

## Poly(3-hexylthiophene)薄膜の形態変化の電子構造への影響

(名古屋大院・理<sup>1</sup>, 岡山大・RCIS<sup>2</sup>)○宮崎 嵩大<sup>1</sup>, 金井 要<sup>2</sup>, 赤池 幸紀<sup>1</sup>, 鈴木 博之<sup>1</sup>, 大内 幸雄<sup>1</sup>

【序】塗布プロセスによる太陽電池 (Photo Voltaic : PV) や電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor : FET) 作製で用いられている導電性高分子 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) はp型有機半導体材料であり、広く研究されている。FET 構造のデバイスから求めた移動度は  $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$  を達成しており、塗布プロセスによる薄膜デバイスとしては最高の値を示している。<sup>1</sup> また、P3HT と [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester

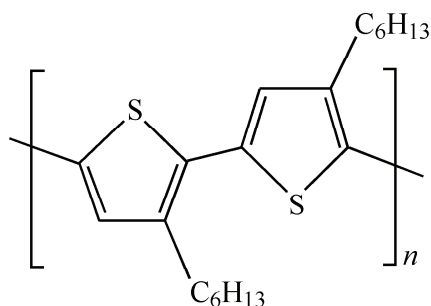


図 1. Poly(3-hexylthiophene)分子構造

(PCBM)との混合膜である(bulk-hetero junction 構造膜)を光吸収層に用いた有機薄膜太陽電池では、最高光変換効率 5.6 %と有機薄膜太陽電池の中でも高い光変換効率を示すことが報告されている。<sup>2</sup> P3HT 薄膜は加熱処理する事によって結晶化することが知られており、同時にデバイス特性が改善される。しかし、P3HT 薄膜の結晶構造解析が進む一方で、有機層や電極との界面における最高占有準位 (HOMO)・最低非占有準位 (LUMO)を中心とした電子構造の位置関係・電子準位接続などの電子構造については未だよく分かっていない点が多くある。特に、非占有準位の関しては報告されていない。これらの知見は有機電子デバイスの制御や高性能化を実現する上で重要である。そこで、本講演では、加熱処理による P3HT 薄膜の形態変化に伴う電子構造の変化について報告を行う。

【実験】本研究では結晶性向上に伴う P3HT 薄膜の膜構造の変化を X 線・真空紫外光電子分光法 (XPS・UPS)、逆光電子分光法 (IPES) で調べた。酸素による劣化を抑えるために窒素雰囲気下のグローブボックス内でスピコート法を用いて成膜し、大気暴露する事なく測定槽に導入、超高真空下で光電子分光測定を行った。基板には ITO を用い、アセトン、イソプロパノールの順で洗浄した後、オゾン処理を行った。P3HT 薄膜の厚さは X 線反射率測定の結果を分析したところ、18nm 程度と求まった。スピコートされた薄膜は同グローブボックス内のホットプレート上で 1 時間、 $100^\circ\text{C}$ 、または  $170^\circ\text{C}$  で加熱処理した。XPS の光源には単色化された Al K  $\alpha$  線 ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )、UPS には He I 共鳴線 ( $h\nu = 21.22 \text{ eV}$ )、測定時の真空度は XPS で  $1 \times 10^{-10} \text{ mB}$ 、UPS で  $5 \times 10^{-6} \text{ mB}$  である。XPS・UPS のアナライザーには半球型電子エネルギー分析器(Omicron 社製 EA 125)を用いた。IPES の電子源には仕事関数の低さや比較的低温で熱電子放出が起こるといいう長所から BaO を用い、光の検出器には窓材に SrF<sub>2</sub>、KCl を蒸着させたチャンネルトロンを用いた。また、測定時の真空度は  $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  である。

