitude. By measuring the Seebeck coefficient of the film as a function of the UV-irradiation time, we find a maximum power factor of  $\sim 42 \text{ microW/mK}^2$  at a carrier density of  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Thus, the use of photoinduced dedoping not only provides a platform for understanding the physical properties of conducting polymers but also is useful for developing applications requiring patterned, large-area conducting polymers.

研究分野：材料化学

キーワード：有機半導体

### 1. 研究開始当初の背景

有機電子デバイスの性能を高めるためには、共役高分子の伝導機構の解明と特性向上が必要である。そのためには、共役高分子のドーピングレベル等の物理的特性を理解することが重要となる。従来の研究では、中性の共役高分子のキャリア密度の制御には、薄膜トランジスタ(TFT)構造を利用してきた。誘電体においては、無機材料における高度な作製手法と特性評価手法が確立されていることから、共役高分子のキャリア輸送特性とキャリア密度の関係についての研究に、無機誘電体と有機誘電体からなる TFT を用いた方法が広く使われてきた。この TFT を利用した手法は、ドーピングとデドーピングを可逆的に制御することに利点がある。しかし、共役高分子中のキャリアは、安定ではなくむしろ不安定で、ゲート電圧を不安定にする。従って、このアプローチは、厳密には、低誘電率で低キャリア密度の従来型の TFT に限定されるべきである。より高いキャリア密度の計測には、電解質ゲートトランジスタや電気化学トランジスタが用いられるが、これらの手法でのドーピングは共役高分子中のイオン拡散によるため、膜形態や膜中の不規則性誘起トラップの影響を受けてしまう。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、固体光誘起電荷移動反応を利用してドーピング制御を行う新しい手法の開発である。この手法を確立できれば、低キャリア密度から高キャリア密度までの共役高分子のキャリア挙動を研究するうえで、有望な手段となることが期待できる。

### 3. 研究の方法

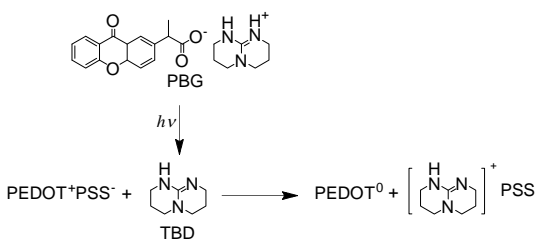


図1. Photoinduced dedoping reaction of PEDOT/PSS using the photobase generator.

光誘起ドーピングは、光照射で、光励起あるいは光酸化反応によりキャリア密度を増大できる。また、光酸発生によりノンドーピングの半導性高分子へのドーピングができた例もある。一方、光誘起デドーピングには、光脱炭酸反応を利用してデドーピングするための光塩基発生剤を高分子中に導入する方法がある。図1は、本研究で開発した光誘起デドーピング反応を示す。2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic acid 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene 塩は、市

販で入手でき、低温における UV 照射で使用できる水溶性の光塩基発生剤である。これに 365nm の波長の光を照射することで、十分な量子収率が得られ、1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) が生成される。TBD は、酸解離定数 26 以上であり、ドーピングされた PEDOT<sup>+</sup> は TBD から電子を受け、中性の PEDOT<sup>0</sup> となる。この現象を利用して、キャリア密度を制御する。

### 4. 研究成果

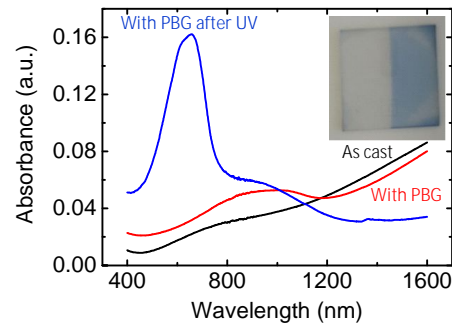


図2. Absorption spectra of films of as-cast PEDOT/PSS, PEDOT/PSS-PBG, and UV-irradiated PEDOT/PSS.

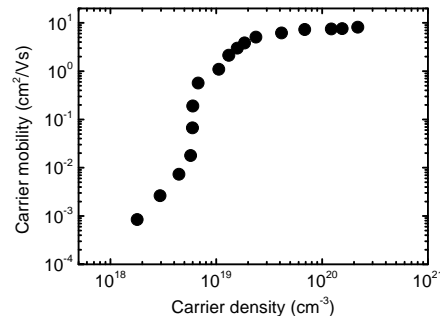


図3. Carrier mobility as a function of carrier density for transistors based on PEDOT/PSS-PBG thin films.

