

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15358

研究課題名(和文)高仕事関数を有する高分子電極によるオーミック接合の実現と高効率光電変換素子の開発

研究課題名(英文)High work function polymeric electrodes for Ohmic contact and efficient photoelectric conversion

研究代表者

山下 侑(Yamashita, Yu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMSポスドク研究員

研究者番号：80847773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高仕事関数電極として機能する、p型化学ドーピングされた高分子半導体材料を開発した。光・電子素子の特性向上において重要である仕事関数は多結晶白金を超える5.7 eVまでの値を実現した。課題であった大気不安定についてもドーパントイオンの高高さや、高分子とイオンの超分子共結晶構造に着目することで著しく改善した。さらに、比較的大気安定なn型ドーピング手法の開発にも成功し、3.9 eV程度の低仕事関数を有する高分子材料も実現した。ドーピングと積層構造作製手法を組み合わせることでダイオード素子の動作も確認しており、本研究はドーピングを用いた高性能な光・電子素子の実現に貢献すると期待している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子半導体を含む有機半導体は低コストな溶液プロセスによって大面積な光・電子素子を作製可能であり、今後の情報化社会を支える半導体材料として注目されている。有機半導体による素子は真性半導体状態である中性分子を用いて作成されることが多く、無機半導体素子に見られる高度なドーピング制御は実現していない。本研究は高分子半導体を化学ドーピングすることで高仕事関数や低仕事関数を有するドーパ薄膜を実現し、素子作製に十分な大気安定性を担保できることを明らかにした。本研究の手法を用いた高性能な光・電子素子の研究が進展することにより、低コスト・高性能な半導体素子の実現に寄与すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, high work function polymeric electrodes were developed through p-type chemical doping of polymeric semiconductors. Work function of 5.7 eV was achieved, which exceeds that of a Pt polycrystalline film. Ambient stability of such high-work-function polymers was improved dramatically through employment of large dopant ions and development of polymer-ion supramolecular cocrystal structures. A novel n-type doping method was also developed, which achieves low work function of 3.9 eV and moderate ambient stability. Employment of the chemical doping and lamination methods enabled fabrication of diode devices, which would contribute to develop high performance photo-electronic devices.

研究分野：機能性有機材料

キーワード：有機半導体 高分子半導体 化学ドーピング 仕事関数

1. 研究開始当初の背景

電極の仕事関数は電子素子および太陽電池・発光ダイオードなどの光電変換素子の特性に大きな影響を及ぼすことが知られており、仕事関数や伝導度、透明性の制御が可能である電極材料の開発が期待されている。透明性電極の代表例であるITO (Indium Tin Oxide) に高仕事関数化に有利な価電子帯におけるホール伝導を示す有機導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) -poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) を積層する構造は広く研究されている。しかしながら、その仕事関数は5.0 eV程度までにとどまる。これはトランジスタや太陽電池において用いられるp型有機分子性半導体の最高被占軌道(HOMO)に由来するイオン化ポテンシャル(IP)が5.0~5.8 eV程度であることを鑑みると十分に高い仕事関数であるとは言えない。すなわち、PEDOT:PSSと多くのp型有機半導体はオーミック接合ではなく、ショットキー接合を形成すると予想される。有機薄膜太陽電池でもオーミック接合が光電変換効率の向上に有効であることが最近に示されており[1]、高仕事関数電極を開発する重要性が認識されている。

申請者は5.4 eVなど貴金属に匹敵する高仕事関数を有する電極材料として、高分子半導体をp型化学ドーピングすることで作製する導電性高分子が有望であることを見出ししてきた。高分子半導体は共役構造を有する高分子材料であり、HOMOや最低空軌道(LUMO)にホールや電子を注入することで電気伝導性を示す。強力なp型ドーピングによってHOMOに由来するバンドにホールを高密度($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)注入すると、フェルミ準位がバンド内部にシフトし、5.4 eV程度の仕事関数が実現することを報告している[2]。高分子配向制御も組み合わせると 1000 Scm^{-1} 程度の高伝導度も実現可能であり、これらは高仕事関数電極材料として好ましい特徴である。

化学ドーピングされた高分子半導体は高仕事関数電極材料として有望であると期待されるが、そのデバイス応用は限定的であった[3]。化学ドーピングにより、どの程度までの仕事関数が実現するのか、また、デバイスに用いた際に仕事関数値から期待されるような良好な動作を示すのかを検証することが必要である。ここでは、高仕事関数と安定性の両立も課題となる[4]。

