

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20550162

研究課題名（和文） クリーンドーピングに基づくポリマー半導体の電子機能の高度化

研究課題名（英文） pgrading electronic functions of semiconducting polymers based on clean doping

研究代表者 市川 結（MUSUBU ICHIKAWA）
信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：80324242

研究成果の概要（和文）：

ポリチオフェン（P3HT）溶液への揮発性添加剤トリフルオロメチルベンゼン（TFMB）添加によるポリマートランジスタの特性向上を検討した。主溶媒を変化させた結果、主溶媒の沸点がTFMBより低いとき、特性向上が得られた。沸点の違いから、塗布成膜後の乾燥過程で両溶媒の組成が変化し、貧溶媒であるTFMBによるP3HT凝集が重要であることがわかった。また、TFMBと沸点がほぼ等しい飽和炭化水素であるメチルシクロヘキサンを添加溶媒とした結果、TFMBとP3HTの電荷移動相互作用の寄与が示唆された。

研究成果の概要（英文）：

We investigated the effects of volatile additives, trifluoromethylbenzene (TFMB) in the solutions used to prepare thin-film transistors (TFTs) of regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT). The additives improve the performance of the resulting TFTs when the boiling point (T_b) of the major solvent is lower than that of the additive. The relative T_b of the solvent and additive affected the film formation, with the TFMB remaining at the final stage of thin film deposition influencing the precipitation of P3HT aggregates. In addition, charge transfer interactions between P3HT and TFMB may also improve the performance of the resulting TFTs from another experiment using methylcyclohexane, a saturated hydrocarbon, as the volatile additive, whose T_b is almost the same as TFMB.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：有機エレクトロニクス

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機トランジスタ，ポリマートランジスタ，ポリチオフェン，貧溶媒効果，電荷移動相互作用

1. 研究開始当初の背景

共役ポリマーの半導体特性を用いたエレクトロニクスの進展が期待されている。溶液塗布法によって形成されるポリマーエレクトロニクス薄膜は、低コスト省資源・省エネルギー型の次世代エレクトロニクスの基盤技術として期待される。一方で、ウエット法により形成された薄膜のエレクトロニクス特性は、低分子を清浄な真空下で蒸着形成した薄膜と比較すると性能上の問題点があることも良く知られている。この理由として、ウエット成膜に用いられるポリマー材料の高純度化の困難性が指摘されることが多いが、それに加えて、ウエット成膜に特有の溶媒や外雰囲気などに由来する不純物混入も予想される。高純度化の可能な低分子半導体材料が清浄真空下で成膜される点と大きく異なる点である。ところが、有機 EL デバイスなどで実用化が進む真空蒸着法により作製される低分子型エレクトロニクス薄膜も問題が指摘されている。すなわち、アモルファス性材料を用いて形成されているため、機能の高度化には限界があることである。今後、有機半導体が次世代エレクトロニクスの基盤材料となるためには、これまで主に検討されてきた分子構造（一次構造）に加えて、分子同士の配列様式など高度な高次構造の制御が重要となってくる。

提案者は、ポリマートランジスタ作製における溶媒効果の検討を行い、電子ドナー性のポリマー半導体成膜に対し、電子アクセプター性溶媒を用いることにより優れたトランジスタ特性を引き出せることを見出した。すなわち、溶媒の沸点や蒸気圧が膜形成に影響することが知られているが、得られた結果はそれら溶媒物性では解釈できず、むしろ、電子ドナー性の高い p 型ポリマー半導体であるポリチオフェンと電子受容性を有するオルトジクロロベンゼン(DCB)の間の電荷移動相互作用が効果をあたえたと考えられた。

