

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620104

研究課題名(和文)TRMC@Interfaces：あらゆる有機高分子界面での電子伝導特性計測

研究課題名(英文)TRMC@Interfaces: Electron Mobility Measurement at Conjugated Molecules-Insulators Interfaces

研究代表者

関 修平 (SEKI, Shu)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30273709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：界面選択的電荷輸送評価法であるFI-TRMC測定法を用いて高分子・有機分子の界面における電子輸送を評価した。高い移動度を有する有機半導体の伝導機構を明らかにするために、BTBTおよびBBTBDTの構造異性体に対してFI-TRMC測定を行い、DFT計算を経て、2,7-C12-BTBTおよびBBTBDT中の高い電荷移動度はS-S相互作用を介したヘリングボーン構造の安定化によるものと結論できる。さらにペンタセンやC8-BTBTなど、広く用いられている有機半導体に対して、2次元拡散モデルを基盤に解析を行ったところ、トラップ密度、トラップ深さ、トラップ脱出頻度を見積もることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Field-Induced Time-Resolved Microwave Conductivity (FI-TRMC) measurement technique has been developed to probe local motion of charge carriers at polymeric dielectrics-organic semiconductor interfaces. This technique revealed high potential of several isomers with BTBT or BBTBDT core unit as positive charge conductors. Structural analysis of the high potential isomers at the interfaces showed unique herringbone-type structures with 2D pathways stabilized by the Sulfur-Sulfur interactions for the charge carriers, which was also confirmed by the DFT based theoretical calculations. The carrier diffusion model over the 2D transport layers has successfully reproduced the transport mechanisms in the active layers based on not only the above compounds but also the other organic semiconductor molecules, showing wide applicability of the present models to deduce intrinsic value of mobility as well as the determinant processes including trap density, depth, and free/trapped charge carrier ratio.

研究分野：物性物理化学

キーワード：Interfaces マイクロ波 移動度 伝導度 高分子構造 界面

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機分子を用いた半導体素子の形成においては、その無機材料に対する優位性を最大化するために、従来無機材料を用いて形成されていた多くの構成因子も同時に有機材料で置き換える試みが進められている。中でも、電荷輸送に活性となる半導体層は、ほとんどの場合絶縁層との薄層・積層構造をもとに形成され、この絶縁層に積極的に用いられる高分子材料界面での構造制御が素子性能の鍵を握っている。

さまざまな有機半導体材料、中でもアセン系分子を中心とした π 共役骨格は、環拡大に伴い開殻性が增大し、大気不安定となる。これに対し、環内に硫黄原子を有するチエノアセンは高い大気安定性と正孔移動度を有し、近年盛んに研究がなされている。

[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) は、2,7-DPh-BTBT の合成と FET 移動度評価の後、様々な BTBT 派生材料が探索されてきた。特に 2,7-C8-BTBT では、FET 法により複数の独立グループから $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える正孔移動度が報告されている。2,7-BTBT がこのような高移動度を発現する理由は未だ明らかではない。これらの化合物は、その π 共役系を二次元的に拡張していくと最終的に Graphene に到達する。Graphene は線形な分散関係を持つ Dirac cone を有しており、そのバンド構造に由来して特異な電気特性を持つ。通常 π 共役系を発達させるとキャリアの非局在化により再配向エネルギーが小さくなる。 π 共役系の拡張にはオリゴマー化によるアプローチがあるが、回転可能な結合により再配向エネルギーがそれ程小さくならない。それゆえ単純に平面的に π 共役系を発達させることは、高い移動度を発現させる第一アプローチとしては自然な発想だと思われる。

