

MERIT 自発融合研究

# Langmuir-Blodgett 法を用いた配向性高分子半導体に対する 静電的高密度キャリア誘起

糟谷直孝<sup>1</sup>, 伊藤雅人<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻 竹谷・岡本・渡邊研究室

<sup>2</sup> 東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻 有賀研究室

## 概要

本研究では $\pi$ 共役系の主鎖を持ち、結晶性の高い高分子半導体への静電的なキャリアドーピングに取り組んだ。通常高分子半導体はドナー分子とアクセプタ分子間で電荷移動を利用する化学ドーピングによってキャリアを発生させる。化学ドーピングの過程ではドナー・アクセプタ両分子が混合し、系全体で構造の再構成が行われるが、この際、結晶性が損なわれてしまうことが知られている<sup>1</sup>。そこで本研究では、Langmuir-Blodgett 法により作製した高い結晶性を有する高分子半導体薄膜に対して、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタによる静電的なキャリア誘起を試みた。

## 1. 著者紹介

**糟谷直孝**: 専門は低分子半導体の電子物性研究。本研究ではトランジスタの作製と EDLT の評価を行った。

**伊藤雅人**: 専門は Langmuir-Blodgett 法による高分子材料の薄膜化と物性研究。本研究では LB 法による高結晶性薄膜の作製と化学ドーピングを行った。

## 2. 研究背景

高分子半導体は $\pi$ 共役系の主鎖をもつ電子材料である。固体の構造は基本的にアモルファスであるが、ポリチオフェン系の高分子半導体は隣接する $\pi$ 共役平面が重なりあう $\pi$ スタック構造をとり、結晶性の高い領域を有するようになる<sup>2</sup>。近年、Langmuir-Blodgett 法 (LB 法) と呼ばれる、液上に高分子を展開し外圧により $\pi$ 共役系平面の自己組織化を促す手法により、大きな結晶領域をもつ配向膜を作製することが可能となった<sup>3</sup>。この配向膜は通常のスピンコート法等で作製されたアモルファス膜と比べて高いキャリア移動度・電気伝導度が得られることが報告されており、これは LB 法によって生じた大きな結晶領域内でキャリアがバンド伝導していることに起因とされている<sup>4</sup>。

高分子半導体自身は真性半導体であるため、導電性の発現にはキャリアドーピングが必要であ

る。従来、高分子半導体のキャリアドーピングはドナーないしアクセプタとなる分子を系に導入し、酸化還元反応による電荷移動をさせる形で行われてきた。これを化学ドーピングという。一般に、高分子半導体とドーパント分子の混合系は母体となる高分子半導体の構造乱れを誘発し、移動度の低下を招いてしまう<sup>1</sup>。近年、高分子半導体と同様に化学ドーピングによる構造乱れの誘発の問題を抱えた低分子半導体に対して、電気二重層トランジスタを用いた静電的高密度キャリアドーピングが開発された<sup>5</sup>。

そこで本研究では、LB法により作製した結晶領域を有する高分子半導体の配向膜に対して、電気二重層トランジスタを用いた静電的キャリアドーピングの有効性を検証する。

### 3. 研究手法

#### 3-1. LB膜の作製

高分子半導体 PBTTT-C14(図 1 (a))について、LB法による製膜を行った。PBTTT-C14は80℃以上の高温における液晶状態において配向化処理を行うことによって高分子主鎖の配向が促進されることが報告されている<sup>3</sup>。そのため、製膜は140℃に加熱したイオン液体[EMIM][TFSI]の液面上で行った。PBTTT-C14を*o*-dichlorobenzeneに0.05 wt%の濃度で溶解させた溶液をイ

