

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05455

研究課題名(和文) 高分子半導体におけるコヒーレント伝導発現要因の解明と伝導モデルの構築

研究課題名(英文) Elucidating key factors of coherent conduction in polymer semiconductors and modeling of the conduction mechanisms

研究代表者

松井 弘之 (Matsui, Hiroyuki)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：80707357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：高分子半導体は共役系有機分子が重合した系であり、溶解性、溶液塗布による均質成膜性、低温プロセス性、機械的柔軟性に優れた電子材料である。しかしながら、高分子半導体は構造の乱れや欠陥が多いため、伝導機構は専ら局在した電子によるホッピングであるとの考え方が根強く、移動度はせいぜい一桁 cm^2/Vs 程度に留まると考えられてきた。本研究では、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度やその温度依存性、ホール効果の測定に基づき、一部の高分子半導体においてはバンド伝導が実現可能であることを明らかにし、さらに高分子半導体における構造とバンド伝導発現の相関について詳細に解析した。

研究成果の概要(英文)：Polymer semiconductor, in which conjugated organic molecules are polymerized, is an electronic material excellent in solubility, homogeneous film formation by solution processes, low temperature processability, and mechanical flexibility. However, having many structural disorders and defects, polymer semiconductor had been believed to follow hopping transport model, where the maximum mobility is at most several cm^2/Vs . In this study, we have clarified that band transport can be realized in some polymer semiconductors by the measurements of mobility exceeding $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$, its temperature dependence and Hall effect. The relationship between structure and band conduction was also analyzed in detail.

研究分野：有機エレクトロニクス、応用物理

キーワード：有機電界効果トランジスタ ポリマー半導体 バンド伝導 OFETs OTFTs polymer semiconductors band transport

1. 研究開始当初の背景

シリコンを中心とした現代の半導体産業はその微細集積化技術と高速演算性能を生かし、これまでの情報化社会に貢献してきた。しかしながら、それらの技術が限界に近づきつつある現在、半導体産業は新たな方向性へとパラダイムシフトを求められている。その一つがプリンタブルエレクトロニクスと呼ばれる印刷で作る電子デバイスであり、ここでは赤・黄・青のようなカラーインクの代わりに金属・半導体・絶縁体からなる電子機能性インクを使用し、それらを印刷することによって電子回路を形成する。従来の真空・高温プロセスを多用した製造ラインと比べ、印刷プロセスを用いた製造ラインでは電子デバイス製造時のコストや環境負荷を大幅に低減することができる。

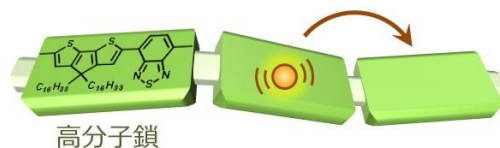
塗布プロセス可能な材料としては他にも低分子半導体や酸化物半導体があるが、塗布薄膜の均質性や柔軟性、溶解度、プロセス温度においては高分子半導体が最も優れている。一方で、伝導特性においてはこれまで低分子や酸化物に劣るとされてきた。一般に高分子半導体では分子量のばらつきや重合時の化学的欠陥が不可避であるため、構造の欠陥や乱れが多い。そのため、伝導機構は専ら電子が局在したホッピングであるとの考え方が根強く、性能指数の一つである移動度はせいぜい数 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 程度に留まると考えられてきた。例えば C. D. Frisbie らはイオン液体などの電解質を用いて電気化学的に高分子に非常に高密度のキャリアをドーピングして高分子の金属化を試みたが、現在までにはまだホッピング的な伝導特性しか得られていない[S. Wang, C. D. Frisbie *et al.*, *Nature Commun.* **3**, 1210 (2012)]。

そのような中、提案者らは 2014 年に高分子電界効果トランジスタ (OFET) において初めて移動度の負の温度依存性とバンド理論と一致する大きさの Hall 効果の観測に成功し、高分子半導体においても電子が広がった波として振る舞うバンド伝導となり得ることを見出した[Y. Yamashita, H. Matsui *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 8169-8173 (2014)]。バンド伝導を実現するにあたり、まず共同研究中の Max Plank 研究所の K. Müllen らが開発したシクロペンタジチオフェン-ベンゾチアジアゾールコポリマー (p(CDT-BTZ)) を半導体として用いた[S. Wang, K. Müllen *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 417 (2012)]。さらに、イオン液体表面で高分子薄膜を圧縮するという提案者ら独自の手法により、非液晶性高分子である p(CDT-BTZ) の高配向化処理を施した[J. Soeda, H. Matsui *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 6430 (2014)]。バンド伝導性の確認は移動度の温度依存性や精密な Hall 効果の測定によって行った。これらの結果は高分子半導体の性能の理論限界を大きく引き上げるものであり、更なる高移動度化によって高分子半導体を用いた無線通信タグやウェアラブルコンピュータなどへの応用可

