

博士論文

高分子半導体におけるバンド伝導性の研究
(Band Transport in Polymeric Semiconductors)

山下 侑

目次

第 1 章	序論	1
1.1	π 共役高分子	2
1.2	有機低分子単結晶におけるバンド伝導性	4
1.3	高分子半導体における構造制御	5
1.4	高分子半導体の構造周期性と電子状態	7
1.5	本研究の目的と概要	9
第 2 章	電界効果トランジスタを用いたバンド伝導性の実証	11
2.1	背景: D-A 型高分子半導体	12
2.2	実験手法	15
2.3	キャリア伝導に関わる物性の評価	23
2.4	CDT-BTZ 液体表面上圧縮膜の配向評価	28
2.5	FET 移動度の評価	29
2.6	Hall 効果測定	33
2.7	結論	37
第 3 章	バンド伝導性を実現する化学ドーピング手法の開発	39
3.1	背景: 化学ドーピング研究の潮流	39
3.2	溶液プロセスによるポストドーピング	43
3.3	アニオン交換ドーピング	50
3.4	ラジカルカチオン酸化剤を用いたドーピング	71
3.5	結論	72
第 4 章	高キャリア密度におけるバンド伝導性	73
4.1	背景: 高キャリア密度におけるキャリア伝導	73
4.2	実験手法	76
4.3	π スタック周期性の評価	80
4.4	磁化率の温度依存性	82
4.5	磁場下における伝導測定	83
4.6	伝導度の温度依存性	89
4.7	結論	90

第 5 章	バンド伝導性を有する高分子半導体の移動度	91
5.1	実験手法	91
5.2	配向超薄膜における伝導特性の評価	93
5.3	化学ドーピングされた半導体薄膜における電界効果測定	96
5.4	結論	98
第 6 章	総括・展望	99
6.1	総括	99
6.2	展望	100
参考文献		103
投稿論文		111
謝辞		115

第 1 章

序論

有機材料は有機分子が弱い相互作用によって凝集することで形成されており、分子の設計によって柔軟性や溶液プロセスへの適性を付与することができる。また、官能基や分子構造に由来する有機材料の機能性が多くの分野において利用されており、特に電子機能性を付与することができれば従来の導体および半導体材料にはない特徴を有する新しい電子デバイスの実現が期待される。例えば、有機分子からなる半導体材料を溶液プロセスすることで安価で様々な表面に設置できる柔軟なセンサー、**Radio Frequency Identification (RF-ID)** 通信タグや、それらを駆動するため環境発電素子 (図 1.1) が実現されれば、近年に注目を集める膨大な数のセンサーや通信素子を用いたモノのインターネット (**Internet of Things, IoT**) の構築に役立つと考えられる。

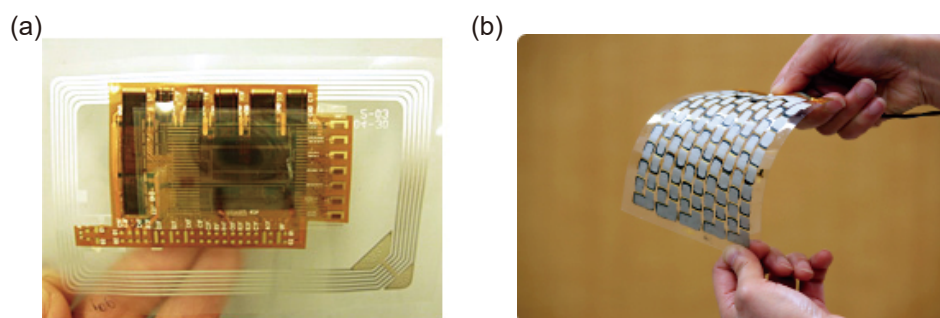


図 1.1 溶液プロセスされた柔軟な有機化合物からなる電子デバイスの例。(a) RF-ID 通信タグ [1]。(b) 熱電発電素子 [2]。

有機材料における電子機能性は分子内・分子間に π 共役の混成軌道が広がることで実現されている。 π 共役高分子である高分子半導体に化学ドーピングを施した導電性高分子は電気の流れるプラスチックという革新的な材料として注目を集め [3]、その発見者である白川らは 2000 年にノーベル化学賞を受賞した。導電性高分子の電気伝導度は最高で $10,000 \text{ S cm}^{-1}$ という金属に迫る値に達している [4]。ところが、そのキャリア伝導機構は、結晶材料である一般的な金属・縮退半導体におけるバンド伝導とは決定的に異なる。バンド伝導キャリアは結晶中で非局在化しており、その電子状態は Bloch 波として周期的な結晶ポテンシャルを用いて記述される。高分子半導体の膜は不均一な長さの柔軟性を有する鎖状分子が凝集することで構成されており、結晶に見られる長距離の構造やポテンシャルの周期性を有していない。周期性に乏

しい高分子半導体膜においてキャリアは局在化し、その伝導機構は低移動度のホッピング伝導として理解されてきた [5]。これまでに分子設計やプロセス技術の開発によって高分子半導体における構造制御の研究が進められ、溶液プロセスから微結晶薄膜が作製されている [6]。しかしながら、高分子半導体におけるキャリア伝導は依然としてホッピング伝導に支配されていることが示されており [7]、バンド伝導を実現するのに十分な周期性が高分子半導体において実現可能であるかは明らかではない。

このような背景から溶液プロセスによる製膜やドーピングによるキャリア密度変調が容易である高分子半導体において、バンド伝導およびそれに由来する高移動度の実現が可能であることを検証することは基礎・応用研究として意義があると考えた。そこで本研究では最新の分子設計およびプロセス技術を活用することによって高分子半導体における構造周期性乱れの影響を抑制し、高移動度なバンド伝導が実現するのか検証することを目指した。本章ではまず、高分子半導体における材料設計による構造制御の歴史、およびバンド伝導が実現されていない背景について振り返る。続いて、本研究の目的と概要を紹介する。

1.1 π 共役高分子

絶縁性材料として一般に用いられる有機材料に電子機能性を付与する試みは、臭素ドーピングされたペリレン分子の導電性が発見されたことに端を発する [8]。 π 共役構造を持つペリレンに注入されたホールは分子内で非局在化しており、さらに分子間を飛び移って移動することが発見された。これに引き続いて電荷移動を生じるドナーとアクセプター分子による共晶である電荷移動錯体や有機導体が数多く開発され、金属状態を示す物質も多く発見されている [9]。応用デバイスの開発には大面積薄膜の形成が必要であるが、上記の電荷移動錯体や有機導体の結晶は電気化学的に板状の単結晶として合成されるため、大面積薄膜の形成は実現されていない。実用化へ向けた研究としては半導体特性を示す π 共役高分子である高分子半導体、およびそれらにドーピング処理が施された導電性高分子が注目を集めてきた。

導電性高分子として初めて発見されたものはヨウ素ドーピングされたポリアセチレンであり [3]、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンなど多くの分子をホストとした材料が開発されてきた (図 1.2)。また、ポリフェニレンビニレンではキャリア伝導だけでなく半導体としての発光特性が注目された [10]。

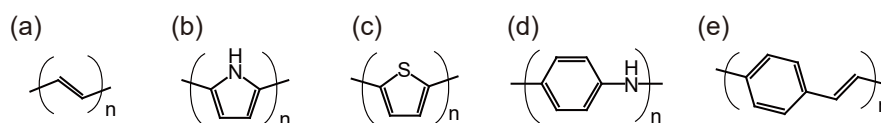


図 1.2 代表的な π 共役高分子。半導体である π 共役高分子の分子構造。(a) ポリアセチレン、(b) ポリピロール、(c) ポリチオフェン、(d)、ポリアニリン、(e) ポリフェニレンビニレン。

利用されているモノマーは単一の分子としては絶縁体であるが、モノマー間の軌道が混成するように π 共役モノマーを重合すると、最高被占軌道 HOMO と最低空軌道 LUMO の間のギャップが小さくなる。結果として、様々な高分子が十分小さい HOMO-LUMO ギャップを有するために半導体特性を示す。これは軌道エネルギー計算および分子長の異なるオリゴマーにおける HOMO-LUMO ギャップ測定から示されている [11]。混成が生じた HOMO や LUMO の準位は一般的な酸化剤や還元剤によって電子の引き抜きや注入を行える程度のエネルギー準位に位置するため、例えばヨウ素によって高分子から電子を引き

抜くことでホールを注入することができる。このようにしてドーピングを施されたポリアセチレンなどの高分子半導体は導電性を示す [3]。

導電性材料における伝導度 σ は素電荷を e 、キャリア密度を n 、キャリア移動度を μ とすれば $\sigma = en\mu$ と表され、導電性高分子においては $1,000 \sim 10,000 \text{ S cm}^{-1}$ 程度の値が実現される [4]。この比較的大きな伝導度は高分子が高密度のドーパントを膜に取り込みやすいために実現されるが、移動度は低い値 ($1 \sim 3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) であると考えられる。例えばポリアセチレン膜の Scanning Electron Microscope (SEM) 像 (図 1.3 [12]) から分かるように、導電性高分子の膜構造は結晶性材料と比較して非常に乱れている。このような乱れた材料ではキャリアが局在化することになる。

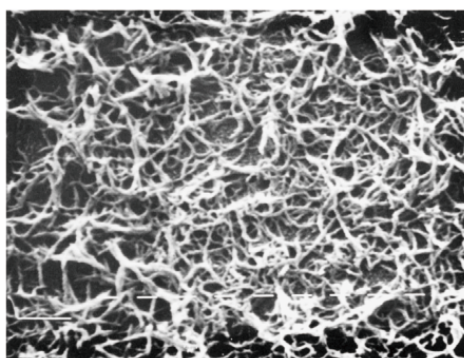


図 1.3 ポリアセチレン膜の SEM 観察像 [12]。電界重合法により作製されたポリアセチレン膜の SEM 像。

また、 π 共役高分子に注入されたキャリアは分子内の結合数を変化させるために電荷単体では存在せず、ポーラロンあるいはバイポーラロンと呼ばれる格子歪みと結合した状態を形成することが提案された。このモデルでは、キャリアは自身が作り出した格子の歪みに局在化すると考えられていた [13, 14]。局在化したキャリアは格子振動による熱励起によって異なる状態間を遷移すると考えられ、この挙動は局所的な酸化還元反応として Marcus による量子化学論 [15] を用いた表式によって表される。

$$k_1 = \frac{E_{12}^2}{\hbar} \left[\frac{\pi}{k_B T \lambda_{\text{reorg}}} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{(\lambda_{\text{reorg}} + \Delta G^\circ)^2}{4 \lambda_{\text{reorg}} k_B T} \right] \quad (1.1)$$

ここで k_1 は反応速度定数、 E_{12} は反応前後の状態間の軌道の重なり、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 λ_{reorg} は構造変化に伴う再配向エネルギー、 ΔG° は標準反応による Gibbs 自由エネルギーの変化量を表す。このような局在化した状態間をキャリアが飛び移るように遷移していく伝導はホッピング伝導と呼ばれる。

ホッピング伝導を示すキャリアの移動度は低い値 ($\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度) にとどまることが知られている。一方、高い移動度 ($10 \sim 10,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示す材料におけるキャリア伝導機構はバンド伝導であり、バンド伝導の実現は高い移動度を有する半導体の開発には不可欠である。

1.2 有機低分子単結晶におけるバンド伝導性

バンド伝導が実現している結晶では、周期的に配列した原子や分子が形成する周期ポテンシャルの中をキャリアが Bloch 波として伝播している。これは乱れた構造や格子歪みのポテンシャルによって局在化した電子状態が形成されている高分子半導体と対照的な状況である。

2000 年代初頭までは高分子半導体に限らず低分子半導体においてもキャリア伝導はホッピング伝導が支配的であると考えられてきた。これはキャリア伝導測定から支持されていただけでなく、ポーラロンの形成が予想されるとともに、弱い分子間相互作用で形成された格子が室温において大きく揺らいているためである。しかしながら、低分子半導体ルブレンの単結晶 (図 1.4(a, b)) およびそれを用いた FET が作製されると、温度の低下によって移動度が上昇することが観測された [16]。これはホッピング伝導における熱活性化型の温度依存性とは異っている。続いてバンド描像が成り立つ材料のみで生じる自由電子モデルと同程度の大きさの Hall 効果が観測された (図 1.4(d) [17, 18])。

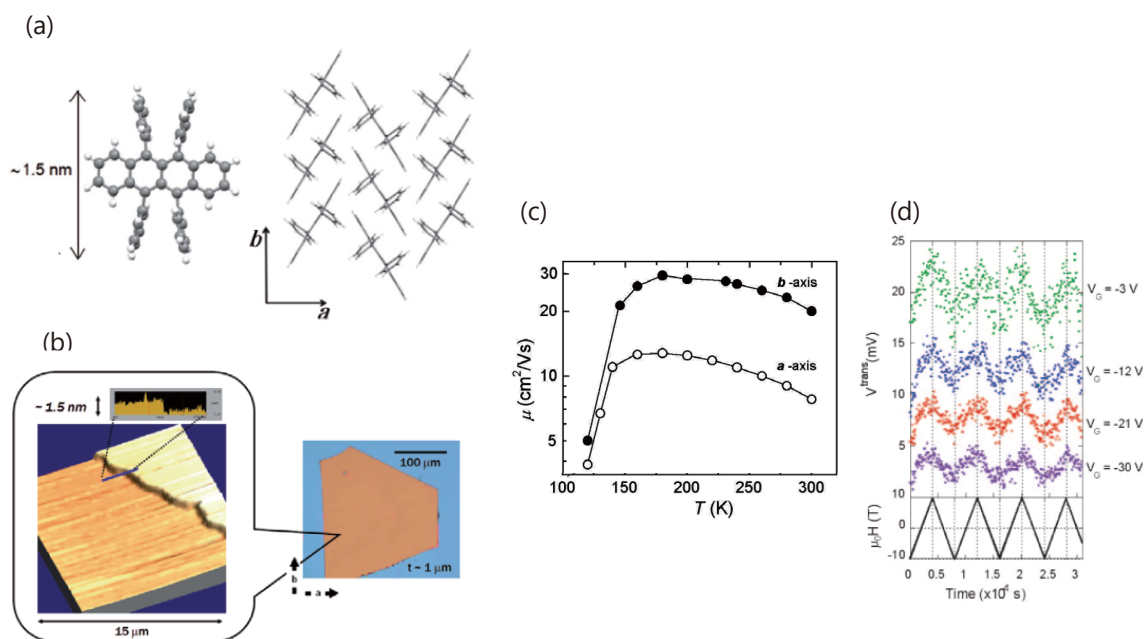


図 1.4 ルブレン単結晶とその伝導特性。(a) ルブレン分子および単結晶中の構造。(b) PVT 法により作製された単結晶とその表面の AFM 像。(c) FET 測定における移動度の温度依存性の報告例 [16]。(d) Hall 効果測定結果の報告例 [17]。

低分子単結晶ではバンド伝導性に由来する $20 \sim 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の高い移動度が実現されている。一方で、高移動度な低分子単結晶においても平均自由行程は格子定数と同程度の値であり、キャリア伝導機構は格子振動の影響を大きく受けたバンド的伝導とも呼ばれる [19]。そのため、さらに高い移動度を実現するには格子振動の抑制が重要であることが議論されている [20, 21]。なお、高いキャリア密度および格子振動が抑制された低温におけるキャリア伝導が調べられている電荷移動錯体については一般にバンド理論に基づいた議論がなされている [9]。低分子単結晶ではバンド伝導性は完全とは言えないものの、

ホッピング伝導が支配的である高分子半導体よりも室温において一桁高い移動度が実現されている。

しかしながら、低分子材料は高分子材料に見られる製膜やドーピングの容易さを有していない。そのため、高分子半導体において構造乱れを抑制し、バンド伝導および高移動度を実現することは応用・基礎研究において重要な課題であると考えられる。

1.3 高分子半導体における構造制御

高分子半導体の周期性乱れを抑制する研究は分子設計の観点から取り組まれており、本節ではその研究の流れを概観する。ポリアセチレンなどの高分子半導体は大きな分子量と分子間相互作用によって溶解性を示さない。実用的な製膜手法である溶液プロセス適性を有する材料の開発が検討され、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) が開発された [22]。PEDOT:PSS は半導体に水溶性の高分子アニオンが配位しているためにコロイド状態で水に分散することが可能である。

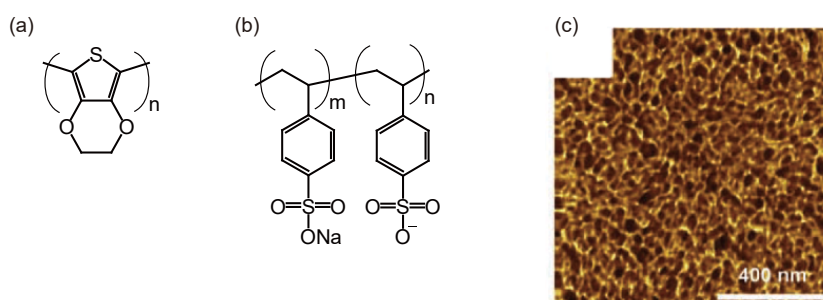


図 1.5 PEDOT:PSS の分子と薄膜の構造。(a)PEDOT および (b)PSS の分子構造。PSS の一部は Na^+ を保持しないため、全体では負に帯電しているポリアニオンである。(c)PEDOT:PSS の薄膜構造の AFM 測定による評価 [23]。

PEDOT:PSS では溶液プロセスが実現されたが、コロイド状態からの製膜ではファイバーが凝集した三次元ネットワーク構造が薄膜において観察されており、結晶性薄膜の形成は困難である (図 1.5(c) [23])。溶解性の付与は溶解性を高めるアルキル側鎖の導入によっても実現されており、有機溶媒への溶液から中性状態で塗布される高分子半導体が開発された。こうした中、poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, 図 1.6(a)) をアルキル鎖の導入部位が規則的になるように重合した **regioregular (RR)-P3HT** [24] は微結晶性薄膜を形成することが発見された。溶液からの製膜過程においては溶媒和された分子が薄膜状態へ再配列するため、分子設計によっては特定の集合体構造が自己組織化によって形成されることが考えられる。**RR-P3HT** は主鎖の π スタックによって 2 次元シート構造が形成され、このシート構造がアルキル鎖の弱い相互作用を介して積層した三次元のラメラ構造を形成する (図 1.6(e))。また、アニール処理によっても集合体構造が制御され、キャリア伝導に有利な膜構造を形成することで電界効果トランジスタ (FET) において $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の移動度が実現されている (図 1.6(b-d) [25])。なお RR-P3HT と異なり、側鎖の導入位置がランダムである場合 (**regiorandom, RRa-P3HT**) には分子コンフォメーションは RR-P3HT と異なり (図 1.6(f, g))、薄膜はアモルファスに近い状態になる。

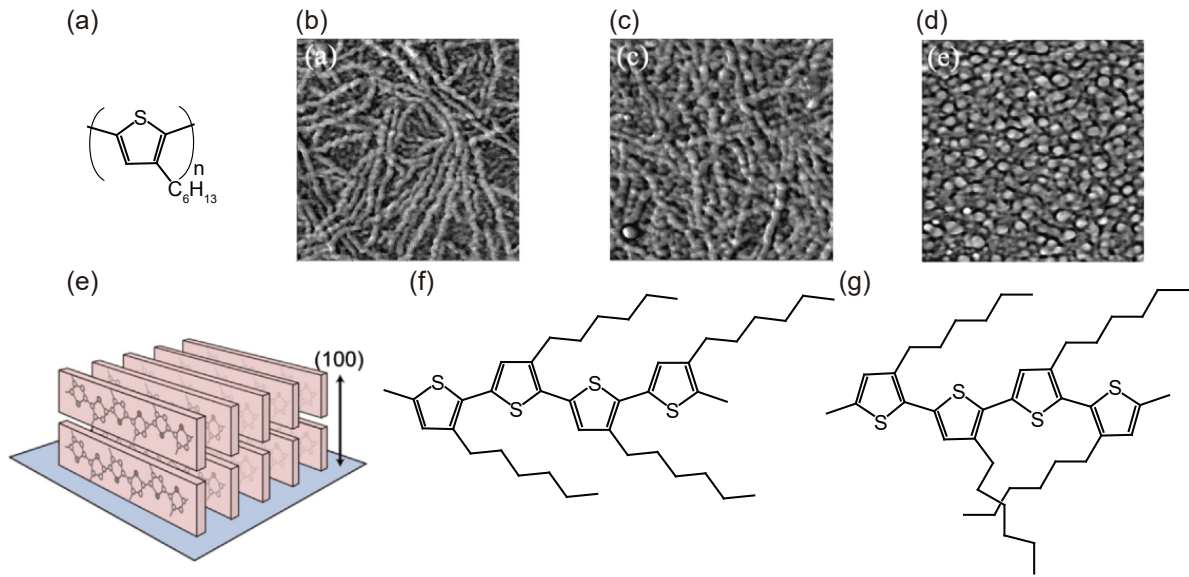


図 1.6 P3HT 分子および薄膜構造。(a) P3HT 分子構造。(b) スピンコート後および (c) 150 °C および (d) 170 °C の温度でアニールした後の薄膜の AFM 像。全て 800 nm 角の測定領域である [25]。(e) P3HT のラメラ構造の模式図 [26]。(f) Regioregular および (g) Regiorandom 状態の一例を示した模式図。

分子設計によって集合体構造を制御することの重要性は、さらに大きな微結晶ドメインを有する poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene] (PBTTT, 図 1.7(a)) [6] の開発によって再認識された。PBTTT 薄膜ではアニール処理の後に図 1.7(b) で示すような 200 nm 程度の微結晶ドメインが形成され、FET 移動度は $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に達している。微結晶薄膜では主鎖の π スタックによる二次元シート構造が形成され、それらのアルキル鎖が噛み合う構造をとることが **Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)** 測定により明らかにされている (図 1.7(c, d) [27])。伝導に寄与する二次元シート構造は基板の面内方向に成長しており、これは FET における高い移動度に寄与していると考えられる。なお、二次元シート構造が面内に広がる配向は芳香環が基板に対して立つために **edge-on** 配向と呼ばれ、芳香環が基板に面する配向は **face-on** 配向と呼ばれる。PBTTT ではこの **edge-on** 配向がアニール処理を経て薄膜の厚み方向全体にわたって形成されることが GIWAXS 測定によって示されている。

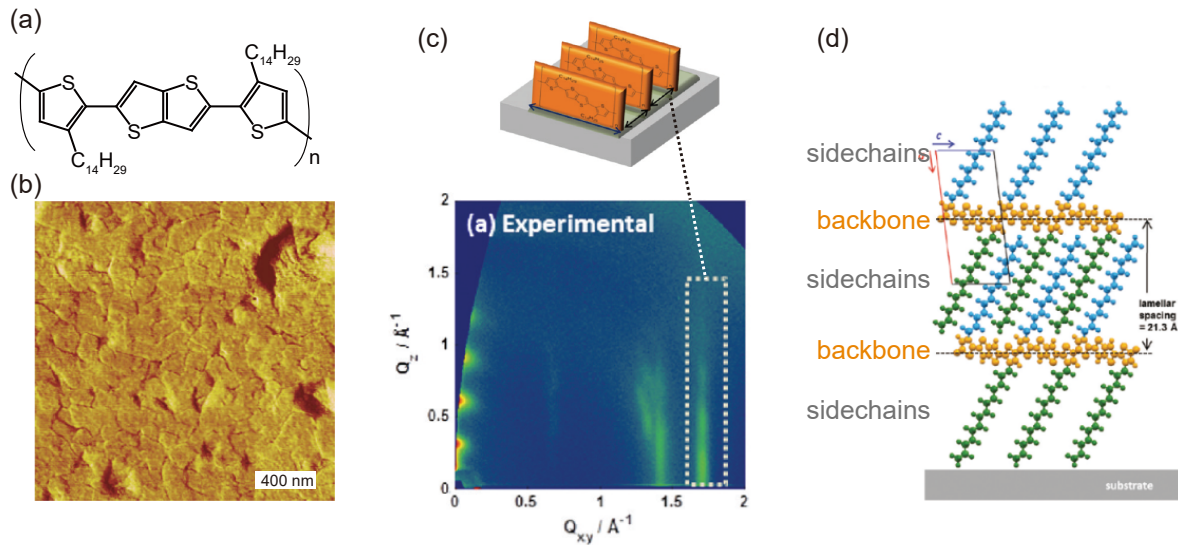


図 1.7 PBTtT 分子および薄膜構造。(a) PBTtT 分子構造、(b) アニール後の薄膜の AFM による観察像 [6]。(c) 薄膜における GIWAXS 測定結果および破線で囲われた領域に相当する π スタックの周期性。(d) GIWAXS 測定により明らかにされた面外方向の周期性 [27]。

1.4 高分子半導体の構造周期性と電子状態

分子設計によって高分子半導体の微結晶薄膜の作製が実現されたが、キャリア伝導機構は依然としてホッピング伝導であることが多くの測定結果によって支持されてきた。これは例えば移動度の温度依存性がアレニウスプロットにおいて直線性が確認される熱活性化型であり、すなわち Marcus の酸化還元モデル [15] をもとにしたホッピング伝導の表式と一致することが確認されている [5, 28]。

微結晶薄膜ではドメイン境界およびドメイン内部の両方が FET 測定に寄与し、ドメイン境界は特に高いエネルギー障壁を有すると考えられる。ドメイン内部のキャリアの運動性を評価する試みとしては FET 構造を用いた電子スピン共鳴法 (Field-Induced Electron Spin Resonance, FI-ESR) が取り組まれている。ESR スペクトルはスピンを有するキャリアの存在する環境を反映しており、その測定を通してキャリアの運動頻度を評価することができる。測定結果からは PBTtT の微結晶ドメイン内部についてもキャリアは熱活性化型の運動をしていることが報告された [29]。活性化エネルギーはドメイン間の運動が 86 meV 程度、ドメイン内の運動が 21 meV 程度と見積もられており、ドメイン内の寄与だけを考えたとしても室温 (25 meV) 付近から熱活性化型のホッピング伝導に従うことが予想される。

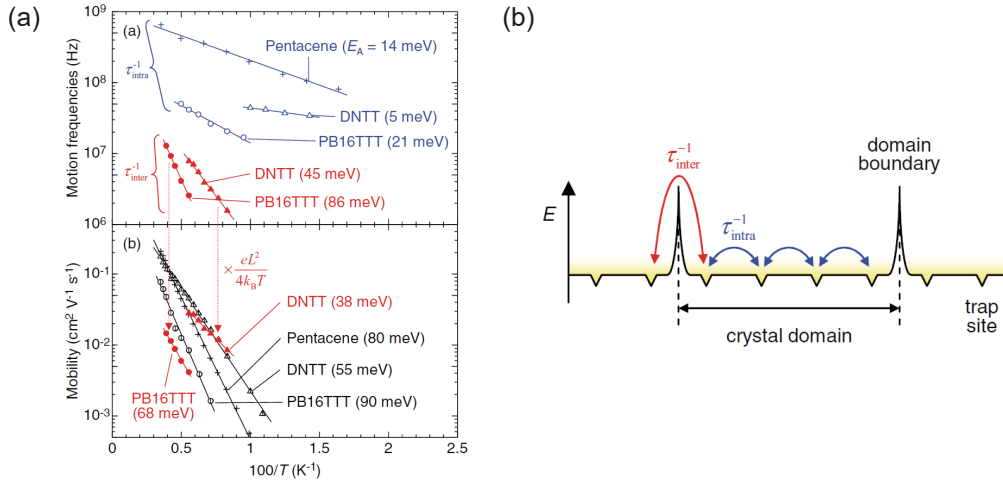


図 1.8 FI-ESR による活性化エネルギーの見積もり [29]。 (a) FI-ESR から見積もられたドメイン内、ドメイン間の運動頻度の温度依存性。 (b) FET から見積もられた移動度の温度依存性。

微結晶ドメイン内部においてもバンド伝導が実現していないことの原因としては、微結晶ドメイン内部においてもバンド伝導の前提である構造の周期性が乱れていることが考えられる。X 線回折または X 線散乱測定におけるピーク幅から格子定数 d のばらつきの割合を表す g 値 ($g = \sqrt{\frac{\langle d^2 \rangle}{\langle d \rangle^2} - 1}$) を求めると、この値の大きさによって構造周期性の乱れを評価することができる [30]。分子間のキャリア伝導を担う π スタック方向についての評価からは、微結晶性 PBTTT であっても $g = 7.3\%$ 程度の大きな値、すなわち大きな構造周期性の乱れが示されている。これは低分子結晶の場合 ($g < 1\%$) と比較しても非常に大きい値である [7,31]。

構造周期性の乱れが大きい場合には、ギャップ内における局在状態密度の形成による効果も考慮する必要がある。構造周期性の乱れが大きいほど、また、分子間相互作用が乱れの影響に対して相対的に小さいほどにギャップ内の局在状態密度は高くなると考えられる。PBTTT をモデルにした π スタック方向の g 値に対する局在状態密度の依存性の計算が報告されている (図 1.9)。PBTTT ($g = 7.3\%$) の場合には FET によって注入されるキャリア密度 (~ 40 モノマーに 1 個のホール、 $\sim 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) では局在状態にフェルミ準位 E_F がピンされることが示されている [32]。また、局在状態が分布しているエネルギー幅は室温のエネルギーよりもはるかに大きいので、非局在性を有する状態にキャリアが励起されることはほとんどないと考えられる。

構造周期性の乱れ、および高い局在状態密度によって高分子半導体では微結晶ドメイン内部においてもバンド伝導の実現は妨げられていると考えられ、分子設計やプロセス技術によるさらなる構造制御や分子間相互作用の増大が FET におけるバンド伝導の実現には求められる。

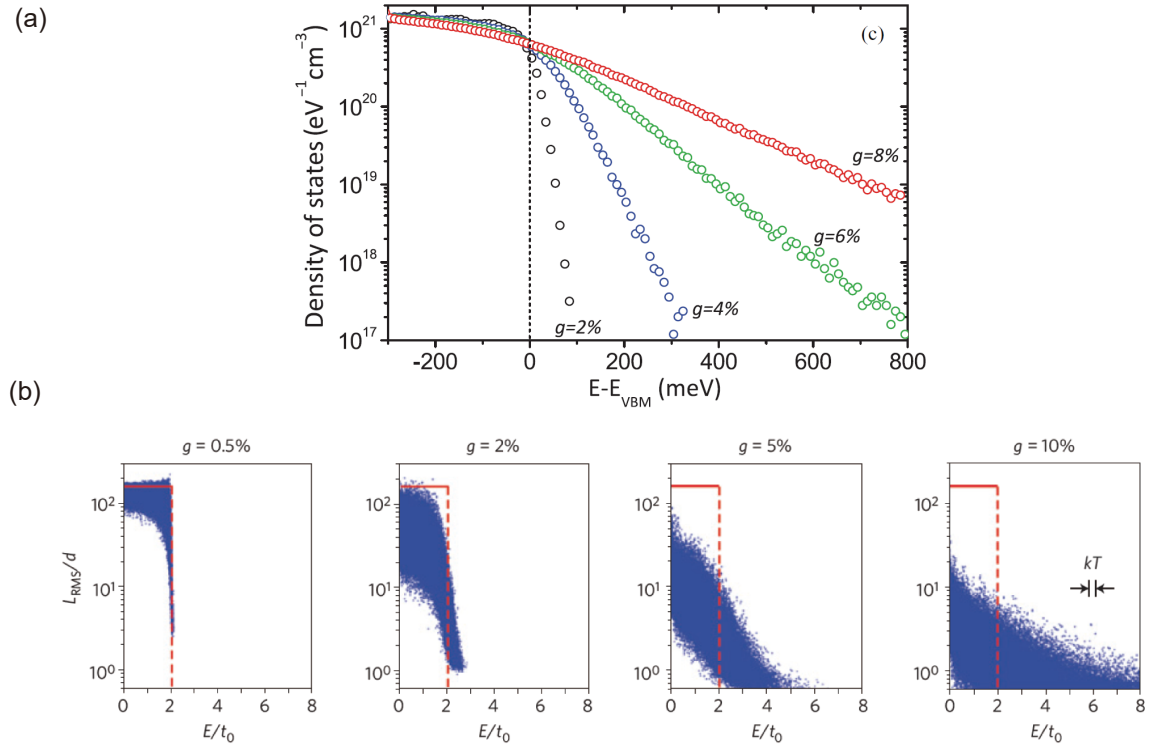


図 1.9 構造周期性の乱れと電子状態の関係。PBT TT の π スタックにおけるパラメータを用いて計算された (a) 構造周期性の乱れを表す g 値に対する状態密度の分布 [32]。理想的な結晶状態における価電子帯の端 E_{VBM} からのエネルギー E に対してプロットされている。(b) 構造周期性の乱れに対する π スタックの格子定数 (d) によって規格化された局在長 L_{RMS} の依存性 [7]。横軸のエネルギーは分子間相互作用の強さ $t_0 = 150 \text{ meV}$ によって規格化されている。また、 $g = 10\%$ のプロット中に室温のエネルギーの大きさが kT として表示されている。PBT TT の π スタックの周期性からは $g = 7.3\%$ と見積もられている。FET におけるキャリア密度は $\sim 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。

高い局在状態密度がバンド伝導の実現を妨げる主な原因である場合には、高キャリア密度を実現するドーピングによって E_{F} を非局在性の状態にシフトさせることでバンド伝導が実現すると期待できる。このため、化学ドーピング [33] やイオン液体を用いた電気化学ドーピング [34] の研究が取り組まれている。ところがドーピングによって高分子半導体の薄膜構造がさらに乱され、局在状態密度が増加することが一般的である。キャリア密度が高いほど移動度は高くなる傾向が報告されているものの [35]、高キャリア密度においてもホッピング伝導の観測のみが報告されている [34]。

1.5 本研究の目的と概要

高分子半導体はドーピングによるキャリア密度の変調が容易であり、分子設計によって溶液プロセスによる微結晶性薄膜の作製も実現されてきた。しかしながら、微結晶ドメイン内部においてもホッピング伝導が支配的であることが示されている。バンド伝導が実現していない原因としては結晶材料 ($g < 1\%$) よりも非常に大きい構造周期性の乱れ ($g > 7\%$) と高い局在状態密度による E_{F} のピン止め効果が考えられる。

分子設計の観点からは周期性乱れの抑制や、乱れの影響に対して相対的に分子間相互作用を大きくすることがバンド伝導を実現するための方針として考えられる。そこで第 2 章では、PBT_{TTT} と比較して主鎖の平面性の向上、および短い π スタック間距離による強い分子間相互作用を実現した poly[2,6-(4,4-bis-alkyl-4H-cyclopenta-[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophene)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (CDT-BTZ) に注目した。主鎖の平面性と強い分子間相互作用は二次元キャリア伝導に有利な特徴であるが、微結晶薄膜の形成に不利である強い凝集性も高分子半導体に付与してしまう。そこで、加熱された液体表面という分子の再配列が促進される環境において主鎖の配向化を行う製膜手法 [36] を採用した。CDT-BTZ 配向膜を用いた FET を作製し、バンド伝導性を検証するために Hall 効果測定を行った。

もう一つのバンド伝導を実現するための方針としては、ドーピングによる高いキャリア密度の実現によって局在状態を filling し、 E_F を非局在状態の準位へシフトすることが考えられる。そこで第 3 章では PBT_{TTT} 微結晶薄膜の構造周期性を保持したまま高キャリア密度の化学ドーピングを実現する手法を考案した。特に、薄膜の構造周期性を乱さずに格納される安定性の高いアニオンを自在に選択してドーピングに用いることができるアニオン交換ドーピングという新規な手法を開発した。第 4 章では高キャリア密度におけるキャリア伝導を理解するために、ESR、Hall 効果、磁気抵抗効果測定を用いてバンド伝導性および電子状態の評価に取り組んだ。また、キャリア伝導に重要である π スタック周期性の評価を X 線散乱測定によって行った。第 5 章では、PBT_{TTT} 薄膜においてどの程度の移動度が実現しうるかを評価するために、化学ドーピングされた配向膜の伝導特性を評価した。周期性の乱れた系ではエネルギー準位によって状態の局在性が異なることも考慮し、最も運動性の高いフェルミ準位付近のキャリアの移動度を化学ドーピングと電界効果を組み合わせることで評価した。

これらの取り組みを通して高分子半導体においてバンド伝導性を実現するのか、実現する場合にはどのようなキャリア伝導特性や電子状態が得られるのかを議論するとともに、薄膜構造との相関について考察する。

第 2 章

電界効果トランジスタを用いた バンド伝導性の実証

前章では、構造周期性の乱れと高い局在状態密度によって高分子半導体薄膜ではホッピング伝導が支配的であることを議論した。分子設計の観点からは周期性乱れを抑制すること、および局在状態密度を減少させるために分子間相互作用を乱れの影響に対して相対的に大きくすることが考えられる。近年、ドナー性の強いモノマーとアクセプター性の強いモノマーを共重合した分子群が注目され、これは **Donor-Acceptor (D-A)** 型高分子半導体と呼ばれている。**PBTTT** などの微結晶材料においても高分子主鎖がねじれる分子運動が存在するが、一部の **D-A** 型高分子半導体ではこの分子運動が抑制され、主鎖は平面的なコンフォメーションをとることが知られている [37]。異方性の強い π 共役による軌道混成は主鎖のねじれの影響を強く受けることから、この平面性の実現が高い移動度の鍵である可能性が議論されている [37]。また、短い π スタック間距離、すなわち強い分子間相互作用を有する **D-A** 型高分子半導体も報告されている。ところが平面的で分子間相互作用の強い分子は凝集性が強く、微結晶ドメインは **PBTTT** ほど大きくは成長しないことが多い。そこで本研究では平面的な主鎖と短い π スタック間距離を有する **D-A** 型高分子半導体 **CDT-BTZ** に対して、加熱された液体表面という分子の再配列が促進される環境において主鎖の配向化を行う製膜手法 [36] を採用した。

まず、**CDT-BTZ** の単一分子としての半導体特性に関連する性質を明らかにするために密度汎関数法 (**DFT**) 計算を用いたオリゴマーにおける軌道の広がりや主鎖平面性の評価を行った。**CDT-BTZ** 薄膜において、高移動度の実現に重要である π スタック間距離とその周期性の評価を **GIWAXS** 測定によって行った。これらの評価では他の高分子半導体と比較を行うことによって **CDT-BTZ** の特徴を明らかにしている。**CDT-BTZ** に対して分子再配列が促進される加熱された液体表面上における主鎖配向化プロセスを適用し、**FET** 移動度をランダム配向膜と比較、さらに移動度の温度依存性および **Hall** 効果測定によってキャリア伝導機構の評価を行った。以上の取り組みを通して高移動度を実現するために必要な分子設計とプロセス技術について考察するとともに、高分子半導体のバンド伝導性を検証する。

2.1 背景: D-A 型高分子半導体

2.1.1 分子としての特徴

高分子半導体の重合過程においては単一のモノマーを重合するだけでなく、異なる種類のモノマーを交互に重合(共重合)することが可能である。ドナー性の強いモノマーとアクセプター性の強いモノマーを共重合すれば、**D-A 型高分子半導体**を合成することも可能である。多くの **D-A 型高分子半導体**において電子状態は単一のモノマーに局在化することなく、ドナー性およびアクセプター性のモノマーによって形成される混成軌道に広がることが知られている。エネルギー準位の異なるドナー性とアクセプター性のモノマー軌道が混成すると、図 2.1(a) に示すように **HOMO**、**HOMO-1**、**LUMO**、**LUMO+1** の軌道が光学あるいは電子工学において利用可能なエネルギー領域に形成される場合がある。

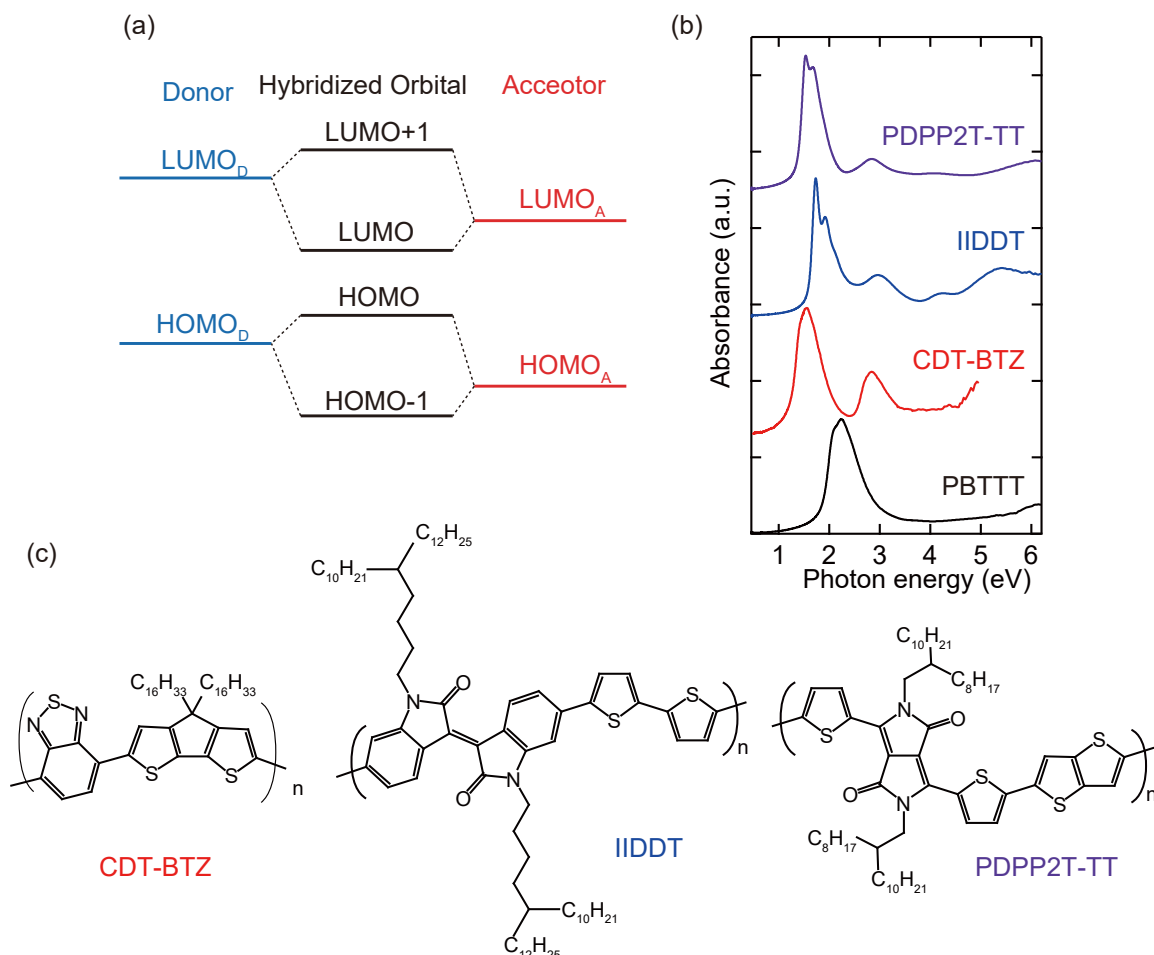


図 2.1 **D-A 型高分子半導体**において形成される混成軌道とその光学的特徴。(a) ドナー性モノマーとアクセプター性モノマーによる混成軌道の形成。(b) ポリチオフェン誘導体と **D-A 型高分子半導体**の光吸収スペクトル、および (c) **D-A 型高分子半導体**の分子構造の例。

このことは光吸収スペクトルからも確認することができ、ドナー性モノマーのみからなる **PBT** が単

一の吸収ピークを持つのにに対し、D-A 型高分子半導体は複数のピークを有することが分かる (図 2.1(b))。ここでは D-A 型高分子半導体の例としてドナー性の thiophene や thienothiophene の誘導体に対して、それぞれアクセプター性の benzothiadiazole を組み合わせた CDT-BTZ、isoindigo を組み合わせた IIDDT、diketopyrrolopyrrole を組み合わせた PDPP2T-TT における光吸収スペクトルを示している。これらの分子の構造は図 2.1(c) に示している。D-A 型高分子半導体は広い光吸収帯を持つために有機薄膜太陽光電池の分野において材料開発が進められてきたが、近年には FET において高い電子やホール移動度が観測されることが報告され注目を集めている。

キャリア伝導に重要である構造の観点から D-A 型高分子半導体を見ると、従来用いられてきたポリオフェン誘導体と比較して主鎖の平面性が高い材料が存在しており、このことは分子動力学計算からも示されている (図 2.2 [37])。PBTTT は芳香環の間のねじれの基底状態が平面状態 (0°) から離れている上にねじれ運動のポテンシャルが室温のエネルギー ($0.58 \text{ kcal mol}^{-1}$) の 2 倍程度までの値であるのに対し、D-A 型高分子半導体 IDT-BT (図 2.2(a)) では基底状態が比較的平面に近く、ねじれ運動のポテンシャルも大きいために平面性が保たれやすい。 π 共役面のねじれは軌道の重なりを大きく損なうため [38]、ねじれを抑えた平面的な分子においてキャリア移動度が高くなることが指摘されている [37]。平面性には大きなユニットの使用によるねじれ運動の抑制や、分子内の部分的な電荷密度の偏りに由来する静電相互作用 [39] などが寄与していると考えられる。

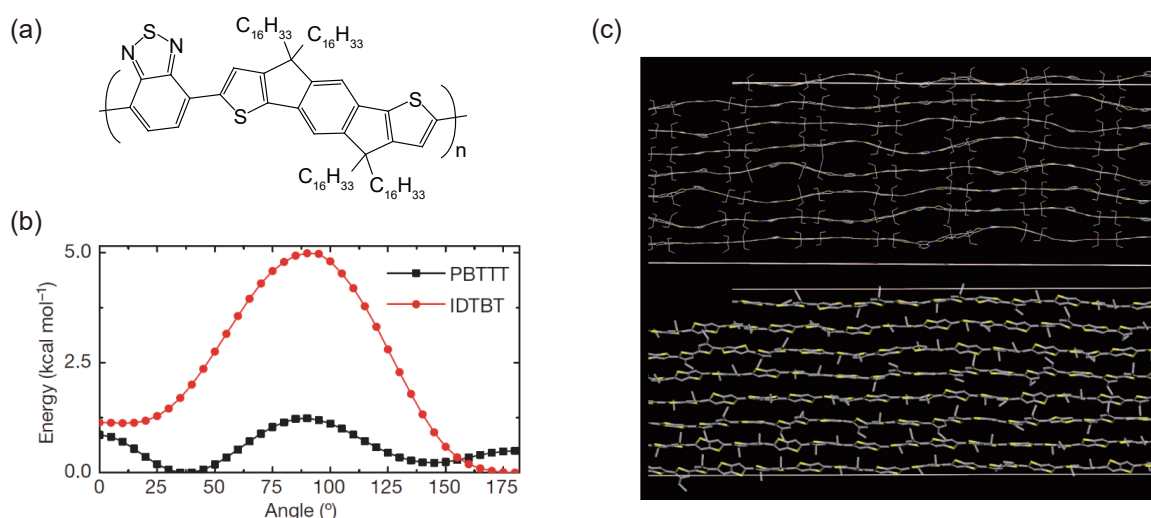


図 2.2 主鎖平面性の評価 [37]。 (a) IDT-BT 分子構造。 (b) 芳香環の二面角の変化に対するエネルギーの依存性。 (c) 分子動力学シミュレーションによる主鎖平面性の評価の様子。

また、分子間相互作用に重要である π スタック間距離に注目すると、PBTTT における $\sim 3.69 \text{ \AA}$ [31] よりも短い 3.57 \AA などの値が一部の D-A 型高分子半導体では報告されている [40]。トランスファー積分として表される分子間相互作用は π スタック間距離の指数関数に従い、 π スタック間距離が 3.6 \AA と 3.7 \AA の場合であっても $\sim 20 \%$ という比較的大きな差が生じることが知られている [41]。なお、これまでに報告されている高分子半導体の π スタック間距離はグラファイトにおける値 (3.35 \AA) より大きく、排除体積効果などが作用していることが分かる。

2.1.2 製膜プロセスと薄膜構造

PBTTTなどのポリチオフェン誘導体の薄膜はアニール処理後に微結晶ドメインを有するが、アニールの過程ではサーモトロピック液晶性によって分子の再配列が促進される効果が重要であると考えられている [42]。液晶状態では配向秩序が揃うように自己組織化が促進されるが、PBTTTの液晶状態への転移は例えば示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) におけるピークとしても観測される (図 2.3(a))。この液晶状態をプロセスにおいて積極的に活用することで主鎖配向を広い領域で揃えることも可能であり、配向化した高分子基板上においてポリチオフェン誘導体薄膜にアニール処理を施すと、マクロな主鎖配向を実現できることが報告されている [43]。大面積において高い配向性を実現する手法としては、高温の液晶状態においてラビング処理を施す手法が報告されている [44]。また、高温状態において高分子半導体薄膜を圧縮する操作を液体表面上で行うプロセスも提案されている [36]。

