

Title	High-mobility charge transport in π -electron interfaces of organic semiconductors
Author(s)	山岸, 正和
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58584
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	やま しま まさ かず 山 岸 正 和
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 4 3 3 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 23 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	High-mobility charge transport in π -electron interfaces of organic semiconductors (有機半導体界面の高移動度キャリア伝導)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中澤 康浩 (副査) 教 授 宗像 利明 教 授 小林 光 教 授 竹谷 純一

論 文 内 容 の 要 旨

軽量で機械的柔軟性を有し、低コスト・低環境負荷の作製プロセスが適用可能な次世代材料である有機半導体は、単一成分の π -共役分子が弱い分子間力によって凝集した集合体である。有機半導体を用いて、有機トランジスタをはじめ、有機太陽電池や有機 EL、ケミカルセンサーなど実に様々なデバイスが得られているが、その機能の物理化学的な本質は、 π -共役分子集合体表面が異なる物質と接する界面における電子のダイナミクスである。しかし、有機半導体の界面において電荷がどのようなメカニズムによって伝導しているかという点に関して、未だ十分な理解が得られていないことが問題となっている。本研究では、特に、高性能デバイスを開発する産業応用と新奇な界面伝導層を探索する学術研究の両方において重要な高移動度有機半導体に焦点を当て、磁場により変調される電荷の流れを検出するホール効果測定を可能とする技術開発を行った。さらに得られた結果からその界面における電荷の微視的な伝導機構を明らかにした。

有機半導体界面に電荷のキャリアを導入するには、電界に対してキャリア量を望む値に制御することが可能な電界効果トランジスタ(FET)構造を用いる。本研究において開発したホール効果測定を有機電界効果トランジスタに適用することによって、高移動度有機半導体中のキャリアが分子内に局在しているか、分子間に広がって“バンド伝導”しているかが判別できることを明らかにし、有機半導体界面のキャリア伝導機構の評価手法を確立した。

はじめに、ルブレン、DNNT、及び Cs-BTBT という主要な高移動度有機半導体 3 種類について、結晶粒界のない有機半導体単結晶を用いた測定を行った。その結果、有機半導体ではバンド伝導は困難という以前の理解に反して、いずれも伝導機構は良好なバンド伝導であることがわかった。中性の有機分子の弱い結合による集合体では、分子変形などの自由度によって伝導が阻害される傾向があるにもかかわらず、いくつもの系で分子間に広がった電子状態が実現していることは、有機半導体のエレクトロニクスを進展させるための物質科学的基盤といえる。

次に、多結晶薄膜においては、電界効果とホール効果の同時測定により、結晶粒内と粒界の伝導を分離することが可能となった。その結果、結晶粒内ではバンド伝導が実現していると同時に、これまで数多く報告されている熱活性化型の温度変化を示す移動度は粒界に起因するエネルギー障壁に由来

することを指摘し、応用開発研究が世界中で進められている高移動度の有機半導体多結晶中のキャリア伝導機構のモデルを提案した。

さらに、有機半導体とイオン液体の“固体液体界面”やアクセプターとドナーの“電荷移動界面”といった、最先端の有機デバイスで特性向上に役立てられている新しい有機半導体界面においても、本研究の手法を適用し、高いデバイス性能に結びついているのは非局在化した“バンド伝導”しているキャリアであることを明らかにした。以上の様々な有機半導体の界面においてコヒーレントな電子状態が実現していることは、高性能の有機デバイス開発に有用であるのはもちろん、“固体液体界面”や“電荷移動界面”におけるエキゾチックな界面電子相の探求にも結びつくと考えられ、今後興味深い物理化学研究に発展することが期待される。

論文審査の結果の要旨

有機半導体と呼ばれる物質群は、 π 電子の共役系からできる平面的な構造をもつ分子が、弱い分子間力によって凝集した分子集合体である。近年、こうした有機半導体と絶縁体を接合させ外部からゲート電圧をかけることで接合界面に電界効果によってホールもしくは電子キャリアを誘起し、そのキャリアの移動特性や界面電子状態を調べる研究が興味を集めている。こうした研究は、有機トランジスタ・ダイオード、有機太陽電池、有機発光素子などの様々なデバイス開発へつながる次世代材料技術の基礎として応用の側面からも期待されている。しかしながら、分子間力によって弱く結合した結晶の中で、どのようなかたちでキャリアが生じ、どのような伝導機構をとるかという最も根本的な問題の理解は、無機半導体の研究と比較して大幅に遅れているのが現状である。分子性物質ならではの物質制御の困難さや測定の困難さからその基礎研究はまだスタート地点に近いと言っよい。

山岸正和氏は、こうした界面に電界効果によって誘起したキャリアのホール効果を詳細に議論するため、電極と試料の高精度の加工と検出回路の工夫を行い高密度にキャリアの入った状態での測定を可能にする技術開発を進めた。また、その手法を駆使した物性研究を展開した。その結果、伝導機構に関する重要な知見を得ることに成功し、それらの仕事を博士学位論文にまとめた。

論文は6章からなり、第1章で研究全体の背景を述べた後、第2章で有機電界効果トランジスタの構造と機能に関する概要、開発したホール効果測定のためのデバイスの特徴、本研究で主たる対象としたルブレン、DNNTT、 C_8 -BTBTの物質的な特徴がまとめられている。第3章では、これらの物質の単結晶トランジスタの伝導度、移動度、ホール効果の実験を行った結果とその議論を行っている。ホール効果のデータを詳細に解析し、有機半導体のキャリア伝導機構はホッピング的なものよりもむしろ分子軌道の広がりを用いたバンド伝導的なものであることを指摘している。さらに、第4章では、このような単結晶の結果を踏まえ、従来から広く議論されている蒸着薄膜のデバイスの輸送特性では、結晶粒内と結晶粒間の伝導機構の相違が存在することを指摘した。さらに、その機構の相違を取り入れた伝導モデルを提案し、蒸着薄膜デバイスの一見、ホッピング伝導的に見える温度依存性は、実は粒界の影響が非常に大きく依存していることを説明している。第6章では、このようなバンド的な伝導を基礎に、イオン液体を用いて多量のキャリアを入れたデバイスでのキャリア量評価や、ドナーとアクセプターの界面をつくり電荷移動によって生じたキャリアと電界効果によって生じたキャリアの双方が存在するデバイスでの評価を行った。第6章で結論と将来への展望を述べている。

こうした伝導機構に関する踏み込んだ議論は、山岸氏の確立したオリジナルな測定手法によって初めて可能になったものであり、バンド的な伝導機構の重要性に関する知見は分子性半導体の輸送現象を理解する上で極めて重要な指摘である。さらに、イオン液体、電荷移動相互作用によって導入されたキャリアに関する議論は、今後のこの分野の研究展開の重要な指針になると思われる。

これらの研究の新規性、将来的な発展性は高く評価することができ、本学位論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値のあるものと認める。