(2) 汎用的に用いられてきた FET 法とは異なり FI-TRMC 法は非接触で界面における電荷移動度を定量できる手法である。これに加えて、多量のグレインバウンダリーが存在していても、基本的にグレイン内部の移動度を反映することができる。これにより膜質によらない測定が可能であり、時間コストのかかる膜質最適化を行う必要性がない。この手法ではトラップサイト密度の推定も可能であるが、その具体的考察には至っていなかった。トランジスタは基本的に絶縁体界面においてキャリアが輸送されるため、界面におけるトラップサイトの具体的特性の評価は重要であると考えられる。

2. 研究の目的

(1) FI-TRMC 法を利用したチエノアセン類の局所正孔移動度の定量に加えて、様々な基本的物性測定、さらには量子化学計算を組み合わせることにより、高移動度有機半導体の電子物性と構造を包括的に議論する。

(2) 広く絶縁体半導体界面に存在するトラップの特性を調べるため、よく知られた有機

半導体と絶縁体との界面に対して FI-TRMC 法を用いた評価を可能にする。マイクロ波伝導度の実部と虚部を複合的に解析することで電荷キャリアの特性を評価し、トラップの深さや脱出頻度などのパラメータの抽出を可能にする。

3. 研究の方法

MIS 素子は石英基板上に金電極を 30 nm 蒸着、絶縁層として SiO_2 と PMMA をそれぞれ 300、250 nm、有機半導体層と金をそれぞれ 30 nm 蒸着という手順で作成する。この MIS 素子をマイクロ波空洞共振器に挿入し、電荷注入に伴うマイクロ波の反射特性を評価する。注入した電荷数 N は、素子に流れ込む電流を積算することによって定量することが可能である。これに対して、反射マイクロ波強度の変化量 ΔP_r は物質の伝導度 σ と比例関係にあるため、既知の伝導度を持つ材料であらかじめ決定しておいた比例係数を用いて、反射マイクロ波強度の変化量から有機半導体層の伝導度の変化を定量することが可能である。これらを用いて、絶縁体界面における移動度を評価する。

4. 研究成果

(1) アルキル置換位置が異なる 4 種類の C12-BTBT 異性体 (図 1) を半導体層として用いた Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) 素子に対して FI-TRMC 測定を行い、界面における局所正孔移動度を見積もった。

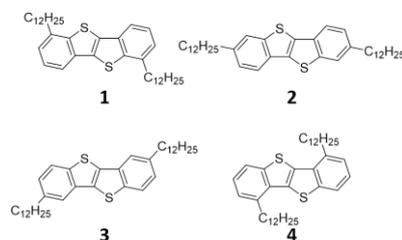


図 1. C12-BTBT 位置異性体の化学構造

まずは MIS 素子が 1-2 nF 程度の静電容量を持つキャパシタとしての動作することを確認した。例えば、10 Hz の矩形波電圧を印加すると図 2a のように半導体層へ電荷が注入される。この静電容量は SiO_2 、PMMA の比誘電率をそれぞれ 4 とした場合 1.4 nF 程度と見積もられるため妥当な値である。半導体層への電荷注入に伴い、反射マイクロ波強度の増大が観測される (図 2b)。

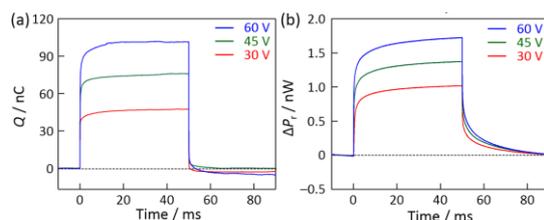


図 2. MIS 素子への電荷注入量と空洞共振器からの反射マイクロ波強度の時間変化
反射マイクロ波の変化から見積もられる伝導度と正孔注入密度の関係から、正孔移動度

