



Title	液晶性有機半導体を用いた分子配向膜の作製と電気特性評価
Author(s)	東, 卓也
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55919">https://doi.org/10.18910/55919</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 ( 東 卓 也 )	
論文題名	液晶性有機半導体を用いた分子配向膜の作製と電気特性評価
<p>論文内容の要旨</p> <p>本博士論文では、可溶性を有する導電性高分子や低分子系有機半導体の薄膜におけるキャリア移動度の改善を目的として、有機半導体材料の液晶性を活用した薄膜作製手法に特に注目し、薄膜中の分子配向制御、結晶性の向上について検討を行った。各章の要旨を以下にまとめる。</p> <p>第1章では、有機半導体薄膜中における電荷移動や分子配向制御、有機薄膜トランジスタの高性能化に向けた研究動向や既存デバイスと比較した位置づけ、本博士論文の構成や目的を述べた。</p> <p>第2章では、分子配向を有する薄膜の作製手法の一つとして、溶液の塗布形状を制御する手法に着目し、液晶性を示す導電性高分子薄膜における分子配向制御やメカニズム、また、分子配向や結晶性、電気特性に対する熱処理効果について検討した。溶液塗布形状を制御し作製した導電性高分子 poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT) の薄膜において、薄膜形成時の異方的な溶媒揮発に由来する、薄膜の長軸方向に平行な分子主鎖の配向を明らかにした。また、薄膜中の分子配向および結晶性に対する熱処理効果について検討を行い、熱処理による薄膜中の分子配向の一軸性の向上、薄膜中のラメラ積層構造の改善を明らかにした。pBTTT薄膜を用いて薄膜トランジスタ素子を作製することで、薄膜中の正孔移動度の異方性や熱処理効果について検討を行い、分子配向に起因する薄膜中の正孔移動度の異方性、および熱処理による正孔移動度の改善を明らかにした。</p> <p>第3章では、有機半導体薄膜中の結晶性の改善に有効な手法の一つである加熱スピンコート法に着目し、液晶性を示すフタロシアニン誘導体1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine (C6PcH<sub>2</sub>) の薄膜作製に同手法を利用した際の、薄膜中の分子配向や結晶性、電気特性に与える影響について検討を行った。作製温度をC6PcH<sub>2</sub>が液晶相を示す温度に制御することで、C6PcH<sub>2</sub>のヘキサゴナルカラムナー構造のカラム軸方向が一様に配向することを明らかにした。また、薄膜中におけるC6PcH<sub>2</sub>分子は、カラム軸に対し一定のチルト角を有することを明らかにした。液晶相温度において作製したC6PcH<sub>2</sub>薄膜においては、冷却時に熱収縮によってクラックが生成するが、導電性高分子 poly(3-hexylthiophene) を混合することで、C6PcH<sub>2</sub>の分子配向を維持したクラックの抑制が可能であることを見出した。混合薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子において正孔移動度の評価を行い、加熱スピンコート法が薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを明らかにした。</p> <p>第4章では、結晶多形を示す有機半導体材料の薄膜に対する溶媒蒸気処理効果に着目し、結晶多形を示すC6PcH<sub>2</sub>の薄膜に溶媒蒸気処理を行った際の、薄膜中の結晶性に対する効果について検討を行った。溶媒蒸気処理により、C6PcH<sub>2</sub>の結晶多形である<math>\alpha</math>相から<math>\beta</math>相への変化および<math>\beta</math>相結晶の単結晶成長が起こることを明らかにした。溶媒蒸気雰囲気下で薄膜中に生じた溶液状態を介して結晶多形間の転移が起こったと考えられ、転移機構について結晶多形間の異なった溶解度を用いて説明した。また、C6PcH<sub>2</sub>薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子の電気特性における溶媒蒸気処理効果を測定し、溶媒蒸気処理による薄膜中の結晶性の向上および<math>\alpha</math>相から<math>\beta</math>相への結晶構造の変化が薄膜中の正孔移動度の改善に有効であることを示した。</p> <p>第5章では、第2章から第4章までの検討により得られた知見をまとめ、総括とした。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 東 卓 也 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	尾崎雅則