DCB などの電子受容性の大きな溶媒を用いた場合、溶質・溶媒分子間の相互作用により、半導体ポリマーは p 型ドープと類似の状態になると予想される。ポリマー半導体は、通常 共役高分子であり、ドープされた状態は、キノイド性が高まり主鎖骨格の共平面性が向上すると考えられる。事実、量子化学計算により算出したビス（メチルチオフェン）の生成熱の 2 面角依存性を中性およびカチオン状態と比較すると、カチオンの方が高い共平面性を示すことが示された。溶液中でのポリマー鎖の共平面性の向上は成膜後の共平面性の向上を引き起こし、結果として、薄膜中のラメラ型高次構造を可能とする。その結果、優れたトランジスタ特性が得られてい

ると考えている。

一方、強力な電子受容性物質をドーパントとして添加しても同様の効果が期待できるが、これらのドーパント物質は成膜後も膜中に残留し、トランジスタの OFF 特性を著しく悪化させる。溶媒を乾燥により除去可能なドーパントと見なすことで、成膜後にドーパントが残留しないクリーンドーピングが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、溶液塗布法により作製されるポリマーエレクトロニクス薄膜におけるポリマー・溶媒分子間の電子的（電荷移動的）相互作用の重要性に着目し、溶媒を脱離可能なドーパントと捉えることで、溶媒によるクリーンキャリアドーピング効果とそれに基づくポリマー半導体薄膜の高次構造構築の可能性の探求と、ポリマーエレクトロニクスデバイスの高性能化について検討する。この研究により、高度な分子配列に基づいた優れた機能の発現が必要とされる次世代有機エレクトロニクスにおいて、溶液塗布成膜プロセスが本質的に内包する可能性が発展し、共役ポリマーの有用性が高められる。

ポリマー特有の低コスト・省エネルギー膜形成プロセスである溶液塗布法によるポリマーエレクトロニクス薄膜の高度化は、共役ポリマーの科学技術応用に新展開をもたらすものと期待される。

本研究は、溶液塗布成膜プロセスにおける溶質・溶媒分子間相互作用の重要性を明らかにすることを目的とする。その結果、溶液塗布成膜プロセスが有機エレクトロニクス薄膜の形成法として、コスト面のみならず性能面でのアドバンテージを得ることとなる。

3. 研究の方法

図 1 に示すレジオレギュラーポリ（3 - ヘキシルチオフェン）(P3HT) をポリマーとして選択し、溶液からスピンコート法で薄膜を形成する。溶媒には、表 1 に示す比較的強い種々の電子受容性溶媒を用いることを当初予定していたが、第一候補と考えたトリフルオロメチル基置換ベンゼン（TFMB）に P3HT が溶解しなかったため、TFMB を良溶媒に添加し、揮発性ドーパントとして用いることとした。用いた良溶媒は、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、トルエン、四塩化炭素、ジクロロベンゼン、キシレンである。作製した TFT の構造を図 1 に併せて示す。

表 1 当初使用予定の電子受容性溶媒

Solvent	Electron Affinity (eV)	Dipole (debye)
DCB	-0.78	2.64
TFMB	-0.59	3.10

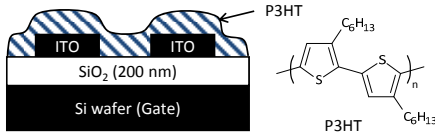
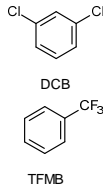


図 1 研究に用いたトランジスタの構造と用いたポリマー半導体 (P3HT) の化学構造

4. 研究成果

図 2 に P3HT の四塩化炭素溶液に TFMB を四塩化炭素に対して 10 : 1 で添加し、作製した TFT の出力特性と伝達特性を示す。また、添加しない場合のそれらも比較のために示してある。図から明らかなように添加によって電流が大幅に増加している。飽和ドレイン電流 ($I_{D,sat}$) のゲート電圧依存性を表す下式を用いて、移動度 (μ_{FET}) を算出した。

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} C_i \mu_{FET} (V_G - V_T)^2$$

