2016 年 3 月

一軸配向した高分子半導体におけるバンド的キャリア伝導

物質系専攻 47-146039 山下 侑

指導教員 ： 竹谷 純一 教授、岡本 敏宏 准教授

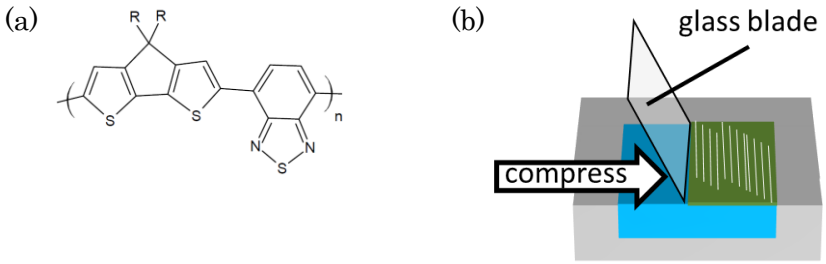
キーワード:有機半導体、ポリマー、ホール効果

1. 研究背景と目的

有機半導体は有機分子でありながらπ共役の電子系により半導体特性を示す物質であり、低コストの溶液プロセスや機械的柔らかさ等の特徴から、次世代のエレクトロニクス材料として注目されている。このうち低分子の材料は材料開発と結晶薄膜の作製技術により高い移動度 (~20 cm^2 /Vs)が実現され、バンド的伝導が報告されてきた [1]。一方、高分子系では薄膜の構造乱れにより~1 cm^2 /Vs 程度の移動度とキャリアが局在化したホッピング伝導のみが報告されてきた。しかしながら、構造乱れがない理想的な状態について考えると、弱い Van der Waals 力によってのみ結びついている低分子結晶に対し、高分子の共有結合性の鎖は 1 桁小さな有効質量を持つことが計算により示されている [2]。したがって、構造乱れを抑制することができれば高分子系で高移動度なバンド的伝導の実現が期待できる。そこで本研究では、当研究室において開発された高分子薄膜の配向化手法 [3] を用いて、高分子半導体を一軸配向化し、バンド的伝導を実証することを目指した。

2. 実験

半導体材料は poly(cyclopentadithiophene-benzothiadiazole) (CDT-BTZ)[4] のアルキル側鎖が-C16 及び-C20 のものを用いた(図 1a)。これはドナー・アクセプター型と呼ばれるドナーとアクセプターのユニットが共重合した高分子であり、近年こうした系で 1 cm^2/Vs を超える高い移動度が報告されている。デバイス作製ではまず、120 度に加熱したイオン液体表面にポリマー半導体溶液を滴下、薄膜を展開した。その後、高分子膜をガラスのブレードで水平一軸方向に圧縮し、ブレードと水平な一軸方向に高分子膜を配向化した(図 1b)。この膜をシリコン基板に転写し、電界効果トランジスタを作製した(図 1c)。



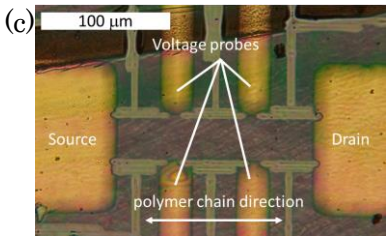


図 1(a) CDT-BTZ 分子構造。R = $C_{16}H_{33}$, $C_{20}H_{41}$ の二つを用いた。(b)配向化プロセス模式図。(c)作製された電界効果トランジスタ。

キャリア伝導の評価として電界効果トランジスタを用いた移動度の温度依存性及びホール効果の測定を行った。移動度はホッピング的な系では熱活性型、バンド的な系では低温で上昇することが知られている。これは、ホッピング的な伝導では局在した状態間のエネルギー障壁を越えるために熱エネルギーが使われるのに対し、バンド的な系ではそうしたエネルギー障壁は存在せず、低温での格子振動の抑制により移動度が上昇するからである。ホール効果は磁場中でキャリアがローレンツ力により進路を曲げられ、デバイスの片側にキャリアが蓄積することで電圧を生じる現象である。ホッピング的なキャリアはミクロには停止とトンネリングによる移動を繰り返しており、ローレンツ力が作用せず、ホール効果は観測されないか非常に小さくなる。そこで、自由電子的な系に対するホール効果の大きさを評価することで、キャリアのコヒーレンスを評価することができる。これまでに低分子結晶ではいくつもの報告があるが[1]、高分子ではほとんど報告は無く、系はホッピング的であると考えられてきた。

3. 結果・考察

一軸配向化した膜を用いたトランジスタでは、ランダムに配向している膜と比べて大きな移動度が観測された。特に、CDT-BTZ-C20 については 11.4 cm^2/Vs という線形領域における測定で最高の値を示した(図 1a)。

移動度の温度依存性は高ゲート電場、つまり高キャリア密度においてバンド的な伝導を示唆する移動度の負の温度依存性が観測された(図 1b)。キャリア密度に依存した挙動は trap filling と関係していると考えられる。構造乱れが多い高分子半導体では本来のバンドより低いエネルギーに多くの局在準位が存在しており、キャリアを注入するとまずは局在準位にキャリアが入っていく。局在準位がキャリアで埋められていくと、非局在準位付近へキャリア入り始め、移動度が上昇していく。こうした挙動は高分子半導体でよく観測されるが、今回は移動度が上昇しただけでなく、初めて温度の低下とともに移動度が上昇する挙動が観測できる領域までキャリアが注入できたと考えられる。