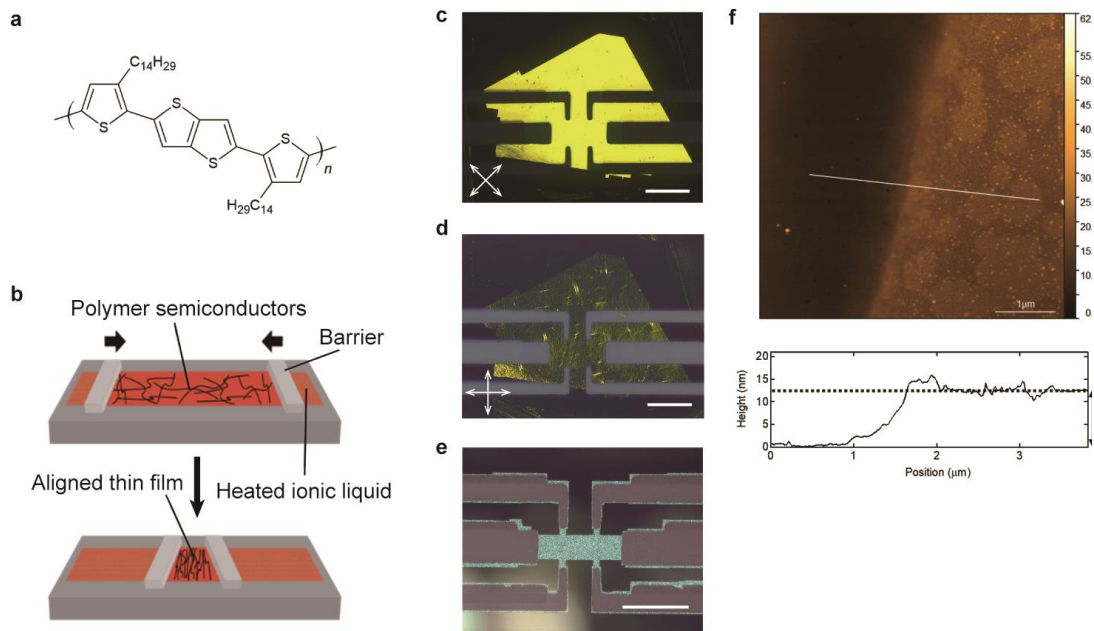


Figure 1. (a) The chemical structure of PBTTT-C14. (b) The schematic illustration of Langmuir-Blodgett method. (c) and (d) POM images of aligned PBTTT thin film. (e) POM image of spin-coated PBTTT thin film. The length of scale bar is 200  $\mu\text{m}$ . (f) AFM image of aligned PBTTT thin film.

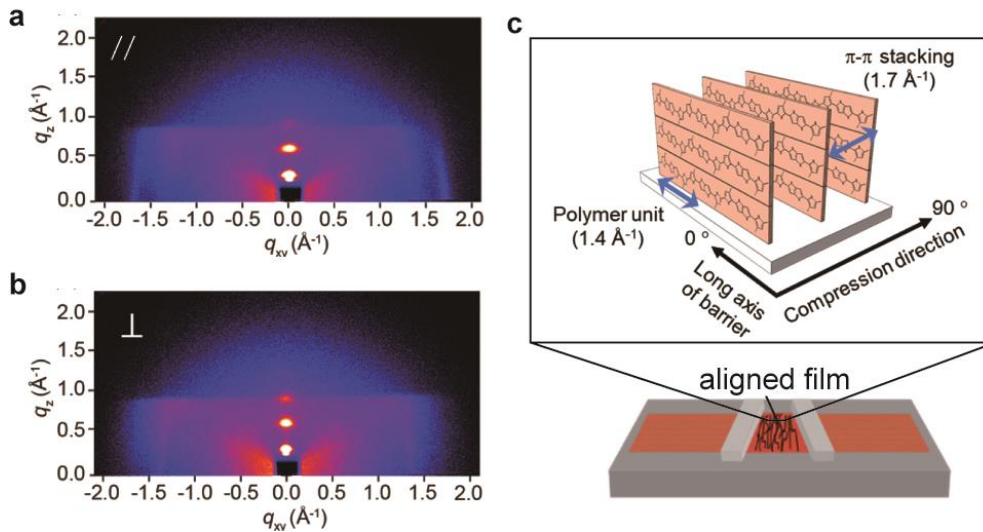


Figure 2. 2DGIWAX images of aligned PBTTT thin film along directions (a) parallel and (b) perpendicular to the long axis of the barrier. (c) schematic illustration of the edge-on lamellar structure and main chain alignment. [ref. 3]