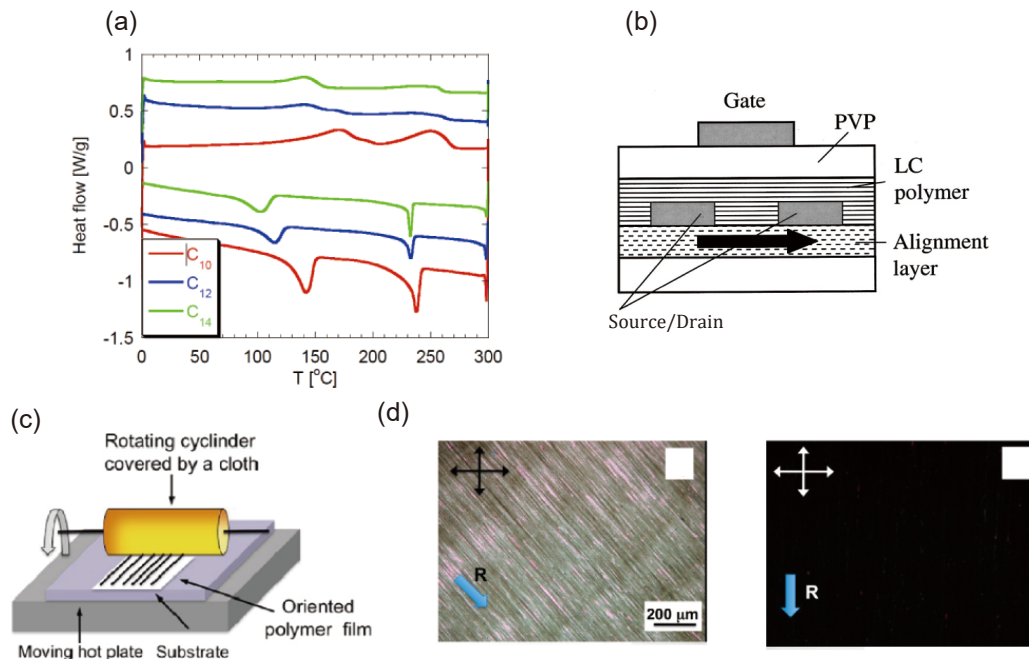


図 2.3 液晶性を利用した主鎖配向プロセス。(a) PBTTT の DSC 測定結果 [6]。120~170 °C のピークが結晶相からスメクチック相、230~260 °C のピークがアイソトロピック相への転移に相当する [42]。(b) 配向基板上におけるアニール処理による主鎖の配向化プロセス [43]。(c) 高温ラビングプロセスの模式図および (d) 作製された薄膜の偏光顕微鏡観察像 [44]。R はラビング方向を表す。

一方でほとんどの D-A 型高分子半導体では液晶性が確認されておらず、DSC における明瞭な液晶転移におけるピークは観測されないことが多い。また、薄膜におけるラメラ構造の周期性は低いことが GIWAXS 等の測定から示されている (図 2.4)。例えば IDT-BT ではハローの角度分布が PBTTT などと比較して明らかに広く、edge-on と face-on の配向が混ざった状態であることが分かる。 π スタック間距離に相当するハローは観測されることからミクロには凝集状態を形成していると考えられるが、微結晶とアモルファスの中間的な状態であることが示唆されている。これには D-A 型高分子半導体の強い凝集性や、

かさ高いアルキル側鎖の導入が一因であると考えられる。なお、かさ高いアルキル側鎖は凝集性の強い D-A 型高分子半導体を溶液プロセスで用いるために導入されているため、溶解性と微結晶性を両立する分子デザインが求められる [40]。

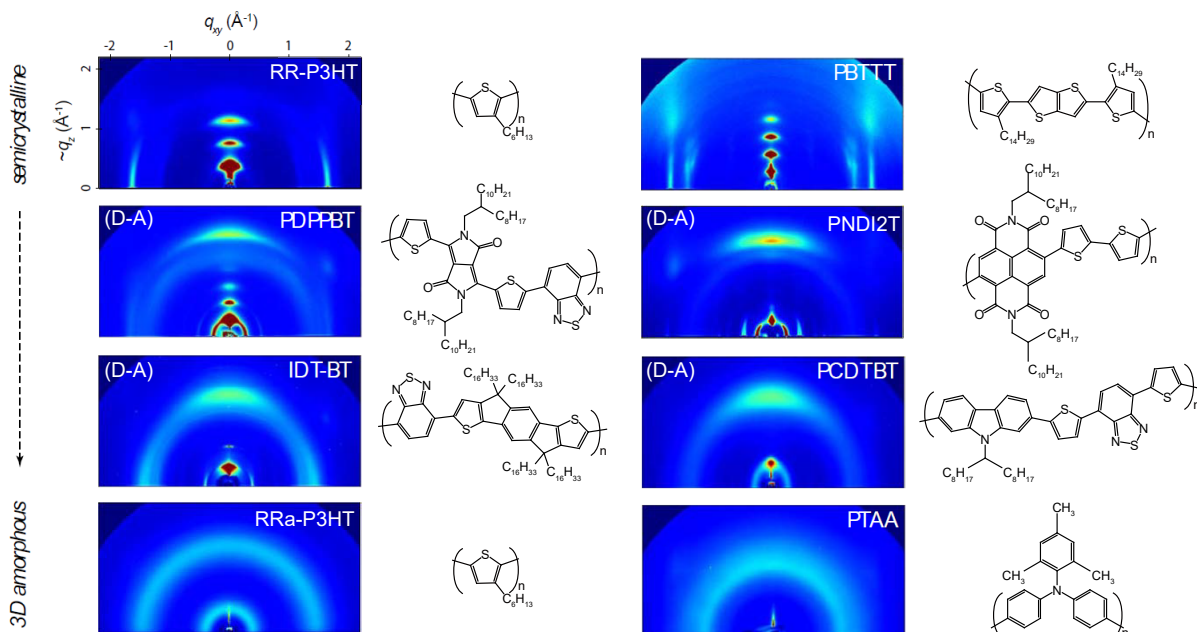


図 2.4 GIWAXS 測定を比較した報告。[7] 様々な高分子半導体における GIWAXS 測定結果および分子構造。D-A 型高分子半導体には (D-A) と表記している。

凝集性の強い D-A 型高分子半導体を配向化する研究も取り組まれており、例としては 100 nm スケールの溝構造を有する基板上において乾燥方向を制御する手法 [45, 46] が提案されている。より一般的な基板を用いることができる手法としては溶媒により膨潤した薄膜に剪断力を印加する手法が提案されている [47]。ところが、後者については薄膜の上面から力が加わっており、FET 特性に不利である face-on 配向した薄膜が形成されることが報告されている。分子量や分子間相互作用の大きい高分子半導体の配向化にはある程度の駆動力が必要であるが、その駆動力が薄膜に対してどのように作用するかに注意が必要である。

2.2 実験手法

本研究では D-A 型高分子半導体において主鎖の平面性、強い分子間相互作用を実現する短い π スタック間距離および edge-on 配向のラメラ構造を有することが材料スクリーニングの基準として妥当であると考えた。このような背景から 3.6 Å 程度の π スタック間距離および edge-on 配向性を有することが知られている D-A 型高分子半導体 CDT-BTZ [48] に注目した。本研究では分子構造におけるアルキル側鎖 R が $\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ である C16 分子および $\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$ である C20 分子を用いている。CDT-BTZ は根本から分岐するアルキル鎖を有しており、これは一般的には排除体積効果によって π スタックの阻害や周期性乱れを誘起しやすい性質を持つ。しかしながら、固体二次元核磁気共鳴法 (NMR) 測定によって示された CDT-BTZ

の集合体構造 (図 2.5 [49]) においては、アルキル鎖による π スタックの阻害は抑えられていることが短い π スタック間距離から示唆されている。よく似た分子構造を有するがモノマー当たりのアルキル鎖本数が多い IDT-BT (図 2.2(a)) の π スタック間距離は 4.1 \AA であり [50]、CDT-BTZ と比較して大きい値となっている。

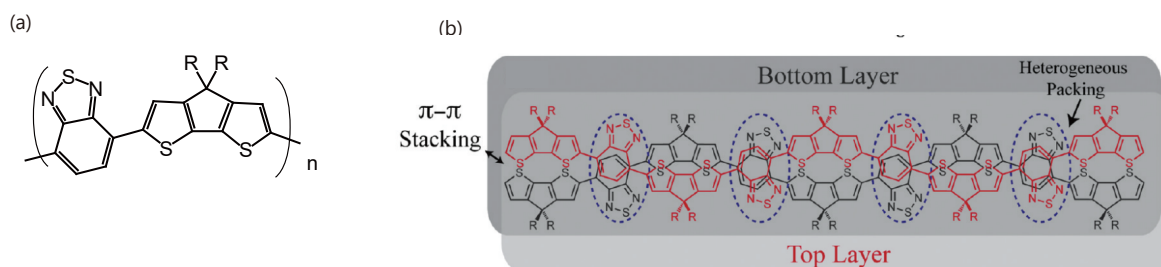


図 2.5 D-A 型高分子半導体 CDTBTZ [49]。CDT-BTZ の (a) 分子構造、および (b) 固体二次元 NMR より示されているパッキング構造。R はアルキル鎖である。

本研究ではまず CDT-BTZ 分子について、混成軌道の広がりや主鎖の平面性について DFT 計算を用いて検証した。続いて薄膜における重要な性質として π スタック周期性を GIWAXS 測定により評価し、FET 動作に重要であるイオン化ポテンシャル (I_p) を光電子収量分光法 (Photoelectron Yield Spectroscopy, PYS) 測定によって評価した。

主鎖平面性と強い分子間相互作用は凝集性を高分子半導体に付与するため、どのような製膜プロセスを用いるかは伝導特性に重要な問題である。本研究では、加熱された液体表面という分子の再配列が促進される環境において配向化プロセスを行う製膜手法 [36] を採用した。作製された薄膜については配向度や薄膜構造の評価を行った。配向膜を用いた FET を作製し、移動度の温度依存性や Hall 効果測定からキャリア伝導機構の評価を行った。本節では本研究において用いるそれぞれの手法について説明を行う。

2.2.1 GIWAXS による π スタック周期性の評価

第 1 章で紹介したように π スタックの周期性が乱れているほどに半導体薄膜内でキャリアは局在化することが報告されているため、その評価はキャリア伝導を理解する上で重要な手法となる [7]。 π スタックはスピンコート膜では面内方向でランダムに配向しているため、特定の方向から X 線を入射した際に Bragg の法則が満たされるドメインは全体のごく一部である。また、高分子半導体の周期性は結晶材料と比較して低いため、回折強度は弱くなることが一般的である。このような事情から本研究では比較的強度を得やすい GIWAXS 測定から π スタックの周期性について議論を行う。通常の X 線回折の測定は特定の回折角度における強度を測定するディテクターを移動することでスペクトルを取得している。一方、GIWAXS 測定などの X 線散乱測定では測定領域内のすべての方向に回折した X 線を面状に配置したディテクターのピクセルで測定を行う。測定時間中に全ての方向で回折光の積算がされるため、低い強度のスペクトルでも測定が可能になる場合がある。

X 線回折および X 線散乱測定におけるピーク幅からは、測定サンプルにおける周期性の程度や結晶サイズなどの情報を得ることができる。回折次数に依存しないピーク幅の成分としては Sherrer の関係式から

求められる結晶サイズによる由来するものと、熱振動に由来する格子定数の揺らぎや、異なった格子定数を有するドメインの存在に由来するものが挙げられる。異なった格子定数を有するドメインとしては例えば、基板界面において薄膜内部と格子定数が異なる場合などが当てはまる。Scherrer の関係式を以下に示す。

$$L_C = \frac{2\pi K}{\Delta q} \quad (2.1)$$

ここで、 L_C はコヒーレンス長、 K は通常 0.8~1 の値をとる形状因子、 Δq は観測されたピークの半値全幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) であり、結晶を用いた測定において L_C は結晶子サイズに相当すると考えられる。上述した回折次数に依存しない成分と別に、回折次数に依存する成分として **cumulative disorder** によるものが挙げられる。**cumulative disorder** とは、短い距離における周期性は確認されるが、長距離の周期性が失われている状態である (図 2.6 [31])。

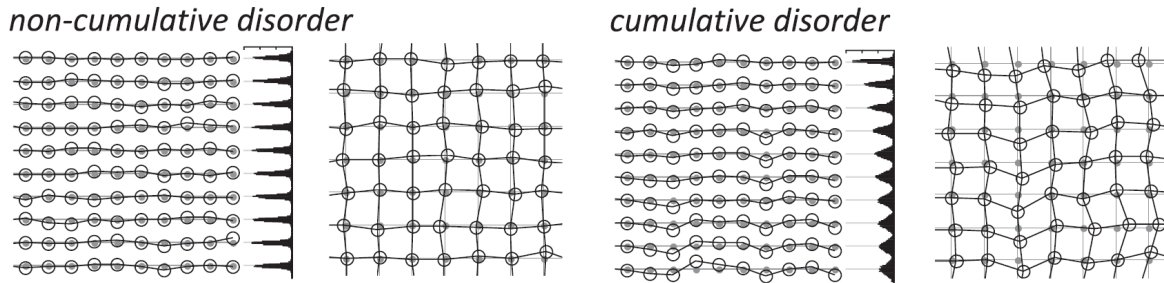


図 2.6 **Cumulative disorder** の模式図 [31]。non-cumulative disorder は熱振動による格子定数の揺らぎなどが相当する。cumulative disorder では距離が離れるほど本来ユニットが位置するはずのラインからの分散が広がっている。

FWHM に回折次数に依存する成分と依存しない成分が混在する場合には、複数の次数の回折から解析を行わなければならないが、回折次数に依存する **cumulative disorder** の成分が支配的であると仮定すると一次の回折ピークより以下の式を用いて周期性乱れの程度 (**paracrystallinity**) を見積もることができる。

$$g = \sqrt{\frac{\Delta q}{2\pi q}} \quad (2.2)$$

ここで Δq としては **Voigt** 関数または **Pseudo-Voigt** 関数を用いたフィッティングから求めた **FWHM** が用いられる。高分子半導体の π スタック周期性におけるピーク幅については、回折次数への依存性を調べた研究から **cumulative disorder** に由来する成分が支配的であることが示されている [7, 31]。そのため、式 (2.2) によって定義される g 値を比較することによって、高分子半導体薄膜における周期性の程度を比較することが可能であると考えられる。なお、本研究では 0.2° 程度の入射角を用いて測定を行うが、この条件では高分子半導体薄膜 (30~150 nm) の厚み方向全体からの回折を観測している。

2.2.2 PYS によるイオン化ポテンシャルの評価

FET 測定では金属電極から半導体にキャリアを注入するため、良好な注入特性を有することが望ましい。これには半導体の **HOMO** バンド端、すなわちイオン化ポテンシャル (I_P) が汎用に用いられる **Au** 電

極からアクセス可能であること (~ 5.0 eV) が望ましい。PYS 測定では図 2.7 に示すようなセットアップにおいて、真空中で半導体薄膜に紫外光を照射しながら半導体薄膜からリング状電極へ飛び移る光電子を電流として観測する。紫外光が半導体薄膜の I_P 以上のエネルギーを持っている場合に光電子が生じるため、紫外光のエネルギー $h\nu$ を掃引した際の電流値の立ち上がりから I_P を評価することができる。サンプルの代わりにフォトダイオードを接続して測定した結果、すなわち時間当たりの入射光子数で観測される電流値を規格化したものが収量 γ と定義される。例えば三次元の系では I_P 付近において状態密度がエネルギーの $1/2$ 乗に比例する関係を持つように、 γ と $h\nu$ はべき乗の関係を持つことが知られている。特に有機分子については一般に $\gamma^{1/3} \propto h\nu$ の関係が観測されており、 $\gamma^{1/3}$ を $h\nu$ に対してプロットした時の直線フィッティングによって立ち上がりの値である I_P が決定される [51]。 I_P に類似して分子の HOMO 準位を求めるために溶液中における Cyclic Voltammetry (CV) が用いられる場合がある。しかしながら、薄膜におけるエネルギー準位は集合体構造における主鎖の共役長や π スタック相互作用の影響を受けるため、CV と比較すると PYS 測定の方が実際のデバイス特性に影響を及ぼす物理量を測定していると考えた。

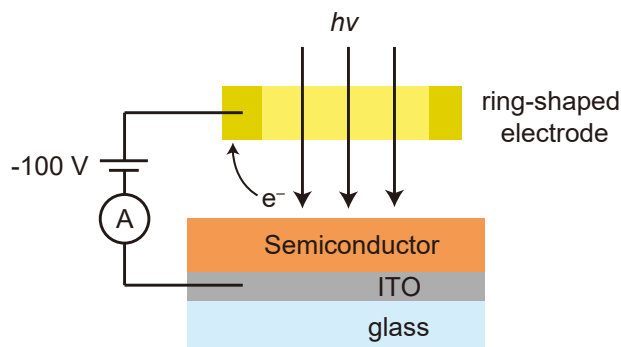


図 2.7 PYS 測定のセットアップ。

2.2.3 液体表面上における高配向薄膜の作製

主鎖の高い平面性や短い π スタック間距離は高分子半導体におけるキャリア伝導の観点では有利であるが、溶解性やプロセス適性に不利な剛直で凝集性の強い性質も同時に付与してしまう。そこで、本研究では当研究室において開発されてきた分子の再配列が起こりやすい加熱された液体表面上における配向化手法 (図 2.8 [36]) に注目した。この手法では加熱されたイオン液体の表面に高分子半導体薄膜を展開し、一軸方向に膜を圧縮することによって主鎖の配向化した薄膜を作製する。分子の運動性が高い温度領域において、かつ、分子の基板への吸着等が起こらない液体表面上におけるプロセスであるために、凝集性の強い材料であっても構造秩序を有する配向膜を形成しやすいと考えられる。また、本手法によって作製された薄膜において高分子半導体は edge-on 配向をとっていることが報告されており [36]、これは FET におけるキャリア伝導に有利な配向である。

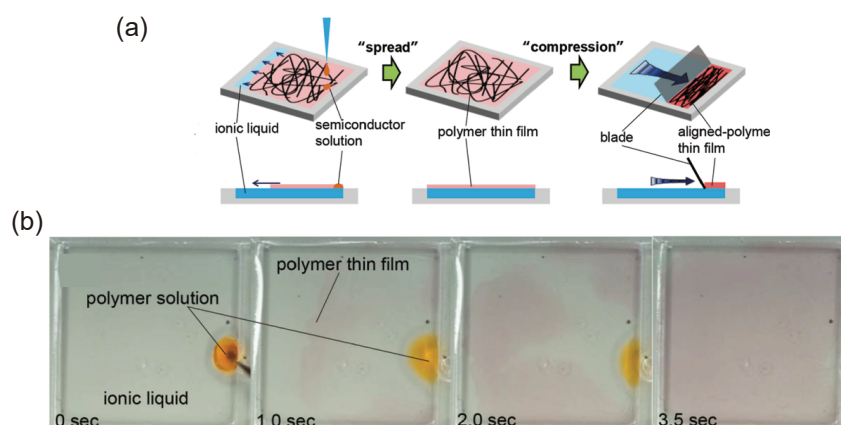


図 2.8 イオン液体の液面上における配向化 [36]。 (a) 配向化プロセスの模式図。高分子半導体溶液を加熱されたイオン液体上に滴下すると薄膜を液面上に形成することができ、これを圧縮することで薄膜中の高分子主鎖を配向化する。 (b) 溶液・高分子薄膜がイオン液体の表面に自発的に展開される様子。

配向膜の製膜においてはまず、先行研究において用いられたのと同じイオン液体である 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIM-TFSI) を 1 cm 角の金属製トラフに注ぎ、これを 120 °C に加熱したホットプレート上に静置した。続いて、CDT-BTZ を *o*-dichlorobenzene (ODCB) に ~0.02 wt% 程度溶解させた溶液をイオン液体の液面に滴下した。液量は 10~20 μL であり、CDT-BTZ の分子としては図 2.5 で示すアルキル側鎖の R が $\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ の C16 分子および $\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$ の C20 分子を用いている。先行研究において報告されているように、表面・界面エネルギーの関係により CDT-BTZ 溶液はイオン液体上に自発的に展開され、薄膜がイオン液体上に形成された。この薄膜を水平一軸方向に一定速度 ($1\sim 2\text{ cm s}^{-1}$) で移動するガラスプレートによって膜の面積が 10~20% になるように圧縮を行った。この圧縮膜は基板へ転写することによって分光測定や FET 作製に用いることができる。

2.2.4 FET の作製

本研究において作製する FET の概略図を図 2.9(a) に示す。 SiO_2 表面を 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane (FTS) の自己組織化単分子膜によって処理した Si/SiO_2 基板を用い、その上に高分子半導体のランダム配向ドロップキャスト膜を製膜、あるいは配向膜を液面から転写した。配向膜については転写後に膜中に残留するイオン液体を取り除く目的でアセトニトリル中に室温 ~60 °C の温度で浸漬している。なお、このような浸漬処理はイオン液体だけでなく、薄膜中に存在し局在状態の形成に寄与する水などの不純物を取り除くことが最近に報告されている [52]。ドロップキャスト膜の製膜および配向膜の浸漬処理後には 200 °C におけるアニール処理を行った。電極には注入材である 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) に続いて Au をシャドウマスクを通して蒸着した。配向膜の異方性測定評価用サンプル (図 2.9(c)) では主鎖の配向方向とその垂直方向における伝導が測定できるように電極を作製している。図中の Source-Drain1 における測定が主鎖配向と平行、Source-Drain2 における測定が垂直方向に相当する。4 端子測定を Cryostat システムにおいて行うデバイス (図 2.9(d)) についてはチャンネル領域を明確に定義するために Yttrium Aluminum Garnet (YAG) レーザーによって半導体膜のパターニングを行い、CYTOP 809M (AGC Inc.) をスピンコートすることで

封止処理を施した。なお、半導体薄膜作製およびそれ以降の FET 作製プロセスは Ar 雰囲気下において行った。

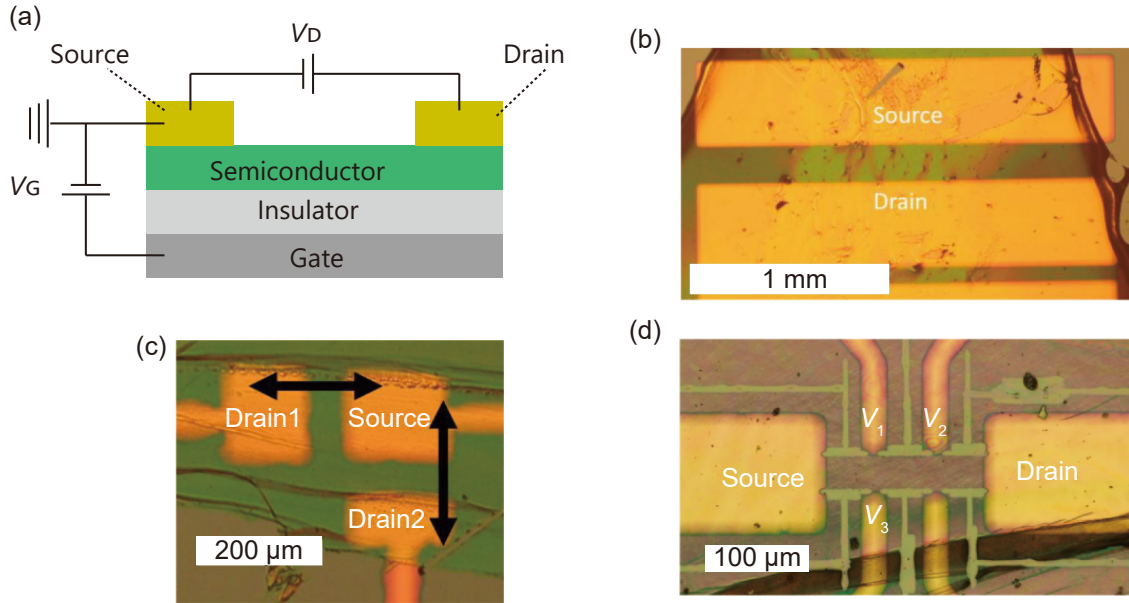


図 2.9 作製された電界効果トランジスタの構造と顕微鏡像。(a) FET 構造の模式図。Si/SiO₂ 基板をゲート電極および絶縁膜として用いている。絶縁膜の表面は FTS-SAM により修飾されている。ソース・ドレインには金電極および注入材の F4TCNQ が使用されている。(b) ドロップキャスト膜を用いて作製された 2 端子測定用 FET。(c) 配向膜を用いて作成された異方性測定用 FET。(d) 配向膜を用いて作製された 4 端子測定用 FET。

2.2.5 Hall 効果測定

Hall 効果測定からは直接的にキャリアの挙動に関する知見を得ることができる。薄膜に電流を流している状態で磁場を薄膜の面外方向に印加すると、薄膜中を流れる自由電子的なキャリアにはローレンツ力が作用する。このローレンツ力を打ち消すように Hall 電場がサンプル面内で電流と垂直方向に生じる。この関係は以下のように表される。

$$eE_{\text{Hall}} = evB \quad (2.3)$$

ここで e は電気素量、 E_{Hall} は Hall 電場、 v はキャリアのドリフト速度、 B は磁場である。この式を観測が容易である電流 I を含む形式に変形すると以下のように表される。

$$V_{\text{Hall}} = R_{\text{Hall}}IB \quad (2.4)$$

ここで V_{Hall} は Hall 電圧、 R_{Hall} は Hall 係数である。また、 V_{Hall} の観測にはサンプル面内の電流と垂直方向に現れる電圧 V_{trans} が用いられ、これは図 2.9(d) における $V_1 - V_3$ として定義される。なお R_{Hall} の逆数は Hall キャリア密度 n_{Hall} と電気素量 e の積に等しい。

Hall 効果はローレンツ力が作用することを前提としており、これはバンド伝導キャリアには成り立つがホッピング伝導に寄与する局在化したキャリアについては成り立たない [53]。バンド理論においてキャ

リアは結晶中に広がった **Bloch** 波として振る舞っており、これが群速度をもって運動する。量子力学では磁場下におけるハミルトニアンは以下のように定義される。

$$H = \frac{1}{2m^*}(\hbar\hat{k} - eA)^2 \quad (2.5)$$

ここで m^* は有効質量、 \hat{k} は波数演算子、 A はベクトルポテンシャルである。**Hall** 効果は弱磁場において \hat{k} と A の一次のカップリングに由来し、**Bloch** 波として振る舞うキャリアに対してローレンツ力が作用するで生じる。ここでホッピング伝導によって輸送される局在化したキャリアについて考える。完全に局在化したキャリアの波動関数は定在波の状態であり、これは逆方向に進行する波の足し合わせである。そのため、運動量や波数を定義することはできず、局在性の強いキャリアにはローレンツ力が作用しない。これは局在した波動関数の位置が定まることによって運動量が不定となる不確定性原理の帰結としても理解することができる。熱励起を利用したホッピングの過程においても磁場によって遷移確立が変化する場合があるが、この寄与は状態間のジオメトリーやエネルギー準位に依存する [54,55]。これらの事情から、局在化したホッピング伝導性のキャリアから生じる **Hall** 効果はバンド伝導キャリアと比較して非常に小さくなる。**Hall** 効果が自由電子的な系と比較して現れる割合を **Hall factor** α と定義すると、これは以下のように表される。

$$R_{\text{Hall}} = \alpha \frac{1}{en} \quad (2.6)$$

n はキャリア密度である。**FET** を用いた測定では電界効果によって注入される電荷密度 $en_{\text{FET}} = C(V_G - V_{\text{th}})$ を上式において用いることができる。ここで C は単位面積あたりのキャパシタンス、 V_G はゲート電圧、 V_{th} はキャリア注入が始まる立ち上がり電圧である。**Hall factor** はキャリアの非局在化やコヒーレンスの程度に依存することが有機半導体において知られている。第 1 章ではルブレン単結晶において **Hall factor** が 1 になることを紹介したが、例えば回転運動などの分子振動によって π 軌道の重なり、およびキャリアの非局在化が妨げられるペンタセンでは室温における **Hall factor** が 0.5 程度になることが知られている。しかしながら、圧力印加や温度の低下によって分子振動が抑えられることで **Hall factor** は 1 に近づいていく (図 2.10 [56])。この報告例からも有機半導体における **Hall factor** がキャリアのコヒーレンス、すなわちバンド伝導性の程度を示していること確認できる。

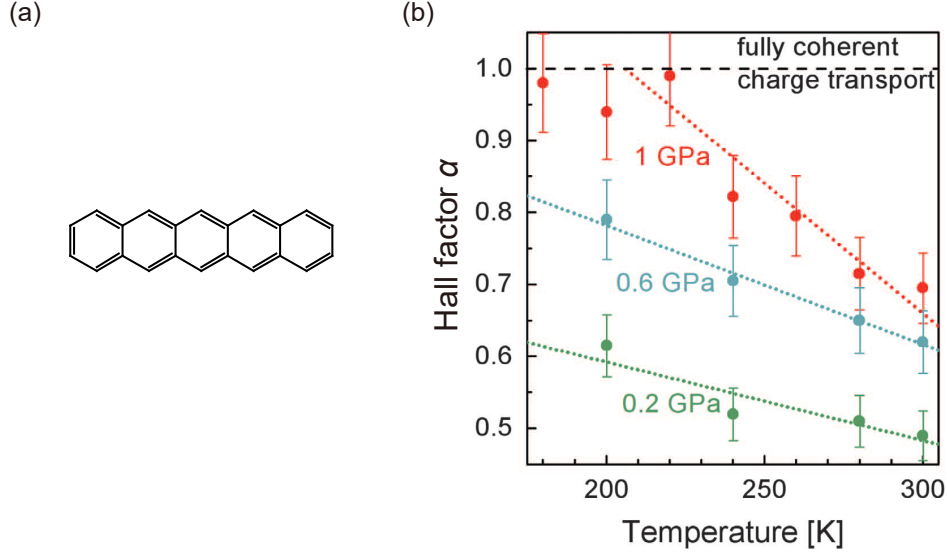


図 2.10 ペンタセンにおける Hall 効果測定例 [56]。(a) ペンタセン分子構造。(b) Hall factor の温度および圧力依存性。

なお、ホッピング伝導性とバンド伝導性のキャリアが混在する状況では、ホッピング伝導性のキャリアが Hall 電圧を相殺するように運動する。このメカニズムによっても不均質な乱れを有する系では Hall 効果の現れる割合が小さくなる場合がある [57]。

バンド伝導に由来する Hall 効果が観測される場合には E_F は局在状態ではなくバンド内部に位置する、あるいは E_F がバンドへ近い準位に位置していると考えられる。后者ではバンドへのキャリアの熱励起が重要である。電子やホールは Pauli の排他律に従って状態を占有するフェルミ粒子であるため、エネルギー準位 E の状態の占有確率は Fermi-Dirac 分布関数 $f_{FD}(E)$ に従う。

$$f_{FD}(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.7)$$

E_F 付近における $f_{FD}(E)$ の値を図示すると図 2.11 のようになる。

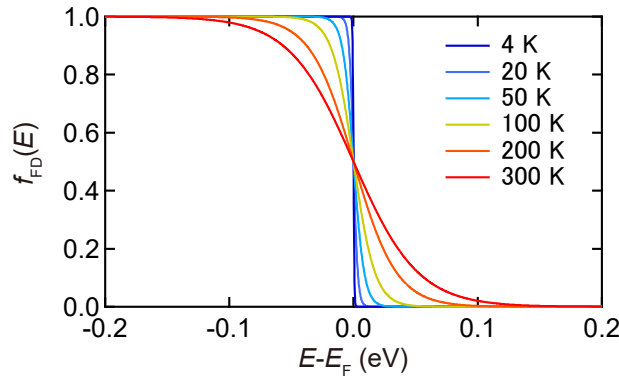


図 2.11 Fermi-Dirac 分布関数の形状。各温度における E_F 付近の Fermi-Dirac 分布関数の値。

$f_{FD}(E)$ が E_F よりどの程度大きいエネルギー準位まで裾を持つかは温度のエネルギー $k_B T$ に依存す

る。300 K のエネルギーは ~ 0.025 eV であるが、300 K において $f_{\text{FD}}(E)$ は E_{F} から 0.025 eV 大きい準位では ~ 0.28 、0.05 eV 大きい準位では ~ 0.13 、0.1 eV 大きい準位では ~ 0.02 の値を持つ。そのため、 E_{F} がバンド内の準位に位置していない場合でもバンド端から $1 \sim 2k_{\text{B}}T$ に位置していればバンド伝導の寄与や Hall 効果が観測されると期待できる。

2.3 キャリア伝導に関わる物性の評価

2.3.1 分子軌道および静電ポテンシャル計算

まず、用いる分子のキャリア伝導に関わる性質を理解する目的で、DFT 計算による分子軌道および主鎖の平面性に関連する物理量の評価を行う。D-A 型高分子半導体ではドナー性とアクセプター性のモノマー軌道が混成することで HOMO が形成されるが、それぞれのモノマー軌道のエネルギー準位が離れすぎていると混成の度合いは小さくなり、どちらかのモノマー軌道にキャリアが局在化すると考えられる。これはキャリア伝導にとって不利な状況である。軌道の混成について評価するために Gaussian 09 のプログラムにおける B3LYP 汎関数と 6-31G(d) 基底関数を用いた DFT 計算によって、PBTTT と CDT-BTZ の HOMO と LUMO の形状を計算した (図 2.12(i,ii))。計算対象には四量体を用いており、計算コストを低下させるためにアルキル鎖は水素原子に置換した状態で計算を行った。HOMO についてはいずれの高分子半導体においても分子を構成する 2 種類のモノマーに広がっていることが確認された。CDT-BTZ の LUMO についてはアクセプター性のモノマー軌道に多く分布することが示されている。このため、CDT-BTZ はホールの伝導に適した半導体であると考えられる。

一部の D-A 型高分子半導体について報告されている主鎖の平面性について DFT 計算によって最適化された構造から考察する。最適化構造において PBTTT では芳香環の間のねじれは平均して 9.8° であるのに対し、CDT-BTZ では 0.1° よりも小さくなっている。芳香環のねじれは結合が二重結合性を有するほどに抑えられるが、芳香環の間の結合長は平均すると PBTTT では 1.44 \AA 、CDT-BTZ では 1.45 \AA と両者に大きな違いはない。また、これらの値は一重結合 (1.54 \AA) よりもベンゼンにみられる一重結合と二重結合の間 (1.40 \AA) に相当する値に近くなっており、いずれも主鎖の平面性に寄与していると考えられる。

D-A 型高分子半導体では分子内における電荷の偏りによって静電相互作用が働く場合があると考えられる。そこで、最適化された構造を用いて分子表面における静電ポテンシャルを Spartan'16(wavefunction 社) のプログラムにおいて B3LYP 汎関数と 6-31G(d) 基底関数を用いて計算した。ドナー性モノマーのみから構成される PBTTT においては π 電子が存在する芳香環上が負に帯電し、側面が正に帯電している。一方、CDT-BTZ ではアクセプター性モノマーの窒素原子の周辺が大きく負に帯電していることが分かる (図 2.12(iii))。

芳香環は炭素原子どうしの共有結合でつながれているが、これらの共有結合にかかわる原子以外にも距離が近くなる原子の対が主鎖において存在しており、芳香環の間のねじれに寄与している可能性がある。PBTTT では距離の近い三つの水素原子と硫黄原子の対において、すべての原子が正に帯電していることが Mulliken 電荷の値から示されている。CDT-BTZ では正に帯電した原子どうしの対 ($\text{S}_1\text{-H}_1$ 、 $\text{H}_3\text{-H}_3'$) と異なる符号に帯電した原子の対 ($\text{H}_2\text{-N}_2$ 、 $\text{N}_4\text{-S}_4$) が存在する (表 2.1、図 2.12(iv))。なお、Mulliken 電荷の値は基底関数に依存することが知られているため厳密に定量的な議論は困難であるが、PBTTT では

上記の原子対が静電的に反発するため芳香環のねじれに寄与すると予想される。一方、**CDT-BTZ** では窒素原子の負電荷が大きいことに由来し、単純なクーロン相互作用に由来するエネルギーを考えると引力の寄与が斥力の寄与よりも4倍程度大きいことが予想される。特に N_4-S_4 間の距離に注目すると、二つの原子の **van der Waals** 半径の和 (3.35 \AA) よりも明らかに小さく、これらの原子間に静電相互作用が働いていることが示唆されている。この **N-S** 原子間の短い距離は分子内における静電相互作用を利用した他の平面性の高い材料においても報告されている [39]。より定量的な議論には分子動力学計算などが必要であると考えられるが、**DFT** 計算からは静電相互作用による主鎖の平面性向上が示されており、図 2.2 に示した **IDT-BT** と同じく **CDT-BTZ** も主鎖の平面性が高い剛直な分子であることが予想される。

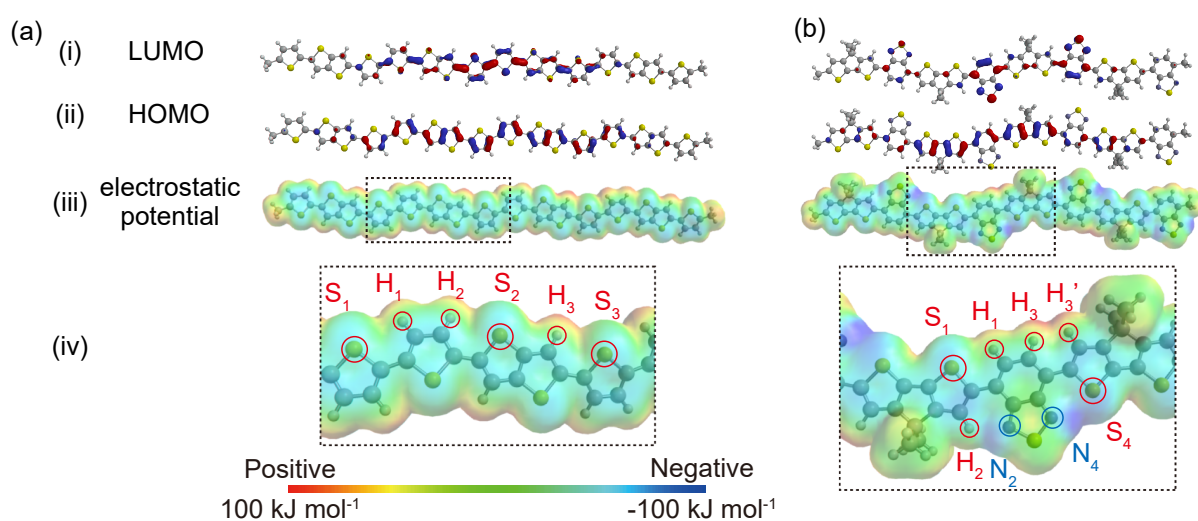


図 2.12 **PBTBT** と **CDT-BTZ** 4 量体における分子軌道および静電ポテンシャル計算。(a)**PBTBT**、(b)**CDT-BTZ** について B3LYP 汎関数と 6-31G(d) 基底関数を用いて計算した (i)**LUMO** および (ii)**HOMO** の形状、(iii) 静電ポテンシャルおよび (iv) 中心付近の拡大図。拡大図では隣接した芳香環のねじれに寄与する原子について、正に帯電した原子は赤、負に帯電した原子は青のマークおよび文字で表記している。

表 2.1 最適化構造における主鎖の平面性に関連する物理量。

PBTBT			CDT-BTZ		
Mulliken 電荷		原子間距離 (\AA)	Mulliken 電荷		原子間距離 (\AA)
S_1 : 0.27	H_1 : 0.16	2.95	S_1 : 0.25	H_1 : 0.16	2.65
H_2 : 0.16	S_2 : 0.26	2.95	H_2 : 0.18	N_2 : -0.59	2.31
H_3 : 0.17	S_3 : 0.27	2.94	H_3 : 0.14	H_3' : 0.14	2.13
			N_4 : -0.58	S_4 : 0.31	2.87

2.3.2 GIWAXS 測定

CDT-BTZ-C16 を含む各種高分子半導体について伝導特性に大きく寄与する集合体構造、 π スタック間距離、およびその周期性を評価する目的でスピコート膜における GIWAXS 測定を行った。高分子半導体のミクロな π スタックなどの構造は、アニール処理における分子の運動性が高い状態からゆっくり冷却することによって決定される。したがって、薄膜の配向性や周期性についてはプロセス手法に依存するとしても、 π スタック間距離の評価や分子間の比較についてはスピコート膜を用いた測定によって可能であると考えられる。図 2.13 に GIWAXS の測定結果を示す。

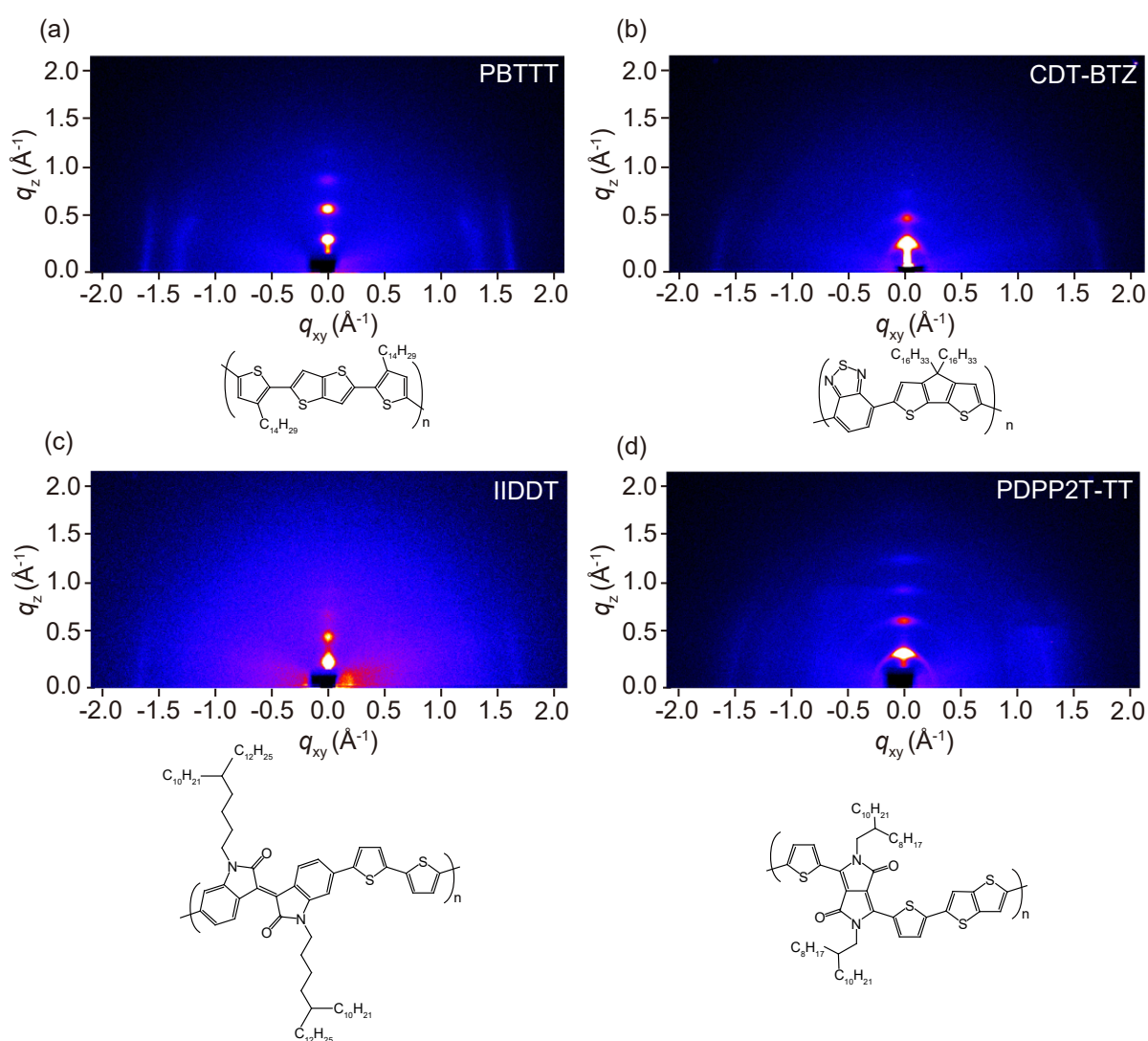


図 2.13 各種高分子半導体スピコート膜の GIWAXS 測定結果。(a) PBTTT-C14、(b) CDT-BTZ-C16、(c) IIDDT、(d) PDPP2T-TT-OD のスピコート膜における GIWAXS 測定結果と分子構造。

edge-on 配向をとる高分子半導体では q_{xy} 方向に π スタックの周期性に由来するピーク、 q_z には二次元シートが積層する周期性に由来するピークが観測されるが、本実験で用いた四種類の高分子半導体は程

度の差はあるが edge-on 配向が主に観測されている。 π スタックの周期性に由来するピークは q_{xy} 方向の $1.6\sim 1.8\text{ \AA}^{-1}$ 付近に観測されている。

伝導特性に重要である π スタックの周期性を評価するために、観測された強度を原点から $0\sim 15^\circ$ の範囲で積分し、得られた一次元プロットは Pseudo-Voigt 関数を用いてフィッティングを行った (図 2.14)。なお、プロットにおいて 1.6 \AA^{-1} 以下に見られるブロードなピークはアルキル鎖など π スタック以外の周期性に由来する回折であることが知られている [27]。 π スタック間距離としては CDT-BTZ および IIDDT を用いた場合に PBTTT よりも短い $3.57\sim 3.58\text{ \AA}$ の値が観測された。

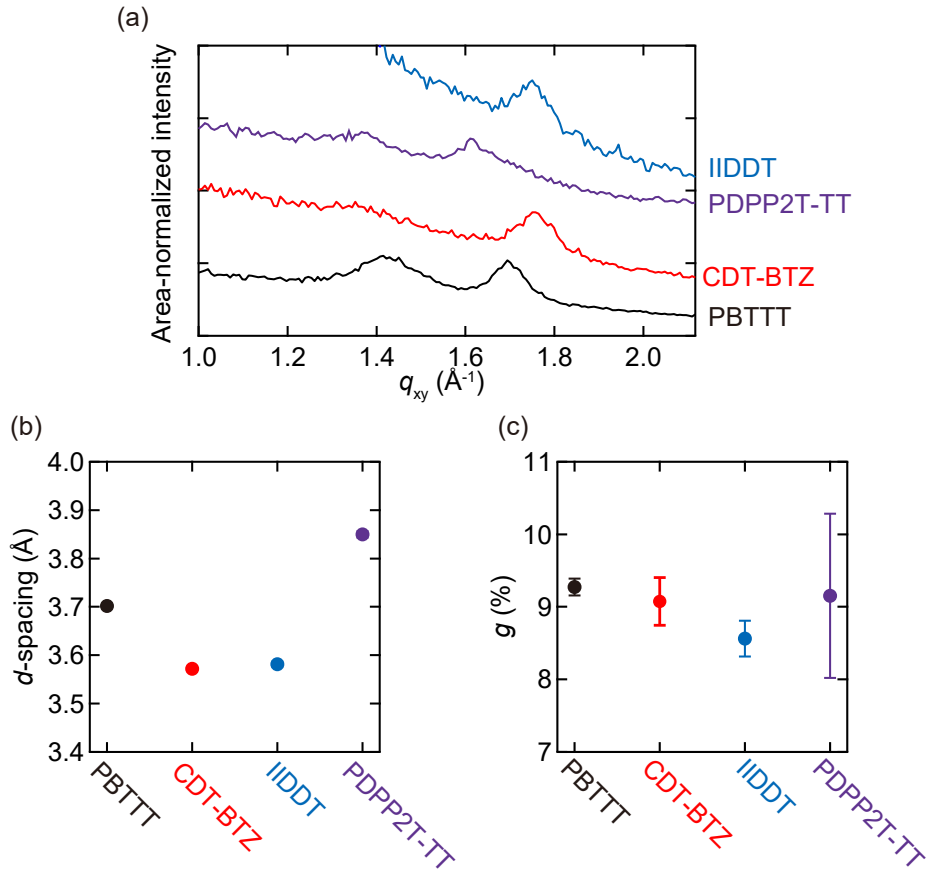


図 2.14 各種高分子半導体スピンコート膜の π スタック周期性。(a) 面内方向周期性に由来するピーク。(b) π スタック間距離、(c) 周期性乱れを表す g 値の高分子半導体種による比較。

表 2.2 各種高分子半導体スピンコート膜の π スタック周期性に関連する評価結果。

Material	d -spacing (\AA)	FWHM (\AA^{-1})	g (%)	Δg (%)
PBTTT	3.70	0.092	9.3	0.1
CDT-BTZ	3.57	0.091	9.1	0.3
IIDDT	3.58	0.081	8.6	0.2
PDPP2T-TT	3.87	0.085	9.2	1.1

短い π スタック間距離の実現にはアルキル鎖による排除体積効果を抑えることが重要であると議論されており、今回用いている IIDDT はアルキル鎖の分岐位置の制御によって高分子半導体としては短い π スタック間距離を有する [40]。周期性の乱れを表す g 値に注目すると、測定誤差が大きい PDPP2T-TT 以外では 8~9% 程度であり、微結晶性といわれる PBTTT と大きく差がないことが明らかになった。また、同じ周期性乱れの程度であれば π スタック間距離の短い分子では乱れの影響に対して分子間相互作用が相対的に大きくなるため、CDT-BTZ および IIDDT では PBTTT と比較して局在状態密度が小さくなると予想される。

2.3.3 PYS 測定

汎用に用いられる Au 電極からよく注入することができる 5.0 eV 程度までの I_P を有することは、物性測定を行う上で半導体材料に望まれる特性の一つである。そこで各種高分子半導体薄膜について PYS 測定を用いて I_P の評価を行った。図 2.15(a) にはまず光電子収量 γ をプロットしている。 γ は I_P に相当する紫外光のエネルギーから立ち上がり、エネルギーが高いほど増加していくと予想される。6.5 eV から酸素と紫外光の反応が予想されるが、ある程度の真空度 (1×10^{-2} Pa 程度) を用いること及びバックグラウンド補正によってその影響は抑えられていると考えられる。