ホール効果は低ゲート電場からの観測に成功し、ホール効果の自由電子的な系に対する大きさの割合を表す Hall factor は 0.4~0.8 程度であった。ホール効果はドメイン内 nm スケールにおいてキャリア非局在化が起これば現れるため、こうした領域ではキャリアの非局在化が起きていることが示された。また、CDT-BTZ-C20 については 200 K の低温までホール効果の測定に成功し、低温ではトラップの深さがキャリアのエネルギーに対して相対的に深くなり、浅いトラップの影響が大きくなるが、200 K においても非局在化は保たれることが示された。

以上より、低ゲート電場ではドメイン間の伝導などが律速となって移動度は熱活性型となるが、ドメイン内の nm スケールではキャリアが非局在化していると考えられる。さらに、高ゲート電場では trap filling により移動度が低温で上昇する挙動も見られた。

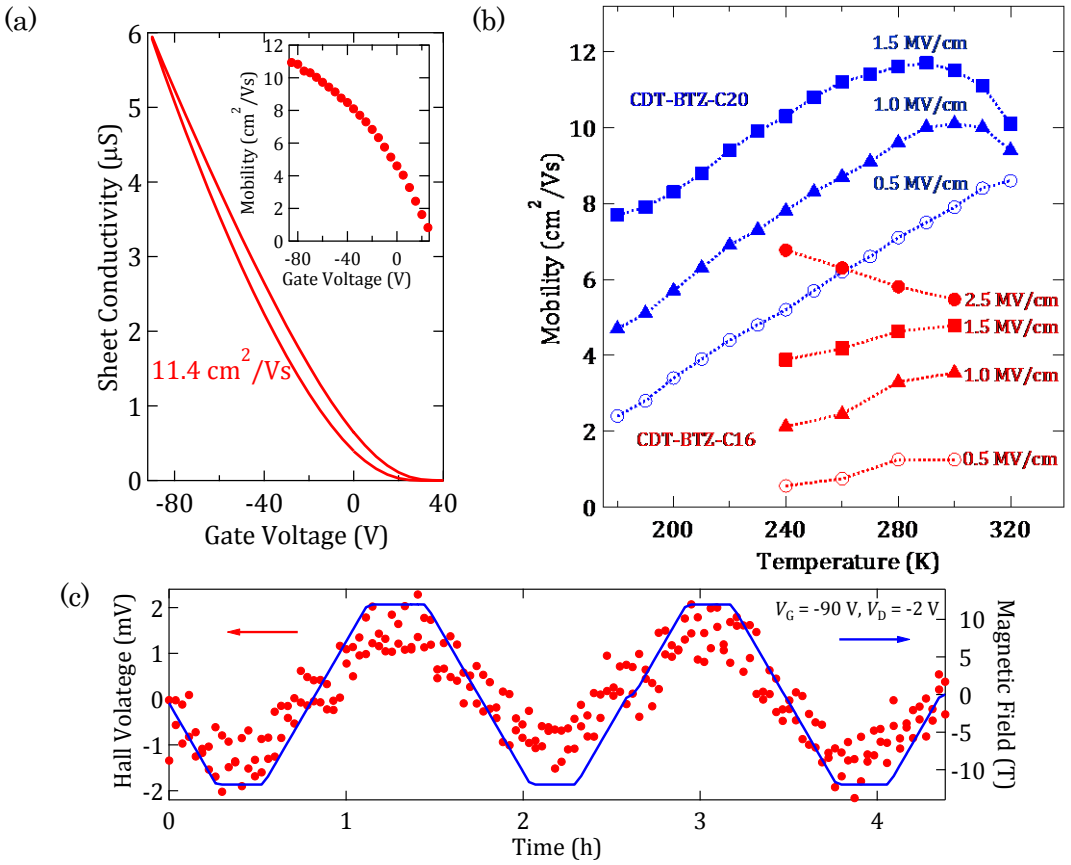


図 1 (a)CDT-BTZ-C20 配向膜を用いたトランジスタのゲート電圧に対する 4 端子伝導度及び移動度。(b)CDT-BTZ 移動度の温度及びゲート電場に対する依存性。(c)CDT-BTZ-C20 ホール効果測定結果。

π共役高分子においてこれまでの報告にはないバンド的な挙動が見られたのは、一軸配向化により高分子鎖での伝導を有効に利用するとともに、構造秩序の向上により埋めるべき局在順位の数が減り、非局在準位付近へキャリアを注入できたからではないかと考えられる。今回の結果によって高分子半導体においてバンド的伝導が実証されたが、本研究での測定は trap filling の途上であり、バンドのより深い準位におけるキャリア伝導の解明が今後望まれる。

4. 参考文献

[1] J. Takeya *et al., Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp. 4–6. [2] J. E. Northrup, *Physi. Rev.B*, **76**, 245202 (2007). [3] J. Soeda *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 6430-6435 (2014).[4] H. Tsao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2605-2612 (2011).

5. 論文・発表

論文(1)Y. Yamashita *et at.*, *Adv. Mater.* **26**, 8169-8173 (2014). (2) Y. Yamashita *et at.*, *Chem. Mater.* accepted (2015). 発表(1) E-MRS spring meeting, May 2015, Lille, France. (2) M&BE8, June 2015, Funabashi, Japan. (3) APS March Meeting, March 2016, Baltimore, US. 他日本物理学会 2 件、日本応用物理学会 1 件