

氏 名 新村 祐介

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第240号

学位授与の日付 平成27年3月24日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 Effects of Doping in Photovoltaic Organic Semiconductor Films

論文審査委員 主 査

教授 解良 聡

教授 平本 昌宏

准教授 江 東林

准教授 鈴木 敏泰

吉田 郵司 産業技術総合研究所

環境・エネルギー分野研究企画室・

研究企画室長

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

Impurity doping is an indispensable technique for present inorganic semiconductor devices. With this technique the Fermi level and conduction type of semiconductors can be controlled. With *p*- and *n*-type semiconductors in contact with each other, various electronic devices, such as solar cells, light emitting diodes and bipolar field-effect transistors, can be produced. These devices are widely prevalent and are an essential part of our everyday lives.

On the other hand, organic electronics, i.e., electronic devices comprising organic semiconductors, have attracted much attention. Compared to inorganic semiconductors, organic semiconductors have a number of advantages, in that the device fabrication is easy, the production costs are low, and they are flexible, lightweight, and easy to design. However, organic semiconductors have fallen far behind inorganic semiconductors in terms of device applications. Organic solar cells, especially, are still in the research phase. In order to obtain high photo-conversion efficiencies comparable to inorganic solar cells, precise control of the *pn*-characteristics in organic semiconductors is vital. Thus, the author has focused on the effects of doping in organic semiconductors.

While *pn*-control of the typical inherently *n*-type C₆₀ has been reported previously, it hasn't been shown whether or not the same control can be achieved in the typical inherently *p*-type metal-free phthalocyanine (H₂Pc) and hole transport materials (HTMs). The author has attempted to confirm whether or not this *pn*-control can be applied to any organic semiconductor in order to design high-efficiency organic solar cells. Thus, an investigation of the effects of doping on H₂Pc and HTMs was performed.

Moreover, precise device design requires a quantitative evaluation of the carrier concentration in doped organic semiconductors. However, the correlation between the induced carrier concentration and the doping concentration hasn't been clarified. In particular, reports of studies on the doping of co-deposited films have been scarce. Doping co-deposited films is a key issue for the development of organic solar cells. Thus, the author has attempted to evaluate the carrier concentration in doped single and co-deposited organic semiconductor films.

This thesis comprises seven chapters.

In chapter 1, the background to impurity doping of both inorganic and organic semiconductors and carrier concentration measurements using a Kelvin probe are described.

In chapter 2, the experimental procedures and equipment for purifying organic semiconductors, finely controlling the doping, Kelvin probe measurements, capacitance-voltage measurements, measurement of the photovoltaic properties and measurement of the conductivity are described.

In chapter 3, demonstrations of the *pn*-control and *pn*-homojunction formation in H₂Pc are presented. The Fermi level (E_F) of 4.4 eV for an undoped H₂Pc film shifts to 4.9 and 3.8 eV

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

by doping with MoO_3 and Cs_2CO_3 , respectively. Moreover, the photovoltaic properties clearly show the formation of *p*- and *n*-type Schottky junctions and a *pn*-homojunction although H_2Pc has conventionally been regarded as an inherently *p*-type semiconductor. In order to make *n*-type H_2Pc , exposure to oxygen should be avoided.

In chapter 4, *p*-type doping of hole-transport materials (HTMs) is described. The observation of strong charge transfer (CT) absorption by HTMs heavily doped with MoO_3 reveals the formation of charge transfer (CT) complexes ($\text{HTM}^{+---}\text{MoO}_3^-$). An improvement in the photovoltaic characteristics by the formation of a built-in potential and a decrease in the resistance was observed.

These results shows that single organic semiconductors can, in general, be controlled to be either *p*- or *n*-type, similar to inorganic semiconductors.

In chapter 5, the carrier concentrations in C_{60} films induced by doping with Cs_2CO_3 and MoO_3 were precisely determined by Kelvin band-mapping. The band-bending in C_{60} doped with Cs_2CO_3 and MoO_3 was obtained from the dependence of the work function on film thickness. The depletion layer width (W_{dep}) and the built-in potential (V_{bi}) can be determined from the band-bending. The carrier concentration (N) of doped C_{60} was calculated from an equation based on Poisson's equation. The doping efficiency, which is defined as the ratio of the induced carrier concentration to the dopant concentration can also be determined. The doping efficiency can be regarded as the ionization efficiency. The ionization efficiency for Cs_2CO_3 in C_{60} was found to be 10%, which is significantly lower than the corresponding value of 100% for phosphorus in silicon. The CT complex formed, i.e., $\text{Cs}_2\text{CO}_3^+-\text{C}_{60}^-$, is essentially the same as for the CT exciton. It is assumed that this low ionization efficiency is due to the strong attractive force between the small electron orbital and the positively ionized donor.

