

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 27 年度
修士論文

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

2016 年 1 月 26 日提出
指導教員 竹谷 純一 教授

山下 侑

目次

1.1 ポリマー半導体 研究背景	4
1.2 半導体特性	4
1.3 「結晶状態」における小さな有効質量	5
1.4 熱振動による局在化 動的乱れ	5
1.5 薄膜中の構造乱れ 静的乱れ	6
1.6 薄膜中におけるキャリア伝導パス	7
1.7 有機低分子半導体結晶におけるキャリア伝導	9
- 柔らかい結晶中における伝導とその乱れ	9
- バンド的伝導の実験的な検証	9
1.8 構造乱れを持つポリマー半導体におけるキャリア伝導モデル	11
1.9 ポリマー半導体研究動向 D-A 型ポリマー半導体	13
1.10 ポリマー半導体研究動向 ポリマー鎖の配向化技術	14
- ホットラビング	15
- ブレードシアリング	15
2. 実験	17
2.1 ポリマー半導体材料	17
2.2 ポリマー半導体の圧縮配向化	17
2.3 配向膜のモーフロジー評価	20
2.4 半導体性能の評価 電界効果トランジスタ	20
2.5 電界効果トランジスタの作製	22
2.6 移動度の温度依存性測定	23
2.7 ホール効果測定	23
3. 結果	24
3.1 圧縮配向化膜のプロセスとモーフロジー	24
リオトロピック液晶状態	24
偏光吸収スペクトルによる配向の評価	26
3.2 PNDT3BT-4C16 キャリア伝導評価	27
トランジスタ特性	27
移動度の温度依存性	30
ホール効果	31
3.3 CDT-BTZ キャリア伝導評価	34
トランジスタ特性	34
GIWAXS による薄膜の構造評価	39
AFM による薄膜表面の観察	40
移動度の温度依存性測定	42

ホール効果測定.....	44
4. 考察・展望.....	48
5. 参考文献.....	50
謝辞.....	55

1.1 ポリマー半導体 研究背景

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る。無機半導体にはない溶液プロセスによる低コストでのデバイス作製や機械的な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。実際に物流向けの安価な電子タグや生体密着型のセンサーなどの試作も進められており、実用化へ向けた動きが加速している。こうしたデバイスにおいては低分子系と高分子系のうち低分子系が主に使われてきた。これは、結晶薄膜において高い移動度 ($\sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) や大気安定性が実現されてきたことによる。一方、高分子系では薄膜中の構造乱れにより $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度しか報告されてこなかった。しかし、Van der Waals 力による分子結晶と異なり、ポリマー半導体は共有結合性の主鎖を持ち、その主鎖に沿ってキャリアの波動関数が広がることで高い移動度を実現するポテンシャルを持っている。その薄膜は凝集など起こさずに作製しやすい特徴を持っており、将来的な活用は期待される。そうした中、材料設計の進歩により近年には $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が多く報告された。従来はキャリアが局在化したホッピング機構によりポリマー半導体のキャリア伝導は理解されてきたが、こうした高移動度の報告はキャリアが非局在化したバンド的な機構の実現可能性を示唆するものであった。今後のポリマー半導体の研究開発に向けて、こうした高移動度ポリマー半導体のキャリア伝導をよりよく理解することは非常に重要である。そこで本研究ではバンド伝導的なキャリア伝導機構の実証を目指し、高移動度ポリマー半導体デバイスの作製・評価を行った。なお、後述するドナー・アクセプター型ポリマーに関する結果は学術誌にも報告をしているものである[1][2]。

1.2 半導体特性

ポリマー半導体は π 共有系の主鎖を持つ高分子である。チオフェン環の連なった Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)[3]がその典型である(図 1a)。こうした分子は π スタック及び側鎖の自己組織化により集合体としてラメラ構造とすることが X 線による観察から分かっている。ポリチオフェン系などではラメラ構造は基板上で芳香環が基板に垂直に立つようにエッジオン配列することが知られており(図 1b)[4]、このとき水平面内で主鎖だけでなく π 軌道のかさなりにより二次元的な伝導パスを作ることができる。電界効果トランジスタなど界面の水平面内のみの電気伝導を利用する際に、特にこのエッジオン配列は重要である。なお、アルキル側鎖は溶解性を高めるためにつけられているが、側鎖どうしの立体障害を低減し、ラメラ構造を作る際にも重要な役割を果たしている[5]。こうした π 共役系の広がりにより、ポリマー半導体単一ユニットの HOMO と LUMO のギャップよりも小さい \sim 数 eV 程度のバンドギャップを示し、半導体デバイスに用いるのに適した物性を持つ。

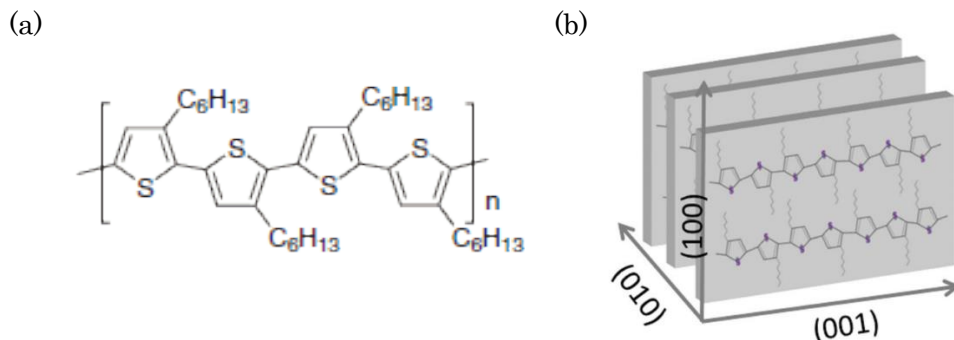


図 1(a)P3HT 分子構造 (b)P3HT 分子が π スタックしたラメラ構造[4]

1.3 「結晶状態」における小さな有効質量

理想的に π スタックしたラメラの結晶状態を用いてバンド構造を計算し、有効質量を求めた研究において電子の質量を m_0 としたときの poly[2,5- bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno(3,2-b)thiophene](PBTTT)(図 2a)のポリマー鎖方向の有効質量は $0.10 m_0$ 、 π スタック方向では $1.61 m_0$ となることが報告されている[6]。ペンタセン(図 2b)など有機低分子単結晶における有効質量は $\sim 1.0 m_0$ 程度であり[7]、ポリマー半導体の π スタックではこれより少し大きな値となったが、主鎖では 10 分の 1 程度の値となっている。このことは、 π スタック方向や低分子結晶では Van der Waals 力によってのみ結合しているのに対し、ポリマー主鎖方向は共有結合性でことに起因すると考えられる。

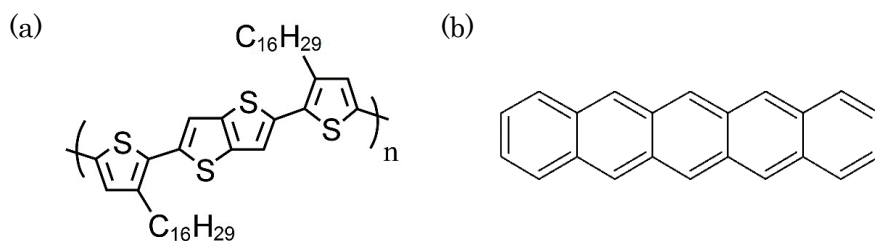


図 2(a)PBTTT 分子構造 (b)ペンタセン分子構造

しかしながら、実際のキャリア伝導ではこの有効質量から予測されるほど高い移動度は観測されておらず、この原因には熱振動と膜の構造乱れなどが指摘されてきた。実際に作製されるデバイスの性能はこれらの局在化に寄与する効果が支配的な影響を与えていると考えられる。次節より、この局在化に関わる効果について述べる。

1.4 熱振動による局在化 動的乱れ

ポリマー半導体を含む有機半導体は無機半導体として機械的な柔らかさが特徴の一つであるが、これは原子・分子の結合に起因している。無機半導体では全ての原子が共有結合により強く結ばれており、硬い性質を持つ。一方、有機半導体では分子間は弱い Van der

Waals 力によってのみ結びついており、そのために柔らかい性質を持つ。しかしこのマクロには利点ともなる柔らかさは、ミクロなスケールにおいては分子が熱エネルギーによって大きく振動することを意味し、キャリア伝導を乱す重大な要因となっている。実際、分子間におけるキャリアの飛び移り積分は室温の熱エネルギー ~ 24 meV と同じオーダーであり、 π スタックしている分子の相対位置は熱振動により常に変化している。また、ポリマー半導体では分子内においても振動の影響は大きい。たとえばポリマー半導体では芳香環どうしの結合がねじれると共役は切れてしまうが、熱振動によってこのような振動が起きていることが示されている[8]。

1.5 薄膜中の構造乱れ 静的乱れ

ポリマー半導体は先述したようにラメラ構造を作ることができ、結晶状態では高移動度のキャリア伝導が期待されるが、実際の薄膜中ではポリマー鎖のねじれ、歪曲といった乱れが存在し、キャリアパス中に障壁を作るとともに、キャリアのトラッピングに寄与していると考えられる。より大きなスケールについて注目すると、ポリマー鎖の絡まりやラメラの水平面内でのランダムな方向といった乱れが存在する(図 3a)。また、分子間・ラメラ間のキャリアの移動は律速・トラップとなる場合が多い。そのため、分子やラメラを長く、大きくすることは重要である[9]。一般に分子量が低い方がラメラ結晶はきれいに整うが、以上のことから、分子量が高く長い分子の方が全体としての伝導がスムーズになり、移動度は高くなる (図 3b)[10]。ただし、ポリマー半導体の溶解性の低さにより、合成して作る際は分子量数万程度が限界である場合がほとんどである。

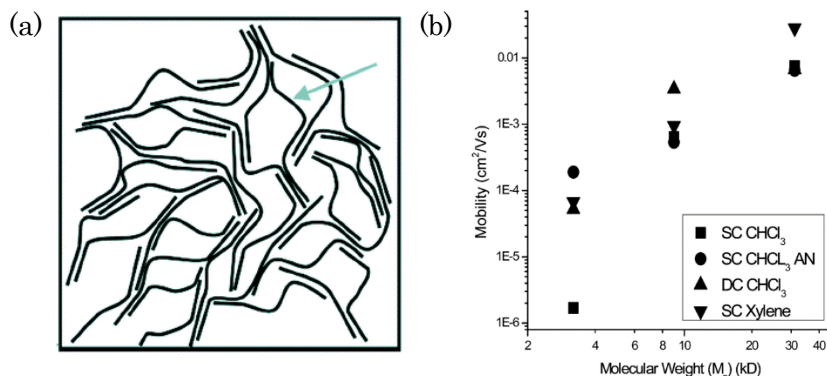


図 3 (a)ポリマー膜中の構造乱れイメージ (b)分子量に対する移動度の相関。分子量が高いほど移動度は上昇していく[10]。

以上で述べた様々なスケールの構造乱れは π 共役が切れる箇所を増やし、キャリアのトラップ密度を増大させ、移動度を大きく下げている[11]。こうした乱れた系におけるキャリア伝導パスについて次節でさらに詳しく述べる。

1.6 薄膜中におけるキャリア伝導パス

ポリマー半導体は様々なスケールでの構造乱れがあるため、ミクロには均質ではない。こうした場合に、キャリアが実際にどのような場所を流れるかは重要な問題となる。これについて、側鎖を結晶性が高まるようにつけた **Regio-Regular P3HT(RR-P3HT)**と結晶性を乱すようにつけた **Regio-Random P3HT(RRa-P3HT)**(図 4a)を混ぜた系における報告がなされている[11]。RR-P3HT では側鎖によってラメラの形成が促進されるが、RRa-P3HT ではラメラの形成を阻害するように側鎖がつけられている。RR-P3HT の方が共役は伸びることからレッドシフトした発光スペクトルを観測する。これを利用して2つのポリマー半導体を混ぜた系でエレクトロルミネッセンスを観測すれば、キャリアがどちらのポリマー半導体に存在しているのかを評価できる。実際の観測では、低キャリア密度においては RR-P3HT のスペクトルとほぼ一致するような結果が得られ、キャリア密度を上げていくと RRa-P3HT のスペクトルも混ざった形となることが報告された(図 4b)。このことは、RR-P3HT、すなわち結晶性の高く構造乱れの少ない部分に優先的にキャリア注入が行われることを示しており、キャリア伝導もマクロに見て結晶性が高い部分で起きていると考えられる(図 4c)。

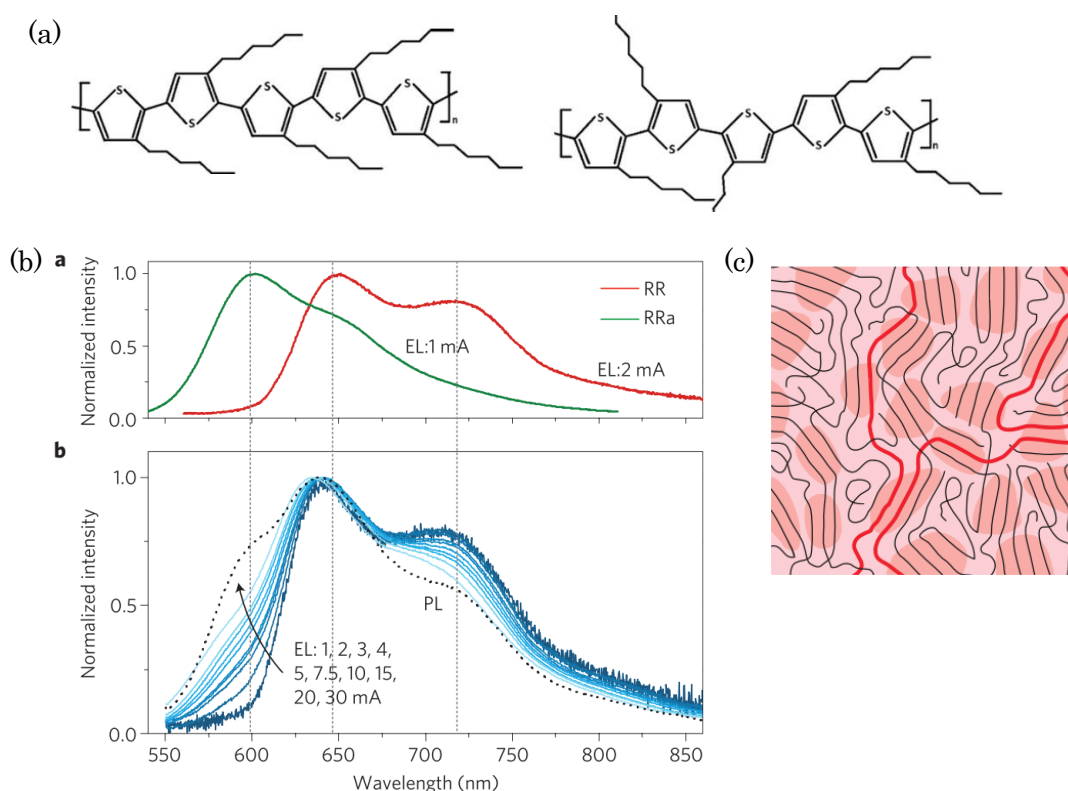


図 4 (a)RR-P3HT(左側), RRa-P3HT(右側)の分子構造[12]。(b)それぞれのエレクトロルミネッセンス(上側)と二つを混合した状態でのエレクトロルミネッセンス及びフォトルミネッセンス(下側)。(c)ラメラ構造とアモルファス領域が混ざった膜におけるキャリアパスのモデル[11]。

こうした構造乱れが少ない部分への優先的なキャリア注入について、ポリマー鎖の配向性においてはさらに大きなインパクトがあることが報告されている。ポリマー半導体ではポリマー鎖方向で移動度が高いため、ポリマー鎖が伝導を測定している方向と平行に配向しているかは特性に大きく影響する。このポリマー鎖の配向はよく、偏光吸収スペクトルの異方性により評価される。ある方向とその垂直方向での偏光の吸収強度の比は二色比と定義されるが、この値が大きいほど配高度が高いと評価でき、ポリマー半導体では～15程度までの値が報告されている。ところで、電界効果トランジスタでキャリアが流れる界面一層の一部であるが、この測定ではポリマー膜全体における配向度を評価することになってしまう。そこで、電界効果で注入したキャリアについて選択的に配向度を評価する手法が提案されている。電荷変調分光法(CMS)では、交流のゲート電圧を印加しながら二色比等の測定を行う。すると、ゲート電圧と同じ周波数で検出される注入されたキャリアの成分とそれ以外の成分を分離することができる。(図5)このようにして、二色比が2程度であった配向膜について注入されたキャリアについて選択的に二色比を評価すると、その値は99を超えることが報告されている[13]。この結果は、界面における配向はバルクよりも高いことや、キャリアはよく配向した部位に選択的に注入されることを示している。特に後者はキャリア伝導パスを理解する上で重要である。

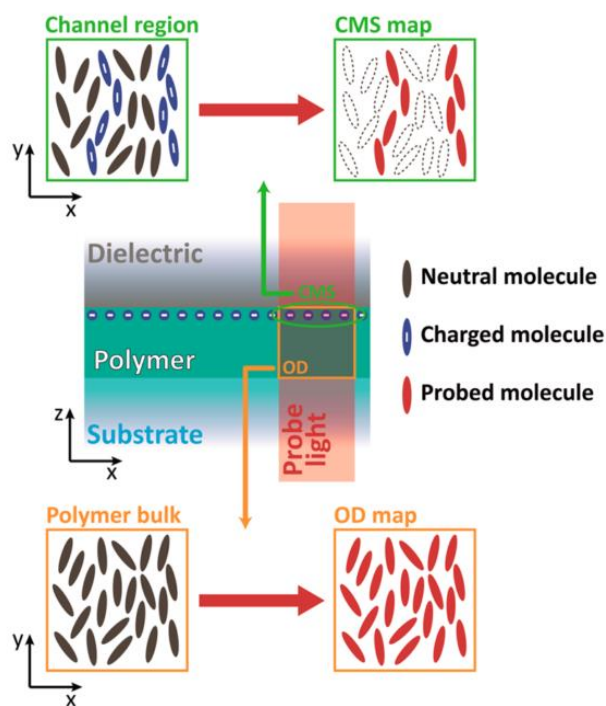


図5 CMSによる二色比の測定。通常の二色比測定では厚み方向も含めて膜全体の配高度を評価することになるが(下側)、CMSではキャリアが注入されている分子について選択的に配高度を評価することができる(上側) [13]。

これまでにポリマー半導体のキャリア局在化に関わる影響について述べてきた。これより、そうした影響がある中でキャリア伝導機構について述べるが、まずは比較のために低分子半導体結晶におけるキャリア伝導について次節で述べる。

1.7 有機低分子半導体結晶におけるキャリア伝導

—柔らかい結晶中における伝導とその乱れ

有機低分子半導体は Van der Waals 力により結びついた結晶を作ることができるが、先述したように熱振動によりキャリア伝導を大きく乱されている。さらに、不純物・ドメイン境界等により作られる構造欠陥も重要であり、特に溶液法で作る結晶の不純物を除くことは難しく、また、多結晶膜はドメイン境界が伝導の律速となる場合が多い。

こうした乱れにより有機半導体ではホッピング伝導が主であると考えられていた。これは、キャリアが単一ユニットなどの狭い範囲に局在し、局在した状態間をキャリアがエネルギー障壁を越えながら進んでいく伝導である。しかし、高純度な結晶の作製手法が開発され、材料開発も進んだことから、熱振動の影響が大きい有機半導体の系であっても移動度 $\sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が実現されてきた。そして、いくつもの半導体結晶でキャリアがユニット間に非局在化し流れるように進むことができるバンド的な伝導が報告されるようになり、これは主に移動度の温度依存性とホール効果測定により検証されてきた。

—バンド的伝導の実験的な検証

ホッピング伝導では熱エネルギーによってキャリアが局在状態間のエネルギー障壁を越えるため、熱活性型の伝導になる。これに対しバンド的伝導ではキャリアを散乱する格子振動が抑制される低温の方が移動度は高くなる。したがって、温度を下げたときに移動度が減少するか、上昇するかを観測することから伝導機構を見分けることができる。温度の

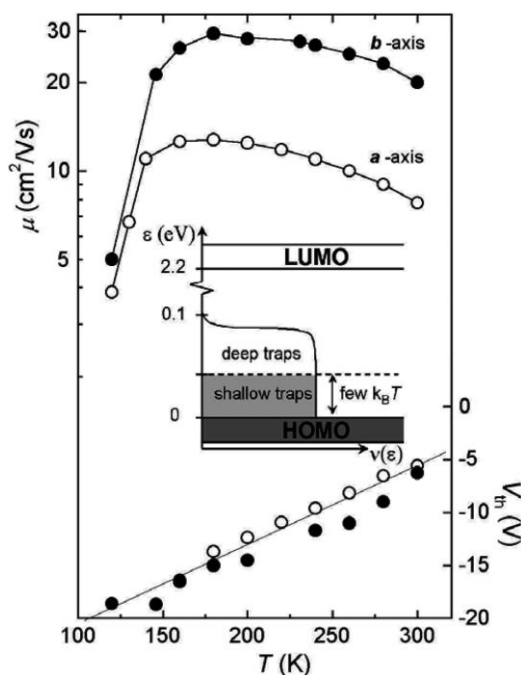


図6 ルブレ単結晶における移動度の温度依存性。単結晶を用いて結晶の2つの軸方向について別々に測定がなされている[14]。

減少に従い移動度が上昇する挙動はこれまでにいくつかの低分子結晶において観測されている(図 6)[14]。ただし、温度変化は結晶構造を含む様々な特性を同時に変化させてしまう可能性があり、より正確な検証にはホール効果測定が用いられる。

