

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04561

研究課題名（和文）塗布型高ドーピング導電性高分子によるテラヘルツ光学素子の開発

研究課題名（英文）Development of terahertz optical devices based on printable heavily-doped conducting polymers

研究代表者

松井 龍之介（Matsui, Tatsunosuke）

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80452225

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：1 cm<sup>2</sup>/(V・s)もの高い移動度を示しかつ塗布成膜が可能なチオフェン系の導電性高分子PBTTTへアクセプタ分子F4TCNQを蒸着ドーピングした試料の誘電応答のテラヘルツ時間領域分光解析を行った。Drude-Smithモデルに基づく解析により、既報のPEDOT:PSSのテラヘルツ誘電応答に類似する結果を得た。高抵抗シリコン基板上有機半導体PCBMを薄く成膜した基板に連続膜を形成できない程度の極微量の金を蒸着した試料ではテラヘルツ透過の減少が見られ、金/PCBMに特有の高い電気伝導性を示す電子状態の発現を示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光波と電波の間に位置するテラヘルツ電磁波に関する科学技術は、分光分析などの基礎学術的な見地からはもとより、非接触・非破壊検査や、近年では次世代移動通信システム（5G、6G）での本格的な活用が見込まれており、ますます重要度が増している。そのような中、本研究ではアクセプタ分子ドーピング導電性高分子PBTTT/F4TCNQあるいはAu/PCBMのテラヘルツ時間領域分光解析に関する研究を行い、高いテラヘルツ光学導電度を示すことを明らかとした。本研究で得られた成果は、新規テラヘルツ光学材料・素子の開発に資するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The dielectric responses of the thiophene-based conducting polymer PBTTT, which is known to show high carrier mobility of 1 cm<sup>2</sup>/(V・s) and can be solution-processed, vapor-doped with acceptor molecule F4TCNQ, were evaluated based on the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The analysis based on the Drude-Smith model showed that THz dielectric responses of the PBTTT/F4TCNQ showed similar with those of the PEDOT:PSS. The highly-resistive Si substrate coated with thin layer of the organic semiconductor PCBM and deposited with very thin layer of Au showed reduced THz transmission, which suggests that the emergence of the electronic states with high carrier transport in Au/PCBM.

研究分野：電子材料工学

キーワード：導電性高分子 ドーピング テラヘルツ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者等はこれまで、低温電解重合により作製した高ドーピング導電性高分子ポリピロールのテラヘルツ光学素子への応用に関する研究に従事してきた[1,2]。しかしながら、-40℃といった低温での電解重合による成膜や電気化学的なドーピング・脱ドーピングは、プロセスが煩雑であることが課題であった。そのような中、 $1\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ もの高い移動度を示しかつ塗布成膜が可能なチオフェン系の導電性高分子 PBTTT へのアクセプタ分子 F4TCNQ のドーピングにより、数百  $\text{S}/\text{cm}$  もの高い導電率の試料の作製が可能であることが近年明らかとされていた[3,4]。そのような高い導電率の試料であればテラヘルツ周波数帯では金属的に振る舞うものと考えられる。また、薄膜の塗布形成やアクセプタ分子の蒸着によるドーピングなど、PBTTT/F4TCNQ にはプロセス面でも高い優位性があり、安価、軽量、フレキシブルなど、他の材料系ではなし得ないテラヘルツ光学素子が比較的容易に実現できるものと考えられた。

### 2. 研究の目的

(1) 上記のような背景のもと本研究では、PBTTT/F4TCNQ によるテラヘルツ光学素子の開発に関する研究に取り組んだ。研究開始時点において、PBTTT/F4TCNQ のテラヘルツ誘電応答に関する報告が見られなかったため、まずは基礎的な物性とそのドーピング状態の安定性を把握するために、テラヘルツ時間領域分光法による解析を行った。

(2) 一方で、本研究を進める中で、シリコン基板上有機半導体 PCBM を薄く成膜した基板に連続膜を形成できない程度の極微量の金を蒸着すると、PCBM を成膜していないシリコン基板に直接金を蒸着した参照試料と比較して著しいコンダクタンスの向上が見られることが報告された[5]ことを受け、そのような金/PCBM に特有のテラヘルツ光学応答が見られる可能性も期待されたため、金/PCBM のテラヘルツ時間領域分光解析に関する研究も並行して行った。