を見積もることができる。他の異性体が $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えてこない中、2,7-体が平均 $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と異性体の中で特異的に高い正孔移動度を示した。X 線単結晶構造解析と Hirshfeld analysis により結晶構造を確認すると、2,7-体はヘリングボーン構造を取っているが、他の異性体は π スタックに近いパッキング構造を有していた。たとえ BTBT コアを有していてもパッキング構造によっては低い移動度に留まるということが強く示唆される結果である。実際 Cyclic Voltammetry により見積もられた第一酸化電位は全ての異性体で $0.879\text{--}0.956 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ と似通った値を示した。これに対して光電子分光により見積もられたイオン化ポテンシャルは、他の異性体はおおむね 5.9 eV であるのに対して、2,7-体のみが 5.27 eV と低い値を示した。この 0.6 eV もの HOMO の上昇は孤立分子から凝集相に移行する間に 2,7-体の特異的な電子特性が反映されていると考えてよく、非常に大きい分子間相互作用が示されている。

BTBT の π 共役系を拡張させた Bis[1]benzothieno[2,3-*d*;2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophene (BBTBDT) 誘導体 (図 3) について、先と同様の MIS 素子を用い FI-TRMC 法によりその構造-電荷輸送特性の関係を調べた。

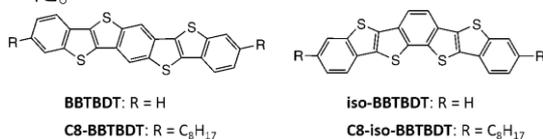


図 3. BBTBDT 誘導体の化学構造

反射マイクロ波強度から見積もられる伝導度と注入電荷量をプロットすると、どちらの誘導体でも良好な直線関係が得られ、BBTBDT、iso-BBTBDT は、蒸着膜/PMMA 界面においてそれぞれ $4.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の正孔移動度を有していることが明らかとなった (図 4)。

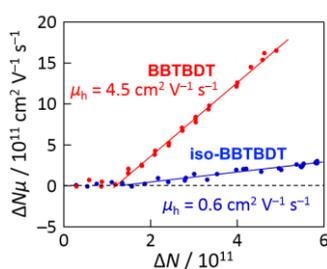


図 4. BBTBDT 誘導体の注入電荷量とマイクロ波伝導度のプロット

これまで報告されている BBTBDT の正孔移動度は蒸着膜の FET において最高 $0.47 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。注入電荷密度が少ない時に見られる不感領域は後に示すとおり界面における深いトラップに対応していると考えられ、ここから推定されるトラップ密度は $6.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。BBTBDT が iso-BBTBDT と比較して 7 倍以上も高い正孔移動度を与える結果となったが、これは

BBTBDT が持つ強い分子間相互作用に起因していると考えられる。実際、電子吸収スペクトルでは、クロロホルムに溶解した分散状態において吸収末端はどちらも 400 nm と同程度であるが、石英基板の上に蒸着で成膜した凝集状態では BBTBDT が iso-BBTBDT に比べて大きく長波長シフトする。この吸収端より、凝集に伴うバンドギャップの変化量は BBTBDT、iso-BBTBDT においてそれぞれ 0.34 、 0.14 eV と見積もられる。この強い分子間相互作用の由来を調べるため、BBTBDT、iso-BBTBDT それぞれに対して DFT 計算を行った。HOMO の軌道分布に着目すると、iso-BBTBDT より BBTBDT の方が、原子半径の大きい硫黄原子上に多く分布していた。集合構造にも依存するが、分子から張り出した大きな原子上に HOMO が局在することで分子間の軌道の重なりに寄与する確率が高く、BBTBDT の方が強い分子間相互作用を有しやすいと推測される。