キャリアの運動に垂直方向の磁場を作用させるとローレンツ力によってキャリアの進路は曲げられ、キャリア分布が偏り、ローレンツ力を打ち消すようなホール電場を生じる。これがホール効果である。ホール効果は通常の金属や無機半導体においては一般に観測されるが、有機半導体においては観測されない場合がある。これは、ホッピング伝導においてはキャリアがミクロには止まっており、トンネリングにより進むものの、ローレンツ力が作用することがないためである。そのため、ホッピング的な有機半導体でのホール効果は観測されないか、自由電子的な系と比較して非常に小さくなる。有機半導体以外でもたとえば、アモルファスシリコンは自由電子的な系と比較して $\sim 10\%$ 程度のホール効果しか示さない。

$$eE_{\text{Hall}} = evB \times \alpha \quad (1)$$

$$E_{\text{Hall}} = E_x \mu B \times \alpha \quad (2)$$

ローレンツ力とホール電場の釣り合いから式(1)が成り立ち、これを E_{Hall} について整理すると式(2)のようになる。なお、ここでの α は Hall factor と呼ばれ、自由電子的な系に対するホール効果の現れる大きさの割合を表す。 α はバンド的伝導では 1 に近づき、ホッピング伝導では 0 に近い値となる。 $\sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が実現できるルブレノなどにおいて α は 1 となるが(図 7a) [15][16]、 $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ペンタセンにおいては ~ 0.5 程度であることが知られている[17]。また、ペンタセンの Hall factor は低温において上昇することから、分子振動の抑制によりキャリアのコヒーレンスが上昇していると考えられる(図 7b)。

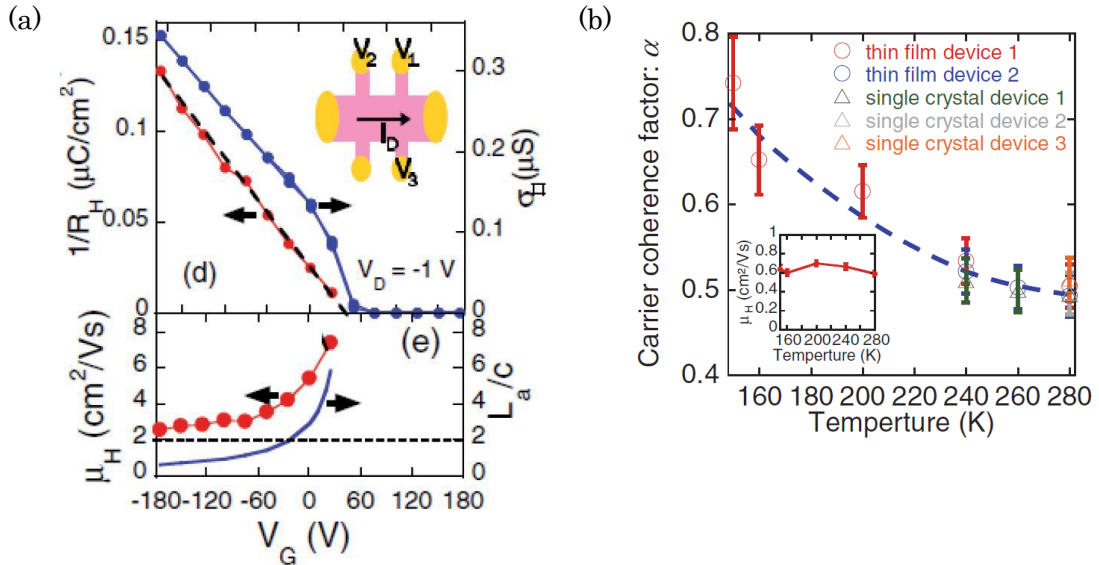


図 7 (a)ルブレノのホール効果観測結果。Hall factor $\alpha \sim 1$ が観測された[16]。 (b)ペンタセンにおける Hall factor の温度依存性。低温においてコヒーレンスが上昇している[17]。

以上のように、分子結晶は熱振動の影響を受けやすいものの、適切な材料選択、高純度な結晶の作製により結晶内でバンド的な伝導が実現可能であることが実証されてきた。これを踏まえつつ、次節よりポリマー半導体のキャリア伝導について述べる。

1.8 構造乱れを持つポリマー半導体におけるキャリア伝導モデル

低分子結晶と比較するとポリマー半導体の特徴はその構造乱れ・静的トラップが非常に多いことである。これにより移動度は低くなるとともに、キャリア密度に依存する現象が観測される。**Mobility edge** 理論[18]をもとにポリマー半導体のエネルギー準位を簡易に図示すると図 8a のようになる。この理論によると、あるエネルギーを境としてバンドの内側より非局在化した状態とバンドの外側より局在化した状態が存在する。局在化した状態は本来のバンドギャップとなつているエネルギー帯に存在するトラップ準位であり、ポリマー半導体では主に構造乱れに由来すると考えられる。キャリアはフェルミエネルギーから $k_B T$ 程度のエネルギー領域に熱励起されるが、キャリア密度を上昇させてトラップ準位を埋めていくとフェルミエネルギーは **Mobility edge** に近づいていく。これにより、バンド端に近い場所へキャリアが入るようになり、移動度が上昇していく。このようなキャリア密度に依存した挙動はトラップフィリングとも呼ばれるが、構造乱れによるトラップ準位の少ない有機低分子半導体の結晶では観測されない。一方、乱れの多いポリマー半導体では観測されており、移動度はキャリア密度に対して大きな依存性を持つ(図 8b)。

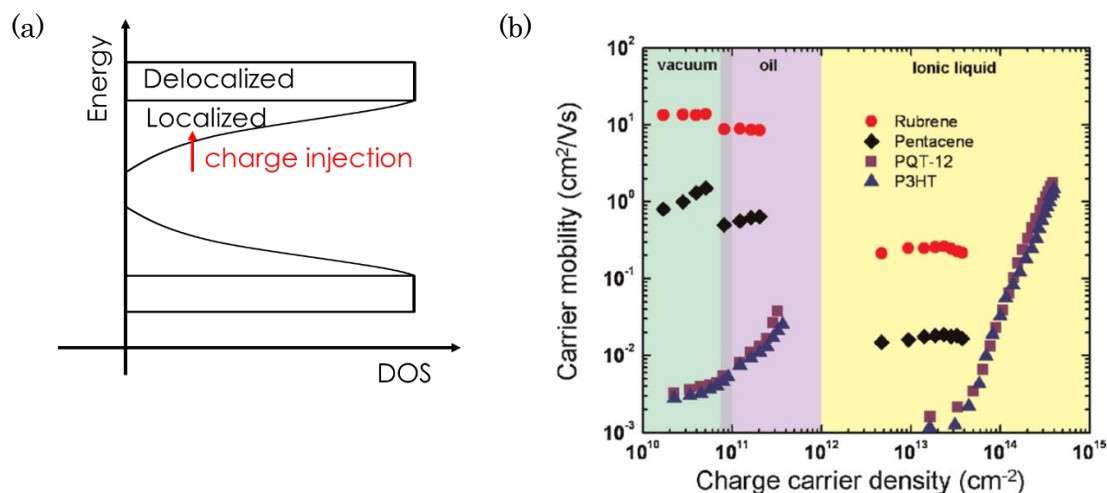


図 8 (a)**Mobility edge** の理論に基づくトラップフィリングのイメージ。局在準位を埋めていくことで、効率的に伝導を行うことができるバンドのより深いキャリアが入るようになる。(b)キャリア密度に対する移動度の依存性。ポリマー半導体ではキャリア密度が上昇するほど移動度も増加している[19]。

高いキャリア密度を用いた実験としてはイオン液体を用いたデバイスが取り組まれている。イオン液体は $\sim \text{nm}$ の電気二重層において電荷分離を起こし、非常に高いキャパシタン

スを実現する。特にポリマー半導体ではイオン液体がポリマー中に入り込むことで高いキャリア密度が実現できることが報告されてきた。固体ゲート電界効果トランジスタではキャリア密度は $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となるが、こうした電気二重層トランジスタでは $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ という高いキャリア密度を達成することができ、芳香環 5 個に 1 個といった量のキャリアが注入されている計算になる。こうしたデバイスでは従来よりも 1 桁高い移動度が報告されている[19]。

このように、トラップフィリングによりポリマー半導体の移動度は上昇するが、キャリアは依然として局在化、ホッピング的な伝導であると考えられてきた。実際、非局在化したバンド的な伝導では温度の下降に伴い移動度が上昇するはずであるが、熱活性型の移動度のみがこれまで報告されてきた(図 9a 図 9 (a)PBT TT 移動度の温度依存性。熱活性型の伝導が観測されている[20]。)[20]。温度依存性測定において移動度は熱活性型の挙動のみが報告されてきた。これは、先述したイオン液体を用いた高キャリア密度のトランジスタにおいても同様の傾向であった。なおイオン液体を用いた場合には、半導体の構造乱れだけでなく、イオンが作る追加のトラップ準位が多数存在することも原因であると指摘されている。P3HT の電気二重層トランジスタではホール効果が観測され、バンド的伝導が高キャリア密度で可能であることが示唆された報告もあったが (図 9b)[21]、そこにおいても移動度は熱活性型であり、伝導はホッピング的であると結論付けられている。

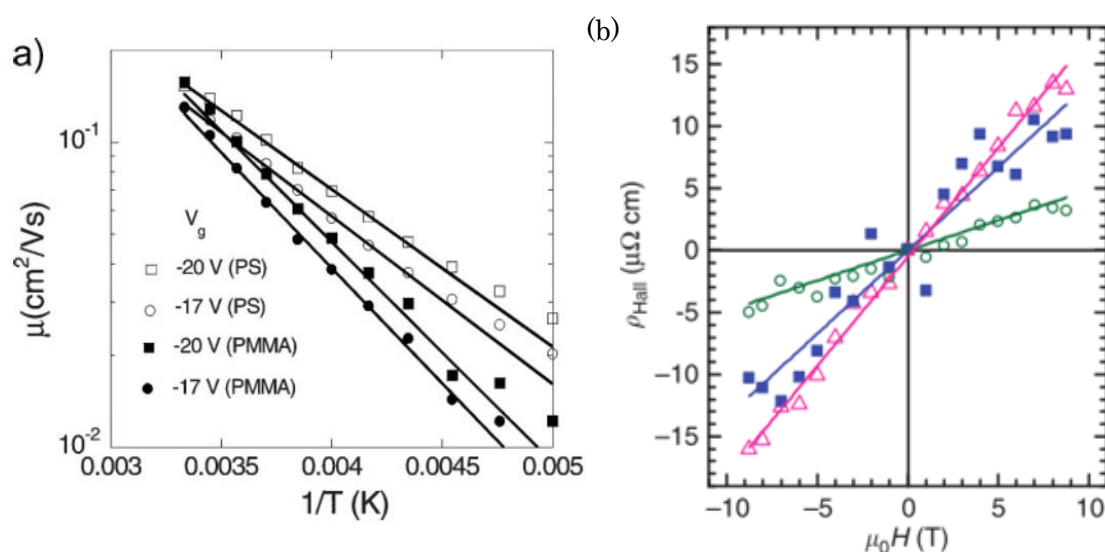


図 9 (a)PBT TT 移動度の温度依存性。熱活性型の伝導が観測されている[20]。(b)イオン液体電気二重層トランジスタを用いたホール効果測定[21]。

以上で述べたようにポリマー半導体においてはホッピング的な伝導のみが報告されてきた。一方、移動度については近年 $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という従来よりも高い値が報告されるようになってきている。これは、材料設計においてドナー・アクセプター型(D-A 型)ポリマーが

現れたこと、また、ポリマー膜の一軸配向化手法が開発されたことが大きい。これらについて次節より述べる。

1.9 ポリマー半導体研究動向 D-A 型ポリマー半導体

D-A 型ポリマーはドナー・アクセプター性のユニットが共重合したポリマー半導体である。HOMO レベルはドナーユニット、LUMO レベルはアクセプターユニットとはほぼ同じ値をとることが知られており、バンドギャップの調節が容易に行えることが特徴的な系であり、このことから太陽光電池への応用に向けて開発された材料である。こうした D-A 型ポリマーはラメラがフェイスオン、エッジオンの混じった配向を取ってしまう傾向にあるにも関わらず、 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度が多く報告されている[22][23][24]。従来はより結晶性の高いポリマー半導体でより高い移動度が実現できると考えられてきたが、その指針に反する結果である。D-A 型における高移動度の起源は明らかにはなっていないが、移動度上昇に関わると思われる指摘がいくつか報告されており、ここではそのうち 3 つを紹介する。

1 つ目はドナー・アクセプターユニット間の引力による強い π スタックの形成である。ドナー、アクセプターユニットでは完全に電荷移動が起きているわけではないが、電荷密度に違いがあることが予想される。実際、HOMO はドナー由来、LUMO はアクセプター由来のエネルギーを持つが、これは HOMO、LUMO の軌道がそれぞれドナー、アクセプターに大きな密度を持つことの裏づけとなる。ドナーとアクセプターユニットが π スタックする場合には、この電荷密度の違いから静電的な引力が働き、 π スタックが強化されるという主張がなされている。実際、構造の再配置を促進するためのアニール温度が D-A 型では $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度が一般的であり、従来の PBTBT の $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ よりも高く、これは強い π スタックを示唆している。

2 つめはポリマー鎖の平坦性の向上である。ポリマー半導体では熱振動により芳香環が π スタック面との平行からずれるように回転し、共役が切れることが一般にあり、これは移動度に大きく影響していると考えられている。分子動力学を用いたシミュレーションでは DA 型の 1 つである indacenodithiophene-co-benzothiadiazole(IDTBT)では従来の PBTBT と比べてこうしたユニットの回転振動が抑えられることが示されている(図 10)[8]。この π 共役面の平坦性の向上によりトラップ密度は減少すると考えられる。なお、D-A 型以外でも平坦な状態でエネルギーが最小となるように分子骨格の形を設計することにより実現できるとことが報告されている[25]。

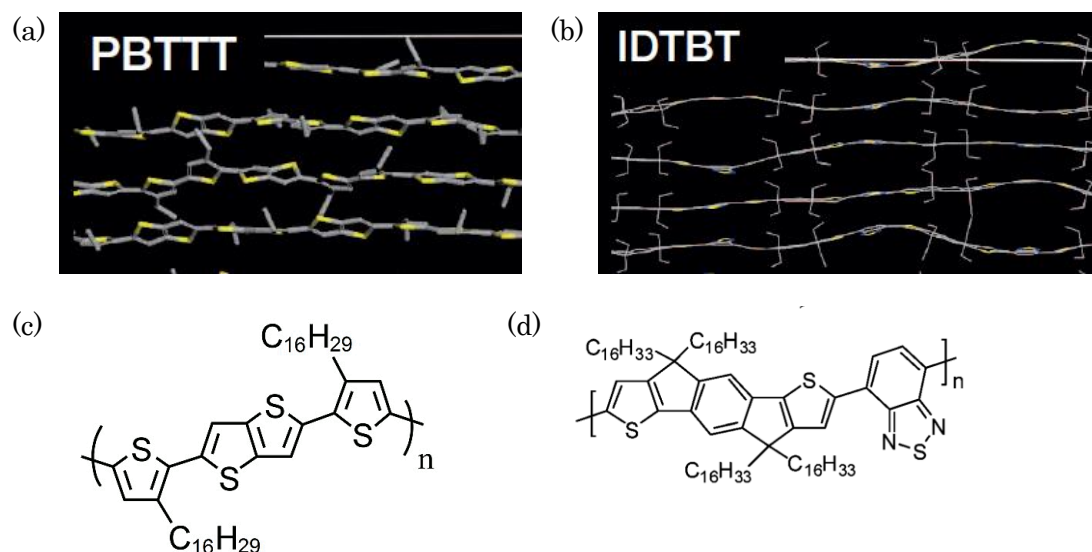


図 10 分子動力学によるポリマー鎖ねじれのシミュレーションを(a)一般的なポリマー半導体である PBTtT 及び(b)D-A 型の IDT-BT に対して行った結果と(c)PBTtT、(d)IDT-BT それぞれの分子構造。IDT-BT の方が平坦性が高い結果になっていることが分かる[8]。

3 つ目は D-A 型に特有のバンド構造に関するものである。ポリマー半導体ではキャリアを注入してトラップ準位を埋めるほどに、より高い移動度を示すバンド内部での伝導を実現できる。こうした場合には全体の状態密度が少なければ埋めるべきトラップ密度も減少し、少ないキャリア密度でよりバンドの深い部分まで到達できるようになる。D-A 型ポリマー半導体ではポリマー鎖内にドナーとアクセプターユニットがあるため HOMO 準位が 2 つのエネルギーに分裂し、分裂したそれぞれのバンドの状態密度は元の半分になると考えられる。これにより、埋めるべきトラップ密度も減少し、高移動度が出しやすくなるということが指摘されている[26]。これは、物性論で一般的なバンド幅が広いほどキャリア移動度は高いという法則とは逆の結果であった。

1.10 ポリマー半導体研究動向 ポリマー鎖の配向化技術

ポリマー半導体薄膜の構造制御において、プロセスから熱心に取り組まれているのが一軸配向化である。ポリマー主鎖を一軸方向にそろえることにより、共有結合方向の効率的なキャリア伝導を有効に活用し、また、鎖と垂直方向についても平行に分子が並列することで分子どうしの接触面積が増加し π スタックの伝導性能も向上することが期待される。ポリマー分子の一軸配向化には一般的にラビング等の手法が活用されるが、ポリマー半導体については直接用いることは難しい。これは、 π スタックにより一般的なポリマー分子よりも再配置エネルギーが上昇していることによる。こうしたことを踏まえ、熱や溶媒により再配置を促進しながら一軸配向化することが試みられている。以下では、熱と溶媒を用いた例を 1 つずつ紹介する。

－ホットラビング

ポリマー半導体の再配置を促進するために加熱した状態でラビング処理を行う手法が報告されている(図 11)[27]。P3HT はガラス転移点が 85°C 程度であるが、それを大きく超える 180°C 付近でのラビング処理により偏光の吸収強度について主鎖及びその垂直方向の比が 25 にも達する。これはポリマー半導体として報告された中で最も高い値である。

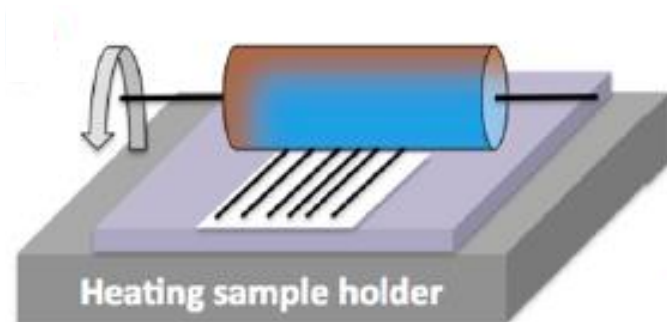


図 11 ホットラビングイメージ図。加熱ユニットの上におかれたサンプルに回転している円筒が接触する[27]。

－ブレードシアリング

クロロベンゼン系の溶液中でポリマー半導体は微小なラメラ構造を持っていることが知られている。こうしたラメラが作られないクロロフォルム中などとは溶液中の吸収スペクトルが異なる。溶液の流れる力を用いた手法では、形状の異方性によって物体を配向させることになるため、こうした異方的な形状を持つ微小ラメラの存在は重要である。特定の温度、溶媒、濃度の条件下ではラメラ構造の影響により、膜が液晶のように振る舞うことを利用して配向化する手法が報告されている。その手法では、溶液を柔らかい perfluoropolyether (PFPE) プレートでこすりながらコーティングし、配向膜を作製している(図 12)[28]。この手法では溶媒を使わないホットラビングよりも低い 60°C のプロセスで配向が確認されている。なお、低分子系でもこうしたブレードを動かす手法は報告されているが[29][30]、ブレードは常に基板から浮いた状態であるが、この手法ではプレートをこすりつけている。これは、ポリマーの配向化には低分子の場合と比較してより強い駆動力が必要であったためと考えられる。

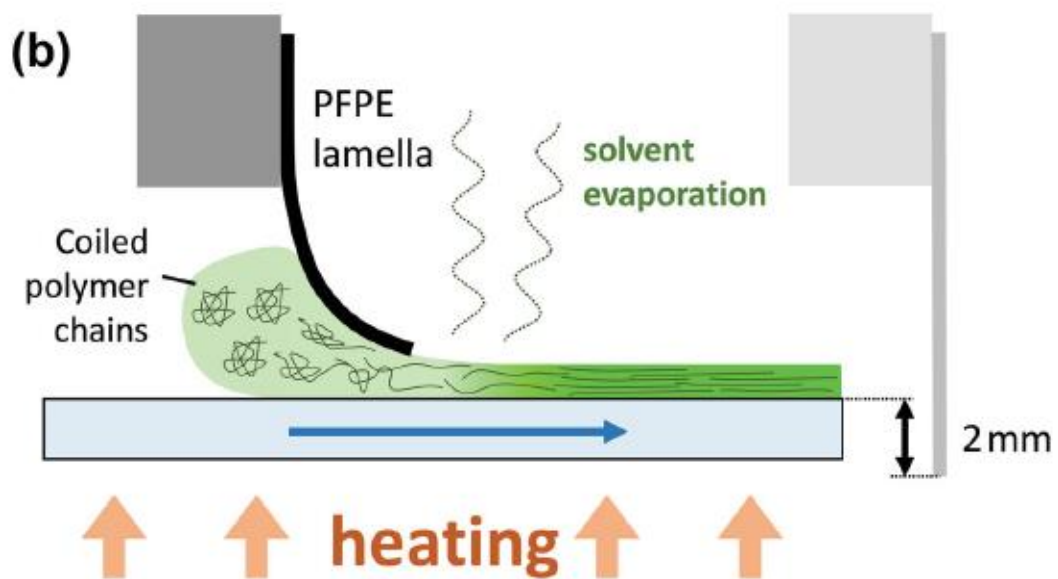


図 12 PFPE プレートを用いたポリマー半導体の配向化。加熱下で適度に溶媒が蒸発した状態のポリマーと溶媒の混合物を一軸方向にプレートでこすることにより配向化する [28]。