### 3. 研究の方法

(1) Poly[2,5-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBTTT-C12) あるいは Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBTTT-C14) (Sigma-Aldrich) をクロロベンゼンを溶媒として 120℃ で溶解させたのちに疎水性 PTFE フィルターでろ過し、120℃ に維持した状態で石英ガラス上にスピンコートにより成膜した。次に窒素置換グローブボックス内で 180℃ で 10 分間アニールした後に、Tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) (東京化成工業) の蒸着ドーピングを行い試料を得た。これら実験に必要な実験環境の整備を行った。PBTTT/F4TCNQ 薄膜の DC 導電率の評価には四端子法 (van der Pauw 法) を用いた。試料のテラヘルツ誘電特性の評価にはテラヘルツ時間領域分光法を用い、測定には三重県工業研究所産業研究室保有のシステム (Advantest TAS7400TS) を利用した。試料を透過したテラヘルツ電磁波パルスの変化から試料のテラヘルツ誘電応答 (複素屈折率) に関する情報を得るためのプログラム (マクロ) を作成したが、基板のみの一層系および、基板上にドーピング導電性高分子が成膜された二層系の解析のためのマクロを作成し解析を行った。一層系のマクロでは試行解を与えて逐次近似により収束解を得るが、二層系のマクロではそのような逐次近似を用いることができないことから、複素振幅透過率の理論値と実験値との差からエラー関数を定義し、エラー関数を最小にする複素屈折率の実部および虚部の組を求めることで解とした (図 1) [6]。得られた複素屈折率より、複素誘電率および複素導電率を得た。これらスペクトルの Drude-Smith モデル[7]に基づくフィッティングによりプラズマ周波数、キャリア散乱周波数などのパラメータの評価を行った。ドーピング状態の安定性を評価するために、試料作製直後から一ヶ月程度経過後までのテラヘルツ応答の経時変化を調べた。

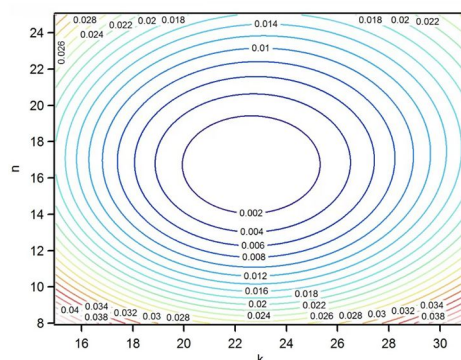


図 1: エラー関数を最小にする複素屈折率の導出の例

(2) 金蒸着中に電流値の経時変化を in situ でモニターするために、間隔 30 $\mu\text{m}$  の金電極をフォトリソグラフィおよびリフトオフにより作製した。基板には高抵抗シリコンを用いた。[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) (東京化成工業) のクロロベンゼン溶液をスピンコートにより成膜した。真空蒸着機内の素子に外部から電圧源や電流計を接続して電流値の経時変化を自動で in situ 測定するための実験系および測定プログラムを整備した。試料のテラヘルツ誘電応答の評価にはテラヘルツ時間領域分光法を用い、測定には大阪大学レーザー科学研究所のシステム (Advantest TAS7500) を利用した。得られたテラヘルツ電磁波パルスから試料のテラヘルツ光学導電率スペクトルを得るためには、膜厚が表皮深さよりも十分に薄い場

合に成立すると知られる Tinkham の式[8]を用いた。得られたスペクトルの Drude-Smith モデルに基づくフィッティングを行った。

#### 4. 研究成果

(1) PBTTC 薄膜への F4TCNQ の蒸着ドーピングでは見た目の色が大きく変化(透明化)しドーピングの効果が見て取れた(図2)。DC 導電率は 350~370 S/cm 程度のもので得られた。テラヘルツ誘電応答に関しては、複素誘電率虚部と複素導電率実部は Drude-Smith モデルに基づく理論スペクトルと比較的良好一致を見せ、既報の PEDOT:PSS のテラヘルツ誘電応答[9]に類似した傾向の結果を得た。しかしながら、複素誘電率実部、複素導電率虚部に関しては良好なフィッティングが得られず、より詳細な解析が必要であるものとする。これらテラヘルツ誘電応答スペクトルには試料作製直後から一ヶ月程度経過後までの間で経時変化が見られ、脱ドーピングの可能性を示唆する結果となった(図3)。

(2) 金蒸着中に電流値の経時変化を in situ でモニターするための電極のフォトリソグラフィおよびリフトオフによる作製では、高抵抗シリコン基板への金の密着性を得るために Ti 接着層を成膜することとし(図4)二基の電極を用いて真空装置を大気開放させることなく Ti と Au を連続で蒸着させた。作製した基板に PCBM を成膜した試料と成膜しない参照試料を真空蒸着機内に同条件で金が蒸着されるように並べ、室温、 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下の圧力、約 0.01 nm/s の蒸着速度で同時に金蒸着を行った。PCBM を成膜した試料および参照試料のそれぞれに対し、金蒸着膜厚が 2, 4, 13, 15 nm の試料を作製した。PCBM を成膜した試料では 4nm 程度の金蒸着膜厚で電流値の大きな増加が見られたのに対し、参照試料では 13nm 程度の金蒸着膜厚でわずかな変化が見られた程度であり、両者の間に大きな差異が確認できた(図5)。試料を透過したテラヘルツパルスのパワースペクトルでは、PCBM を成膜した試料では 4nm の金蒸着膜厚でもテラヘルツ透過の減少が見られたのに対し、参照試料ではテラヘルツ透過に明瞭な変化は確認できなかった。PCBM を成膜した基板に金を蒸着した試料の複素導電率スペクトルを解析したところ、広いスペクトル範囲で Drude-Smith モデルに基づく理論スペクトルと比較的良好一致を見せた一方で、0.3 THz 付近にモデルから外れる比較的スペクトル線幅の狭いピークが見られ、より詳細な解析が必要であると考える。