(2) 既存のマイクロ波伝導度測定法とは異なり、FI-TRMC では、印加電圧を調整することで注入電荷量を正確に調整することが可能である。この特性を用いて、有機薄膜に存在する界面トラップの密度を見積もることに成功した。測定試料としては、OFET 分野で広く用いられているペンタセンを用い、絶縁体としては PMMA を使用した。注入電荷量とマイクロ波伝導度の変化をプロットすると、その傾きよりペンタセン内での電荷キャリア移動度は $8.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度と見積もることが出来る (図 5)。このプロットでは、電荷注入を行ってもマイクロ波伝導度の変化が小さい不感領域と注入電荷量に線形比例してマイクロ波伝導度が増えていく線形領域が見られる。この結果は、低キャリア濃度領域では大半のキャリアがトラップされ (図 5 (i))、全てのトラップが埋まってから注入キャリアによるマイクロ波信号が現れる (図 5 (ii)) ことを示唆している。閾電圧の値から Pentacene と PMMA の界面に存在するトラップの密度は $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と求まり、他測定法によって測定されたトラップ密度と良い相関を示す。

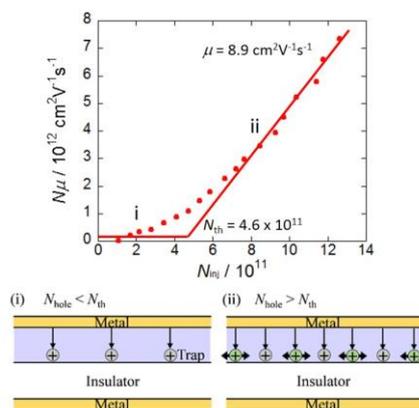


図 5. 注入電荷量とマイクロ波伝導度のプロットと不感領域(i)と線形領域(ii)の模式図

しかしながら、(i)の領域でも全てのキャリアが完全にトラップされているわけではなく、マイクロ波伝導度が現れている。これはペンタセンと PMMA の界面におけるトラップの深さは熱励起によって抜けることが可能なほど浅いことを示唆している。このことを確かめるために、絶縁体の種類とペンタセンの蒸着温度を変えてペンタセンのグレインサイズを変えて、FI-TRMC 測定を行った。その結果が図 6 である。

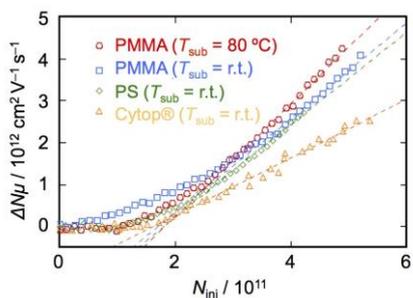


図 6. さまざまな絶縁体と蒸着温度における注入電荷量とマイクロ波伝導度のプロット

注入電荷量とマイクロ波伝導度の相関から分かるように、線形領域の x 切片であるトラップ密度に大きな変化は無いのに対して、線形領域の傾きである電荷キャリア移動度は大きく変化していることが分かる。マイクロ波による伝導度測定は、マイクロ波によるキャリアの並進輸送距離が局所的であることが特徴で、材料の本質的移動度が評価できる。しかしながら、絶縁体の変化により、キャリア移動度が大きく変化していることは、グレイン境界の存在するトラップによると考えられる。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、それぞれの試料のグレインサイズを測定し、その情報を元に 2 次元拡散モデルを適用した結果、グレイン境界に存在するトラップにキャリアがトラップされ、抜け出すのに必要な時間は 9.4 ps と見積もることが出来た。

更に、トラップの深さを評価するために、新たに複素誘電率解析法を確立した。既存の FI-TRMC 測定では、マイクロ波を空洞共振器の共振周波数に合わせて測定を行っていたが、新たな測定法では、マイクロ波の周波数を変調させながら、マイクロ波伝導度の周波数依存性を測定する。空洞共振器の共振特性を現す Q カーブは共振周波数付近で放物線として近似することが出来る(図 7)。

