

論文の内容の要旨

論文題目 高分子半導体におけるバンド伝導性の研究
(Band Transport in Polymeric Semiconductors)
氏 名 山下 侑

1. 序論

有機材料は弱く相互作用した分子が凝集することで形成されており、分子設計によって柔軟性や溶液プロセスへの適性が付与される。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いる。化学ドーピングによって導電性が生じる分子が発見されて以来[1]、 π 共役構造による混成軌道の広がりを利用した電子機能性の研究が展開されてきた。 π 共役高分子である高分子半導体は化学ドーピングを施すと導電性高分子として用いることが可能であり[2]、製膜やキャリア密度制御の容易さなどの魅力的な特徴を有している[3]。しかしながら、周期性に乏しい高分子半導体膜中のキャリアは局在化しており、デバイス特性を左右する移動度はホッピング伝導に由来する低い値にとどまる[4]。これは無機半導体の結晶中においてキャリアが非局在化した Bloch 波として伝播するバンド伝導とは決定的に異なる。これまでに高分子半導体の分子設計の進展によって、溶液プロセスによる微結晶性薄膜の作製が実現されるに至っている[5]。しかしながら、高分子半導体薄膜における構造周期性の乱れは結晶材料と比較すれば依然として非常に大きい[6]。また、構造周期性の乱れによって形成される高い局在状態密度にフェルミ準位 E_F はピン止めされていると考えられる[7]。高分子半導体のキャリア伝導機構は微結晶ドメイン内部においてもホッピング的であることが示されており[8]、バンド伝導の実現に十分な周期性が達成されるのかは明らかではない。

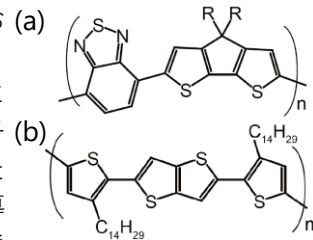


図 1. CDT-BTZ および PBTTT の分子構造。R は $C_{16}H_{31}$ または $C_{20}H_{41}$

以上の背景から高分子半導体におけるバンド伝導の実現は基礎・応用研究にとって重要な課題であると本研究では考えた。第 2 章では、近年に開発された平面的な主鎖骨格を持つ 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、図 1a)[7]に注目した。CDT-BTZ に対して分子の再配列が促進される加熱された液体表面上における配向化プロセスを適用し、配向膜を用いた電界効果トランジスタ(FET)における Hall 効果測定からバンド伝導性の検証を行った。高い局在状態密度の影響を考慮すると、バンド伝導性を顕在化させ、その理解を深めるには高キャリア密度における研究が重要となる。そこで第 3 章では poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBTTT、図 1b)[5]の微結晶構造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、開発した。第 4 章では高キャリア密度における電子状態を理解するために、電子スピン共鳴法(ESR)、Hall 効果、磁気抵抗効果測定を用いてバンド伝導性の評価に取り組んだ。また、キャリア伝導に重要である π スタック周期性を微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)測定によって評価した。第 5 章では高分子半導体において実現可能な移動度を評価するために、最も運動性の高い E_F 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。

2. 電界効果トランジスタを用いたバンド伝導性の実証

薄膜における構造周期性の乱れやその影響を抑える分子設計として、主鎖の平面性[9]や強い分子間相互作用を実現する短い π スタック間距離[10]が重要である。ところが、これらの特徴は微結晶性薄膜の形成に不利な強い凝集性をもたらす。そのため、主鎖の π スタックによる二次元伝導パスを有するラメラ構造[5, 6]を広い範囲にわたり形成可能な製膜プロセスが求められる。本研究では短い π スタック間距離を確認した CDT-BTZ に対して、 120°C に加熱されたイオン液体の表面上という分子の再配列が促進される環境において薄膜を展開、圧縮する処理を行った[12]。作製した薄膜

における主鎖配向が異方的な光吸収スペクトルから確認され、主鎖方向ではランダム配向膜と比較して 10 倍程度高い移動度が FET 測定によって観測された。trap filling[3]が起こる高キャリア密度領域では $11.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度が 4 端子測定により確認されるとともに(図 2a)、温度の低下に伴う移動度の上昇が観測された (図 2b)。これは局在キャリアが示す熱活性化型の振る舞いとは異なっている。薄膜の面外方向に磁場を印加したところ、高分子半導体の FET としては初めて Hall 効果が観測された(図 2c)。Hall 効果は磁場と運動量のカップリングにより生じ、運動量が定義されないホッピング伝導では観測されない[13]。このため、Hall 効果の観測は非局在化したキャリアによるバンド伝導の実現を示している。以上の結果より、構造・ポテンシャル乱れの影響は大きいものの、バンド理論が高分子半導体に適応可能であることが示された。

