

超高速界面伝導診断法の開発

所属： 京都大学 工学研究科 分子工学専攻

助成対象者： 関 修平

共同研究者： 櫻井 庸明、酒巻 大輔

概要

本研究「超高速界面伝導診断法の開発」では、あらゆる半導体性材料、中でも有機分子性結晶を用いた電子素子の開発において、特にその素子構造の界面における電子輸送現象を、非接触・非破壊で完全実験的に定量分析する新しい測定手法・Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC)@Interfaces測定法を開発を目的としている。本年度は、有機分子性半導体である [1]Benzothieno[3,2-*b*][1] benzothiophene (BTBT)を対象として、側鎖置換位置が電荷輸送特性に与える影響について検討した。2つのドデシル基の置換位置が異なる4つのBTBT誘導体についてTRMC@Interfaces測定をおこなった結果、2,7位置換体(C12-2,7-BTBT)がその他より数十倍高い正孔移動度(約 $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を示すことが明らかになった。また、温度変調TRMC測定により、ジアルキル-2,7-BTBTのキャリアは室温付近においてもバンド機構によって伝導していることが示唆された。

abstract

In this research, "Development of Ultra-High Speed Diagnostic Method for Interfacial Conduction Phenomena", we aim to develop a new measurement method which can quantitatively analyze all semiconducting materials without contacting and destructing the targets. In this year, we investigated the influence of the side chain substitution positions on charge transport properties for [1]Benzothieno[3,2-*b*][1] benzothiophene (BTBT) derivatives. By applying the TRMC@Interfaces method on four BTBT derivatives with two alkyl groups with different substitution patterns, it was found that the 2,7-substituted derivative (C12-2,7-BTBT) shows much higher hole mobility ($170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) than other derivatives. In addition, the variable-temperature TRMC@Interfaces measurement suggested that the conduction mechanism in C8-2,7-BTBT is the band mechanism even at around room temperature.

研究内容

背景

1948年のEleyによるフタロシアン結晶の半導体性、1950年代の井口らによる芳香族化合物結晶の半導体性、また1970年代に白川らによる良質なPolyacetylene膜の伝導性に関する報告をきっかけに共役系が発達した低分子・高分子有機半導体の開発が進み、半導体性を示す共役材料を用いたデバイス（OFET, OLED, 有機薄膜太陽電池(OPVc)など）への応用、実用化が注目を集めている。これらのデバイスの動作において、電荷を輸送し、発光・光電変換などの機能を発現するほとんどの局面が、①電極-有機半導体・②有機半導体相互・③有機半導体-絶縁体の界面で引き起こされている。したがって、界面における電荷キャリアのダイナミクスは、有機半導体に限らず、従来の無機半導体も含めて最も重要な課題であると認識され、これまで素子特性解析やインピーダンス分光法といった巨視的電流解析技術、あるいは光電子分光法や顕微分光法などの界面状態の直接解析法が広く展開されてきた。すでに使い古された感はあるが、Darmstadt大学のManfred SchroderによるWolfgang Pauliの言葉：

“God made the bulk; surfaces were invented by the devil.”¹

にあるように、界面の半導体材料の構造・電子状態を、“そのまま”、“触らずに”計測する技術開発の重要性については、特に上記の有機半導体素子の重要性が増す現代において自明であろう。ここで、従来の無機・酸化物半導体材料と比較して、有機分子性材料を中心とした半導体素子開発における決定的な差異は、その破格に大きい構造自由度（分子構造・積層構造の両者）にある。これは、近年科学論文として報告される新しい有機半導体化合物群の例の急速な増大として現れている。このような状況において、「誰よりも迅速に」有機半導体化合物群をスクリーニングする技術の開発が、将来の我が国の新しい材料開発におけるイニシアティブを担保することは想像に難くない。

目的

極めて洗練された上述の分析・解析手法は、半導体工学の観点から深く検証されてきているが、材料のバリエーションがケタ違いに大きい有機半導体材料の徹底的なスクリーニングを行うには、その評価におけるスループットが決定的に充足しておらず、

(電子物性評価者数) × (スループット) << (開発される有機半導体のバリエーション)

