

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04947

研究課題名(和文) 低次元有機半導体材料の光酸化ドーピング手法の開発

研究課題名(英文) Development of photooxidation doping technique for low dimensional organic semiconductor materials

研究代表者

池浦 広美 (IKEURA-SEKIGUCHI, HIROMI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：90357319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体における分子のドーピングメカニズムの解明は、有機半導体の低い導電率を改善し、高機能な有機デバイスを作製するための新たな手法の開拓において、必要不可欠であるにもかかわらず、無機半導体のドーピングと比べてほとんど理解が進んでいない。グラフェンなどの低次元材料をはじめ、高分子のような単一分子鎖にも適応可能な化学修飾を利用した新たな光ドーピング手法の構築を目指し、メカニズムの解明と原理構築のための基礎研究を行った。その結果、有機半導体の光酸化ドーピングによって、無機半導体の伝導メカニズムと同様のバンド伝導が発現することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学的酸化剤や電気化学的方法により高分子を部分酸化することでp型ドーピングを行う手法が古くから利用されている。本研究では、高分子にスルホン酸基の前駆体として硫化メチル基を化学修飾させ、光照射によりスルホン酸基に変化させることでドーピングする新たな手法構築の基礎研究を行っている。光が照射された場所だけを局所ドーピングできるため、従来法では困難な、ナノデバイス作製で必要とされる原子スケールでの領域選択的ドーピングや導電率制御を可能にする。また、化学修飾を利用するため、高濃度ドーピングでの分子のゆがみやドーパントの脱離による伝導率低下などの問題も解決できると期待される。

研究成果の概要(英文)：Elucidation of the molecular doping mechanism in organic semiconductors is indispensable for improving the low conductivity of organic semiconductors and developing new methods for producing high-performance organic devices. Little understanding compared to doping with inorganic semiconductors. In this research, we aim to construct a new photodoping method using chemical modification that can be applied to single molecular chains such as polymers, including low-dimensional materials such as graphene. To elucidate the mechanism and construct the fundamental principles, basic research was conducted. As a result, it was clarified that photooxidative doping of organic semiconductors exhibits band conduction similar to the conduction mechanism of inorganic semiconductors.

研究分野：物理化学

キーワード：有機半導体 ドーピング 放射光 電子状態 X線吸収分光 電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料を用いたデバイスは、溶液の塗布や印刷技術を用いることができ、フレキシブルで、低価格、大面積な素子作製ができるため、実用化に向けた活発な開発研究が行われている。一方で、有機半導体における分子ドーピングメカニズムの解明は、有機半導体の低い導電率を改善し、高機能な有機デバイスを作製するための新たな手法の開拓において、必要不可欠であるにもかかわらず、無機半導体のドーピングと比べてほとんど理解が進んでいない。そのため、有機半導体の生来持つ導電特性に基づき、ドーピングなしでデバイス作製が行われることがほとんどで、人為的に特性の制御されたデバイス作製は難しい。無機半導体で用いられるアルカリ金属によるドーピング手法を有機半導体に適応した場合、有機半導体ではドーパントがホスト分子に共有結合を形成しないため、膜中を拡散し易く、オーミック接触や p-n 接合に対するドーブ層がデバイス動作時に不安定化することが知られている。また、無機半導体においても、近年のナノテクノロジーの進歩により、グラフェンに代表される 2 次元系材料やグラフェンナノリボンのような擬 1 次元系材料が開発され、従来の 3 次元系の無機半導体材料に用いられてきたドーピング手法では適応できず、新たなドーピング手法の開拓が求められている。このように、新たなドーピング手法の開拓はメカニズムの解明とともに新奇な高機能デバイスの開発において、極めて重要な課題となっている。

## 2. 研究の目的

一本の高分子鎖をドーブする場合、溶液中で高分子の側鎖にスルホン酸基などの負イオン性の官能基を化学修飾して自己ドーブ型高分子[1]を合成するという手法が用いられてきた。しかしながら、この手法では、ナノデバイス作製で必要とされる原子スケールでの領域選択的ドーピングや導電率制御を行うことは困難である。本研究では、グラフェンなどの低次元材料をはじめ、高分子のような単一分子鎖にも適応可能な化学修飾を利用した新たな光ドーピング手法の構築とそのメカニズムの解明を目的とする。光ドーピング過程においては、光照射による電荷移動だけではなく、複雑な光化学反応や、光触媒反応のような分解反応を生じるため、計測手法の高度化も併せて行う。