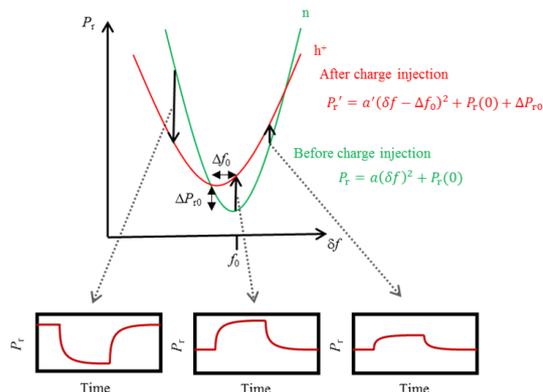


図 7. 電荷注入前(緑)と電荷注入後(赤)の Q カーブ

この Q カーブの縦ずれが伝導率の変化に対応し、横ずれが誘電率の変化に対応する。マイクロ波伝導度の周波数依存性を調べることで、測定材料の伝導率変化だけでなく、誘電率変化も同時に測定することが可能である。有機材料における誘電率変化は主にトラップされたキャリアによるものであり、誘電率変化を解析することで、トラップ深さを見積もることが出来る。近年、高いキャリア移動度を有することで注目されている C8-BTBT に対してこの測定を行った結果、トラップ深さは 9.1 meV と見積もることに成功した。

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 13 件)

W. Choi, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, M. Yokoyama, and S. Seki

Non-contact, non-destructive, quantitative probing of interfacial trap sites for charge carrier transport at semiconductor-insulator boundary

Appl. Phys. Lett., **105**, 033302 (2014).

DOI: 10.1063/1.4891052

R. Sekiya, Y. Tsutsui, W. Choi, T. Sakurai, S. Seki, Y. Bando, and H. Maeda

Ion-Based Assemblies of Planar Anion Complexes and Cationic Pt(II) Complexes

Chem. Commun., **50**, 10615-10618 (2014).

DOI: 10.1039/C4CC04565C

Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, W. Matsuda, K. Kato, M. Takata, M. Miura and S. Seki

Evaluation of Intrinsic Charge Carrier Transporting Properties of Linear- and Bent-Shaped π -Extended Benzo-Fused Thieno[3,2-b]thiophenes

Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 9624-9628 (2015).

DOI: 10.1039/C5CP00785B

T. Sakurai, Y. Tsutsui, W. Choi, and S. Seki

Intrinsic Charge Carrier Mobilities at Insulator-Semiconductor Interfaces Probed by Microwave-Based Techniques: Studies with Liquid Crystalline Organic Semiconductors

Chem. Lett., **44**, 1401-1403 (2015).

DOI: 10.1246/cl.150593

Y. Tsutsui, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, T. Sakurai, J.-B. Arlin, C. Ruzi e, A. Aliev, A. Ciesielski, S. Colella, A. R. Kennedy, V. Lemaur, Y. Olivier, R. Hadji, L. Sanguinet, F. Castet, D. Beljonne, J. Cornil, P. Samor , S. Seki, and Y. H. Geerts

Unraveling Unprecedented Charge Carrier Mobility through Structure Property Relationship of Four Isomers of Didodecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene

Adv. Mater., **28**, 7106-7114 (2016).

DOI: 10.1002/adma.201601285

J. Inoue, Y. Tsutsui, W. Choi, K. Kubota, T. Sakurai, and S. Seki

Rapid Evaluation of Electron Mobilities at Semiconductor–Insulator Interfaces in an Ambient Atmosphere by a Contactless Microwave-Based Technique

ACS Omega, **2**, 164-170 (2017).

DOI: 10.1021/acsomega.6b00428

W. Choi, Y. Tsutsui, T. Sakurai, and S. Seki
Complex permittivity analysis revisited: Microwave spectroscopy

of organic semiconductors with resonant cavity

Appl. Phys. Lett., **110**, 153303 (2017).

DOI: 10.1063/1.4980078

R. S. Torrientes, J. Calbo, W. Matsuda, W. Choi, J. Santos, S. Seki, E. Orti, and N. Martin
Efficient

Benzodithiophene/Benzothiadiazole-Based n-Channel Charge Transporters

ChemPlusChem, **82**, 1-8, (2017).