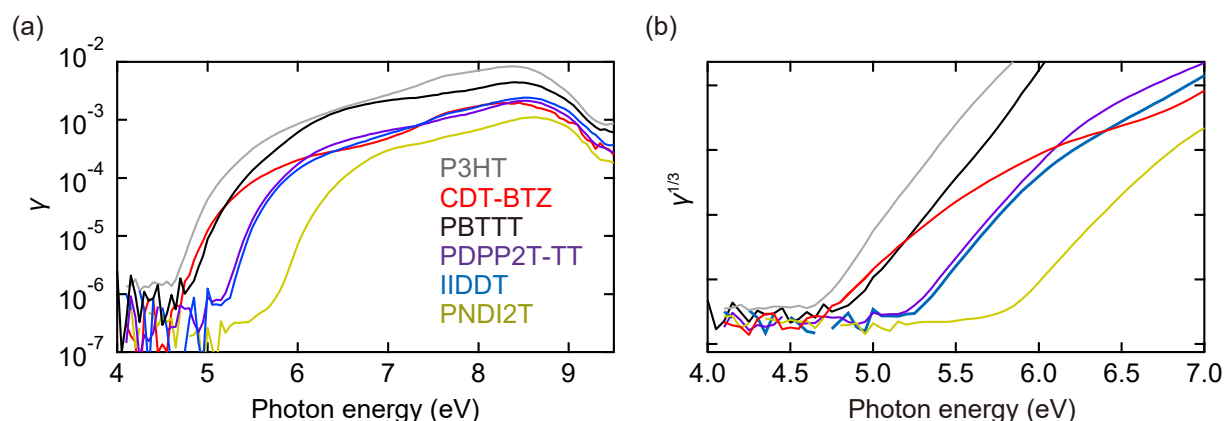


図 2.15 各種高分子半導体の PYS 測定。各種高分子半導体スピンコート膜を用いた PYS 測定から観測された、入射した紫外光のエネルギーに対する (a) 収量 γ および (b) $\gamma^{1/3}$ のプロット。

表 2.3 各種高分子半導体スピンコート膜の I_P 評価結果。

分子名	I_P (eV)
P3HT	4.69
CDT-BTZ	4.80
PBTTT	4.86
IIDDT	5.26
PDPP2T-TT	5.24
PNDI2T	5.84

8.5 eV 付近から γ は減少に転じているが、これはアルキル鎖からの光電子放出が始まるためと考えられる。アルキル鎖のように絶縁性の部分から光電子が放出された場合には正に帯電した部位へ補償電荷が流れ込みにくいため、補償電流の値は小さくなる。このような事情から電流測定による方法では π 共役構造の高分子半導体主鎖からの励起が起きるエネルギー領域でのみ測定が正しく行われていると考えられる。測定された γ の3乗根をプロットし(図 2.15(b))、その立ち上がりから I_p を求めた結果の一覧を表 2.3 に示している。なお、PNDI2T のみ n 型半導体として用いられ、そのほかは p 型半導体として用いられている。GIWAXS による評価から CDT-BTZ と IIDDT は同程度の π スタック間距離を有していることが示されていたが、FET 活性層としては良好なキャリア注入が期待される CDT-BTZ の方が適していると考えられる。実際、IIDDT や PDPP2T-TT などを用いた FET の報告例では接触抵抗に由来すると思われるトランスファークラブの歪みが生じており、移動度を正しく評価することは困難である [58, 59]。

2.4 CDT-BTZ 液体表面上圧縮膜の配向評価

前節までに単一分子における HOMO の広がり主鎖の平面性、薄膜における短い π スタック間距離と適度な I_p の値を確認した CDT-BTZ は高分子半導体材料として有望である。そこで CDT-BTZ に対して液体表面上における圧縮による配向化プロセスを行い、作製された圧縮膜の配向評価を行った。偏光顕微鏡を用いた観察では 45° の回転により消光が観測されており、圧縮膜において異方性のある構造が形成されていることが確認された(図 2.16(a, b))。偏光吸収スペクトルを測定したところ、圧縮に用いたガラスプレートと平行方向において吸光度が大きくなることが分かった(図 2.16(c))。高分子半導体の光吸収は主鎖方向の偏光を吸収するため、この吸収の異方性は圧縮膜中において高分子主鎖が配向化していることを示している。また、垂直方向における吸光度の比を二色比として定義すると、これは 4.6 という高い値であり、配向性が高いことが示された。

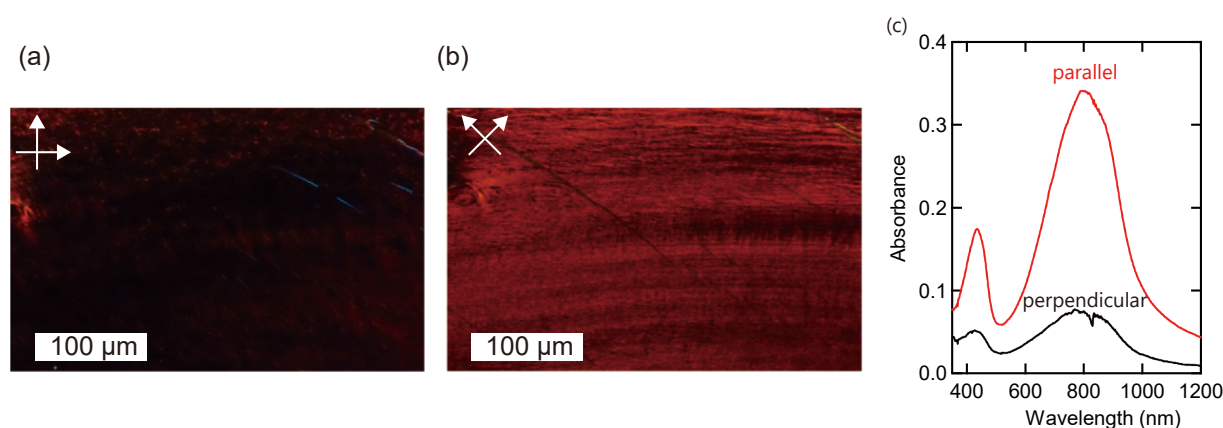


図 2.16 CDT-BTZ 圧縮膜における主鎖配向性評価。CDT-BTZ-C16 圧縮膜の偏光顕微鏡クロスニコル観察における (a) 消光位および (b) 対角位。 (c) 偏光吸収測定における入射光の偏光による吸光度の比較。parallel では偏光と高分子主鎖の方向が一致しており、perpendicular はそれと垂直方向である。

原子間力顕微鏡 (AFM) によって薄膜表面を観察したところ、ランダム配向をするドロップキャスト膜には見られないようなファイバー状の構造が観測された(図 2.17)。薄膜内部における詳細なファイバー

構造の密度は不明であるが、配向化したファイバー構造が配向化プロセスによって形成されていることが確認された。また、FET では AFM により観察を行った表面とは逆側の界面を用いていることに注意が必要である。

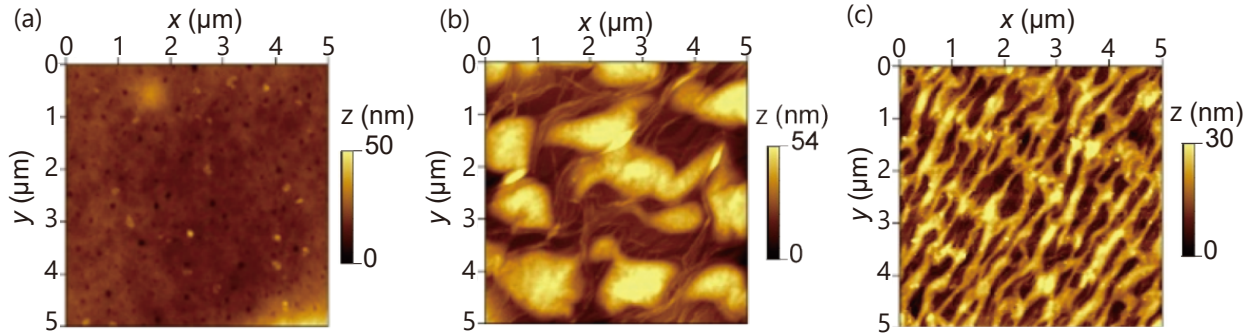


図 2.17 AFM による CDT-BTZ 薄膜の表面形状の違い。(a) CDT-BTZ-C16 のドロップキャスト膜。(b) CDT-BTZ-C20 の圧縮膜。(c) CDT-BTZ-C16 の圧縮膜。

2.5 FET 移動度の評価

2.5.1 配向膜とランダム配向膜の比較

ドロップキャスト膜および配向膜を用いた FET の特性の評価を二端子測定によって行った。CDT-BTZ は高分子半導体としては高い移動度をランダム配向状態のドロップキャスト膜においても示しており、線形移動度は C16 分子において $0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (図 2.18), C20 分子において $0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (図 2.19) に達している。同一の FET 構造による PBTBT のスピコート膜やドロップキャスト膜を用いた FET は $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の値を示しており [36]、CDT-BTZ が分子として高いポテンシャルを有していることが示された。配向膜を用いた FET では移動度が著しく向上し、C16 分子では $4.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (図 2.20)、C20 分子では $8.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった (図 2.21)。なお、デバイス間での比較を行いやすいように、線形領域についてはチャンネルの形状によって規格化した二次元伝導度 σ_{\square} をプロットしている。 σ_{\square} の値は移動度と同様に配向膜においてドロップキャスト膜よりも 1 桁程度高い値に達していることが分かる。CDT-BTZ-C20 配向膜を用いた FET の移動度は報告されている高分子半導体 FET における線形移動度として最高の値であり、分子設計および配向プロセスの組み合わせが高い移動度を実現する目的に適っていると考えられる。

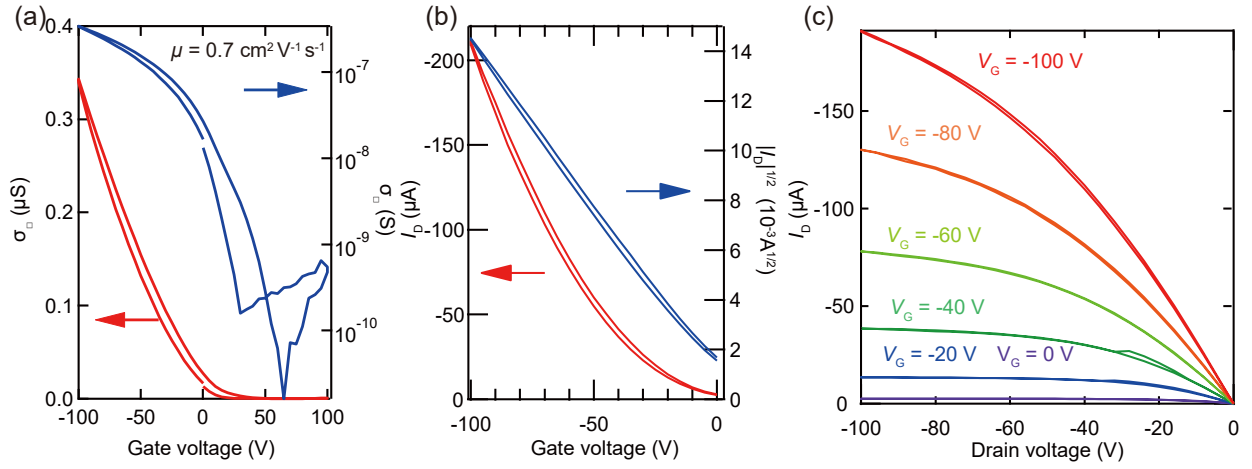


図 2.18 CDT-BTZ-C16 のドロップキャスト膜を用いた FET 特性。(a) 線形領域。(b) 飽和領域。(c) 出力特性。絶縁膜の SiO_2 の厚みは 500 nm、チャネル比は $L/W = 0.1$ である。

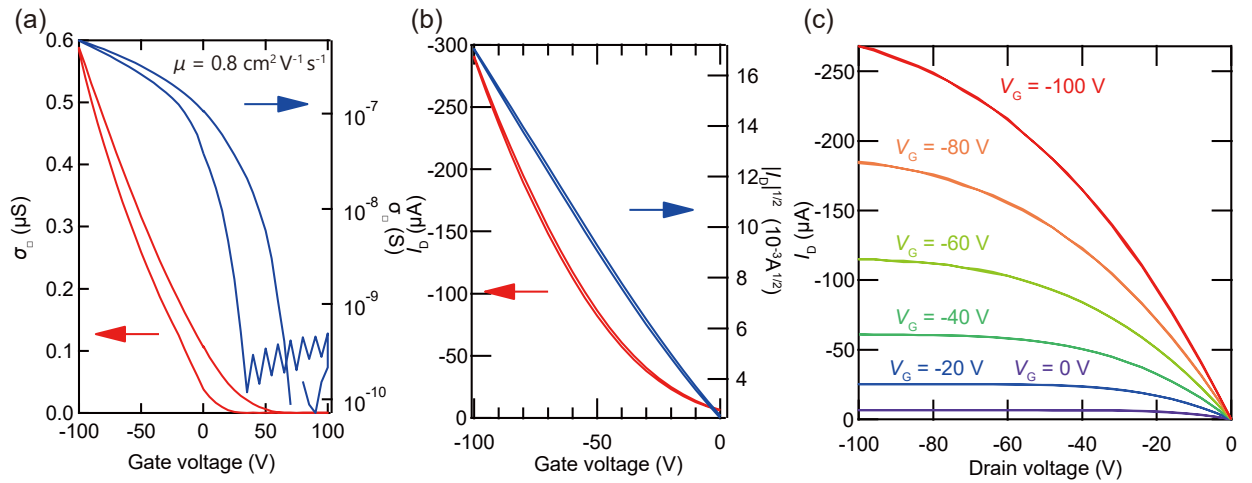


図 2.19 CDT-BTZ-C20 のドロップキャスト膜を用いた FET 特性。(a) 線形領域。(b) 飽和領域。(c) 出力特性。絶縁膜の SiO_2 の厚みは 500 nm、チャネル比は $L/W = 0.1$ である。

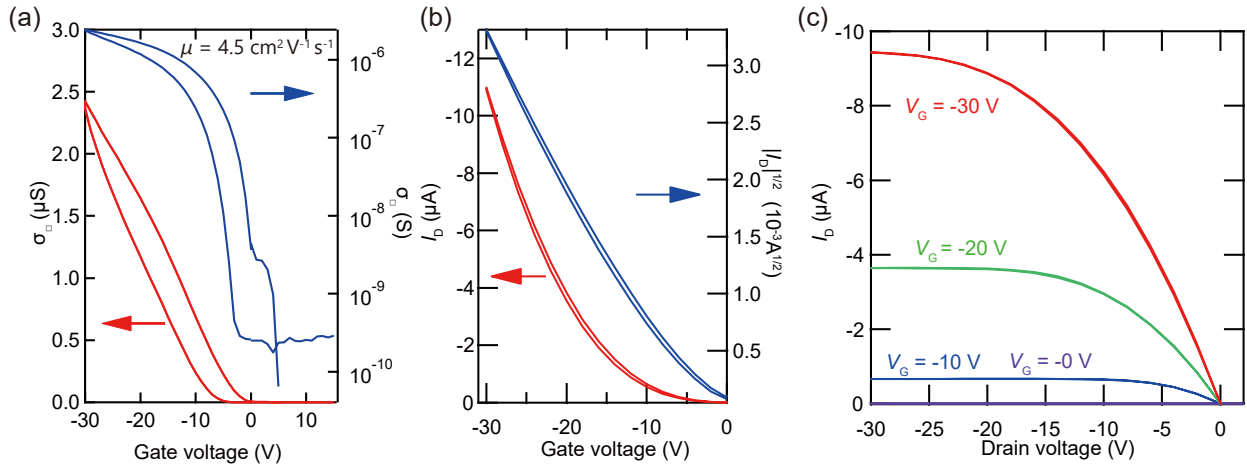


図 2.20 CDT-BTZ-C16 の配向膜を用いた FET 特性。(a) 線形領域。(b) 飽和領域。(c) 出力特性。絶縁膜の SiO_2 の厚みは 100 nm、チャネル比は $L/W = 4.8$ である。

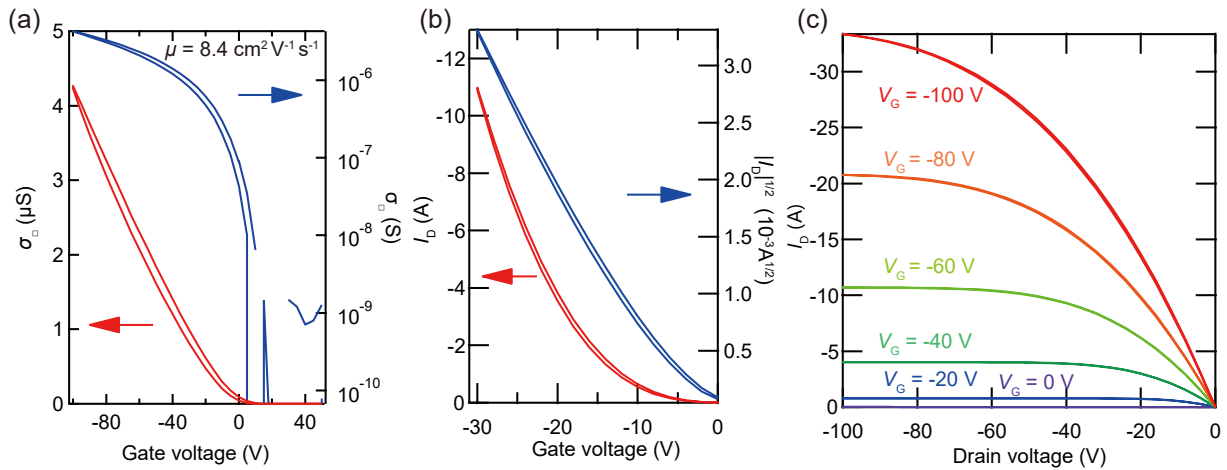


図 2.21 CDT-BTZ-C20 の配向膜を用いた FET 特性。(a) 線形領域。(b) 飽和領域。(c) 出力特性。絶縁膜の SiO_2 の厚みは 500 nm、チャネル比は $L/W = 4.5$ である。

2.5.2 伝導特性の異方性

CDT-BTZ-C20 配向膜を用いた FET について伝導特性の異方性を評価するために、主鎖配向と平行および垂直方向における FET 特性比較を単一の配向膜を用いて行った。線形領域における FET 特性を図 2.22 に示す。同一の測定条件における電流値は主鎖配向と平行方向において 8.6 倍程度も垂直方向より高く、伝導特性の異方性が非常に大きいことが確認された。

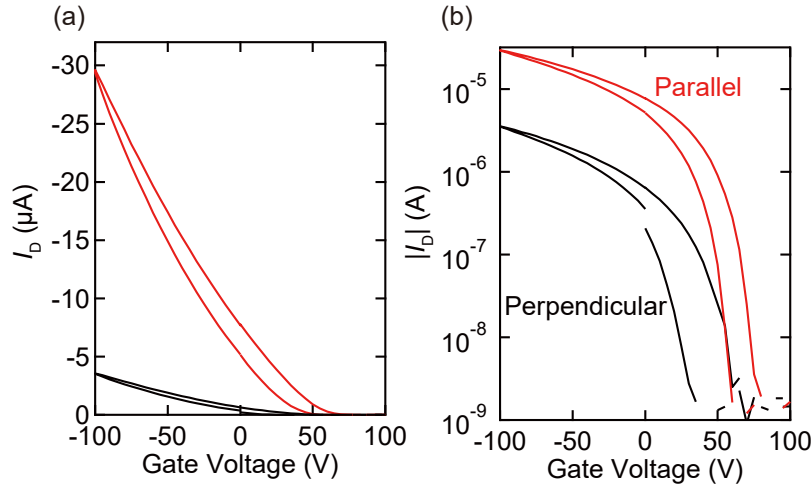


図 2.22 CDT-BTZ-C20 の配向膜を用いた FET 特性の異方性評価。(a, b) 線形領域 ($V_D = -2$ V) における FET 特性。赤線が主鎖配向と平行方向、黒線が主鎖配向と垂直方向の伝導特性を測定するように設置された電極を用いた測定結果である。絶縁膜の SiO_2 の厚みは 500 nm である。

本デバイスではレーザーエッチング処理や十分大きなチャネル幅を使用していないため、FET のジオメトリとして想定している部分以外からの電流の回り込みが生じると予想される。そのため、移動度の値については過剰評価をする可能性があるが、先述した電流値の平行および垂直方向の比較については正しく行うことができていると期待される。回り込みを考慮せずに計算した移動度は主鎖配向に平行方向において $\sim 7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、高い移動度を示す配向膜について評価していることが示された。従って、本研究において実現した高い FET 移動度は主鎖配向の方向において観測されるものであり、高移動度 FET の実現における配向化プロセスの重要性が示された。

2.5.3 移動度のキャリア密度・温度に対する依存性

最も高い移動度を示した CDT-BTZ-C20 配向膜を用いた FET について、4 端子測定を用いた線形特性の評価結果を図 2.23(a, b) に示す。接触抵抗の影響を排除した 4 端子測定の評価において線形移動度は $11.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達した。また、移動度はゲート電圧、すなわちキャリア密度に大きく依存していることがわかる。高分子半導体は高い局在状態密度を有しており、キャリア密度を高くするほど運動性の高い状態へキャリアを励起しやすくなり、移動度が向上することが知られている (trap filling 効果 [35])。測定結果からは本研究で作製した FET についても trap filling の効果が非常に大きいことが示されている。また、達成された $11.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値はホッピング伝導では到達することが困難な値であり、CDT-BTZ の配向膜において非局在化したキャリアによるバンド伝導が生じていることを示唆している。

そこで伝導機構についての知見を得るために FET 移動度の温度依存性測定を行った (図 2.23(c))。C16 分子、C20 分子いずれにおいてもキャリア密度が上昇するほど移動度の値が増加しており、また、最も高いキャリア密度の測定条件において移動度は熱活性化型とは異なる挙動を示している。これは作製した FET ではホッピング伝導が支配的ではなく、バンド伝導の寄与が現れていることを示唆しており、trap filling 効果によって E_F がバンド端に十分近いエネルギー準位にシフトしていると考えられる。

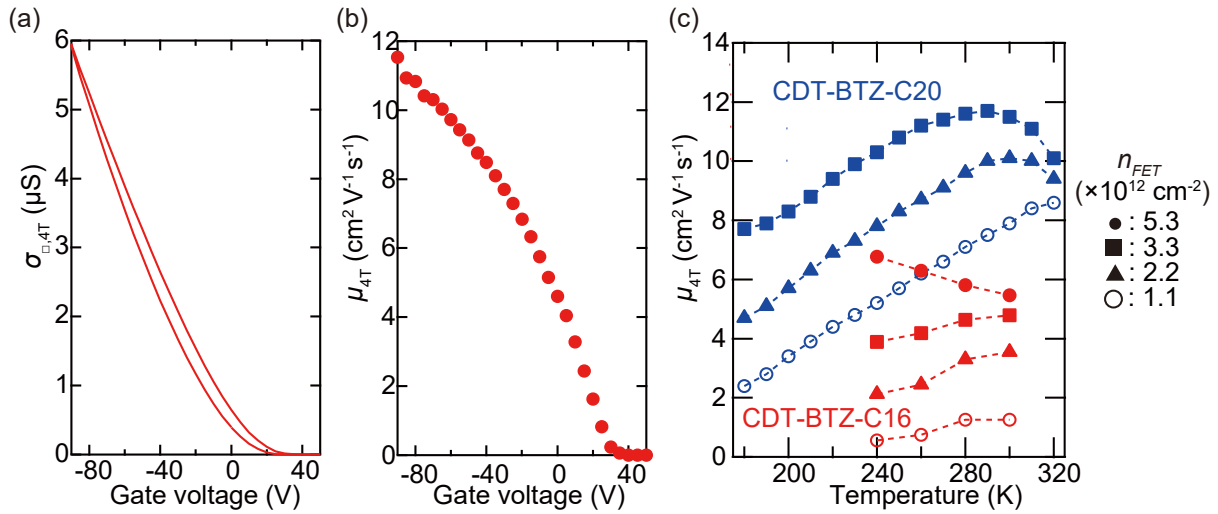


図 2.23 移動度のキャリア密度および温度依存性。CDT-BTZ-C20 配向膜を用いた FET の 4 端子法によるゲート電圧に依存した (a) 伝導度および (b) 移動度の評価。 (c) キャリア密度・温度に対する 4 端子法を用いて評価した移動度の依存性。

2.6 Hall 効果測定

移動度の温度依存性によってバンド伝導の寄与が示唆されたが、相転移現象が室温付近でも生じる柔らかい有機材料において、移動度の温度依存性のみから議論を行うことは正確性に欠ける場合がある。そこで、直接的にキャリアの挙動に関する知見を得ることができる Hall 効果測定を行った。サンプルの面外方向に磁場を印加した時に、サンプル面内の電流と垂直方向において観測される電圧 V_{trans} は、Hall 効果が現れる場合には磁場に対して線形に応答する。図 2.24 では CDT-BTZ-C20 の配向膜を用いた FET における Hall 効果の測定結果を示している。300~200 K における測定において V_{trans} は印加された磁場に明瞭に追従しており、すなわち Hall 効果の観測に成功している。高分子半導体を用いた固体誘電体による FET で Hall 効果を観測した例は本研究が初めてである。

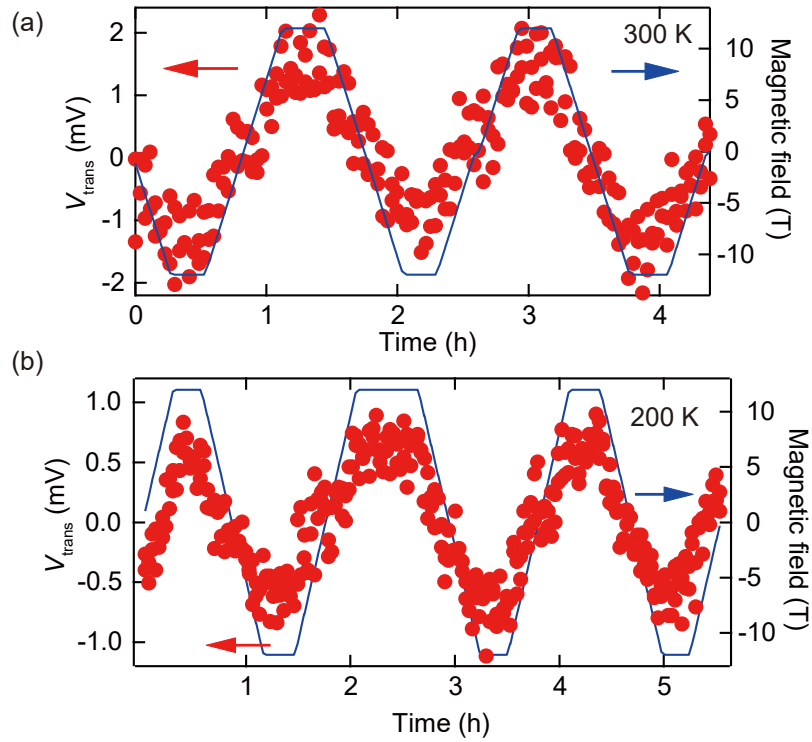


図 2.24 V_{trans} の測定結果。(a) 300 K、(b) 200 K における Hall 効果測定結果。 $n_{\text{FET}} = 3.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ における測定結果を掲載している。

300 K における測定結果の磁場による線形フィッティングを図 2.25 に示す。FET を用いた測定では低ゲート電圧において電圧端子やソース、ドレイン電極における接触抵抗が高いために測定ノイズが大きくなるのが一般的である。ここで示すフィッティングからは $V_G = -20 \text{ V}$ においても Hall 効果が正しく評価できていると考えられる。

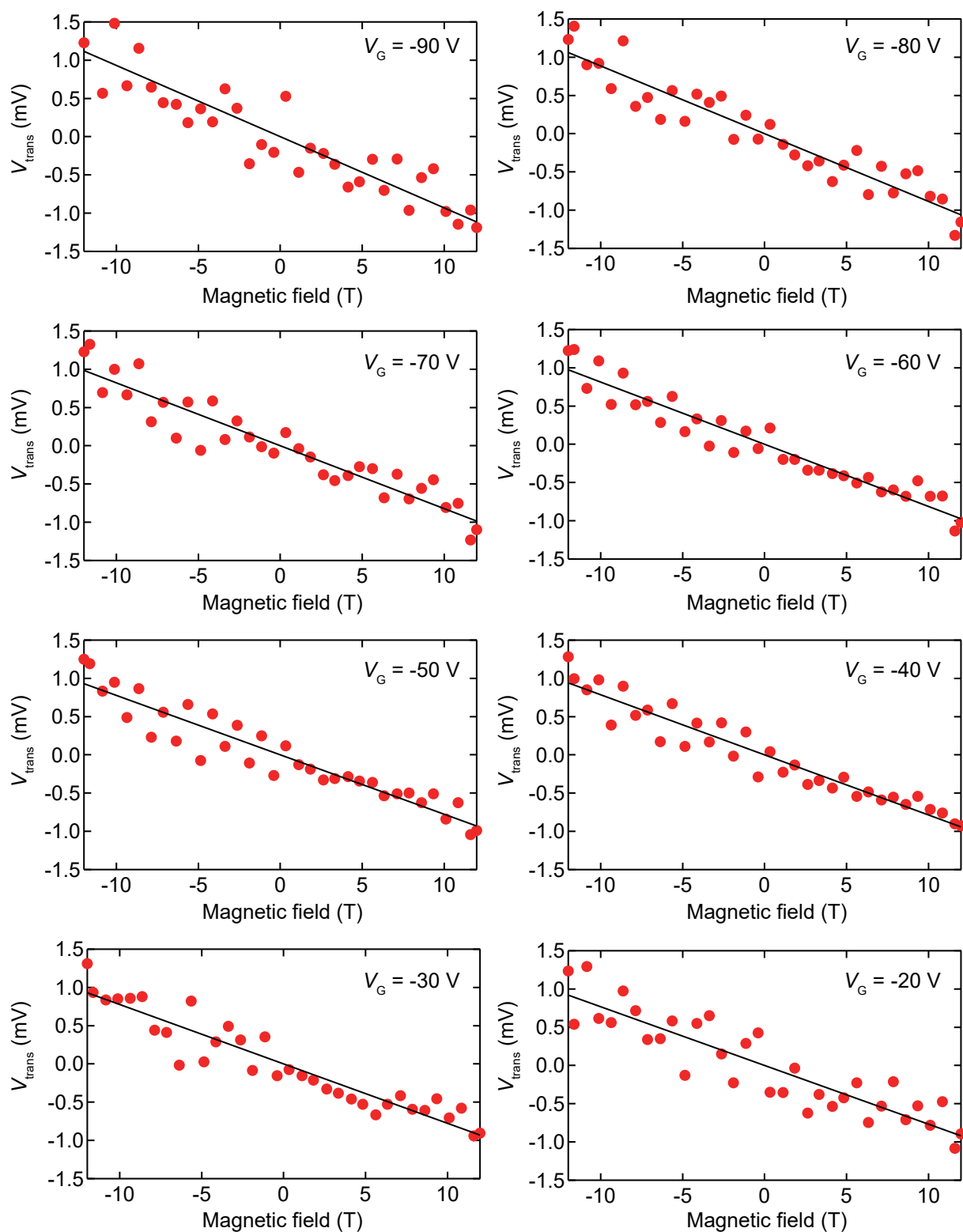


図 2.25 Hall 効果測定結果のフィッティング例。CDT-BTZ-C20 配向膜を用いた FET において観測された V_{trans} の磁場に対する線形フィッティングを示している。測定温度は 300 K であり、用いた V_G の値を図中に表示している。

Hall 効果の現れている割合を調べるために、 en_{Hall} と FET によって注入される電荷密度 $en_{\text{FET}} = C(V_G - V_{\text{th}})$ を図 2.26 に示している。両者の比から見積もると Hall factor α は C16 分子で 0.4、C20 分子で 0.3 程度の値となった。Hall 効果は非局在化したキャリアの運動量や波数 \mathbf{k} がよい量子数である時、すなわち周期性を持つ系においてバンド伝導をしている時に観測される現象である。キャリアのコヒーレンスが自由電子と同じ大きさの Hall 効果を生じるのに十分でない、あるいはホッピング伝導性とバンド伝導性のキャリアが混在していると Hall 効果の現れる割合が低下することが報告されている [56,57]。例としてペンタセン単結晶では室温付近において Hall factor は 0.5 程度の値となる [56]。これを踏まえると、本研究における Hall 効果の測定結果は完全な自由電子よりは構造乱れなどの影響を受けているものの、バンド理論による描像が高分子半導体において成り立つことを示している。強い分子間相互作用を有する CDT-BTZ を配向化することによって従来の高分子半導体よりも小さな局在状態密度が実現し、FET によるキャリア注入によって E_F がバンド端付近に位置していると考えられる。

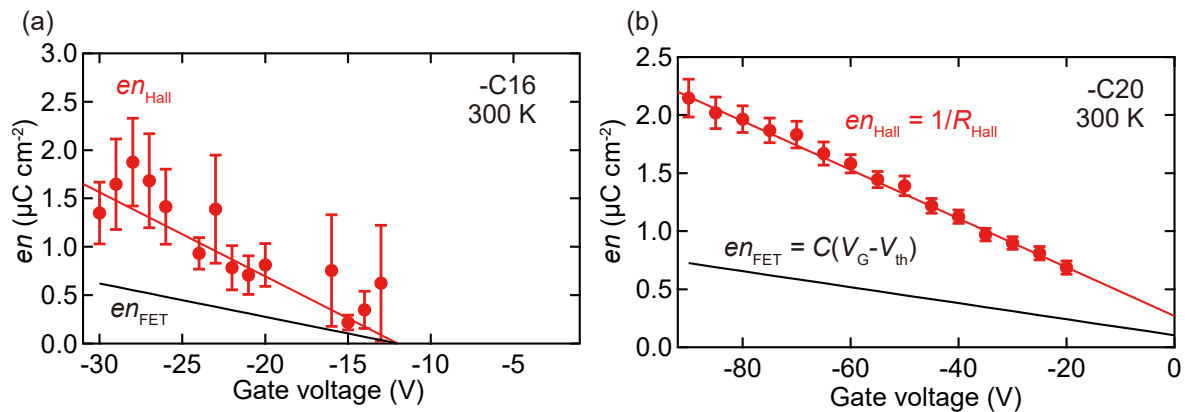


図 2.26 Hall factor α の見積もり。300 K における Hall 効果測定から得られた n_{Hall} と n_{FET} の比較。(a)CDT-BTZ-C16、(b)CDT-BTZ-C20 の配向膜を用いた結果である。

200 K までの温度で測定を行ったところ、いずれの温度においても明瞭な Hall 効果のシグナルを観測しており、これらの温度領域でバンド伝導性が実現していることが示された。ところで、C20 分子の FET 移動度は 200 K において温度の低下に対して減少しており、これはキャリアの熱活性化型の伝導を示唆する。熱活性化型の移動度と Hall 効果の観測という結果を解釈するために 2 つの測定の違いを考えると、FET 移動度は 150 μm のデバイス全体にわたる伝導現象から評価しているのに対し、Hall 効果はミクロな磁場とキャリアのカップリングによる現象を観測していることが挙げられる。したがって、バンド伝導性を有するキャリアが薄膜中に存在するドメイン境界等の障壁を乗り越えながら伝導している、という描像によって実験結果を説明することができる。

C16 分子の最も高いキャリア密度にける移動度は 240 K までの測定で単調に増加しており、キャリア伝導は主にバンド伝導によって支配されていると考えられる。構造周期性の乱れが大きな高分子半導体においてこのような状態が FET 程度のキャリア密度で実現するのは驚くべき結果である。高分子半導体 FET において on 状態と off 状態の分光測定結果を比較する電荷変調分光によって、キャリアが薄膜中のどのような領域に注入されるかが研究されている [7,60]。それらの結果によると、電極からの伝導パスがつながりやすい薄膜中の配向度や結晶性が高い領域にキャリアが選択的に注入されることが示されてい

る。GIWAXS 測定では薄膜の平均的な構造周期性を評価しており、FET 測定では GIWAXS 測定結果が示すよりも構造周期性の高い領域におけるキャリア伝導を観測している可能性がある。

2.7 結論

分子内に広がった HOMO、主鎖の平面性、 3.58 \AA の短い π スタック間距離が示す強い分子間相互作用、薄膜における edge-on 配向というキャリア伝導に有利な性質を持つ D-A 型高分子半導体 CDT-BTZ に対して配向化処理を行った。配向化には分子の再配列が促進されるような高温の液体表面上において薄膜を圧縮する手法を用いた。圧縮膜では主鎖が配向化しており、主鎖方向において $11.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に高い FET 移動度が観測された。trap filling が生じる高キャリア密度領域の移動度は熱活性化型とは異なった温度依存性を示し、 E_F がバンド端に十分近いエネルギー準位に位置していることが示唆された。そして高分子半導体を用いた FET としては初めて明瞭な Hall 効果の観測に成功し、バンド伝導性が実証された。

他の研究報告における移動度の評価結果との比較について考察する。 3.7 \AA 程度の π スタック間距離を持ち、主鎖のねじれ運動が報告されている [37] PBTTT では、大きな局在状態密度 [7] によってドメイン内部でもキャリアは熱活性化型の挙動を示す [29] ことが知られている。また、液体表面上における配向化を用いた場合でも移動度は $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった [36]。このため、高移動度を実現するために D-A 型高分子半導体が盛んに研究されてきた。主鎖の平面性やねじれ運動について改善した D-A 型高分子半導体であっても 4.1 \AA の長い π スタック間距離を有する IDT-BT では熱活性化型の $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の移動度が報告されている。 3.8 \AA の π スタック間距離を持つ D-A 型高分子半導体の主鎖配向化では、FET 移動度の活性化エネルギーは室温の 4 倍である $\sim 100 \text{ meV}$ 程度の値が報告されている [47]。なお、この報告では高分子半導体がキャリア伝導に不利な face-on 配向をとっていた。 3.7 \AA の π スタック間距離を持つ D-A 型高分子半導体の配向膜の報告では、edge-on 配向が実現しているが移動度は $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度である [61]。

主鎖の平面性が高い D-A 型高分子半導体において短い π スタック間距離、edge-on 配向と主鎖の配向化を実現した例は限定的であると考えられる。このような例としては CDT-BTZ の一部を窒素原子置換した分子を配向化した研究が挙げられ、 $\sim 4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の高い移動度が観測されている [46]。なお、この移動度は飽和領域における移動度の過剰な見積もりの指摘 [58,59] を考慮し、出力特性から線形移動度を筆者が算出した値である。これらの報告を踏まえると、本研究における高移動度実現のための高分子半導体とプロセス手法の選択が適切であったことが示唆されている。

本研究の時点における最新の分子設計とプロセス技術を組み合わせることによって高移動度を実現し、構造周期性やポテンシャル乱れに大きく影響は受けているものの、高分子半導体のバンド伝導性を初めて実証することができた。

第 3 章

バンド伝導性を実現する 化学ドーピング手法の開発

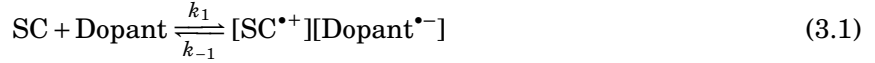
高分子半導体のドーピングは応用上に必要な特性を実現するだけでなく、キャリア伝導の理解を進める上で重要な技術であると考えられる。高分子半導体のフェルミ準位 E_F はギャップ内の高い局在状態密度にピン止めされており、FET で実現されるキャリア密度 (~40 モノマーに 1 つのキャリア) では非局在性の状態にキャリアが注入や励起されないと従来は考えられてきた。前章では高分子半導体において初となるバンド伝導性を FET により実証したが、キャリアのコヒーレンスは依然として周期性乱れや局在状態密度による影響を受けていることが示唆された。そのため、化学ドーピングによって高いキャリア密度を注入することがバンド伝導性を顕在化させ、その理解を深めるには有効であると考えた。このことは、PBTTT 微結晶の構造周期性を乱すことなく化学ドーピングを行った研究において、バンド伝導性が観測された報告によって裏付けられた [62]。本研究では化学ドーピングされた薄膜におけるキャリア密度や構造周期性をさらに高める手法を開発することが重要であると考え、新たな化学ドーピング手法の開発に取り組んだ。特にアニオン交換現象とドーピング現象を組み合わせた「アニオン交換ドーピング」という手法を考案し、従来の化学ドーピングでは困難であった薄膜のキャリア密度、安定性、構造周期性を同時に向上することに取り組んだ。なお、化学ドーピングによって実現するバンド伝導性および電子状態については次章以降で扱う。

3.1 背景: 化学ドーピング研究の潮流

3.1.1 ドーピング現象の基礎と Marcus 理論

高分子半導体の化学ドーピングはハロゲンによる酸化反応を用いた手法に始まる [3]。高分子半導体から電子を引き抜き、アニオン状態で配位する酸化剤を p 型ドーパントとして用いることができる (図 3.1(a))。以下では p 型ドーピングについて扱うが、一部の議論は n 型ドーピングにも適用できると考えられる。ドーパントを半導体に作用させた際にドーピングがどの程度進行するかは Marcus による電荷移動理論 [15] によって説明される。分子構造を変化させることなく起きるドーピング現象は一般に可逆であり、電荷移動反応 (正反応) とその逆反応が存在する。これらの反応の平衡によって最終的なドーピング状

態が定まると考えられる。この平衡状態は以下のように記述される。



ここで k_1 、 k_{-1} はそれぞれ電荷移動反応および逆反応の反応速度定数である。半導体を SC、ドーパントを Dopant と表記している。 k_1 は以下のように記述される。

$$k_1 = \frac{H_{AB}^2}{\hbar} \left[\frac{\pi}{k_B T \lambda_{\text{reorg}}} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{(\lambda_{\text{reorg}} + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda_{\text{reorg}} k_B T} \right] \quad (3.2)$$

H_{AB} は反応前後の電子状態の相互作用、 λ_{reorg} は再配向エネルギー、 ΔG° は標準反応による Gibbs 自由エネルギーの変化量である。上式は Franck–Condon 原理に基づいた電子遷移における振動準位を考慮し、反応前 (SC-Dopant) と反応後 ($\text{SC}^{\bullet+}$ - $\text{Dopant}^{\bullet-}$) のエネルギーが等しくなる振動準位間で電子遷移が起きることを仮定している (図 3.1(b))。なお、溶液中における電荷移動反応では振動準位に溶媒和分子の運動までを含めて扱うため、一般的には ~ 1 eV 程度と大きな値をとる [63]。電荷移動の反応速度を $\exp(-E_a)$ に比例する量となるように活性化エネルギー E_a を定義すると、 E_a は $(\lambda_{\text{reorg}} + \Delta G^\circ)^2/4\lambda_{\text{reorg}}$ に等しい。反応速度は反応速度定数と反応する物質の活量の積となり、正反応と逆反応の平衡が成り立つとき両者の値は等しくなる。

$$k_1^\circ \exp \left[-\frac{(\lambda_{\text{reorg}} + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda_{\text{reorg}} k_B T} \right] [\text{SC}][\text{Dopant}] = k_{-1}^\circ \exp \left[-\frac{(\lambda_{\text{reorg}} - \Delta G^\circ)^2}{4\lambda_{\text{reorg}} k_B T} \right] [\text{SC}^{\bullet+}][\text{Dopant}^{\bullet-}] \quad (3.3)$$

ここで $[A]$ は物質 A の活量を表す。指数関数の係数は電荷移動反応と逆反応において等しい値 k_1° として置いている。 ΔG° は正反応と逆反応において逆の符号をとる。これを整理すると以下の表式が得られる。

$$\exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{k_B T} \right) = \frac{[\text{SC}^{\bullet+}][\text{Dopant}^{\bullet-}]}{[\text{SC}][\text{Dopant}]} \quad (3.4)$$

そのため、効率的な電荷移動反応によって中性状態よりドーパ状態の半導体およびドーパントの活量を大きくするには、 ΔG° が負に大きな値であればよい。

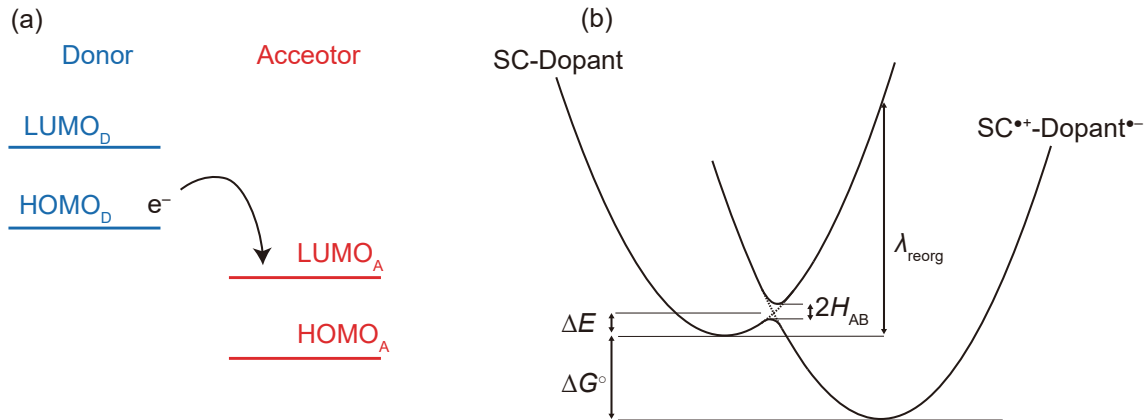


図 3.1 電荷移動反応の模式図。(a) 半導体 HOMO 準位からドーパント LUMO 準位へと電荷移動が起こる。(b) 電荷移動反応の前後における Gibbs 自由エネルギーの変化。(D-A) は電荷移動前、($\text{D}^{\bullet+}$ - $\text{A}^{\bullet-}$) は電荷移動後の状態を表し、横軸は二分子のコンフォメーション変化を表す。

ドーピング現象の駆動力となる ΔG° は半導体の **HOMO** 準位とドーパントの **LUMO** 準位の差、すなわち酸化還元ポテンシャルとして主に定められると考えられており [64]、この値は効率的な電荷移動においては室温のエネルギーよりも数倍から 1 桁程度大きい。ドーピング量・効率を向上する大きな酸化還元ポテンシャルを生み出すために深い **LUMO** 準位を持つドーパント材料の開発が進められてきた。

3.1.2 ドーパント材料の開発

深い **LUMO** 準位に加えてドーパントに求められる要素としては、化学的安定性や高分子半導体との親和性が挙げられる。導電性高分子研究の初期に用いられてきたハロゲン分子は揮発や拡散が容易に起こるため、安定して特性を制御することは難しい [65]。深い **LUMO** 準位を持つ酸化物は電極の仕事関数制御に用いられるが、このような材料は高分子半導体との親和性が低いために膜全体をドーピングすることは困難である [66]。分子や錯体でドーパントとして機能する材料は **LUMO** 準位が材料設計によって調整できることや、有機溶媒および高分子半導体と親和性が高いことから盛んに研究されている。深い **LUMO** 準位を実現するために **LUMO** の軌道を広げる共役構造をとり、さらに $-\text{C}\equiv\text{N}$ や $-\text{F}$ などの電子吸引基を導入した構造がよく用いられる。このようなアプローチによって、図 3.2 に示すように **LUMO** 準位の異なる多くのドーパント材料が開発されている。**LUMO** 準位が深いほど主に水や酸素との反応も活性になるために安定性は低くなる傾向があり、適切な材料選択が重要となる [64]。他にルイス酸性のドーパントも研究されている [67] が、分子・錯体性ドーパントと比較して高いドーピング量を安定的に実現するには至っていない。本研究の時点において分子・錯体ドーパントが高分子半導体への組み合わせとして最も盛んに研究されているドーパント材料群である。

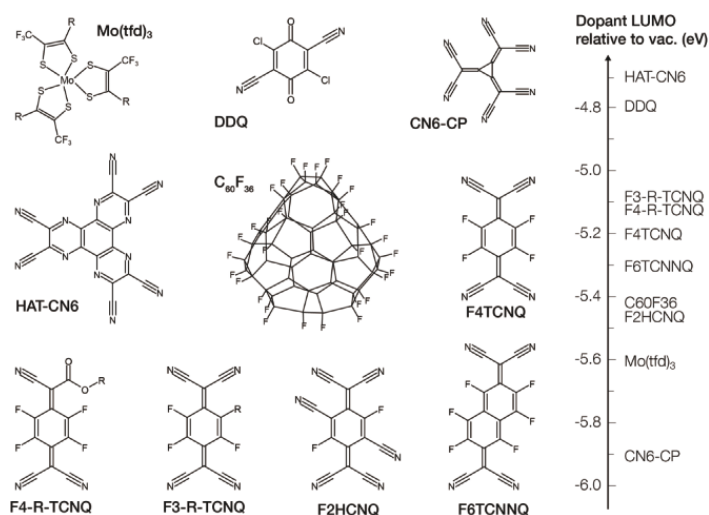


図 3.2 分子・錯体性ドーパント [64]。様々な種類の分子・錯体性ドーパントの構造と **LUMO** 準位。

3.1.3 ドーピング手法の開発

分子・錯体性ドーパントを高分子半導体に作用させるためには、それらの混合溶液から薄膜を形成することが一般的な手法であった。ところが、このプロセスでは半導体やドーパントの一部が薄膜中で分離してしまうためにドーピング効率が低いことや、半導体薄膜の構造周期性が乱れることが問題であった [33]。特に後者はバンド伝導性を阻害する要因となると考えられる。しかしながら近年に、これらの問題を解決するポストドーピング手法が開発された [62]。この手法では高分子半導体のラメラ構造を形成したのちに、半導体薄膜に分子性ドーパントを蒸着している。分子性ドーパントが半導体薄膜内に均質に輸送されることで半導体と効率的に電荷移動反応を起こすとともに、高分子半導体ラメラ構造のアルキル側鎖領域に格納されることが GIWAXS 測定より明らかにされている (図 3.3(a, b))。ドーパントの格納は半導体薄膜の構造周期性や π スタック構造を阻害せず、これによって Hall 効果および第 3 章で述べる負の磁気抵抗効果から二次元のコヒーレントなバンド伝導の実現が確認されている (図 3.3(c, d))。なお、本手法は高分子半導体 PBTtT と蒸着が容易である分子性ドーパント F4TCNQ (図 3.2) の組み合わせによって報告されており、他の種類のドーパントに適用可能であるかは検証する必要がある。