2.実験

本研究ではポリマー半導体材料の薄膜を一軸配向化し、それらを用いて電界効果トランジスタを作製、移動度及びキャリア伝導機構について評価を行った。これらについて実験手法を説明する。

2.1 ポリマー半導体材料

ポリマー半導体材料としてはドナー骨格型で移動度 $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が報告されている poly(naphthodithiophene-benzothiadiazole-4C16)(PNDT3BT-4C16) [31]及びドナー・アクセプター型で移動度 $\sim 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が報告されている CDT-BTZ[22]を用いた。CDT-BTZ についてはアルキル側鎖が C16 及び C20 の 2 つの分子を用いた。アルキル側鎖には溶解性を高める効果があるため、-C20 はより高い溶解性を示すと考えられる。PNDT3BT-4C16 は非常に結晶性が高く、微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)を用いた測定では高次の回折が観測されている。これはドナー・アクセプター型の CDT-BTZ とは対照的である(図 13)。

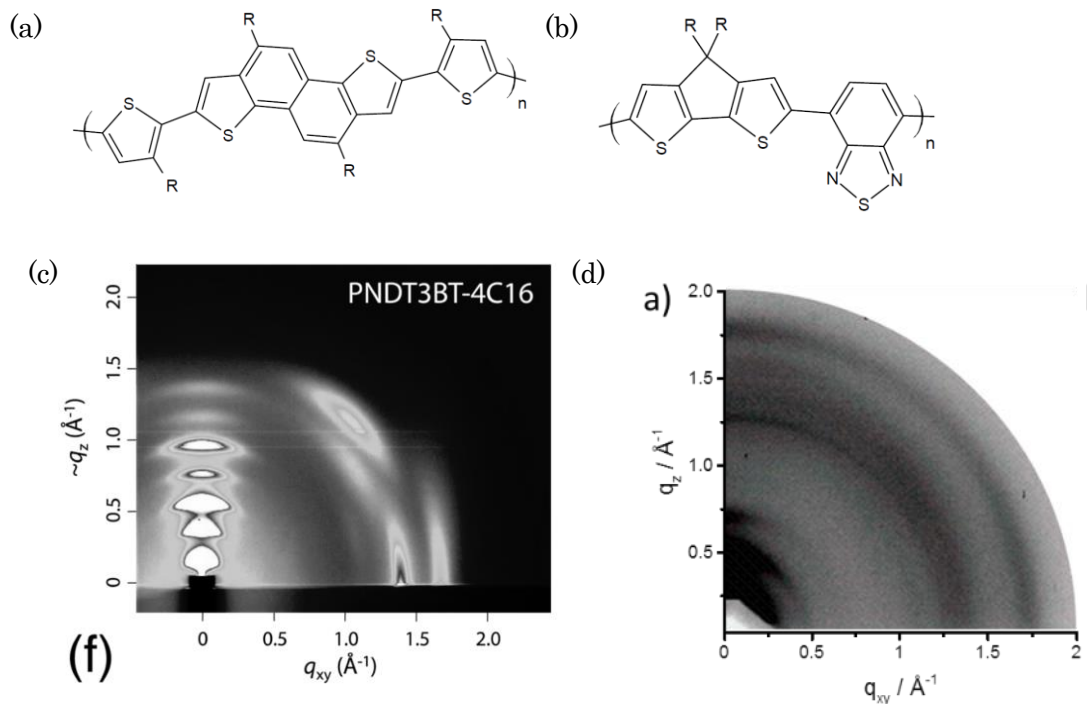


図 13 (a)PNDT3BT-4C16 分子構造。R はアルキル鎖の $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ である。(b)CDT-BTZ 分子構造。R = $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ の二つを用いた。(c)PNDT3BT-4C16[31]及び(d)CDT-BTZ-C16 の GIWAXS スペクトル。

2.2 ポリマー半導体の圧縮配向化

当研究室において開発された圧縮配向法[32]を用いて一軸配向したポリマー半導体薄膜を作製した。この手法では金属プレートに掘られた 1 cm 角のへこみにイオン液体を入れ、そのイオン液体表面上でポリマー半導体の配向化を行う。まず、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ などにイオン

液体を加熱し、その表面に α -ジクロロベンゼン(ODCB)などに溶かしたポリマー半導体溶液を滴下する。溶媒がある程度乾いた後に膜をガラスのブレードで水平一軸方向に圧縮する(図 14)。するとポリマー鎖が圧縮しているブレードと水平になるように一軸方向に配向する。このようにして配向化した膜をシリコン基板等に転写することで、トランジスタ作製に用いることができる。なお、ポリマー半導体の酸素等による劣化を防ぐために、プロセスはアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。この手法はイオン液体を用いることが特徴的であるが、これには水の表面を用いる Langmuir-Blodgett 法(LB 法)にはないメリットが存在する。LB 法と共通する部分としては(1)固体基板上よりも分子が再配置しやすい液体表面上でプロセスできる、(2)イオン液体や水は溶液、溶媒と混合しない、ことがあげられる。LB 法にはないメリットとしては(3)水などと異なりイオン液体高温($\sim 300^\circ\text{C}$)で加熱することができる、(4)高い表面エネルギーを持つことからポリマー薄膜を液面上に展開しやすい、ということが挙げられる。3 点目は特に再配置エネルギーの大きな π 共役系の配向化には重要である。

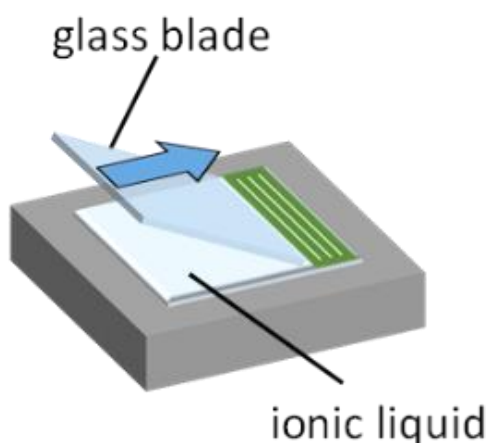


図 14 圧縮配向化プロセス。加熱しているイオン液体上に展開されたポリマー薄膜をガラスのブレードにより一軸方向に圧縮する。この時、ポリマー鎖がブレードと平行に配向する。

プロセスのパラメータとしては、以下が挙げられる。

- ・イオン液体の種類

イオン液体の種類自体は配向化において影響は少ないと考えられるが、ポリマー膜を液面上で展開するための条件として重要である。ポリマー半導体がフェイスオン配向した状態でイオン液体と触れる際の界面エネルギーが膜の展開において重要であることが報告されている(図 15)。

- ・加熱温度

ポリマー半導体は π スタックを持つことから、再配置を促進するためのアニール温度が120℃以上であるものが多い。配向化プロセスにおいても、分子を並べ替えるためにプロセス温度は重要であると考えられ、PBTTTでは120℃で配向度が最大になることが報告されている。

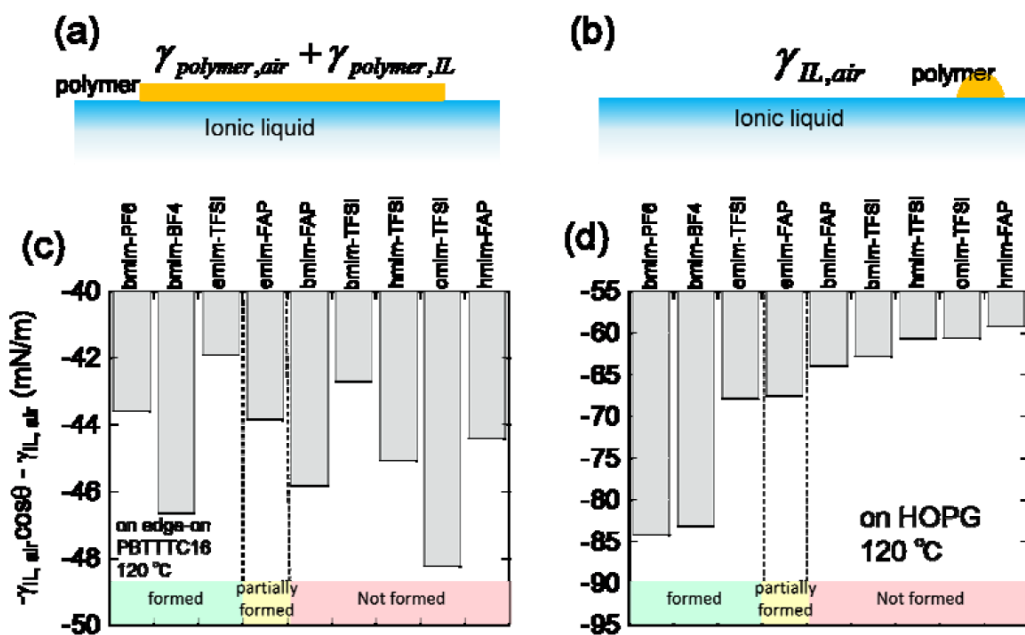


図 15 (a)イオン液体上にポリマー薄膜を展開した場合と(b)展開されない場合の表面エネルギーの差。(c)ポリマーがエッジオンしている場合、(d)フェイスオンしている場合。フェイスオンしている場合のエネルギーと、実際に膜が展開するかどうかに関係が見られた[32]。

- ・ポリマー半導体の分量

まず、滴下される溶液に含まれるポリマー半導体の量は最適化する必要がある。ここで言う最適とは、薄膜化した際にちょうどイオン液体表面全体を覆うようにすることである。ポリマー半導体の量が過少であれば、表面全体を覆えず、ブレードを掃引している際に圧縮が行われない場合がある。過剰である場合には、イオン液体上に展開された状態で膜が部分的に分厚くなり、こうした部分はアモルファス状に残りやすい。なお、最適な分量はポリマー半導体の種類、温度条件により変化する(高温ほど少なくなる)。

- ・溶液濃度

ポリマー半導体の分量を一定にして溶液濃度を下げると、用いる溶液量を増やすことができる。2滴適度を用いるような濃度(0.01 wt%等)にすると次で説明する圧縮までの待機時間がコントロールしやすくなる。また、ドナー・アクセプター型ポリマーなどでは

凝集力が強いために薄膜の展開が難しくなる。その際には初期状態で溶液がイオン液体全面を覆うように 2 滴以上の溶液を用いることが重要となる。

- ・圧縮までの待機時間

溶液を滴下すると溶媒が徐々に蒸発していく。溶液から薄膜状になった後も溶媒は膜中に含まれていることから、圧縮までにどれだけ待機するかにより膜中の溶媒量を制御できると考えられる。

- ・圧縮速度

ポリマーは一般に粘弾性を持つ物質であり、プロセス速度によって挙動が変化することが予想される。なお、今回の研究では 2 mm/s の圧縮速度でプロセスを行ったが、圧縮までの待機時間をコントロールするためには~1 mm/s 以上の速度で圧縮することが必要である。

2.3 配向膜のモーフロジー評価

配向膜の評価として、偏光吸収スペクトルの観測による配向度の評価、原子間力顕微鏡 (AFM) による膜構造の評価、GIWAXS による秩序構造の評価を行った。

2.4 半導体性能の評価 電界効果トランジスタ

有機半導体はそのままの状態ではキャリアが存在しない状態(真性)である。p 型半導体ではこの状態からホールのみが選択的に注入でき、注入した後にホールによる伝導を観測することができる。本研究ではキャリア注入、及び伝導評価のために電界効果トランジスタを作製した。電界効果トランジスタはゲート電極、絶縁膜、半導体のキャパシタ構造に加えて、半導体の水平面内での電気伝導を測定するためのソース・ドレイン電極をつけたものである(図 16)。負のゲート電圧を印加することによりキャパシタと同様にホールが半導体に注入することができる。なおこの時、ソース・ドレイン電極の仕事関数と半導体の HOMO 準位がほぼ一致していることが必要である。このようにして注入されたキャリアは絶縁膜界面から数 nm の領域に存在し、特にエッジオン配向しているポリマー半導体では、界面一分子層にのみ存在していると考えられる。

観測される伝導度 σ から移動度 μ を見積もるために、通常次の式(3)の関係が用いられる。

$$\sigma = en\mu \quad (3)$$

しかし、ポリマー半導体においては移動度がキャリア密度に依存するため、移動度は伝導度のキャリア密度、すなわちゲート電圧 V_G に対する傾きから算出することが妥当である。

$$\mu = \frac{d\sigma}{edn} = \frac{d\sigma}{cdV_G} \quad (4)$$

ここで e は電気素量、 n はキャリア密度、 C は絶縁膜のキャパシタンスである。なおドレイン電圧が大きい場合にはドレイン電極付近でのキャリア密度が他の部分と異なってしまうため、この式を用いることはできない。一般に上記の式を用いることができる領域は線形領域と呼ばれ、ドレイン電圧はゲート電圧の 10 分の 1 以下にする必要がある。

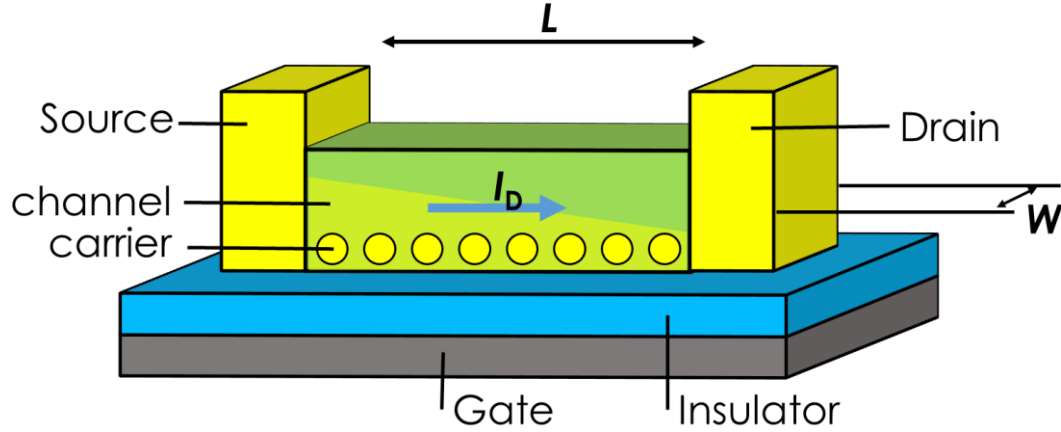


図 16 電界効果トランジスタ。ゲート電圧を印加することにより半導体の絶縁膜との界面にキャリアが注入され、ソース・ドレイン間でキャリア伝導を観測できるようになる。

飽和領域とは、大きなドレイン電圧によってドレイン電圧付近で半導体・ゲート電極の電位差が小さくなり、キャリアが注入されない領域(ピンチオフ領域)ができるような状態のことである。チャネル長 L 、チャネル幅 W のトランジスタにおいてソースからの距離が x の半導体における電位 $V(x)$ とすると、 x における電荷密度 $Q(x)$ はキャパシタンスと半導体・ゲート電極の電位差、及び閾値電圧 V_{th} から求めることができる。

$$Q(x) = C(V_G - V_{TH} - V(x)) \quad (5)$$

このとき、電流 I_D はある位置 x における x 軸方向の電場を $E_x(x)$ とすると、以下の様に求められる。

$$I_D = Q(x)\mu W E_x(x) = Q(x)\mu W \frac{dV(x)}{dx} \quad (6)$$

ここで両辺を dx について $x=0$ から $x=L$ まで積分すると、 I_D は x について一定であるから以下を得る。なお、 V_D はドレイン電圧である。

$$I_D = \frac{\mu W C}{L} V_D \left(V_G - V_{TH} - \frac{V_D}{2} \right) \quad (7)$$

ピンチオフが起きるドレイン電圧を V_P とおくと、 $V_D = V_P$ のときの値に I_D の値が飽和する、すなわち、 $dI_D/dV_D = 0$ であるから

$$\frac{dI_D}{dV_D} = \frac{d}{dV_D} \left(\frac{\mu W C}{L} V_D (V_G - V_{TH} - \frac{V_D}{2}) \right) = 0 \quad (8)$$

よって、 $V_P = V_G - V_{th}$ となる。このときの I_D を $I_{D,sat}$ とすると

$$I_{D,sat} = \frac{\mu CW}{2L} (V_G - V_{TH})^2 \quad (9)$$

これより、電流電圧 I_D - V_G 特性を測り、 I_D の平方根を V_G に対してプロットすれば、プロットの傾きから μ が求められることがわかる。

2.5 電界効果トランジスタの作製

表面酸化 SiO_2 付き Si 基板上にポリマー半導体膜を作製した。なお SiO_2 上にはダングリングボンドと呼ばれる極性の伝導を乱す末端や、吸着された水などが存在しており、こうしたものによる影響を防ぐために自己組織化膜で表面を覆う処理を施した。今回は半導体界面のホール輸送能力を向上させることが知られている Trimethyl(trifluoromethyl)silane (F-SAM) を用いた。処理のために、シリコン基板を UV/OZONE 処理を 30 分行い表面の反応性を高めた上で、密閉容器に液体の F-SAM と基板を入れ、120 度のオーブンで 2 時間加熱し、蒸発した F-SAM と基板表面を反応させた。半導体膜の作製は 2.2 で述べた圧縮配向法による配向膜を転写、またはランダム配向膜としては 0.02 wt% の溶液を 120 °C のホットプレート上で基板に滴下してドロップキャスト膜を作製した。配向膜にはプロセスで用いたイオン液体が付着しているため、ポリマー半導体を溶かさずイオン液体を溶かすアセトニトリルでイオン液体を洗い流した。ポリマー膜に取り込まれたイオン液体を効果的に除去するために、アセトニトリル中にポリマー膜を 3 日程度静置した。イオン液体が膜に取り込まれているとキャリア伝導を乱して移動度を下げ、ゲート電圧にゆっくり反応して動くために大きなヒステリシスが生じる。3 日間の静置により移動度の上昇、およびヒステリシスがほとんどなくなることを確認している。基板にポリマー膜が作製された後に、200 °C のホットプレート上で 1 時間アニールを行った。これにより分子の再配置が起きて薄膜の秩序性が向上するとともに、薄膜内部に取り込まれている溶媒分子をできる限り蒸発させている。続いてシャドウマスクを用いた蒸着によりソース・ドレイン電極、さらに配向膜については 4 つの電圧端子を作製した。この 4 つの電圧端子は 4 端子移動度測定、ホール効果測定のためのものである。蒸着材料としてはアクセプター性の有機分子 F4TCNQ(2~3 nm) 及び金(30 nm) を順に用いた。F4TCNQ はポリマー半導体にホールをドープすることで、電極から絶縁膜・半導体界面までの抵抗を下げ、接触抵抗を低減する効果がある。電極蒸着により定められたチャネル領域以外に電流が流れないように、YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット) レーザーによるレーザーエッチングを行った。また、その後クライオスタットに導入するサンプルについては、アセトニトリルに溶かした PMMA、及び CYTOP をデバイス上にコートすることにより封止を行い、導入時の大気暴露等の影響を抑制した。

以上の作製プロセスにより今回は以下の 3 種類のデバイスを得た。

ドロップキャスト膜 2 端子デバイス: $L = 200 \mu\text{m}$, $W = 4 \text{ mm}$

配向膜 4 端子デバイス: $L = 150 \mu\text{m}$, $W = \sim 30 \mu\text{m}$

配向膜異方性測定用 2 端子デバイス: $L = \sim 50 \mu\text{m}$, $W = \sim 180 \mu\text{m}$

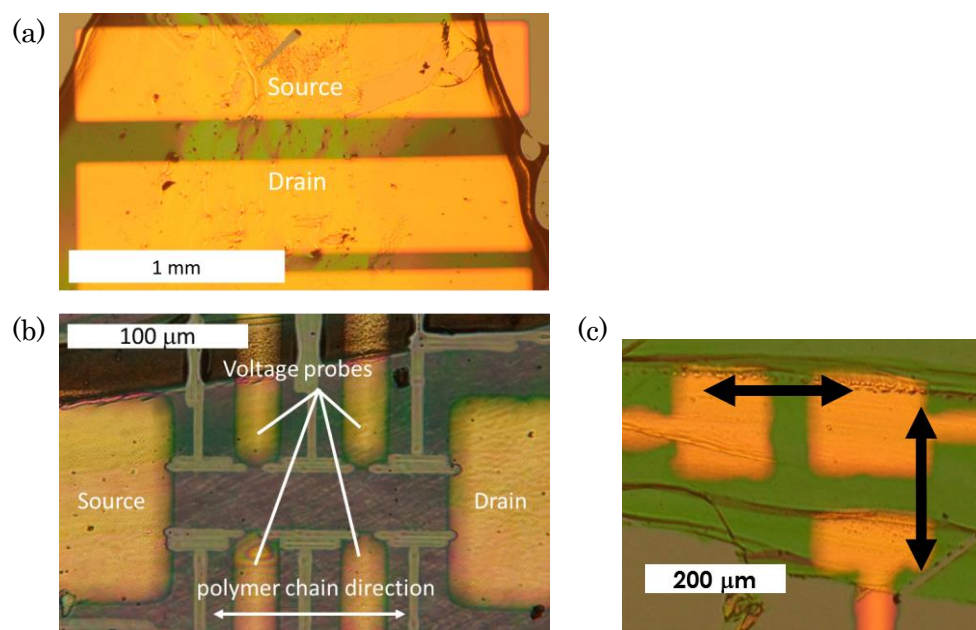


図 17 (a)ドロップキャスト膜二端子、(b)配向膜 4 端子、(c)配向膜異方性測定用デバイス。

2.6 移動度の温度依存性測定

移動度の温度依存性測定は液体窒素・液体ヘリウムを用いたクライオスタット中で測定を行った。長時間の測定においてはバイアスストレスにより移動度が時間変化する場合があるため、温度の下降と上昇の両方で測定を行い、傾向が一致することを確認した。測定は線形領域において行った。