能性があることを示した。

従来の高分子半導体: ホッピング伝導

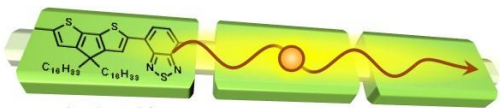
局在した電子 = 動きにくい



高分子鎖

本研究の高分子半導体: バンド伝導

波のように広がった電子 = 動きやすい



高分子鎖

図 1. 従来の高分子半導体 (ホッピング伝導) と本研究の高分子半導体 (バンド伝導)

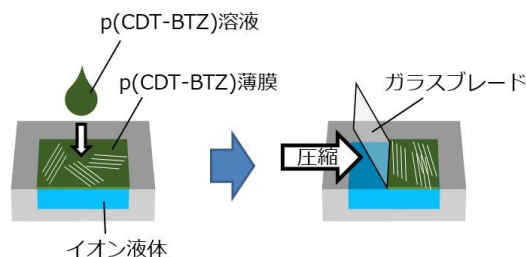


図 2. 圧縮による高分子鎖の整列

バンド伝導性が実験的に捉えられた一方で、乱れの多い高分子半導体においてこのようなバンド伝導が得られるメカニズムについてはまだ殆ど明らかにされていない。現に、バンド伝導性を示した高分子薄膜は吸収スペクトルの異方性から判断すれば高い“配向性”を有するものの、面内の X 線回折ピークは殆ど示さなかったことから“結晶性 (周期性)”は低い構造であることが分かる。他方、鋭い X 線回折ピークを示す PBTTT などの高分子薄膜においてはこれまでバンド伝導は観測されてこなかった。これは、一般的に高移動度化に重要とされてきた所謂“結晶性”のみでは高分子半導体の性能の良し悪しを判断できず、新たな物理モデルが必要であることを示唆している。例えば、高分子半導体の場合には共有結合によって形成される一次元鎖、それらが束になったドメインやドメイン境界、アモルファス領域などの階層構造を考慮することが不可欠であり、高分子材料に特有の複雑さが関係していると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、Hall 効果測定等によって高分子半導体のバンド伝導性を見出した提案者らの研究成果に基づいて、高分子半導体における構造とバンド伝導発現の相関を明らか

にする。さらに、より多くの高分子半導体においてバンド伝導の発現を試みる。これにより、従来の高分子半導体の理論性能限界を打破し、柔軟かつ印刷塗布可能な高分子半導体を用いた高性能電子デバイス実現のための礎とする。

3. 研究の方法

共同研究先である Max Plank 研究所で合成されたアルキル鎖長の異なる二種の高分子半導体 **P1** および **P2** (図 3a) を用いて OFET を作製した。これらの溶液を 120 °C のイオン液体 ([EMIM][TFSI]) 表面上に展開し、ガラスのブレードで圧縮することによって高分子半導体配向膜を得た (図 3b)。膜の配向性や結晶性は光吸収の偏光依存性と微小角入射広角エックス線散乱 (GI-WAXS)、原子間力顕微鏡 (AFM) によって評価した。得られた膜をシリコンウエハ上に転写し、Au 電極の蒸着と YAG レーザによるパターニングを行い、図 3c のような OFET を作製し、移動度の温度依存性とホール効果を測定した。

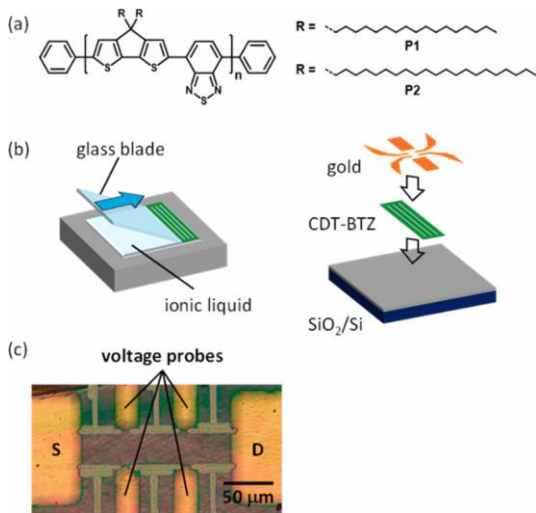


図 3. (a) CDT-BDZ の分子構造. (b) デバイス作製方法. (c) デバイスの光学顕微鏡写真.