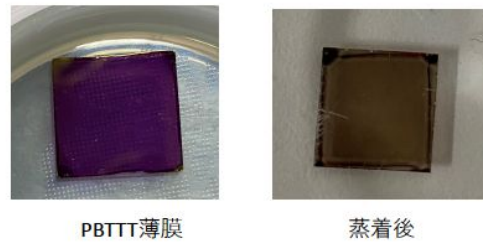


図2: F4TCNQ の蒸着ドーピング前後の PBTTC 薄膜

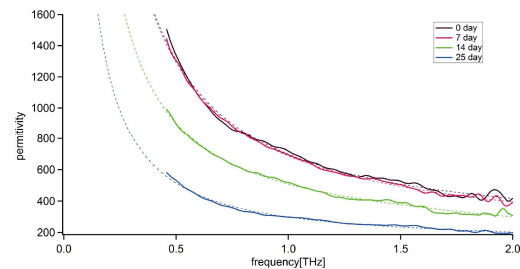


図3: PBTTC/F4TCNQ 薄膜の誘電関数の解析結果の一例 (複素誘電率虚部)

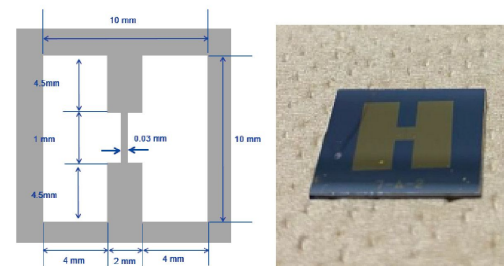


図4: 間隔 30um の電極作製のためのマスクパターン および作製した Au/Ti 電極

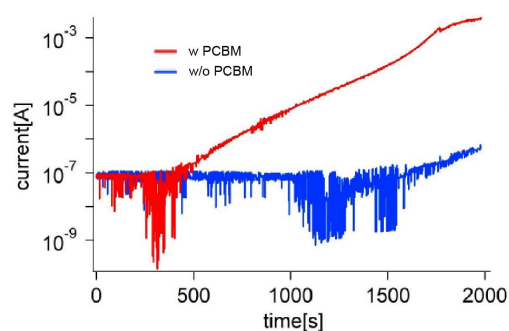


図5: 金蒸着時の試料の電流の in situ 測定の一例

#### <引用文献>

- [1] T. Matsui *et al.*, "Resonantly enhanced transmission through a periodic array of subwavelength apertures in heavily doped conducting polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 88, 071101 (2006).
- [2] T. Matsui *et al.*, "Electroactive Tuning of Double-Layered Metamaterials Based on -Conjugated Polymer Actuators", *Adv. Opt. Mater.* 4, 135 (2016).
- [3] K. Kang *et al.*, "2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion", *Nat. Mater.* 15, 896 (2016).
- [4] S. N. Patel *et al.*, "Morphology controls the thermoelectric power factor of a doped semiconducting polymer", *Sci. Adv.* 3, e1700434 (2017).

- [5] 中島他、気相からの金ドーピングによるフラーレン誘導体薄膜の状態密度と電気伝導の発現、第 68 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 (2021).
- [6] 菜嶋、半導体及び超伝導体のフェムト秒電磁・光応答に関する研究、博士学位論文 (2001).
- [7] N. V. Smith, “Drude theory and the optical properties of liquid mercury”, Phys. Lett. 26A, 126 (1968).
- [8] M. Tinkham, “Energy Gap Interpretation of Experiments on Infrared Transmission through Superconducting Films”, Phys. Rev. 104, 845 (1956).
- [9] Fei Yan *et al.*, “Solvent Doping of PEDOT/PSS: Effect on Terahertz Optoelectronic Properties and Utilization in Terahertz Devices”, J. Phys. Chem. C 119, 6813 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松井龍之介
2. 発表標題 有機半導体 金属微粒子複合体のテラヘルツ電気伝導
3. 学会等名 テラヘルツ・光科学の最新トレンド2022
4. 発表年 2022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
研究協力者	中嶋 誠  (Nakajima Makoto)  (40361662)	大阪大学・レーザー科学研究所・准教授    (14401)	

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
---------	---------