オン液体上に展開し、5分静置した後に5 mm/minの速度で液面上のバリアによる圧縮を行った(図1(b))。これにより、薄膜の面積は初期面積の25%となる。圧縮後、急冷による半導体の結晶性低下を防ぐためにイオン液体の加熱を止めて室温まで徐冷し、ガラス基板へ転写を行った。転写した薄膜を偏光顕微鏡によって観察すると、偏光子と基板の向きに対応した明暗の切り替わりが見られ、高分子の配向が確認できた(図1(c), (d))。また、原子間力顕微鏡による観察により、膜厚が13 nm(5-6分子層)程度であることが分かった(図1(f))。今回は比較として、PBTTTのスピンコート膜も用意した。スピンコート法により作製した薄膜はアモルファスとなる。(図1(e))

高分子薄膜の配向性を二次元広角X線散乱(2DWAXS)によって評価した(図2)。アルキル鎖のラメラ構造によるピーク(h00)は基板に対して垂直( $q_z$ )方向に現れており、 $\pi$ - $\pi$  stackingに起因するピーク( $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ )は基板に対して平行( $q_{xy}$ )方向に現れていることから、チオフェン環が基板に対して垂直に立つ様なエッジオン構造を形成していることが分かった。また、圧縮時に用いたバリアの方向に対して平行に入射した場合は $\pi$ - $\pi$  stackingに起因するピークが得られ(図2(a))、垂直に入射した場合は $\pi$ - $\pi$  stackingに起因するピークが消失する(図2(b))ことから、高分子主鎖は製膜時の圧縮バリアに対して平行な方向に配向していることが確認された。

### 3-2. EDLT の作製

ガラス基板上の LB 薄膜に対して金電極を真空蒸着法により作製した。電極蒸着後、YAG レーザー(波長 266 nm)を用いて LB 薄膜を Hall bar 状に加工した。その後、アルゴン雰囲気下で 30 分間 180℃のアニール処理をした後、徐冷した。サンプルホルダーに試料を載せ、金線を用いて配線した後、フッ素系ポリマーである CYTOP®(AGC 社)を保護層として電極の大部分や配線に用いた銀ペースト部分に塗布した。

本研究ではイオン液体単体ではなく、フッ素系のポリマーである P(VDF-HFP)にイオン液体 [EMIM][TFSI]を混合させたイオンゲルを用いた。これは試料のハンドリングを容易にするためである。上記試料にイオンゲルを貼り合わせて EDLT の作製を完了した。(図 3)

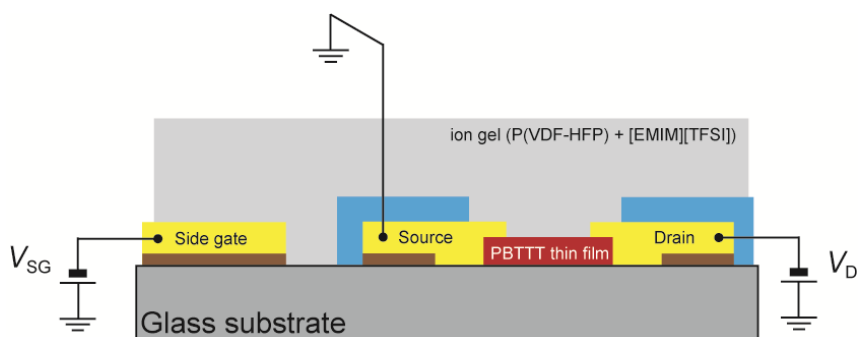


Figure 3. The schematic image of an electric double-layer transistor with PBT TT thin film as a conducting channel.

### 3-3. 伝導特性の評価

PBT TT の LB 薄膜及び対照実験用のスピコート膜を用いた電気二重層トランジスタを作製し、グローブボックスに入れて室温・アルゴン雰囲気下で電気伝導特性を評価した。測定前に、試料に含まれる水を除くために真空乾燥を室温で 3 時間程行った。