4. 研究成果

高分子半導体 **P2** を用いて作製した OFET の室温の電気特性を図 4 に示す。ドレイン電圧を -2 V とした四端子測定の結果、**P2** は室温において $11.4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ の移動度を示し、これは **P1** の室温の移動度 $5.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ の約 2 倍であった。

材料による構造の違いを調べるため、まずはそれぞれの高分子半導体薄膜について GI-WAXS 測定 (図 5) を行った。GI-WAXS 測定では、ドロップキャスト法による薄膜は **P1**, **P2** ともに edge-on 配向と face-on 配向を両方含んだ乱れた構造であるのに対し、圧縮法による薄膜はいずれも edge-on 配向のみが観察された。面外の配向性や π - π スタック距離、および構造のコヒーレント長については、**P1** と **P2** の間に大きな差は見られなかった。

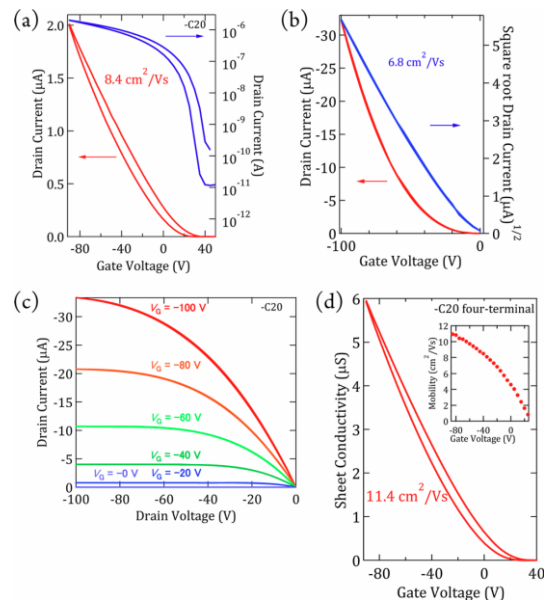


図 4. **P2** を用いて作製した OFET の (a) 線形領域の伝達特性、(b) 飽和領域の伝達特性、(c) 出力特性、および (d) 四端子測定によるシート伝導度と移動度。

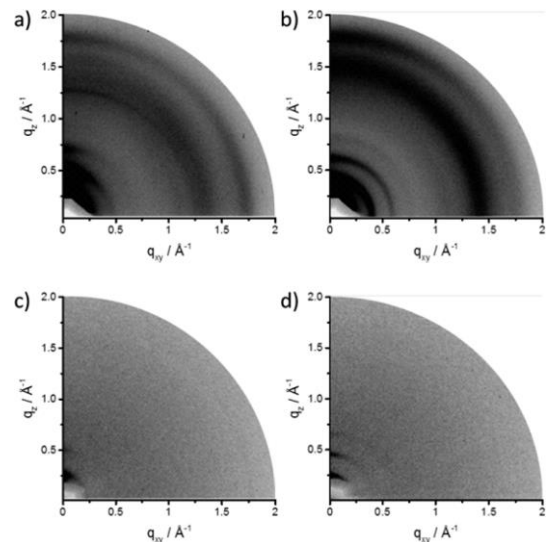


図 5. ドロップキャスト法による (a) **P1** および (b) **P2** 薄膜の GI-WAXS 像。圧縮法による (c) **P1** および (d) **P2** 薄膜の GI-WAXS 像。

続いて、AFM による表面形状観察 (図 6a-c) および偏光吸収スペクトルによる面内配向性評価 (図 6d) を行った。AFM 観察の結果、ドロップキャスト膜は凹凸の少ない比較的均一な形状をしているのに対し、圧縮配向膜においては明瞭な繊維状構造が形成されていることが分かった。特に **P1** よりも **P2** の方が繊維状構造が大きく、 $3 \mu\text{m}$ 以上であった。また、偏光吸収スペクトルにおいても、**P2** の方が高い二色比を示し、面内配向性が高いことが分かった。以上の結果から、**P1** よりも **P2** の方が高い移動度を示した理由は、結晶性や面外配向性の違いによるものではなく、圧縮時に形成された繊維状構造の大きさ (ドメ