2. 研究の目的

化学ドーピングによって高仕事関数を有する高分子材料を開発し、どの程度までの高仕事関数が高ドーピング状態において実現できるか検討する。この際にホールとともに導入されるアニオン分子種に着目し、高仕事関数の実現、および、その安定性に対してどのような影響をアニオン分子種が与えるのかを明らかにする。これらを通して、高仕事関数電極材料として有望な高分子材料を開拓する。

開発された高分子材料によって、デバイス応用に望ましいキャリア注入特性が実現するかを検証する。ここでは、化学ドーピングされた高分子材料を含む積層構造を形成し、その電流電圧特性などに基づいてキャリア注入特性を議論する。電流電圧特性と光電子分光測定による仕事関数評価結果などを総合的に考察することにより、高分子材料の電子状態と注入特性の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

申請者が開発した「アニオン交換ドーピング」(図1)をはじめとしたドーピング手法を用いることで、アニオン種に対する仕事関数やその安定性の振る舞いを検証する。高分子半導体の化学ドーピングでは一般に酸化還元反応が用いられており、p型ドーピングは酸化剤によって高分子半導体を酸化することによって実現される。ここで、酸化剤として振る舞うドーパント分子の安定性や凝集制御などが効率的なドーピング実現への課題であった。申請者が開発した手法では、まず、ドーパント分子が高分子半導体薄膜から電子を引き抜いてラジカルアニオンとなる。このアクセプター分子のラジカルアニオンをその場で100%に近い効率で他の安定な閉殻アニオンに交換する。これによってホール注入された高分子半導体に自在に選択した閉殻アニオンをドーピング可能であり、この手法をアニオン交換ドーピングと呼んでいる。このプロセスでは従来の3倍程度のドーピング量を薄膜の結晶性や安定性を犠牲にすることなく実現できる。化学ドーピングされた高分子半導体の仕事関数や電子状態を光電子分光により評価し、電気伝導性、安定性および注入特性については電気伝導測定により評価する。

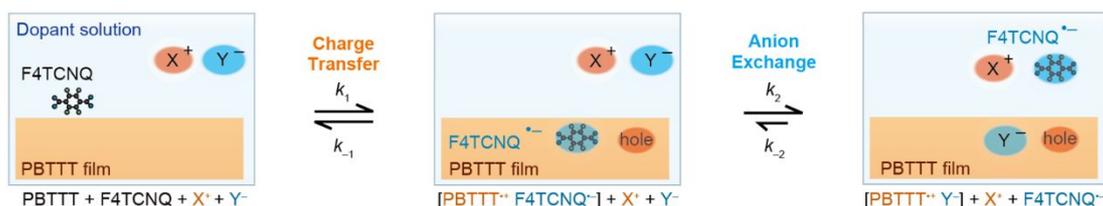


図1. アニオン交換ドーピングの模式図。

4. 研究成果

超分子共結晶構造を有する導電性高分子における高仕事関数と安定性の実現

まず、結晶性高分子半導体である Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBT TT) に対して種々の閉殻アニオンを導入し、仕事関数および安定性を評価した。PBT TT は溶液からのスピコートによりラメラ構造を形成する(図2)。これを新規に開発したラジカル塩ドーパントの溶液へ浸漬することで p 型ドーピングを施した。ラジカル塩ドーピングは強力な酸化剤として作用する Tris(4-bromophenyl)amine(TBPA) ラジカルカチオンと閉殻アニオンから構成され、TBPA^{•+}が半導体を酸化することでホールを注入し、注入されたホールの正電荷と閉殻アニオンが対形成をする。閉殻アニオンとしては PF₆⁻、SbCl₆⁻、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(TFSI⁻)を用いた。例えば TBPA-TFSI を用いた場合には、アニオン交換ドーピングと類似して TFSI⁻が PBT TT 薄膜に導入される。本手法により p 型ドーピングされた PBT TT 薄膜は 500 S cm⁻¹程度の伝導度を示しており、効率的なドーピングが生じることが確認された。