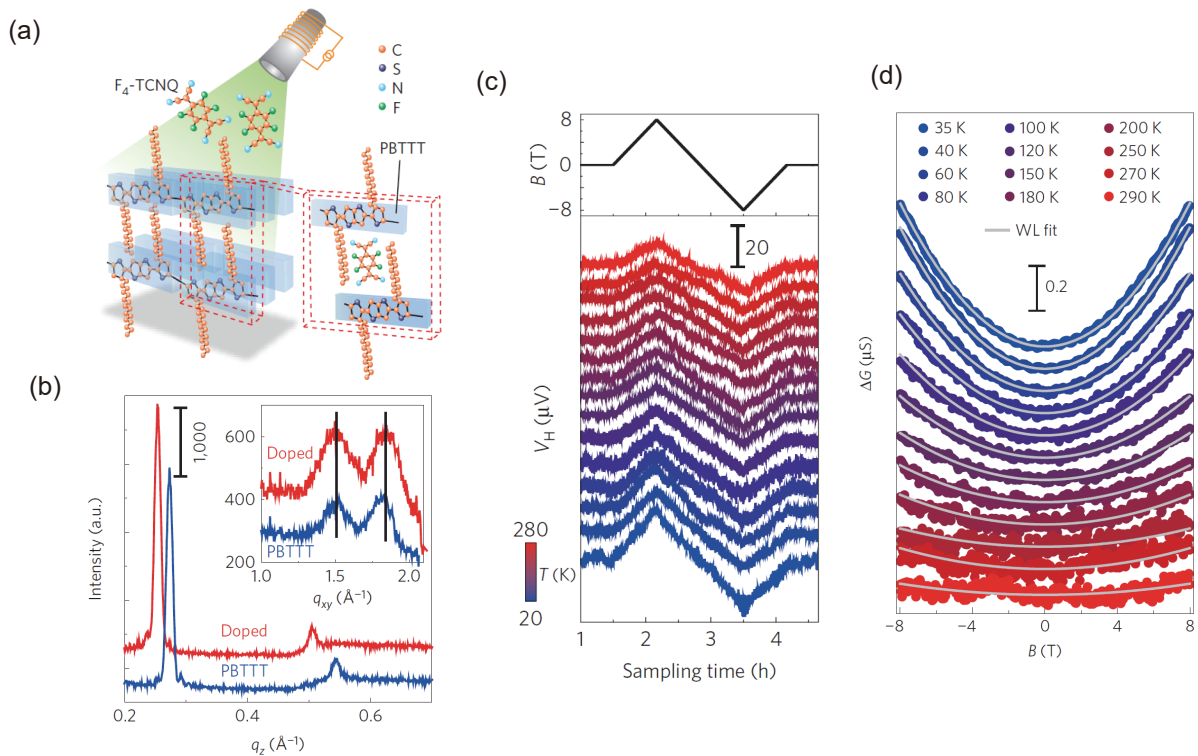


図 3.3 PBTtT 微結晶の構造周期性を乱さない化学ドーピングにおけるバンド伝導性 [62]。(a) 化学ドーピング手法の模式図。PBTtT のラメラ構造を形成した後に、F4TCNQ が蒸着されるとアルキル鎖領域に F4TCNQ が格納される。(b) GIWAXS 測定から評価された面外および(インセット)面内方向における周期性。(c) Hall 効果測定結果。(d) 負の磁気抵抗効果測定結果。

3.2 溶液プロセスによるポストドーピング

前節で述べた化学ドーピングの研究を踏まえ、本研究では半導体薄膜の構造周期性を乱さないポストドーピング手法に注目した。先行研究においては蒸着によってドーパントを作用させていたが、これを溶液プロセスに置き換えることを試みた。これは半導体薄膜をドーパント溶液に浸漬するというシンプルな手法であるが、温度や溶媒といった環境を制御が可能であり、蒸着では利用できないドーパントも活用できる点が長所として考えられる。本節では本手法の原理確認をするとともに、ドーパ量を向上するためのドーパント種を含めた検討を行い、ドーパ量やドーパされた薄膜の構造周期性について評価を行う。

3.2.1 ドーピング現象の確認と溶媒依存性

効率的な電荷移動が生じることが知られている高分子半導体 **PBTTT** と分子性ドーパント **F4TCNQ** の組み合わせを用いて、溶液プロセスによるポストドーピング手法の原理確認を行った。**PBTTT** のスピンコート膜を製膜しアニール処理を行った後に、スピンコート膜を様々な溶媒を用いた **F4TCNQ** 溶液や分散液に 60 °C の温度条件において浸漬した。半導体薄膜は中性状態では HOMO-LUMO 遷移により吸収される可視光の補色が薄膜の色として観察されるが、ドーパ状態では脱色することがよく知られている [64]。そこで薄膜の脱色および光吸収スペクトルの変化をもとにドーピング現象の確認を行った。図 3.4(a) に用いた溶媒の一覧が示されている。ドーピング現象が起きることによる脱色および光吸収スペクトルの変化が例えばアセトニトリル溶液および CT-solv.180 分散液を用いた場合に観測された(図 3.4(b, c))。なお、フッ素系溶媒 perfluorotributylamine(図 3.4(a.10)) またはその異性体を主成分とする CT-solv.180 および直鎖アルカンであるオクタンに対して **F4TCNQ** の溶解性は乏しいため、これらの溶媒について **F4TCNQ** は分散状態となっている。光吸収スペクトルでは **F4TCNQ** 溶液・分散液への浸漬処理によって、**PBTTT** の中性状態に相当するピーク (560 nm) が減少し、ドーパ状態に相当するポーラロン吸収 (860 nm を中心としたブロードなピークと近赤外領域の吸収) および **F4TCNQ** ラジカルアニオンの 2 つにスプリットしたピーク (767 nm, 869 nm) が現れており、これは **PBTTT** と **F4TCNQ** の間で電荷移動が生じたことを示している。CT-solv.180 への分散液を用いた場合でもドーピング効果が得られていることが確認できる。

様々な溶媒を用いた場合においてドーピング現象の有無を図 3.4(d) にまとめている。本実験において確認されているドーピング現象が生じない溶媒は低分子量であるにも関わらず沸点が高い、という共通点を有している。この特徴は分子間相互作用が強い溶媒において見られるものであり、これらの溶媒が **F4TCNQ** を強く溶媒和することによってドーピング現象が阻害された可能性が考えられる。ドーピング現象に伴ってドーパントが溶液層から薄膜に取り込まれる場合には、ドーパントの溶媒和による Gibbs 自由エネルギーの利得が失われるため、溶媒和の効果は Marcus の表式における再配向エネルギー λ_{reorg} だけでなく ΔG° にも寄与する。したがって、強い溶媒和による大きなエネルギー利得はドーピングの駆動力を低下させる、というモデルによって実験結果を理解することができる。また、本実験によって強い溶媒和を生じない溶媒を選択することで効率的なドーピングを実現できることが確認された。なお、より定量的には溶媒のドナー数およびアクセプター数 [68] に基づいて溶媒和エネルギーを議論することが可能

であると考えられる。

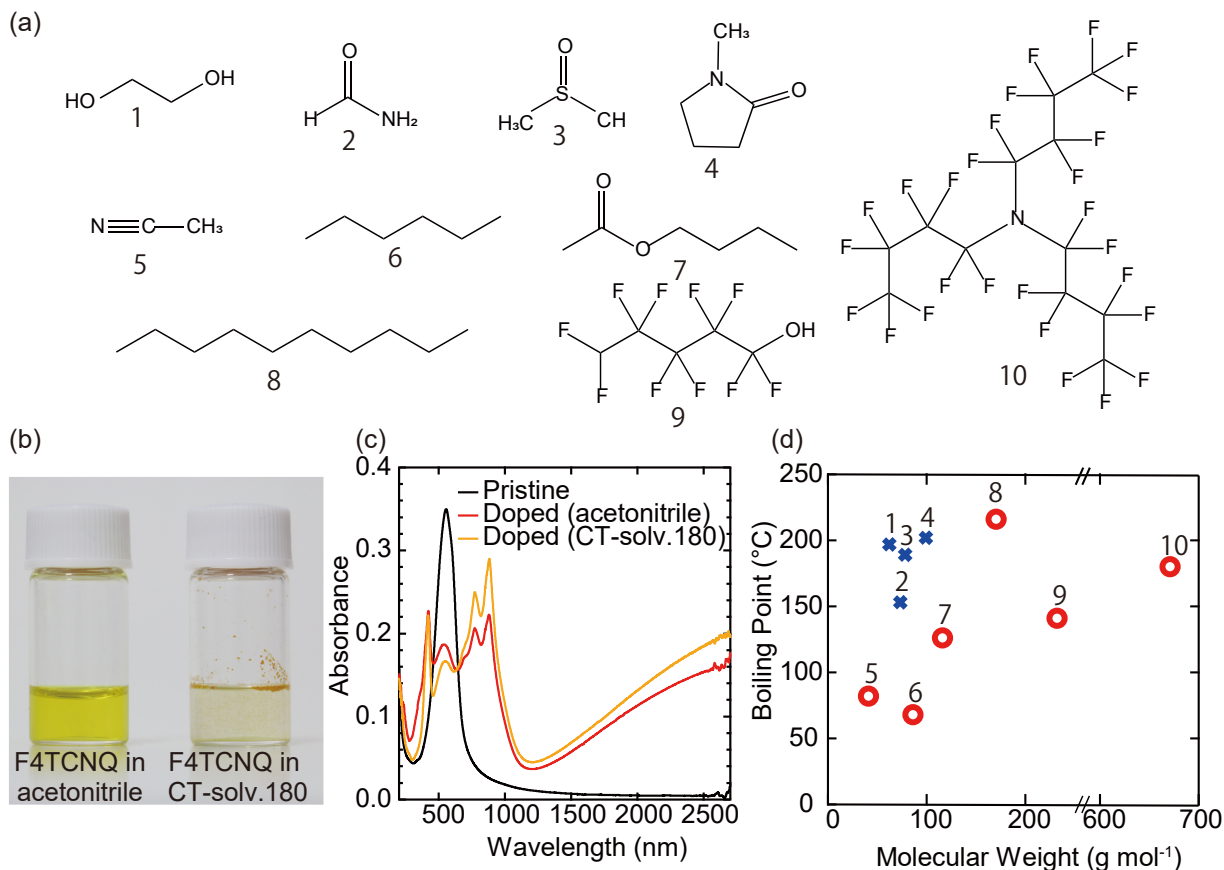


図 3.4 ドーピング現象における溶媒の効果。(a) 用いた溶媒の分子構造一覧。(b) F4TCNQ のアセトニトリル溶液 (左) および CT-solv.180 分散液 (右) の写真、(c) およびそれらを用いた溶液プロセスによるポストドーピング前後に測定した PBTBT 薄膜の光吸収スペクトルの変化。(d) ドーピング効果の有無の溶媒分子量および沸点に対するプロット。溶媒の名称は以下の通りである。1: ethylene glycol、2: N,N-dimethylformamide、3: dimethyl sulfoxide、4: N-methylpyrrolidone、5: acetonitrile (アセトニトリル)、6: hexane (ヘキサン)、7: n-butyl acetate (酢酸ブチル)、8: octane (オクタン)、9: octafluoro-1-pentanol、10: perfluorotributylamine

3.2.2 構造・伝導特性の評価によるドーピング現象の確認

構造および伝導特性の観点から PBTBT 薄膜の F4TCNQ アセトニトリル溶液および CT-solv.180 分散液を用いたドーピングの評価を行った。図 3.5 に X 線反射率測定 (X-ray Reflectivity, XRR) の結果を示している。 $q \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にみられるピークは面外方向の積層の周期性に由来し、ドーピングの前後で二次の回折までピークが観測されている。なお、小さいフリンジ構造は主に膜厚によって定まる干渉に由来している。ドーピング後のピーク位置のシフトは F4TCNQ の格納によるものと考えられ、これは蒸着法における観測 [62] と一致している。また、ピーク形状に大きな変化は見られず、均一な格子定数をもたらし均質なドーピング、および薄膜構造の周期性維持が実現されていることが示されている。伝導度を

ドーピング後の薄膜について測定したところ、CT-solv.180 分散液を用いた場合には蒸着法と大きく変わらない結果が得られた。

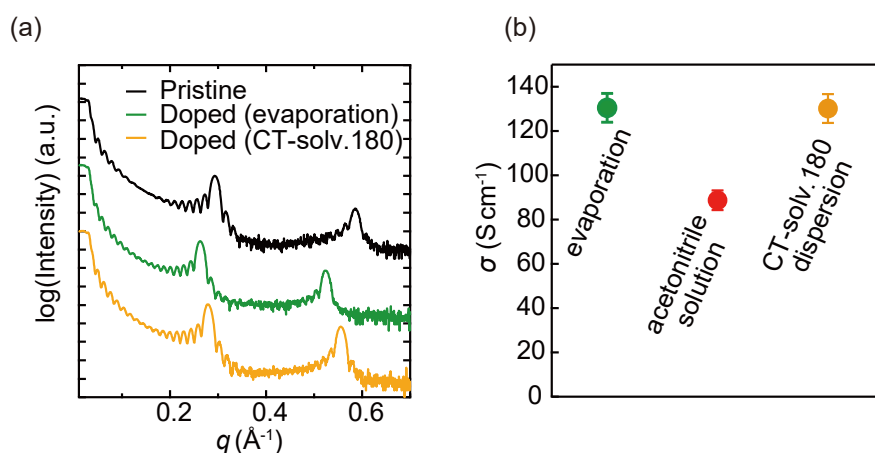


図 3.5 ドープ膜における構造・伝導特性の評価。(a)PBTBT 薄膜のドーピング前後における XRR 測定結果。(b)ドーピング条件による伝導度の比較。F4TCNQ 蒸着、アセトニトリル溶液への浸漬、CT-solv.180 分散液への浸漬について表示している。

CT-solv.180 を溶媒として用いた場合にはドーパントは分散状態であるものの、高効率なドーピング効果を得られることが確認された。そこで、この手法をより深い LUMO 準位を持つ Molybdenum tris(1-(trifluoroacetyl)-2-(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene) ($\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$) を用いて行った。 $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ は蒸着が比較的難しく、極性有機溶媒中での安定性にも問題があることが報告されているが、フッ素系溶媒である CT-solv.180 中では安定に用いることができると期待される。そこで $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ の CTsolv. 分散液へ PBTBT スピンコート膜を室温において浸漬したところ、光吸収スペクトルの変化から効率的なドーピング現象が確認された(図 3.6)。

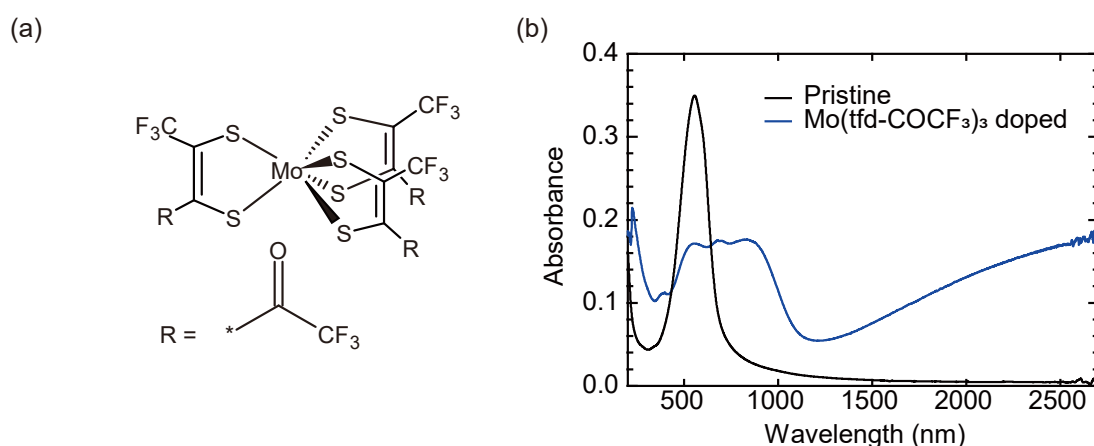


図 3.6 $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ を用いたドーピング。(a) $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ の化学構造。(b) PBTBT 薄膜を $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ の CT-solv.180 分散液へ浸漬することによる光吸収スペクトルの変化。

3.2.3 ESR 測定によるドーピングの定量評価

ドーピング現象によって半導体にホールが注入される時、このホールと同数のドーパント由来のラジカルアニオンが薄膜中に存在すると考えられる。この場合、ドーパ量の定量としては ESR を用いたスピン密度の定量によって可能である。ESR はマイクロ波と磁場下に置かれたスピンのカップリングを観測する手法である。磁場下で Up スピンと Down スピンのとるエネルギーは $g\mu_B B_0$ だけ異なるため (Zeeman 分裂)、このエネルギーに相当するマイクロ波を吸収してスピン状態間を遷移する (図 3.7(a))。 g は物質固有の値をとり、共鳴磁場を与える物理量、 μ_B はボーア磁子、 B_0 は印加磁場である。実験においては一定波長のマイクロ波を出力している状態で磁場を掃引し、ゼーマン分裂幅がマイクロ波のエネルギーと一致することによる吸収を観測しており、この時の吸収強度はスピン磁化率に比例する。局在キャリアにおける磁化率 χ_{Curie} とスピン数 N_{spin} は Curie の法則に従って結び付けられる。

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{N_{\text{spin}} \mu_B^2 g^2}{4k_B T} \quad (3.5)$$

磁化率とスピン数は比例関係を持っている。測定においては $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ をサンプルと同時に測定しており (Mn^{2+} マーカー)、この Mn^{2+} マーカーのスピン数は標準試料を用いてあらかじめ求めている。従って、 Mn^{2+} マーカーとサンプルの磁化率を比較することで、サンプルのスピン数を定量できる。このスピン数とサンプル体積からスピン密度 n_{spin} を求めることができる。

第4章で述べるように、PBTTT 微結晶の構造周期性を保持したまま化学ドーピングされた薄膜は非局在化したホールを有しており、その磁化率は Curie の法則には従わずに縮退した系で見られる Pauli 常磁性に従う。Pauli 常磁性の磁化率は以下のように表される。

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{\mu_B^2 g^2 D(E_F)}{4} \quad (3.6)$$

$D(E_F)$ はフェルミ準位 E_F における状態密度である。Pauli 常磁性の表式の由来は縮退している系では磁化率に寄与するキャリアはフェルミ面上に限られることにあり、その寄与は Curie の法則にしたがう局在キャリアと比較して無視できるほど小さくなる。また Pauli 常磁性においてスピン数を直接算出することはできない。そのため、本研究ではドーピング後の薄膜においてドーパントのラジカルアニオンのスピン数の定量を行うことでキャリア数を求めることにした。

図 3.7(b) に代表的な F4TCNQ 蒸着法および $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ の CT-solv.180 分散液を用いてドーピングされた PBTTT 薄膜における ESR 測定結果を示す。磁場によるロックイン検出によって測定を行うため、得られた微分形スペクトルの積分がマイクロ波吸収強度に相当する。ここでは実験において得られる微分形スペクトルに対してそれぞれ単一の Lorentz 関数を基にしたフィッティングを行った。ピーク位置から g 値を見積もると、F4TCNQ ドーピングでは $g \sim 2.003$ 、 $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ ドーピングでは $g \sim 2.008$ であり、それぞれ文献値と一致している [62, 69]。PBTTT の g 値は F4TCNQ とほぼ一致している [29] が、Pauli 常磁性による寄与となるためここでは無視できると考えられる。複数の寄与が存在する場合には g 値が異なるためにピーク位置のずれた複数の Lorentz 関数の足し合わせが観測されるはずであり、本実験において得られた単一の Lorentz 関数によってフィッティングされるスペクトルではラジカルアニオ

ン由来の成分が支配的であることが示された。 Mn^{2+} マーカーとの強度比およびサンプル体積を用いてスピン密度をもとめると、F4TCNQ ドーピングの場合に $4.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ ドーピングの場合に $8.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。すなわち、ドーピングによるキャリア密度が上記の数値と等しいと考えられる。したがって、深い LUMO 準位を持つ $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ を利用することで F4TCNQ を用いた場合と比較して 2 倍程度のキャリア密度を実現することが可能であることが分かった。

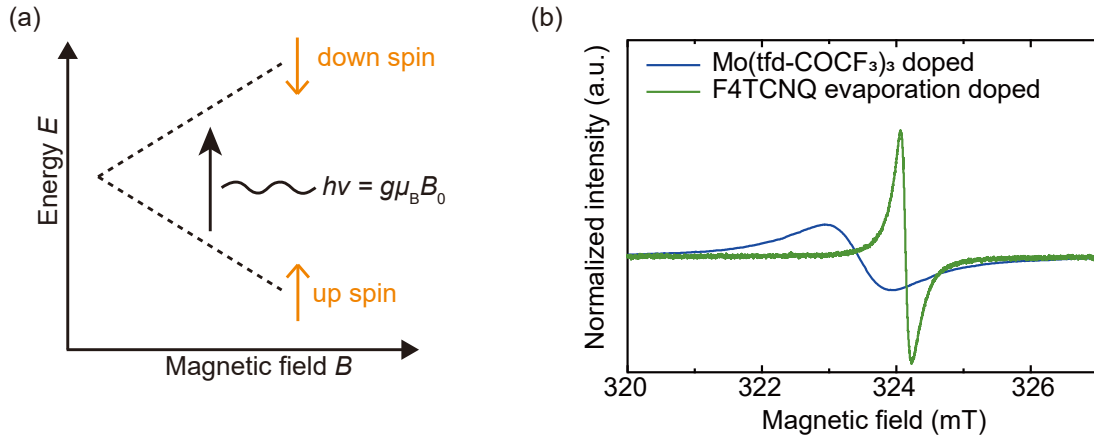


図 3.7 ドープ膜における ESR 測定。(a) ゼーマン分裂した状態間の遷移がマイクロ波によって生じることの模式図。(b) ドーピング後の PBTTT 薄膜における ESR 測定結果。

3.2.4 PYS 測定によるドーピング駆動力の定量評価

ESR 測定において評価された $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ による大きなドーブ量は大きなドーピングの駆動力によって実現されていると考えられる。そこでこのドーピングの駆動力を評価する手法として PYS 測定に取り組んだ。PYS 測定では 2.2.2 項において説明したように、薄膜試料から I_P を求めることができる。分子性の半導体は HOMO の混成によってバンドを形成するが、その状態密度は原子軌道を由来とする無機半導体などと比較して非常に小さい。そのため、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えるキャリア密度の注入に伴って占有状態密度の概形が大きく変化すると考えられる。リジッドな状態密度およびバンドを仮定した場合には、中性状態では HOMO バンドの端に位置していた I_P が電子の引き抜きによって大きい値へシフトすることが予想される。ドーブされた PBTTT 薄膜における PYS 測定結果を図 3.8(b) に示している。本実験では PBTTT スピンコート膜をドーピング溶液へ浸漬したサンプルを用いている。このプロットから中性状態から F4TCNQ ドープ、 $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ ドープによって大きく光電子収量 γ の立ち上がりがシフトしていることが分かる。 I_P はそれぞれ 4.83 eV、5.20 eV、5.43 eV と評価された。

ドーピング平衡 (式 3.1) を考慮すると、ドーピングを駆動するドーパント LUMO 準位 (LUMO_{Do}) と I_P が一致する付近において電荷移動による Gibbs 自由エネルギーの利得 ΔG° が 0 に近づき、電荷移動とその逆反応が拮抗することでドーピング現象が進行しなくなると考えられる (図 3.8(c))。そのため、 I_P の測定からドーピングの駆動力がどの程度の大きさであるかを定量的に評価することが可能である。F4TCNQ ドーピングによる I_P の値は F4TCNQ の LUMO 準位の文献値 [64] と一致しており、PYS によってドーピングの駆動力が評価できていることが示された。このことから、深い LUMO 準位を有す

る $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ を用いると F4TCNQ と比較して 0.23 eV もドーピングが促進され、その結果として ESR 測定によって観測された 2 倍程度のキャリア密度が実現されたと考えられる。

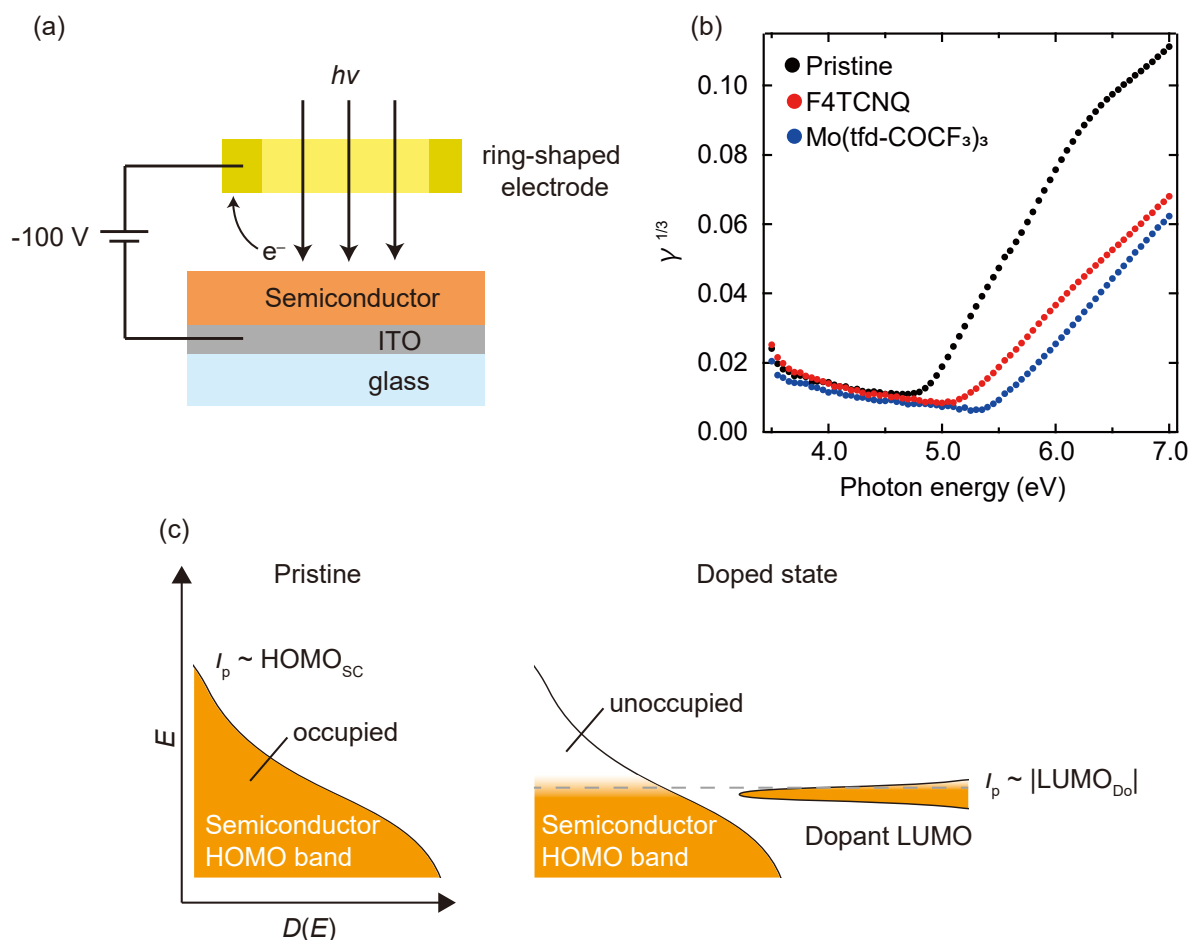


図 3.8 PYS 測定による I_P の評価。(a)PYS 測定セットアップの模式図。(b)PBTTT 薄膜のドーピング前後における PYS 測定結果。(c)ドーピングに伴う占有状態密度と I_P の変化の模式図。 HOMO_{SC} は半導体の HOMO 準位、 LUMO_{D_0} はドーパントの LUMO 準位を表す。

ドーピング膜の測定では半導体だけでなくドーパントのラジカルアニオンからの光電子も観測されていると考えられる。複数の成分から光電子が生じる場合、本来より低いエネルギーから光電子収量が立ち上がる可能性があるため I_P を過小評価する場合がある一方、過大評価することはない。ドーパントは単一の分子や錯体として半導体薄膜中に存在するために固体状態に見られる広いバンドの幅は有していない。また、均質なドーピングにおいてはドーパントの存在する環境やそのポテンシャルは均質であることが予想される。この場合、ドーパント LUMO 上の電子に由来する占有状態密度は I_P 付近のエネルギー幅の狭い範囲に存在すると考えられる。また、 I_P の過小評価につながる I_P より浅い準位に位置するドーパント LUMO 上の電子は電荷移動の逆反応によって半導体 HOMO バンドへと遷移するため、その影響は室温のエネルギー (25 meV) による揺らぎ程度であると考えられる。以上を踏まえると、PYS 測定を用いたドーピング駆動力の評価では過大評価は起こらず、過小評価は起きたとしても熱揺らぎ程度であることが期待される。このことは、F4TCNQ ドーピングにおいて I_P と LUMO 準位がほとんど一致することに

よっても裏付けられている。

ドーピング駆動力と I_P が一致を示すのは電子の引き抜きによる占有状態密度の大きな変化、および均質なドーパントの格納が起きるためであると考えられる。これは表面のみで電荷移動反応が起こる電極反応 [63] とは異なった特徴である。中性状態から F4TCNQ ドーピングでは I_P が 0.37 eV シフトし、この時のキャリア密度は $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。一方、Mo(tfd-COCF₃)₃ ドーピングでは I_P が 0.60 eV シフトし、この時のキャリア密度は $8.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。 I_P のシフトとキャリア密度の変化が線形でないことは、状態密度のエネルギー依存性を反映していると考えられる。状態密度が乱れによってゆるやかな分布を持つ高分子半導体 [7] の場合には、 I_P がバンド中央付近の極大値を超えない限りはドーブ量が上昇するほどドーブ量に対する I_P のシフト量は緩やかになると予想される。 I_P シフト量の絶対値について考えると、例えば 1 eV の幅を有する HOMO バンドでは平均して 0.2 eV の範囲に $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の状態密度があることが予想され、これは F4TCNQ と Mo(tfd-COCF₃)₃ ドーピングにおける I_P およびドーブ量の差にほぼ一致する。以上の考察を踏まえると、F4TCNQ および Mo(tfd-COCF₃)₃ ドーピングにおけるドーブ量と I_P シフト量は妥当な範囲に収まっており、PYS 測定によってドーピングの駆動力およびドーブ量に関する知見を得ることができていると考えられる。

3.2.5 Mo(tfd-COCF₃)₃ ドーピングによる薄膜の構造変化

3.1 節で述べたように高いドーブ量と半導体薄膜の構造周期性の維持を両立することがバンド伝導性の研究において重要である。そこで高いドーブ量を実現した Mo(tfd-COCF₃)₃ を用いた溶液プロセスによるドーピングについても XRR を用いて周期性の評価を行った (図 3.9(a))。すると、面外方向の周期性に由来するピークの幅が Mo(tfd-COCF₃)₃ を用いた場合にはブロードになっており、すなわち半導体薄膜の周期性が乱されていることが分かった。この原因としては、比較的高い錯体である Mo(tfd-COCF₃)₃ はラメラ構造を乱さずに格納することができなかった可能性が考えられる。PBT₃ のラメラ構造にドーパントを格納する際に、負に帯電したドーパントは正に帯電した PBT₃ 主鎖に近づくように配位すると考えられる。ところが主鎖と共有結合しているアルキル側鎖は主鎖と近いものほど自由に動くことができず、ドーパントが占有できる空間は限られている。PBT₃ についての分子動力学計算を用いた報告 [70] の結果から現実的な分子の配置を考えると、F4TCNQ のように平面的な分子しか立体障害を起こすことなくラメラ構造の空隙に配位することはできない (図 3.9(b, c))。そのため、かさ高い Mo(tfd-COCF₃)₃ を用いたドーピングは半導体薄膜の構造周期性を低下させる結果になったと考えられる。

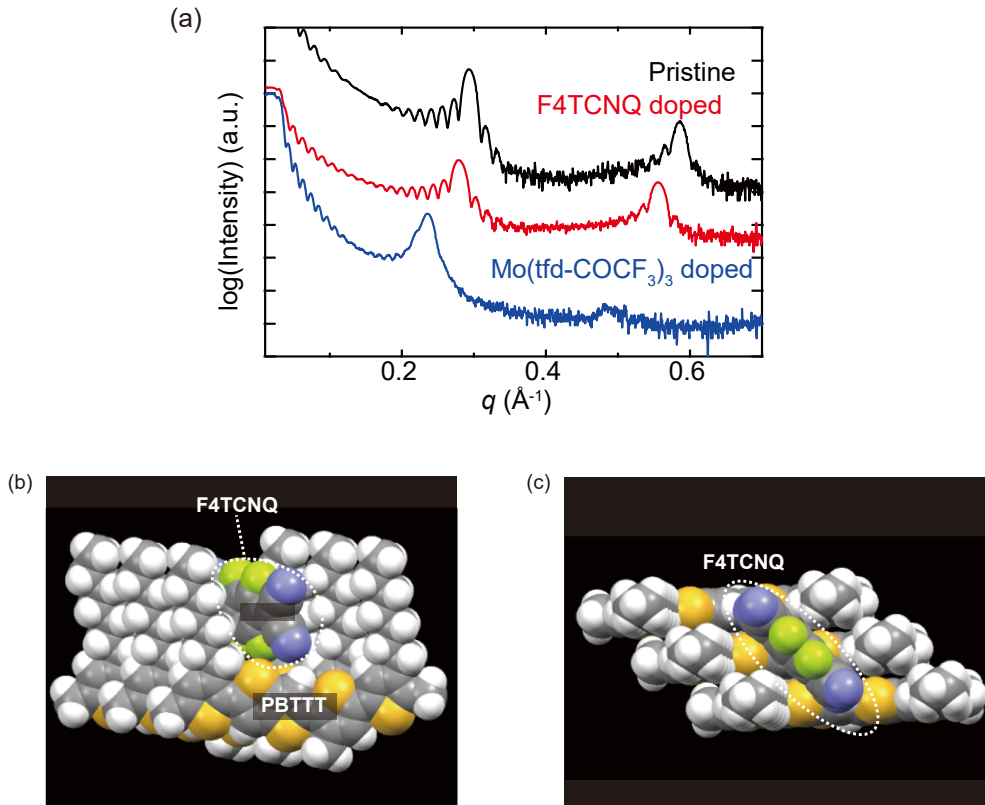


図 3.9 ドーピング後のアニオン格納状態と周期性。(a) ドーピング後の PBTtT 薄膜における XRR スペクトル。(b, c) PBTtT ラメラ構造への F4TCNQ 格納状態の現実的なコンフォメーションの例。

3.3 アニオン交換ドーピング

3.2 節では溶液プロセスによる $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ ポストドーピングによって従来よりも高いキャリア密度を達成したものの、半導体薄膜の周期性を低下させる結果となった。前節までの議論からドーパント材料への要件をまとめると、深い LUMO 準位、化学的安定性、溶液プロセスとの親和性、ラメラ構造の周期性を乱さない形状が求められる。しかしながらこれらの要件を単一のドーパントで実現することは困難である。なぜなら深い LUMO 準位を持つ材料は一般的に化学的に不安定になりやすい [64]、あるいは $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ のようにかさ高い構造によって反応性を低下させているからである。これを踏まえ、本研究ではドーパントの LUMO 準位によって決定される酸化還元ポテンシャル以外によって電荷移動反応を制御することを検討した。ドーピング平衡では Gibbs 自由エネルギーの変化量が重要であり、これは酸化還元ポテンシャル以外にも依存すると考えられる。ドーピング現象において軌道エネルギー準位以外に大きなエネルギースケールを有する要素としては Coulomb 相互作用 (0.1~3.0 eV) が挙げられ [71, 72]、例えば半導体とアニオンのイオン間相互作用はアニオン種に対しても大きな依存性を持つことが報告されている [73]。そこでイオン間相互作用をドーピング現象の促進に用いる初めての試みを行い、アニオン交換ドーピングという新たなドーピング手法を開発した。本節ではこの新たな手法の原理や得られるドーピ

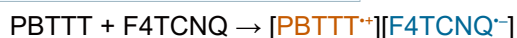
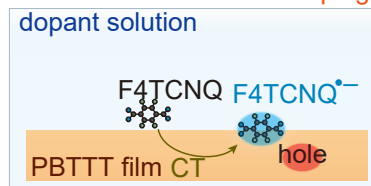
ング効果について議論を行う。

3.3.1 アニオン交換ドーピングのコンセプト

ここではまず、アニオン交換ドーピングのコンセプトを説明する。通常の有機溶媒の溶液中におけるポストドーピングでは PBTBT と F4TCNQ 間の電荷移動反応の後に、ラジカルアニオン化した F4TCNQ が半導体膜に取り込まれる (図 3.10(a))。一方、アニオン交換ドーピングでは有機塩を含む F4TCNQ 溶液をドーピング溶液として用いており、これは例えば溶媒としてイオン液体 EMIM-TFSI を用いることで実現される。この場合、(i) PBTBT と F4TCNQ 間の電荷移動反応が起きたのちに、(ii) 生じた F4TCNQ のラジカルアニオンは TFSI アニオンによって交換される。(iii) そのため、PBTBT は TFSI アニオンによってドーピングされた状態となる (図 3.10(b))。

(a)

Conventional molecular doping



(b)

Anion exchange doping

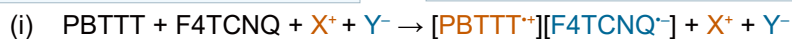
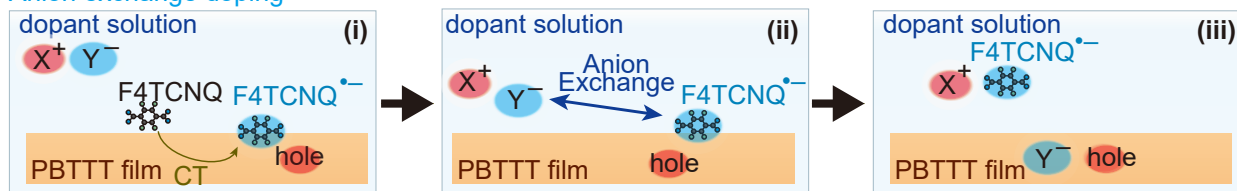


図 3.10 アニオン交換ドーピングのコンセプト。(a) 溶液プロセスによるポストドーピングの模式図。

(b) アニオン交換ドーピングの模式図。(i) F4TCNQ は PBTBT との電荷移動によってラジカルアニオン状態になり、(ii) このラジカルアニオンはドーピング溶液中の Y⁻ によって交換される。(iii) 最終的に PBTBT は Y⁻ によってドーピングされた状態となる。

分光測定によるアニオン交換の検証

先述した連続的な電荷移動とアニオン交換の現象を実証するために、ドーピング処理後の PBTBT 薄膜を用いて各種分光測定を行った。図 3.11 に示す光吸収スペクトルからは F4TCNQ の溶媒として有機溶媒 (酢酸ブチル) を用いた場合、EMIM-TFSI を用いた場合のいずれにおいても PBTBT の中性状態のピーク (560 nm) が減少し、ドーピング状態の吸収 (860 nm を中心とするブロードなピーク、および近赤外領域の吸収) が増加していることから、ドーピング現象が生じていることが分かる。ここで F4TCNQ^{•-} に由来するピーク (767 nm、869 nm) に注目すると、これは有機溶媒を用いたドーピングでのみ観測され、

EMIM-TFSI を用いた場合には $\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ が半導体薄膜に残されていないことが示されている。なお、ドーピング現象は F4TCNQ を含まない EMIM-TFSI や有機塩である Li-TFSI の溶液に PBTTT 薄膜を浸漬した場合には生じないことから、ドーピング現象を生じさせるために F4TCNQ は必要であることが分かる。

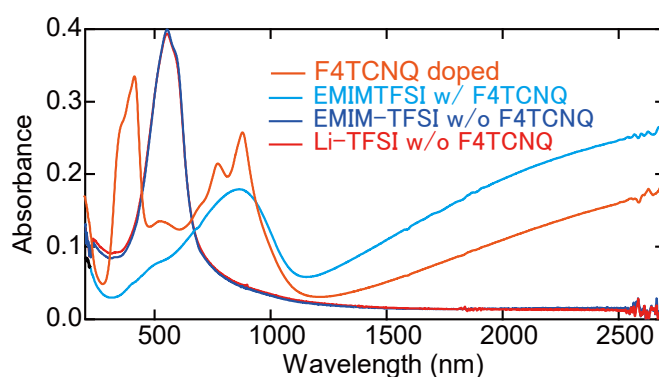


図 3.11 アニオン交換ドーピング後における薄膜の光吸収スペクトル。PBTTT 薄膜を F4TCNQ 溶液、 F4TCNQ を溶かした EMIM-TFSI、 F4TCNQ を含まない EMIM-TFSI、Li-TFSI 溶液に浸漬する処理後の光吸収スペクトル。 F4TCNQ を含まない EMIM-TFSI および Li-TFSI 溶液に PBTTT 薄膜を浸漬した場合には中性状態と同一のスペクトルが観測されている。

$\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ が半導体薄膜に残されていないことはフーリエ変換赤外分光 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 測定からも示されている。 F4TCNQ の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮モードは FTIR 測定によって強い強度を持つことが知られている [74]。このモードは有機溶媒を用いたドーピングの場合には観測されているが、EMIM-TFSI を用いた場合には確認することができない。したがって、100% に近い割合でアニオン交換現象 ($\text{F4TCNQ}^{\bullet-} \rightarrow \text{TFSI}^-$) が起きていることが示されている。

以上の結果から電荷移動およびアニオン交換現象を確認することができ、この手法をアニオン交換ドーピングと呼ぶ。また、本手法は溶媒をイオン液体にする以外にも、 F4TCNQ の有機溶媒中の溶液にイオン液体や有機塩を添加することによっても実現することができる。この方法では室温において固体である有機塩を用いたアニオン交換ドーピングも可能であり、図 3.12 では Li-TFSI、および bis(oxalate)borate (BOB) のアニオンを含む Li-BOB を用いた例を示している。BOB⁻ は FTIR によって観測することが容易なカルボニル基を有しており [75, 76]、FTIR 測定を行った薄膜の中で Li-BOB を用いてアニオン交換ドーピングされたものだけが $\text{C}=\text{O}$ 伸縮モードに由来するピークが観測されている (図 3.12(c))。このことから、BOB⁻ が $\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ と交換されて PBTTT 薄膜中に残っていることが明確に示された。

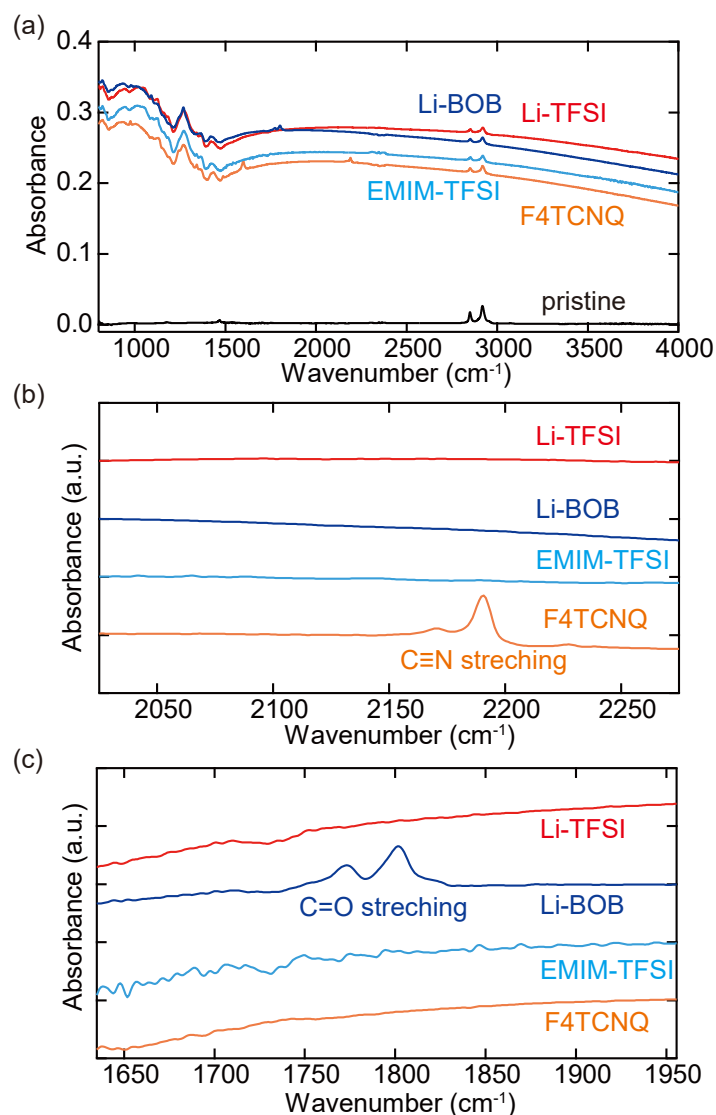


図 3.12 FTIR によるアニオン交換ドーピングの検証。ドーピング前後の PBTBT 薄膜における (a) 測定全領域のスペクトル、および (b) C≡N 伸縮モード、(c) C=O 伸縮モードが観測される領域の拡大図。アニオン交換ドーピングについては用いた有機塩の名称を示している。

また、ラマン分光測定を用いた場合でもアニオン交換ドーピングの後に $\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ が薄膜中に残されていないことが示されている。 1443 cm^{-1} および 1641 cm^{-1} のピークは F4TCNQ の C=C 伸縮運動に相当するピークであり、これは F4TCNQ パウダーにおける測定と F4TCNQ ドーピングにおいてのみ観測され、アニオン交換ドーピングでは観測されていないことが分かる。

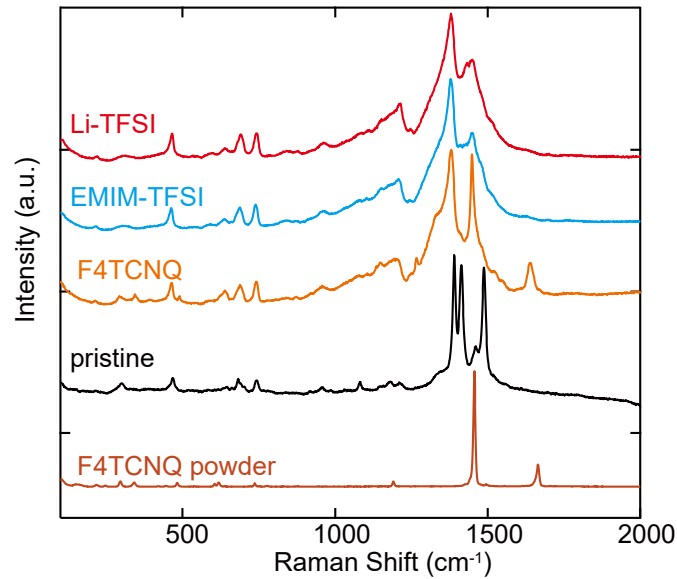


図 3.13 ラマン分光法によるアニオン交換ドーピングの検証。ドーピング前後の PBTTT 薄膜におけるラマン分光測定によって得られたスペクトル。アニオン交換ドーピングについては用いた有機塩の名称を示している。

3.3.2 アニオン交換における駆動力としてのイオン間相互作用

分子性イオンのサイズとイオン間相互作用の相関

新規な手法であるアニオン交換ドーピングの駆動原理を考えるために、まずアニオン交換反応の平衡について考える。



k_2 および k_{-2} はアニオン交換反応および逆反応の反応速度定数である。両辺に現れる化合物の活量について考えると、左辺の Y^- は右辺の $\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ と比較して著しく活量が高いと考えられる。これは、PBTTT スピンコート膜を 1 ml のドーパント溶液に浸漬した場合を考えると、 $\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ の物質量は最大でも電荷移動反応が生じた分だけ ($\sim 10^{-8}$ mol) であると予想されるのに対し、 Y^- の物質量は有機塩の濃度によって定まる (3 wt% 溶液において $\sim 10^{-4}$ mol) からである。そのため、上記の平衡は活量だけに注目すると右へ著しく偏ることが予想される。

しかしながらイオン交換現象は一般に活量のみには依存しない。これはエネルギーとして大きなイオン間相互作用によって交換反応および交換効率が大きく影響されるためである。イオン間相互作用の最も大きい寄与はアニオンおよびカチオン上の電荷による Coulomb 相互作用に由来すると考えられる。これらの電荷間の距離はイオンの大きさに依存するために、イオン間相互作用はイオンの大きさに対して大きな依存性を示す。そこでアニオン交換ドーピングのメカニズムを理解するために、アニオン Y^- およびカチオン X^+ として様々な大きさのイオン (図 3.14) を用いた場合におけるアニオン交換現象の比較を行った。

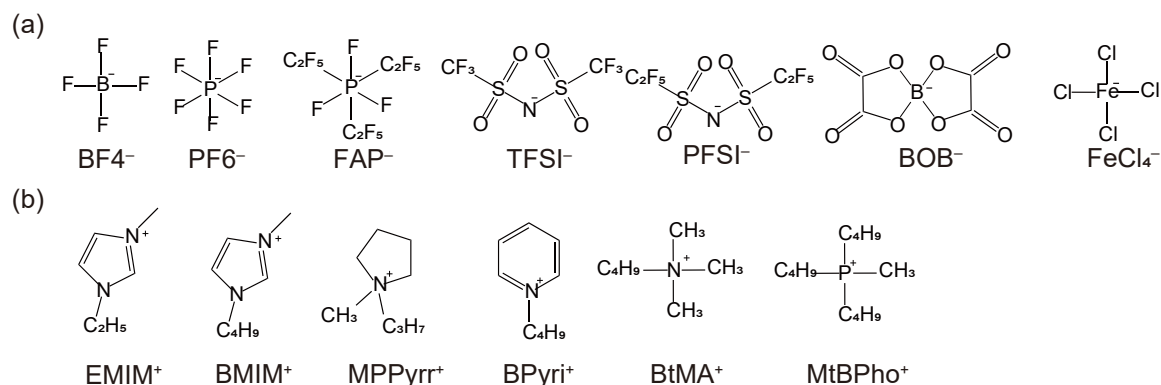


図 3.14 本研究で用いた分子性イオンの構造。(a) アニオン、(b) カチオンの分子構造および略称の一覧。

分子性イオンは様々な形状を有しているために、イオン間相互作用への影響と分子性イオンの大きさが良い相関を持つことは自明ではない。そこでまず、上記の相関を調べるために分子性イオンの表面における静電ポテンシャルを DFT 計算によって評価した。この計算では Spartan'16(wavefunction 社)のソフトウェアにおいて B3LYP 汎関数および 6-311G+(d,p) 基底関数を用いた。形状の異なる分子性イオンの大きさを表すパラメータとして、分子と同じ体積を持つ球の半径 R_{eff} を以下のように定義した。

$$R_{\text{eff}} = \left(\frac{3V_{\text{ion}}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.8)$$