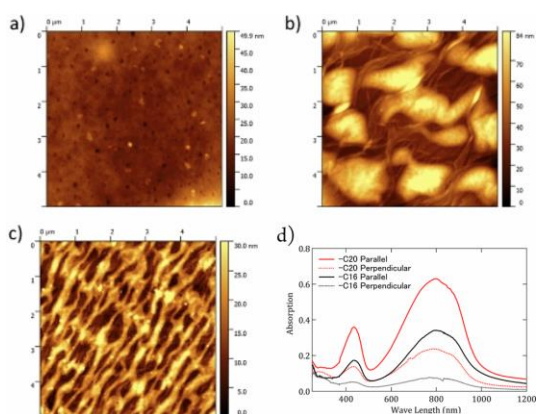


図 6. **P2** の (a) ドロップキャスト膜と (b) 圧縮配向膜、および (c) **P1** の圧縮配向膜の AFM 像。 (d) **P1** および **P2** の圧縮配向膜の偏光吸収スペクトル。

インサイズ) および面内配向性の違いによるものであると考えられる。

最後に、作製した OFET を用いて四端子法による移動度の温度依存性とホール効果の測定を行った。その結果、室温近傍かつ高キャリア密度状態においては **P1** と **P2** の移動度はともに負の温度依存性を示し、低温領域や低キャリア密度領域においては正の温度依存性を示した。従って、これらの系はバンド伝導領域とホッピング伝導領域の境界近傍にあることが示唆される。また、**P2** に対して

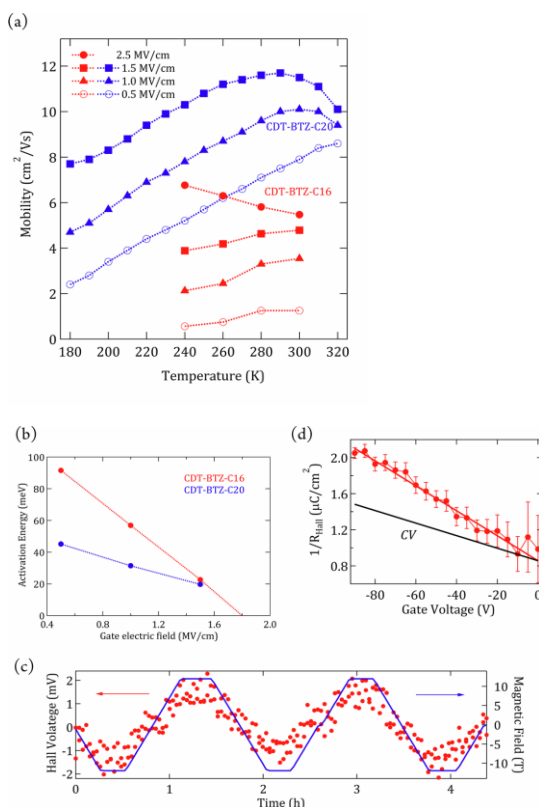


図 7. (a) 四端子測定による移動度の温度依存性。 (b) 活性化エネルギーのゲート電圧依存性。 (c) ホール効果の観測および (d) ホール係数と電荷密度の関係。

ホール効果測定を行ったところ、図 7c のような明瞭なホール電圧が観測された。しかしながら、得られたホール電圧は本来キャリア密度から予想されるホール電圧の約半分であることから、理想的なバンド理論とは完全には一致しておらず、境界領域の特徴を反映したものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① H. Matsui, K. Hayasaka, Y. Takeda, R. Shiwaku, J. Kwon, S. Tokito, "Printed 5-V organic operational amplifiers for various signal processing", *Sci. Rep.*, *accepted* (2018). (査読有)
DOI:10.1038/s41598-018-27205-7
- ② R. Shiwaku, H. Matsui, K. Nagamine, M. Uematsu, T. Mano, Y. Maruyama, A. Nomura, K. Tsuchiya, K. Hayasaka, Y. Takeda, T. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, "A Printed Organic Circuit System for Wearable Amperometric Electrochemical Sensors", *Sci. Rep.* **8**, 6368 (2018). (査読有)
DOI:10.1038/s41598-018-24744-x
- ③ R. Shiwaku, H. Matsui, K. Nagamine, M. Uematsu, T. Mano, Y. Maruyama, A. Nomura, K. Tsuchiya, K. Hayasaka, Y. Takeda, T. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, "A Printed Organic Amplification System for Wearable Potentiometric Electrochemical Sensors", *Sci. Rep.* **8**, 3922 (2018). (査読有)
DOI:10.1038/s41598-018-22265-1
- ④ Y. Takeda, Y. Yoshimura, R. Shiwaku, K. Hayasaka, T. Sekine, T. Okamoto, H. Matsui, D. Kumaki, Y. Katayama, S. Tokito, "Organic Complementary Inverter Circuits Fabricated with Reverse Offset Printing", *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700313 (2017). (査読有)
DOI:10.1002/aelm.201700313
- ⑤ K. Hayasaka, H. Matsui, Y. Takeda, R. Shiwaku, Y. Tanaka, T. Shiba, D. Kumaki, S. Tokito, "Compactly Designed Organic Complementary D-Type Flip-Flop Circuits Fabricated with Inkjet Printing", *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1700208 (2017). (査読有)
DOI:10.1002/aelm.201700208
- ⑥ J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Hausermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe, J. Takeya, "Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors", *Nature Phys.* **13**, 994-998 (2017). (査読有)
DOI:10.1038/NPHYS4217