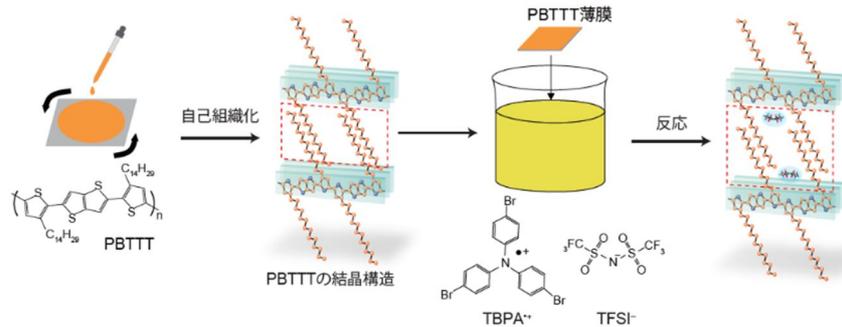


図2 PBT TT ドーピング薄膜の作製プロセス模式図。

ドーピング状態における PBT TT 薄膜の仕事関数を評価するために光電子分光収量法測定を実施した。ドーピング前の状態では HOMO バンド端に由来する 4.8 eV のイオン化ポテンシャルが観測された。ドーピング後には光電子収量の立ち上がり位置は著しくシフトし、5.6 eV となった。なお、高導電性を示すドーピング後の測定値は仕事関数に相当する。観測された高仕事関数は主に、HOMO バンド内にフェルミ準位がシフトしたことに由来すると考えられる。本ドーピング手法では XPS 測定や Hall 効果測定から PBT TT 繰り返しユニット辺りに 1 つのホールと TFSI⁻ が導入される half filled に近いドーピング量が実現していることを確認した。このような強力な p 型ドーピングによって 5.6 eV という白金に匹敵する仕事関数が実現したと考えられる。

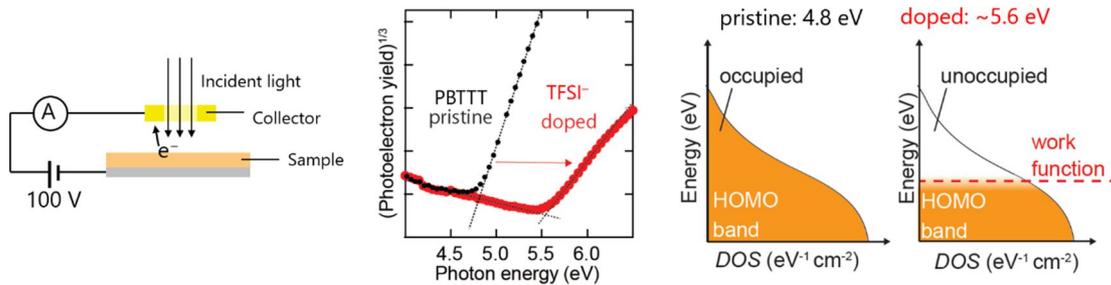


図3 光電子収量分光法によるイオン化ポテンシャルおよび仕事関数の評価。測定手法の模式図(左)、ドーピング前後における測定結果(中央)、および電子状態の変化の模式図(右)。

ドーピング後の薄膜について大気安定性を評価したところ、TFSI⁻を導入した場合には PF₆⁻や SbCl₆⁻を導入した場合よりも著しく大気安定性が高いことが判明した。これについて考察するために薄膜構造について X 線回折測定を用いて評価した。まず、PBT TT 薄膜の面内および面外方向の周期性がドーピング後に保持されており、閉殻アニオンはラメラ構造の層間に導入されていることが示された。TFSI⁻ドーピング後の面外方向の回折像は 5 次回折(500)まで観測されているが、(300)のみ観測されない特徴的なパターンを有していた。このように特定の回折次数のみ観測されない現象は結晶構造に由来すると考えられる。そこで実験結果と対応する結晶構造をシミュレーションしたところ、図4に示すように PBT TT とドーパントの TFSI⁻が超分子共結晶構造を形成していることが示された。この構造を面外方向から見ると、PBT TT のアルキル鎖の間の空隙を TFSI⁻が占有・被覆していることが分かる。簡単な溶液プロセスによる化学ドーピングにおいて、酸化還元反応を起点として TFSI⁻と PBT TT の超分子共結晶構造が組みあがったと言える。この超分子構造において PBT TT 骨格を TFSI⁻によって被覆する配置となっており、これがドーピング劣化を引き起こす水の PBT TT への吸着を妨げることで安定性を向上した可能性がある。以上の結果は Communications Materials 誌 (2021) に報告した。

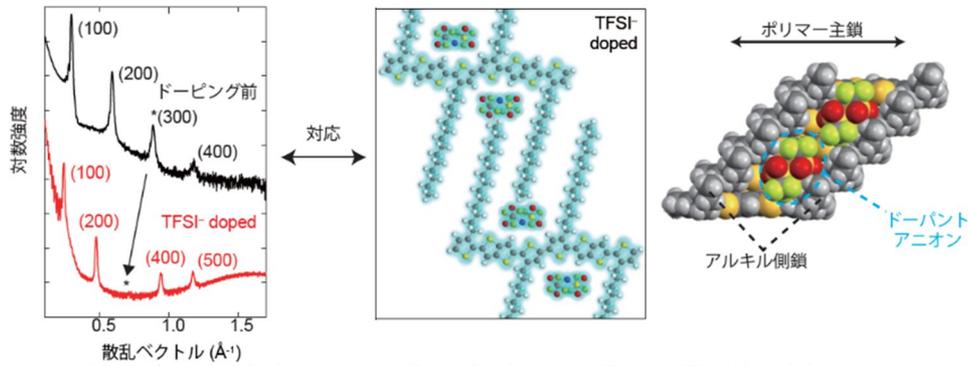


図4 TFSI⁻ドーピングされた PBTBT 薄膜における超分子共結晶構造。面外方向 X 線回折の測定結果(左)、測定結果と対応する共結晶構造(中央)、共結晶構造の上面図(右)

