



Title	Studies on Local Charge-Carrier Transport in Organic Semiconductors and Their Interfaces Probed by Microwave
Author(s)	本庄, 義人
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59959">https://hdl.handle.net/11094/59959</a>
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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">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	ほん しょう よし ひと
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 26156 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Local Charge-Carrier Transport in Organic Semiconductors and Their Interfaces Probed by Microwave (マイクロ波プローブによる有機半導体中および半導体材料界面の局所的電荷輸送特性評価に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 関 修平
	(副査) 教 授 井上 佳久 教 授 三浦 雅博 教 授 茶谷 直人 教 授 明石 満 教 授 馬場 章夫 教 授 神戸 宣明 教 授 生越 専介 教 授 芝田 育也 教 授 真嶋 哲朗 教 授 安蘇 芳雄

## 論文内容の要旨

近年、アモルファスシリコンの代替を目指し、polythiophene などに代表される有機半導体が種々の電子デバイスへと応用されている。電子デバイスへの応用に際し、重要視される物理量として電荷キャリア移動度  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) が挙げられる。この電荷キャリア移動度は、デバイスの性能を大きく左右する物性の一つであるが、有機材料中の電荷キャリアの移動度はその合成・精製方法や構造的な理由から、電荷キャリアのトラップサイトとなる不純物や表面構造、グレイン境界などの構造欠陥が多く含まれる。これは、移動度が素子作製の条件に強く依存し、何桁も異なることを意味する。有機半導体の伝導特性に関する統一的な解釈を可能にするモデルの提案のためのも、外的要因が少ない条件下で有機物が示すべき本来の移動度を測定することは、有機半導体材料を用いた電子デバイスのさらなる活躍の場を広げるための最重要事項である。そこで、本学位論文では、有機半導体がもつ本質的伝導特性評価を行うための測定手法の開発、およびその測定手法から得られた有機半導体の電気伝導性の評価に関する一連の研究をまとめた。本学位論文の構成は、序論では、過去のマイクロ波空洞共振器から得られる諸物性の研究報告を例に挙げ、それらを基に電気伝導度の導出を行うことで、マイクロ波分光法により得られた電荷輸送特性について論述した。第一章では、マイクロ波分光法をもじいて、 $\sigma$ 共役分子骨格に沿った分子内電荷キャリア移動度測定に関する研究を論述した。 $\sigma$ 共役分子骨格を有する polysilane は、側鎖による骨格の剛直性制御が可能である。骨格の剛直性は共役の広がりと相関しており、電荷輸送特性の向上には共役の拡張が最も重要である。そこで、光学活性側鎖基を導入し、極限まで骨格を固定することで  $\sigma$ 共役分子骨格が有する最大分子内ホール移動度の算出を行ったところ、polysilane 中では最も高い、 $0.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{s}^{-1}$  というアモルファスシリコンに迫る値が得られた。以上から、 $\sigma$ 共役分子骨格は側鎖による強い構造規制で、アモルファスシリコンに匹敵する性能があることが実験的に示された。第二章では、 $\pi$ 共役骨格固定の方法論について論述した。 $\pi$ 共役骨格の共役平面性の向上は電気伝導特性において非常に重要である。そこで polythiophene 骨格において高い平面

性を維持し、電荷付与に伴う構造緩和の影響を極限まで抑えた自己貫通型polythiopheneの分子内ホール移動度を求めたところ $0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と $\sigma$ 共役分子骨格と同様、 $\pi$ 共役骨格においてもアモルファスシリコンに匹敵する性能があることが実験的に示された。第三章ではマイクロ波分光法をさらに応用し、有機半導体-絶縁体界面の電気伝導特性に関する研究について論述した。pentacene-絶縁体界面に局在した電荷の局所的運動をマイクロ波でプローブする新規手法により得られたホール移動度は、バンド伝導を示唆する結果であった。以上、本学位論文では、マイクロ波を用いた電荷キャリア移動度測定手法の開発と測定により、種々の有機半導体の本質的電荷キャリア移動度の解明と物性予測を可能とした点が本研究の最大の成果である。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文では、有機半導体がもつ本質的伝導特性評価を行うための測定手法の開発、およびその測定手法から得られた有機半導体の電気伝導特性の評価に関する一連の研究結果から、有機エレクトロニクス材料開発に向けた本質的伝導特性の解明を目指している。本論文で得られた主たる研究成果は以下の通りである。

- (1) 研究の根幹である電気伝導度測定の原理を導出し、マイクロ波分光法により得られる電荷輸送特性について論述している。また、従来の直流電場を用いた電荷キャリア移動度測定法Time-of-Flight (TOF) 法、Field-Effect Transistor (FET) 法における問題点を指摘し、その解決策としてのマイクロ波交流電場を用いたFlash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity (FP-TRMC) 法の優位性を議論している。
- (2) 2種類の共役主鎖骨格 ( $\sigma$ 共役骨格、 $\pi$ 骨格) をもつ高分子に注目し、側鎖による主鎖骨格の構造自由度の抑制から、高分子鎖上への電荷に対する再配向エネルギーの極小化を図り、分子鎖内の高い電荷移動度の実現を目指している。 $\sigma$ 共役骨格を有する分子には、側鎖による骨格の剛直性制御が可能なpolysilaneを選択している。特に、過去の報告例から、最も剛直な骨格を有する光学活性側鎖有するpolysilaneを選択している。FP-TRMC 法により得られた分子鎖内部のホール移動度からは、側鎖基による $\sigma$ 共役骨格の構造規制次第では、無機半導体で最も広く用いられているアモルファスシリコンの性能に匹敵する可能性があることを提案している。 $\pi$ 共役骨格有する分子についても、縮環構造、被覆環状構造を有するpolythiophene誘導体を用いながら骨格構造と分子鎖内ホール移動度の相関を求め、 $\pi$ 共役骨格に関する分子設計の指針を提案している。FP-TRMC法より得られた分子鎖内ホール移動度からは、 $\sigma$ 共役骨格同様に $\pi$ 共役骨格についてもアモルファスシリコンの代替材料としての可能性を十分に保証するものであることを示している。
- (3) Pentaceneを用いたFET素子のPentacene-絶縁体界面に注目し、パルク中とは異なる界面の分子配向、結晶性を反映した本質的伝導特性評価を行うための新規測定手法(Field-Induced Time-Resolved Microwave Conductivity: FI-TRMCM) の開発、方法論について述べられている。FI-TRMC法により、空気中のpentacene移動度測定において局所運動領域における電子輸送が確認され、電荷キャリアの局所的運動の本質的伝導特性評価に対する優位性が示されている。さらに、ホール移動度からは、バンド伝導を支持する結果が得られている。

以上のように、本論文は、マイクロ波を用いた電荷キャリア移動度測定手法の開発により、種々の有機半導体の本質的電荷キャリア移動度の解明と物性予測を可能とした点で有機エレクトロニクス分野の発展に極めて高い意義がある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。