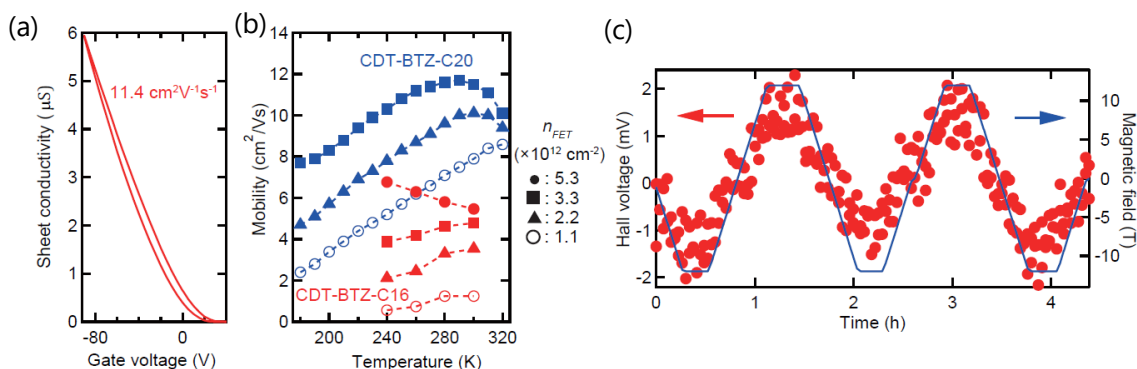


図 2. CDT-BTZ 配向膜を用いた FET における(a)伝導特性、(b)移動度の温度およびキャリア密度依存性、(c) Hall 効果測定結果。(a)および (c)では $R = \text{C}_{20}\text{H}_{41}$ の結果を掲載している。

3. バンド伝導性を実現する化学ドーピング手法の開発

高分子半導体の高い局在状態密度[7]を filling し、バンド伝導を顕在化させるために化学ドーピングは重要な手法である。近年に PBTBT 薄膜にドーパント分子 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ)を蒸着することで、ラメラ構造のアルキル鎖領域に格納する手法が報告