#### 4. 結果と考察

図4はスピコートにより作製したアモルファスのPBTTT薄膜の電気二重層トランジスタの伝導特性である。1回目のゲート電圧の掃引時に最大  $600 \text{ S cm}^{-1}$  の電気伝導度が得られた。これはスピコート膜への化学ドーピングにより得られる値  $620 \text{ S cm}^{-1}$ [1]と同程度である。2回目以降のゲート電圧掃引では電気伝導度の最大値が減少していくことが分かった。有機半導体が低分子半導体の単結晶の場合、電気二重層トランジスタでのキャリアドーピングでは複数回のゲート電圧掃引に対しても電気伝導度が再現することから、ポリマー半導体のスピコート膜の場合には電気二重層トランジスタのゲート電圧掃引で不可逆的な劣化が生じることが明らかとなった。以上のことからポリマー半導体のスピコート膜に対する電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピングでは、半導体表面での電気二重層に由来するキャリアドーピングというよりは、ポリマー半導体のバルクヘイオン液体のアニオンが侵入するドーピングが主体的であると考えられる。そのアニオンがバルクに侵入する過程で構造乱れを引き起こし、移動度の低下ひいては電気伝導度の低下を招いたと考えられる。

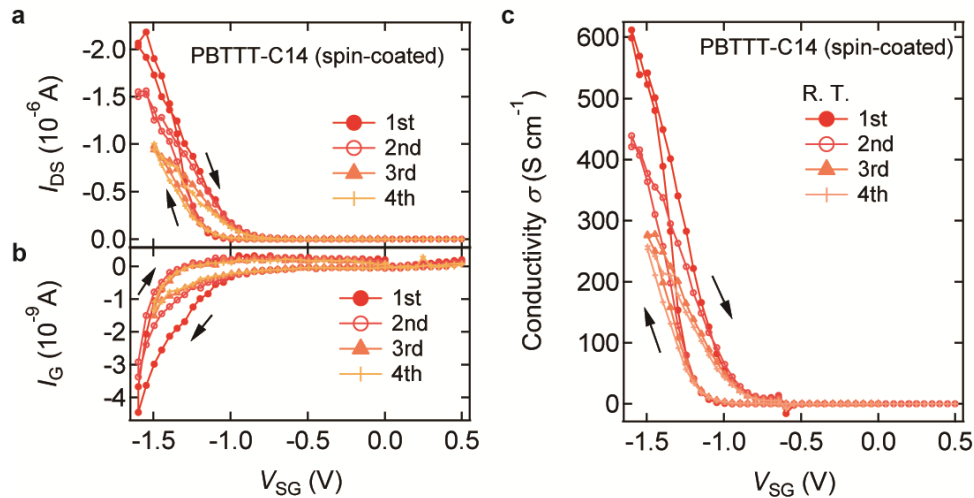


Figure 4. Transport properties of spin-coated PBTTT EDLT. Side-gate voltage dependence of drain current  $I_{DS}$  (a), gate current  $I_G$  (b), and four-probe conductivity  $\sigma$  (c).

図5はLB法によって配向させたPBTTT薄膜の電気二重層トランジスタの伝導特性である。電気伝導度の最大値は  $630 \text{ S cm}^{-1}$  であり、スピコート膜と同程度であった。ただし、電気伝導度の計算にはキャリア伝導層の厚みとしてLB膜全体の厚みを用いていることに注意が必要である。LB膜の電気二重層トランジスタでは、スピコート膜とは異なり、複数回のゲート電圧掃引で電気伝

導率の減少は見られなかった。スピコート膜とは異なり可逆的なキャリアドーピングが行われていることから、LB 膜では表面に電気二重層が形成され静電的にキャリアが誘起されていると考えられる。