## 3. 研究の方法

一次元高分子鎖として、ポリアセチレン高分子の側鎖に硫化メチル基が化学修飾されたPATAC-Me [poly(bismethylthioacetylene)]塗布膜をシリコン基板上にドロップキャスト法で作製し、大気中で光照射を行い、光酸化ドーピングを行う。得られた試料の光ドーピング前後の化学状態や電子物性について、高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光施設のビームタイムを利用して、X線吸収分光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) 法による化学状態分析や共鳴オージェ電子分光 (RAS: Resonant Auger Spectroscopy) 法による伝導電子の観測 (図 1) を行う。また、一次元鎖試料を用いてRAS計測手法の高度化を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 共鳴オージェ電子分光 (RAS) 法を用いた伝導電子の観測手法の高度化

オージェ過程とは内殻励起後の緩和過程の一つで軽元素において支配的な過程である(図 1)。内殻から伝導帯へ励起された電子が内殻正孔寿命 (硫黄原子に生じた内殻正孔が外殻からの電子によって埋められるまでの時間で 1.1 フェムト秒) よりも長く励起サイトの周りに局在化する場合 (スペクテーターオージェ電子放出) と伝導帯を通過して速い電子移動により非局在化する

場合（ノーマルオージェ電子放出）とでオージェ緩和過程の終状態が異なる。X線照射により生じた内殻正孔は外殻からの電子によって埋められ、外殻電子が放出される。通常のオージェ過程では外殻に2つの正孔が空いた終状態(2h)をとり、ノーマルオージェ過程と呼んでいる。一方、内殻電子が非占有軌道へ励起（共鳴励起）された場合に起こるオージェ過程を共鳴オージェと呼び、共鳴電子がオージェ過程に参加しない場合をスペクテーターオージェ(2h1e)、参加する場合をパティシパントオージェと呼んで区別している。ここではスペクテーターオージェを利用している。

これまで、有機化合物ではスペクテーターオージェ電子が観測された場合は遷移軌道が局在化している（電子移動が起こらない）、ノーマルオージェ電子が観測された場合はイオン化連続準位への遷移によって生じていると解釈されてきた。研究代表者らはDNAの測定からイオン化連続準位よりも低いエネルギーでノーマルオージェが起こる（伝導帯中を電子が速く移動する）ことを見出した[2]。これにより、観測された伝導電子の移動時間を二種類のオージェ電子の収量分布が反映すると仮定すると、吸着分子から基板への電子移動の場合と同様の解釈ができ、表面の電子移動計測に用いられてきた内殻正孔寿命法[3]を適用して、伝導帯中の電子の移動時間を求めることが可能となる。一般に、寿命の0.1~10倍程度の時間領域の測定に用いることができる。しかしながら、電子が局在した場合に生じる内殻励起子の束縛エネルギーを考慮しておらず、定量的な計測手法としては課題が残されていた。

一次元鎖試料として、塩化アルミニウムフタロシアニン分子についてRAS法を用いた電子移動計測を行った。その結果、内殻励起子束縛エネルギーによるエネルギーシフトの観測(図2)に成功し、内殻励起子の束縛エネルギーが無視できないことが明らかとなった。図1には内殻励起子の束縛エネルギーを取り入れた伝導電子の観測原理を示している。