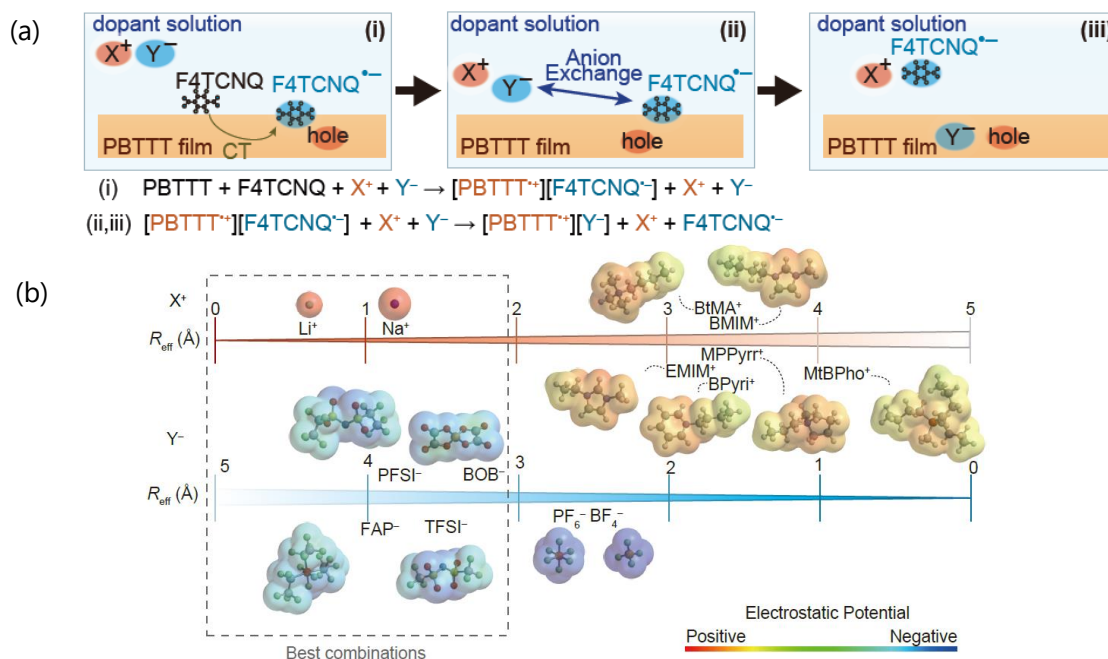


図 3. (a)アニオン交換ドーピングの模式図。(b)分子性イオンの静電ポテンシャルマップ。

された。構造周期性の乱れを引き起こさない化学ドーピングによるコヒーレントなバンド伝導の実現が Hall 効果および弱局在に由来する負の磁気抵抗効果の観測から確認されている[13]。そこで本研究では構造周期性を保持しながらさらに高密度のキャリアを注入する手法の開発に取り組み、アニオン交換ドーピングを考案した。本手法では半導体薄膜を浸漬する F4TCNQ ドーピング溶液に bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)などの分子性アニオンを含む有機塩を添加した。するとアニオン交換($\text{F4TCNQ}^+ \rightarrow \text{TFSI}^-$)によって半導体が TFSI⁻によりドーピングされた状態になることが確認された(図 3a)。多くのアニオン Y⁻やカチオン X⁺を用いた場合の比較からイオン間相互作用が上記のアニオン交換に重要であることを確認し、分子性イオンの表面における静電ポテンシャルとの相関を確かめた(図 3b)。また、アニオン交換がドーピング反応の平衡を偏らせるためにドーピング量の向上が可能であり、アニオン交換ドーピングされた PBTBT 薄膜の電気伝導度は従来手法の 3 倍程度である 620 S cm^{-1} に達した。従来のドーピング手法では薄膜のドーピング量、安定性、構造周期性を同時に向上するのは困難であったが、これを本手法において適切な性質のアニオンを用いることで実現した。また、アニオン種の選択により熱耐久性など機能性をドーピング膜に付与することにも成功した。

4. 高キャリア密度におけるバンド伝導性

キャリア伝導に特に重要である π スタック周期性を GIWAXS 測定により評価すると、本研究で開発した化学ドーピングによって π スタック間距離が 3.70 \AA から $\sim 3.51 \text{ \AA}$ まで著しく短くなり、その周期性乱れが抑制されることが示された。この変化は均質なドーピングとそれに伴う分子変形に由来すると考えられる。ESR 測定からは Pauli 常磁性に従うキャリアのスピンの観測され、非局在化および縮退したキャリアの存在が確認された。薄膜の面外方向に磁場を印加するとバンド伝導キャリアの弱局在に由来する負の磁気抵抗効果が観測された。Hikami-Larkin-Nagaoka モデル[14]により解析すると、Li-TFSI によりアニオン交換ドーピングされた PBTBT 薄膜では位相コヒーレント長 λ_ϕ が低温まで単調に増加することが示された (図 4a)。このサンプルでは Hall 効果が $2 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ の広い温度範囲で観測され、Hall 移動度 μ_{Hall} は 2 K においても $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い値を示した (図 4b)。また、Hall キャリア密度 n_{Hall} は $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に達し、half-filled に相当する 1 モノマー当たり 1 つ程度のホールが注入されていることが示された。以上より、高分子半導体において構造周期性の乱れを抑制しながら高キャリア密度の化学ドーピングを行うことによって、熱励起の抑えられる低温までバンド伝導が支配的である状態が初めて実現された。

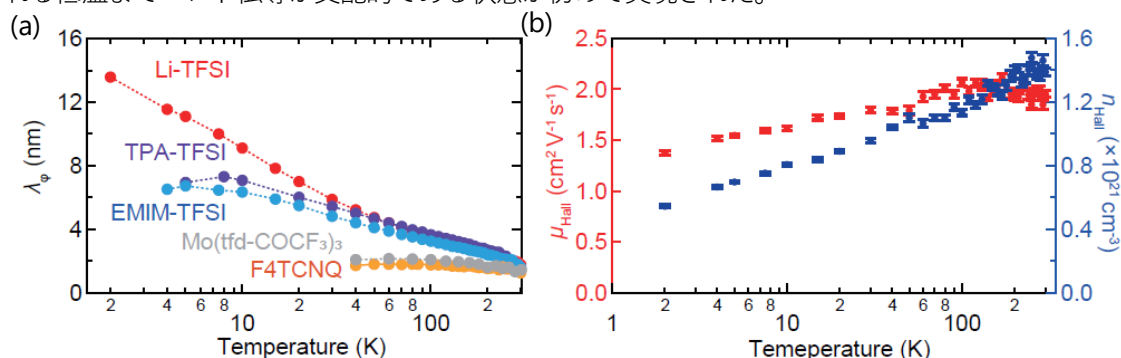


図 4. Li-TFSI を用いたアニオン交換ドーピングされた PBTBT 薄膜における(a)磁気抵抗効果より見積もられた位相コヒーレント長、および(b) Hall 移動度と Hall キャリア密度の温度依存性。(a)では他のドーピング条件との比較を掲載している。