In chapter 6, sensitization of the dopant ionization in co-deposited films was revealed. Kelvin band-mapping of co-deposited films and films of the individual components was performed. The width of the depletion regions, W_{dep} , of co-deposited films comprising H_2Pc and C_{60} shrank compared to the respective single films of H_2Pc and C_{60} . This means the carrier concentration for the co-deposited film is an order of magnitude larger than that of the respective single films. The co-deposited film showed a significantly high ionization rate of 97%, which is comparable to doped silicon. In order to explain this, a charge separation superlattice model was proposed. In the $\text{H}_2\text{Pc}:\text{C}_{60}$ system, electrons liberated from the donor level relax to the C_{60} . This carrier transfer accelerates ionization of the dopant in H_2Pc due to the shift in equilibrium. A similar result was observed in the *p*-type H_2Pc :perylene pigment system. In chapter 7, summary of this thesis is set forth as follow.

The author has revealed the following effects arising from doping single and co-deposited organic semiconductor films.

- 1) Organic semiconductors can, in general, be controlled to be *p*- or *n*-type, similar to inorganic semiconductors.

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

2) The doping efficiency in single C₆₀ film is extremely low due to the strong attractive force between the small electron orbital and the positively ionized donor.

3) Ionization sensitization attributable to the charge separation occurs in the co-deposited film.

The ionization sensitization is a new knowledge which gives meaning to doping of co-deposited films, and is a unique characteristic of organic semiconductors. It now has the potential for development into organic electronic devices.

(別紙様式 3)
(Separate Form 3)

博士論文の審査結果の要旨

Summary of the results of the doctoral thesis screening

申請者、新村祐介氏は、2010年3月に広島大学大学院工学研究科修士課程を修了し、同年4月より自然科学研究機構分子科学研究所において、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (CREST) プロジェクト研究員として、有機半導体の基礎物性研究に従事してきた。

現在実用化されている太陽電池や発光ダイオードに用いられる、無機半導体においては、不純物ドーピングによる pn 制御が確立されており、ドーピング機構も深く理解されている。一方、近年脚光を浴びている、有機太陽電池や有機 EL に用いられる、有機半導体においては、単一の有機半導体が不純物ドーピングによって n 型にも p 型にもできること、すなわち、pn 制御が可能であることが分かったのは、ごく最近であり、ドーピング機構も未解明の部分が多い。

本博士論文では、まず、pn 制御が有機半導体において一般的に可能であることを示している。次に、有機半導体へのドーピングにおけるドーピング効率 (添加したドーパント分子の個数に対する発生したキャリアの数の割合) が 10%以下で、無機半導体の 100%に比べてかなり低いことを、ケルビン法による仕事関数の系統的測定を行うことで明らかにし、有機半導体基礎物性の観点から理由を考察している。さらに、2つの有機半導体をブレンドした共蒸着膜では、ドーピング効率が 100%に達する「ドーピング増感効果」が起こることを明らかにし、新たなドーピング増感機構を提出している。これらは、有機半導体デバイスの今後の発展の土台となる成果である。

第1章では、本論文の目的、研究背景について述べられている。第2章では、有機半導体への ppm レベルのドーピング方法、ケルビン法による有機半導体の仕事関数の測定方法等の実験手法が述べられている。第3章では、長年 p 型性しか示さないと考えられてきたフタロシアニンにおいて、pn 制御が可能であることを示している。第4章では、有機ホール輸送材料においても pn 制御が可能であることを示している。第5章では、ケルビンプローブによって有機半導体薄膜の仕事関数の膜厚依存性を測定する、バンドマッピング法によって、ドーピングによって発生したキャリア数、ドーピングイオン化率を系統的に測定する方法を初めて確立している。さらに、フタロシアニンやフラーレンのような単独の有機半導体を、ドナー性ドーパントによって n 型化する場合、ドーピング効率が 10%にすぎないことを示し、この理由を有機半導体の比誘電率に基づいて説明している。なお、以上の結果を容量測定からも確認している。第6章では、フタロシアニンとフラーレン等のドナー性/アクセプター性有機半導体を共蒸着したブレンド膜では、ドーピング効率が 100%に達する「ドーピング増感」が起こることを示している。さらに、ドーピング増感がフタロシアニンからフラーレンへの電子移動によって引き起こされることに基づいた、電荷分離超格子モデル/直接カスケードイオン化モデルを提出している。第7章では、本論文の簡潔なまとめが述べられている。

以上のように、申請論文は、有機デバイスの発展の土台となる、有機半導体へのドーピングによる pn 制御に関する基礎原理および学術的に重要な新メカニズムを提出している。これらの内容は、査読付き英文国際誌に、申請者が第1著者として4報が掲載されている。

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

以上のことから、審査委員会は申請論文が博士（理学）の授与に値すると全員一致で判断した。