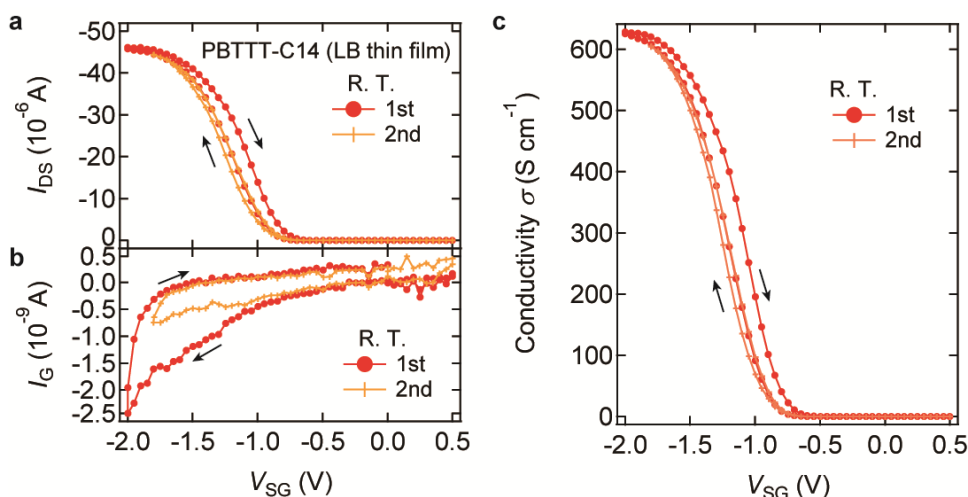


Figure 5. Transport properties of aligned PBTTT EDLT. Side-gate voltage dependence of drain current  $I_{DS}$  (a), gate current  $I_G$  (b), and four-probe conductivity  $\sigma$  (c).

PBTTT はモノマーユニット当たりのアルキル鎖が 2 本であり、今回用いたイオン液体のアニオンである TFSI イオンが格納される空隙体積をもつ。そこで、モノマーユニット当たりのアルキル鎖が 4 本であり、PBTTT よりも空隙体積が小さい PNDBTBT-4C16 というポリマーについても電気二重層トランジスタによるキャリアドーピングを試みた。このポリマーはスピコート膜のような一般的に LB 膜と比較して空隙体積が大きいアモルファス膜であっても、化学ドーピングが困難である。実際、同じ主鎖骨格を持つがアルキル鎖の本数が半分である PNDBTBT-C20 と PNDBTBT-4C16 では同じ化学ドーピング手法を用いても、PNDBTBT-C20 が  $183\ S\ cm^{-1}$  であるのに対し PNDBTBT-4C16 は  $0.4\ S\ cm^{-1}$  程度と電気伝導度に違いが現れる<sup>6</sup>。これは PNDBTBT-4C16 がアニオンを格納するのに十分な空隙体積を持たないために、ドーパント分子が高分子半導体のバルクに格納されず、表面のみのドーピングに留まってしまふからであると考えられている。この PNDBTBT-4C16 のスピコート膜を用いて電気二重層トランジスタを作製しゲート電圧掃引を試みたところ、 $5\ S\ cm^{-1}$  という化学ドーピングによる電気伝導度の報告値の 10 倍程の電気伝導度が得られた(図 6)。なお、本系の電気伝導度の計算にはスピコート膜の膜厚を用いている。化学ドーピングが困難であること、すなわちバルク内での TFSI アニオンの格納が困難であることを考慮すると、今回の電気二重層トランジスタでのキャリア誘起は半導体表面での電気二重層形成による静電的なものであると考えられる。