ここで V_{ion} は分子の体積であり、これは DFT 計算において電子密度が $\text{isovalue} = 0.002$ 以上の値を持つ表面 (van der Waals 表面) の内側として定義される [77]。 R_{eff} の順番に整列した分子性イオンの静電ポテンシャル計算結果を図 3.15 に示す。この結果から R_{eff} が小さいほど大きな静電ポテンシャルを van der Waals 表面において有していることがわかり、本研究で用いている分子性イオンの大きさとイオン間相互作用には良い相関があることが示唆された。

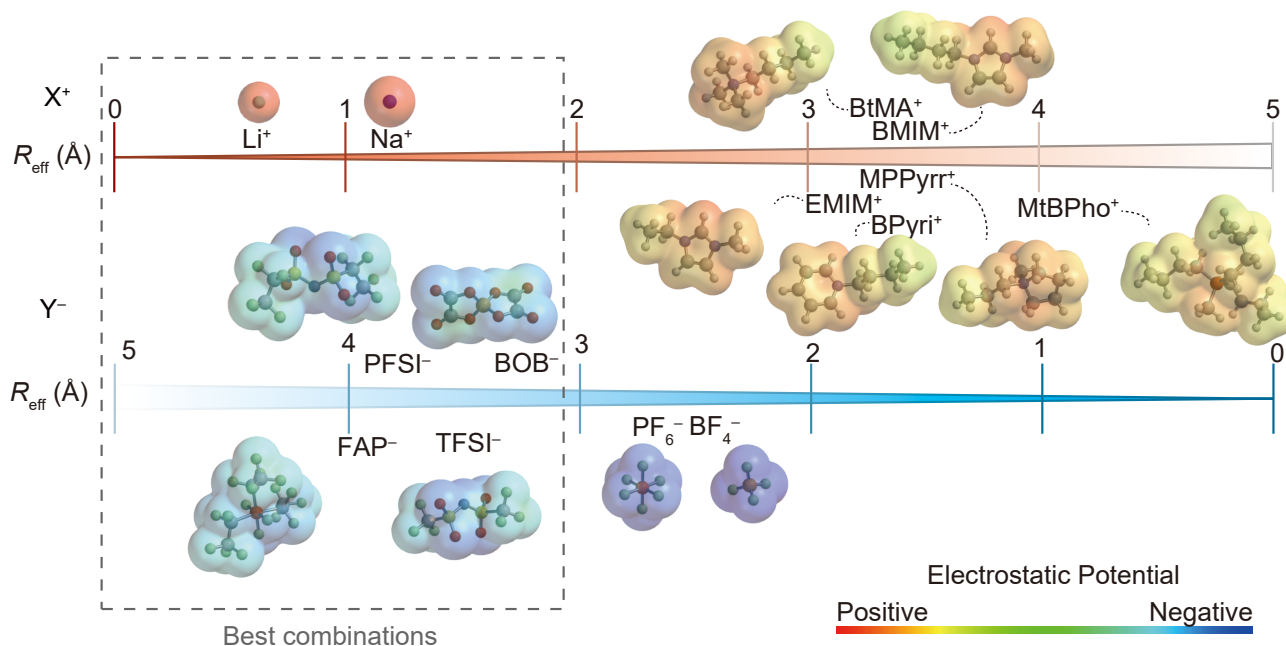


図 3.15 イオンの大きさと静電ポテンシャル。B3LYP 汎関数と 6-311G+(d,p) 基底関数を用いた DFT 計算によって求めたイオンの有効半径 R_{eff} と van der Waals 表面における静電ポテンシャルのマッピング。

アニオン交換効率のイオンに対する依存性

アニオン交換現象へのアニオン Y^- の影響について考察するために、カチオン X^+ は BMIM^+ に固定し、 Y^- として BF_4^- 、 PF_6^- 、 FAP^- 、 TFSI^- を用いた場合について比較を行った。これらの有機塩は室温付近では液体であるため、 F4TCNQ を溶解することでドーピング溶液として用いている。光吸収スペクトルの $\text{F4TCNQ}^{\bullet-}$ に由来する分裂したピーク (767 nm、869 nm) に注目すると、このピークは BF_4^- および PF_6^- を用いた場合には観測されており、すなわちアニオン交換効率 ($\text{F4TCNQ}^{\bullet-} \rightarrow Y^-$) が低いことが示されている (図 3.16(a))。大きい Y^- (FAP^- 、 TFSI^-) と比較して小さい Y^- (BF_4^- 、 PF_6^-) が低い交換効率を示したことは、このアニオン交換現象が単なる熱拡散だけではなく、何らかの相互作用によって駆動されていることを示している。 Y^- を TFSI^- に固定し、 X^+ として Li^+ 、 BMIM^+ 、 MtBPho^+ を用いた場合について比較すると、 MtBPho^+ を用いた場合にのみアニオン交換効率が低いことが分かった (図 3.16(b))。なお、この場合には室温で固体である Li-TFSI は F4TCNQ と共に酢酸ブチルへ溶解し、イオン液体である BMIM-TFSI と MtBPho-TFSI には F4TCNQ を溶解させることでドーピング溶液として用いている。本実験で用いた $X\text{-TFSI}$ の有機塩の中で低いアニオン交換効率を示したのは MtBPho^+ のみであり、他の有機カチオン X^+ と TFSI^- によるイオン液体では高いアニオン交換効率が示されている (図 3.16(c))。

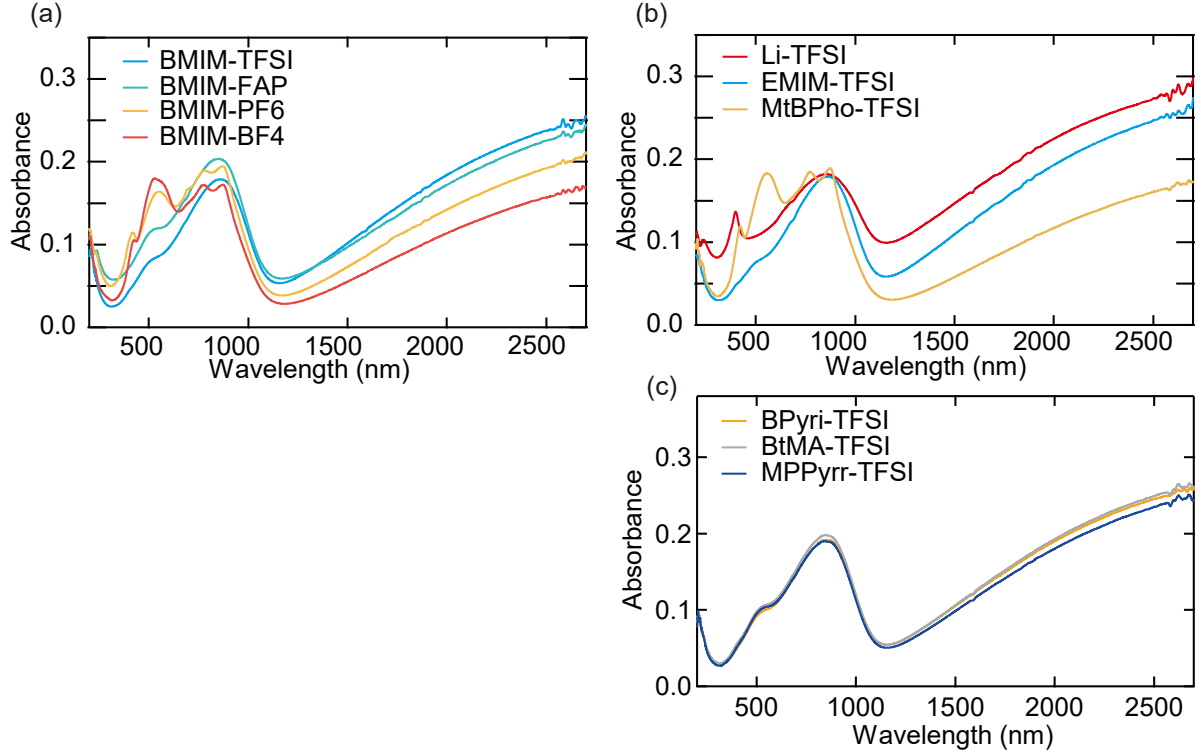


図 3.16 光吸収スペクトルによるアニオン交換効率のイオン依存性の評価。(a) 異なる種類のアニオン Y^- を用いた場合のアニオン交換ドーピング後の PBTTT 薄膜の光吸収スペクトル。(b, c) 異なる種類のカチオン X^+ を用いた場合の比較。

以上の結果はイオン間相互作用の観点から説明することができる。電荷の効率的な遮蔽によって Coulomb 相互作用に由来するエネルギー利得を得るためには、同じような大きさおよび形状のイオンどうしが対を作ることが望ましいと考えられる。そのため、非局在化したホールを有するドーパされた PBTTT と対を作る Y^- としては非局在化した電荷をもつ TFSI $^-$ など大きいアニオンが望ましいと予想される。このイオン対形成における相性は DFT 計算を用いて定量的に扱うことができる。まず、アニオン交換による TFSI $^-$ を用いた場合のイオン間相互作用に由来するエネルギー利得 ΔE_{ex} を考えると、これは以下のように表すことができる。

$$\Delta E_{\text{ex}}^{\text{TFSI}} = [E(\text{PBTTT}^{+\bullet} \text{TFSI}^-) + E(\text{BMIM}^+ \text{F4TCNQ}^{\bullet-})] - [E(\text{PBTTT}^{+\bullet} \text{F4TCNQ}^{\bullet-}) + E(\text{BMIM}^+ \text{TFSI}^-)] \quad (3.9)$$

ここで $E(\mathbf{A})$ は DFT 計算による物質 \mathbf{A} の総エネルギーを表す。同様にして BF $_4^-$ を用いた場合には以下のように表すことができる。

$$\Delta E_{\text{ex}}^{\text{BF}_4} = [E(\text{PBTTT}^{+\bullet} \text{BF}_4^-) + E(\text{BMIM}^+ \text{F4TCNQ}^{\bullet-})] - [E(\text{PBTTT}^{+\bullet} \text{F4TCNQ}^{\bullet-}) + E(\text{BMIM}^+ \text{BF}_4^-)] \quad (3.10)$$

TFSI $^-$ と BF $_4^-$ のどちらを用いた場合にアニオン交換のエネルギー利得が大きくなるかを議論するには、両者の差分を計算すればよい。共通の項は相殺されるため、この差分は以下のように表される。

$$\Delta E_{\text{ex}}^{\text{TFSI}} - \Delta E_{\text{ex}}^{\text{BF}_4} = [E(\text{PBTTT}^{+\bullet} \text{TFSI}^-) - E(\text{BMIM}^+ \text{TFSI}^-)] - [E(\text{PBTTT}^{+\bullet} \text{BF}_4^-) - E(\text{BMIM}^+ \text{BF}_4^-)] \quad (3.11)$$

そこで DFT 計算を用いて上式の計算に必要なイオン対のエネルギーの評価を行った。BMIM-BF $_4$ と BMIM-TFSI の構造については文献 [78] を参照した。PBTTT と Y^- の作る対の最適化構造については実際の薄膜におけるラメラ構造中の位置関係を再現するように、 Y^- を PBTTT 骨格に近づけていくことで

取得した。計算には Gaussian 09 プログラムにおいて、分子性イオン対を比較的精度よく計算できることが知られている M06-2X の汎関数および 6-311+(G) の基底関数を用いた [78]。得られた最適化構造を図 3.17 に、それぞれのイオン対のエネルギーを表 3.1 に示している。この結果と式 3.11 を用いると、TFSI⁻を用いたアニオン交換は BF₄⁻を用いた場合と比べて 0.0055 hartree (=150 meV) 程度のエネルギー利得が得られることが示された。

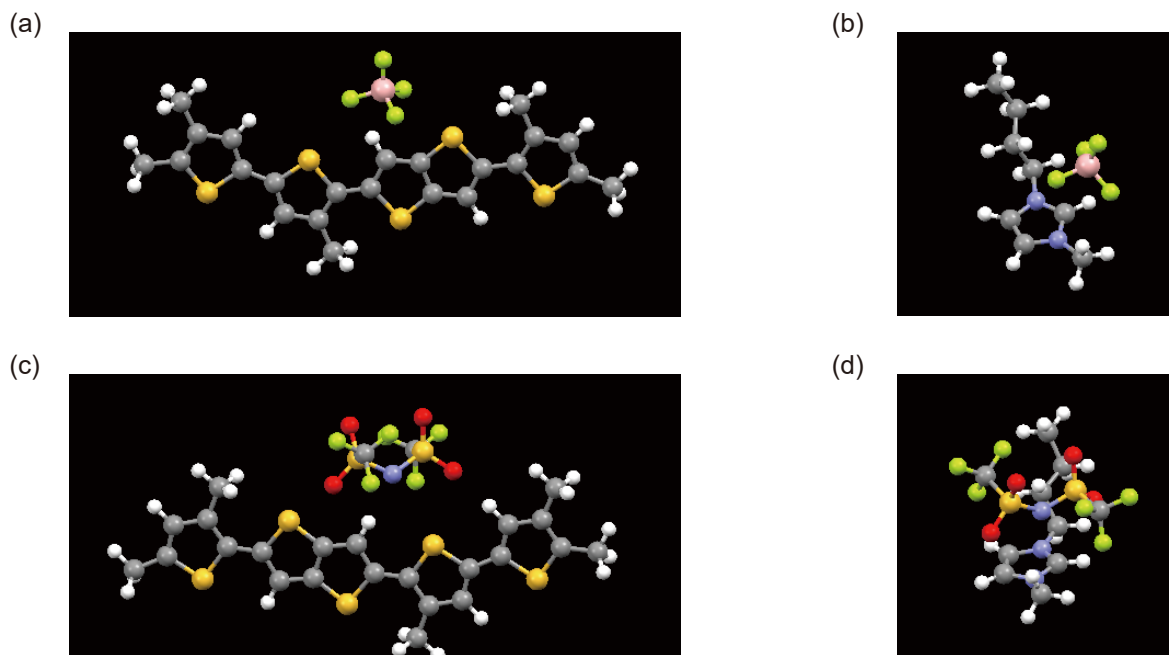


図 3.17 構造最適化されたイオン対。M06-2X 6-311+G(d) を用いた DFT 計算により最適化された (a)PBTTT-BF₄、(c)PBTTT-TFSI、および文献 [78] により最適化された (b)BMIM-BF₄、(d)BMIM-TFSI のイオン対。

表 3.1 イオン対エネルギーの計算結果。

Ion pair	Total energy (hartree)
BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	-847.5624
BMIM ⁺ TFSI ⁻	-2249.9967
PBTTT ^{•+} BF ₄ ⁻	-3303.2261
PBTTT ^{•+} TFSI ⁻	-4705.6659

以上の議論から、イオン間相互作用によって電荷の非局在化した比較的大きな Y⁻ を用いた場合にアニオン交換が促進されることが明らかになった。なお、X⁺ として小さいカチオンを用いた場合に交換効率がよい理由としては、大きな ΔE_{ex} を生み出すためには初期のイオン対 X-Y として相性の悪い対 (小さい X⁺ と大きい Y⁻ など) を用いる必要があるため、と理解することができる。

HSAB 則との相関

イオン交換現象におけるイオン間相互作用は古くから **Hard Soft Acid Base (HSAB)** の経験則 [79] に従うことが知られている。**HSAB** 則ではサイズが大きく分極しやすいイオンをソフト (軟らかい)、サイズが小さく分極しにくいイオンをハード (硬い) と定義する。すると、イオン交換現象では一般に硬いイオンどうしの対および軟らかいイオンどうしの対ができるようにイオン対の組み換えが起こる。以下では本研究において得られたアニオン交換効率に関する考察と **HSAB** 則との相関について議論する。

HSAB 則におけるイオンの硬さは **chemical hardness** η と呼ばれ、イオンの分極しやすさを反映するように電荷数の変化のしやすさとして定義される。量子化学において化学ポテンシャル μ はエネルギー E および電子数 N 、定常状態の外場 $v(r)$ を用いて以下のように定義される。

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (3.12)$$

すると、 η は以下のように定義できる。

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} (E_{N+1} - 2E_N + E_{N-1}) \quad (3.13)$$

この η はイオンが分極しにくく、ハードであるほど大きい値を示す。右辺に含まれる項は **DFT** 計算によって求めることができる。このためにまず、**Gaussian 09** プログラムにおいて **B3LYP** 汎関数と **6-311+G(d)** 基底関数を用いてそれぞれの分子性イオンの構造を最適化した。本研究で用いているイオンはすべて一価であることから、この最適化は一価の状態で行っている。その後 **B3LYP** 汎関数と **6-311+G(d)** 基底関数または **M06-2X** 汎関数と **6-311+G(d)** の基底関数を用いて中性、一価、二価におけるエネルギー計算を行った。**M06-2X** の汎関数は分子性イオンのエネルギー計算について精度が比較的良好なことが知られている [80]。この結果を表 3.2 に示した。

表 3.2 **chemical hardness** の計算結果。

アニオン Y ⁻	η_{B3LYP} (eV)	$\eta_{\text{M06-2X}}$ (eV)	カチオン X ⁺	η_{B3LYP} (eV)	$\eta_{\text{M06-2X}}$ (eV)
PF ₆ ⁻	6.65	7.36	Li ⁺	35.2	35.3
BF ₄ ⁻	6.39	6.94	Na ⁺	21.1	21.1
FAP ⁻	5.41	5.85	BtMA ⁺	6.17	6.43
TFSI ⁻	5.38	5.78	MtBPho ⁺	5.56	6.02
PFSI ⁻	5.24	5.66	EMIM ⁺	5.45	5.60
BOB ⁻	4.87	5.37	BPyri ⁺	4.94	5.13
			MPPyrr ⁺	4.83	4.98

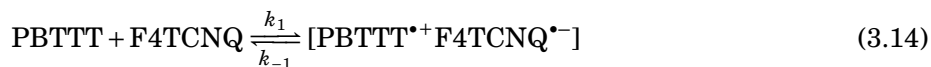
本研究によって得られたアニオン交換の効率は上記の η の値と **HSAB** 則から基本的に説明することができる。**PBTTT** と対を作るアニオンはソフトであることが求められるが、交換効率のよいアニオン Y⁻ はソフトであることが η の値から示されている。カチオン X⁺ に依存した交換効率については、X⁺ がハードであるほど交換効率が良く、ソフトであるほど交換効率が低いと考えられる。しかしながら、低い交換効率が実験により示された **MPPyrr⁺** は他のイオンと同程度の η を有している。**MPPyrr⁺** はかさ高いア

ルキル鎖を有するため、これが分子表面における静電ポテンシャルやイオン間相互作用に大きな影響を与えると予想される。しかしながら、 η は真空中における単一イオンについて計算されるため、アルキル鎖の効果は取り込まれていない。このような理由によって分子性イオンにおけるアニオン交換は HSAB 則に基本的には従うものの、一部例外が存在した結果になったと考えられる。そのため、分子性イオンの性質を表す指標としては η より分子表面における静電ポテンシャルが適切な場合があると示された。

3.3.3 アニオン交換を利用したドーブ量の向上とドーピング平衡

続いてアニオン交換ドーピングによって実現されるドーブ量の評価を行う。PBTBT スピンコート膜を F4TCNQ ドーピング、EMIM-TFSI または Li-TFSI を用いたアニオン交換ドーピングを施した後に伝導度を測定した結果を図 3.18(a) に示す。アニオン交換ドーピングでは特に用いるイオン (X^+ , Y^-) を最適化することによって伝導度が著しく向上しており、Li-TFSI を用いた場合には F4TCNQ ドーピングの 2.4 倍に相当する 620 S cm^{-1} という非常に高い値が得られた。この伝導度の向上はドーブ量の増加によって実現していると考えられる。

アニオン交換現象がドーピング現象、すなわち電荷移動反応に及ぼす影響はドーピング平衡を考えることによって説明することができる。電荷移動反応の平衡状態は 3.1 節で見たように以下のように表すことができる。



アニオン交換現象が起こる場合には以下の平衡が同時に成り立つことになる。



X^+ および Y^- を適切に選択するとイオン間相互作用を利用して 100% に近いアニオン交換効率を実現できるため、式 3.15 の平衡は大きく右に偏っている。すると電荷移動平衡において逆反応に寄与している $[\text{PBTBT}^{\bullet+} \text{F4TCNQ}^{\bullet-}]$ の活量が著しく減少するため、電荷移動平衡は右へ偏り、すなわち、電荷移動反応が促進される結果となる。

以上のようにアニオン交換現象によってドーブ量を向上することができるが、このキャリア密度を直接的に ESR を用いて評価することはできない。なぜなら、交換後に PBTBT 薄膜に格納されるアニオン Y^- としてスピンを持たない閉殻アニオンを用いているからである。一方、ドーピングの駆動力を評価する PYS 測定については前節と同様に行うことができる。この時、格納される閉殻アニオンにおいて占有されている軌道の準位は半導体の HOMO バンドよりも数 eV 以上深いため [81]、アニオンに由来する光電子が I_p の評価へ与える影響は無視できる。PYS 測定結果からは中性状態 (4.83 eV)、F4TCNQ ドーブ (5.20 eV) と比較して Li-TFSI アニオン交換ドーピングでは 5.38 eV と I_p が大きな値にシフトすることが分かった (図 3.18(b))。これは電荷移動反応が F4TCNQ の酸化還元ポテンシャル (~5.20 eV) よりも 0.2 eV 程度も促進されたことを示している。上述したドーピング平衡の描像によるとアニオン交換反応は電荷移動反応の促進に寄与することができる。そのため、アニオン交換反応による Gibbs 自由エネルギーの利得 Δ_{ex} は電荷移動反応を含んだアニオン交換ドーピング全体の駆動力として作用することが期待される。この時、系の Gibbs 自由エネルギーが最小値をとるまでアニオン交換ドーピングが進行すると考え

られる。以上の議論を踏まえると、アニオン交換反応によって得られた Δ_{ex} が酸化還元ポテンシャルに加えて電荷移動反応を促進し、これが I_{P} のシフト量増加として PYS 測定によって観測されたと考えられる。格納アニオンが異なるために厳密な比較は難しいが、前節において $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ ドーピング ($n = 8.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $I_{\text{P}} = 5.43 \text{ eV}$) における実験結果から見たように、アニオン交換ドーピングにおける I_{P} のシフトは大きなキャリア密度の増大を示していると考えられる。

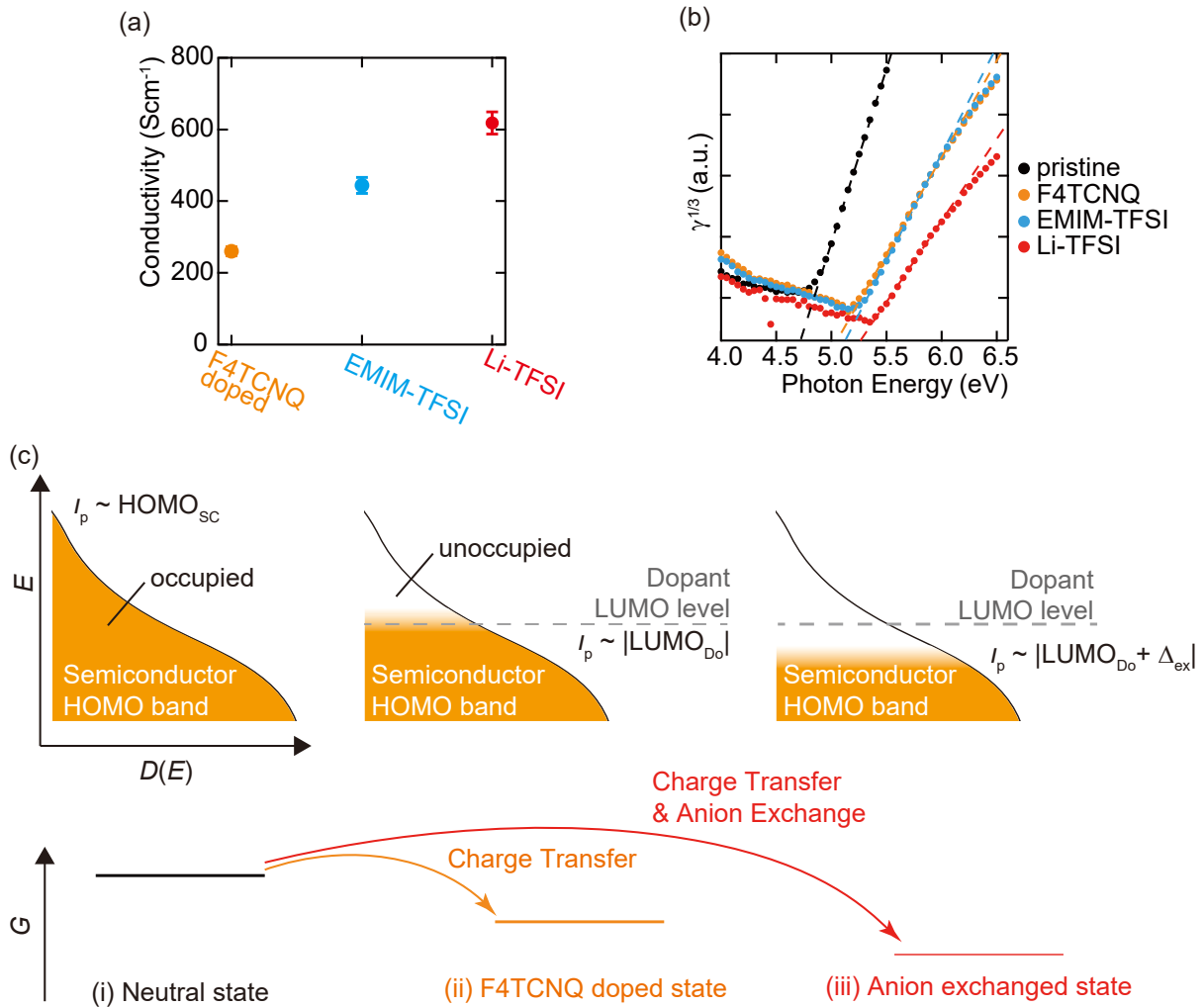


図 3.18 アニオン交換ドーピングによるドーパ量の向上。F4TCNQ ドーピングおよび EMIM-TFSI または Li-TFSI を用いたアニオン交換ドーピングによって得られた PBTBT 薄膜の (a) 伝導度の比較、(b) および PYS 測定より得られた $\gamma^{1/3}$ のプロットの比較。(c) PYS 測定によって得られた I_{P} の由来について考察する模式図。中性状態では HOMO バンド端に位置する I_{P} が化学ドーピングによってドーパント LUMO 準位と同程度の値になる。アニオン交換ドーピングではドーピングが促進され、 I_{P} が Δ_{ex} 程度だけドーパント LUMO 準位からさらにシフトする。この時、系の Gibbs 自由エネルギーの合計は減少していくと考えられる。

3.3.4 アニオン交換による電荷移動の駆動に関する平衡の表式

前節までは定性的にアニオン交換反応が電荷移動反応を促進することを示してきたが、本節ではこれを平衡状態における反応速度定数の表式から示す。このためにまず、仮想的な半導体 (SC) とドーパント (Dopant) における電荷移動反応と X^+Y^- の有機塩を用いたアニオン交換反応について考察する。また、半導体は固体状態として存在することを考えるが、最表面における反応のみを扱い、厚みの寄与は考えないものとする。半導体とドーパントは $k_B T$ 程度しかバンド幅を有さないことを仮定する。半導体 HOMO_{SC} の準位とドーパント LUMO_{Do} の準位間のエネルギー差を ΔE_{CT} と定義する (図 3.19(a))。

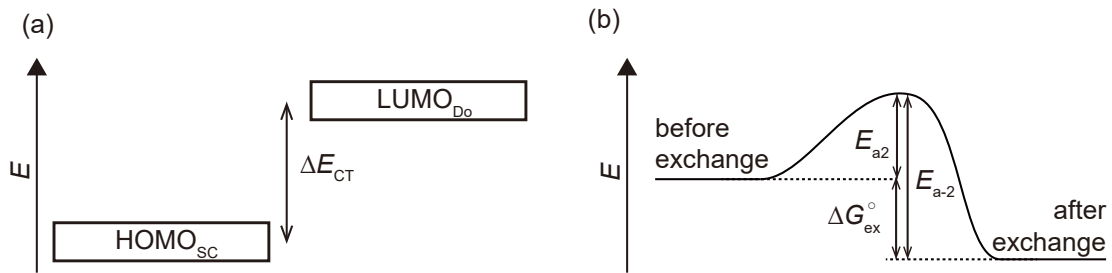


図 3.19 アニオン交換ドーピングの単純化されたモデル。(a) 半導体の HOMO とドーパントの LUMO のエネルギー準位の関係。(b) アニオン交換の活性化エネルギーと標準反応 Gibbs 自由エネルギーの変化量。

まず電荷移動反応について反応速度を考える。平衡状態における反応速度は電荷移動 (k_1) と逆反応 (k_{-1}) のものが等しくなり、これは Marcus 理論に基づいて以下のように記述される。

$$k_1^\circ \exp \left[-\frac{(\lambda_{\text{reorg}} + \Delta E_{\text{CT}})^2}{4\lambda_{\text{reorg}}k_B T} \right] [\text{SC}]_f [\text{Dopant}]_s = k_{-1}^\circ \exp \left[-\frac{(\lambda_{\text{reorg}} - \Delta E_{\text{CT}})^2}{4\lambda_{\text{reorg}}k_B T} \right] [\text{SC}^{\bullet+}]_f [\text{Dopant}^{\bullet-}]_f \quad (3.16)$$

ここで左辺には電荷移動の正反応、右辺には逆反応の反応速度を示している。活量の添え字 s は溶液中、 f は薄膜中における値であることを示す。標準反応による Gibbs 自由エネルギーの変化量は ΔE_{CT} によって定まると仮定している。両方向の反応について等しくなる係数は k_1° とした。右辺と左辺では ΔE_{CT} の符号が逆である。これを整理すると以下ようになる。

$$\exp \left(-\frac{\Delta E_{\text{CT}}}{k_B T} \right) = \frac{[\text{SC}^{\bullet+}]_f [\text{Dopant}^{\bullet-}]_f}{[\text{SC}]_f [\text{Dopant}]_s} \quad (3.17)$$

ΔE_{CT} が正に大きい場合はドーピング効率は指数関数的に減少していくことがこの式から分かる。半導体が効率的にドーピングされる状況を $[\text{SC}]_f = [\text{SC}^{\bullet+}]_f$ と定義し、これが実現される場合について考える。両辺の対数をとると以下のように式を整理できる。

$$\Delta E_{\text{CT}} = -k_B T \ln \left(\frac{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_f}{[\text{Dopant}]_s} \right) \quad (3.18)$$

$\text{Dopant}^{\bullet-}$ は常に反応が起こる薄膜中に存在するのに対し、溶液中に存在する Dopant は薄膜との界面に存在する量だけが反応に寄与しうる。そのため、 $[\text{Dopant}^{\bullet-}]_f$ は $[\text{Dopant}]_s$ より大きくなるのが一般的

である。効率的なドーピング現象が起こるのは LUMO_{D_0} が HOMO_{SC} より式 (3.18) の右辺の項だけ深い場合に限られる。

ここでアニオン交換反応が生じることを考え、その交換効率 ($\text{Dopant}^{\bullet-} \rightarrow \text{Y}^-$) を R として以下のように定義する。

$$R = \frac{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}}}{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}} + [\text{Y}^-]_{\text{f}}} \quad (3.19)$$

$\text{Dopant}^{\bullet-}$ のうち、 R の割合だけが薄膜中に存在し、逆反応に寄与することができる。半導体が効率的にドーピングされる状況を表す式 (3.18) に R を導入すると、以下の関係が成り立つ。

$$\Delta E_{\text{CT}} = -k_{\text{B}}T \left[\ln \left(\frac{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}} + [\text{Y}^-]_{\text{f}}}{[\text{Dopant}]_{\text{s}}} \right) + \ln R \right] \quad (3.20)$$

高効率なアニオン交換が生じる場合には R は非常に小さい値をとるため、 ΔE_{CT} が正に大きい場合であってもドーピング反応は進行することが示されている。この R の値はアニオン交換反応における平衡から定まる。

$$k_2^{\circ} \exp \left(-\frac{E_{\text{a}2}}{k_{\text{B}}T} \right) [\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}} [\text{Y}^-]_{\text{s}} = k_2^{\circ} \exp \left(-\frac{E_{\text{a}-2}}{k_{\text{B}}T} \right) [\text{Y}^-]_{\text{f}} [\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{s}} \quad (3.21)$$

$E_{\text{a}2}$ 、 $E_{\text{a}-2}$ はそれぞれアニオン交換の正反応および逆反応の活性化エネルギーであり、その差はアニオン交換による標準反応による Gibbs 自由エネルギーの変化量 $\Delta G_{\text{ex}}^{\circ}$ に等しい (図 3.19(b))。この式を整理すると以下ようになる。

$$\exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{ex}}^{\circ}}{k_{\text{B}}T} \right) = \frac{[\text{Y}^-]_{\text{f}} [\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{s}}}{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}} [\text{Y}^-]_{\text{s}}} \quad (3.22)$$

両辺の対数を取り、 R を用いて表記すると以下ようになる。

$$\Delta G_{\text{ex}}^{\circ} = -k_{\text{B}}T \left[-\ln R + \ln \left(\frac{[\text{Y}^-]_{\text{f}}}{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}} + [\text{Y}^-]_{\text{f}}} \right) + \ln \left(\frac{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{s}}}{[\text{Y}^-]_{\text{s}}} \right) \right] \quad (3.23)$$

式 (3.20) に現れる $-k_{\text{B}}T \ln R$ について整理すると以下ようになる。

$$-k_{\text{B}}T \ln R = -\Delta G_{\text{ex}}^{\circ} - k_{\text{B}}T \left[\ln \left(\frac{[\text{Y}^-]_{\text{f}}}{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{f}} + [\text{Y}^-]_{\text{f}}} \right) + \ln \left(\frac{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{s}}}{[\text{Y}^-]_{\text{s}}} \right) \right] \quad (3.24)$$

以上の結果から理想的に十分量のドーパントを供給している場合においてどの程度正に大きい ΔE_{CT} までドーピングが効率的に行えるかを考える。式 (3.20) に式 (3.24) を代入することにより以下の関係が示される。

$$\Delta E_{\text{CT}} = -\Delta G_{\text{ex}}^{\circ} - k_{\text{B}}T \left[\ln \left(\frac{[\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{s}}}{[\text{Y}^-]_{\text{s}}} \right) + \ln \left(\frac{[\text{Y}^-]_{\text{f}}}{[\text{Dopant}]_{\text{s}}} \right) \right] \quad (3.25)$$

この式によって、負に大きなアニオン交換反応の $\Delta G_{\text{ex}}^{\circ}$ が直接的にドーピングの駆動力に変換されることが示された。また、右辺に現れる溶液中アニオン濃度比の項はエントロピーに由来する Gibbs 自由エネルギー利得の効果を表しており、Gibbs 自由エネルギー利得の分だけドーピングが駆動されると理解できる。右辺第三項は溶液から供給されるドーパントの活量と薄膜に存在する成分の活量比であり、ドーパントの供給がドーパ量に及ぼす影響である。これは通常の溶液ドーピングにおいても現れる寄与である。式 (3.25) によって表される ΔE_{CT} が前節における PYS 測定によって直接観測された Δ_{ex} に相当すると考えられる。

溶液中アニオン濃度比について考えると、 $\text{Dopant}^{\bullet-}$ は電荷移動の生じた量程度しか存在しないのに対し、 Y^- は有機塩を用いた量だけ存在するために濃度比は非常に大きくなる。1 cm 角のスピコート膜をドーピングする状況において、本研究では用いる 0.5 ml のドーピング溶液に Y^- は ~ 30 mmol、 $\text{Dopant}^{\bullet-}$ は ~ 15 μmol 存在するために溶液中アニオン濃度比の項は $8k_{\text{B}}T$ 程度もドーピングを促進する寄与を有する。

これまでは理想的な系について議論を行ったが、実際の実験における他の影響について述べる。実験では不純物とドーパントが溶液中で反応する影響によって $\text{Dopant}^{\bullet-}$ の濃度が高くなり、1% オーダーの不純物を考慮すると $\ln([\text{Dopant}^{\bullet-}]_{\text{s}}/[\text{Y}^-]_{\text{s}})$ は -4 程度の値であると考えられる。このため、濃度比の項によるドーピング促進の効果は $4k_{\text{B}}T$ 程度と、理想的な場合よりも小さくなると考えられる。

実際の半導体薄膜のドーピングにおいては、特定のバンド幅および状態密度のエネルギー分布を有する半導体において Fermi-Dirac 分布に従って存在する電子の遷移を考える必要がある [63]。そのため、半導体の活量や ΔE_{CT} の取り扱いが変わるものの、上記の議論と同様にアニオン交換による Gibbs 自由エネルギーの利得がドーピングの駆動力として作用すると考えられる。

3.3.5 様々な有機半導体におけるドーピング量の向上

アニオン交換ドーピングはイオン間相互作用を利用しており、ドーピング状態の半導体と対を形成しやすいアニオン Y^- は半導体材料に依存する可能性が考えられる。しかしながら、有機半導体分子のドーピング状態では一般的な分子性イオンと比較して電荷が非局在化している共通点を考慮すると、PBTTT と同様の条件によって他の有機半導体におけるアニオン交換ドーピングが実現することを期待できる。そこで thiophene、thienothiophene と diketopyrrolopyrrole を主鎖骨格に有する D-A 型高分子半導体 PDPP2TT-T および PDPP2T-TT (図 3.20) スピコート膜の光吸収スペクトルをドーピング前後で測定した。F4TCNQ ドーピングでは PDPP2TT-T のみがスペクトルの変化、すなわちドーピングが進行することが示された。第3章における PYS 測定から PDPP2T-TT の HOMO 準位は F4TCNQ の LUMO 準位に相当する -5.2 eV よりも深いことが示されているため、F4TCNQ によるドーピングが生じないことは妥当な結果である。一方、PDPP2TT-T は π 共役が拡張されたドナー性モノマーの利用によって HOMO 準位が浅くなっているために、F4TCNQ によってドーピングが生じていると考えられる。Li-TFSI アニオン交換ドーピングを用いた場合には両方の高分子半導体においてドーピングの進行が示され、また、F4TCNQ ドーピングと比較して PDPP2TT-T のドーピング量が増加していることが示された。すなわち、PBTTT に限らず D-A 型も含む高分子半導体に対してもアニオン交換ドーピングは有効であることが示された。酸化還元ポテンシャルだけを考慮するとドーピングされない材料においてアニオン交換ドーピングが進行したことは、前節で議論したメカニズムによってアニオン交換による Gibbs 自由エネルギーの利得がドーピングの駆動力として働いていることを示している。

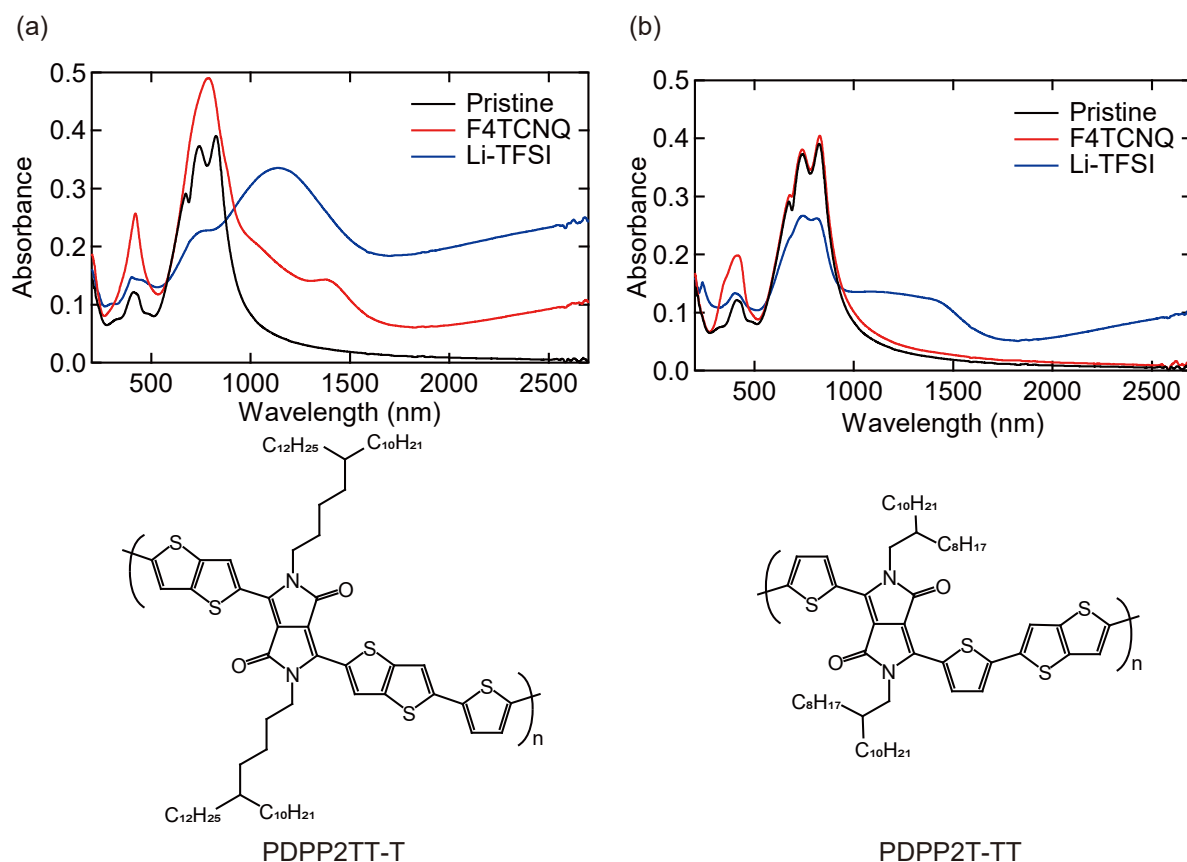


図 3.20 PDPP 系高分子半導体におけるドーパ量の向上。F4TCNQ ドーピングおよび Li-TFSI を用いたアニオン交換ドーピング前後における PDPP 高分子半導体の光吸収スペクトル。(a)PDPP2TT-T の光吸収スペクトルおよび分子構造。(b)PDPP2T-TT の光吸収スペクトルおよび分子構造。

低分子半導体単結晶に対する溶液プロセス化学ドーピングでは、用いるドーパントや溶媒種を選択によって単結晶構造を維持したままに表面のみをドーピングすることが可能であることを近年に報告しており、この場合でも F4TCNQ ドーピングと比較してアニオン交換ドーピングではドーパ量や伝導度が著しく上昇する [82]。また、この報告ではアニオン交換ドーピングによって表面ドーピングされた低分子半導体単結晶においてバンド伝導が支配的であることも示している。以上の結果はアニオン交換ドーピングが多様な半導体材料に対して有効であることを示している。

3.3.6 アニオン交換ドーピングされた薄膜の構造周期性評価

アニオン交換ドーピングされた PBTTT 薄膜の構造周期性を透過型 X 線回折測定を用いて行った。面外方向のスタックに由来するピークの観測結果が図 3.21(a) に示されている。アニオンがラメラ構造のアルキル鎖領域に格納される場合には、面外方向の d -spacing はドーパ量が多いほど大きく広がることが報告されている [83]。図 3.21(b) で示す 1 次の回折から求めた d -spacing は伝導度が高いドーピング条件ほど大きくなっており、これは先行研究と同様にアルキル鎖領域にアニオンが格納されるモデルを支持している。図 3.21(c) では回折次数ごとの半値全幅 (FWHM) の値を示している。FWHM の由来には、回折次数

に依存しない結晶サイズによって決まる量と回折次数に依存する周期性の乱れによって決まる量の2つが挙げられる [7]。FWHM は Li-TFSI アニオン交換ドーピングにおいて最も小さい値を示し、回折次数に対して最も小さい傾きを示しており、Li-TFSI アニオン交換ドーピングによって構造周期性が維持、さらには向上していることが示された。

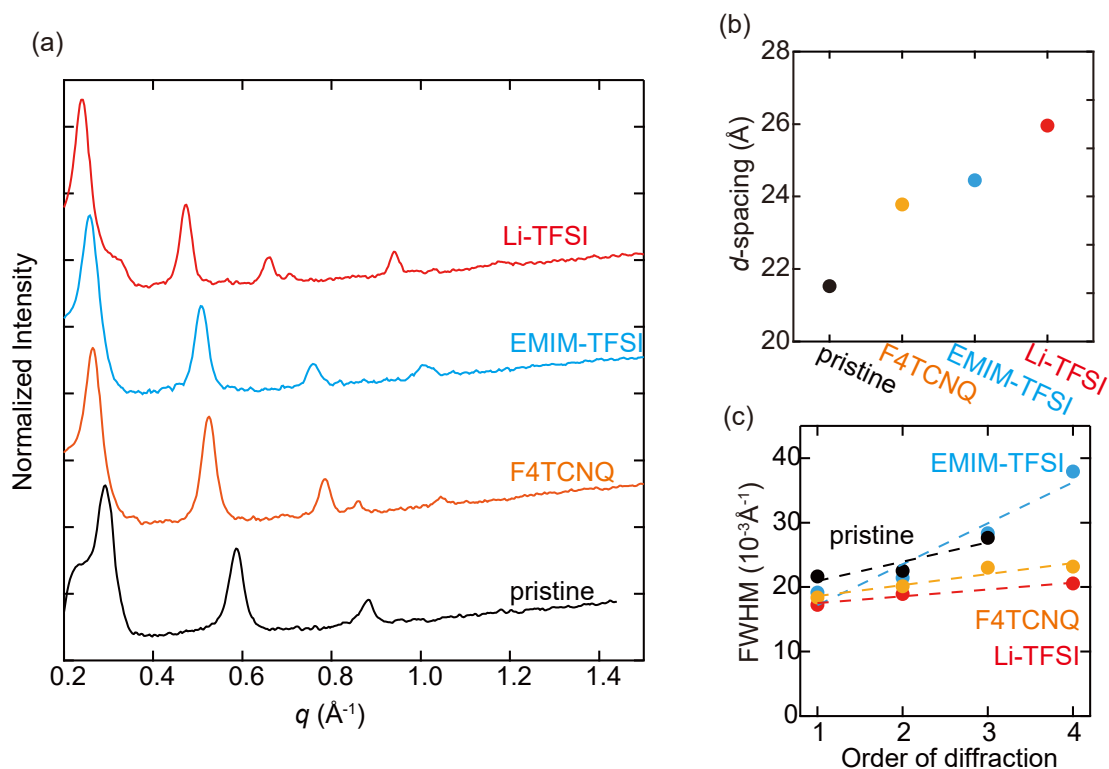


図 3.21 アニオン交換ドーピングされた薄膜における X 線回折測定。(a)PBTBT 薄膜の F4TCNQ およびアニオン交換ドーピング前後における面外方向の X 線回折測定結果。アニオン交換ドーピングについては用いた有機塩の名称を表示している。(b) 測定結果から算出された面外方向の周期性の d -spacing、および (c) 回折次数ごとの FWHM。

ドーピング現象における均質なアニオンの格納は構造周期性の維持を説明することはできるが、構造周期性の向上については別の要因を考える必要がある。その一因として PBTBT などのポリチオフェン誘導体についてはドーピングによる分子構造の変化が挙げられる。図 3.22 では DFT 計算 (B3LYP 汎関数 6-31G+(d) 基底関数) を用いた PBTBT 量体の中性状態および正に 1~4 価のドーブ状態における最適化構造およびその時の芳香環の間の結合長、二面角を示している。この結果からドーブ状態の PBTBT は分子の平面性が向上することが分かり、この分子構造変化が周期性の向上に寄与している可能性が考えられる。平面性が向上する理由としては、中性状態と比較してドーブ状態では芳香環の間の二重結合性が強まるためと考えられ、これは結合長の減少から示されている。なお、このような分子構造の変化はベンゼノイド構造からキノイド構造への変化とも表現される。