2.7 ホール効果測定

-超伝導マグネットを用いたホール効果測定

この測定ではクライオスタット中のサンプルに液体ヘリウムで冷却した超伝導マグネットを用いて $-12 \sim +12$ T の磁場を印加して測定を行った。超伝導マグネットの磁場変調には数時間単位の時間が必要になるが、その間に一定のゲート電圧を印加し続けると電流値の時間経過による減少が激しくなる。そのため、ゲート電圧は正負の方向に 1~2 分ほどのサイクルでスイープした。

-永久磁石による交流磁場を用いたホール効果測定

この測定はアメリカ Rutgers 大学の Podzorov 教授研究室によって行われた。この測定では永久磁石を回転させることにより~数 Hz で磁場を印加し、同じ周波数で検出される成分に注目することで高精度にホール効果を測定することができる。有機半導体は無機半導体の~0.1%程度の移動度であるため、ホール効果もそれに比例して小さくなってしまふ。さらに、キャリアのトラップ・デトラップにより測定される電流値・電圧等にノイズが生じ、ホール効果の正確な測定は一般に難しい。そのため、高精度な測定手法は重要な役割を持つ。

3. 結果

3.1 圧縮配向化膜のプロセスとモーフォロジー

リオトロピック液晶状態

0.008 wt%程度の溶液を 120 °C で加熱しているイオン液体上に滴下した場合、滴下後から 70 秒程度たった時点で膜を圧縮すると偏光顕微鏡で配向が確認できる圧縮膜が得られた。一方、それより 5 秒以上早い段階での圧縮は配向が確認できないアモルファスな膜となり、5 秒以上遅い段階での圧縮では配向している部分もあるがしわが多くなった。このような滴下から圧縮までの時間による膜構造の違いは膜中の溶媒量に関係しているものと考えられる。溶液滴下後は徐々に溶媒が蒸発して数十秒で薄膜上になるが、薄膜形成後も溶媒は膜から抜けていく。この溶媒量が最適な時にのみ、薄膜は配向に有利な機械的性質を示すと考えられる。溶媒が存在する環境下で液晶のように振る舞う状態はリオトロピック液晶と呼ばれるが、1.8 で述べたように他の配向手法においてもリオトロピック液晶的な状態を利用している可能性が指摘されている[28]。これについて、理論的には Flory の格子理論による説明が考えられる。

剛直なロッド状ポリマーの濃厚溶液においてリオトロピック液晶性が発言することは、Flory により予測されていた。これは、濃厚溶液中ではロッド状ポリマーがランダムに配向しているよりも、一軸配向している方が分子の動くことのできる広さが増え、エントロピーが大きい状態になることによる。通常はランダム配向の方がエントロピーは大きくなるが、ロッド状分子の形状による制約により、配向時の方がエントロピーは大きいという逆転が起きるのである。Flory の理論では剛直分子の長さが長く、濃厚溶液の濃度が濃いほどリオトロピック液晶になりやすく、長さ：幅=10:1 程度の分子であれば濃度が体積比で 0.4 程度になることが必要であると予測されている。しかしながら、 π 共役高分子は semi-flexible と呼ばれるように完全に剛直な分子ではなく、この理論が適用できるかは自明ではない。これについて、剛直な系から semi-flexible な系について系統的に分子動力学を用いてシミュレーションを行った報告ある[33]。それによると、semi-flexible な系になるほど層転移はより高濃度な溶液を必要とするが、リオトロピック液晶状態は実現されることが示されている。ポリマー半導体の剛直さのパラメータの見積もり、およびそれに基づく計算は行われていないため、この報告はポリマー半導体がこの理論に当てはまることを明示するものではないが、Flory の格子理論に基づくリオトロピック液晶状態により配向メカニズムが理解できる可能性は考えられる。

溶液プロセスに用いられる溶液は濃度が濃いものでも~1 %程度であり、Flory の格子理論から考え、最低でも数十倍以上大きな濃度がリオトロピック液晶状態の実現には必要になる。そのため、濃厚溶液を直接的に溶液プロセスで用いるのは難しく、先述した PFPE プレートを用いた例[28]のように溶液と薄膜の中間的な状態が形成された後に配向化を行う必要があると考えられる。今回用いたイオン液体表面上でのプロセスは、このような粘性の高い状態の膜でも自由に扱えることが特徴的である。

イオン液体表面を用いることで濃厚溶液を扱うことができるが、リオトロピック液晶状態を実現する上で膜中に残る溶媒量は実験的にコントロールが難しいパラメータである。これは、ODCBを用いた実験では数秒の溶媒乾燥時間のずれが膜質に影響を及ぼすものの、膜の圧縮自体にも～5秒が必要なセットアップ上の問題も存在した。プロセス制御の精度を上げるための一つの方策として、蒸発速度を遅くすることが有効だと考えられる。そこで、*o*-ジクロロベンゼン(ODCB)(b.p. 180 °C)よりも沸点の高い1,2,4-トリクロロベンゼン(b.p. 213 °C)、フェニルエーテル(b.p. 259 °C)とODCBを混合した溶媒を用いて実験を行った。高沸点溶媒の割合が30%を超えるとプロセス安定化の効果が現れた。また、そのときの配向化に最適な温度条件は変化し、表1のようになった。特に、ODCBのみで145 °Cのプロセスを行うPNDT3BT-4C16については、溶媒蒸発の速度が速く制御が他のポリマー半導体よりも困難であった。それに対して、フェニルエーテルやトリクロロベンゼンを加えた場合は容易に配向膜を得ることができた(図18)。

このようなリオトロピック的状态を実現するために必要な温度条件はポリマー半導体と溶媒の組み合わせによって変化した。このことから溶媒がプロセスにおいて重要な役割を果たしていることが示された。

PBTTT	<i>o</i> -ジクロロベンゼン	120 °C
CDT-BTZ	<i>o</i> -ジクロロベンゼン	120 °C
	フェニルエーテル混合	170 °C
PNDT3BT-4C16	<i>o</i> -ジクロロベンゼン	145 °C
	トリクロロベンゼン混合	170 °C
	フェニルエーテル混合	170 °C

表1 ポリマー半導体、溶媒ごとの圧縮配向時の温度

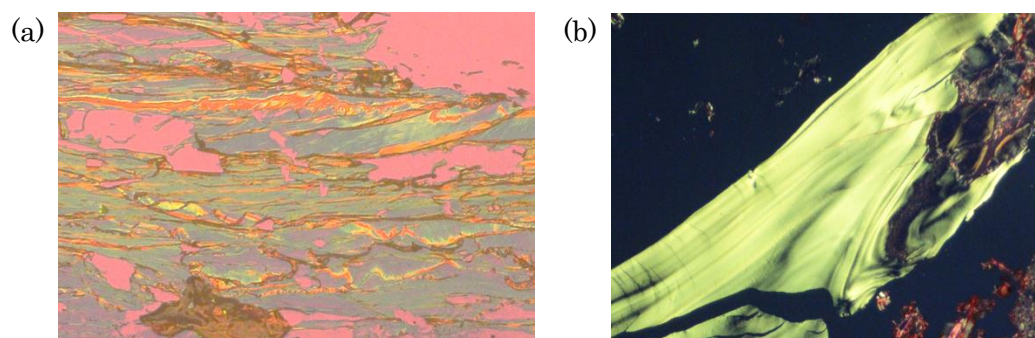


図18 PNDT3BT-4C16を(a)ODCBのみを、(b)ODCB:フェニルエーテル=7:3で混合したものを溶媒として圧縮配向化をした際に得られた膜。いずれも膜幅は1 mm程度。

以降の節で結果を示すトランジスタの作製にはCDT-BTZは120 °C、PNDT3BT-4C16は140 °Cに加熱したイオン液体上でODCBのみを溶媒とした溶液を用いた配向膜を用いてい

る。なお、CDT-BTZ についても、図 19 で示すように偏光顕微鏡で配向が確認されている。

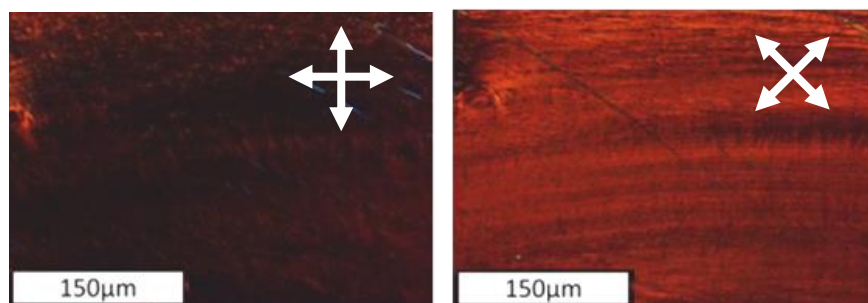


図 19 CDT-BTZ-C16 配向膜の偏光顕微鏡観察写真。矢印はポーライザーの向きを示す。

偏光吸収スペクトルによる配向の評価

続いて、配向性をさらに確認するために偏光吸収スペクトルの異方性を測定した。ポリマー半導体では主鎖方向の吸収がその垂直方向(π スタック方向)と比べて大きいため、配高度が高い膜においては吸収スペクトルに異方性が生じる。CDTBTZ-C16, -C20 の測定結果を図で示している。圧縮時のブレードと平行な方向で吸収が強く、吸光係数の比を表す二色比は-C16 で 4.6、-C20 で 2.7 程度となった(図 20a)。これにより、ポリマー主鎖が一軸方向に配向していることが確認された。

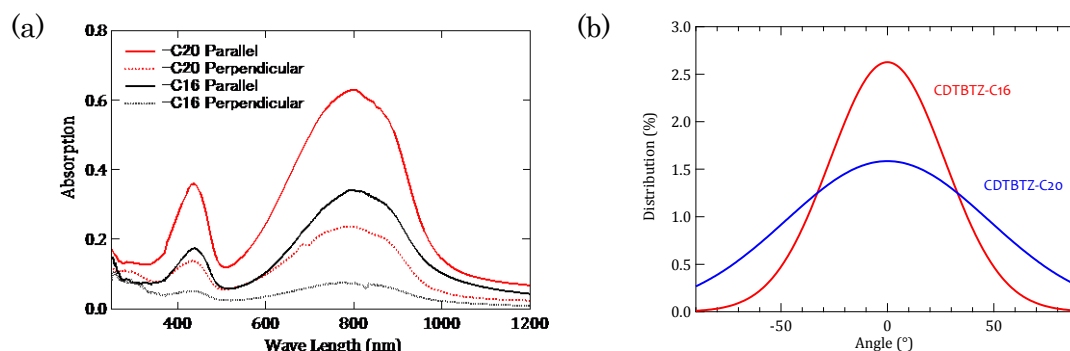


図 20 CDT-BTZ-C16, -C20 の(a)配向したポリマー鎖に平行および垂直方向における偏光吸収スペクトル及び(b)その二色比からガウス分布を仮定して算出されたポリマー鎖の配向軸に対する角度分布。

二色比の値が示されたが、この値はあくまで薄膜の吸光強度の異方性を示すものであり、ユニット当たりの吸収の異方性の大小によりその上限値や実際の分子の配向分布は異なる。ユニット当たりのそれぞれの方向における吸光強度の比と二色比を用いれば、配高度の分布を見積もることができる。二色比を D 、ユニットごとの主鎖方向の吸収係数を a

//、垂直方向を a_{\perp} 、あるユニットの配向方向からの角度のずれを θ_k とすると、以下のような関係が成り立つ。

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{a_{\parallel}-a_{\perp}}{a_{\parallel}+2a_{\perp}} \cdot \frac{3\langle \cos^2 \theta_k \rangle - 1}{2} \quad (10)$$

このような関係から、たとえば $a_{\parallel}:a_{\perp} = 10:1$ 、ガウス分布を仮定すると、角度分布は図 20b のようになる。このようにして、薄膜中の分子配向の分布について知ることができるが、電界効果トランジスタでは界面一層のみが重要であり、また、1.4 で述べたようにキャリアは配高度の高い部分に選択的に入る傾向にある。したがって、分布から配向化の程度について知ることができるが、この値がトランジスタ性能と厳密な相関関係があるとは限らないことには注意が必要である。

3.2 PNDT3BT-4C16 キャリア伝導評価

トランジスタ特性

PNDT3BT-4C16 のドロップキャスト膜を用いたトランジスタ特性を図 21 に、配向膜を用いたものを図 22 に示した。ドロップキャスト膜では文献値 $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [34]と同程度の移動度を示したが、配向膜では大きな特性の向上が見られ、2 端子移動度 $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、4 端子移動度 $6.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。2 端子移動度と 4 端子移動度の差は接触抵抗によるものと考えられるが、今回用いた配向膜は厚く、電極とキャリアが貯まるチャネルまでの距離が大きいことにより接触抵抗が非常に大きくなっていると考えられる。実際、ドロップキャスト膜と配向膜の出力特性を比較すると、ドロップキャスト膜では低電圧からきれいに立ち上がるのに対して、配向膜では立ち上がりが悪くなっている。こうした立ち上がり部分の歪曲は接触抵抗が高いデバイスにおいて見られ、接触がショットキー的になっている場合に低いドレイン電圧ではうまく電流が流れないこと等に由来する。なお、ドレイン電圧の大きな飽和移動度測定や、このサンプルよりも膜厚がより薄いと思われるデバイスでは 2 端子線形移動度のもでも $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度となった。近年報告される高移動度はドナー・アクセプター型のものであり、今回測定された 4 端子移動度は、ドナー骨格のポリマー半導体においては最高の値である。PNDT3BT の骨格と比べて中心部分の π 共役が小さい PBTTT では配向膜において 2 端子移動度 $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が実現できるが[32]、それと比較しても大きな値を得た。ドロップキャスト膜についても同様のデバイス作製手法での移動度は PBTTT の $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも高くなっており、半導体材料として PNDT3BT-4C16 は PBTTT よりも高い性能を出すことが示唆されている。

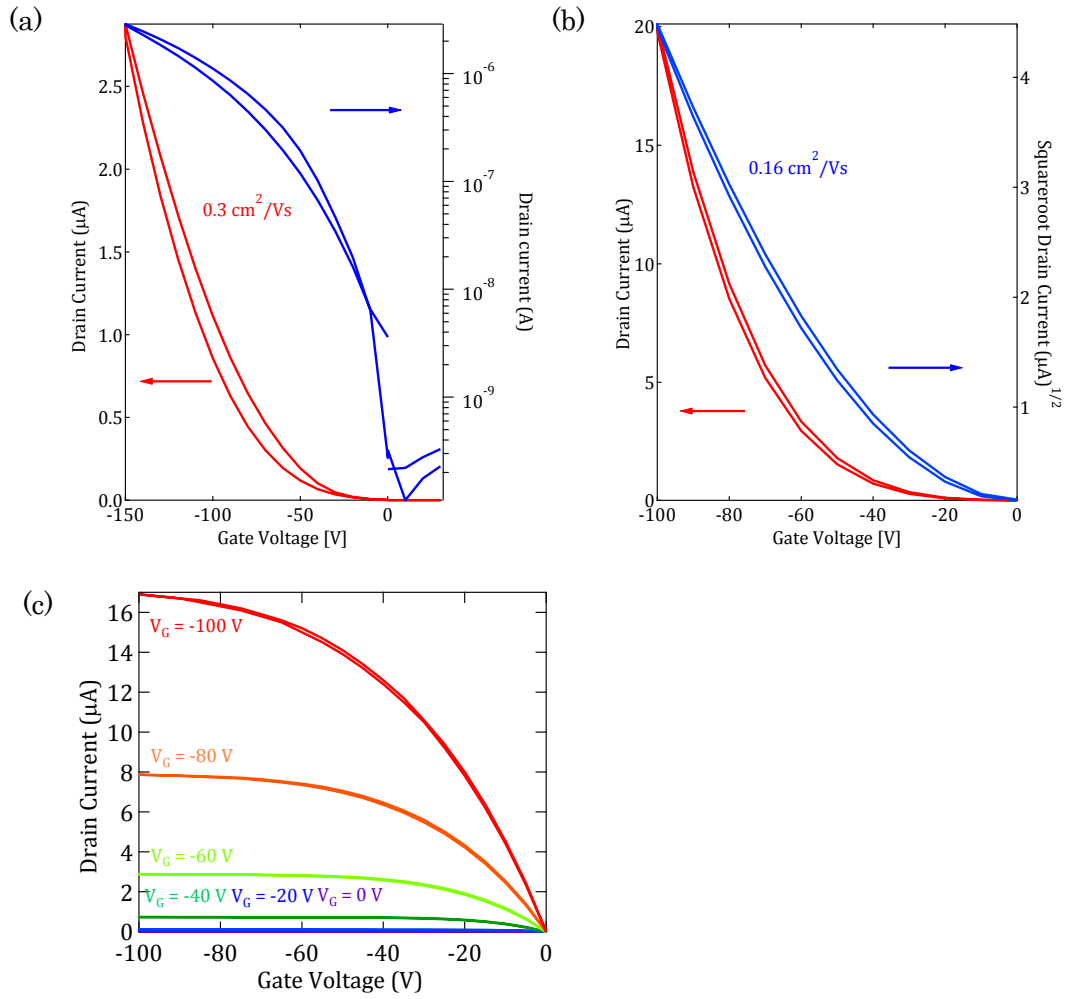


図 21 PNDT3BT-4C16 ドロップキャスト膜を用いたトランジスタにおける(a) 線形領域、(b) 飽和領域、(c)出力特性。線形領域では $V_D = -2\text{V}$ 、飽和領域では $V_D = -100 \text{ V}$ である。絶縁膜の SiO_2 は 500 nm 、チャネル比は $L/W = 1/10$ である。

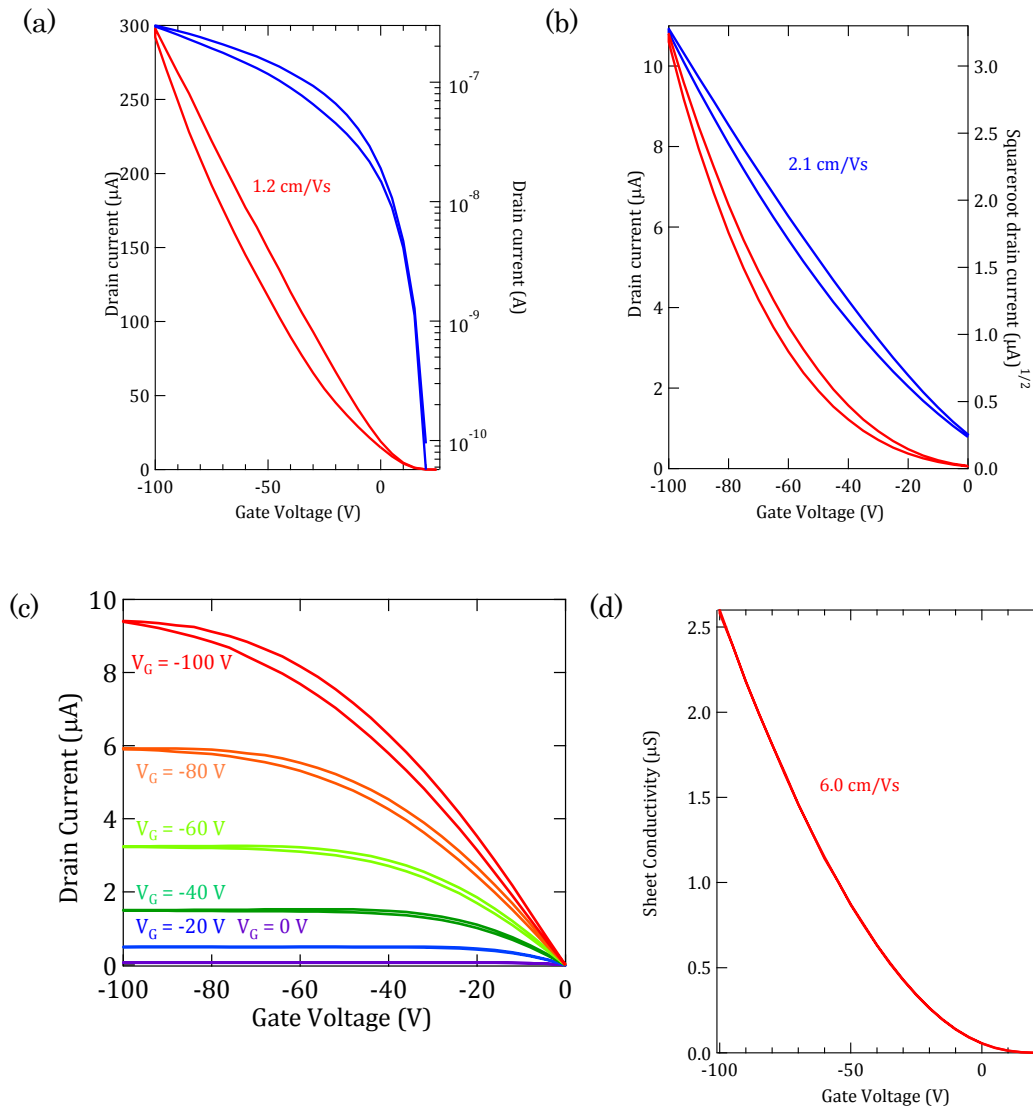


図 22(a) 線形領域、(b) 飽和領域、(c)出力特性、(d)線形領域における 4 端子測定におけるトランジスタ特性。PNDT3BT-4C16 薄膜は圧縮配向法により作製された。線形領域では $V_D = -2$ V、飽和領域では $V_D = -100$ V である。絶縁膜の SiO_2 は 500 nm、チャネル比は $L/W = 3.9$ である。