ここで、 W , L , C_i , V_G , V_T はそれぞれ、チャネル幅 (2 mm)、チャネル長 (30 μm)、ゲート容量 (18 nF/cm²)、ゲート電圧、しきい電圧を表す。未添加の場合の移動度は 7.4×10^{-3} cm²/Vs であったのに対し、添加した場合は 4.8×10^{-2} cm²/Vs と 6 倍以上向上した。

表 2 に各 TFMB 添加率におけるトランジスタ特性をまとめる。表からわかるように、添加によって移動度以外の他のトランジスタ特性パラメータも向上し、TFMB 添加は大変効果的であることがわかる。TFMB 添加によるトランジスタの性能向上のメカニズムを検討するため、沸点や誘電率などの異なる種々の主溶媒を用いた P3HT 溶液に TFMB を添加し、トランジスタを作製した。作製したトランジスタの移動度を図 3 にまとめる。

主溶媒が四塩化炭素、クロロホルム、THF のとき特性向上が達成されているがキシレン、オルトジクロロベンゼン、トルエンではほとんど特性向上は達成されないことが図からわかる。表 3 に示す各溶媒の物性と併せて考えると、向上が得られるものは比較的低沸点の溶媒のみであることがわかる。また、その他の物性、たとえば誘電率や溶解度などは相関はない。同じく表内に記載された TFMB の沸点と比較すると、TFMB の沸点より溶媒沸点が低い場合に特性向上が実現される。これは、貧溶媒である TFMB と良溶媒で

ある主溶媒の濃度比率が成膜乾燥課程でダイナミックに変化することが、特性向上の要因であることを示している。良溶媒の沸点が貧溶媒である TFMB より低い場合、乾燥と共に貧溶媒比率が上昇し、その貧溶媒効果によって、トランジスタの特性向上が実現されたものと考えられる。

揮発性添加剤として電子受容性をもつ TFMB を P3HT 溶液に添加することによって、作製されるポリマー半導体の特性を改善できることを見だし、その特性向上が貧溶媒効果と電荷移動相互作用に基づくことを明らかにした。

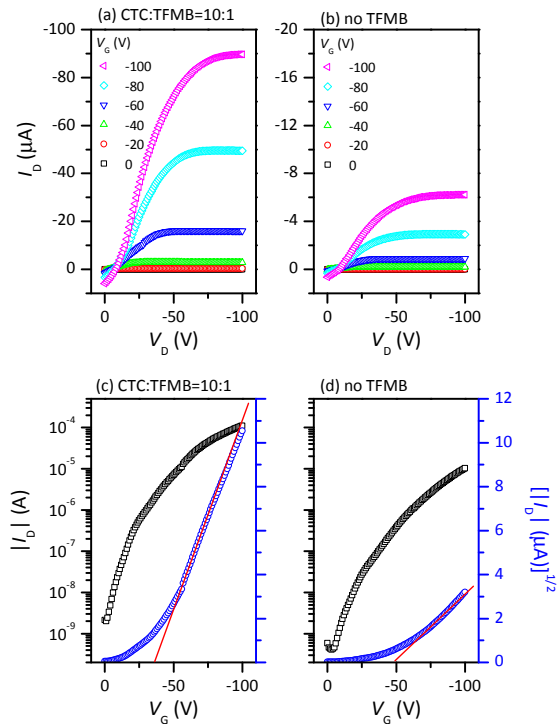


図 2 TFMB 添加および未添加の四塩化炭素 (CTC) 溶液から調製した P3HT トランジスタの出力(a,b)及び伝達特性(c,d)

表 2 種々の割合で TFMB 添加した四塩化炭素溶液から作製した P3HT トランジスタの各トランジスタ特性の平均値

CTC:TFMB	μ_{FET} (10 ⁻² cm ² /Vs)	V_T (V)	On/off ratio (10 ²)	SS (V/decade)	No. of samples
No TFMB	0.651 ± 0.282	-48.8 ± 2.6	0.18 ± 0.16	12.5 ± 2.9	15
100:1	1.72 ± 0.48	-52.6 ± 1.5	0.13 ± 0.03	11.7 ± 0.9	12
50:1	3.25 ± 0.50	-47.3 ± 2.2	1.8 ± 2.7	8.1 ± 2.7	4
10:1	3.97 ± 0.87	-35.7 ± 3.7	1.0 ± 0.7	6.8 ± 1.8	6
5:1	2.66 ± 0.57	-34.4 ± 3.3	1.6 ± 1.0	3.8 ± 0.5	10