なる関係にある。この材料開発における本質的かつ数的な問題点を鑑み、申請者らは、あらゆる伝導特性・電荷移動度評価法の中で最も効率的なスクリーニングを可能とする時間分解マイクロ波伝導度測定法（Time-Resolved Microwave Conductivity Measurement: TRMC法）の開発を行ってきた。

物性の界面における特異性は、たとえば近年の歪みシリコンの例を紐解くまでもなく、有機・無機材料の垣根を越えた本質的課題である。特に分子性有機半導体材料においては、界面相互作用が決定的な構造変調を引き起こす。

そこで本開発計画では、電子デバイスの性能を左右する最も重要な物理量：電荷移動度 μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) に着目し、「誰よりも速く」、「正確に」、「完全実験的に」、「非接触で」、かつ「非破壊」で定量する一連の解析手法として、マイクロ波を利用した新たなキャリア移動度計測法を提案するに至った。

TRMC 法は、マイクロ波誘電損失分光法、および電子スピン共鳴分光法 (EPR 法) をその基礎としてこれまで申請者らにより開発が進められてきた。もっとも基本的な装置構成を Figure 1 に示す。完全な非接触定量分析を実現するために、これまで光励起により過渡的に材料中にキャリアを注入し、この微分伝導度変化からキャリア移動度を定量する Flash-Photolysis(FP)-TRMC 測定法は、極

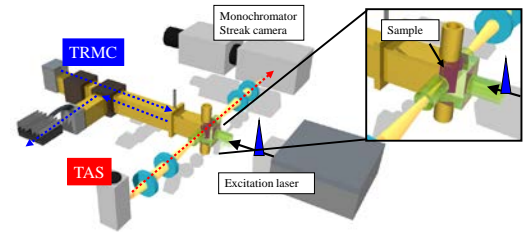


Figure 1 これまでに申請者が開発したもっとも汎用性の高い Flash-Photolysis TRMC 計測システム

めて高い汎用性を有し、2004 年の開発開始より今日まで、すでに公表されている評価材料系だけで 1000 を超える試料の定量分析に威力を発揮してきた³。一方で、光電荷注入過程は、①電荷分離効率の過渡吸収分光法による定量、②本質的に電子・正孔移動度の分離が困難、という問題を抱え、これに対する解が、今回提案する TRMC@Interfaces (Figure 2) である⁴。本手法は界面電荷注入を、外部回路による直接電荷注入により実現するため、本質的に従来の問題点が解消される。

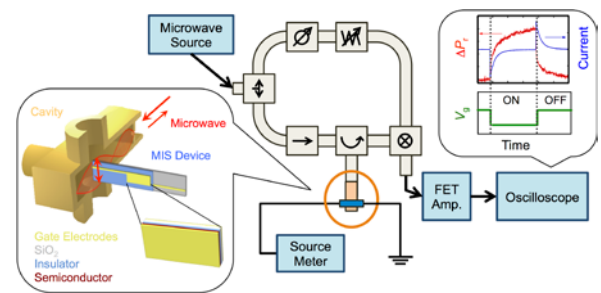


Figure 2 MIS デバイスを用いた TRMC@Interfaces

TRMC@Interfaces では、①電極からの電荷注入を外部回路により完全にモニタリング、②注入電荷種の極性も制御、③キャリア注入過程～界面への電荷蓄積過程～電流動作状態 (Figure 3) すべてのステージにおいて、

「どこに電荷が溜まり」、「どのくらい電荷を輸送して」いるかの非接触・非破壊診断が可能である。同時に独立したマイクロ波との相互作用評価によって「本当はどのくらい電荷が流れやすいか?」・「実デバイスとの乖離はほどの程度か?」が明らかとなる。本開発では、従来の FET あるいは EL の“界面構造”を形成するだけで、上記の問題が、数時間以内ですべて明らかにできるという点で、圧倒的な速度を有する迅速診断法である。