移動度の温度依存性

250 K~320 K 付近における 4 端子移動度の温度依存性を図 23 に示した。ここでは、ゲート電場ごとにプロットを作製しているが、これは移動度のゲート電場、キャリア密度に対する依存性が大きいためである。今回の測定ではいずれのゲート電場においても熱活性型の温度依存性が観測された。

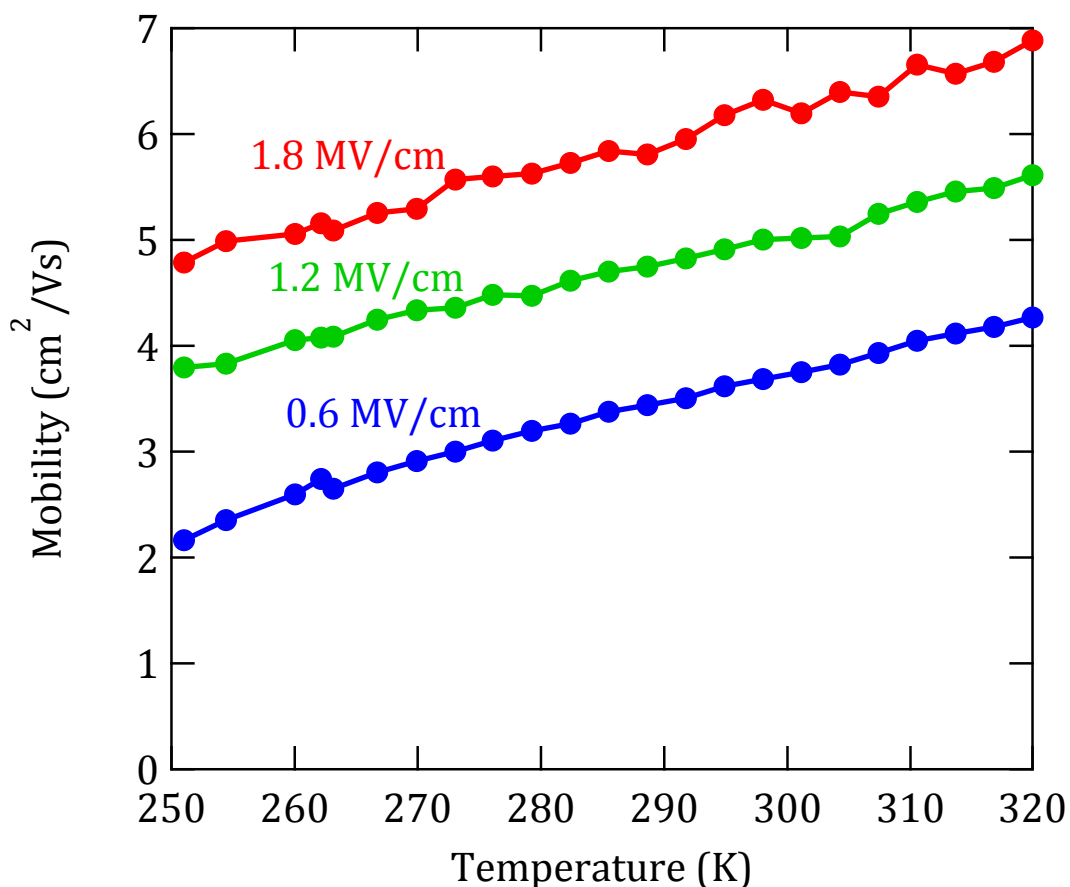


図 23 PNBT3BT-4C16 配向膜を用いたトランジスタにおける 4 端子移動度のゲート電場及び温度に対する依存性。絶縁膜は SiO₂ 500 nm。

ホール効果

続いてホール効果測定の結果を図 24、図 25 に示した。図 24 では当研究室において超伝導マグネットを用いて測定したホール効果の観測結果が示されている。数時間かけて正負 12 T にスイープしている磁場(青線)に対して追従するホール電圧(赤プロット)の観測を試みた。しかし、2.6 で述べたように有機半導体のホール効果測定はノイズが大きく、さらに今回は大きな接触抵抗によって電圧端子のノイズも大きく、予想されるシグナル($\sim \text{mV}$)と同じオーダーのノイズが検出されてしまっている。

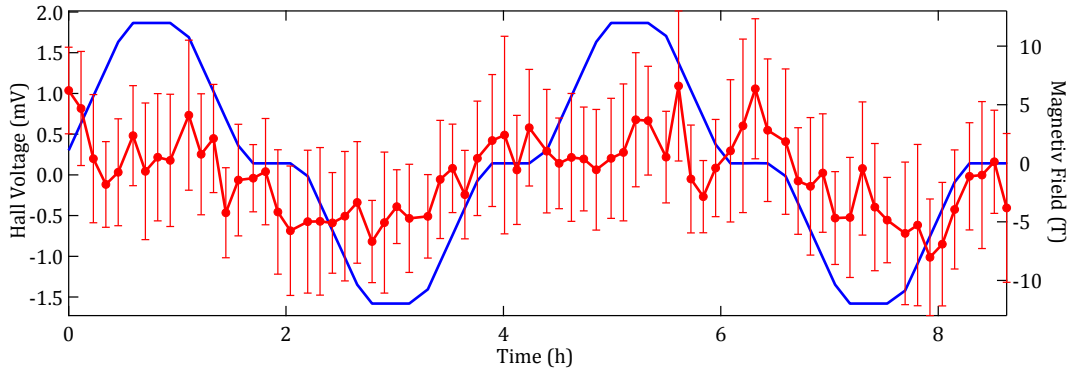


図 24 PNDT3BT-4C16 配向膜を用いたトランジスタにおけるホール効果測定結果。

そこで Podzorov 研究室にご協力いただき、交流磁場を用いたホール効果測定を行っていただいた[35]。0.23 T の永久磁石を機械的に反転し、その周波数と一致するようなシグナルを観測することで測定精度を向上させている。これをドレイン電圧が印加されている時、されていない時についてプロットすると、ドレイン電圧を印加している時にのみ伝導方向と垂直な方向に電圧が観測された(図 25a)。ホール電圧を測定することができればホール移動度 μ_{Hall} はホール電場 E_{Hall} とローレンツ力の釣合の式を利用して求めることができる。

$$eE_{\text{Hall}} = evB_z \quad (11)$$

$$V_{\text{Hall}} = \mu_{\text{Hall}} V_x B \frac{W}{L} \quad (12)$$

ここで v はキャリアの速度、 B_z は磁場のデバイス面外方向に対する成分、 α は Hall factor、 V_x は印加された伝導方向の電圧、 WL はデバイスの幅(width)と長さ(length)の比である。磁場を交流で印加した場合にはホール効果以外に電磁誘導による成分が検出されてしまう。サンプルのサイズからのみ考えると、ホール効果の成分よりも少なくとも 3 桁程度小さい寄与になるはずであるが、ここでは永久磁石を回転させており、測定系のケーブルを含んだ回路で電磁誘導が起きていると考えられる。この成分は磁場の変化量に比例するため、周波数に比例する。そのため、計算されたホール移動度を磁場の周波数に対してプロットし、0 Hz に外挿したときの切片を取り出せば電磁誘導の成分を除いたホール効果の評価をすることができる。なお、電磁誘導の寄与は回路を構成するケーブル等の長さによっても変化するが、その長さを変化させても 0 Hz におけるホール効果の成分の大きさは変化しないことが

他の測定により確認されている。(図 25b)ではゲート電圧ごとに、周波数に対するホール移動度の計算結果が示されている。検出された電圧から計算されるホール移動度は磁場の周波数と比例関係にあったので、上述したように 0 Hz に外挿することで本質的なホール移動度を求めることができる。今回の測定では $V_G = -70$ V では 0 Hz におけるホール移動度の外挿結果がほぼ $0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、それより大きなゲート電圧では正の値となった。これは、ゲート電圧を -70 V 以上印加したときに、ホール効果によってキャリアの非局在化を観測することができ始めたことを示している。

これまでにキャリア密度を高めることで移動度が高まる **trap filling** は報告されてきたが、キャリア伝導はホッピング的だと評価されてきた。また、ホール効果測定は芳香環 5 個に 1 個のキャリアが注入される今回の 20 倍程度のキャリア密度での一件のみ報告されていた。今回の実験では固体ゲート電界効果トランジスタで到達可能なキャリア密度において、移動度が上昇し、さらにキャリアが非局在化する準位までキャリアを注入することができている。これには、配向化によるトラップ密度の減少が関わっていると考えられる。**trap filling** の起きる系ではキャリア密度を高めるか、トラップ密度を減らすことでバンドのより深い準位へキャリアを注入できるが、配向化を行うとポリマー鎖方向の軌道の広がりを利用できるだけでなく、トラップとなりやすい分子間の伝導が起こる回数を減らすことができる。これにより、伝導に関わるトラップが減少し、非局在的な準位までキャリア注入を実現できたと考えられる。

次に低分子系でもコヒーレンスの評価に用いられてきた **Hall factor** を実験結果より算出した。**Hall factor** α は自由電子的な系に対するホール効果の大きさの割合を表すが、実験的には式(14)で定義されるホール係数の逆数とキャリア密度との比により式(14)のように計算することができる。ここで J は電流密度、 n はキャリア密度である。なお、キャリア密度はキャパシタンスを用いて計算できる。

$$E_{\text{Hall}} = R_H J B_z \quad (13)$$

$$R_H = 1/en\alpha \quad (14)$$

Hall factor が 1 である時、ホール係数の逆数はキャパシタンスから見積もられたキャリア密度と一致する。図 25c には 0 Hz 切片におけるホール係数の逆数とキャパシタンスから求めたキャリア密度のゲート電圧に対するプロットが掲載されている。この 2 つのプロットは異なる傾きを持っており、ホール係数の逆数の方が 4 倍程度傾きは大きく、**Hall factor** α が ~ 0.25 程度であることを示している。この値は低分子結晶であるペンタセンと a-Si の中間的な値である。このことは、キャリアの非局在化が始まってはいるものの、その広がりには弱く、ホッピング的な要素が強いことを示唆している。しかしながら、本結果によって電界効果で注入できるキャリア密度領域において、ポリマー半導体のキャリアに非局在化が起きることが初めて示された。

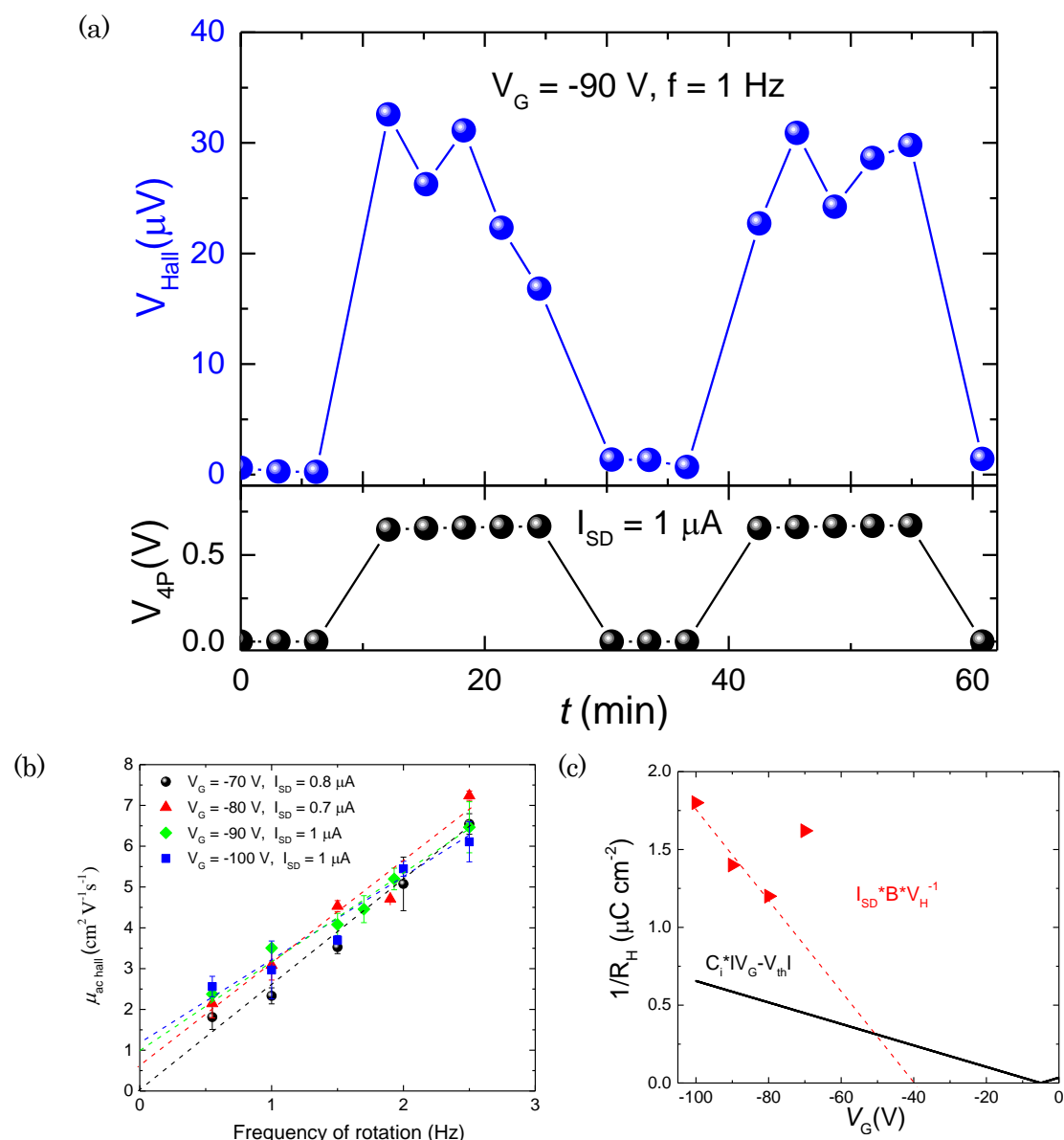


図 25 交流磁場を用いた PNDT3BT-4C16 ホール効果測定結果。(a)観測されたホール電圧の時間に対するプロット(上側)、及びそのときのチャネル方向の電圧端子間の電位差(下側)。電流値が 0 A では $\sim 0 \text{ V}$ になるが、 $1 \mu\text{A}$ へ変化させるとホール電圧が観測されている。磁場は交流磁場 1 Hz が印加されている。(b)計算されたホール移動度の周波数に対する依存性。0 Hz における切片が、電磁誘導による影響を含まない本質的な値である。(c)ホール係数の逆数のゲート電圧に対するプロット、及びキャパシタンスから計算されたキャリア密度との比較。

以上のように PNDT3BT-4C16 の評価では熱活性型の移動度と高ゲート電圧におけるホール効果が観測された。これは矛盾する結果に見えるが、ホール効果が nm スケールの非局在化を直接的に評価するのに対し、移動度の温度依存性はドメイン・分子間の伝導等も含め

た評価である。そのため、nm スケールではキャリアが非局在化しホール効果が現れるが、ドメイン・分子間の伝導が律速となって熱活性型の移動度が観測された、といった描像が考えられる。

3.3 CDT-BTZ キャリア伝導評価

トランジスタ特性

図 26、図 27 に CDT-BTZ ドロップキャスト膜のトランジスタ特性を示した。-C16, -C20 いずれも p 型の良好な伝導特性を示し、線形領域における移動度はそれぞれ $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、両者に大きな違いは見られなかった。いずれもドナー骨格の PNDT3BT-4C16 における線形移動度 $\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも 2 倍以上高い値であり、ポリマー半導体として優れた特性を持っていることが示された。2.1 で述べたように CDT-BTZ は PNDT3BT-4C16 と比較して GIWAXS によって観察される結晶性は劣っている。そのため、今回観測された高い特性は 1.9 で述べたように、マクロに観測される結晶性ではなく、ミクロなポリマー鎖の平坦性といった構造秩序や、ドナー・アクセプター型に特有のバンド構造などに起因するものと考えられる。

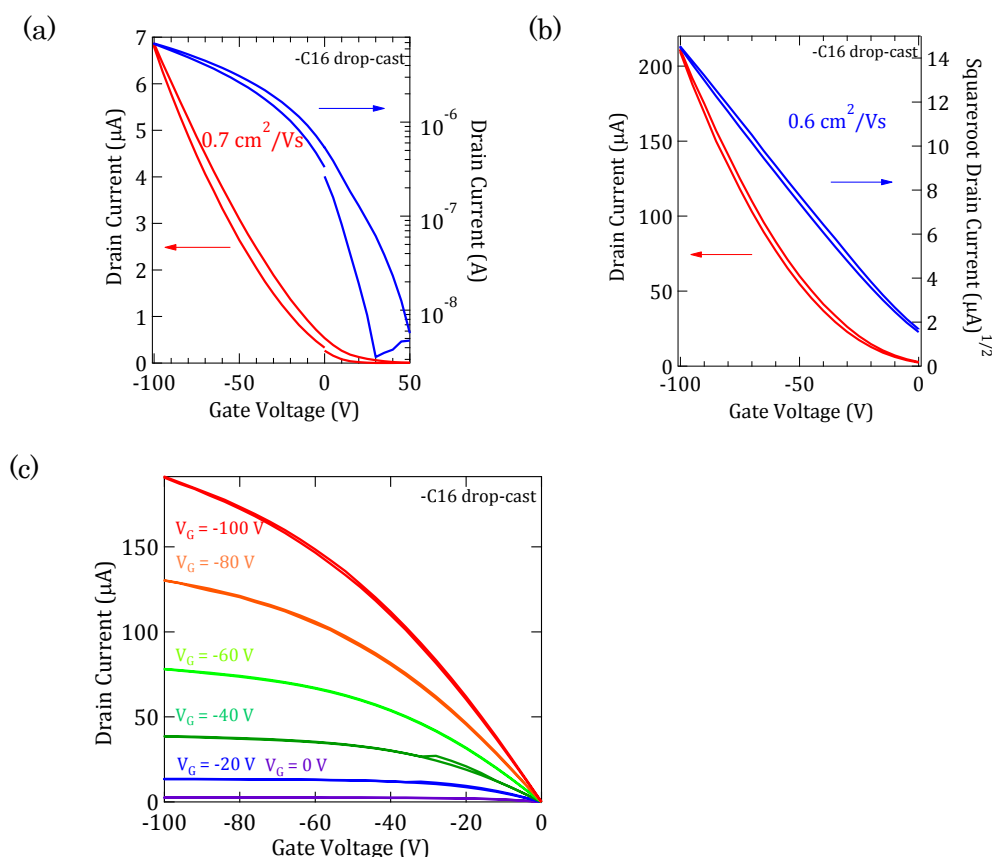


図 26 CDT-BTZ-C16 ドロップキャスト膜を用いたトランジスタの(a) 線形領域、(b) 飽和領域、(c)出力特性測定における特性。線形領域では $V_D = -2\text{V}$ 、飽和領域では $V_D = -100 \text{ V}$ である。絶縁膜の SiO_2 は 500 nm 、チャネル比は $L/W = 1/10$ である。

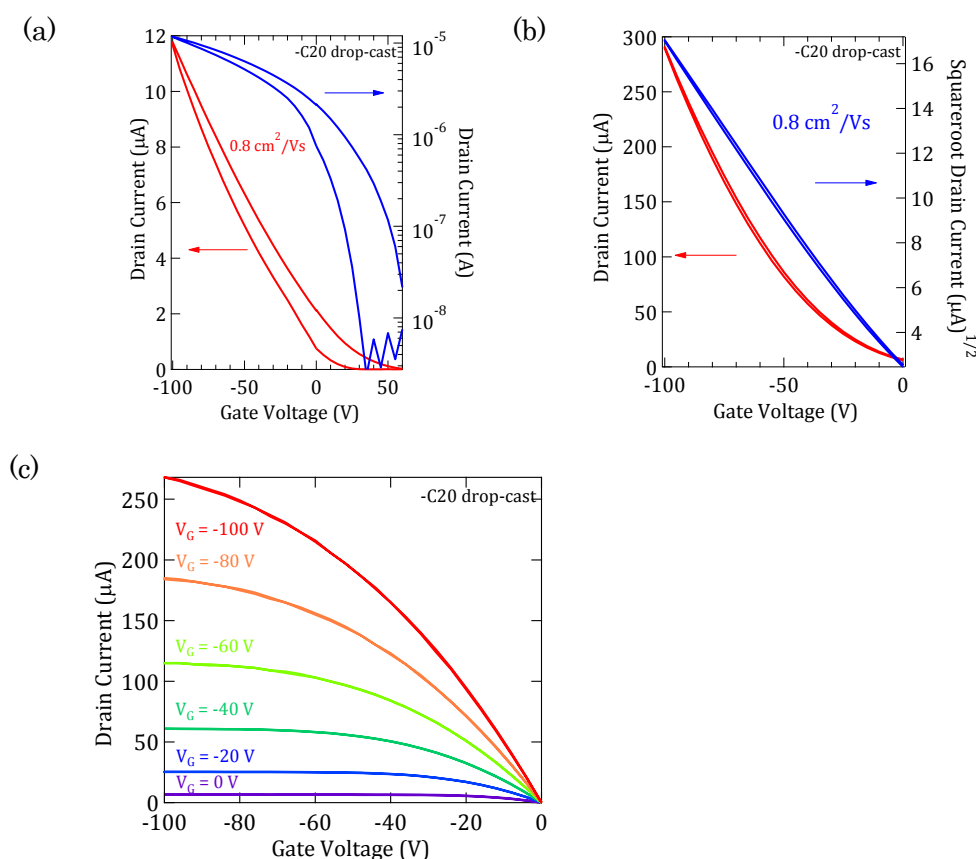


図 27 CDT-BTZ-20 ドロップキャスト膜を用いたトランジスタの(a) 線形領域、(b) 飽和領域、(c)出力特性測定における特性。線形領域では $V_D = -2V$ 、飽和領域では $V_D = -100 V$ である。絶縁膜の SiO_2 は 500 nm 、チャネル比は $L/W = 1 / 10$ である。