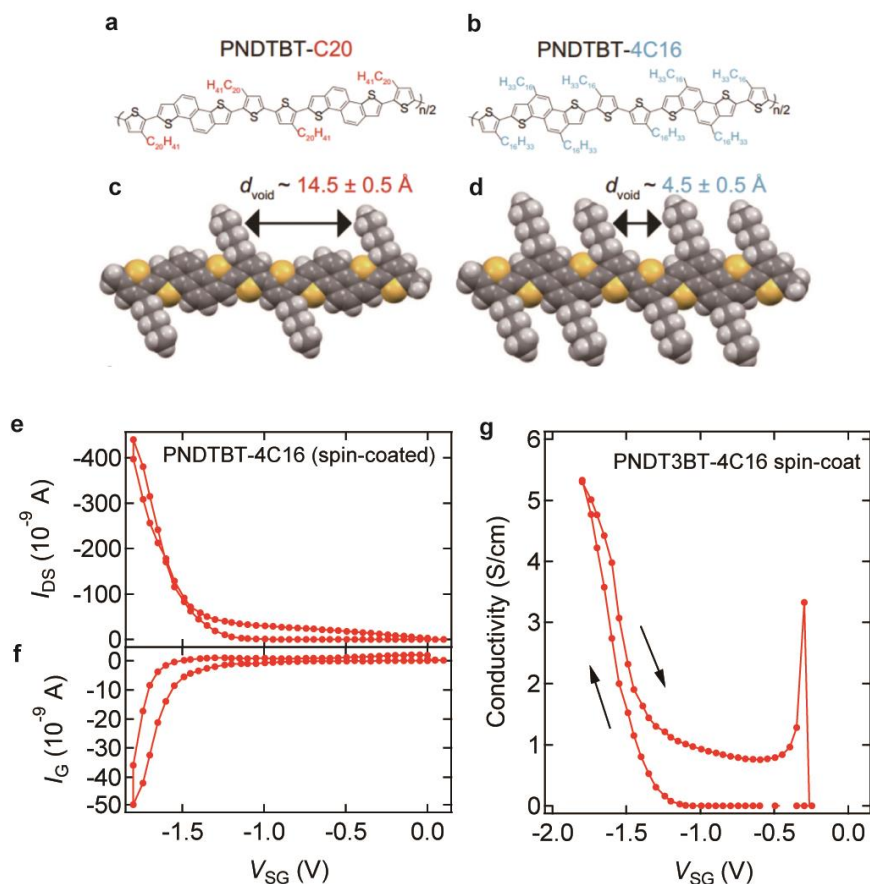


Figure 6. Chemical structure of (a), (c)PNDBTBT-C20 and (b),(d)PNDBTBT-4C16 quoted from ref.[XX]. (e), (f) and (g) Transport properties of spin-coated PNDBTBT-4C16. Side-gate voltage dependence of drain current  $I_{DS}$  (e), gate current  $I_G$  (f), and four-probe conductivity  $\sigma$  (g).

## 5. 結論

本研究では、PBTTT のスピコート膜及び LB 法による配向膜, PNDBTBT-4C16 のスピコート膜それぞれを用いた電気二重層トランジスタを作製し, 各ポリマー半導体へのキャリア誘起を試みた。PBTTT のスピコート膜と LB 法による配向膜との比較実験では, 系全体が占める結晶領域の割合が大きい程静電的なキャリア誘起が可能となることが分かった。PNDBTBT-4C16 というアニオンを格納する空隙体積を持たないポリマー半導体を用いた実験では, 化学ドーピングによる電気伝導度の報告値の 10 倍の値が得られたことからアニオンがバルク内に格納されない場合には半導体表面で電気二重層が形成され静電的にキャリアの誘起が可能となることが示唆された。PNDBTBT-4C16 の結果から LB 法による PBTTT の配向膜でも同様に半導体表面での電気二重

層形成が起こっていると考えられる。電気二重層が形成されると誘起されたキャリアは表面に分布するようになり、2次元正孔系を形成するようになる。今回のLB膜は完全な結晶ではないため、隣接する結晶領域間に存在する非晶質領域がキャリアの局在性を強めてしまうので、より大きな結晶領域を作製するかあるいはトランジスタのチャンネルを結晶領域サイズまで小さくすることで2次元正孔系の輸送現象が観測されるようになると予想される。

## 参考文献

1. Fujimoto, R. *et al.* Molecular doping in organic semiconductors: fully solution-processed, vacuum-free doping with metal-organic complexes in an orthogonal solvent †. *J. Mater. Chem. C* **5**, 12023 (2017).
2. McCulloch, I. *et al.* Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nat. Mater.* **2006 54** **5**, 328-333 (2006).
3. Ito, M. *et al.* 100 ° C-Langmuir-Blodgett Method for Fabricating Highly Oriented, Ultrathin Films of Polymeric Semiconductors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 56522-56529 (2020).
4. Ito, M. *et al.* Band mobility exceeding 10 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> assessed by field-effect and chemical double doping in semicrystalline polymeric semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **119**, 013302 (2021).
5. Kasuya, N., Tsurumi, J., Okamoto, T., Watanabe, S. & Takeya, J. Two-dimensional hole gas in organic semiconductors. *Nature Materials in press* (2021).
6. Kohno, S. *et al.* Controlled steric selectivity in molecular doping towards closest-packed supramolecular conductors. *Commun. Mater.* **2020 11** **1**, 1-8 (2020).