

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：32686
研究種目：若手研究
研究期間：2020～2022
課題番号：20K15312
研究課題名(和文)電気化学-減衰全反射型紫外分光法による有機半導体/イオン液体界面の電子状態研究

研究課題名(英文)Electronic states of organic semiconductor/ionic liquids interface using electrochemical ATR-UV spectroscopy

研究代表者
田邊 一郎(Tanabe, Ichiro)
立教大学・理学部・准教授

研究者番号：80709288
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者が最近開発した、電気化学環境下で測定可能な減衰全反射型紫外分光装置(EC-ATR-UV装置)を利用して、近年注目を集めるイオン液体-電気二重層-有機電界効果トランジスタ(IL-EDL-OFET)の有機半導体/イオン液体界面での電子状態を明らかにすることを目的にした。その結果、電圧印可による有機半導体薄膜と界面イオン液体のスペクトル変化を明らかにした。有機半導体薄膜のスペクトル変化は、トランジスタ特性を強く反映したものであった。また、界面イオン液体のスペクトル変化の検出は、光路長の短いATR-UV分光法ならではの成果であると言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究対象としたイオン液体-電気二重層-有機電界効果トランジスタ(IL-EDL-OFET)は、従来のトランジスタの1%以下の電圧で動作する、省電力型デバイスである。このトランジスタの劇的な低電圧駆動は、有機半導体/イオン液体界面に形成される電気二重層によりキャリアが効率的に注入されることに由来する。本研究で開発した電気化学環境下で測定可能な減衰全反射型紫外分光装置(EC-ATR-UV装置)では、この界面部分を測定することが可能であり、実際にトランジスタ動作中の界面スペクトルの測定に成功した。また、測定したスペクトルとデバイス特性の間に相関がみられた。本手法は、様々なデバイスに応用可能である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to elucidate the electronic states at the organic semiconductor/ionic liquid interfaces of ionic liquid gated electronic double layer organic field effect transistors (IL-EDL-OFET) using an electrochemical attenuated total reflection ultraviolet spectroscopy (EC-ATR-UV). As a result, we revealed the spectral changes of the organic semiconductor thin film and the interface ion liquid induced by applied voltage. The spectral changes in the organic semiconductor thin film strongly reflected the transistor characteristics. Furthermore, the detection of spectral changes in the interface ion liquid was a unique achievement of the ATR-UV spectroscopy with a short optical path length.

研究分野：分光分析

キーワード：界面分光 トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

従来の無機半導体(Si など)に代わり有機半導体を活性層に用い、固体絶縁層(SiO₂ など)の代わりにイオン液体を利用した、イオン液体-電気二重層-有機電界効果トランジスタ(IL-EDL-OFET)が近年注目を集めている。有機半導体を用いることで低コストかつ大面積なデバイスの作製が可能となり、イオン液体を利用することで半導体中のキャリアを効率的にトラップし従来よりも 2 桁以上小さい動作電圧が実現された。しかし、学術的背景として次に記述するように、このような高いデバイス特性がなぜ発現し、また特性が有機半導体やイオン液体の種類になぜ大きく依存するのかは明らかとなっていなかった。これらを解明するためには、機能発現の場となっている有機半導体/イオン液体界面の電子状態を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、研究代表者が独自に開発した、電気化学環境下で測定可能な減衰全反射型紫外分光装置(EC-ATR-UV 装置)を利用することで、IL-EDL-OFET において機能発現の場となる有機半導体/イオン液体界面での電子状態を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究で構築した EC-ATR-UV 測定システムの概略図を図 1a に示した。サファイヤ製の ATR プリズム上に有機半導体を転写によって成膜し、その上にソースとドレインの Au 電極を蒸着する。有機半導体の上にイオン液体を滴下し、対極と参照極として Pt コイルと Pt 線を差し込む。バイポテンショスタットによりソースとドレインの電極電位を制御することで、有機半導体に電荷を注入したり OFET として動作させたりすることができる。スペクトル測定では、重水素ランプ光源からの光を ATR プリズム中に入射し、プリズムとサンプルの界面で全反射する際に生じるエバネッセント波をプローブ光として利用する。