図 28~図 31 に配向膜を用いたトランジスタにおけるトランジスタ特性を示したが、ここでは、ランダムに配向しているドロップキャスト膜よりも非常に大きな移動度が得られた。図 28 で示した-C16 分子を用いたトランジスタでは線形領域で 2 端子移動度 $3.0 \text{ cm}^2/Vs$ 、4 端子移動度 $6.0 \text{ cm}^2/Vs$ を得た。また、他のよりヒステリシス等が少ない 2 端子のトランジスタにおいては 2 端子移動度 $4.5 \text{ cm}^2/Vs$ が得られた(図 29)。一方、-C20 分子を用いたトランジスタでは 2 端子移動度 $8.5 \text{ cm}^2/Vs$ 、4 端子移動度 $11.4 \text{ cm}^2/Vs$ となり、この 4 端子移動度は線形領域で報告されているものでは最高の値となった(図 30)。また、圧縮膜のポリマー鎖方向とその垂直方向について移動度の異方性を比較したデバイスにおいては、ポリマー鎖方向で $5.2 \text{ cm}^2/Vs$ 、垂直方向で $0.8 \text{ cm}^2/Vs$ となり、大きな異方性が観測された(図 31)。このことから、ポリマー鎖が配向した方向において非常に大きな移動度が実現されていることが示された。なお、移動度の異方性を比較したデバイスが図 30 と比較して移動度の値が低かった要因としては、短チャネル構造による接触抵抗の影響が考えられる。一般にチャネル長が短いほどチャネル抵抗に対する接触抵抗の比率が大きくなるため、接触抵抗が移動度の値に大きく影響する(移動度を低下させる)ようになる。

移動度のゲート電圧依存性は CDT-BTZ でも見られており、代表して図 30 に移動度のゲート電圧依存性を掲載した。この挙動は Trap filling によると考えられる。

ここで、線形領域の閾値電圧について、0 V から立ち上がっていない動作が特に-C20 において見られるが、こうした特性はドロップキャスト膜(図 26、図 27)においても同様に観測され、また、その閾値は 500 nm のシリコン酸化膜を絶縁膜とした場合にはいずれも 40 V 程度であった。この値が一致していることから、閾値電圧のシフトは配向化プロセスで用いたイオン液体等の影響ではないと考えられる。今回のデバイス作製では基板の表面処理として F-SAM を用いている。F-SAM は半導体-絶縁膜界面においてホールが存在することを安定化させる作用があり移動度向上に貢献するが、同時に閾値電圧を正方向にシフトすることが知られている。今回の正に高い閾値電圧はドロップキャスト膜と配向膜に共通する半導体材料と F-SAM の組み合わせにより生じていることが考えられる。

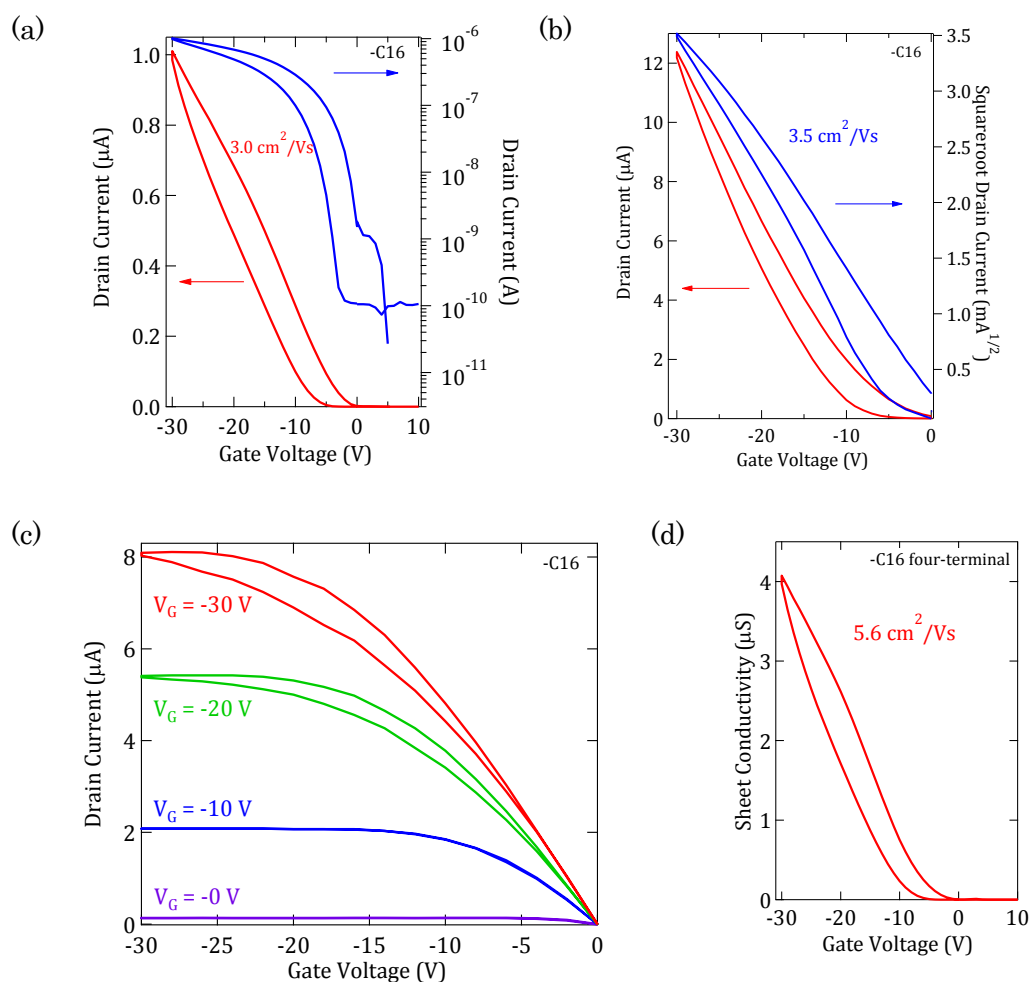


図 28 CDT-BTZ-16 配向膜を用いたトランジスタの(a) 線形領域、(b) 飽和領域、(c) 出力特性、(d) 線形領域 4 端子測定における特性。線形領域では $V_D = -2V$ 、飽和領域では $V_D = -100 V$ である。絶縁膜の SiO_2 は 100 nm、チャネル比は $L/W = 4.8$ である。

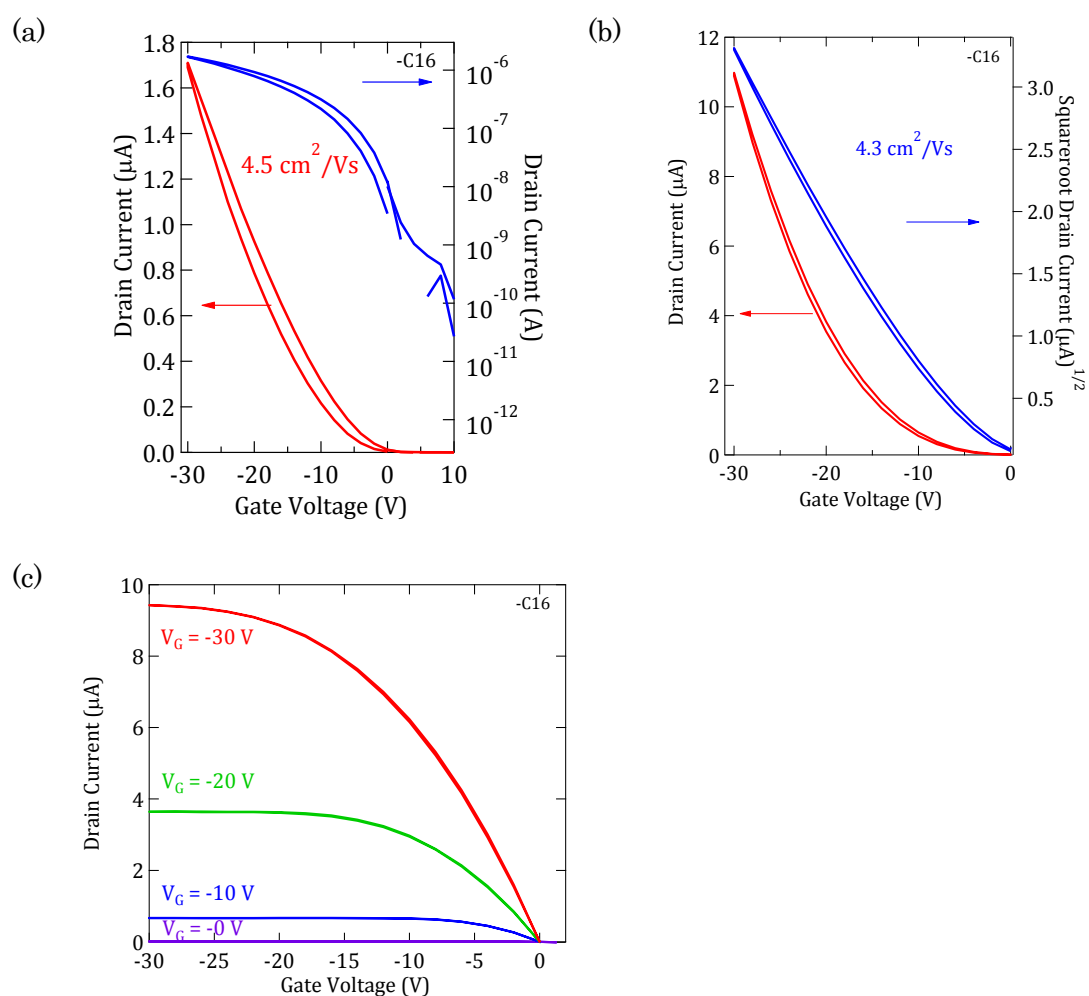


図 29 (a) CDT-BTZ-16 配向膜を用い、最も高い二端子移動度を記録したトランジスタの(a)線形領域、(b) 飽和領域、 (c)出力特性測定における特性。線形領域では $V_D = -2\text{V}$ 、飽和領域では $V_D = -100 \text{ V}$ である。絶縁膜の SiO_2 は 100 nm 、チャネル比は $L/W = 4.8$ である。

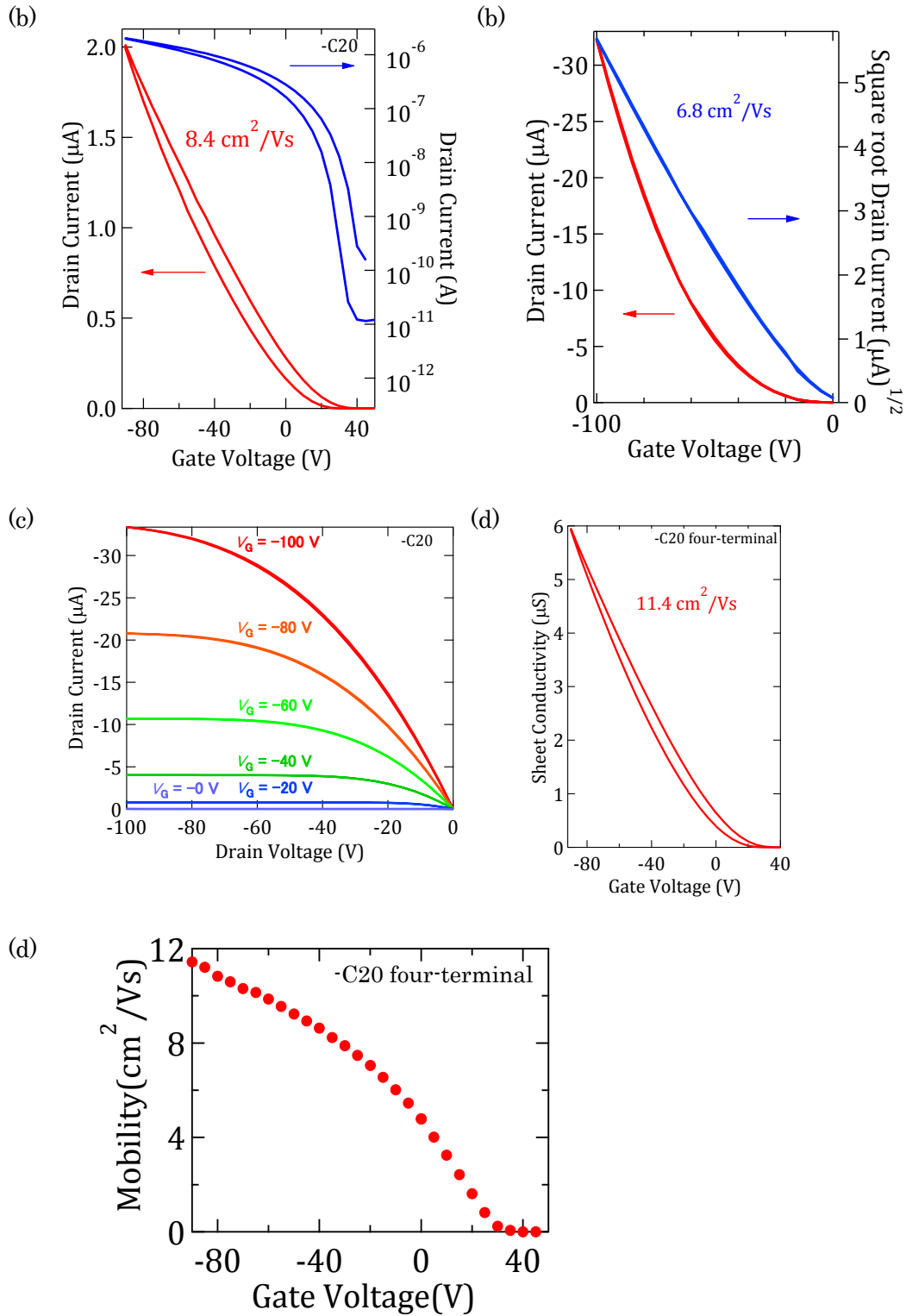


図 30 CDT-BTZ-20 配向膜を用いたトランジスタの(a) 線形領域、(b) 飽和領域、(c) 出力特性、(d) 線形領域 4 端子測定における特性。(e) 4 端子移動度のゲート電圧依存性。線形領域では $V_D = -2 \text{ V}$ 、飽和領域では $V_D = -100 \text{ V}$ である。絶縁膜の SiO_2 は 500 nm 、チャネル比は $L/W = 4.5$ である。

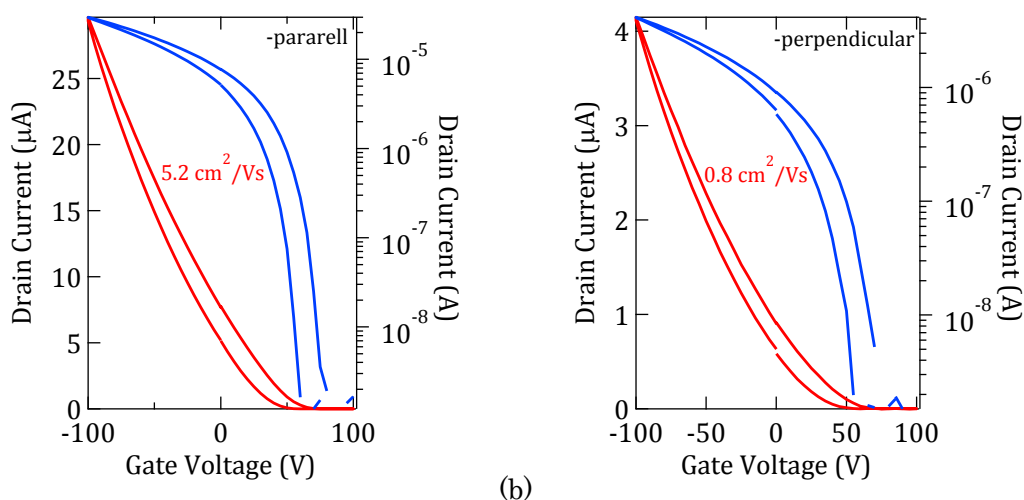


図 31 CDT-BTZ-20 配向膜を用いたトランジスタの(a)主鎖に平行、(b)主鎖に垂直な方向における線形領域でのトランジスタ特性。 $V_D = -2V$ 、絶縁膜の SiO_2 は 500 nm、チャネル比は $L/W \sim 0.28$ である。

CDT-BTZ-C16 と -C20 では伝導に関わる骨格は同じであるにも関わらず、2 倍程度の 4 端子移動度の違いが観測された。これについて調べるために、GI-WAXS 及び AFM を用いて薄膜の構造秩序について評価を行った。これについて次から説明する。

GIWAXS による薄膜の構造評価

GI-WAXS の測定結果を図 32 に示した。他のドナー・アクセプター型ポリマー半導体と同様にラメラはフェイスオンとエッジオンが混じった配向をしており、PNDT3BT-4C16 の高い結晶性を示すスペクトルとは異なった傾向にある。ドロップキャスト膜のスペクトルから -C16 ではアルキル鎖方向 2.52 nm、 π スタック 0.35 nm の周期性を示し、-C20 ではアルキル鎖方向 2.82 nm、 π スタック 0.35 nm の周期性を示した。 π スタックの距離はキャリア伝導に重大な影響を持つが、これについては両者で違いは見られなかった。また、アルキル鎖方向のコヒーレント長 L_P を観測された半値幅 $FMHM$ を用いた Scherrer の式より $L_P = 2\pi/FMHM$ によって求めることができる。-C16 で 13.6 nm、-C20 で 17.0 nm となっており、これはそれぞれ 6 分子層に対応する。したがって、アルキル鎖方向の秩序性についても両者に顕著な違いは見られなかった。圧縮膜では十分な強度が得られず、 π スタック方向のスペクトルは観測できなかった。これはサンプルサイズ、厚みや面積の違いにより検出される回折光の強度が弱くなってしまったためと考えられる。アルキル鎖方向については、ドロップキャスト膜と同じ周期性、及びコヒーレント長が観測された。以上より、GIWAXS による評価では顕著な違いは見られなかった。なお、CDT-BTZ-C20 圧縮膜では -C16 には見られない 2 次の回折が $q_z = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に見られるが、圧縮膜間でも膜厚の違い等サンプルに由来する強度の違いが考えられるため、議論をすることは難しい。

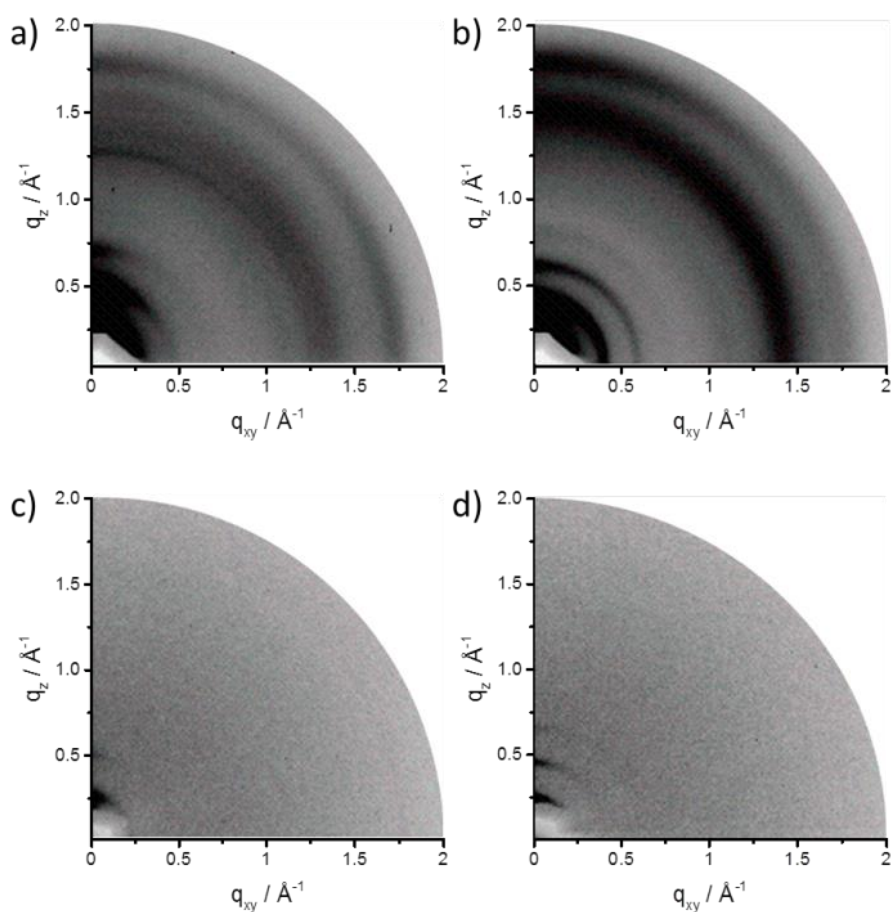


図 32 (a)CDTBTZ-C16、(b)CDTBTZ-C20 を用いたドロップキャスト膜及び、(c)-C16、(d)-C20 を用いた圧縮配向膜の GIWAXS スペクトル。

