OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Molecular Alignment Control and Crystal Structure Analysis in Solution-processed Thin Films of Columnar Liquid-crystalline Semiconductor
Author(s)	大森, 雅志
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69583
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　大森　雅志　）	
論文題名	Molecular Alignment Control and Crystal Structure Analysis in Solution-processed Thin Films of Columnar Liquid-crystalline Semiconductor (溶液プロセスで作製したカラムナー液晶性半導体薄膜中における分子配向制御および結晶構造解析)

論文内容の要旨

本博士論文では、カラムナー液晶性半導体の薄膜中におけるキャリア伝導特性の改善を目的として、溶液プロセスによる薄膜中の分子配向制御および結晶構造解析について検討を行なった。各章の要旨を以下にまとめる。

第1章では、カラムナー液晶性半導体1,4,8,11,15,18,22,25-octahexyl-phthalocyanine ($C6PcH_2$)の有機半導体材料における位置づけを説明し、X線構造解析の基礎事項および液晶性有機半導体の分子配向制御の研究動向を述べ、本博士論文の構成と目的を述べた。

第2章では、単結晶X線構造解析を用いた$C6PcH_2$の結晶構造解明および密度汎関数理論(DFT)計算を用いた電荷輸送特性のシミュレーションを行なった。単結晶X線構造解析により$C6PcH_2$はα型とβ型の二種類の結晶多形を示し、熱処理によりα型結晶からβ型結晶への不可逆な相転移を示すことを明らかにした。α型結晶は室温におけるゆっくりとした結晶成長の場合にのみ形成されることを、熱分析およびアルキル鎖の乱雑さを用いた議論により明らかにした。α型結晶はβ型結晶と比較して一桁高いキャリア移動度を示すことをDFT計算によりシミュレーションし、α型結晶を用いたデバイスの作製により特性向上が期待されることを示した。

第3章では、スピンコート薄膜中における$C6PcH_2$の分子パッキング構造に関して微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)法を用いて検討した。スピンコート薄膜中においても$C6PcH_2$はカラム構造を形成するが、多結晶のプラナー配向状態となることを明らかにした。また、薄膜中における分子パッキング構造を明らかにし、単結晶構造との比較により、スピンコート薄膜中においてβ型結晶が形成されることを明らかにした。分子パッキング構造とX線回折像の間に矛盾がないことをフーリエ解析により示した。

第4章では、$C6PcH_2$の一軸プラナー配向薄膜およびホメオトロピック配向薄膜の作製および配向薄膜中における分子パッキング構造に関して検討した。溶液の塗布方向が制御可能なバーコート法により一軸プラナー配向薄膜の作製し、1 mm^2以上の範囲において一様な配向薄膜が得られることを明らかにした。配向薄膜中における三次元的な分子パッキング構造に関して、試料回転を伴うGIWAXS法による測定により検討した。配向薄膜中においてβ型結晶が形成され、カラム軸方向が溶液の塗布方向と平行となることを明らかにした。また、β型結晶の単結晶構造を用いてX線回折像をシミュレーションし、GIWAXS法により得られたX線回折像と比較することで、実験値と計算値の差を表す指標となる信頼度因子を算出した。信頼度因子を用いた一軸プラナー配向薄膜中の詳細な結晶構造解析手法を提案した。カラムナー液晶が液晶相温度において空気界面の無い状態でホメオトロピック配向となる性質に着目し、高分子で$C6PcH_2$層の空気界面を被覆した状態で液晶相温度まで加熱することにより、ホメオトロピック配向薄膜の作製を行なった。測定温度を制御したGIWAXS法による測定により、液晶相状態においてホメオトロピック配向となり、その配向が結晶相まで維持されていることを明らかにした。

第5章では、$C6PcH_2$の一軸プラナー配向薄膜およびホメオトロピック配向薄膜を用いてトランジスタ素子および太陽電池素子を作製し、その電気特性に関して検討した。トランジスタ素子の表面修飾層、キャリア輸送層、正孔注入層を最適化し、$C6PcH_2$のカラム軸方向へカラム間方向の約8倍のキャリア移動度を示すことをトランジスタの伝達特性により明らかにし、プラナー配向処理の有用性を示した。また、ホメオトロピック配向処理により薄膜中における基板法線方向のキャリア移動度が約40倍向上することをPhoto-CELIV法により明らかにした。ホメオトロピック配向処理により太陽電池特性が改善することを示し、ホメオトロピック配向処理手法の有用性を示した。

第6章では、2章から5章で得られた知見を総括し、本博士論文における結論を述べた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　大森　雅志　）