本手法の特徴を以下に記載する。

- 本装置で測定する波長 150-450 nm において、測定領域に相当するエバネッセント波の染出し深さは、ATR プリズム表面から 30 nm 程度と短い。そのため、有機半導体/イオン液体界面の情報を強く反映したスペクトルを測定することができる。
- 紫外域では物質中の電子励起に伴う吸収スペクトルを測定する。すなわち、電荷(電子と正孔)の移動が本質的な役割を果たす電気化学デバイスにおいて重要な、物質の電子状態を直接反映する紫外域のスペクトルを測定することができる。

4. 研究成果

ATR プリズム上に p 型有機半導体(C₉-DNBDT-NW)単結晶性薄膜とイオン液体ゲート絶縁体層から構成される電界効果トランジスタを構築し(図 1a)、デバイス動作中のイオン液体(図 1b)と有機半導体(図 1c)の電子励起吸収スペクトルの変化を明らかにした。有機半導体内での電子励起に伴うスペクトル変化は、トランジスタ輸送特性と強く相関しており(図 1d)、さらにイオン液体種依存性(図 1e)を明らかにした。吸収強度減少はホール注入に伴う電子数の減少を、波長シフトは電子密度の減少に加えてイオン液体との静電相互作用による電気双極子モーメントの変化を反映していると考えられる。

また、図 1e に示されたイオン液体種に依存したスペクトル変化量の変化と、図 1d で示したスペクトル

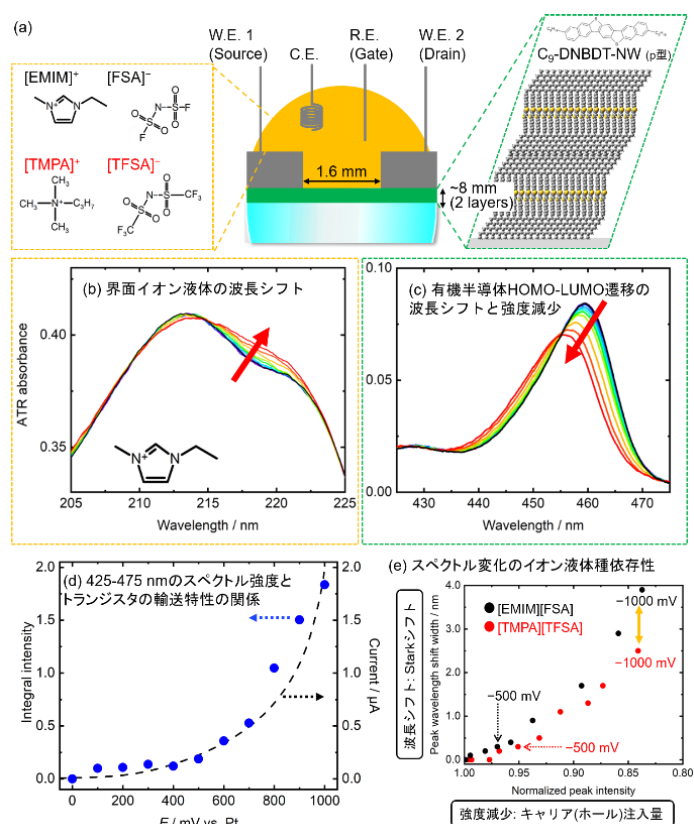


図 1 (a)構築した電気化学 ATR 紫外可視分光システムの模式図。(b)イオン液体と(c)有機半導体由来の吸収スペクトル。(d)有機半導体由来の吸収強度の減少量とトランジスタ輸送特性の相関。(e)吸収スペクトル変化のイオン液体種依存性。