【結果・考察】図 2 に示したように、加熱処理温度が高くなるにつれて、XRD では a 軸方向の結晶成長に当たる P3HT(100)ピークが強く観測されるようになり、UV-vis 吸収スペクトルでは、ポリマー間での  $\pi$ - $\pi^*$  遷移にあたる 600nm のピークが成長していることが分った。これらのことから結晶化度が增大している事を裏付けるものと考えられる。一方、図 3 の光電子分光と逆光電子分光スペクトルを示した。電子構造での変化は、通常、膜構造の結晶化が増大するにつれてエネルギーギャップは小さくなっていくことが知られているが、P3HT の場合は加熱処理温度の上昇と共に結晶化が増大されたにもかかわらず、エネルギーギャップが広がる特異な電子構造変化をすることが明らかになった。講演では、観測された膜の形態変化との関連性について議論を行なう。

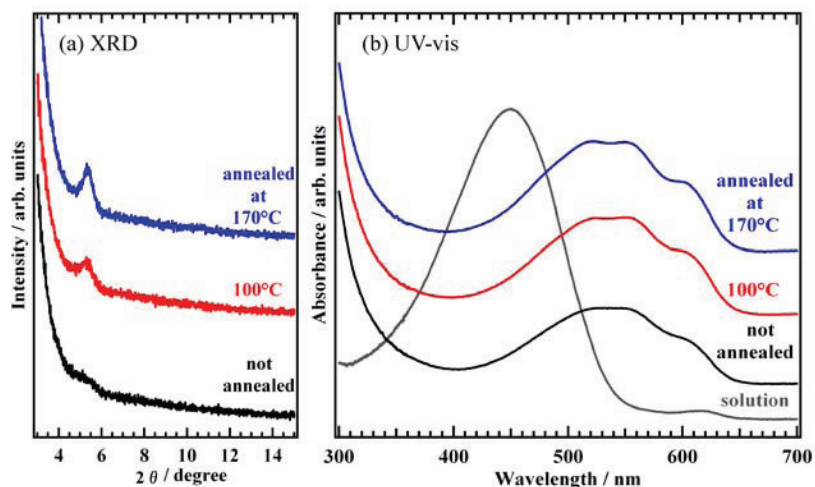


図 2. (a) P3HT 薄膜の XRD スペクトルの変化及び (b) UV-vis スペクトルの加熱処理依存性。比較のために、溶液のスペクトルも示した。

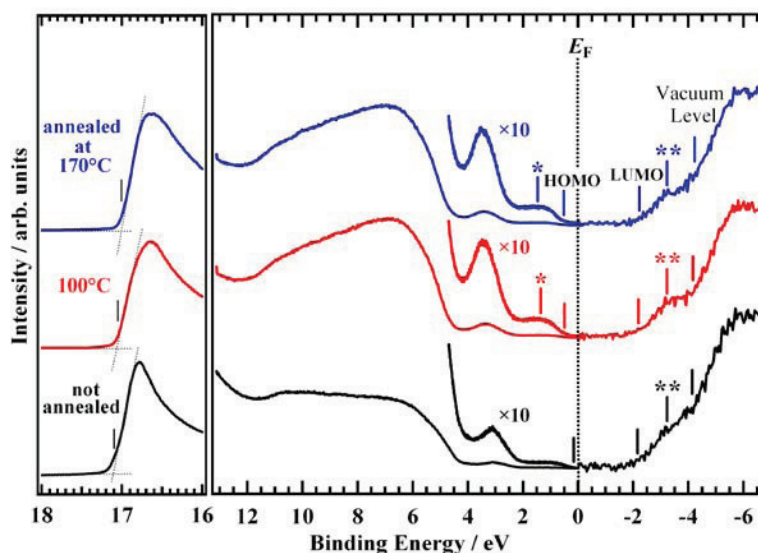


図 3. P3HT 薄膜の光電子・逆光電子スペクトルの加熱処理依存性。左の図は、低エネルギーカットオフ、右はフェルミ準位近傍のスペクトルを示している。

エネルギーギャップが広がる特異な電子構造変化をすることが明らかになった。講演では、観測された膜の形態変化との関連性について議論を行なう。

#### 【参考文献】

<sup>1</sup> H. Sirringhaus et al, Nature (London) **1999**,401, 685

<sup>2</sup> M. D. Irwin et al, PNAS **2008**, 105, 2783

#### 【謝辞】

本研究は昨年 6 月に御逝去された故関一彦教授の下で行われました。生前に賜りました関先生のご指導に対して深く感謝申し上げます。