	副 査	教 授	森 勇介
	副 査	准教授	藤井彰彦
	副 査	教 授	伊藤利道
	副 査	教 授	片山光浩
	副 査	教 授	栖原敏明
	副 査	教 授	近藤正彦
	副 査	教 授	森 伸也
	副 査	教 授	八木哲也
論文審査の結果の要旨			
<p>本論文は、可溶性を有する導電性高分子および低分子系有機半導体薄膜におけるキャリア移動度の改善を目的として、有機半導体材料の液晶性を活用した薄膜作製手法に着目し、薄膜中の分子配向制御および結晶性の向上について検討を行ったものであり、以下の5章より構成されている。</p> <p>第1章では、研究の背景を述べるとともに、本論文の目的と意義を明らかにしている。まず、有機半導体薄膜中の電荷移動と分子配列について概観し、有機薄膜トランジスタの高性能化に向けた研究動向と本研究の位置付けを明確にしたのち、本論文の構成と目的を述べている。</p> <p>第2章では、分子配向有機薄膜の作製手法として、溶液からの塗布成膜時に塗布形状を制御する手法を採用し、液晶性を示す導電性高分子薄膜における分子配向制御とそのメカニズム、さらに、分子配向特性、結晶性、電気的特性に対する熱処理の効果についての検討を行っている。具体的には、溶液塗布形状を制御して作製した導電性高分子 poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT) 薄膜における、薄膜形成時の異方的な溶媒揮発に起因する分子配向を確認し、その分子主鎖の配向方向が薄膜の長軸方向に平行であることを見出している。また、薄膜中の分子配向状態および結晶性に熱処理効果が及ぼす効果について検討を行い、熱処理による薄膜中の分子配向度向上および薄膜中のラメラ積層構造の改善効果について明らかにしている。</p> <p>第3章では、液晶性を示すフタロシアニン誘導体 1,4,8,11,15,18,22,25-octaheptylphthalocyanine (C6PcH<sub>2</sub>) の加熱温度域における自己組織的な分子配列能に着目して、加熱スピンコート法を採用して分子配向性薄膜の作製を検討している。その結果、スピンコート成膜温度を C6PcH<sub>2</sub> の液晶相に保つことにより、C6PcH<sub>2</sub> のカラム構造のカラム軸が一様に配列し、しかもカラム内の C6PcH<sub>2</sub> の分子面法線方向がカラム軸から一定の角度傾いていることを明らかにしている。一方で、液晶相温度におけるスピンコート法により作製した分子配向薄膜が、冷却時の熱収縮によってクラックの発生を伴う問題点を明確にし、その対策として導電性高分子を混合する方法を提案するとともに、それにより C6PcH<sub>2</sub> の分子配向を維持したままクラックの発生を抑制できることを検証している。最後に、導電性高分子を混合した C6PcH<sub>2</sub> をもちいて加熱スピンコート法により作製した分子配向薄膜を半導体層とした薄膜トランジスタ素子の正孔移動度評価を行い、加熱スピンコート法が薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを検証している。</p> <p>第4章では、結晶多形を示す C6PcH<sub>2</sub> の薄膜に溶媒蒸気処理を行うことにより、薄膜中の結晶状態および分子配向状態がどのような影響を受けるかを調べている。その結果、α 相にある C6PcH<sub>2</sub> のスピンコート薄膜を溶媒蒸気処理することにより、β 相への転移と単結晶成長が起こることを見出している。本現象の機構として、結晶多形間の溶解度の違いに着目し、溶媒蒸気雰囲気下で α 相薄膜が一旦溶解し、再結晶化する際に β 相転移しているものと説明している。さらに、C6PcH<sub>2</sub> 薄膜を半導体層として用いた薄膜トランジスタ素子の電気的特性に及ぼす溶媒蒸気処理効果を検討し、溶媒蒸気処理時の結晶構造転移による正孔移動度の向上を確認し、本手法が C6PcH<sub>2</sub> を用いた電子デバイスの性</p>			

能向上に有効であることを示している。

第5章では、第2章から第4章までで得られた研究成果を総括し、本論文の結論としている。

以上のように、本論文は、可溶化した有機半導体の液晶性を活用して、塗布形状制御、加熱スピンコート、溶媒蒸気処理の三つの手法による分子配列制御法を提案し、薄膜トランジスタの電気的特性向上にこれらの手法が有効であることを実証している。このことは、有機エレクトロニクス材料の新たな可能性を示唆するものであり、電気電子情報工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。