DOI: 10.1002/cplu.201700047

M. Yamada, S. Sato, W. Choi, S. Seki, T. Abe, M. Suzuki, Y. Maeda, S. Nagase, and T. Akasaka
Temperature Dependence of Anisotropic Transient Conductivity of a La@C₂v-C82(Ad) Crystal

Chem. Lett., **46**, (2017)

doi:10.1246/cl.170279

V. S. Padalkar, D. Sakamaki, K. Kuwada, A. Horio, H. Okamoto, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, and S. Seki

π - π Interactions: Influence on molecular packing and solid state emission of ESIPT and non-ESIPT motifs

Asian J. Org. Chem., **5**, 938-945 (2016)DOI:

10.1002/ajoc.201600159

V. S. Padalkar, D. Sakamaki, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, and S. Seki

Highly emissive excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) inspired 2-(2'-hydroxy)benzothiazole-fluorene motifs: spectroscopic and photophysical properties investigation

RSC Adv., **5**, 80283-80296 (2015).

DOI: 10.1039/C5RA17980G

V. S. Padalkar, D. Sakamaki, K. Kuwada, N.

Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, and S. Seki
AIE Active Triphenylamine–Benzothiazole Based Motifs: ESIPT or ICT emission

RSC Adv., **6**, 26941-26949 (2016).

DOI: 10.1039/C6RA02417C

V. Padalkar, K. Kuwada, D. Sakamaki, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, T. Sakurai, and S. Seki

AIE Active Carbazole–Benzothiazole Based ESIPT Motifs: Positional Isomers Directing the Optical and Electronic Properties

Chem. Select, **2**, 1959-1966 (2017).

DOI: 10.1002/slct.201602044

[学会発表] (計 19 件)

Shu Seki

Non-Destructive Probing of Charge Carrier Transport in Electronic Conductive Molecular Materials and Their Interfaces

International Symposium of Integrated Molecular/Materials Science and Engineering 2014

2014 年 11 月 1~3 日

Southeast University, Nanjing, China

(口頭発表、基調講演)

Shu Seki

Electron mass and conductivity on pi-conjugated molecules in their condensed phases and at interfaces

Solvay Workshop on "Charge, spin, and heat transport in organic semiconductors"

2016 年 11 月 15~17 日

Universite Libre de Bruxelles, Belgium

(口頭発表、招待講演)

筒井 祐介、崔 旭鎮、櫻井 庸明、関 修平
マイクロ波を用いた低分子有機半導体の局所伝導度評価法の開発

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会

2016 年 9 月 13~16 日

新潟県 朱鷺メッセ

(口頭発表、招待講演)

関 修平

マイクロ波を用いた電荷輸送の非接触・非破壊計測と界面・高圧下伝導計測への展開

第 64 回高分子討論会

2015 年 9 月 15~17 日

東北大学川内キャンパス

(口頭発表、招待講演)

Shu Seki

Electron Mobility of Zero, One and Two Dimensional Nanocarbons in their Bulk States / Interfaces

PACIFICHEM2015

2015 年 12 月 15~20 日

Honolulu, Hawaii USA

(口頭発表、招待講演)

他 1 4 件

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：酸化グラフェン還元体導電性評価方法

発明者：古川一暁、関修平、他

権利者：NTT、大阪大学

種類：

番号：特願 2015-164460 特開 2017-044475

出願年月日：2015.8.24

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_06/index-j.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

関 修平 (SEKI, Shu)

京都大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：30273709

(2)研究分担者

櫻井庸明 (SAKURAI, Tsuneaki)

京都大学大学院工学研究科・助教

研究者番号：50632907

佐伯昭紀 (SAEKI, Akinori)

大阪大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10362625

(3)研究協力者

崔 旭鎮 (CHOI, Wookjin)

京都大学大学院工学研究科・研究員

筒井祐介 (TSUTSUI, Yusuke)

京都大学大学院工学研究科・研究員

松田若菜 (MATSUDA, Wakana)