	(職)	氏　名
論文審査担当者	主査　教　授	尾﨑　雅則
	副査　教　授	森　勇介
	副査　准教授	藤井　彰彦
	副査　准教授	藤内　謙光
	副査　教　授	伊藤　利道
	副査　教　授	片山　光浩
	副査　教　授	片山　竜二
	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

本論文は、カラムナー液晶性半導体の薄膜中におけるキャリア伝導特性の改善を目的として、溶液プロセスによる薄膜中の分子配向制御および結晶構造解析について検討を行なったものであり、以下の６章から構成されている。

第 1 章では、カラムナー液晶性半導体 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexyl-phthalocyanine ($C6PcH_2$)の有機半導体材料における位置づけを説明し、X 線構造解析の基礎事項および液晶性有機半導体の分子配向制御の研究動向を概説するとともに、本研究の目的および本論文の概要を述べている。

第 2 章では、単結晶 X 線構造解析による $C6PcH_2$ の結晶構造解明および密度汎関数理論(DFT)計算を用いた電荷輸送特性のシミュレーションを行なっている。すなわち、$C6PcH_2$ がα型とβ型の二種類の結晶多形を示し、熱処理によりα型結晶からβ型結晶への不可逆な相転移を示すことを、単結晶 X 線構造解析により明らかにしている。また、α型結晶が室温における準静的な結晶成長の場合にのみ形成されることを、アルキル鎖の乱雑さの観点から熱分析結果に基づいて議論している。さらに、α型結晶がβ型結晶と比較して一桁高いキャリア移動度を示すことを DFT 計算により明らかにし、α型結晶を用いたデバイスの作製により特性向上が期待されることを示している。

第 3 章では、微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)法を用いて、スピンコート薄膜中における $C6PcH_2$ の分子パッキング構造に関して解析を行っている。まず、スピンコート薄膜中においても $C6PcH_2$ がカラム構造を形成するが、多結晶のプラナー配向状態となることを確認している。また、薄膜中の分子パッキング構造を単結晶構造との比較により検討し、スピンコート薄膜中においてβ型結晶が形成されることを見出している。さらに、分子パッキング構造と X 線回折像の間に矛盾がないことをフーリエ解析を用いた理論的な検討によっても確認している。

第 4 章では、$C6PcH_2$ の一軸プラナー配向薄膜およびホメオトロピック配向薄膜の作製および配向薄膜中における分子パッキング構造に関して検討している。溶液の塗布方向が制御可能なバーコート法により一軸プラナー配向薄膜を作製し、1 ㎟以上の領域において一様な配向薄膜が得られることを見出している。配向薄膜中における三次元的な分子パッキング構造を GIWAXS の X 線入射方位角依存性の測定により検討し、配向薄膜中においてβ型結晶が形成され、カラム軸方向が溶液の塗布方向と平行となることを明らかにしている。また、β型結晶の単結晶構造解析の結果を用いた配向薄膜の X 線回折像シミュレーションを行い、GIWAXS 法により得られた X 線回折像と比較することにより信頼度因子を算出している。この信頼度因子を用いた一軸プラナー配向薄膜中の詳細な結晶構造解析手法を提案している。塗布膜の気液界面での分子配列方向を制御する目的で、高分子膜で $C6PcH_2$ 薄膜を被覆して液晶相温度に加熱する方法を提案しホメオトロピック配向塗布薄膜の作製に成功している。

第 5 章では、$C6PcH_2$の一軸プラナー配向薄膜およびホメオトロピック配向薄膜を用いてトランジスタ素子および太陽電池素子をそれぞれ作製し、その電気特性に関して検討している。プラナー配向処理を施したトランジスタ素子の伝達特性の解析から、$C6PcH_2$のカラム軸方向のキャリア移動度がカラム間方向に比べて約 8 倍大きな値を示すことを明らかにしプラナー配向処理の有効性を示している。また、ホメオトロピック配向処理を施した薄膜中において、基板法線方向のキャリア移動度が、無処理塗布薄膜に比べて約 40 倍向上することを Photo-induced Charge-carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage (Photo-CELIV) 法により明らかにしている。さらに、ホメオトロピック配向処理により太陽電池特性が改善することを明らかにし、太陽電池の効率改善においてカラム軸の配向制御が重要であることを示している。

第６章では、2 章から５章で得られた知見を総括し、本博士論文における結論を述べている。

以上のように、本論文は、溶液プロセスにより作製した薄膜中におけるキャリア伝導特性の改善を目的として、カラムナー液晶性半導体のデバイス構造に応じた分子配向制御法を提案するとともに、結晶構造解析により薄膜中の分子配向構造の詳細を明らかにしている。このことは、有機半導体を用いた高性能電子デバイス実現において極めて重要な知見を与えてお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。