AFM による薄膜表面の観察

AFM により圧縮膜表面を観測したところ CDT-BTZ-C16 と -C20 に違いが見られた。図 33 で(a)の平坦で均一性の高いドロップキャスト膜と比較すると、(b)、(c)の圧縮膜にはファイバー状の構造があることが分かる。また、ファイバー状の構造以外にアモルファスのように見える μm スケールで盛り上がった構造が見られる。この盛り上がった構造は -C16 分子の膜では膜全体に分布しているのに対し、-C20 分子の膜ではファイバー状の構造の間に散在している。このようなモーフロジーの違いが移動度の違いを生んだのではないかと考えられる。2.2 で述べたように圧縮配向化のプロセスには溶媒が大きな役割を果たしていることが分かっている。これらを踏まえると、-C16 分子よりも溶解性の高い、長い側鎖を持つ -C20 分子は、溶媒が存在する環境下での圧縮では再配置・配向化がより起こりやすく、大きなドメイン・ファイバーが形成されたのではないかと考えられる。そして、このことはドメイン境界を減らすため、移動度向上に寄与すると考えられる。

なお、1.4 で議論した結晶性の高い領域へキャリアが優先的に注入されることを考えると、このようにファイバー状の構造とアモルファス状の構造がある場合にはファイバー状の構造におけるキャリア伝導を優先的に観測するものと考えられる。

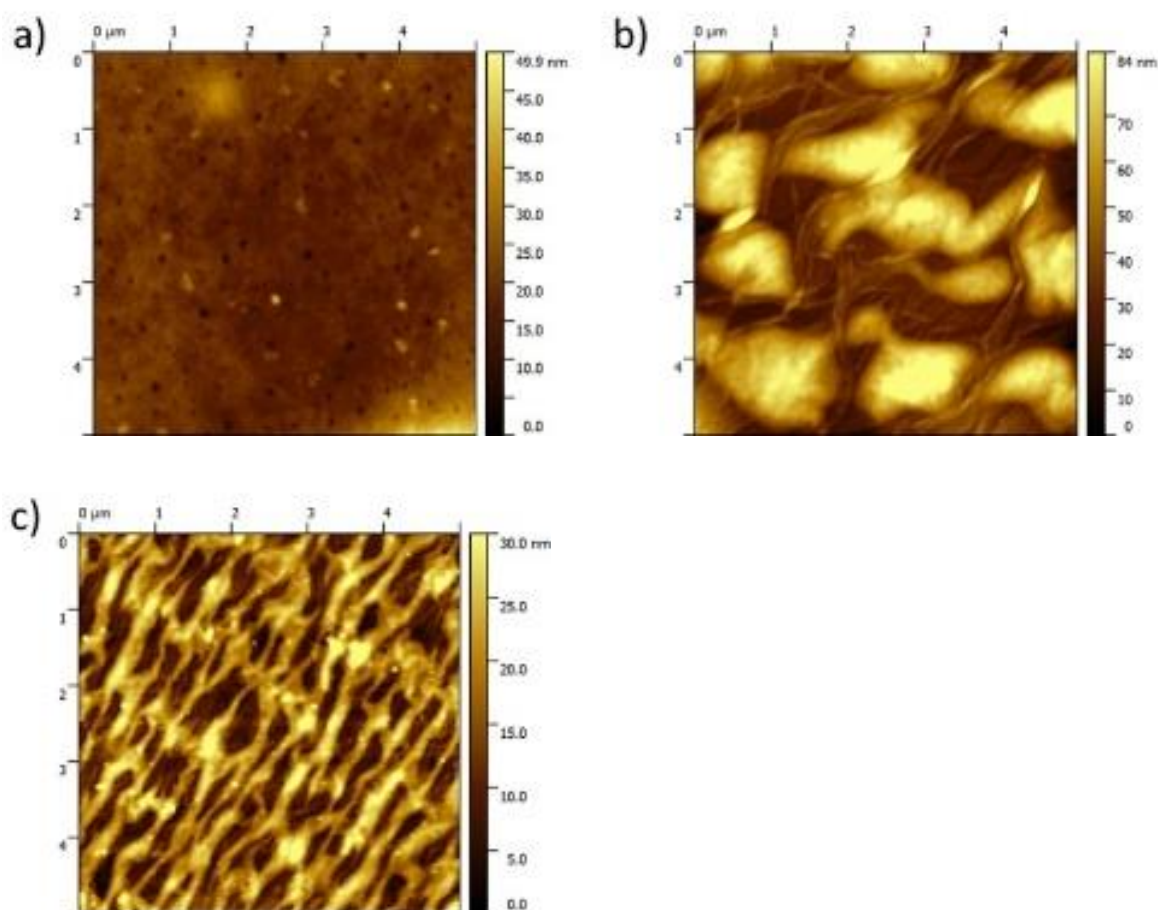


図 33 AFM による膜表面の観察結果。(a)CDTBTZ-C20 ドロップキャスト膜、(b) CDTBTZ-C20 配向膜、(c)CDTBTZ-C16 配向膜。平坦なドロップキャスト膜と比較して配向膜ではファイバー状の構造が見えるが、アモルファス状に盛り上がっている部分もある。 \cdot C16 よりも \cdot C20 の方がドメインが大きく、長く連なったファイバーが観測されている。

移動度の温度依存性測定

続いて配向膜における移動度の温度依存性測定の結果を図 34a に示した。trap filling の効果により移動度はキャリア密度に依存するため、ここではキャリアを注入するためのゲート電場ごとに結果を示している。なお、-C16 トランジスタでは 100nm の SiO₂ 絶縁膜を使用して -5 V, -10 V, -15 V, -25 V のゲート電圧を印加し時の結果を、-C20 トランジスタでは 500nm の SiO₂ 絶縁膜を使用して -25 V, -50 V, -75 V のゲート電圧を印加し時の結果を示している。-C16 のトランジスタでは 1.5 MV/cm までは熱活性型であったが、2.5 MV/cm においては逆の傾向がみられている。-C20 についても、0.5 MV/cm では熱活性型であるが、1.0, 1.5 MV/cm では室温付近において温度を下げると移動度が上昇する傾向がみられている。また、1.0 MV/cm ではそのピークが 300 K であったが、1.5 MV/cm では 290 K に移動している。このような温度を下げると移動度が上昇する傾向は、バンド的な伝導に由来すると考えられるが、キャリア密度を高めるほどにバンド的な挙動が実現されていると考えられる。なお、こうした温度の低下とともに移動度が上昇する挙動はポリマー半導体として初めて観測されるものである。

ここで、低温領域においては熱活性型となるようなゲート電場での測定について、低温領域における結果からアレニウスプロットを用いて移動度の活性化エネルギーを計算することができる。すると、活性化エネルギーのゲート電場に対する依存性は図 34b に示したようになる。-C16 では 1.8 MV/cm 付近で活性化エネルギーは 0 eV になっているように見えるが、実際にこの付近のゲート電場では移動度は温度に依存しないようなプロットになっている。一方、-C20 については今回測定された 1.5 MV/cm では 20 meV 程度であり、これは室温のエネルギーとほぼ一致する。このために、室温付近ではエネルギー障壁がキャリアの持つエネルギーに対して十分小さく、温度を下げることによって格子振動の抑制による移動度上昇が見られるが、低温でキャリアのエネルギーが小さくなると、エネルギー障壁の影響が支配的になったものと考えられる。

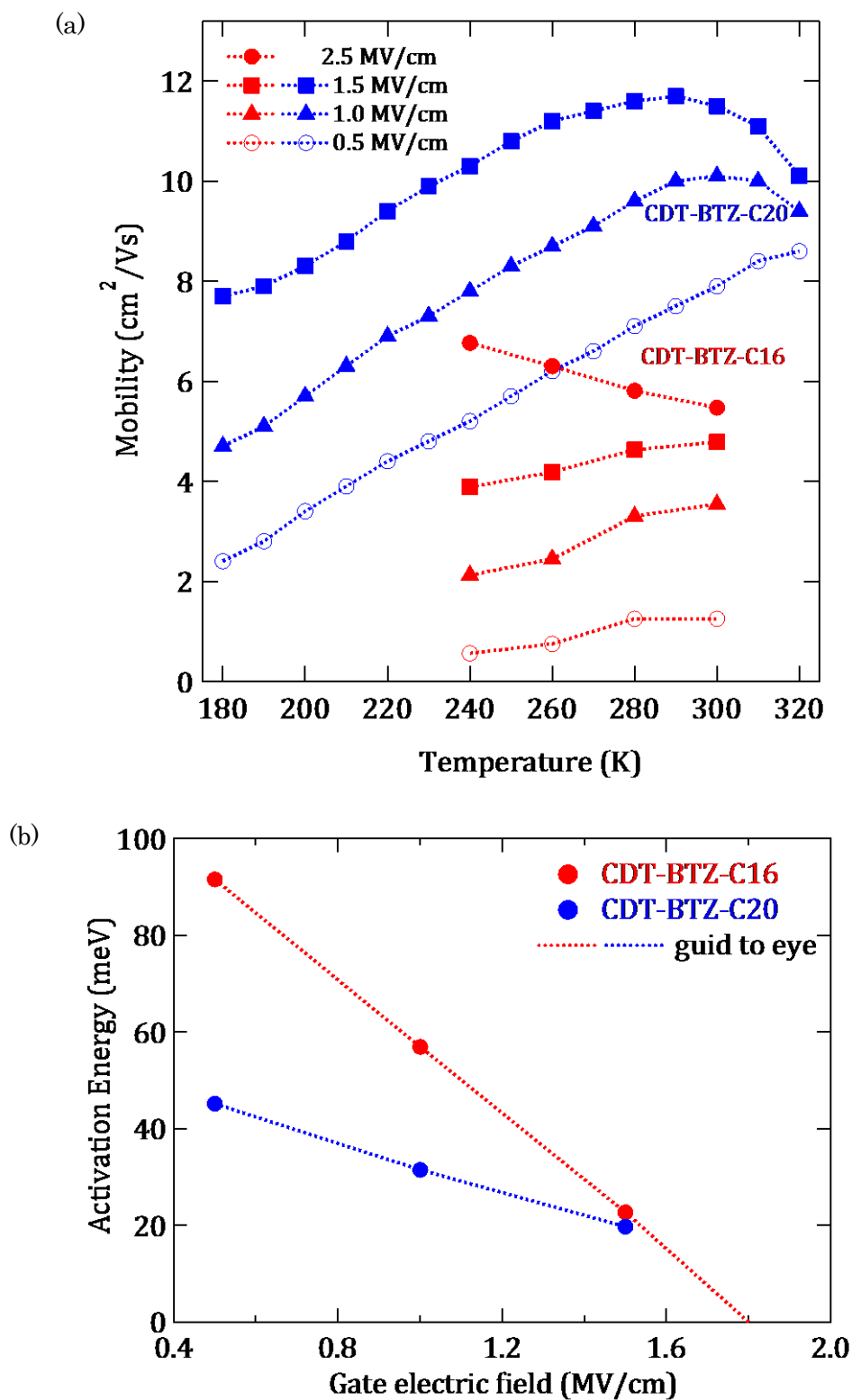


図 34 CDT-BTZ 配向膜を用いたトランジスタにおける(a)移動度のゲート電場と温度に対する依存性、(b)その時の低温領域から見積もられる活性化エネルギー。-C16 トランジスタの絶縁膜は 100 nm の SiO_2 、-C20 トランジスタの絶縁膜は 500 nm の SiO_2 である。

ホール効果測定

図 35a、図 36a では CDT-BTZ-C16、-C20 それぞれのホール効果測定結果を示している。横軸の時間に対して、左側縦軸のホール電圧と右側縦軸の磁場を示している。ここでは超伝導マグネットを用いて数時間かけながら 12 T の磁場を印加している。一定のゲート電圧を印加し続けると電流値の時間経過による減少が激しくなるため、ゲート電圧は正負の方向に 1~2 分ほどのサイクルでスイープしており、図では特定のゲート電圧における結果を抜き出して表示している。-C16、-C20 とともに磁場に明瞭に追従するホール電圧を観測することができた。図 35b、図 36b では PNDT3BT-4C16 の時と同様にしてゲート電圧に対してホール係数の逆数をプロットしている。キャパシタンスから計算されるキャリア密度のプロットと傾きを比較すると、Hall factor は-C16 で~0.8 程度、-C20 で~0.4 程度であると評価することができる。なお、PNDT3BT-4C16 の場合と異なり CDT-BTZ では低ゲート電圧からホール効果が観測されており、キャリア密度が比較的低い領域からキャリアの非局在化が起きていることが示唆されている。

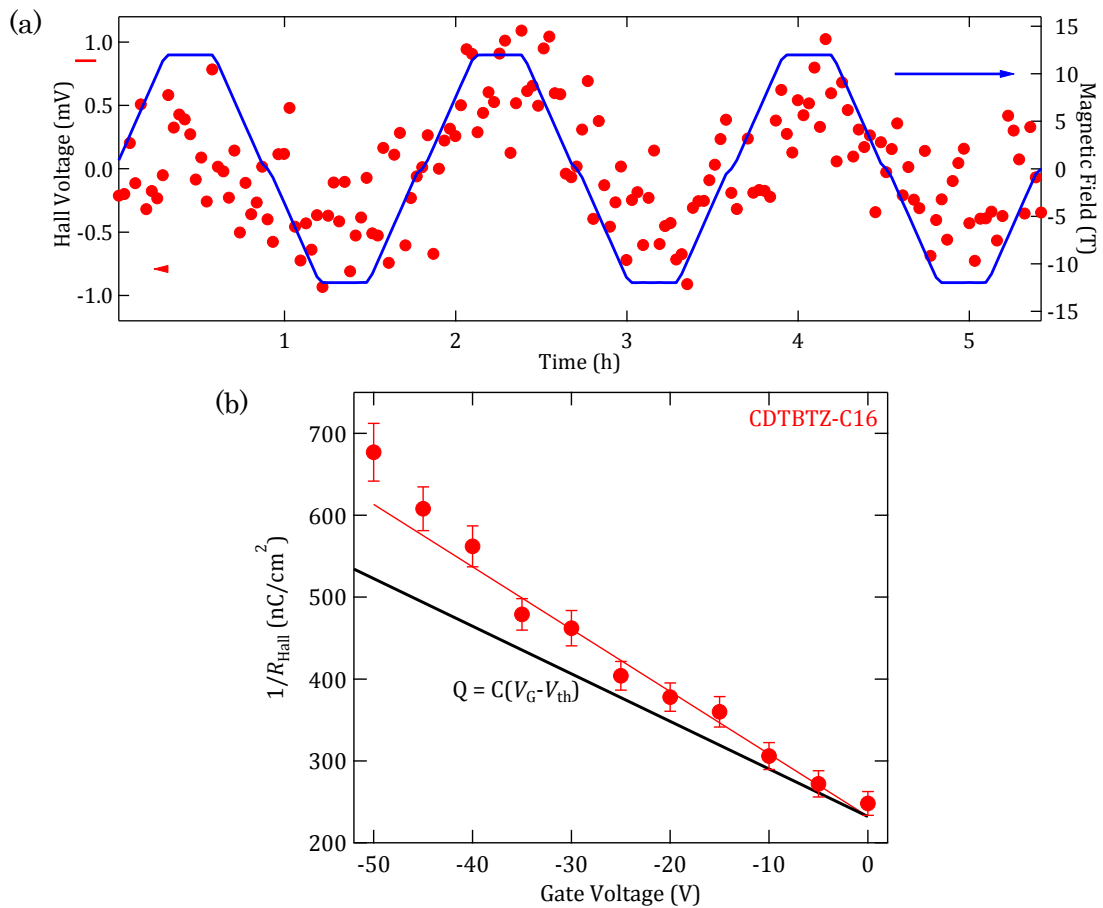


図 35 CDTBTZ-C16 ホール効果測定結果。(a)数時間かけて磁場(青)を超伝導マグネットですweepした際に観測されたホール電圧(赤)。(b)ホール係数の逆数とキャパシタンスから見積もられたキャリア密度の比較。この 2 つの傾きの比から Hall factor が~0.8 と求まる。

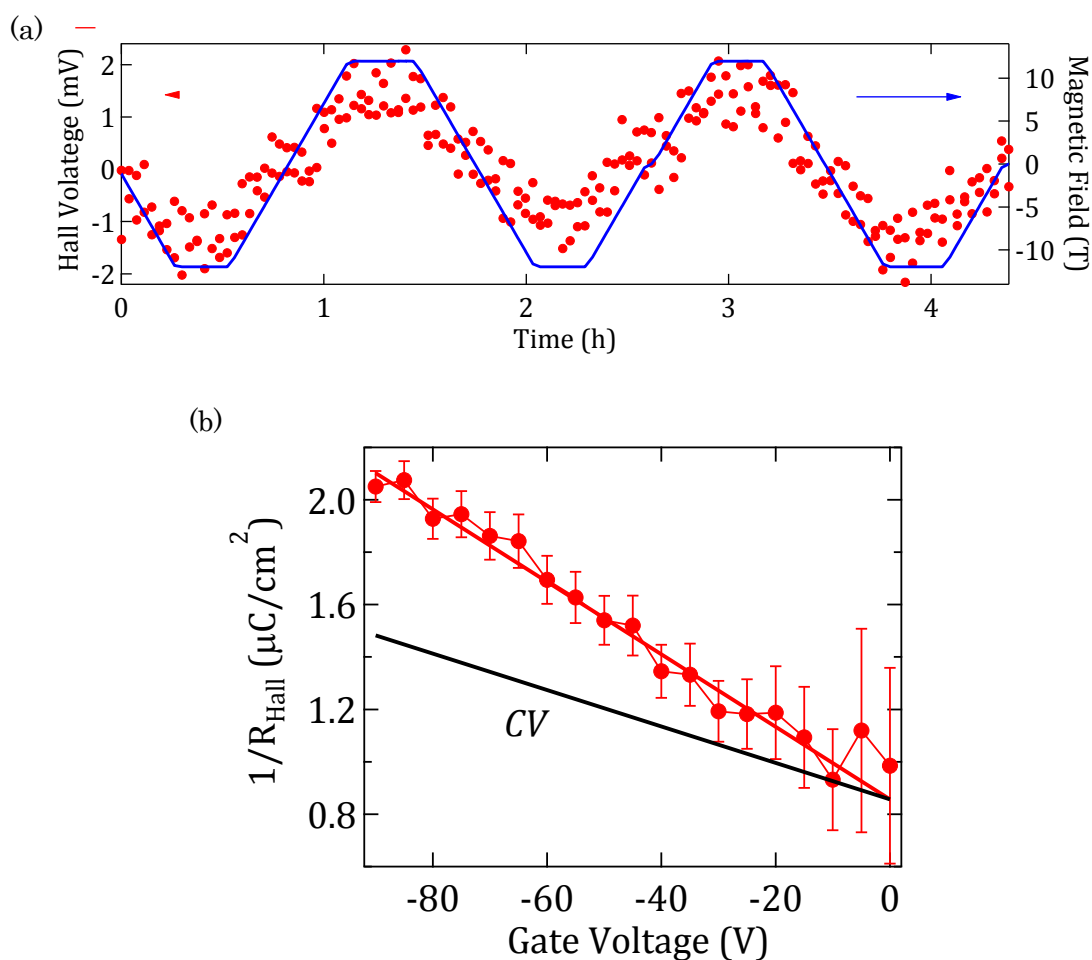


図 36 CDTBTZ-C20 ホール効果測定結果。(a)数時間かけて磁場(青)を超伝導マグネットでスイープした際に観測されたホール電圧(赤)。(b)ホール係数の逆数とキャパシタンスから見積もられたキャリア密度の比較。この 2 つの傾きの比から Hall factor が ~ 0.4 と求まる。

-C20 については 200 K までのホール効果の温度依存性の評価を行い、いずれの温度でもホール効果の観測に成功した。Hall factor は 300 K, 280 K で ~ 0.4 , 240 K で ~ 0.5 , 200 K で ~ 0.3 程度の値となった。-C20 トランジスタの移動度の温度依存性は 280 K 以下では熱活性型となっていたが、ホール効果が 200 K まで観測でき、240 K では ~ 0.5 程度の Hall factor が観測された。このことは、低温でも分子内・グレイン内では少なくとも nm スケールのキャリアの非局在化が起きていることを示しており、熱活性型の移動度は分子間やグレイン間などの伝導に由来すると考えられる。

図 37 では参考にホール移動度の温度依存性を示している。温度依存性の傾向はトランジスタ移動度とほぼ同様であるが、その値自体は小さくなっている。この理由の 1 つとして、Hall factor が 1 でないとホール効果は自由電子的な系よりも小さくしか観測されず、

ホール移動度は本質的な移動度よりも過小評価されることが上げられる。さらに計算方法について、トランジスタ移動度は $\mu_{FET} = \frac{d\sigma}{CdV_G}$ のようにしてゲート電圧の微分形で評価でき、これによりゲート電圧を増加させて新たにバンドのより深い部分へ注入されたキャリアについての移動度を計算することができる。この値は、全てのキャリアについて平均化された移動度が計算される $\mu_{FET} = \sigma/en$ の式による値よりも大きくなる。一方、ホール移動度については $\mu_{Hall} = \frac{V_{Hall}}{V_x B} \cdot \frac{L}{W} \times \alpha$ の式を用いると全てのキャリアに対して平均化した移動度が計算されてしまう。このために、やはりホール移動度は本質的な値やトランジスタ移動度よりも小さく評価されている。