高いアニオンのドーピングによる仕事関数と安定性への影響

ドーピング薄膜の安定性には大気中の水が関わっていると考えられ、吸湿性を抑制するには前述した超分子構造の制御の他には吸湿性の低い材料を活用することが挙げられる。TFSI⁻よりさらに吸湿性が低いと予想されるアニオンとしては、より高い TFPB⁻ (図5) が挙げられる。しかしながら、TFPB⁻ は PBTBT のアルキル鎖間の空隙より大きく、結晶性を保持したまま PBTBT に導入することは困難である。そこで高分子半導体として PBTBT よりもアルキル鎖の導入間隔が疎である PNDTBT-C20 を用いた。この場合には TFSI⁻ および TFPB⁻ がアニオン交換ドーピングによって結晶性を乱さずに導入可能であることが判明した。さらに、TFSI⁻ を導入したサンプルと比較すると、TFPB⁻ を導入した薄膜では大気安定性が向上するとともに、仕事関数が増大し、5.7 eV という多結晶白金を超える値に達した。高いアニオンを導入したこと由来して仕事関数が増大する効果は、アニオンと高分子の間で形成されるダイポールモーメントに由来している可能性を示している。図4で示したように 骨格の上下にアニオンが導入される構造において、薄膜最表面側に注目する。ここでは電子伝導を担う 共役骨格の外側にアニオンが位置しており、 共役骨格と最表面のアニオンが形成するダイポールは仕事関数を高くする効果を生じると考えられる。このような効果は高いアニオンほど大きくなると予想され、今回 TFPB⁻ ドーピング膜において観測された高仕事関数の実現に寄与している可能性がある。以上の結果は Communications Materials 誌 (2020) に報告した。

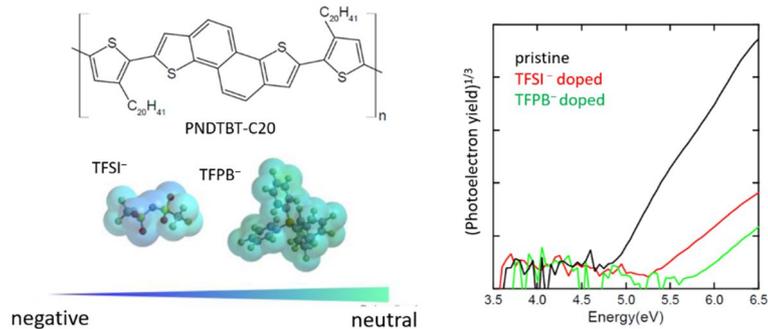


図5 用いた分子の化学構造および分子表面における静電ポテンシャル(左)、ドーピングされた PNDTBT-C20 薄膜における光電子分光収量法測定結果(右)

低仕事関数を実現する n 型ドーピングの開発

光・電子素子において電子とホール両方を用いる素子を作製するためには p 型だけではなく n 型ドーピングの開発も必要である。n 型ドーピングは p 型ドーピングと比較すると安定性やドーピング効率に問題が生じていた。これは大気下において水との酸化還元反応だけではなく、酸素との酸化還元反応も n 型ドーピングを阻害することが一因である。

申請者はダイマー化されたドーパントに着目し、溶液プロセスによって高分子半導体を n 型ドーピングする手法を開発した。本手法では n 型高分子半導体の LUMO に電子ドーピングするのに伴って、安定な閉殻カチオンを導入することが可能である。本手法により、ドーピング後の高分子半導体は 3.9 eV という小さなイオン化ポテンシャルを示した。このように浅い準位に電子を有する材料は、他の半導体材料に対して良好な電子注入特性を示すと予想される。また、従来に用いられてきたコバルトセンなどの n 型ドーピング材料では大気暴露によって速やかにドーピング効果が失われる一方で、本手法によりドーピングした高分子は比較的高い大気安定性を示した。これは、安定な閉殻カチオンによって高分子をドーピングしたことによる効果であると結論づけられた。以上の結果は Journal of Materials Chemistry 誌 (2020) に報告した。