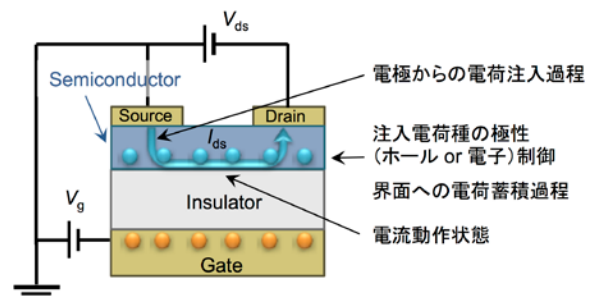


Figure 3 FET 素子における電荷の振り舞い

結果

ペンタセンやルブレンをはじめとするアセン系化合物は、高移動度を有する有機半導体として盛んに研究されているが、環拡大に伴い開殻性が増大していき、大気不安定となることが知られている。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ていることから、近年盛んに研究がなされている。

[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (BTBT) はこの

ように高い大気安定性と移動度を有し、2,7-DPh-BTBT の FET 移動度 $2.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の報告以降⁵、DNNTT や DATT を含む BTBT 派生材料が探索されてきた。特に 2,7-C8-BTBT では、インクジェット誘起単結晶膜で最高 $31.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、ポリマーブレンド溶液のスピコート膜で最高 $43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が報告されている^{6,7}。2,7-BTBT がこのような高移動度を発現する理由を明らかにすべく、置換位置が異なる 4 種類の C12-BTBT 異性体⁸ (Fig. 4) を評価した⁹。

これら 4 種類の C12-BTBT 異性体の伝導性の違いを議論するため、薄膜サンプルに対して FP-TRMC 法を用いてスクリーニングを行った。UV/O₃ 処理を行った石英基板上に C12-BTBT クロロホルム溶液をドロップキャストして成膜し、この薄膜を X バンド空洞共振器内部に設置した。9 GHz 近辺で共振点を探し、反射マイクロ波を検波しながらナノ秒 Nd:YAG レーザーからの 3 倍波 (355 nm) を 5 mW、10 Hz、光子密度 $4.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ で入射した。1, 3, 4 はそれぞれ 0.6×10^{-4} , 0.7×10^{-4} , $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の最大光電気伝導度を示したが、2 は $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と他の異性体に対して特異的に高い光電気伝導度を示した。このような桁大きい光伝導度はスピコート成膜試料でも同様に観察されている。続いてこれらの BTBT 異性体を半導体層として利用した MIS 素子を作成して FI-TRMC 測定を行い、界面における正孔移動度を見積もった (Figure 5)。作成した MIS 素子は 1–2 nF 程度の静電容量を持つキャパシタとして動作した。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。これを見ると、他の異性体が $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下である中、2 が平均して $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と異性体の中で特異的に高い正孔移動度を示していることが分かった。この結果から、

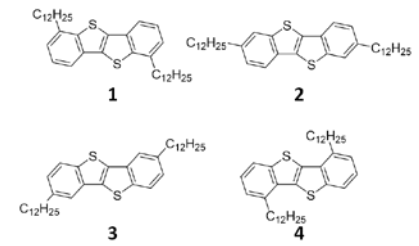


Figure 4 Chemical structures of C12-BTBT isomers.

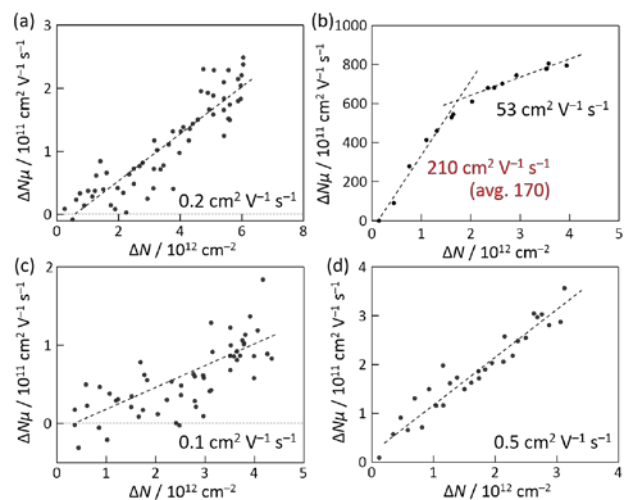


Figure 5 Correlations between pseudoconductivity and hole density of (a) 1, (b) 2, (c) 3, and (d) 4.