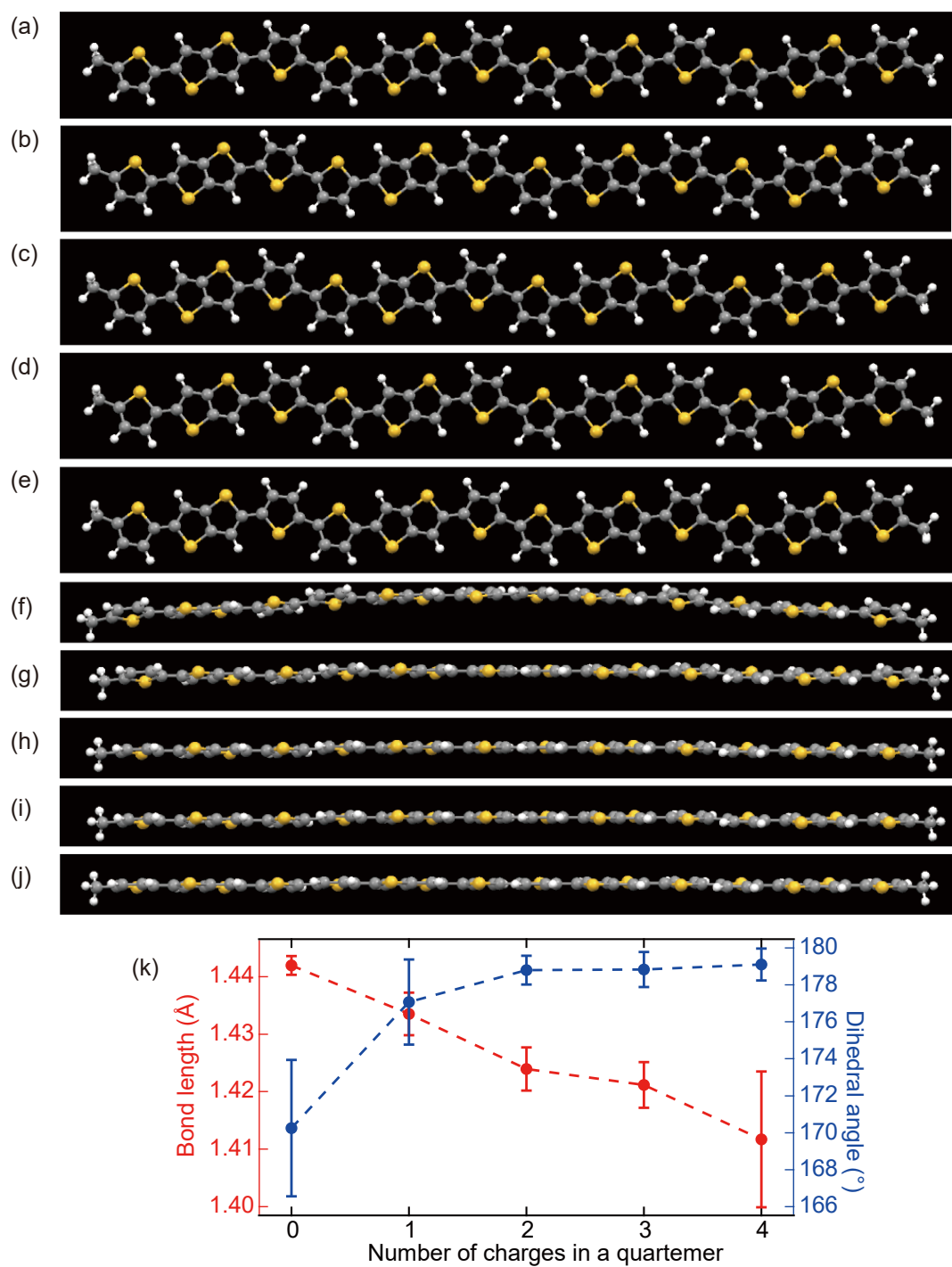


図 3.22 ドープ状態における **PBTtTt** 平面性の評価。PBTtTt4 量体の 0~+4 価における最適化構造の (a-e) 正面図および (f-j) 上面図。(k) 最適化構造から求められた価数に対する芳香環の間の結合長と二面角の依存性。

3.3.7 アニオン種の選択によるドーブ状態の安定性向上

アニオン交換ドーピングでは半導体薄膜に格納されるアニオン種を選択することができるが、これを利用すればドーブ膜の物理化学的性質を制御できる可能性がある。ドーブ膜における安定性や熱耐久性の向上は基礎研究だけでなく、熱電発電素子などへの応用にとって重要な性質である。そこで様々なアニオン種を格納した **PBTTT** 薄膜を用いて熱耐久性を光吸収スペクトルおよび電気伝導度測定を用いて評価した。光吸収スペクトルの評価ではドーブ膜を **Ar** 雰囲気下で 10 分間アニールしたのちに大気下でのスペクトル測定を行うサイクルを繰り返した。アニール温度は **PBTTT** 薄膜の構造が変化しない $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの温度領域を主に用いている。**F4TCNQ** ドーピングでは、電荷移動の逆反応の後に中性状態の **F4TCNQ** が揮発することでドーブ量が減少していくことが知られており [84]、これは光吸収スペクトルの変化からも確認された (図 3.23(a))。一方閉殻アニオンである BOB^- などが半導体の対アニオンとして薄膜に格納されている場合には、アニオンの HOMO 準位が半導体の I_p よりも数 eV 以上深い [81] ために電荷移動の逆反応が起こらないと考えられる。この時、ドーブ量の減少はドーブされた半導体による水の酸化といった化学反応を伴うと考えられ、アニオンの疎水性や化学的安定性が熱耐久性に重要である [85]。疎水性の程度の高い BOB^- によってドーブされた薄膜は著しく向上した熱耐久性を示しており (図 3.23(b))、適切なアニオン種の選択がアニオン交換ドーピング後の薄膜の安定性や熱耐久性を向上させることが明らかになった。熱耐久性の向上は伝導度測定を **Ar** 雰囲気下における 10 分間のアニール後に行った結果からも確認された (図 3.23(c))。 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ のアニール後に **F4TCNQ** ドーピングでは伝導度が 3 桁以上減少しているのに対し、 BOB^- を用いたアニオン交換ドーピングでは 70% 程度も伝導度が保持されている。

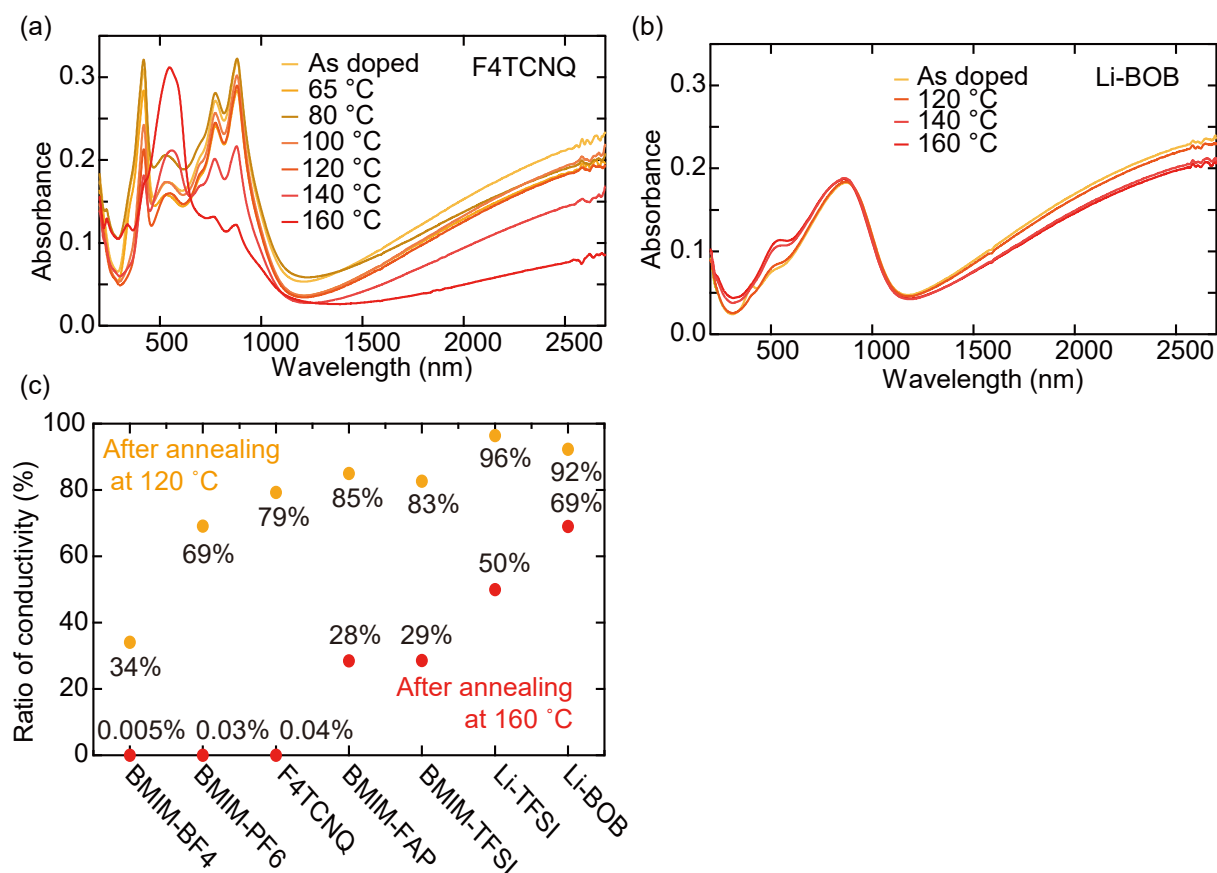


図 3.23 アニオン交換ドーピング後の薄膜の熱耐久性。(a)F4TCNQ ドーピングおよび (b)Li-BOB を用いたアニオン交換ドーピング後の PBTTT 薄膜について不活性雰囲気下におけるアニールと大気下における光吸収スペクトル測定を繰り返した結果。(c)F4TCNQ ドーピングおよび様々な有機塩によるアニオン交換ドーピング後の PBTTT 薄膜について、不活性雰囲気下においてアニールを行った維持されている伝導度の割合。

様々な種類の有機塩を用いたアニオン交換ドーピング後の薄膜の熱耐久性を上記と同様の方法で光吸収スペクトルによって評価した結果を図 3.24 に示している。ここでは例えば、アニオンが分解しやすい CO_3^{2-} や磁気的な性質が知られている FeCl_4^- [86] など評価に含めている。この比較からもドーピング後の薄膜の熱耐久性は格納されているアニオン種に大きく依存することが分かり、 CO_2 へと分解が容易な CO_3^{2-} を含む塩では PBTTT は中性状態に戻りやすいのに対して、化学的に安定でかつ疎水性の高い PFSI^- を含む有機塩を用いると 160 °C までのアニールではドーピング状態がほとんど保持されている。

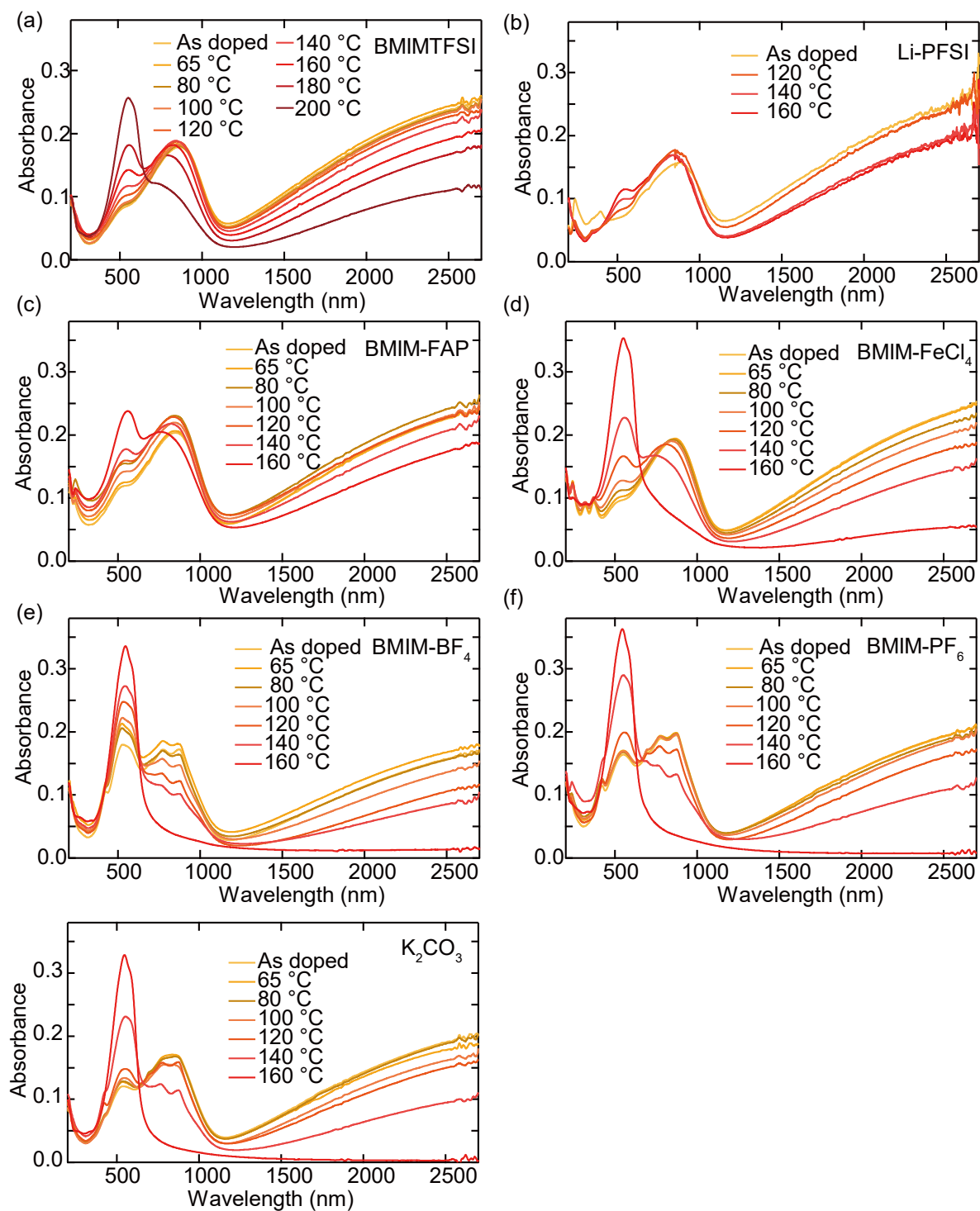


図 3.24 様々な有機塩によるアニオン交換ドーピングと熱耐久性。様々な有機塩によるアニオン交換ドーピング後のPBTBT薄膜について、不活性雰囲気下におけるアニールと大気下における光吸収スペクトル測定を繰り返した結果。

3.3.8 アニオン交換ドーピングのまとめ

アニオン交換ドーピングでは用いるイオン種 X^+ 、 Y^- を選択することによってイオン間相互作用を制御し、100% 近いアニオン交換効率およびドーパ量の著しい向上が実現された。また、格納されるアニオン種の選択によってドーパ膜の構造周期性を維持・向上するとともに、化学的安定性や熱耐久性などの物理化学的特性も向上できることが示された。従来のドーピングでは電荷移動反応に関わるドーパントが半導体とイオン対を形成し薄膜に格納されるために、ドーパ量を向上するための大きな酸化還元ポテンシャルと薄膜の安定性や構造周期性がトレードオフの関係にあった。アニオン交換ドーピングではドーパントが電荷移動反応、 Y^- が半導体とのイオン対形成による薄膜への格納の役割を担うために、それぞれの役割に特化した材料の最適化が可能であった。簡易な溶液プロセスによって数多くの有機塩を活用できるアニオン交換ドーピングは半導体材料のドーパ状態の制御および研究に有効な手法であるだけでなく、応用研究においても今後の活躍が期待される。

3.4 ラジカルカチオン酸化剤を用いたドーピング

アニオン交換ドーピングでは F4TCNQ が酸化還元、 Y^- がイオン対形成による薄膜への格納という役割分担がなされていた。この役割分担をより簡易に実現する手法としてラジカルカチオン酸化剤を用いたドーピング手法を開発した。本手法では有機合成において酸化剤として用いられる tris(4-bromophenyl)amine (TPA) のラジカルカチオンを有するラジカル塩を用いている。一般には $TPA^{\bullet+}$ と SbC_6^- が対を作るラジカル塩が用いられており、この酸化剤によって他の分子を酸化すると、 SbC_6^- が酸化された分子に配位すると考えられる。そこで、様々な対アニオン Y^- を持つ TPA ラジカル塩を合成し半導体薄膜に作用させれば、 Y^- がドーパされた半導体薄膜に配位すると期待できる。このようなラジカル塩を合成するためには TPA 分子をヨウ素により酸化することで TPA-I を形成した後に、Na-Y の塩と溶液中で混合する。有機溶媒中では沈殿する NaI を取り除くことで、TPA-Y を分離することができる。本研究では Y^- としてドーパ後の薄膜の周期性や安定性を前節において確認した TFSI $^-$ を有する TPA-TFSI(図 3.25(a)) を用いており、これは竹谷・岡本研究室において合成されたものを利用している。TPA-TFSI のアセトニトリル溶液に 45 °C の温度条件で PBTTT 薄膜を浸漬したところ、550 S cm $^{-1}$ というアニオン交換ドーピングに匹敵する伝導度を得ることができた。また、PYS 測定からは 5.55 eV の I_p が評価されており、アニオン交換ドーピングの場合よりもドーピングの駆動力が大きいことが示されている。(図 3.25(b))。

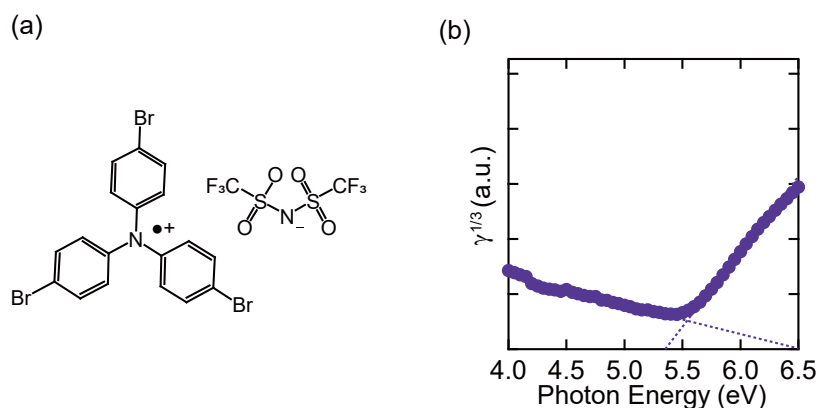


図 3.25 ラジカルカチオン酸化剤。(a) ラジカルカチオン酸化剤 TPA-TFSI の分子構造。(b) TPA-TFSI ドーピングされた PBTBT 薄膜における PYS 測定結果。

3.5 結論

分子・錯体性ドーパントを用いた溶液プロセスによる高分子半導体のポストドーピング手法の開発に取り組んだ。ドーパント材料の選択によって得られる薄膜のドーブ量や構造周期性は異なるが、ドーブ量、安定性、構造周期性など求められる要件全てを単一のドーパントで実現することは難しかった。そこで電荷移動はドーパントに、半導体とのイオン対形成による薄膜への格納は他のアニオンに役割分担する多成分系ドーピングの手法を新たに開発した。アニオン交換ドーピングおよびラジカルカチオン酸化剤による溶液ドーピングでは上記の要件をすべて満たすことができ、これはバンド伝導性を研究する上で有用な手法であると考えられる。また、本研究で開発した手法を用いると多様な物理化学的性質や機能性を有するアニオンを高分子半導体薄膜に格納することが可能であるため、様々な応用用途に合わせた高導電性の薄膜の作製が可能であると考えられる。

第 4 章

高キャリア密度におけるバンド伝導性

第 3 章において開発した化学ドーピング手法を用いて、構造周期性の乱れは抑制しながら半導体薄膜への高キャリア密度のドーピングを行う。 $\sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア注入によって局在性の状態が filling されと考えられ、この時に顕在化するバンド伝導性の評価を行うことを目指した。この目的のためにまず、電子状態に影響を与える π スタックの周期性評価を GIWAXS 測定により行った。続いて ESR による電子状態の評価、伝導度測定、磁場下での伝導測定を行った。最も単純な評価である伝導度の温度依存性はドメイン境界が律速になる場合もあるため解釈が容易ではない。そのため、磁場下における Hall 効果および磁気抵抗効果測定がキャリアのドメイン内における伝導機構を調べるための重要な手法となっている。

4.1 背景: 高キャリア密度におけるキャリア伝導

4.1.1 乱れた系における電子状態

バンド伝導性を有する理想的な半導体の結晶に高密度のキャリアを注入していくと E_F がバンドギャップからバンド内へと移動する。すると E_F およびその上部には非局在性の状態が存在するため、キャリアは熱励起されない場合でも伝導に寄与する。格子振動が抑制される低温ほど伝導度は上昇し、これは金属状態と呼ばれる。しかしながら、ある程度の乱れを有する系では高密度のキャリアが注入されても金属状態になるとは限らない。これは乱れの影響によってバンドの端に近い状態ほど局在性が強くなるためである。高分子半導体のように乱れの多い系では低キャリア密度において E_F が高い密度の局在状態にピン止めされている (図 4.1(a))。ドーピングによって局在状態を filling することができれば、バンド伝導性を有する状態に E_F が位置すると考えられる (図 4.1(b))。この場合でも系が金属状態になるとは限らず、後述する弱局在や電子間相互作用を考慮する必要がある。ドーピングに際して乱れが導入される場合には状態の局在性が強まり、 E_F 付近の状態は局在化する場合が考えられる (図 4.1(c))。これは P3HT における電気化学ドーピングなどにおいて報告されている [54]。局在状態では最近接のホッピング伝導や可変領域ホッピング (Variable Range Hopping, VRH) による伝導が生じる。本節ではこれらのキャリア伝導現象について説明する。

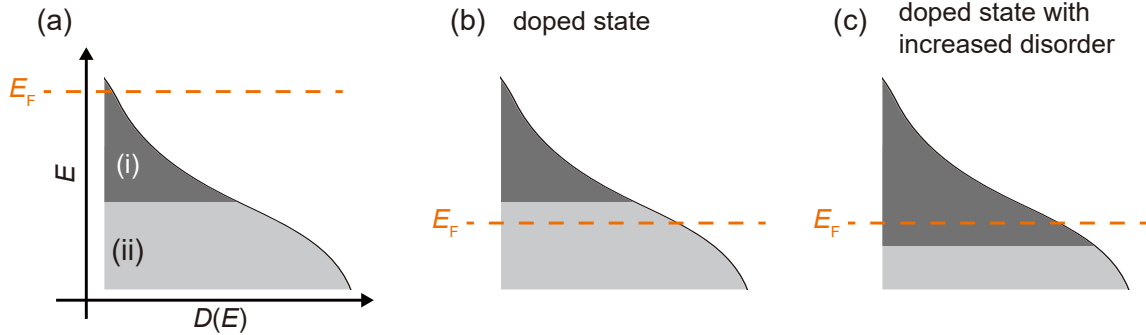


図 4.1 乱れを有する材料における状態密度の模式図。乱れを有する半導体における局在状態 (i) とバンド伝導性を有する非局在状態 (ii) の模式図。ここではバンドの端から一部のみを示している。(a) 低キャリア密度では E_F はバンド端付近の局在状態にピン止めされている。(b) ドーピングを行うことで E_F を非局在状態の準位にシフトすることが可能であると考えられるが、(c) ドーピングに際して乱れが導入されると、状態の局在性が強まるために E_F は局在状態の準位に位置する場合が考えられる。

4.1.2 弱局在

バンド伝導の描像が成り立つキャリアは、ミクロには非常に速いフェルミ速度を有しており、非常に高い頻度で弾性散乱されている。この時、キャリアは電子雲のように振る舞い、あるドリフト速度をもって結晶中を流れることになる。乱れを有する二次元結晶中について考えると、弾性散乱されるキャリアのパスがループを作る場合があると考えられる。このようなループでは時計周り、反時計周りについて遷移確率が同じであるため、二つの進行方向のキャリアの Bloch 波は干渉し、定在波を形成する [87]。定在波の群速度は 0 であるため、キャリアはこのループしたパスに弱く局在することになる (図 4.2)。この現象は弱局在あるいはアンダーソン局在と呼ばれる。

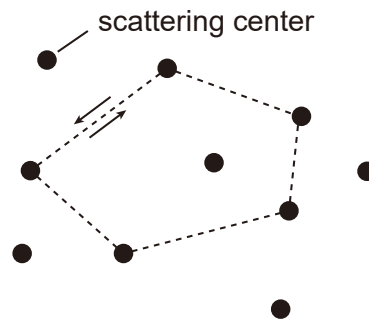


図 4.2 弱局在現象の模式図。

上記の干渉効果はキャリアの位相を乱す非弾性散乱が生じることで破れる。そのため、非弾性散乱の頻度が減少する低温で特に干渉効果は大きくなり、伝導度は $\ln T$ の温度依存性に従って温度が下がるほど減少していくことが知られている [88]。これは金属状態における伝導度の振る舞いとは大きく異なるが、弱局在状態のキャリアはコヒーレント性を有するバンド伝導キャリアである。

伝導測定の実験では $\ln T$ の温度依存性は VRH モデルに従うキャリアとの混在などによって覆い隠され

てしまう場合もあると考えられるが、磁場下の測定では明瞭に弱局在減少を確認することができる。上述した干渉効果は時計周りと反時計周りの遷移確立が同じであるために生じていたが、磁場を面外方向に印加すると進行方向によって遷移確率の違いが生じる。そのため、十分に強い磁場を印加すれば弱局在状態が壊れ、伝導度の上昇が観測される [89]。したがって、負の磁気抵抗効果の観測から弱局在が生じていることを確認することができる。

4.1.3 局在状態における最近接ホッピングと VRH

局在化した状態間をキャリアが遷移するとき、遷移前後の状態のエネルギー準位および軌道重なりによって遷移確率が定まる。そのため、遷移確率はエネルギー準位の差と距離に対して指数関数の依存性を有する。エネルギー準位の差が大きい場合には軌道重なりが大きくなるような最近接の状態間における遷移のみが支配的となる。この最近接ホッピング伝導は活性化障壁を有する以下の式によって表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

ここで σ_0 は定数、 E_a は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数である。

E_F 付近の状態密度が高くなると、エネルギー準位の非常に近い状態が多数存在するようになる。このような場合のホッピングは最近接したユニット間以外の遷移も大きな寄与を持つようになり、これは可変領域ホッピング (VRH) と呼ばれる。伝導度は以下の式によって表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^a\right] \quad (4.2)$$

ここで T_0 は定数であり、VRH における特徴的な温度として局在長などと結びつく物理量である。 a は系の次元 d に依存し、 $a = 1/(d+1)$ となることが Mott によって提唱されており、この表式であらわされるキャリア伝導は Mott VRH と呼ばれる [90]。最近接ホッピングでは観測されない Hall 効果が VRH においては観測される場合が報告されているが、2.2.5 項において見たように Hall 効果の現れる割合はバンド伝導と比較して非常に小さい。

4.1.4 電子間相互作用

電子間相互作用が働くとキャリアの挙動は自由電子的描像から離れていき、一般に局在性が強くなる。電子間相互作用はバンド伝導およびホッピング伝導いずれのモデルにおいても寄与を持つ場合がある。バンド伝導性の弱局在状態においては追加で $\ln T$ に依存した低温での伝導度減少をもたらすことが知られている [88]。VRH では E_F において状態密度が減少するソフトギャップの形成によって伝導度を低温ほど減少させ、二次元系では E_F における状態密度が 0 になるように線形な状態密度分布が E_F の近傍において形成されると考えられている。このような場合のキャリア伝導は Efros-Shklovski (ES-)VRH と呼ばれており、二次元および三次元ともに VRH の伝導度を表す式 (4.2) において $a = 1/2$ となる [90]。

定性的には電子間相互作用は低次元系および乱れが大きい系ほど強くなり、キャリア密度 n が大きいほど弱くなる [90]。この理由についてここでは簡易な説明を行う。キャリア間のクーロンポテンシャルは自由電子近似ではスクリーニングされていると考えるが、低次元であるほどスクリーニングは弱く、電子

間相互作用が現れやすい。キャリア間のクーロンポテンシャルは $\langle r \rangle$ をキャリア間の平均距離とすると $e^2/\langle r \rangle$ 程度であると予想される。ところが系に乱れが生じてキャリアが局在化すると、局所的にはキャリア間の距離が上記の値より小さくなるため、電子間相互作用が働きやすくなる。クーロンポテンシャルの表式からは n が大きいほどに電子間相互作用の効果が強くなる思われるが、実際にはフェルミ速度 v_F によって定義されるキャリアの運動エネルギーに対するクーロンポテンシャルの大きさが重要である。例えば縮退した二次元系ではキャリアの運動エネルギーは n の一乗に比例し、クーロンポテンシャルは n の二乗根に比例する。他の次元においても同様に運動エネルギーの方がクーロンポテンシャルよりも大きな n に対する依存性を持つため、縮退している系ではキャリア密度が大きいほど電子間相互作用の効果は小さくなる。

4.1.5 高分子半導体の E_F における電子状態

序章で議論したように、FET 測定における高分子半導体の E_F は高い密度の局在状態にピン止めされており、ホッピング伝導が支配的であると従来は考えられてきた。第2章では CDT-BTZ を用いた FET においてバンド伝導性を実証しており、FET において E_F が非局在性の状態に十分近づいていることが示されたが、キャリア伝導は乱れの影響を受けていることが示唆されている。PBTBT 薄膜へ F4TCNQ を真空蒸着によってポストドーピングを行った研究では [62]、Hall 効果や後述する負の磁気抵抗効果が観測されているが、20 K 以下ではこれらのバンド伝導性を示す現象は観測されていない。すなわち、バンド伝導性の観測にはキャリアの熱励起が必要であったと考えられ、キャリア密度が十分高くないために E_F は局在化した状態に位置する、あるいは電子間相互作用の局在化効果が働いていると考えられる。電気化学ドーピングによって非常に高いキャリア密度を実現する研究も取り組まれてきたが、例えば P3HT を用いた場合にはドーピングによって系の乱れの程度が非常に大きくなり、状態の局在性が増していくことが報告されている [34](図 4.1(c))。このような場合には高いキャリア密度を注入しても E_F 付近の状態は局在化しており、ホッピング伝導が支配的となる。金属絶縁体転移などの電子相転移を観測するためには E_F がバンド伝導性の非局在状態に位置することが必要であるが、これを溶液プロセスされた高分子半導体において実現した研究は報告されていない。

4.2 実験手法

第3章において開発した各種ドーピング手法を PBTBT 薄膜に対して適用し、ESR、伝導度、Hall 効果、磁気抵抗効果の測定からキャリア伝導や電子状態の評価を行う。また、キャリア伝導に重要である π スタック間距離とその周期性は GIWAXS 測定を用いて評価する。

4.2.1 デバイス作製

cryostat 中における測定では図 4.3 に示すようなデバイスを用いており、作製手順は以下の通りである。ガラス基板上に Cr/Au 電極パターンをシャドウマスクを通した蒸着により形成し、PBTBT 薄膜をスパインコート法によって製膜した。続いて YAG レーザーを用いて図 4.3 に示すような形状に半導体薄膜を

加工した。このサンプルを第3章で紹介した各種条件のドーピング溶液に浸漬することによってドーピング処理を行った。大気下において配線等を行う間のサンプル劣化を抑制する目的で CYTOP 膜をスピニングコートによって製膜し、封止を行った。F4TCNQ および $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ ドーピングでは 3.2 節にて記載したフッ素系溶媒 CT-solv.180 による分散液を用いた。なお、F4TCNQ の分散液を用いた場合には伝導度のサンプル間における誤差が大きくなっている。EMIM-TFSI および Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングでは酢酸ブチルに F4TCNQ を 0.6 wt% と有機塩を 3 wt% 溶解した溶液を用いた。TPA-TFSI ドーピングでは TPA-TFSI をアセトニトリルに溶解した溶液を用いた。

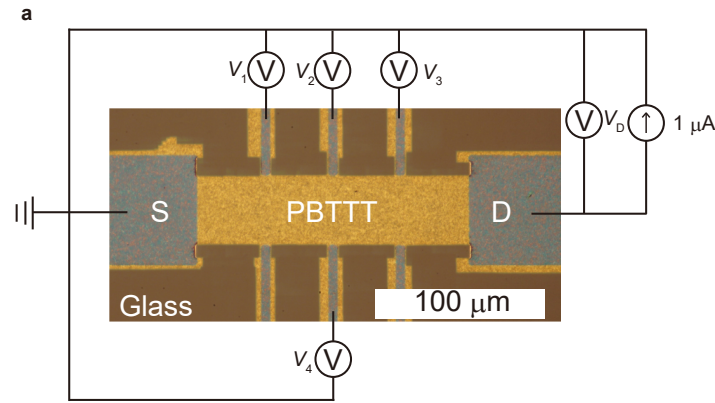


図 4.3 伝導特性評価用デバイス。

接触抵抗を排除した 4 端子伝導度 σ は V_1 、 V_3 および印加している定電流の電流値 I を用いて以下のよう計算される。

$$\sigma = \frac{I}{(V_3 - V_1)} \frac{L_{13}}{W} \frac{1}{t} \quad (4.3)$$

なお、 L_{13} は V_1 と V_3 の電圧端子間の距離、 W はチャネル幅、 t は膜厚である。Hall 効果の評価ではサンプル面内で電流と垂直方向に生じる電圧 V_{trans} を用いるが、これは以下のように求めることができる。

$$V_{\text{trans}} = V_2 - V_4 \quad (4.4)$$

4.2.2 磁気抵抗効果を用いたキャリア伝導の評価

サンプルの面外方向に磁場を印加した測定では Hall 効果と同時に磁場印加によって電気伝導度が変化する現象、磁気抵抗効果を測定することができる。磁気抵抗効果はキャリア伝導機構によって異なるために、マイクロなスケールにおけるキャリアの挙動を調べるために用いることができる。導電性薄膜における磁気抵抗効果を測定した場合に観測されうる磁気抵抗効果の磁場 B に対する依存性およびその由来を表 4.1 に示している。正の磁気抵抗効果については由来を判別することは難しいが、負の磁気抵抗効果は弱局在に由来するものであると考えることができる。また、より正確には磁場の印加角度に対する依存性を調べることによって磁気抵抗効果の由来を判定することができる [62]。

弱局在に由来する負の磁気抵抗効果は Hikami-Larkin-Nagaoka によって提案された以下の式であらわ

表 4.1 磁気抵抗効果の由来と磁場依存性。導電性薄膜を用いて測定において観測されることが知られている磁気抵抗効果の磁場依存性とその由来を示している。なお Ψ は digamma 関数である。

モデル	磁場 B に対する依存性
金属 (Lorentz 磁気抵抗)	B^2
弱局在	$-B^2$ または $-\Psi(1/B)$
電子間相互作用	B^2 または $B^{1/2}$
ES-VRH	$\exp(B^2)$
ホッピング伝導	B^2

される [89]。

$$\Delta\sigma(B) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_1}{B}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_2}{B}\right) + \frac{1}{2}\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_3}{B}\right) - \frac{1}{2}\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_4}{B}\right) \right] \quad (4.5)$$

$\Delta\sigma(B)$ は負の磁気抵抗効果による二次元伝導度の変化量、右辺における係数の $e^2/2\pi^2\hbar$ は量子化伝導度であり、 Ψ は digamma 関数である。 B_n の項は特徴的な磁場の値 B_i の線形結合として以下のように表される。

$$\begin{aligned} B_1 &= B_e + B_{so} + B_m \\ B_2 &= \frac{4}{3}B_{so} + \frac{2}{3}B_m + B_\varphi \\ B_3 &= 2B_{so} + B_\varphi \\ B_4 &= \frac{2}{3}B_{so} + \frac{4}{3}B_m + B_\varphi \end{aligned}$$

添え字の i は散乱機構を表しており、 e は弾性散乱、 φ は非弾性散乱、 so はスピン軌道相互作用による散乱、 m は磁気散乱である。 B_{so} および B_m は軽元素から構成された有機半導体においては無視できると考えられる。そのため上式は以下のように簡略化できる。

$$\Delta\sigma(B) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_e}{B}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_\varphi}{B}\right) \right] \quad (4.6)$$

実際には B_e は B_φ と比較して数桁程度大きく、非弾性散乱に関連する項が支配的であると考えられる。 B_φ はコヒーレントな定在波の形成による弱局在を壊すのに十分な大きさの磁場と理解され、これは位相のコヒーレンスが保たれる長さである位相コヒーレント長 λ_φ と以下のように結び付けられる。

$$\lambda_\varphi = \sqrt{\hbar/4eB_\varphi} \quad (4.7)$$

上述の負の磁気抵抗効果に関するモデルは二次元伝導体において成り立つが、本実験で用いる測定試料はスピコート法により作製しており、PBTtTの主鎖が π スタックした二次元伝導シートが20層程度積層することによって構成されている。このため、 $\Delta\sigma(B)$ は層数の因子によって理想的な二次元伝導体よりも大きな値をとる場合が考えられる。二次元伝導シートが積層している場合であっても層間の相互作用が大きい場合には積層構造全体として二次元伝導体として振る舞う場合も考えられるが、PBTtTの場合

には絶縁性のアルキル側鎖 (~2 nm) によって層間が隔てられているために、層間の相互作用は弱く、層数の因子を考慮する必要があると考えられる。そこで本研究では以下の式を用いてフィッティングを行っている。

$$\Delta\sigma(B) = -N \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_e}{B}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_\phi}{B}\right) \right] \quad (4.8)$$

ここで N は PBTBT の二次元伝導シート層数であり、スピンコート膜において膜厚 (~42 nm) および格子定数より求めた 20 の値を用いている。

4.2.3 伝導度の温度依存性評価

伝導度の温度依存性がどのようなモデルによって表されるかを判定するためには以下で定義する W を用いたプロットが用いられる [91]。

$$W = d \ln \sigma / d \ln T \quad (4.9)$$

W は σ が VRH の表式 (4.2) に従って $\sigma = \sigma_0 \exp(-(T_0/T)^a)$ で表される時、以下のようにになる。

$$W = a T_0^a T^{-a} \quad (4.10)$$

ここで両辺の対数をとると以下のようにになる。

$$\ln W = -a \ln T + \text{const.} \quad (4.11)$$

したがって、 W と T の両対数プロット (Zabrodsckii プロット) における傾きが a を表す。この値が次元を d とした時に $1/(1+d)$ と一致するか、あるいは ES-VRH の $1/2$ に一致するかを調べることで、伝導モデルに関する知見を得ることができる。

また、金属絶縁体転移に近い状態では伝導度が温度のべき乗の振る舞いを示すことがある。これはホッピング挙動に由来する指数関数の振る舞いが現れず、様々な散乱効果が温度のべき乗の成分として寄与するためであると考えられる。

$$\sigma = \sigma_0 T^a \quad (4.12)$$

この場合には W は温度に対して一定の値を示し、指数 a に等しくなる。なお、 σ が $\ln T$ に対して依存性を持つときは Zabrodsckii プロットに直線性は見られない。

例として乱れを導入した n 型半導体 Ge における Zabrodsckii プロットの報告例を紹介する (図 4.4)。ここでは複数のサンプルの比較がなされているが、下側に表示されているサンプルほど W が小さく、すなわち伝導度の温度依存性が緩やかで金属絶縁体転移に近い状態になっている。低温ほど電子間相互作用によるソフトギャップの影響が大きくなるため、数 K 以下ではほとんどのサンプルにおいて ES-VRH を示す $1/2$ の傾きが観測されている。より高い温度領域では 3 次元の Mott VRH を示す $1/4$ に相当するより緩やかな傾きが例えば 7 番のサンプルで確認されている。下二つの 3、4 番のサンプルは W 値が一定となるべき乗の温度依存性が観測されており、金属絶縁体転移に近いことが示されている。

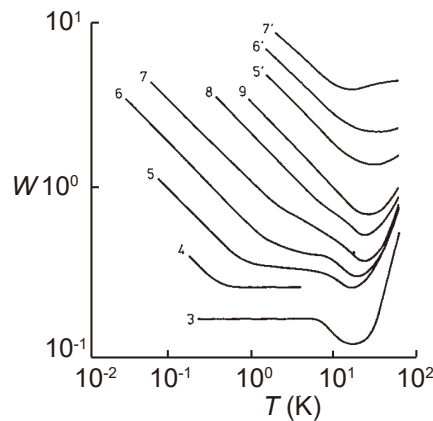


図 4.4 乱れを導入した半導体 **Ge** における Zabrodskii プロット。[91]

4.3 π スタック周期性の評価

PBTTT スピンコート膜に対して F4TCNQ 溶液ドーピング、Li-TFSI アニオン交換ドーピング、TPA-TFSI 溶液ドーピングを行い、GIWAXS 測定を行った結果を図 4.5 に示す。edge-on 配向をとる PBTTT 薄膜では π スタックに由来する周期性は q_{xy} 方向に、主鎖の π スタックした二次元シートが積層する周期性は q_z 方向に現れる。

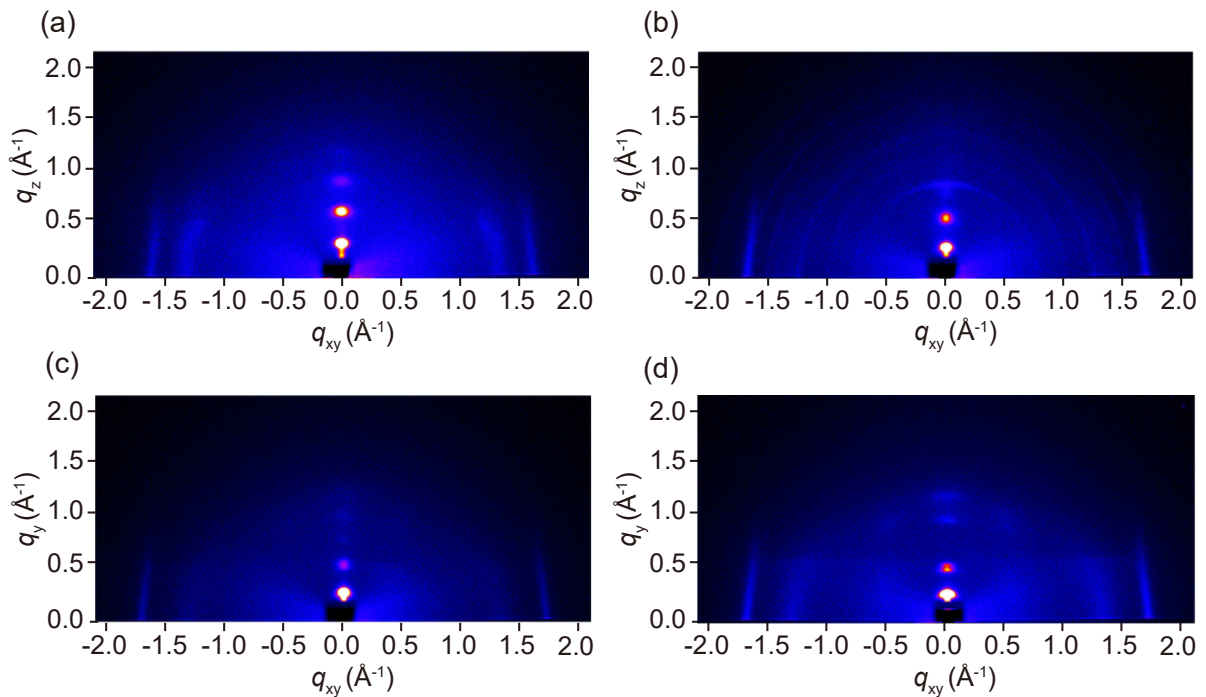


図 4.5 PBTTT ドープ膜の GIWAXS 測定結果。(a) 中性状態の PBTTT スピンコート膜および (b) F4TCNQ 溶液ドーピング、(c) Li-TFSI アニオン交換ドーピング、(d) TPA-TFSI 溶液ドーピングの処理を行った後に測定された GIWAXS 測定結果。

π スタック周期性に由来するピークを解析するために GIWAXS 測定結果の原点から $0\sim 15^\circ$ の範囲で強度を積算し、 q 値に対して一次元プロットを作製したものを図 4.6 に示している。なお、 1.4 \AA^{-1} 付近にみられるブロードなピークはアルキル側鎖に由来するものであり [27]、 π スタックに由来するピークは $1.7\sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ に観測されている。このピークについて d -spacing を求めると、中性状態、F4TCNQ ドーピング、Li-TFSI アニオン交換ドーピング、TPA-TFSI ドーピングの順に d -spacing は短くなっていることが確認された。

π スタック間距離の減少による伝導への影響を考察するために π スタックを形成している一対の PBTBT のモノマーユニットにおいて、HOMO 軌道の相互作用であるトランスファー積分 t の π スタック間距離に対する依存性を DFT 計算 [5] により見積もった (図 4.6(c))。すると、中性状態と比較して Li-TFSI アニオン交換ドーピングや TPA-TFSI ドーピングでは t が 40% 程度も上昇することが分かった。これによって伝導の二次元性が高まり、伝導特性が向上することが期待される。

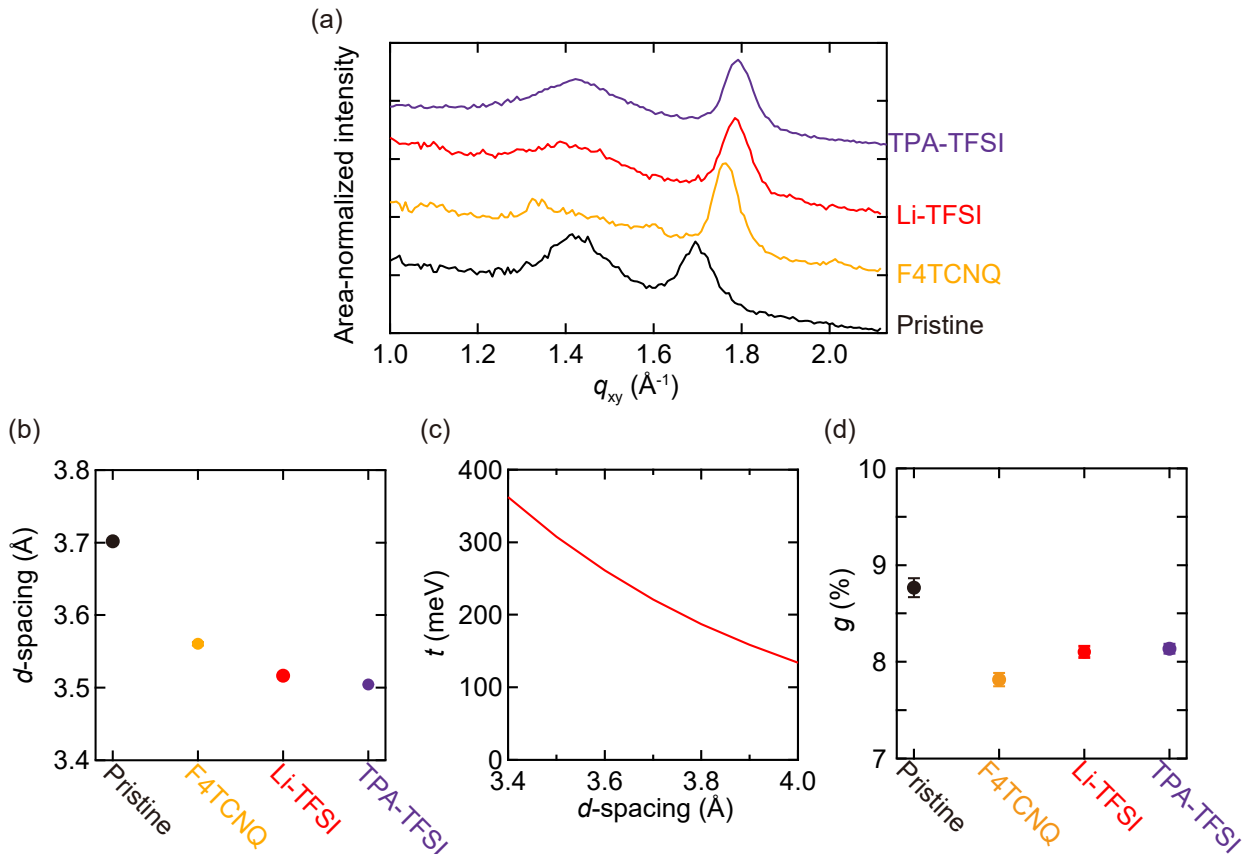


図 4.6 PBTBT ドープ膜の GIWAXS 測定結果。(a)GIWAXS 測定から面内方向の周期性に相当するピークが観測されるように抽出された一次元プロット、および (b) それから見積もられた π スタック間距離。(c) トランスファー積分の π スタック間距離依存性。(d) GIWAXS 測定より見積もられた周期性の乱れの程度を表す g 値。

q 値に対する観測強度の一次元プロットを用いて周期性乱れの度合いを表す g 値を第 2 章と同様に $g = \sqrt{\Delta q / 2\pi q}$ の関係より求めた。ここで Δq はピークを Pseudo-Voigt 関数でフィッティングを行った際の FWHM である [7]。ドープ膜について比較するとドープ量が向上することで g 値がやや増加していく

傾向がみられたが、いずれも中性状態より g 値が小さいことが示された。

中性状態と比較したときのドーピング状態における短い π スタック間距離や高い周期性は 3.3.6 項で見たように PBTTT 主鎖骨格がドーピングによって平面性が高まるように変形することに関連していると考えられる。以上の結果からドーピングされたサンプル内の比較ではドーピング量の上昇に伴って周期性乱れが多少は生じているものの、二次元伝導にとって有利な短い π スタック間距離が実現していることが示された。

4.4 磁化率の温度依存性

第3章ではラジカルアニオンの定量を ESR 測定により行ったが、アニオン交換ドーピングなどによって閉殻アニオンを PBTTT に格納した場合にはアニオンからのシグナルは ESR 測定において観測されない。この場合には ESR 測定結果は PBTTT のキャリアに由来するスペクトルであり、その解析から注入されたキャリアの局在性などについて知見を得ることができる。キャリアの局在性が強い場合には注入されたキャリアのスピン間に相互作用はなく、式 (3.5) に示した Curie 則に従った磁化率を示すはずである。しかしながら、非局在化したキャリアは縮退状態を形成し、式 (3.6) に示したフェルミ面状のキャリアのみが磁化率に寄与する Pauli 常磁性に従うと考えられる。ドーピングされた PBTTT については、 χ_{Curie} と χ_{Pauli} の寄与が混ざった状態であることが報告されている [92]。

本実験では EMIM-TFSI を用いたアニオン交換ドーピングを PBTTT 薄膜に施し、ESR 測定によって薄膜の磁化率を見積もった。ESR スペクトルを図 4.7(a) 示しているが、PBTTT の g 値 ~ 2.003 付近に単一の Lorentz 関数によってフィッティングが可能であるシグナルが現れている。磁化率を求めると、100 K 以下の温度領域では温度 T の低下に伴って、 $1/T$ に比例して磁化率が上昇することが観測された (図 4.7(b))。Curie の法則に従って Curie スピン密度を求めると、 $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ という Hall 効果測定より見積もられたキャリア数 ($8.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) より 1 桁以上少ないスピン密度となった。

大きい寄与を持つ χ_{Curie} から χ_{Pauli} の寄与を分離するためには、磁化率に温度をかけた χT をプロットする方法がよく用いられる。 $\chi_{\text{Curie}} T$ は温度に対して一定値をとり、 $\chi_{\text{Pauli}} T$ は温度の一次関数となる。 χT プロット (図 4.7(c)) の傾きから χ_{Pauli} は $3.6 \times 10^{-8} \text{ e.m.u. cm}^{-3}$ と見積もられた。 χ_{Pauli} の値から E_F における状態密度 $D(E_F)$ を求めると、 $6.6 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ という値が得られた。これは HOMO バンドにおける $D(E_F)$ から予想される値の $1/2 \sim 1/3$ 程度である。 χ_{Pauli} が小さく見積もられる要因としては電子間相互作用による影響が考えられる。電子間相互作用が働く場合にはフェルミ面付近のキャリアが χ_{Pauli} ではなく χ_{Curie} に寄与する場合があります、その割合はキャリアの電子間相互作用に由来する局在の程度に依存する [93]。したがって局在化の寄与が生じているものの、 χ_{Pauli} の観測はフェルミ面付近に非局在化したキャリアが存在することを示している。

以上から、アニオン交換ドーピングされた PBTTT 薄膜については非局在化した縮退状態であるキャリアが注入されていることが示された。より詳細な議論については光電子分光測定などと組み合わせたドーピングされた薄膜における状態密度の議論が必要である。

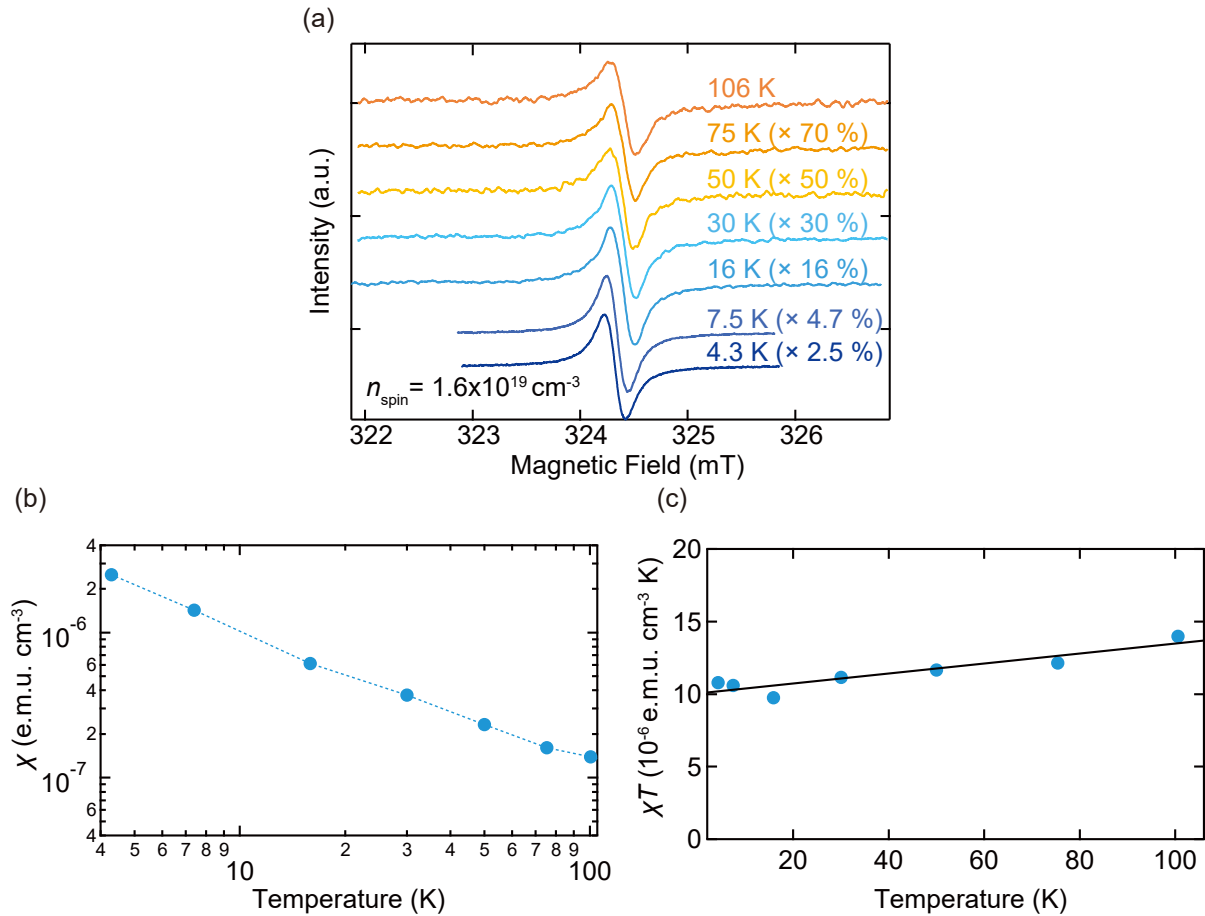


図 4.7 磁化率の温度依存性。EMIM-TFSI によるアニオン交換ドーピングされた PBTTT 薄膜における ESR 測定 (a) スペクトル、(b) 磁化率の温度依存性および (c) χT プロット。

4.5 磁場下における伝導測定

4.5.1 Hall 効果測定

化学ドーピングされた PBTTT について、GIWAXS 測定によって二次元伝導に有利な短い π スタック間距離とその周期性乱れ抑制が示され、ESR 測定から非局在化した縮退状態のキャリアが注入されていることが示された。これらのサンプルにおけるバンド伝導性を調べるためには磁場下における伝導測定が有効である。まず、例として PBTTT 薄膜に対して EMIM-TFSI または Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングを行ったサンプルについて Hall 効果の測定結果を図 4.8(a, d) に示す。いずれのサンプルにおいてもサンプル面内の電流と垂直方向において観測される電位差 V_{trans} には磁場に線形に応答している成分があることを確認することができ、すなわち Hall 効果が観測されている。 V_{trans} には磁場の二乗に応答する成分も観測されているが、これは磁気抵抗効果に由来する成分である。磁気抵抗効果は磁場の符号に依存しないため必ず偶関数となり、 V_{trans} のうち奇関数である成分を取り出すことで Hall 効果のシグナルを分離することができる。これには正と負の磁場における V_{trans} の値を差し引けばよく、この解析に

よって図 4.8(b, e) に示す Hall 移動度 (μ_{Hall}) および Hall キャリア密度 (n_{Hall}) を求めることができる。なお、図 4.8(c, f) には伝導度 σ の温度依存性をプロットしている。

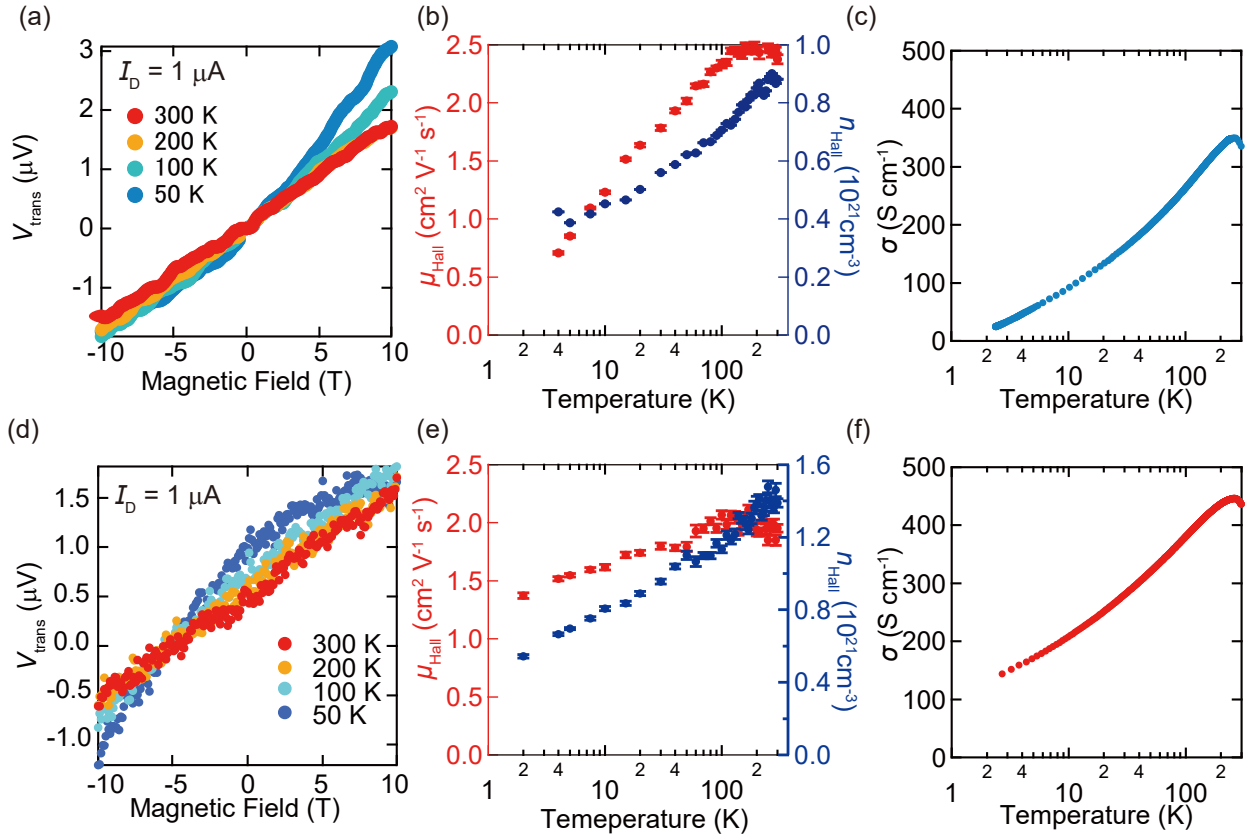


図 4.8 アニオン交換ドーピングされた PBTTT 薄膜における Hall 効果測定結果。PBTTT 薄膜に対して EMIM-TFSI および Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングを用いたサンプルにおける (a, d) V_{trans} の測定結果、(b, e) μ_{Hall} および n_{Hall} の評価結果、および (c, f) σ の測定結果。

Li-TFSI アニオン交換ドーピングを用いた場合の n_{Hall} に注目すると、室温における値は PBTTT モノマーの個数密度 ($1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) と同程度の値であり、PBTTT モノマー 1 つにつき 1 つのホールが注入されている half filled に近い状態が実現していることを示している。このような非常に高いキャリア密度においてフェルミエネルギー E_{F} は HOMO バンド内の準位に位置する縮退状態にあると考えられ、これは ESR による評価と一致した描像である。異なるドーピング条件において観測された Hall 移動度 μ_{Hall} や電気伝導度 σ の温度依存性を比較するために、240 K における値で規格化した結果を図 4.9 に示す。また、各種ドーピング手法によって得られているドーピング量および伝導特性を表 4.2 にまとめている。第 3 章において示した値よりも伝導度の低いドーピング手法がみられるが、これは低温測定のための大気中における配線時の劣化の影響などが考えられる。 I_{p} とドーピング量は相関していると考えられるが、異なるアニオンが格納されている薄膜については Coulomb 相互作用の効果によって厳密に比較することは難しい [71–73]。しかしながら、同一の格納アニオン (TFSI⁻) の間では I_{p} とドーピング量は良い相関を持っていると考えられる。

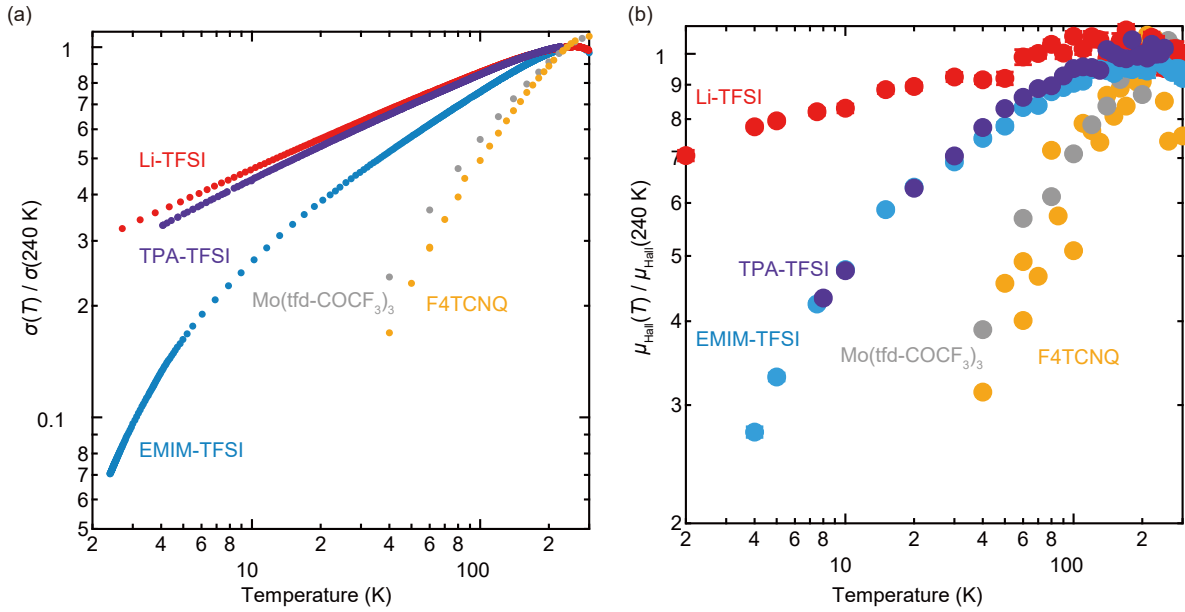


図 4.9 伝導度および Hall 移動度の温度依存性の比較。各種ドーピング手法を用いた PBTBT 薄膜における (a) 規格化された電気伝導度の温度依存性、および (b) 規格化された Hall 移動度の温度依存性。

表 4.2 各種ドーピング手法におけるドーブ量および Hall 移動度の評価結果。

n_{Hall} 、 μ_{Hall} 、 σ は 240 K における値である。

ドーパント	$I_P(\text{eV})$	$n_{\text{spin}} (\text{cm}^{-3})$	$n_{\text{Hall}} (\text{cm}^{-3})$	$\mu_{\text{Hall}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\sigma (\text{S cm}^{-1})$
F4TCNQ	5.20	4.0×10^{20}	1.9×10^{20}	2.2	69
$\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$	5.43	8.0×10^{20}	3.8×10^{20}	2.2	136
EMIM-TFSI アニオン交換	5.21	-	8.8×10^{20}	2.6	348
Li-TFSI アニオン交換	5.38	-	1.4×10^{21}	2.0	445
TPA-TFSI	5.55	-	1.5×10^{21}	2.1	525

この結果から基本的には σ が高いドーブ条件ほど緩やかな温度依存性を示すこと、および Li-TFSI を用いたアニオン交換ドーピングにおいて最も緩やかな温度依存性が観測されていることが分かる。例外はラジカルカチオン酸化剤 TPA-TFSI を用いた場合であり、Li-TFSI アニオン交換ドーピングの場合と同程度に緩やかな σ の温度依存性を示す一方で、 μ_{Hall} は低温で大きく減少している。これには電子間相互作用が関係している可能性が考えられる。

Li-TFSI アニオン交換ドーピングを用いたサンプルの μ_{Hall} は温度に対しての変化量が小さく、キャリアの熱励起に由来する温度依存性や VRH において予想される温度依存性 ($\mu \propto \exp(-(T_0/T)^a)$) [94] よりも緩やかであり、これは他のサンプルと異なった特徴である。Li-TFSI アニオン交換ドーブされた PBTBT では half filled に近い状態を実現することによって、 E_F がバンド伝導性を有する状態に位置していると考えられる。一方で伝導度の温度依存性からも明らかなように金属状態には至っておらず、弱局在の効果に注目する必要がある。

4.5.2 磁気抵抗効果効果測定

図 4.10 に例として EMIM-TFSI または Li-TFSI を用いてアニオン交換ドーピングされたサンプルの磁場に依存する二次元伝導度 $\sigma(B)$ の変化量 $\Delta\sigma = \sigma(B) - \sigma(0)$ を示す。低温まで伝導度の上昇、すなわち負の磁気抵抗効果が観測されていることが分かる。弱局在とはコヒーレントに散乱されるキャリアの干渉によって生じる現象であるため、その観測はバンド理論の描像に従うコヒーレントなキャリアが高分子半導体薄膜に存在することを示している。EMIM-TFSI を用いた場合には負の磁気抵抗効果は低温では小さくなるとともに、正の磁気抵抗効果が支配的になっていく様子が観測されている。一方で Li-TFSI を用いた場合には今回測定された中で最も低温である 2 K においても明瞭な負の磁気抵抗効果が観測されている。

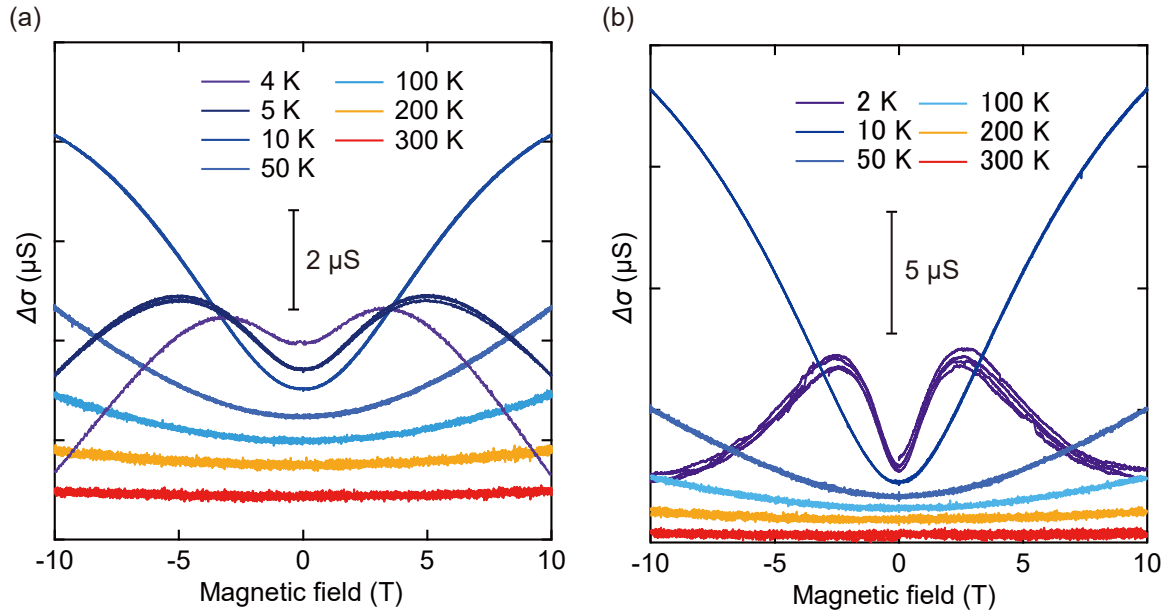


図 4.10 磁気抵抗効果。(a)EMIM-TFSI、(b)Li-TFSI をそれぞれ用いてアニオン交換ドーピングされた PBTTT 薄膜における磁気抵抗効果測定結果。

観測された負の磁気抵抗効果のフィッティングを式 (4.8) に示した層数を考慮した HLN モデルに従って行った。Li-TFSI を用いてアニオン交換ドーピングされたサンプルにおけるフィッティング例を図 4.11 に示す。負の磁気抵抗効果は磁場に対して digamma 関数による振る舞いを示すが、この関数は印加する磁場 B が特徴的な磁場 B_i と同程度までの領域では B^2 に近い挙動を示し、 $B \gg B_i$ では $B^{1/2}$ に近い挙動を示す。そのため、非弾性散乱に由来する B_ϕ よりも大きな磁場領域では負の磁気抵抗効果の B に対する依存性が小さくなり、正の磁気抵抗効果による相殺が生じやすくなる。これを考慮し、一部の正の磁気抵抗効果の影響が大きい場合を除いて $2B_\phi$ 以下において測定結果を digamma 関数を用いてフィッティングした。

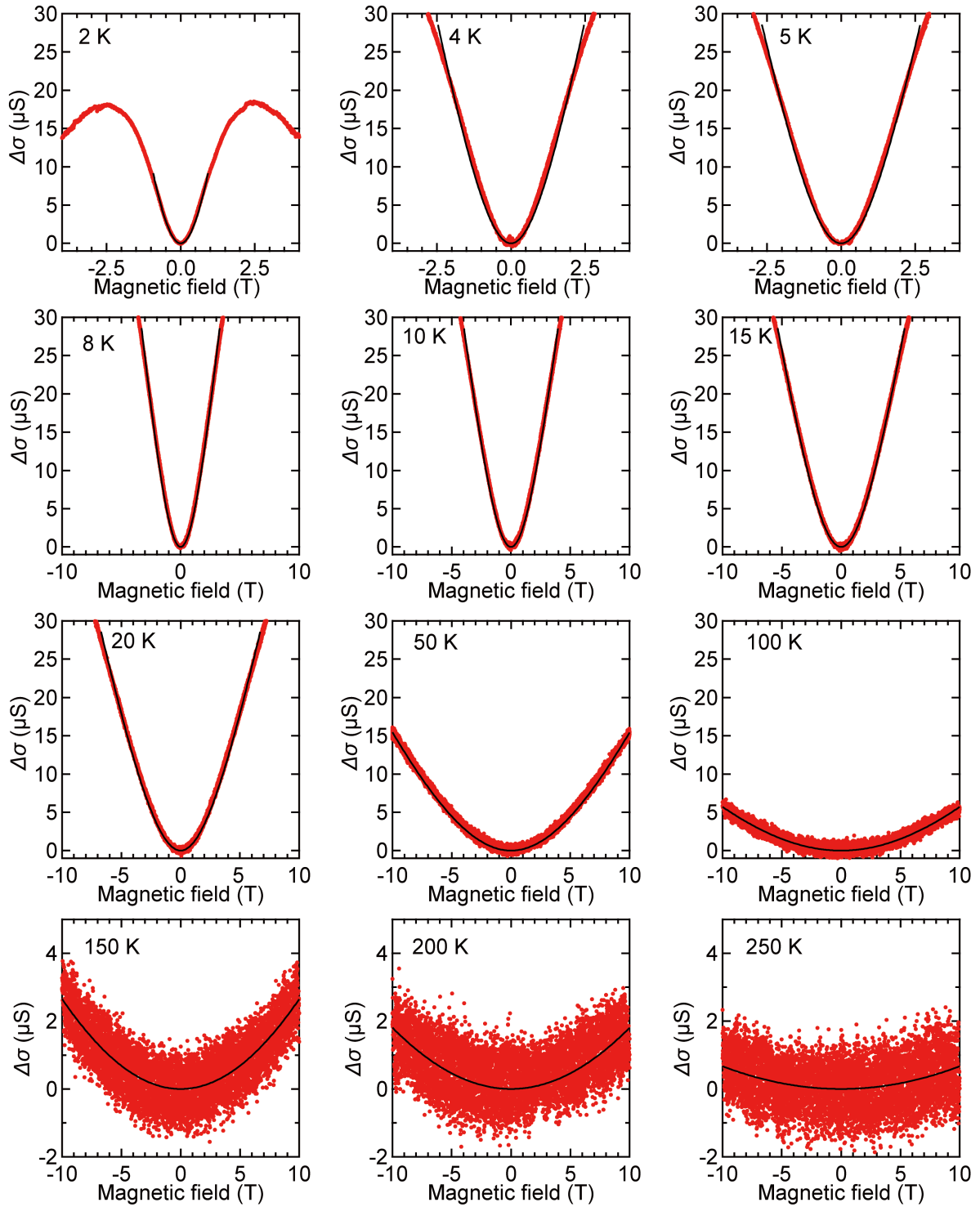


図 4.11 負の磁気抵抗効果のフィッティング例。Li-TFSI を用いてアニオン交換ドーピングされたサンプルにおける磁気抵抗効果(赤)と HLN モデルを用いたフィッティング(黒線)。

フィッティング結果から B_φ が求められるので式 (4.7) に従って位相コヒーレント長 λ_φ を求め、異なるドーピング手法を用いた PBTBT 薄膜のサンプルについて比較した結果を図 4.12 に示す。 λ_φ は非弾性散乱を引き起こす格子振動が抑制される低温に向かって単調増加する依存性が知られている。しかしなが

ら、Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングを除くドーピング条件では λ_ϕ が測定温度領域内で極大値を持ち、その後減少していく振る舞いが見られている。

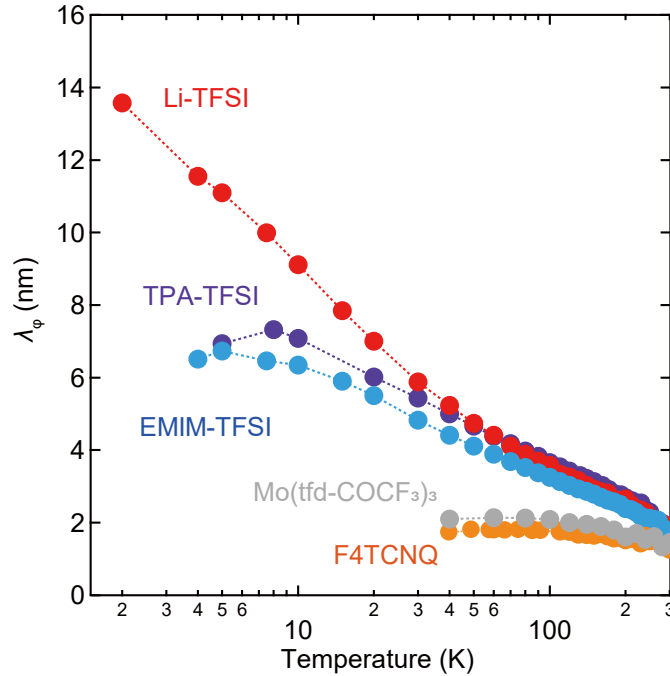


図 4.12 位相コヒーレント長の比較。各種ドーピング手法を用いた PBTTT 薄膜における負の磁気抵抗効果から見積もられた位相コヒーレント長 λ_ϕ の値。

4.5.3 磁場下における伝導測定結果に関する考察

Li-TFSI アニオン交換ドーピング以外を用いたサンプルについて、 λ_ϕ が減少へ転じる温度領域は Hall 効果移動度が急激に減少し始める温度領域と一致している。Hall 効果および弱局在に由来する磁気抵抗効果はいずれもバンド伝導性を有するキャリアから主に生じるため、バンド伝導性キャリアの数が上記の温度領域で減少していることが示唆されている。これを説明する状況としては、 E_F が局在状態に位置しているために弱局在状態へキャリアを熱励起すること必要である、ということが挙げられる (図 4.13(a))。または、電子間相互作用によって E_F 付近で状態密度が減少するソフトギャップ [90] が形成されていることが考えられる (図 4.13(b))。一方、Li-TFSI を用いたサンプルについては温度が下がるほど λ_ϕ が単調増加しており、Hall 効果測定結果と合わせて E_F がバンド伝導性を有する状態に位置していることを示している。これを模式的に表すと図 4.13(c) に相当する。Li-TFSI アニオン交換ドーピングと比較して高い伝導度と I_P 、すなわち高いキャリア密度を実現している TPA-TFSI ドーピングにおいて μ_{Hall} や λ_ϕ が低温で急激に減少していった理由は明らかではないが、電子間相互作用に由来する局在化や GIWAXS 測定において見られた g 値の違いが示すわずかな周期性乱れの差などが関連している可能性が考えられる。

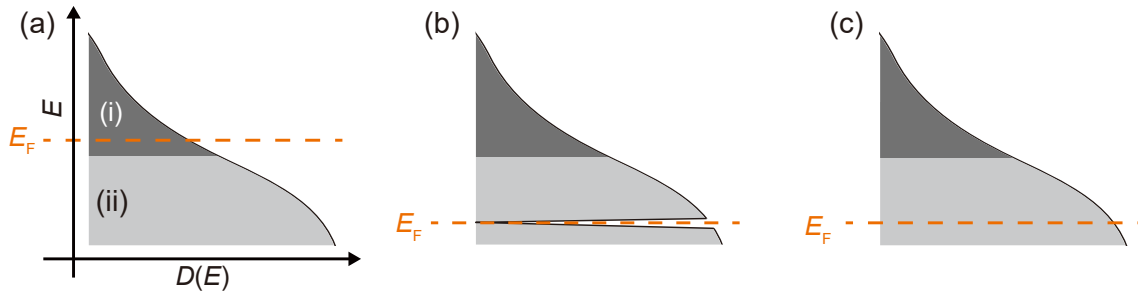


図 4.13 実験結果から予想される状態密度の局在性と E_F の位置。(i) は局在状態、(ii) はバンド伝導性の状態を表し、バンドの端から一部のみをここでは表示している。弱局在状態を伝導するためにキャリアの熱励起が必要である (a) E_F が局在状態に位置している場合、および (b) E_F において電子間相互作用に由来するソフトギャップが存在する場合。(c) 熱励起が必要でない E_F が弱局在状態に位置している場合。Li-TFSI アニオン交換ドーピングを用いたサンプルでは (c) に該当すると考えられる。

GIWAXS から評価された g 値からも明らかなように高分子半導体 ($g > 7\%$) の構造周期性は結晶材料 ($g < 1\%$) と比較すれば乱れており、バンド内の高い割合の状態に局在化の効果が働いていると考えられる。そのため、従来の化学ドーピング [62] においては E_F がバンド伝導性の弱局在状態に達するのに十分なキャリア密度が実現されていない可能性が示されていた。また、キャリア密度をより高めることができる $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ の利用は結晶性乱れを引き起こすためにバンドを占める局在化した状態の割合が増えていき、やはり E_F は局在化した状態に位置していると考えられる。構造周期性とキャリア密度を同時に高めることができるアニオン交換ドーピングによって、初めて E_F がバンド伝導性を有する弱局在状態の準位に位置することができたとと言える。

4.6 伝導度の温度依存性

続いて、ドメイン間およびドメイン内の寄与があるため一部に解釈の難しい点があるが、伝導度 σ の温度依存性について議論を行う。弱局在領域に E_F が到達している金属絶縁体転移に近い状況では局在したキャリアにおいてみられる最近接ホッピング伝導 (式 (4.1)) や VRH (式 (4.2)) とは異なった温度依存性が期待される。代表的に EMIM-TFSI または Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングおよび TPA-TFSI ドーピングされたサンプルの温度依存性を図 4.14 に示す。EMIM-TFSI アニオン交換ドーピングでは低温において Zabrodskii プロットから $1/2$ に近い傾きが観測されており、すなわち ES-VRH のモデルに一致すると考えられる。一方、Li-TFSI アニオン交換ドーピング (~ 20 K) および TPA-TFSI ドーピング (~ 50 K) においては W の値がほぼ一定の値となる領域があり、べき乗の温度依存性が確認された。なお、これらのサンプルの伝導度がより低温の領域がどのようなモデルに従っているかは明らかではない。

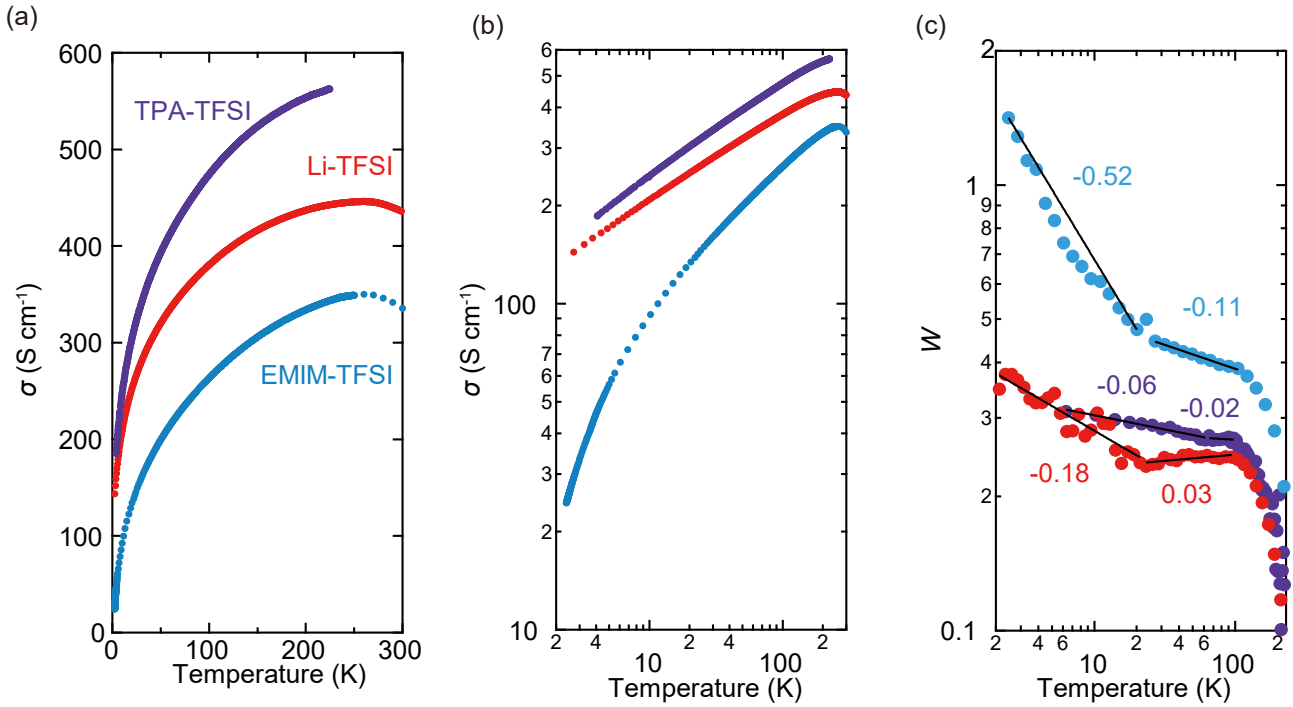


図 4.14 伝導度の温度依存性評価。EMIM-TFSI または Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングおよび TPA-TFSI ドーピングを用いたサンプルの伝導度温度依存性。(a) 線形プロット、(b) 両対数プロット、(c) Zabrodskii プロット。それぞれの直線フィッティング (黒線) における傾きの係数を表示している。

4.7 結論

第3章において開発した化学ドーピング手法を用いて PBTBT 薄膜において実現されるバンド伝導性および伝導特性について評価を行った。化学ドーピング後には PBTBT 主鎖骨格が平面化するとともにキャリア伝導に重要な π スタック間距離が短くなり、その周期性の乱れが抑制されることが判明した。依然として結晶材料と比較すれば周期性は乱れているものの、高キャリア密度のキャリア注入によって E_F がバンド伝導性を有する弱局在状態に位置することが示された。これは電子相転移などの物理現象を研究するために必要な条件であり、本研究の成果を活用することで電子相転移を探索する研究が可能となる。応用研究においては E_F 付近のバンド伝導性キャリアの高い移動度を効率的に活用することが可能になると考えられる。

第 5 章

バンド伝導性を有する 高分子半導体の移動度

高分子半導体薄膜のキャリア伝導測定はこれまでに議論した周期性乱れだけでなく、薄膜に存在するドメイン境界などの不均質性に影響を受けている。また、高分子半導体はその主鎖方向で最も高い移動度を有すると考えられるが、スピコート膜では主鎖方向がランダムに配向している。そこで本章では第 2 章において用いた液体表面上における薄膜形成手法を改良し、ドメイン境界の少ない配向超薄膜の作製およびそのキャリア伝導特性の評価に取り組んだ。また、通常の伝導測定や Hall 効果測定では注入されたキャリア全てについての平均化された情報を得ているが、エネルギー準位によってキャリアの局在性や運動性は異なると考えられる。そこで化学ドーピングされた薄膜のキャリア密度を電界効果によって微量だけ変調し、キャリア数の増減が起こる E_F 付近に位置する最も運動性が高いキャリアの移動度を評価することに取り組んだ。本章では以上の取り組みを通して、高分子半導体において本質的に実現されている移動度を見積もり、半導体材料としてのポテンシャルを評価することを目指した。

5.1 実験手法

5.1.1 配向超薄膜の作製

第 2 章で見たように、分子の再配列が促進される加熱されたイオン液体の液面上では高配向な高分子半導体薄膜を作製することができる。このような環境では圧縮などの操作を行わなくても分子が自己組織化によって秩序構造を形成する可能性がある。そこで 0.02 wt% 程度の低濃度の高分子半導体溶液を 120 °C のイオン液体表面に滴下し、静置した後に液体表面から基板へ薄膜を転写した (図 5.1)。この時、薄膜がトラフの縁にそって形成されることが確認された。

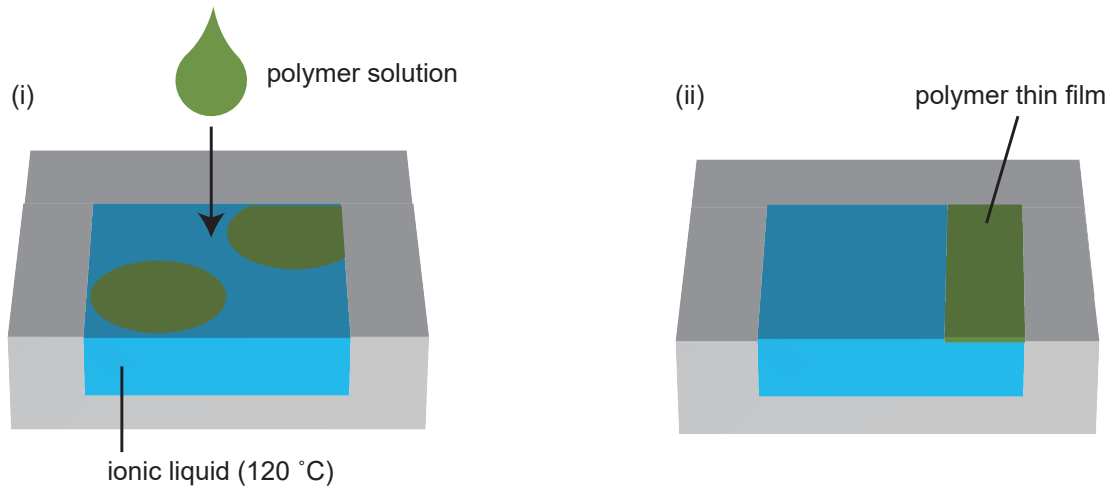


図 5.1 液体表面における自己組織化を利用した高分子半導体薄膜の作製。(i) 金属製のトラフをイオン液体で満たし、120 °C に加熱している状態で高分子半導体の溶液を滴下する。(ii) 溶液が乾燥する際、トラフの縁にそって薄膜が形成される。

5.1.2 デバイス作製

図 5.2 に本実験において用いるデバイス構造の模式図を示す。デバイス構造は半導体薄膜が化学ドーピングされている以外は FET とほぼ同様の MIS 構造である。デバイス作製ではまず、500 nm の SiO_2 酸化膜を有する Si/SiO_2 基板の表面処理を hexamethyldisilazane (HMDS) を用いて行った。この表面処理では基板の UV-Ozone 処理を行った後に HMDS を 2000 rpm の回転数でスピコート、120 °C によるポストベークの工程を用いている。HMDS 処理を行った基板へ電極および半導体薄膜の作製を行った。スピコート膜を用いる場合には Cr/Au のボトムコンタクト電極をスピコート前にシャドウマスクを用いた蒸着によって作製した。配向超薄膜を用いる場合には半導体薄膜の形成後に Au 電極をシャドウマスクを用いた蒸着によって作製した。

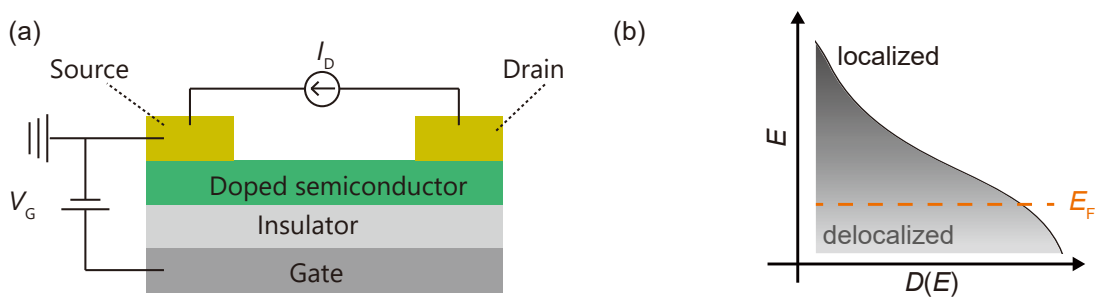


図 5.2 化学ドーピングされた半導体薄膜を用いた電界効果デバイス。(a) 化学ドーピングされた薄膜を用いた電界効果測定デバイスの模式図。なお、電気伝導度が高い状態での測定であるため、定電流モードでの測定となっている。(b) 化学ドーピングされた半導体薄膜の状態密度の模式図。エネルギー準位によって状態の局在性が異なる。電界効果を用いた場合には E_F 付近にキャリアが微量だけ追加で注入される。

なお、ここでは第3章と同様なシャドウマスクを用いており、4端子測定およびHall効果測定が可能である。続いて半導体薄膜をYAGレーザーによって4端子測定が行える形状にエッチングしている。このデバイスをAr雰囲気下でラジカルカチオン酸化剤TPA-TFSIのアセトニトリル溶液への浸漬処理を行うことによって化学ドーピングし、最後にCYTOPをスピコートすることで封止をしている。作製されたデバイスは配線の後にcryostatシステムでの測定を行った。通常のFETとは異なり電気伝導度が高い状態での測定を行うため、本実験では定電流モードを採用している。

5.1.3 電界効果を用いたキャリア移動度の評価

前章までに評価してきた電気伝導度やHall移動度からは薄膜に注入されたキャリアの平均化された情報を取得していると考えられ、これは運動性の高いキャリアが存在する E_F における移動度とは異なる[95]。特に高分子半導体には周期性乱れに由来して局在性の異なる状態が存在するため、 E_F 付近のキャリアの移動度は全体の平均と比較して著しく高い可能性がある。

化学ドーピングされた薄膜に電界効果によってキャリア量を微小に変調すると、キャリア密度の増減は E_F 付近において生じる。そのため電界効果測定によって見積もられる電界効果移動度 μ_{FE} は E_F 付近の非局在性が高いキャリアの移動度であると考えられる(図5.2(b))。電界効果によってキャリア密度が変調された場合の二次元伝導度は以下のように表すことができる。

$$\sigma_{\square} = \sigma_0 + en_{FE}\mu_{FE} \quad (5.1)$$

ここで σ_0 は化学ドーピングにより生じる伝導度、 n_{FE} は電界効果によって追加で注入されるキャリアの密度である。化学ドーピングによるキャリア密度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーであるのに対し、電界効果による追加で注入されるキャリアの密度は $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーであり、全キャリア密度の数%程度である。電界効果による二次元伝導度の増加量を $\Delta\sigma_{\square} = en_{FE}\mu_{FE}$ と表すと、 μ_{FE} は以下のように求めることができる。

$$\mu_{FE} = \frac{1}{C} \frac{d\Delta\sigma_{\square}}{dV_G} \quad (5.2)$$

ここで C はキャパシタンス、 V_G はゲート電圧である。

5.2 配向超薄膜における伝導特性の評価

5.2.1 薄膜構造の評価

液体表面上における自己組織化を利用して作製された薄膜の観察像の例を図5.3に示す。作製された薄膜を偏光下において顕微鏡を用いて観察すると特定の偏光方向においてのみ薄膜の形状が明瞭に観察されており、これは薄膜による異方性の高い光吸収を示している。高分子半導体はその主鎖と平行な偏光を強く吸収するため、形成された薄膜は広い範囲にわたって主鎖が一軸方向に配向していると考えられる。さらに、この薄膜をAFMによって観察すると、edge-on配向におけるPBTBTの分子ステップ(2.1 nm)に相当する段差が観測された。薄膜自体の膜厚は2~3分子層に相当する6~8 nm程度である。分子ステップの観測は薄膜において高い構造秩序が実現していることを示しており、高分子材料でありながら明瞭な

ラメラ構造を形成していると考えられる。以上の結果から、秩序性の高い配向超薄膜の作製に成功したことを確認した。

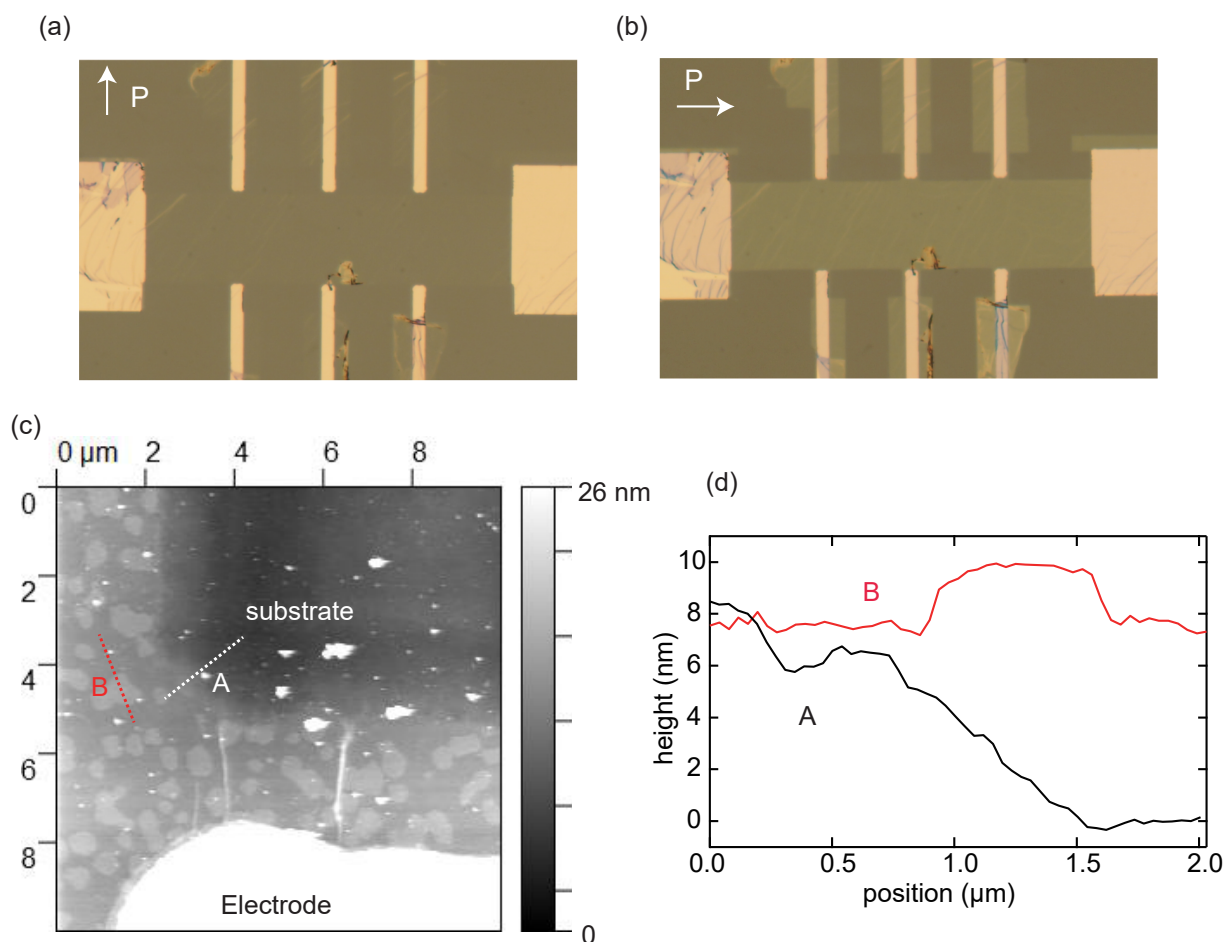


図 5.3 配向超薄膜の観察像。PBTBT 主鎖と垂直 (a) および平行 (b) に偏光を入射した際の光学顕微鏡の観察像。(c) AFM による薄膜の観察像 (d) AFM 観察によって得られた表面のプロファイル。A, B は観察像 (c) においてそれぞれ描かれている線におけるプロットである。

5.2.2 伝導特性の評価

まず、配向化およびドメイン境界減少の伝導度 σ への影響を評価するために、配向超薄膜およびスピncコート膜をラジカルカチオン酸化剤 TPA-TFSI を用いてドーピングした際に得られる σ の温度に対する依存性を図 5.4 に示す。なお、配向超薄膜は実験の都合上、一回目の測定の後には大気下での測定準備を再度行い、二回目の測定でより低温までのデータを取得している。室温における配向超薄膜の σ は 1450 S cm^{-1} であり (一回目の測定)、これはスピncコート膜の 2.4 倍程度である。

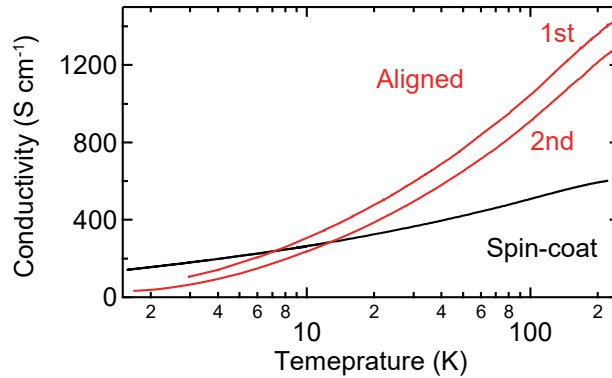


図 5.4 配向超薄膜とスピコート膜の電気伝導度の比較。ラジカルカチオン酸化剤 TPA-TFSI によってドーピングされた配向超薄膜およびスピコート膜の電気伝導度の温度依存性。配向超薄膜については温度域によって二回の測定に分かれている。

低温において配向超薄膜の伝導度はスピコート膜よりも低くなっているが、これには超薄膜化が影響している可能性が考えられる。イオン性固体は一般にバルクと表面で異なるイオンの配列を有する場合があるため、分子 2 層の配向超薄膜ではイオンの配置およびイオンによるポテンシャルの歪みがスピコート膜内部とは異なることが予想される。そのため、配向超薄膜における半導体・アニオンの配列が低温における局在化の効果を強く引き起こしている可能性が考えられる。