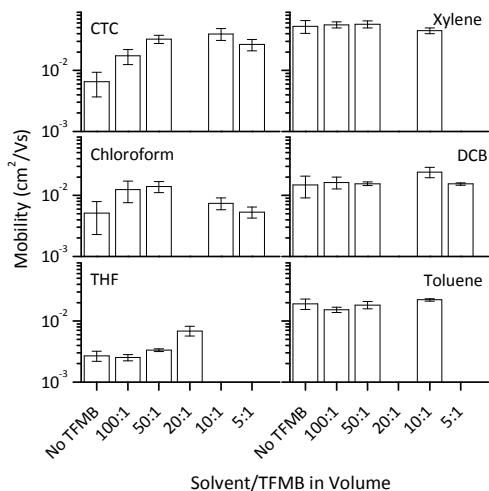


図3 種々の溶媒に TFMB を添加し作製した P3HT トランジスタの移動度

表3 用いた溶媒と揮発性添加剤 TFMB, メルシクロヘキサン (MCH) の溶媒物性

Solvent	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	density (g/ml) at 20 °C	Specific permittivity	Solubility of P3HT (wt%) at 40 °C
CTC	77	-23	1.60	2.4	11.4
<i>p</i> -Xylene	138	13	0.861	2.3	0.568
Toluene	110	-95	0.866	2.4	1.37
DCB	180	-18	1.31	9.9	9.52
THF	65	-108	0.888	7.5	2.26
Chloroform	61	-64	1.49	4.8	10.3
TFMB	102	-29	1.20	-	n.d.*
MCH	101	-126	0.77	-	n.d.*

n.d.: Not dissolved

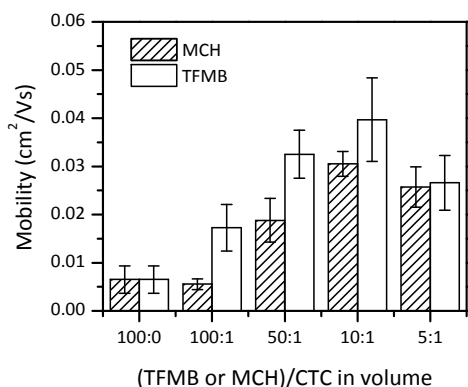


図4 MCH添加によるP3HT トランジスタの移動度向上 TFMB の結果は図3と同じ。

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1件)

Musubu Ichikawa, Kenta Yamamura, Hyeon-Gu Jeon, Miyako Nakajima, Yoshio

Taniguchi, Effects of volatile additives in solutions used to prepare polythiophene-based thin-film transistors, Journal of Applied Physics, **109**(5),124512-1-6 (2011). 査読有

[学会発表](計3件)

Musubu Ichikawa, Kenta Yamamura, Hyeon-Gu Jeon EFFECT OF ADDITIVES IN POLY THIOPHENE SOLUTION FOR PREPARING THIN-FILM TRANSISTORS, XIX International Materials Research Congress 2010, 2010/8/16, Cancun (Mexico)

山村健太, 全現九, 谷口彬雄, 市川結, ポリマートランジスタにおける調製溶液中の電荷移動相互作用と貧溶媒の効果, 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2009年11月22日, 富山県立大学

山村健太, 谷口彬雄, 市川結, ポリマートランジスタ作製における揮発性アクセプター添加とその溶媒効果, 応用物理学会・秋季大会, 2009年9月8日, 富山大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

市川 結 (MUSUBU ICHIKAWA)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号: 80324242

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし