

分子性半導体の界面電子伝導と圧力効果

(京都大院・工) ○関 修平

Electron Transport at Interfaces of Molecular Semiconductors

(Department of Molecular Engineering, Kyoto University)

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¹といった巨視的電流解析技術、あるいは光電子分光法²や顕微分光法³などの界面状態の直接解析法が広く展開されてきた。

界面構造の特殊性を指摘した、“God made the bulk; surfaces were invented by the devil.”⁴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を見れば明らかであり、冒頭に述べたフタロシアンニンの例から、たとえばTangらによる1970年代中盤のOLEDに至るまで、およそ四半世紀の間に半導体性を示す有機化合物の報告が数100例にとどまっていたのに対し、21世紀を迎えてからわずか14年の間に、有機分子・高分子半導体の報告事例は 10^5 を超えている⁵。これは、言わずもがな、「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。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) (1)

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、我々はあらゆる伝導特

¹ M. Itagaki, 表面化学, **2012**, 33, 64

² K. Seki, *et al. Adv. Mater.* **1999**, 11, 605

³ J. Yarwood, *et al. App. Spectroscopy*, **1925**, 34, 1784

⁴ Quoted from the transcript of Prof. Dr. Schroder, **1991**.

⁵ Sci. Finder (*Chem. Abstract*).

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)⁶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。長鎖高分子材料でさえ、高度に洗練された Flory-Huggins 理論をもとにすれば、固体中の高分子骨格の高次構造が、界面をその特異点とすることが古くから指摘されている (Fig. 1)。

共役骨格を有する高分子を用いた有機半導体素子では、「骨格がどの程度曲がり」、「どの程度揺らぎを起こすか」が、その素子特性に直結することが明らかでありながら、それを定量的・非破壊で評価する術がほとんど無い⁷。そこで本研究では、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 $\mu(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ 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を考案し、TRMC@Interfaces⁸ / TRMC@Transformation⁹として展開を目指している二つの解析手法について紹介する。

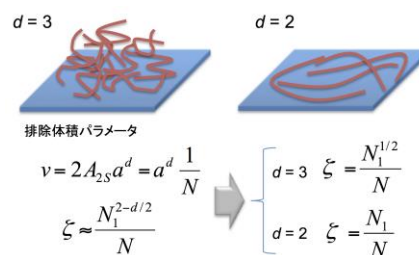


Fig. 1 高分子構造の界面特異性と排除体積

⁶ S. Seki, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11093; *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193; *Nature Commun.* **2015**, *6*, 8215; *Nature Commun.* **2015**, *6*, 7786; *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3718; *Nature Chem.* **2014**, *6*, 690; *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2694 (2013); *Science*, **2011**, *334*, 340.

⁷ J. Terao, T. Tada, S. Seki, *et al.* *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1691

⁸ Y. Honsho, S. Seki, *et al.* *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3182; W. Choi, S. Seki, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 033302; Y. Tsutsui, S. Seki, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9624; Y. Tsutsui, S. Seki, Y. H. Geerts, *et al.* *Adv. Mater.* **2016**, DOI: 10.1002/adma.201601285.

⁹ Y. Noguchi, S. Seki, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 7219; T. Mondal, S. Seki, S. Ghosh, *et al.* *Macromolecules*, **2015**, *48*, 879.