配向超薄膜において観測された室温における非常に高い伝導度は高い移動度に由来することが予想される。そこで、図 5.5 において Hall 効果移動度 μ_{Hall} および Hall キャリア密度 n_{Hall} を比較している。室温付近において配向超薄膜はスピコート膜と比較して μ_{Hall} は 2.4 倍、 n_{Hall} は同程度の値を有しており、移動度の向上によって電気伝導度が向上していることが分かる。また、280 K における配向超薄膜の μ_{Hall} は $5.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という有機分子を用いた半導体としては高い値を示している。

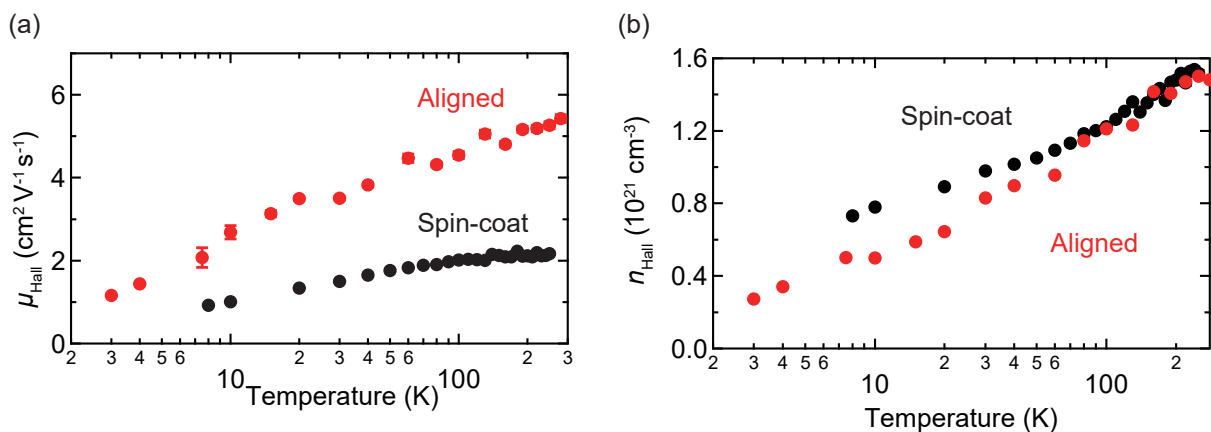


図 5.5 配向超薄膜における Hall 効果測定結果。TPA-TFSI ドーピングされた PBTBT 配向超薄膜とスピコート膜における (a) Hall 移動度および (b) Hall キャリア密度の温度依存性。

Hall 効果と同時に負の磁気抵抗効果が観測され、これについて第 4 章と同様に HLN モデルを用いて解析を行った結果を図 5.6 に示す。位相コヒーレント長 λ_ϕ の絶対値は異なるものの配向超薄膜とスピコート膜は類似した温度依存性を示しており、5 K 以下の低温では正の磁気抵抗効果が支配的となってい

る。すなわち、ある程度の温度領域まではバンド伝導性の弱局在状態をキャリアが伝導していることが示されている。

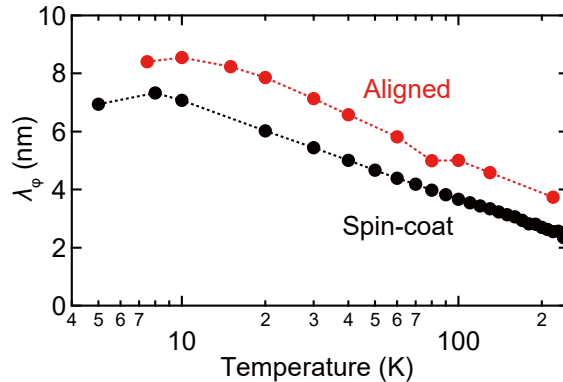


図 5.6 配向超薄膜における位相コヒーレント長。TPA-TFSI ドーピングされた PBTBT 配向超薄膜とスピコート膜における負の磁気抵抗効果から見積もられた位相コヒーレント長 λ_ϕ の温度依存性。PBTBT 層数 N は配向超薄膜において 2、スピコート膜において 20 を用いている。

5.3 化学ドーピングされた半導体薄膜における電界効果測定

PBTBT スピコート膜 (42 nm) および配向超薄膜 (~7 nm) を TPA-TFSI によってドーピングしたデバイスにおける測定結果を図 5.7 に示す。電界効果によるキャリア密度の変調は $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーであるのに対し、化学ドーピングによって注入されているキャリア密度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーに達している。そのため、化学ドーピングされた薄膜の電界効果では 1% 程度のキャリア密度が変調されることになる。また、電界効果による変調は絶縁膜との界面においてのみ起こるため、第二層目以上の半導体膜においてキャリア密度は変調されない。以上の理由から、電界効果による伝導度の変調を観測するためには厚みの小さい薄膜を用いることが重要となる。測定結果はキャリア密度の変調に伴って線形に変化する伝導度を示しており、1% 程度の電界効果による変調を正しく観測が行われていることが分かる。

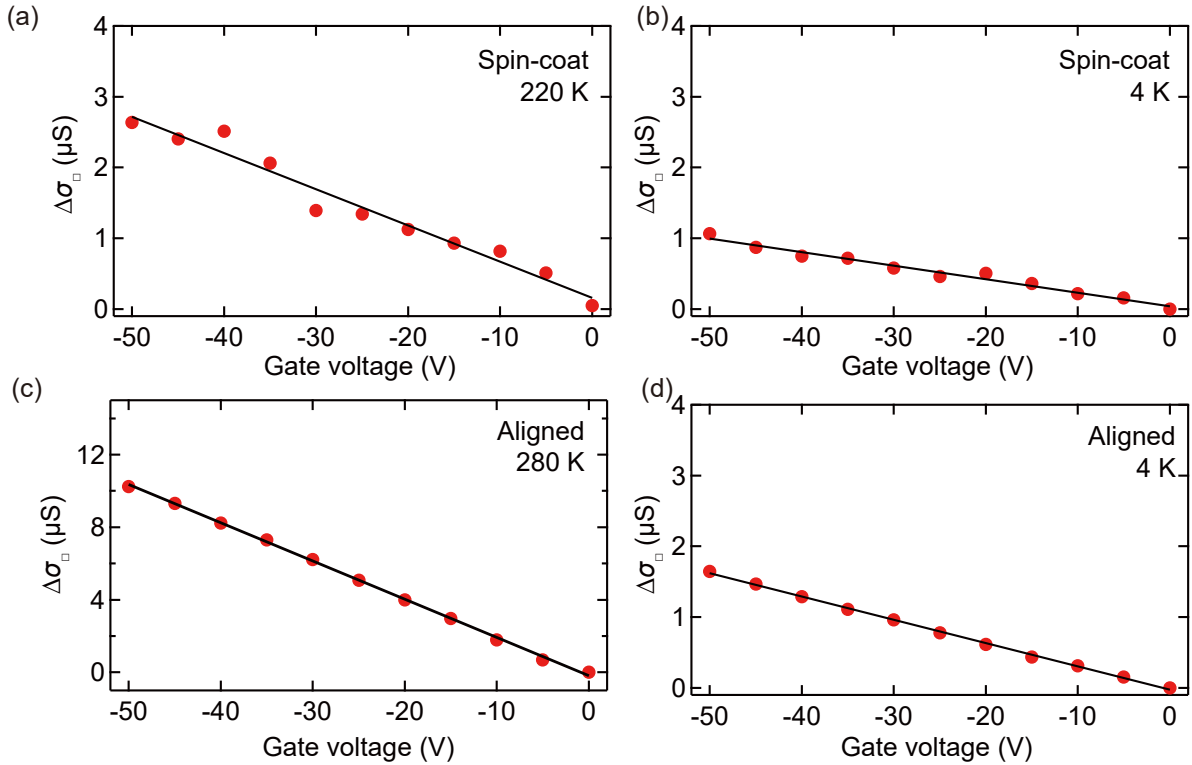


図 5.7 化学ドーピングされた半導体薄膜における電界効果測定。TPA-TFSI ドーピングされた PBTtT (a, b) スピンコート膜および (c, d) 配向超薄膜を用いた電界効果測定結果。測定温度がそれぞれ図中に示されている。

式 (5.2) より求められる μ_{FE} の温度依存性を評価した結果を図 5.8(a) に示す。なお、270 K 以上では薄膜から水などの不純物の脱離が起こるため、温度依存性に飛びが見られている。室温付近における値はスピンコート膜では $6.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度、配向超薄膜では $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度まで達している。これは μ_{Hall} と比較して 3~5 倍程度大きい値であり、 E_F におけるキャリアの運動性は全キャリアの平均と比較して非常に高いことが示された。また、ホッピング伝導において観測される $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比較して 1 桁以上大きい配向超薄膜における μ_{FE} はバンド伝導性キャリアに由来するものと理解でき、低分子単結晶における移動度 ($20 \sim 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) にも匹敵する値である。

μ_{FE} は低温へ向かって減少しており、その温度依存性を解析するためにアレニウスプロットを作成した (図 5.8(b, c))。配向超薄膜ではプロットに変曲点が見られたが、スピンコート膜については広い温度範囲において直線性が確認された。このプロットより活性化エネルギーを求めると $300 \text{ } \mu\text{eV}$ 程度と非常に小さい値を示しており、キャリア伝導における活性化があるとしても有機半導体を用いた FET において通常観測される $20 \sim 200 \text{ meV}$ よりも 2 桁以上小さいオーダーであることが分かる。これは E_F がバンド内部に位置しているという第 3 章における描像と一致するものである。この値はドメイン境界における活性化や電子間相互作用に由来する E_F におけるソフトギャップの形成に由来する可能性が考えられる。

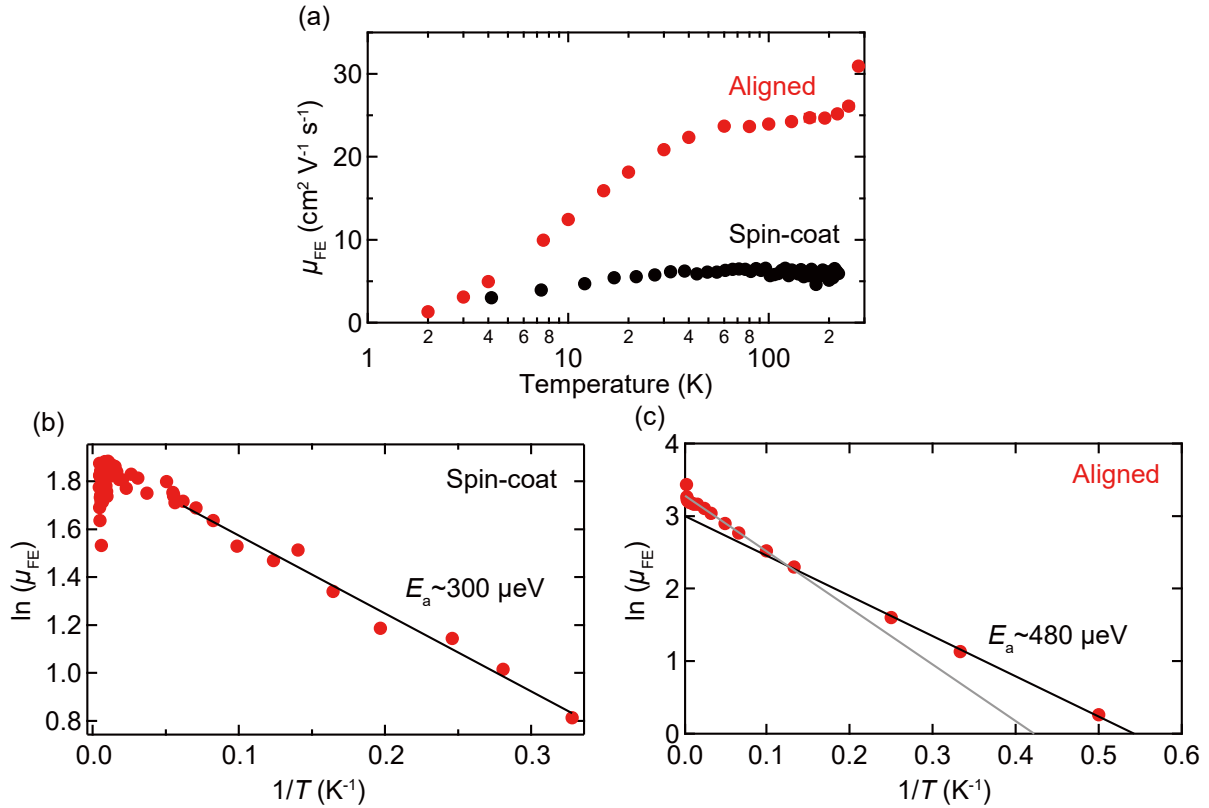


図 5.8 電界効果移動度の温度依存性。(a)TPA-TFSI ドーピングされた PBTTT スピンコート膜および配向超薄膜における電界効果移動度 μ_{FE} の温度依存性。(b) スピンコート膜および (c) 配向超薄膜における μ_{FE} のアレニウスプロット。黒線で示したフィッティング結果とともに活性化エネルギー E_a を示している。

5.4 結論

液体表面上における分子の自己組織化を利用することによって PBTTT 薄膜を作製した結果、分子ステップが観測される程度に秩序構造を有する 2~3 分子層の配向超薄膜を得ることに成功した。ドメイン境界が少なく主鎖が高配向化した超薄膜では $1,400 \text{ S cm}^{-1}$ を超える非常に高い伝導度が観測された。二次元伝導度を考えると分子 1 層あたり 0.5 mS という非常に高い値であり、これはバンド伝導性に由来する $\sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にも達する高い移動度によって実現されていることが電界効果測定より示された。スパッタによって作製される透明電極 ITO は高伝導度が得られる製膜条件においてキャリアの平均移動度 $\sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、伝導度 $\sim 8,000 \text{ S cm}^{-1}$ であり [96]、これに匹敵する移動度が溶液プロセス高分子半導体において実現された。市販品ではより低い伝導度の ITO も多く用いられていることも考慮すると、今後のさらなる高分子半導体の構造制御や格納アニオンの最適化による溶液プロセス導電性材料の開発および応用展開が進展すると期待される。

第 6 章

総括・展望

6.1 総括

本研究では高分子半導体材料におけるバンド伝導性の研究に取り組んだ。第 1 章で議論したようにバンド伝導において前提となる構造周期性は結晶材料 ($g < 1\%$) と比較して高分子半導体 ($g > 7\%$) では非常に乱れている。また、高い局在状態密度によって E_F がピン止めされる効果もあり、高分子半導体ではホッピング伝導のみが実現可能であると考えられてきた。第 2 章では材料研究の歴史を通して開発された、 π 共役により広がった HOMO、主鎖の平面性、短い π スタック間距離と edge-on 配向というキャリア伝導に有利な特徴を持つ CDT-BTZ に対して液体表面上における主鎖配向化プロセスを適用し、FET を作製した。高分子半導体 FET として初めて $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える線形移動度、 $d\mu/dT < 0$ の温度依存性、Hall 効果を観測し、高分子半導体においてバンド理論が成り立つことを実証した。局在状態密度の高い系においてバンド伝導性を顕在化させるには高キャリア密度のドーピングが必要であり、第 3 章では化学ドーピング手法の開発に取り組んだ。アニオン交換ドーピングという新たな手法を考案し、そのメカニズムを検証した結果、酸化還元ポテンシャルによって駆動される化学ドーピングにアニオン交換の Gibbs 自由エネルギー利得による追加の駆動力を付与できることを明らかにした。半導体薄膜に格納されるアニオンを選択できる本手法によって、薄膜における高キャリア密度と安定性と構造周期性の向上を同時に実現することができた。第 4 章では化学ドーピングされた高分子半導体薄膜における π スタック周期性、磁化率、Hall 移動度、位相コヒーレント長の評価を通してバンド伝導性の評価を行った。Li-TFSI によるアニオン交換ドーピングを用いると、 π スタック間距離は短くなるとともにその周期性乱れが抑制され、バンド伝導性を有する弱局在した状態に E_F が位置することが明らかになった。溶液プロセスされた高分子半導体薄膜においてバンド伝導が低温まで支配的である例はこれが初めてであり、この成果によって電子相転移の研究が今後可能になる。第 5 章では主鎖配向方向やドメイン境界の影響を排除する配向超薄膜を作製するとともに、化学ドーピングと組み合わせた電界効果による E_F 付近のキャリア移動度評価に取り組んだ。その結果、バンド伝導性を有する化学ドーピングされた高分子半導体では室温付近で $\sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度までの高い移動度が実現することが明らかになった。

本研究によってホッピング伝導が支配的であると考えられてきた高分子半導体におけるバンド伝導性の実証された。バンド伝導性を顕在化させるには強い分子間相互作用を実現する短い π スタック間距離や周期性乱れの抑制、高キャリア密度の注入が重要であることが示され、これらを実現可能にするブ

ロセス技術の開発に成功した。低分子単結晶 ($20\sim40\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) に匹敵するキャリアの移動度 ($\sim 30\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) はバンド伝導性によって実現されたと考えられる。本研究において定量評価された π スタック周期性とキャリア密度は高移動度を実現するための分子設計における指標として用いることができる。今後のさらなる周期性乱れの抑制や局在状態への理解が高分子半導体のバンド伝導性への理解を深めるために重要であり、計算科学、合成化学、ソフトマター、電気化学、物性物理など様々な分野の知見を統合して取り組まれることが期待される。

6.2 展望

本研究によって高分子半導体においてバンド伝導性が実現することが示され、溶液プロセス適性やドーピング適性とバンド伝導性を併せ持つ材料群が発見された。この材料群について期待される展開をいくつかのトピックに分けて紹介する。

6.2.1 導電性材料としての伝導特性の向上

本研究において実現された高い伝導度を有する化学ドーピングされた **PBTTT**(配向超薄膜において $1,400\text{ S cm}^{-1}$) と他の導電性材料の比較について考える。配向化処理を施したポリアセチレンでは伝導度 $10,000\text{ S cm}^{-1}$ 程度が達成されている [4]。これは $1\times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ という化学ドーピングされた **PBTTT** よりも1桁高いキャリア密度に由来するものである。キャリア密度の違いが生じた要素としては本質的なドーピング量の違い以外にも **PBTTT** では絶縁性のアルキル鎖が体積の $60\sim 70\%$ を占めていることが挙げられる。なお、二次元のシート伝導度で比較すると、化学ドーピングされた **PBTTT** の伝導度は有機高分子半導体として実現された最も高い値に近づいていると考えられる。なお、ポリアセチレンなどの導電性高分子は溶液プロセス適性を有さないという実用化への問題がある。

すでに商用化が進んでいる溶液プロセスが可能な **PEDOT:PSS** の伝導度は、市販品では $200\sim 300\text{ S cm}^{-1}$ 程度が一般的であるが、近年の研究の進展によって $1,000\text{ S cm}^{-1}$ 程度が実現されている [23]。他の有機半導体材料への良好な注入特性を示すことが多いために有機発光ダイオードや太陽電池などのデバイスにおける電極としての活用などが検討されている [97]。このような応用展開は高い伝導度が実現された化学ドーピングされた **PBTTT** についても今後期待されると考えられる。**PEDOT:PSS** はプロセス制御が困難な水を溶媒とするのに対して、**PBTTT** は有機溶媒による溶液からプロセスが可能である利点を有している。また、**PEDOT:PSS** では親水性アニオンを用いるために大気安定性の課題は抱えるものの、化学ドーピングされた **PBTTT** では疎水性アニオンを用いることが可能であるため、アニオン種を選択により安定性向上が可能である。

スパッタにより作製される **ITO** の伝導度 ($\sim 8,000\text{ S cm}^{-1}$) は **PBTTT** における値の $5\sim 6$ 倍程度であるものの、**ITO** のキャリアの平均移動度 ($\sim 30\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) と化学ドーピングされた **PBTTT** の最も運動性の高いキャリアの移動度は同程度に迫っている。商用製品ではこれよりも低い伝導度の **ITO** もよく用いられており、容易に大面積の薄膜を作製可能な溶液プロセス高分子半導体は電極やアンテナ、電磁シールドなど様々な導電性材料の応用に用いられるポテンシャルを有すると考えられる。

以上の比較から、化学ドーピングされた **PBTTT** は導電性材料への応用を期待できる伝導特性と物理化

学的特性を有していると考えられる。溶液プロセス可能な導電性材料においてさらなる伝導特性向上に取り組むためには、バンド伝導性に由来する高移動度を活用することが有効な方針の一つとして考えられる。乱れた三次元ネットワーク構造を有する PEDOT:PSS 薄膜ではバンド伝導性を示す Hall 効果や Pauli 常磁性は観測されておらず [62]、PBTBT 薄膜における二次元テラス構造のように比較的高い構造周期性を有する高分子半導体がバンド伝導性に由来する高移動度の実現には有利であると考えられる。

移動度はバンド伝導のモデルにおいて以下の式で表される。

$$\mu = e\tau/m^* \quad (6.1)$$

ここで τ は緩和時間、 m^* は有効質量である。 τ や m^* は一般に分子の集合体構造に依存するため、集合体構造が決定されるまで予測することは難しい。ところが高分子半導体の主鎖方向の m^* については、主鎖方向の周期性が重合するモノマーによって決定されるために予想や制御がしやすいと考えられる。この主鎖方向の周期ポテンシャルは重合するモノマーの HOMO 準位および LUMO 準位によって変化するため、豊富なモノマーユニットの選択肢が自在なバンドの制御を可能にすると考えられる。実際にはこれらの軌道準位だけでなく、重合されたモノマーどうしの軌道のカップリングも重要な役割を果たしており、様々なモノマーを用いた際の主鎖方向の有効質量が計算されている [98]。なお、この計算結果によると CDT-BTZ はこれまでに開発された高分子半導体の中では有効質量が小さい部類に入るが、さらに小さい有効質量が予想される材料も提案されている。バンド理論と材料設計の知見を組み合わせることでバンド伝導性高分子半導体における移動度および伝導度の向上が期待される。

6.2.2 熱電変換素子への応用

有機材料は無機材料と比較して格子が柔らかく、熱伝導率が低いという特徴を有している。この低い熱伝導率と高い伝導特性は熱電変換材料に求められる性質であり、PBTBT を含む高分子半導体に化学ドーピング処理を施した膜における熱電変換特性は近年盛んに研究されている [99]。熱電変換素子の性能指数は無次元の ZT として以下のように表される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (6.2)$$

ここで S は単位温度差あたりの起電力を表すゼーベック係数、 κ は熱伝導率である。バンド伝導性の材料の S は Mott の式によって表されることが知られている [100]。

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{\sigma'_E(E_F)}{\sigma_E(E_F)} T \quad (6.3)$$

$\sigma_E(E)$ は以下の関係から定義される。

$$\sigma = - \int \sigma_E(E) \frac{\partial f_{FD}(E)}{\partial E} dE \quad (6.4)$$

ここで $f_{FD}(E)$ はフェルミディラック分布関数である。また、 $\sigma'_E(E)$ は $\sigma_E(E)$ の E 微分である。大きな S を実現するために、この微分の項を大きくすることを考える。 $\sigma_E(E)$ はエネルギー E に位置する状態からの伝導度への寄与と解釈でき、その E 依存性を大きくするには状態密度 $D(E)$ の E 依存性を大きくす

ればよく、これは狭いバンド幅を有する材料において実現される。高分子半導体の主鎖方向のバンド幅は先述したようにモノマーユニットの選択によって調整できると予想されており [98]、熱電変換効率を向上するための材料設計が可能であると考えられる。なお、一般に σ と S はトレードオフの関係を持つが [99]、 ZT の値に対して S は二乗の寄与を生み出すために、 σ の減少を抑えながら S を向上することは合理的なアプローチであると考えられる。

6.2.3 電子相転移の研究

本研究によって低温までバンド伝導が支配的である状態を高分子半導体において実現した。これは電子相転移に必要な要素であり、電子相転移の研究が今後展開されることが期待される。また、本研究では半導体薄膜に格納するアニオンを自在に選択する手法の開発しているが、格納アニオンは半導体薄膜の物性に対して重要な役割を持つ可能性が考えられる。例としては、有機導体における常圧かつ超電導転移温度 $T_c > 10\text{ K}$ を初めて達成した研究は鎖状のポリアニオンを用いることによって実現されている [101]。また、本研究で格納に成功したアニオンの一つである FeCl_4^- は有機導体に磁性を取り込む際に用いられているアニオンであり [86]、金属状態に近い高分子半導体と磁性アニオンがどのような相互作用を持つかを検証することが今後期待される。このように、多様な機能性アニオンと金属状態に近い高分子半導体の組み合わせによって新たな機能性材料が誕生することが期待される。

参考文献

- [1] 東京大学、NEDO、他、塗布型有機半導体による RF-ID タグ (2016).
- [2] FUJIFILM, 熱電変換モジュール (2013).
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang & A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 578–580 (1977).
- [4] D.-S. Suh *et al.* Linear high-field magnetoconductivity of doped polyacetylene up to 30 Tesla. *Physical Review B* **65**, 165210 (2002).
- [5] V. Coropceanu *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews* **107**, 926–952 (2007).
- [6] I. McCulloch *et al.* Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature Materials* **5**, 328 (2006).
- [7] R. Noriega *et al.* A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nature Materials* **12**, 1038–44 (2013).
- [8] H. Akamatu, H. Inokuchi & Y. Matsunaga. Electrical conductivity of the perylene–bromine complex. *Nature* **173**, 168 (1954).
- [9] G. Saito & Y. Yoshida. Development of Conductive Organic Molecular Assemblies: Organic Metals, superconductors, and exotic functional materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **80**, 1–137 (2007).
- [10] J. Burroughes *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [11] J. Ma, S. Li & Y. Jiang. A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules* **35**, 1109–1115 (2002).
- [12] W.-s. Huang, B. D. Humphrey & A. G. Macdiarmid. Polyaniline, A Novel Conducting Polymer. *Journal of the Chemical Society* **82**, 2385–2400 (1986).
- [13] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer & W.-P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics* **60**, 781 (1988).
- [14] J. L. Bredas & G. B. Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts*

- of Chemical Research* **18**, 309–315 (1985).
- [15] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *The Journal of Chemical Physics* **24**, 966–978 (1956).
- [16] V. Podzorov *et al.* Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters* **93**, 086602 (2004).
- [17] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu & Y. Iwasa. Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1393 (2005).
- [18] V. Podzorov, E. Menard, J. Rogers & M. Gershenson. Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters* **95**, 226601 (2005).
- [19] S. Fratini, D. Mayou & S. Ciuchi. The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials. *Advanced Functional Materials* **26**, 2292–2315 (2016).
- [20] T. Kubo *et al.* Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain. *Nature Communications* **7**, 11156 (2016).
- [21] J. Tsurumi *et al.* Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors. *Nature Physics* **13**, 994 (2017).
- [22] S. Ghosh, J. Rasmusson & O. Inganäs. Supramolecular Self-Assembly for Enhanced Conductivity in Conjugated Polymer Blends: Ionic Crosslinking in Blends of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) and Poly(vinylpyrrolidone). *Advanced Materials* **10**, 1097–1099 (1998).
- [23] Y. H. Kim *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials* **21**, 1076–1081 (2011).
- [24] Z. Bao, A. Dodabalapur & A. J. Lovinger. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters* **69**, 4108–4110 (1996).
- [25] S. Cho *et al.* Thermal annealing-induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *Journal of Applied Physics* **100**, 114503 (2006).
- [26] L. Brandão, J. Viana, D. G. Bucknall & G. Bernardo. Solventless processing of conjugated polymers—A review. *Synthetic Metals* **197**, 23–33 (2014).
- [27] E. Cho *et al.* Three-dimensional packing structure and electronic properties of biaxially oriented poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) films. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 6177–6190 (2012).
- [28] J.-F. Chang, H. Sirringhaus, M. Giles, M. Heeney & I. McCulloch. Relative importance of polaron activation and disorder on charge transport in high-mobility conjugated polymer field-effect transistors. *Physical Review B* **76**, 205204 (2007).
- [29] H. Matsui *et al.* Correlation between interdomain carrier hopping and apparent mobility in polycrystalline organic transistors as investigated by electron spin resonance. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **85**, 1–9 (2012).

-
- [30] T. Prosa, J. Moulton, A. Heeger & M. Winokur. Diffraction line-shape analysis of poly(3-dodecylthiophene): A study of layer disorder through the liquid crystalline polymer transition. *Macromolecules* **32**, 4000–4009 (1999).
- [31] J. Rivnay, R. Noriega, R. J. Kline, A. Salleo & M. F. Toney. Quantitative analysis of lattice disorder and crystallite size in organic semiconductor thin films. *Physical Review B* **84**, 045203 (2011).
- [32] J. Rivnay *et al.* Structural origin of gap states in semicrystalline polymers and the implications for charge transport. *Physical Review B* **83**, 121306 (2011).
- [33] D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney & A. Salleo. The chemical and structural origin of efficient p-type doping in P3HT. *Organic Electronics* **14**, 1330–1336 (2013).
- [34] S. Wang, M. Ha, M. Manno, C. D. Frisbie & C. Leighton. Hopping transport and the Hall effect near the insulator–metal transition in electrochemically gated poly(3-hexylthiophene) transistors. *Nature Communications* **3**, 1210 (2012).
- [35] Y. Xia, J. H. Cho, J. Lee, P. P. Ruden & C. D. Frisbie. Comparison of the mobility–carrier density relation in polymer and single-crystal organic transistors employing vacuum and liquid gate dielectrics. *Advanced Materials* **21**, 2174–2179 (2009).
- [36] J. Soeda *et al.* Highly Oriented Polymer Semiconductor Films Compressed at the Surface of Ionic Liquids for High-Performance Polymeric Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **26**, 6430–6435 (2014).
- [37] D. Venkateshvaran *et al.* Approaching disorder-free transport in high-mobility conjugated polymers. *Nature* **515**, 384 (2014).
- [38] A. Troisi & A. Shaw. Very large π -conjugation despite strong nonplanarity: A path for designing new semiconducting polymers. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 4689–4694 (2016).
- [39] H. Huang, L. Yang, A. Facchetti & T. J. Marks. Organic and polymeric semiconductors enhanced by noncovalent conformational locks. *Chemical Reviews* **117**, 10291–10318 (2017).
- [40] T. Lei, J.-H. Dou & J. Pei. Influence of Alkyl Chain Branching Positions on the Hole Mobilities of Polymer Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **24**, 6457–6461 (2012).
- [41] J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. da Silva Filho & J. Cornil. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**, 5804–5809 (2002).
- [42] R. J. Bushby, S. M. Kelly & M. O'Neill. *Liquid crystalline semiconductors: materials, properties and applications*, vol. 169 (Springer Science & Business Media, 2012).
- [43] H. Sirringhaus *et al.* Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. *Applied Physics Letters* **77**, 406–408 (2000).
- [44] L. Biniek, N. Leclerc, T. Heiser, R. Bechara & M. Brinkmann. Large scale alignment and charge transport anisotropy of pBTTT films oriented by high temperature rubbing. *Macromolecules* **46**, 4014–4023 (2013).

- [45] H.-R. Tseng *et al.* High mobility field effect transistors based on macroscopically oriented regioregular copolymers. *Nano Letters* **12**, 6353–6357 (2012).
- [46] H.-R. Tseng *et al.* High-Mobility Field-Effect Transistors Fabricated with Macroscopic Aligned Semiconducting Polymers. *Advanced Materials* **26**, 2993–2998 (2014).
- [47] S. Schott *et al.* Charge-Transport Anisotropy in a Uniaxially Aligned Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymer. *Advanced Materials* **27**, 7356–7364 (2015).
- [48] H. N. Tsao *et al.* Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2605–2612 (2011).
- [49] D. Niedzialek *et al.* Probing the Relation Between Charge Transport and Supramolecular Organization Down to ångström Resolution in a Benzothiadiazole-Cyclopentadithiophene Copolymer. *Advanced Materials* **25**, 1939–1947 (2013).
- [50] W. Zhang *et al.* Indacenodithiophene semiconducting polymers for high-performance, air-stable transistors. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 11437–11439 (2010).
- [51] H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama & N. Ueno. Electronic processes in organic electronics. *Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties*, Springer Series in Materials Science, Volume 209. ISBN 978-4-431-55205-5. Springer Japan, 2015 (2015).
- [52] M. Nikolka *et al.* Performance Improvements in Conjugated Polymer Devices by Removal of Water-Induced Traps. *Advanced Materials* **30**, 1801874 (2018).
- [53] H. Fukuyama, H. Ebisawa & Y. Wada. Theory of Hall effect. I: Nearly free electron. *Progress of Theoretical Physics* **42**, 494–511 (1969).
- [54] L. Friedman & M. Pollak. The Hall effect in the variable-range-hopping regime. *Philosophical Magazine B* **44**, 487–507 (1981).
- [55] M. Gruenewald, H. Mueller, P. Thomas & D. Wuertz. The hopping hall mobility—A percolation approach. *Solid State Communications* **38**, 1011–1014 (1981).
- [56] K. Sakai *et al.* The emergence of charge coherence in soft molecular organic semiconductors via the suppression of thermal fluctuations. *NPG Asia Materials* **8**, e252 (2016).
- [57] H. Yi, Y. Gartstein & V. Podzorov. Charge carrier coherence and hall effect in organic semiconductors. *Scientific Reports* **6**, 23650 (2016).
- [58] E. G. Bittle, J. I. Basham, T. N. Jackson, O. D. Jurchescu & D. J. Gundlach. Mobility overestimation due to gated contacts in organic field-effect transistors. *Nature Communications* **7**, 10908 (2016).
- [59] H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus & V. Podzorov. Critical assessment of charge mobility extraction in FETs. *Nature Materials* **17**, 2 (2017).
- [60] N. Martino *et al.* Mapping orientational order of charge-probed domains in a semiconducting polymer. *ACS Nano* **8**, 5968–5978 (2014).
- [61] F. Molina-Lopez *et al.* Enhancing Molecular Alignment and Charge Transport of Solution-Sheared Semiconducting Polymer Films by the Electrical-Blade Effect. *Advanced Electronic*

- Materials* 1800110 (2018).
- [62] K. Kang *et al.* 2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion. *Nature Materials* **15**, 896 (2016).
- [63] Y. Q. Gao, Y. Georgievskii & R. Marcus. On the theory of electron transfer reactions at semiconductor electrode/liquid interfaces. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 3358–3369 (2000).
- [64] I. E. Jacobs & A. J. Moulé. Controlling molecular doping in organic semiconductors. *Advanced Materials* **29**, 1703063 (2017).
- [65] B. Lüssem *et al.* Doped organic transistors. *Chemical Reviews* **116**, 13714–13751 (2016).
- [66] J. Meyer *et al.* Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Advanced Materials* **24**, 5408–5427 (2012).
- [67] C. Y. Kao *et al.* Doping of conjugated polythiophenes with alkyl silanes. *Advanced Functional Materials* **19**, 1906–1911 (2009).
- [68] U. Mayer, V. Gutmann & W. Gerger. The acceptor number—A quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **106**, 1235–1257 (1975).
- [69] U. Fekl, B. Sarkar, W. Kaim, M. Zimmer-De Iuliis & N. Nguyen. Tuning of the Spin Distribution between Ligand-and Metal-Based Spin: Electron Paramagnetic Resonance of Mixed-Ligand Molybdenum Tris(dithiolene) Complex Anions. *Inorganic Chemistry* **50**, 8685–8687 (2011).
- [70] T. Liu & A. Troisi. Understanding the microscopic origin of the very high charge mobility in PBTTT: tolerance of thermal disorder. *Advanced Functional Materials* **24**, 925–933 (2014).
- [71] P.-J. Chia *et al.* Direct evidence for the role of the madelung potential in determining the work function of doped organic semiconductors. *Physical Review Letters* **102**, 096602 (2009).
- [72] I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler & N. Koch. Molecular electrical doping of organic semiconductors: fundamental mechanisms and emerging dopant design rules. *Accounts of Chemical Research* **49**, 370–378 (2016).
- [73] R.-Q. Png *et al.* Madelung and hubbard interactions in polaron band model of doped organic semiconductors. *Nature Communications* **7**, 11948 (2016).
- [74] T. H. Le, J. Lu, A. M. Bond & L. L. Martin. Identification of TCNQF4 redox levels using spectroscopic and electrochemical fingerprints (TCNQF4= 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane). *Inorganica Chimica Acta* **395**, 252–254 (2013).
- [75] K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow, W. Xu & C. A. Angell. LiBOB as salt for lithium-ion batteries: a possible solution for high temperature operation. *Electrochemical and Solid-State Letters* **5**, A26–A29 (2002).
- [76] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi & H.-K. Liu. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chemistry-A European Journal* **17**, 14326–14346 (2011).
- [77] J.-P. Doucet & J. Weber. *Computer-aided molecular design: theory and applications* (Elsevier, 1996).
- [78] S. Zahn, D. R. MacFarlane & E. I. Izgorodina. Assessment of Kohn–Sham density functional

- theory and Møller–Plesset perturbation theory for ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 13664–13675 (2013).
- [79] R. G. Pearson. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. *Coordination Chemistry Reviews* **100**, 403–425 (1990).
- [80] E. Jónsson & P. Johansson. Electrochemical oxidation stability of anions for modern battery electrolytes: a CBS and DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 3697–3703 (2015).
- [81] P. Johansson. Intrinsic anion oxidation potentials. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 12077–12080 (2006).
- [82] 袴谷凌平, 窪孝祥, 山下侑, 藤本亮, 渡邊峻一郎, 岡本敏宏, 竹谷 純一. 化学ドーピングされた有機半導体単結晶の歪み効果. 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018).
- [83] J. O. Guardado & A. Salleo. Structural Effects of Gating Poly(3-hexylthiophene) through an Ionic Liquid. *Advanced Functional Materials* **27**, 1701791 (2017).
- [84] R. Fujimoto *et al.* Control of molecular doping in conjugated polymers by thermal annealing. *Organic Electronics* **47**, 139–146 (2017).
- [85] C. G. Tang *et al.* Doped polymer semiconductors with ultrahigh and ultralow work functions for ohmic contacts. *Nature* **539**, 536 (2016).
- [86] T. Enoki & A. Miyazaki. Magnetic TTF-based charge-transfer complexes. *Chemical Reviews* **104**, 5449–5478 (2004).
- [87] 長岡洋介. 局在量子ホール効果 密度波. 岩波講座現代の物理学 **18** (1993).
- [88] P. A. Lee & T. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics* **57**, 287 (1985).
- [89] S. Hikami, A. I. Larkin & Y. Nagaoka. Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system. *Progress of Theoretical Physics* **63**, 707–710 (1980).
- [90] B. I. Shklovskii & A. L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*, vol. 45 (Springer Science & Business Media, 2013).
- [91] A. Zabrodskii & K. Zinoveva. Low-temperature conductivity and metal–insulator transition in compensated n-Ge. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki* **86**, 742 (1984).
- [92] H. Tanaka, M. Hirata, S. Watanabe & S.-i. Kuroda. Microscopic signature of metallic state in semicrystalline conjugated polymers doped with fluoroalkylsilane molecules. *Advanced Materials* **26**, 2376–2383 (2014).
- [93] N. Sariciftci, A. Heeger & Y. Cao. Paramagnetic susceptibility of highly conducting polyaniline: Disordered metal with weak electron-electron interactions (fermi glass). *Physical Review B* **49**, 5988 (1994).
- [94] D. Koon & T. Castner. Hall effect near the metal-insulator transition. *Physical Review B* **41**, 12054 (1990).
- [95] I. Austin & N. F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics* **18**, 41–102 (1969).
- [96] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun & L. Ozyuzer. High quality ITO thin films grown by dc and RF

-
- sputtering without oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 055402 (2010).
- [97] H.-W. Chang *et al.* Color-stable, ITO-free white organic light-emitting diodes with enhanced efficiency using solution-processed transparent electrodes and optical outcoupling layers. *Organic Electronics* **15**, 1028–1034 (2014).
- [98] C. Cheng, H. Geng, Y. Yi & Z. Shuai. Super-exchange-induced high performance charge transport in donor–acceptor copolymers. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 3247–3253 (2017).
- [99] S. N. Patel *et al.* Morphology controls the thermoelectric power factor of a doped semiconducting polymer. *Science Advances* **3**, e1700434 (2017).
- [100] H. Fritzsche. A general expression for the thermoelectric power. *Solid State Communications* **9**, 1813–1815 (1971).
- [101] H. Urayama *et al.* A new ambient pressure organic superconductor based on BEDT-TTF with T_C higher than 10 K ($T_C = 10.4$ K). *Chemistry Letters* **17**, 55–58 (1988).

研究発表

学術論文

第2章の内容のうち CDT-BTZ の配向化、FET における移動度の温度依存性と Hall 効果測定結果については以下の論文にて発表している。

[1] Y. Yamashita, J. Tsurumi, F. Hinkel, Y. Okada, J. Soeda, W. Zajaczkowski, M. Baumgarten, W. Pisula, H. Matsui, K. Müllen, & J. Takeya, Transition Between Band and Hopping Transport in Polymer Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **26**, 8169–8173 (2014).

[2] Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Müllen, & J. Takeya, Mobility Exceeding $10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ in Donor–Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport. *Chemistry of Materials* **28**, 420–424 (2016).

第3章の内容のうち F4TCNQ および $\text{Mo}(\text{tfd-COCF}_3)_3$ を用いた溶液プロセスによるポストドーピングについては以下の論文にて発表している。

[3] R. Fujimoto*, Y. Yamashita*, S. Kumagai, J. Tsurumi, A. Hinderhofer, K. Broch, F. Schreiber, S. Watanabe, & J. Takeya, Molecular doping in organic semiconductors: fully solution-processed, vacuum-free doping with metal–organic complexes in an orthogonal solvent. *Journal of Materials Chemistry C* **100**, 12023–12030 (2017). (*: co-first authors)

第3章、第4章の内容のうちアニオン交換ドーピングに関するものは以下の論文にて発表予定である。

[4] Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, J. Takeya, & S. Watanabe, Boosting molecular doping of polymeric semiconductors beyond redox potential via anion exchange. *under review*.

第二著者以降で以下の論文を発表している。

[5] T. Kubo, R. Häusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui, & J. Takeya, Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain. *Nature Communications* **7**, 11156 (2016).

- [6] R. Fujimoto, S. Watanabe, Y. Yamashita, J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kushida, C. Mitsui, H. T. Yi, V. Podzorov, & J. Takeya, Control of molecular doping in conjugated polymers by thermal annealing. *Organic Electronics* **47**, 139–146 (2017).
- [7] M. Sasaki, Y. Yamashita, H. Matsui, Y. Oshima, & J. Takeya, Transmission electron diffraction study of a uniaxially-ordered high-mobility polymeric semiconductor. *Microscopy* dfy139 (2019).

学会発表

国際学会

- [1] Y. Yamashita, J. Tsurumi, F. Hinkel, Y. Okada, J. Soeda, M. Kishi, W. Zajaczkowski, M. Baumgarten, W. Pisula, H. Matsui, K. Müllen, & J. Takeya, Band-like charge carrier transport and Hall effect in polymer field-effect transistors, FET2014, ポスター発表 (2014).
- [2] Y. Yamashita, J. Tsurumi, F. Hinkel, Y. Okada, J. Soeda, W. Zajaczkowski, M. Baumgarten, W. Pisula, H. Matsui, K. Müllen, & J. Takeya, Transition Between Band and Hopping Transport in Polymer Field - Effect Transistors.” E-MRS 2015 Spring Meeting, 口頭発表 (2015).
- [3] Y. Yamashita, J. Tsurumi, Y. Okada, J. Soeda, I. Osaka, K. Takimiya, H. Matsui, & J. Takeya, Hall Effect and High Mobility in Highly Aligned Polymer Semiconductors, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, ポスター発表 (2015).
- [4] Y. Yamashita, F. Hinkel, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Müllen, & J. Takeya, Hall effect and band-like carrier transport in high mobility polymer transistors, APS March Meeting 2016, 口頭発表 (2016).
- [5] Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, S. Watanabe, & J. Takeya, Improved efficiency of molecular doping in polymeric semiconductors via anion exchange, 2018 MRS Spring Meeting and Exhibit, 口頭発表 (2018).
- [6] Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, S. Watanabe, & J. Takeya, Improved efficiency of molecular doping in polymeric semiconductors via anion exchange, E-MRS 2018 Spring Meeting, ポスター発表 (2018).

国内学会

[1] 山下侑, 鶴見淳人, 岡田悠悟, 添田淳史, 岸根之, 松井弘之, W. Pisula, M. Baumgarten, K. Müllen, 竹谷純一, 高分子電界効果トランジスタにおけるホール効果の観測, 日本物理学会第 69 回年次大会, 口頭発表 (2014).

[2] 山下侑, 鶴見淳人, 岡田悠悟, 添田淳史, 岸根之, 松井弘之, F. Hinkel, W. Zajackowski, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen, 竹谷純一, 高分子電界効果トランジスタの磁場中キャリア伝導特性, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 口頭発表 (2014).

[3] 山下侑, 添田淳史, 鶴見淳人, 岡田悠悟, 松井弘之, 尾坂格, 瀧宮和男, 竹谷純一, 圧縮配向化による高移動度ポリマーランジスタの作製とバンド伝導性の評価, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 口頭発表 (2015).

[4] 山下侑, 渡邊 峻一郎, 竹谷 純一, 高分子電界効果トランジスタによる高移動度の実現とその評価の妥当性, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 口頭発表 (2016).

[5] 山下侑, 藤本亮, 渡邊 峻一郎, 竹谷 純一, 高配向高分子半導体の高キャリア密度における伝導特性, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 口頭発表 (2016).

[6] 山下侑, 鶴見淳人, 大野雅央, 藤本亮, 熊谷翔平, 黒澤忠法, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, 高分子半導体におけるアニオン交換を用いた新規ドーピング手法の原理の解明, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 口頭発表 (2018).

[7] 山下侑, 鶴見淳人, 大野雅央, 藤本亮, 熊谷翔平, 黒澤忠法, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, アニオン交換を用いた新規ドーピング手法による高分子半導体の伝導特性と熱耐久性の向上, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 口頭発表 (2018).

受賞

[1] Outstanding Student Poster Award, Hall Effect and High Mobility in Highly Aligned Polymer Semiconductors, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (2015).

[2] Poster Prize, Improved efficiency of molecular doping in polymeric semiconductors via anion exchange, E-MRS 2018 Spring Meeting, Symposium H (2018).

[3] 講演奨励賞, アニオン交換を用いた新規ドーピング手法による高分子半導体の伝導特性と熱耐久性の向

上, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 大分類:有機分子・バイオエレクトロニクス (2018).

謝辞

本研究は筆者が東京大学大学院新領域創成科学研究科修士課程および博士後期課程に所属する間に竹谷・岡本研究室において行った研究成果をまとめたものです。

竹谷純一教授には学部4年生の時より多くのご指導や様々な研究活動の機会を頂きました。研究生生活を通して多くの学びを得ることができました。深く感謝いたします。

岡本敏宏准教授には研究室の環境を整えていただくとともに、化学の視点から多く学びを与えていただきました。深く感謝いたします。

本論文の副査をしていただいた東京大学 有賀克彦教授、東京大学 横山英明准教授、東京理科大学 中山泰生講師、東京大学 三輪真嗣准教授には多くのご指摘、ご助言を頂いたことを感謝いたします。

渡邊峻一郎特任准教授には物性測定実験から論文執筆における論理構成など研究をする上で必要な多くの知識をご指導いただきました。心から感謝いたします。

山形大学の松井弘之准教授には、本研究室に在籍された間に学部および修士課程における研究の指導をいただきました。何も知らない状態から実験や分野に関する多くのことを教えていただき、深く感謝いたします。

黒澤忠法助教には高分子半導体合成の専門家という観点から多くのご助言を頂き、合成された材料を本研究でも使用させていただきました。深く感謝いたします。

第2章で用いている CDT-BTZ はドイツ Max Planck Institute for Polymer Research の Klaus Müllen 教授研究室よりご提供いただきました。本研究において不可欠な高分子材料であり、ご提供いただいたことに深く感謝いたします。

第2章で用いている配向化手法は添田淳史博士よりご教授をいただきました。また、岡田悠悟博士には物性測定のサポートを頂きました。これに感謝いたします。

第3章において用いた溶液プロセスによるドーピング手法は藤本亮氏と共同で開発したものです。また、第3章における薄膜の構造解析は Eberhard-Karls-Universität Tübingen の Frank Schreiber 教授研究室と藤本亮氏が中心となって進めた共同研究の成果です。ご協力に深く感謝いたします。

第3章、第4章において用いた ESR 測定は本研究室出身の鶴見淳人博士(現 物質・材料研究機構)と共同で行ったものです。他の測定手法やサンプル作製、物性物理の基礎についても学部生の時より教えていただき、深く感謝いたします。

本研究において用いている TPA-TFSI ドーパントは岡本敏宏准教授よりご提案をいただき、建部秀斗博士に合成していただきました。また、手法開発および物性測定では物質・材料研究機構 上治寛博士および本研究室に所属されていた曾我部尚希氏に協力していただきました。感謝いたします。

第2章、第4章において行った GIWAXS 測定では常田ゆきな氏に協力していただきました。感謝いたします。

National University of Singapore の Peter Ho 教授および Lay-Lay Chua 准教授研究室には滞在中に高分子半導体の化学ドーピングについて勉強させていただきました。深く感謝いたします。

Rutgers University の Vitaly Podzorov 教授、本研究室に所属されていた Roger Häusermann 博士、Balthasar Blülle 博士、本研究室 大野雅央氏、糟谷直孝氏には応用化学科出身である筆者が多くの議論から物性物理を勉強をさせていただきました。感謝いたします。

本研究室のスタッフの方々には研究生生活を支えていただきました。本研究室の先輩方からは多くの助言を頂きました。同期である佐々木 柁之氏、修士課程までの同期である境駿希氏、山元明人氏、本研究室の後輩たちからは研究生生活において多くの刺激とサポートを頂きました。深く感謝いたします。

最後に研究生生活を支え続けてくれた家族に心から感謝します。

平成 31 年 1 月 31 日

山下 侑