5. バンド伝導性を有する高分子半導体の移動度

バンド伝導の実現によって高い移動度の達成が期待されるため、その評価に取り組んだ。移動度の高い主鎖方向において評価を行うために、液体表面上における製膜プロセスを活用することで分子 2 層の PBTBT 配向超薄膜を作製し、化学ドーピング処理を施した。磁場下における測定から主鎖方向における μ_{Hall} として $5.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い値が観測された。乱れを有する材料ではエネルギー

ギー準位によってキャリアの運動性が異なるが、ドープ膜における Hall 効果測定を含む伝導測定では全キャリアの平均的な情報を取得している[15]。そこで、ドープ膜において電界効果測定を行い、キャリア数が増減する E_F 付近に位置する最も運動性が高いキャリアの電界効果移動度 μ_{FE} を評価した。室温付近において化学ドーピングされた PBTTT スピンコート膜では $\mu_{FE} \sim 7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、配向超薄膜では $\mu_{FE} \sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という低分子単結晶に匹敵する高い値に達した。

6. 総括・展望

高分子半導体ではホッピング伝導が支配的であると考えられてきたが、FET 及び化学ドーピングされた薄膜においてバンド伝導性を実証することに初めて成功した。構造周期性の乱れを抑制しながら half-filled に近い高キャリア密度を実現する化学ドーピングによって低温までバンド伝導が支配的であることが示された。バンド伝導性の高分子半導体の移動度はホッピング伝導で予想されるより 1 桁高く、低分子単結晶にも匹敵する値に達した。また、バンド伝導性が実現した高分子半導体薄膜における π スタック間距離と周期性を GIWAXS 測定により定量評価しているため、本研究の結果は今後の材料開発の指標として用いることができる。

本研究によって低温までバンド伝導が支配的である高分子半導体が実現しており、今後電子相転移の研究が可能になる。電子相転移にはアニオン種が重要な役割を果たす例も報告されており[17]、磁性アニオンなど様々な機能性アニオンを活用できる本研究の手法の活躍が期待される。本研究によって高分子半導体の応用物性向上への指針を考える際にバンド理論に基づいた議論が可能になった。主鎖方向の有効質量やバンド幅を一次元の周期ポテンシャルモデルから予測し[18]、分子設計に取り組むことが重要である。熱電特性については Mott の式[19]に基づいてバンド幅と状態密度の形状を議論することが重要である。低い熱伝導度を持つ高分子半導体において高い伝導特性と熱耐久性を本研究では実現しており、熱電素子の応用研究への展開が期待される。

参考文献

1. H. Akamatsu *et al.*, *Nature* **173**, 168 (1954).
2. C. K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
3. Y. Xia *et al.*, *Adv. Mater.* **21**, 2174 (2009).
4. V. Coropceanu *et al.*, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).
5. I. McCulloch *et al.*, *Nat. Mater.* **5**, 328 (2006).
6. R. Noriega *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 1038 (2013).
7. J. Rivnay *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 121306 (2011).
8. H. Matsui *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 035308 (2012).
9. H. N. Tsao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2605 (2011).
10. D. Venkateshvaran *et al.*, *Nature* **515**, 384 (2014).
11. J. L. Brédas *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 5804 (2002).
12. J. Soeda *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 6430 (2014).
13. H. Fukuyama *et al.*, *Prog. Theor. Phys.* **42**, 494 (1969).
14. K. Kang *et al.*, *Nat. Mater.* **15**, 896 (2016).
15. S. Hikami *et al.*, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 707 (1980).
16. H. T. Yi *et al.*, *Scientific Reports* **6**, 23650 (2016).
17. H. Urayama *et al.*, *Chem Lett.* **17**, 55 (1988).
18. C. Cheng *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **5**, 3247 (2017).
19. H. Fritzsche, *Solid State Commun.* **9**, 1813 (1971).

投稿論文

1. Y. Yamashita, J. Tsurumi, F. Hinkel, Y. Okada, J. Soeda, W. Zajączkowski, M. Baumgarten, W. Pisula, H. Matsui, K. Müllen and J. Takeya, "Transition Between Band and Hopping Transport in Polymer Field-Effect Transistors." *Advanced Materials* **26**, 8169 (2014).
2. Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajączkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Müllen and J. Takeya, "Mobility Exceeding 10 cm²/(V·s) in Donor–Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport." *Chemistry of Materials* **28**, 420 (2016).
3. R. Fujimoto*, Y. Yamashita*, S. Kumagai, J. Tsurumi, A. Hinderhofer, K. Broch, F. Schreiber, S. Watanabe and J. Takeya, "Molecular doping in organic semiconductors: fully solution-processed, vacuum-free doping with metal–organic complexes in an orthogonal solvent." *Journal of Material Chemistry C* **5**, 12023 (2017) (*: co-first author).
4. Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, J. Takeya, and S. Watanabe, "Efficient molecular doping of polymeric semiconductors driven by anion exchange", *under review*.