BTBT 誘導体において、側鎖置換位置によるパッキング構造の違いが移動度に大きな影響を与えることが明らかになった。また、C8-2,7-BTBT のクロロホルムスピンコート薄膜に対して低温 FP-TRMC 測定を行ったところ、室温付近においては $\mu = AT^{-1.5}$ の温度依存性を示すバンド伝導であり、低温にしていくことで 230 K 程度でホッピング伝導 ($E_a = 36.7$ meV) への切り替わりが確認された (Figure 6)。

C8-2,7-BTBT では過去の研究から Single Crystal FET において 100 K 付近までバンド伝導が確認されている^{10,11}。今回、スピンコートという簡便ではあるが本質的な移動度測定には向かない成膜方法で、Single Crystal FET と同様のバンド伝導、 $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に高い正孔移動度が確認されたことから、TRMC 測定が本質的に不純物や粒界の影響を受けにくい測定手法であり、材料本来のポテンシャルを簡便に評価できる手法であることを裏付けている。

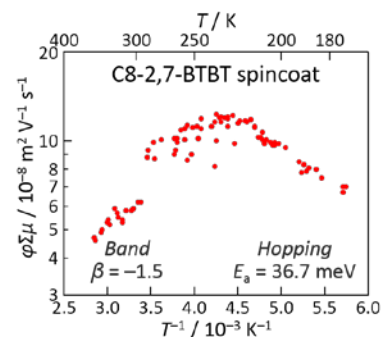


Figure 6 Temperature dependence of $(\varphi\Sigma\mu)_{\max}$ evaluated by FP-TRMC for C8-2,7-BTBT spincoated film.

今後

本稿では有機低分子を対象とした結果を示したが、それ以外にも我々は対象として有機高分子や二次元層状物質などの測定も試みており、着々と結果を蓄積している。今後は適用可能な材料系のさらなる拡大と、測定感度向上による計測可能レンジの増大を指向し、TRMC@Interfaces 法をより汎用的な手法とすることを目指した研究を継続する。

引用文献

- 1) J. Yarwood, *et al. App. Spectroscopy*, **1925**, *34*, 1784
- 2) J. Terao, T. Tada, **S. Seki**, *et al. Nature Commun.* **2013**, *4*, 1691
- 3) S. Seki, A. Saeki, T. Sakurai, and D. Sakamaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 11093; A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, and S. Seki, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 1193
- 4) Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, and S. Seki. *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 3182
- 5) K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, Y. Kunugi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604
- 6) H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature* **2011**, *475*, 364
- 7) Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005
- 8) C. Ruzié, J. Karpinska, A. R. Kennedy, Y. H. Geerts, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7741.
- 9) Y. Tsutsui, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, T. Sakurai, J.-B. Arlin, C. Ruzié, A. Aliev, A. Ciesielski, S. Colella, A. R. Kennedy, V. Lemaure, Y. Olivier, R. Hadji, L. Sanguinet, F. Castet, D. Beljonne, J. Cornil, P. Samorì, S. Seki, and Y. H. Geerts, *Adv.*

Mater. **2016**, *28*, 7106

10) C. Liu, T. Minari, X. Lu, A. Kumatani, K. Takimiya, K. Tsukagoshi, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 523

11) J. Cho, T. Higashino, T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 193303

本助成に関わる成果

[論文発表]

1) Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, W. Matsuda, K. Kato, M. Takata, M. Miura and S. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9624

2) T. Sakurai, Y. Tsutsui, W. Choi, and S. Seki, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1401

3) Y. Tsutsui, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, T. Sakurai, J.-B. Arlin, C. Ruzié, A. Aliev, A. Ciesielski, S. Colella, A. R. Kennedy, V. Lemaure, Y. Olivier, R. Hadji, L. Sanguinet, F. Castet, D. Beljonne, J. Cornil, P. Samorì, S. Seki, and Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7106

[口頭発表]

国際学会（招待講演）

1) Organic Electronic Materials and Interfaces: Non-Contact Approach, Shu Seki, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016 (KJF-ICOMEF 2016), 福岡, 2016.09.06.

2) Electron mass and conductivity on π -conjugated molecules in their condensed phases and at interfaces, Shu Seki, "Solvay Workshop on "Charge, spin, and heat transport in organic semiconductors", ブリュッセル(ベルギー), 2016.11.15

国内学会（口頭発表）

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の開発, 筒井祐介・崔 旭鎮・櫻井庸明・関 修平, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016.09.