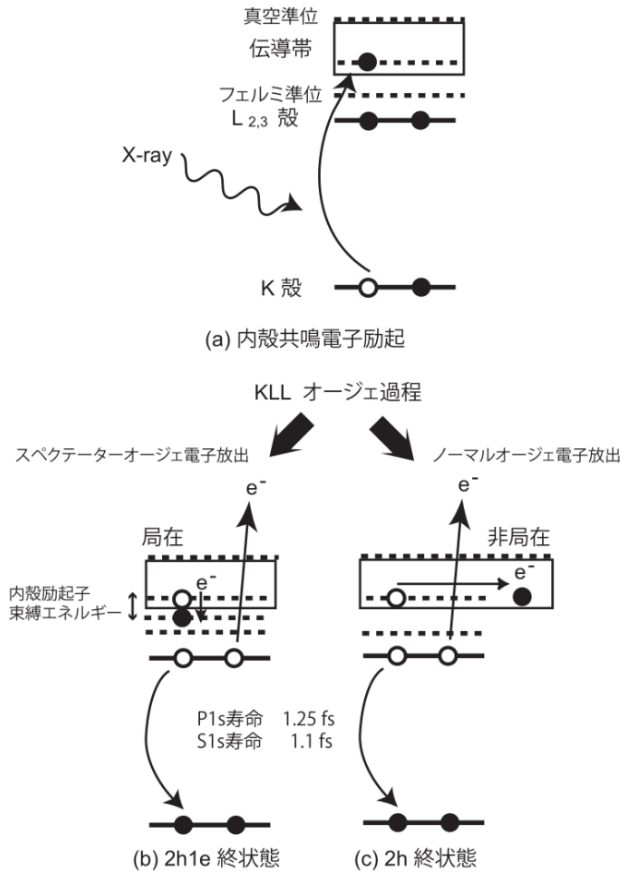


図1 内殻電子の選択励起とオージェ緩和過程  
内殻励起子と伝導電子の観測原理

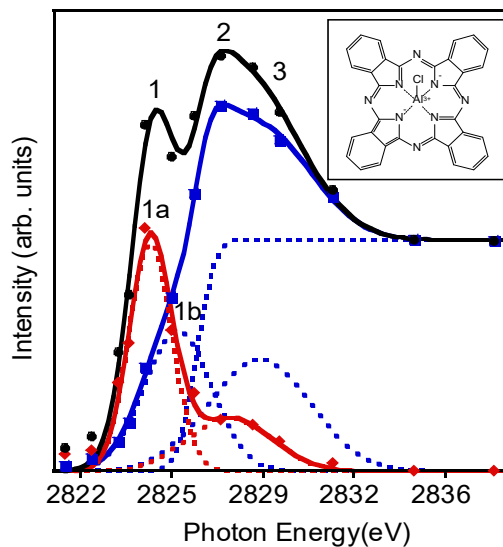


図2 Cl-AlPc 多結晶試料の XAS スペクトル  
SA (赤)、NA (青)、破線 (フィッティング)

## (2) 塩化アルミニウムフタロシアニン (Cl-AlPc) オリゴマー鎖の電子移動計測

図2にRAS法で測定した塩素の*K*-吸収端XASスペクトルを示す。ピーク1は $Cl1s \rightarrow \sigma^*(Cl-Al)$ 、ピーク2と3は $Cl1s \rightarrow Cl3p_{x,y}/Al3p$ と $Cl1s \rightarrow Cl4p$ 遷移に帰属できる。ピーク1は内殻正孔の影響を受け、2つの電子状態、内殻に束縛された内殻励起子1a (スペクテーターオージェ収量, SA) と伝導帯1b (ノーマルオージェ収量, NA) に分裂していることが分かった。分裂幅は約1 eVで内殻励起子生成エネルギーに相当する[4]。Cl-AlPc多結晶試料ではCl-Alオリゴマー鎖に沿ったバンドを形成しており、バンド内の電子が内殻空孔のポテンシャルにトラップされたことで低エネルギー側に内殻励起子のピークが生成し、ピークが分裂したと解釈できる。この結果から、内殻励起子束縛エネルギーが無視できないことが明らかになり、内殻励起子と伝導電子の観測原理に修正を加えた(図1)。RAS法を用いた電子移動計測は近年国内外で広く利用されるようになっており、本研究において、観測原理の間違いが訂正できたことの意義は大きい。