ドーピングされた薄膜のデバイス応用

ドーピングされた薄膜を用いて光・電子素子を作製するにはドーピングされた薄膜と真性状態の薄膜を積層する技術が必要となる。積層構造は太陽電池や発光素子を含むダイオード型素子を実現する上で不可欠である。本研究ではソフトリソグラフィ手法[5]を用いることで、高分子半導体薄膜の転写によって積層構造を形成可能であることを確認した。金属 ドープ半導体 真性半導体 金属という積層構造では、真性半導体 金属間がショットキー接合となり、他の接合はオーミック接合となる。このダイオード構造において2桁以上の整流比を観測することに成功し、ドーピングされた高分子半導体がショットキー障壁に律速されない良好な注入特性の実現に寄与することを確認した。

本研究によって5.7 eVまでの高仕事関数、および3.9 eVまでの低仕事関数を有するドーピングされた高分子半導体薄膜が作製可能となり、かつ、デバイス作製プロセスに十分な大気安定性がイオン種や高分子とイオンの超分子構造制御により実現することが明らかとなった。デバイス作製に必要な積層構造をドープ半導体 真性半導体により作製することが可能となり、ドープ半導体薄膜を注入電極とすることにより、ショットキー障壁に由来するデバイス特性の制約を回避できることが示された。本研究により得られた知見はドーピングされた有機半導体による高性能な光・電子素子の発展に寄与すると期待している。

参考文献

- [1] J-K. Tan, P. K. H. Ho *et al.*, *Nat. Commun.* **9**, 3269 (2019).
- [2] Y. Yamashita, J. Takeya, S. Watanabe *et al.*, *Nature* **572**, 634 (2019).
- [3] Y. Kim, T. Lee *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1806697 (2019).
- [4] C. G. Tang, P. K. H. Ho *et al.*, *Nature* **539**, 536 (2016).
- [5] T. Makita, J. Takeya *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 2100033 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamashita Yu, Tsurumi Junto, Kurosawa Tadanori, Ueji Kan, Tsuneda Yukina, Kohno Shinya, Kempe Hideto, Kumagai Shohei, Okamoto Toshihiro, Takeya Jun, Watanabe Shun	4. 巻 2
2. 論文標題 Supramolecular cocrystals built through redox-triggered ion intercalation in π -conjugated polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-021-00148-9	査読の有無 有
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 Yamashita Yu, Jhulki Samik, Bhardwaj Dinesh, Longhi Elena, Kumagai Shohei, Watanabe Shun, Barlow Stephen, Marder Seth R., Takeya Jun	4. 巻 9
2. 論文標題 Highly air-stable, n-doped conjugated polymers achieved by dimeric organometallic dopants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4105 ~ 4111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC05931E	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 該当する
1. 著者名 Kohno Shinya, Yamashita Yu, Kasuya Naotaka, Mikie Tsubasa, Osaka Itaru, Takimiya Kazuo, Takeya Jun, Watanabe Shun	4. 巻 1
2. 論文標題 Controlled steric selectivity in molecular doping towards closest-packed supramolecular conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-020-00081-3	査読の有無 有
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 山下 侑、竹谷 純一、渡邊 峻一郎	4. 巻 89
2. 論文標題 分子とイオンと隙間で作る金属高分子	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 594 ~ 597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.89.10_594	査読の有無 無
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 山下 侑、竹谷純一、渡邊峻一郎	4. 巻 56
2. 論文標題 縮退電子系を有する結晶性高分子半導体 分子とイオンと空隙でつくる金属プラスチック	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 334~48
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 Ito Masato, Yamashita Yu, Mori Taizo, Ariga Katsuhiko, Takeya Jun, Watanabe Shun	4. 巻 119
2. 論文標題 Band mobility exceeding 10cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ assessed by field-effect and chemical double doping in semicrystalline polymeric semiconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 013302 ~ 013302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0052279	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 -

[学会発表] 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 山下侑
2. 発表標題 結晶性超分子構造を有する導電性高分子における高仕事関数と大気安定性の実現
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Tadanori Kurosawa, Kan Ueji, Shinya Kohno, Shohei Kumagai, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Shun Watanabe
2. 発表標題 Supramolecular cocrystals built through redox-triggered ion intercalation in lamellae of -conjugated polymers
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機半導体材料の製造方法、半導体デバイスの製造方法、水溶液、pH測定方法、pH測定装置、及び、センサ素子	発明者 山下侑、石井政輝、 有賀克彦、竹谷純 一、渡邊峻一郎	権利者 物質・材料研究 機構、東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-057792	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------