

審査の結果の要旨

氏名 山下 侑

本博士論文は6章からなり、高分子半導体の材料開発・製膜プロセス・キャリアドーピング手法に着目し、高い結晶性を有する高分子半導体におけるバンド伝導性を研究したものである。

第1章は、高分子半導体の結晶性・エネルギー状態・電子状態が包括的にまとめられている。高分子半導体における結晶性と電子伝導機構の相関について先行研究の具体例を挙げつつ、電子伝導性を理解する上で鍵となる要点が整理されている。有限のディスオーダーを含む系におけるホッピング伝導性と、周期的な結晶ポテンシャル中で生じるバンド伝導性は対照的である。本質的に単結晶構造を形成できない高分子半導体の電子伝導機構はホッピング伝導であると信じられてきたが、より高い移動度・電気伝導度を実現するためにはバンド伝導性の実現が必須である。提出者は高分子半導体においてバンド伝導を実現する挑戦的な目標を掲げ、鍵となる結晶性・電子状態・電子輸送機構の観点から課題を整理し、独自のアイデアによりこれらの課題にアプローチする手法を述べている。

第2章は、高分子半導体でははじめてのバンド伝導性を見出した研究について述べている。高分子半導体は主鎖方向に一次元性の電気伝導パスを有するため、主鎖方向を配向させる事で最も効率の良い電子輸送が実現できると期待される。論文提出者は、ドナー・アクセプタ型の高分子半導体に対して、液体表面上における独自の一軸主鎖配向手法を適用した。この主鎖配向方向の電子輸送特性を評価した結果、バンド伝導性の証拠となる Hall 効果の観測に世界で初めて成功した。高分子半導体におけるバンド伝導性の実現は、有限の乱れを有する高分子半導体においても、固体電子論の根幹となる周期的な結晶ポテンシャルを定義可能であることを示しており、非常に重要な成果であると言える。

第3章は、化学ドーピング手法の開発についての成果がまとめられており、これはバンド伝導性が顕在化する高キャリア密度の研究に必要な手法である。提出者は高分子半導体における元素充填率の低い空間空隙に着目し、独自のアイデアから「アニオン交換型」と「ラジカルカチオン酸化剤」ドーピング法を開発し、様々な分光計測手法を用いて定量的に評価している。高分子半導体に化学ドーピングが生じる際にはゲストドーパント分子がホスト高分子薄膜中に格納され、ホスト・ゲストの電荷移動錯体が形成される。提出者は、様々なドーパント材料依存性を系統的に評価することでホスト・ゲスト系が形成された際のエネルギー利得がドーピング効率・ドーピング量の向上させる上で重要な要因であることを報告している。また、ドーピングされた高分子半導体の結晶性

乱れが抑制されていることが X 線回折測定から明らかにされており、これは従来の手法では達成されてこなかった結果である。

第 4 章は、化学ドーピングを施した高分子半導体の電気伝導特性評価を行ったものである。前章で開発した化学ドーピング手法を施した薄膜において室温から低温までの電気伝導度、磁場下における輸送現象や磁化率の測定が包括的に行われている。高いキャリア密度と結晶性を両立することによってフェルミエネルギーがバンド端にシフトし、縮退半導体として基底状態が実現することが明らかとなった。これは、電子相転移などの物理現象を研究する上で重要である。そのため、提出者の開発した手法と測定結果が今後の高分子半導体の物性研究の展開に大きく貢献することが期待できる。

第 5 章は、高分子主鎖の配向化手法（第 2 章）と化学ドーピング手法（第 3 章）を組み合わせた研究を行ったものである。高分子半導体の配向超薄膜に高キャリア密度を注入した結果、非常に高い移動度と電気伝導が観測された。バンド伝導の実現によって高分子半導体の移動度は低分子単結晶と同等の値に達することが示された。提出者の開発した構造制御やドーピング手法は溶液プロセス導電性材料の開発と応用展開に貢献することが期待される。

第 6 章では、研究の総括と今後の展望が述べられている。本研究を通して世界で初めて実証された高分子半導体におけるバンド伝導性は、高分子半導体の電子物性を理解し、研究の指針を考える上で重要である。また、本研究はソフトマター、電気化学、固体物理、計算科学など多分野の知見を駆使することで遂行されており、今後も分野横断的な研究によって基礎・応用研究の幅が広がることが期待できる。

本論文は、Max Planck 研究所の Klaus Mullen 教授・Tubingen 大学 Frank Schreiber 教授らとの共同研究を含むが、デバイス作製・物性測定・解析・ドーピング手法の開発・解析の全てを提出者本人が主体となって行ったことにより、十分な寄与があったといえる。

したがって、博士（ 科学 ）の学位を授与できると認める。

以上 1 9 9 3 字