- ⑦ R. Fujimoto, S. Watanabe, Y. Yamashita, J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kushida, C. Mitsui, H. T. Yi, V. Podzorov, J. Takeya, "Control of molecular doping in conjugated polymers by thermal annealing", *Org. Electron.* **47**, 139-146 (2017). (査読有)
DOI:10.1016/j.orgel.2017.05.019
- ⑧ A. Yamamura, H. Matsui, M. Uno, N. Isahaya, Y. Tanaka, M. Kudo, M. Ito, C. Mitsui, T. Okamoto, J. Takeya, "Painting Integrated Complementary Logic Circuits for Single-Crystal Organic Transistors: A Demonstration of a Digital Wireless Communication Sensing Tag", *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600456 (2017). (査読有)
DOI:10.1002/aelm.201600456
- ⑨ R. Shiwaku, H. Matsui, K. Hayasaka, Y. Takeda, T. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, "Printed Organic Inverter Circuits with Ultralow Operating Voltages", *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600557 (2017). (査読有)
DOI:10.1002/aelm.201600557
- ⑩ R. Shiwaku, Y. Takeda, T. Fukuda, K. Fukuda, H. Matsui, D. Kumaki, S. Tokito, "Printed 2 V-operating organic inverter arrays employing a small-molecule/polymer blend", *Sci. Rep.* **6**, 34723 (2016). (査読有)
DOI:10.1038/srep34723
- ⑪ T. Kubo, R. Haeusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido*, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui*, J. Takeya*, "Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain", *Nature Comm.* **7**, 11156 (2016). (査読有)
DOI:10.1038/ncomms11156
- ⑫ Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui*, K. Muellen*, J. Takeya*, "Mobility Exceeding 10 cm²/(V s) in Donor-Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport", *Chem. Mater.* **28**, 420-424 (2016). (査読有)
DOI:10.1021/acs.chemmater.5b04567

[学会発表] (計5件)

- ① H. Matsui, "Systematic Study of Band Calculations and Experiments for High-Mobility Organic Semiconductor Materials", *Bridging the Scales in Soft Matter Simulations*, Yonezawa (2018).
- ② H. Matsui, V. Derenskiy, J. M. Salazar-Rios, A. Shulga, W. Gomulya, S. Kishimura, J. Takeya, M. A. Loi, "Hybrid Complementary D-Flipflops of Carbon Nanotubes and Organic Semiconductors", *ICFPE 2016*, Yonezawa (2016).
- ③ H. Matsui, "RFID tags composed of organic CMOS circuits", *EMN Hong Kong Meeting*,

Hong Kong (2015).

- ④ H. Matsui, "Overview of Organic Transistors: From Device Physics to Applications", *IEEE/ACM Workshop on Variability Modeling and Characterization (VMC) 2015*, Austin, USA (2015).
- ⑤ H. Matsui, A. Yamamura, M. Uno, J. Soeda, S. Kishimura, S. Sakai, H. Tanaka, Y. Kanaoka, B.-S. Cha, N. Isahaya, K. Nakayama, S. Yagyu, C. Mitsui, T. Okamoto, J. Takeya, "Wireless serial data transmission by solution-processed single-crystalline organic transistors", *Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8)*, Tokyo (2015).

[その他]

ホームページ等

<http://matsui-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松井 弘之 (MATSUI, Hiroyuki)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：80707357