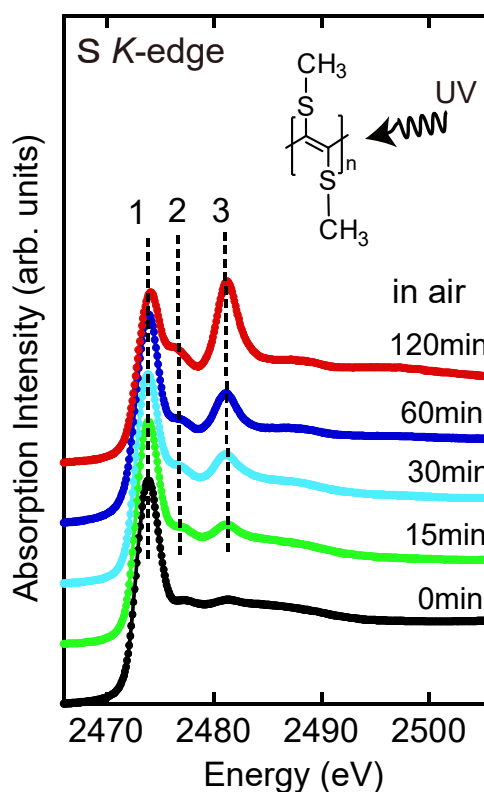


図3 硫黄 *K* 殻吸収端近傍 XAS スペクトルの光照射時間依存性

## (3) PATAc-Me塗布膜の光酸化

ポリアセチレン高分子の側鎖に硫化メチル基が化学修飾されたPATAc-Me塗布膜の硫黄の*K*殻吸収端近傍X線吸収分光(XAS)スペクトルの水銀ランプによる光照射時間依存性の結果を図3に示す。ピーク1は主に $S1s \rightarrow \sigma^*(S-C)$ 軌道への励起、ピーク2と3は、ピークのエネルギー位置と酸化数との関係から、それぞれ $-S(0)CH_3$ と $-SO_3-$ の官能基に帰属でき、側鎖 $-SCH_3$ のS-C結合が切断され、光酸化ドーピングが進行することを見出した。PATAc-Meの光ドーピング前後のRASスペクトル測定から、非局在化した伝導電子による成分の観測に成功し、バンド構造を形成していることが確認できた。本研究により、有機半導体の光酸化ドーピングによって、無機半導体の伝導メカニズムと同様のバンド伝導を発現することが明らかとなった。

今後は、RASスペクトルの励起X線エネルギー依存性データの詳細解析を行い、バンド構造に関してさらに知見を得るとともに、電子の移動速度を定量的に扱う観測手法の高度化を目指す。

### <引用文献>

- [1] A.O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, N. Colaneri, J. Chen, F. Wudl, and A.J. Heeger, *Synth. Met.* **20**, 151 (1987).
- [2] H. Ikeura-Sekiguchi and T. Sekiguchi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 228102 (2007).
- [3] P.A. Brühwiler, O. Karis, and N. Mårtensson, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 703 (2002).
- [4] F. Bassani, *Appl. Opt.* **19**, 4093 (1980).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ikeura-Sekiguchi Hiromi, Sekiguchi Tetsuhiro	4. 巻 37
2. 論文標題 X-ray absorption spectroscopy of condensed sugar-phosphates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2019	6. 最初と最後の頁 231-231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ikeura-Sekiguchi Hiromi, Sekiguchi Tetsuhiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Unoccupied conduction band of chloroaluminum phthalocyanine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SIIC04 - SIIC04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab19a6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ikeura-Sekiguchi Hiromi, Sekiguchi Tetsuhiro	4. 巻 36
2. 論文標題 Electronic structure of axial ligand chain in chloroaluminum phthalocyanine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2018	6. 最初と最後の頁 181-181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi	4. 巻 35
2. 論文標題 Surface Characterization of Polycrystalline Hemin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2017	6. 最初と最後の頁 259-259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 小川 博嗣、池浦広美、関口哲弘	4. 巻 35
2. 論文標題 共鳴オージェ電子分光によるポリジメチルシランの非占有電子状態の研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2017	6. 最初と最後の頁 255-255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 池浦広美、関口哲弘
2. 発表標題 塩化アルミニウムフタロシアニンの金属-軸配位子オリゴマー鎖の電子状態
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Ogawa, T. Shibuya, Y. Moriai, D. Satoh, H. Ikeura-Sekiguchi, E. Terasawa, M. Tanaka, R. Kuroda
2. 発表標題 Photoluminescence and Raman Spectroscopy of Laser Affected Zone in Ultrafast Laser Microprocessing of Polydimethylsiloxane (PDMS)
3. 学会等名 15th International Conference on Laser Ablation (COLA 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi
2. 発表標題 Unoccupied Surface and Bulk States of Hemin and Phthalocyanine Compounds
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Ogawa, Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi
2. 発表標題 Unoccupied Electronic Structures and Applications of Organosilicon Polymers
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関