変化量とトランジスタ性能の関係を合わせて考えると、本分光分析手法により、デバイス特性につながる有機半導体/イオン液体界面の電子状態解析につながると期待できる。また、図 2 に示すように、量子化学計算により、得られたスペクトルの帰属にもう成功している。このように計算と実験を組み合わせることで、本分析手法を様々な材料の電子状態分析に応用できると期待される。

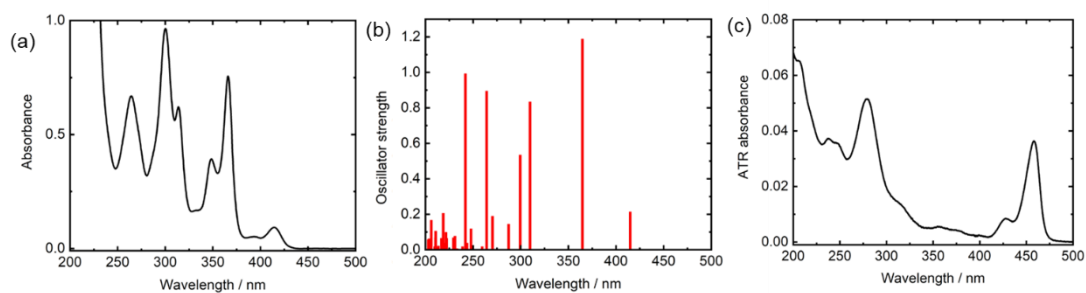


図 2 (a) C9-DNBDT-NW 溶液の透過吸収スペクトルと (b) 量子化学計算結果と (c) C9-DNBDT-NW 薄膜の ATR 吸収スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tanabe Ichiro, Imoto Iroha, Okaue Daijiro, Imai Masaya, Kumagai Shohei, Makita Tatsuyuki, Mitani Masato, Okamoto Toshihiro, Takeya Jun, Fukui Ken-ichi	4. 巻 4
2. 論文標題 Electronic excitation spectra of organic semiconductor/ionic liquid interface by electrochemical attenuated total reflectance spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 88
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-021-00525-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Imai Masaya, Tanabe Ichiro, Sato Taiki, Fukui Ken-ichi	4. 巻 273
2. 論文標題 Local structures and dynamics of interfacial imidazolium-based ionic liquid depending on the electrode potential using electrochemical attenuated total reflectance ultraviolet spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 121040 ~ 121040
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.saa.2022.121040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imai Masaya, Tanabe Ichiro, Ikehata Akifumi, Ozaki Yukihiro, Fukui Ken-ichi	4. 巻 22
2. 論文標題 Attenuated total reflectance far-ultraviolet and deep-ultraviolet spectroscopy analysis of the electronic structure of a dicyanamide-based ionic liquid with Li+	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 21768 ~ 21775
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cp03865b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 I. Tanabe and K. Fukui
2. 発表標題 Development of electrochemical far- and deep-ultraviolet spectroscopy
3. 学会等名 Pacifichem 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Imai, I. Tanabe, A. Ikehata, Y. Ozaki and K. Fukui
2. 発表標題 Spectroscopic analyses of solvation structure for metal ions formed by ionic liquid using attenuated total reflectance; far ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 I. Tanabe, I. Imoto, D. Okaue, M. Imai, S. Kumagai, T. Makita, M. Mitani, T. Okamoto, J. Takey, and K. Fukui
2. 発表標題 Electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy applied for organic semiconductor/ionic liquid interface
3. 学会等名 ISSS 9 (The 9th International Symposium on Surface Science) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 I. Tanabe and K. Fukui
2. 発表標題 Electrochemical attenuated total reflectance spectroscopy in far- and deep-ultraviolet regions
3. 学会等名 SPIE Annual meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田邊一郎
2. 発表標題 電気化学ATR紫外可視分光法による有機半導体/イオン液体界面の電子状態研究
3. 学会等名 ナノプローブテクノロジー第167委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田邊一郎
2. 発表標題 Electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy
3. 学会等名 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------