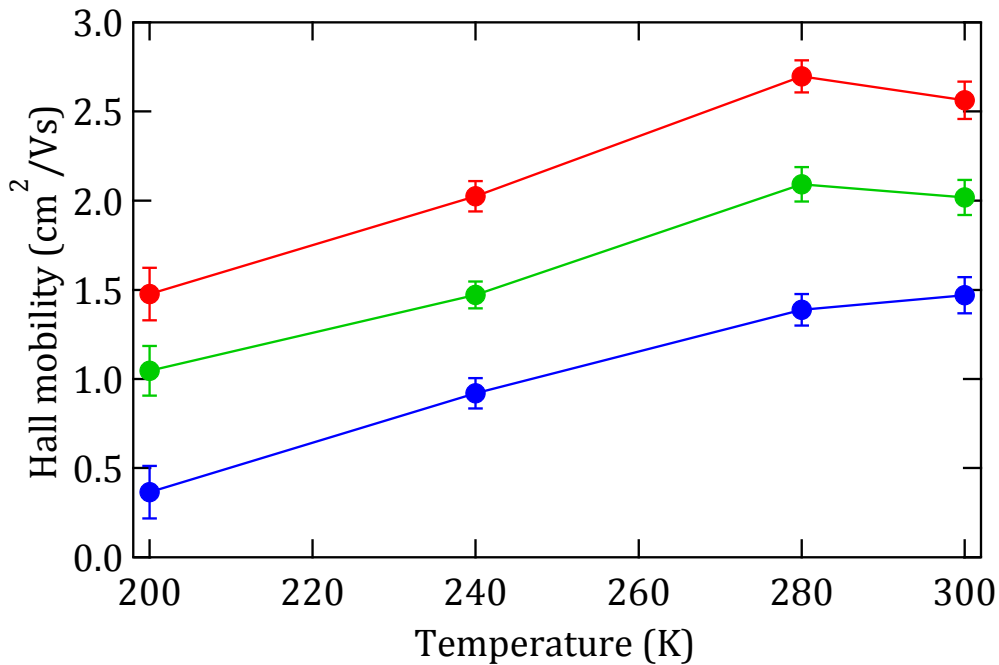


図 37 CDTBTZ-C20 配向膜を用いたトランジスタにおけるホール移動度の温度、キャリア密度に対する依存性。傾向はトランジスタ移動度と一致している。

ここで、注入された全てのキャリアに対して平均化したホール移動度 $\mu_{Hall}(V_G)$ (ゲート電圧の関数として表される) から、あるゲート電圧で新たに注入されたキャリアの移動度 $\mu_{Hall, def}(V_G)$ を求める方法を考える。両者の関係を式で表すと以下のようにになると考えられる。

$$\mu_{Hall}(V_G) = \frac{\int_{V_{th}}^{V_G} \mu_{Hall, def} dV}{V_G - V_{th}} \quad (15)$$

なお V_{th} は閾値電圧である。これより、 $(V_G - V_{th})$ を両辺にかけ、 V について微分をすると $\mu_{Hall, def}(V_G)$ を求めることができる。実際の $\mu_{Hall}(V_G)$ は実験値から V_G と比例関係にあるこ

とが分かっており、定数 a を用いて $\mu_{\text{Hall}}(V_G) = a(V_G - V_{\text{th}})$ と表すことができる。これを用いて $\mu_{\text{Hall, def}}(V_G)$ を求めると、 $2a(V_G - V_{\text{th}})$ 、すなわち $\mu_{\text{Hall}}(V_G)$ の 2 倍となる。300 K においては $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、FET から求めた移動度との比は ~ 0.4 になる。これは Hall factor と一致しており、したがって、上記のホール移動度の計算は妥当であると考えられる。

4. 考察・展望

今回の研究では配向化手法を用いることでポリマー半導体の移動度が上昇し、ドナー骨格の PNDT3BT-4C16 では移動度は熱活性型であったが、高ゲート電圧においてホール効果が観測された。ドメイン間の伝導が律速となって移動度は熱活性型となったが、ドメイン内 nm スケールではキャリアの非局在化が起きていると考えられる。高ゲート電圧からのみホール効果が観測されたことは、トラップフィリングにより非局在準位までキャリア注入をしていることを示唆している。今回の実験では配向化により主鎖内の伝導を効率よく利用するとともに、伝導に関わるトラップ密度を減少させており、これが固体ゲート電界効果トランジスタでのキャリア密度($\sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)において非局在準位までキャリアが到達できた要因であったと考えられる。

さらに、ドナー・アクセプター型の CDT-BTZ-C20 では $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度が実現され、高ゲート電圧における移動度の負の温度依存性、低ゲート電圧からホール効果が観測された。PNDT3BT-4C16 と比較すると低ゲート電圧からホール効果が観測されたことから、非局在領域にキャリアを注入するまでに埋めるべき局在準位が少なかったと考えられる。これには 1.7 で述べたドナー・アクセプター型において報告されている強い π スタック、主鎖の平坦性、特徴的な狭いバンド等により非局在準位までのトラップ密度が少なかったことが関係している可能性がある。CDT-BTZ-C20 は今回 240 K 以下で熱活性型の移動度を示したが、 $\sim 200 \text{ K}$ までのホール効果は観測された。これは PNDT3BT-4C16 の場合と同様に分子間・グレイン間の伝導に影響を受ける移動度の温度依存性は熱活性的であるが、分子内・グレイン内の伝導に依存するホール効果ではキャリアの非局在化が観測されているものと考えられる。

以上のように、キャリア密度を高め、トラップを埋めることでキャリアが非局在化することが示された。近年はドナー・アクセプター型における高移動度が大きな注目を集めているが、ドナー骨格分子においても配向化により固体ゲート電界効果トランジスタのキャリア密度でもホール効果が観測された。

以上のようにして本研究によりポリマー半導体におけるバンド的伝導が実証され、ドナー・アクセプター型に関する結果は学術誌に報告した[1][2]が、それに続いて他の研究グループからも関連する報告がなされた。ドナー・アクセプター型ポリマーにおけるホール効果観測[36]、室温付近におけるバンド的伝導を示す移動度の温度依存性が報告され[37]、さらに、角度分解型光電子分光(ARPES)によるバンド分散の直接観測が試みられた[38]。ARPES を用いたバンド構造及び状態密度分布(DOS)の直接観測では、一軸配向したドナー・アクセプター型ポリマー半導体を用いられた。観測結果によると、DOS はポリマー主鎖の方向に集中しており、伝導における 1 次元性の強さが示された(図 38)。そして、ポリマー鎖方向のバンド構造の曲率から計算される有効質量は構造から計算された値($m^* = 0.107 m_0$)とほぼ一致する $m^* = 0.106 m_0$ であることが報告された。これにより、ポリマー

半導体にバンドが存在すること、そしてその形状からポリマー鎖方向で低分子結晶よりも1桁小さな有効質量が実現されることが示された。

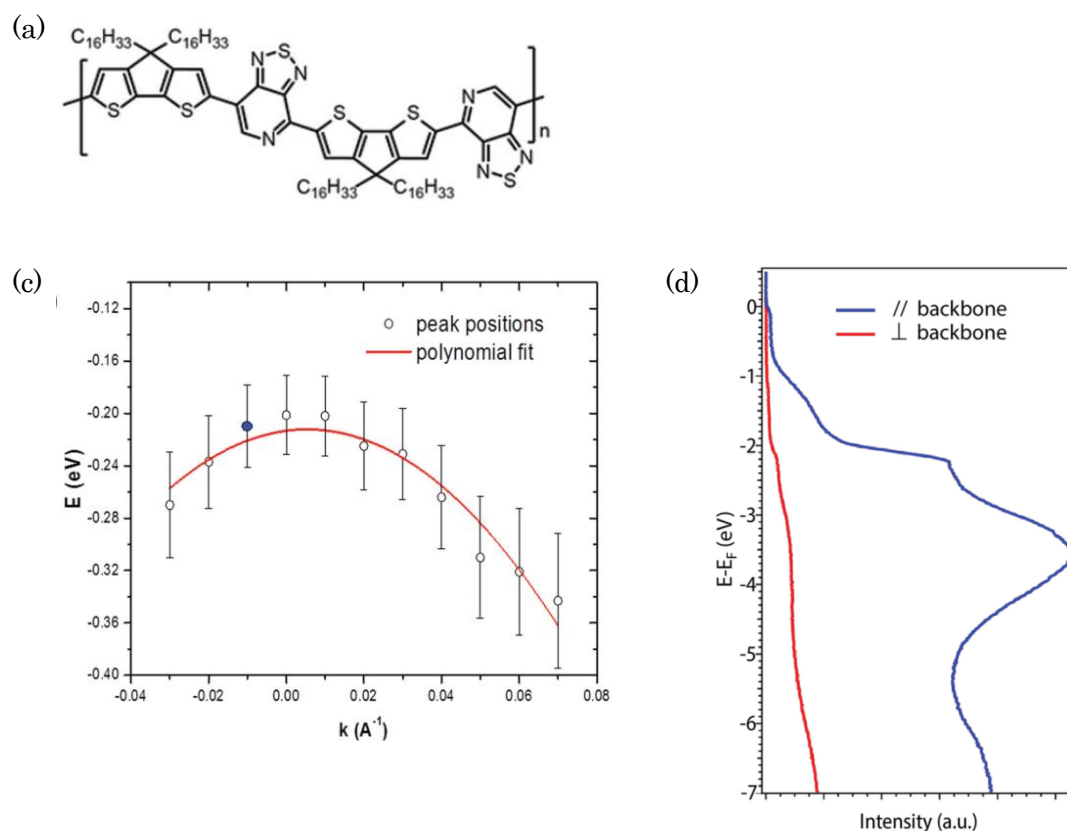


図 38 (a)PBTBT 分子構造 (b)PCDTBTZ 分子構造 (c)ARPES により測定されたポリマー鎖及びその垂直方向における DOS。HOMO バンドは縦軸の-0.2 eV 付近である。(d)ARPES により測定された HOMO バンドのバンド分散

以上のように本研究により実証されたポリマー半導体におけるバンド的キャリア伝導は他のグループにおいても確認された。また、本研究では $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える非常に高い移動度を得たが、ARPES による低分子半導体より1桁小さな有効質量の観測を踏まえると、バンドのより深い、より非局在化した準位では移動度が低分子半導体よりも1桁高い $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるポテンシャルがあることも期待できる。バンドのより深い準位へキャリアを導入するにはトラップ準位を減らすか、キャリア密度を増やす必要がある。トラップ準位を減らすための材料設計と配向化技術は本稿で述べたように勢力的に取り組まれている。一方、高キャリア密度における伝導は主にイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを用いて取り組まれているが、この手法でイオン液体によりトラップ密度が大きく上昇し、移動度が低下してしまう問題がある。こうした現状を踏まえ、トラップ密度を減らす、または、キャリア密度を増やすための材料設計とデバイス作製技術の向上が取り組まれ、バンドにおける本質的な伝導が実現されることが期待される。

5. 参考文献

- [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.,” *Adv. Mater.*, pp. 23–26, 2014.
- [2] Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajączkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Mu, and J. Takeya, “Mobility Exceeding $10\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ in Donor – Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport”, *Chem. Mater.* accepted 2015.
- [3] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, and A. J. H. Spiering, “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers,” *Nature*, pp. 685–688, 1999.
- [4] K. Zhao, H. U. Khan, R. Li, Y. Su, and A. Amassian, “Entanglement of Conjugated Polymer Chains Influences Molecular Self-Assembly and Carrier Transport,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 48, pp. 6024–6035, Dec. 2013.
- [5] E. Cho, C. Risko, D. Kim, R. Gysel, N. C. Miller, D. W. Breiby, M. D. McGehee, M. F. Toney, R. J. Kline, and J.-L. Bredas, “Three-dimensional packing structure and electronic properties of biaxially oriented poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) films.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 14, pp. 6177–90, Apr. 2012.
- [6] J. E. Northrup, “Atomic and electronic structure of polymer organic semiconductors: P3HT, PQT, and PBTTT,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 24, pp. 1–6, 2007.
- [7] K. Hummer and C. Ambrosch-Draxl, “Electronic properties of oligoacenes from first principles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 20, pp. 1–10, 2005.
- [8] D. Venkateshvaran, M. Nikolka, A. Sadhanala, V. Lemaire, M. Zelazny, M. Kepa, M. Hurhangee, A. J. Kronemeijer, V. Pecunia, I. Nasrallah, I. Romanov, K. Broch, I. McCulloch, D. Emin, Y. Olivier, J. Cornil, D. Beljonne, and H. Sirringhaus, “Approaching disorder-free transport in high-mobility conjugated polymers,” *Nature*, vol. 515, no. 7527, pp. 384–388, 2014.
- [9] S. A. Mollinger, B. A. Krajina, R. Noriega, A. Salleo, and A. J. Spakowitz, “Percolation, Tie-Molecules, and the Microstructural Determinants of Charge Transport in Semicrystalline Conjugated Polymers,” *ACS Macro Lett.*, pp. 708–712, 2015.

- [10] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, and M. F. Toney, "Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight," *Macromolecules*, vol. 38, no. 8, pp. 3312–3319, Apr. 2005.
- [11] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. V Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney, and A. Salleo, "A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers.," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 1038–44, 2013.
- [12] T. Muntasir, S. Chaudhary, T. Muntasir, and S. Chaudhary, "Understanding defect distributions in polythiophenes via comparison of regioregular and regiorandom species Understanding defect distributions in polythiophenes via comparison of regioregular and regiorandom species," vol. 205504, 2015.
- [13] N. Martino, D. Fazzi, C. Sciascia, A. Luzio, M. R. Antognazza, and M. Caironi, "Mapping orientational order of charge-probed domains in a semiconducting polymer," *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5968–5978, 2014.
- [14] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, "Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 086602, 2004.
- [15] V. Podzorov, E. Menard, J. a Rogers, and M. E. Gershenson, "Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors.," *Physical review letters*, vol. 95, no. 22. p. 226601, 25-Nov-2005.
- [16] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, "Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors," pp. 4–6.
- [17] T. Uemura, M. Yamagishi, and J. Soeda, "Temperature dependence of the Hall effect in pentacene field-effect transistors: Possibility of charge decoherence induced by molecular fluctuations," *Phys. Rev. B*, 2012.
- [18] A. Salleo, T. W. Chen, A. R. Völkel, Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, and R. A. Street, "Intrinsic hole mobility and trapping in a regioregular poly(thiophene)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 11, pp. 1–10, 2004.

- [19] Y. Xia, J. H. Cho, J. Lee, P. P. Ruden, and C. D. Frisbie, "Comparison of the mobility-carrier density relation in polymer and single-crystal organic transistors employing vacuum and liquid gate dielectrics," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 2174–2179, 2009.
- [20] N. Zhao, Y.-Y. Noh, J.-F. Chang, M. Heeney, I. McCulloch, and H. Sirringhaus, "Polaron Localization at Interfaces in High-Mobility Microcrystalline Conjugated Polymers," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 37, pp. 3759–3763, 2009.
- [21] S. Wang, M. Ha, M. Manno, C. Daniel Frisbie, and C. Leighton, "Hopping transport and the Hall effect near the insulator-metal transition in electrochemically gated poly(3-hexylthiophene) transistors.," *Nature communications*, vol. 3, p. 1210, Jan-2012.
- [22] H. Tsao, D. Cho, and I. Park, "Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design," *J. ...*, 2011.
- [23] X. Zhang, H. Bronstein, A. J. Kronemeijer, J. Smith, Y. Kim, R. J. Kline, L. J. Richter, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, K. Song, M. Heeney, W. Zhang, I. McCulloch, and D. M. DeLongchamp, "Molecular origin of high field-effect mobility in an indacenodithiophene-benzothiadiazole copolymer.," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2238, Jan. 2013.
- [24] H.-J. Yun, S.-J. Kang, Y. Xu, S. O. Kim, Y.-H. Kim, Y.-Y. Noh, and S.-K. Kwon, "Dramatic Inversion of Charge Polarity in Diketopyrrolopyrrole-Based Organic Field-Effect Transistors via a Simple Nitrile Group Substitution," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 43, pp. 7300–7307, 2014.
- [25] Z. Fei, P. Boufflet, S. Wood, J. Wade, J. Moriarty, E. Gann, E. L. Ratcliff, C. R. McNeill, H. Sirringhaus, J.-S. Kim, and M. Heeney, "Influence of Backbone Fluorination in Regioregular Poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 21, p. 150521071146004, 2015.
- [26] R. P. Fornari and A. Troisi, "Narrower bands with better charge transport: the counterintuitive behavior of semiconducting copolymers.," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 45, pp. 7627–31, 2014.
- [27] L. Biniek, D. Djurado, E. Gonthier, K. Tremel, N. Kayunkid, E. Zaborova, N. Crespo-monteiro, O. Boyron, N. Leclerc, S. Ludwigs, and M. Brinkmann, "High-Temperature Rubbing : A Versatile Method to Align π - Conjugated Polymers without Alignment Substrate," 2014.

- [28] D. Copolymer, S. Schott, E. Gann, L. Thomsen, S. Jung, J. Lee, C. R. Mcneill, and H. Sirringhaus, "Charge-Transport Anisotropy in a Uniaxially Aligned," pp. 7356–7364, 2015.
- [29] G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. a. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, and Z. Bao, "Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain," *Nature*, vol. 480, no. 7378, pp. 504–508, 2011.
- [30] J. Soeda, T. Uemura, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, and J. Takeya, "Inch-Size Solution-Processed Single-Crystalline Films of High-Mobility Organic Semiconductors," vol. 076503, 1882.
- [31] I. Osaka, Y. Houchin, M. Yamashita, T. Kakara, N. Takemura, T. Koganezawa, and K. Takimiya, "Contrasting effect of alkylation on the ordering structure in isomeric naphthodithiophene-based polymers," *Macromolecules*, vol. 47, no. 10, pp. 3502–3510, 2014.
- [32] J. Soeda, H. Matsui, T. Okamoto, I. Osaka, K. Takimiya, and J. Takeya, "Highly oriented polymer semiconductor films compressed at the surface of ionic liquids for high-performance polymeric organic field-effect transistors," *Adv. Mater.*, pp. 6430–6435, 2014.
- [33] S. Lin, N. Numasawa, T. Nose, and J. Lin, "Coarse-Grained Molecular Dynamic Simulations for Lyotropic Liquid-Crystalline Solutions of Semiflexible Rod-Like Molecules," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 466, no. 1, pp. 53–76, 2007.
- [34] I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, and K. Takimiya, "Naphthodithiophene-Based Donor–Acceptor Polymers: Versatile Semiconductors for OFETs and OPVs," *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 437–440, Apr. 2012.
- [35] Y. Chen, H. T. Yi, and V. Podzorov, High-resolution ac measurements of Hall effect in organic field-effect transistors. submitted (2015).
- [36] S. P. Senanayak, a. Z. Ashar, C. Kanimozhi, S. Patil, and K. S. Narayan, "Room-temperature bandlike transport and Hall effect in a high-mobility ambipolar polymer," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 11, pp. 1–16, 2015.
- [37] J. Lee, J. W. Chung, D. H. Kim, B.-L. Lee, J.-I. Park, S. Lee, R. Häusermann, B. Batlogg, S.-S. Lee, I. Choi, I. W. Kim, and M. S. Kang, "Thin Films of Highly Planar Semiconductor

- Polymers Exhibiting Band-like Transport at Room Temperature.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 7990–7993, 2015.
- [38] B. B.-Y. Hsu, C.-M. Cheng, C. Luo, S. N. Patel, C. Zhong, H. Sun, J. Sherman, B. H. Lee, L. Ying, M. Wang, G. Bazan, M. Chabinyo, J.-L. Brédas, and A. Heeger, “The Density of States and the Transport Effective Mass in a Highly Oriented Semiconducting Polymer: Electronic Delocalization in 1D,” *Adv. Mater.*, p. n/a–n/a, 2015.

謝辞

本修士論文は筆者が東京大学 新領域創成科学研究科 竹谷研究室において修士課程 2 年間で行った研究をまとめたものです。研究においてご指導いただきました東京大学 竹谷純一教授に深く感謝申し上げます。応用化学科出身であり、物理的見方の弱い点もありました筆者が、物性についてより深い理解を得られるに議論の場も設置していただきました。また、竹谷研究室の有機合成領域を統括された東京大学 岡本敏宏准教授には、竹谷研究室の基盤を築き、材料化学についての学びの場も多数ご提供いただいたことに感謝いたします。東京大学松井弘之助教には、親身になって実験計画から実験結果の解釈まで議論を重ねていただきました。実験で問題が起きたときにも的確なアドバイスを頂き、研究を進めることができました。こうしたご指導に感謝いたします。

本研究ではドナー骨格の PNDT3BT-4C16 及び、ドナー・アクセプター型の CDT-BTZ の高分子材料を用いましたが、PNDT3BT-4C16 は理化学研究所 瀧宮和男先生、尾坂格先生よりご提供いただき、CDT-BTZ 及びその GIWAXS 測定データはドイツ Max Planck Institute for Polymer Research の F. Hinkel 博士、T. Marszalek 博士、W. Zajaczkowski W. Pisula 博士、M. Baumgart 博士、K. Müllen 教授よりご提供いただきました。これらの高分子材料は従来よりも非常に高い移動度を示しており、こうした材料をご提供いただいたことで本研究は可能になりました。これに感謝いたします。

また、交流磁場を用いたホール効果測定はアメリカ Rutgers 大学の V. Podzorov 教授、H. T. Yi 博士に行っていただきました。これにより、ノイズレベルの高かったサンプルでもホール効果測定を行うことができましたことを感謝いたします。

竹谷研究室 渡邊峻一郎博士、Roger Haeusermann 博士をはじめ、竹谷研究室の皆様には、日頃からの議論や共同作業を通して本研究を行うための知識や、アイデアをいただきました。

半導体膜の一軸配向化技術は竹谷研究室を卒業された添田淳史博士が開発され、その手法をご教授いただきました。

ホール効果の測定では竹谷研究室に所属しておられた岡田悠悟博士及び竹谷研究室 鶴見淳人氏にサポートをいただき、実施することができました。

最後になりましたが、私の研究を支えていただいた竹谷研究室の皆様に感謝いたします。