光誘起剤と PEDOT のハイブリッド高分子中の光誘起反応によるデドーピングを確認するため、UV-Vis-NIR 分光器を用い、中性 PEDOT とドーピングされた PEDOT の光吸収が、それぞれ可視領域と近赤外領域にあることを明らかにした。図2に、アズキャストの PEDOT/PSS 膜、PEDOT/PSS-光塩基発生剤ハイブリッド膜及び UV 照射後の PEDOT/PSS-光塩基発生剤ハイブリッド膜の、それぞれの吸収スペクトルを示す。PEDOT/PSS 膜では、可視領域ではほぼ透過しているが、近赤外領域に吸収が認められる。PEDOT/PSS 膜を光塩基発生剤水溶液に浸漬混合すると、1200nm 付近のバイポーラロンの吸収がわずかに減少し、900nm 付近のポーラロンによる吸収がわずかに増大していた。これは、光塩基剤に

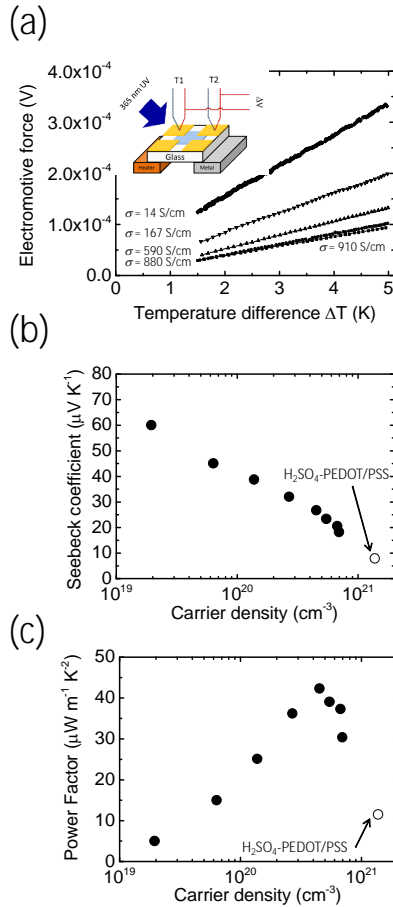


図 4. (a) Emf as a function of temperature different for obtaining the Seebeck coefficient of a PEDOT/PSS-PBG film with a given UV-irradiation time. The inset shows the device structure for the Seebeck coefficient and electrical-conductivity measurements. (b) Resulting Seebeck coefficient and (c) power factor as a function of carrier density.

浸漬混合することで、PEDOT/PSS のバイポーロン数とポーロン数が変化することを表している。図 2a の青色スペクトルは、UV 照射 ( $0.5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $20 \text{ 分間}$ ) 後の PEDOT/PSS-光塩基発生剤ハイブリッド膜のスペクトルである。近赤外領域は透過し、 $600 \sim 700 \text{ nm}$  付近に強い吸収がある。これは、中性 PEDOT の  $\pi \rightarrow \pi^*$  移行に起因するものである。図 2 中に示すように、UV 照射により膜の色も明らかに変化した。この様に、光誘起反応を用いれば、高分子中のドーピングが可能であることを明らかできた。UV 照射時間を変化させることで、膜中のキャリア密度を 3 桁以上変化させることもできた。キャリア密度から計算されるキャリア移動度は、 $10^{-3}$  台から  $8.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の間であった (図 3)。我々は、この手法を用いることで、高分子膜中のキャリア挙動に重要な影響を与えるクーロントラップの評価もできると考え

ている。また、熱起電力と UV 照射時間との関係から、膜の熱電出力因子 (パワーファクター) が、キャリア密度約  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の時に最大  $42 \text{ } \mu\text{W/mK}^2$  となることも明らかにした (図 4)。光誘起ドーピングを用いたキャリア密度の制御手法は、高分子の物理的特性評価の有効な手段になるだけでなく、高分子を用いた様々な分野に応用できる有望な手段といえる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

1. Q.S. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, "Photoinduced Dedoping of Conducting Polymers – An Approach to Precise Control of Carrier Concentration and Understanding Transport Properties", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, **2016**, 8, 2054.
2. Q.S. Wei, C. Uehara, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, *AIP Advances*, 査読有, **2016**, 6, 045315.
3. Q.S. Wei, H. Suga, I. Ikeda, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh and T. Ishida, "An Accurate Method to Determine the Through-plane Electrical Conductivity and to Study Transport Properties in Film Samples", *Org. Electron.*, 査読有, **2016**, 38, 264.

[学会発表](計 5 件)

1. Q.S. Wei, "Photoinduced Dedoping of Conducting Polymers – An Approach to Understanding Transport Properties and Patterning", The 21th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronic, 2015/9/12, Xiamen, China.
2. Q.S. Wei, "Understanding and Improving Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Films", EMN Guangzhou Meeting, 2015/12/03, Guangzhou, China.
3. Q.S. Wei, "An Accurate Method to Determine the Through-plane Electrical Conductivity and to Study Transport Properties in Film Samples", The 22th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronic, 2016/9/22, Suzhou, China.
4. Q.S. Wei, "Optimization of Thermoelectric Properties of Conducting Polymers for Improvement of Device Performance", MRS Fall Meeting, 2016/11/26, Boston, MA, USA.
5. Q.S. Wei, "Optimization of Thermoelectric Properties of Conducting Polymers for

Improvement of Device Performance”, IPC  
2016, 2016/12/11, Kyushu, Japan.

〔図書〕(計 0 件)  
該当なし

〔産業財産権〕  
該当なし

出願状況(計 0 件)  
該当なし

取得状況(計 0 件)  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

衛 慶碩 (Wei Qingshuo)

産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・  
研究員

研究者番号：30709564

(2)研究分担者  
該当なし

(3)連携研究者  
該当なし

(4)研究協力者  
該当なし