



Title	Studies on Molecular Orientation Control for Improvement of Vertical Charge Transport in Organic Semiconductor Films
Author(s)	山田, 啓太郎
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76506
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

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 (山 田 啓 太 郎)

論文題名

Studies on Molecular Orientation Control for Improvement of Vertical Charge Transport in Organic Semiconductor Films
(有機半導体膜中の縦方向電荷輸送特性向上を目的とした分子配向制御に関する研究)

論文内容の要旨

有機薄膜太陽電池や有機発光ダイオード等の縦型有機デバイスにおいて、電荷は基板面に対して縦（垂直）方向に輸送されるため、有機膜の縦方向移動度が素子特性に大きく影響する。しかし、縦方向移動度の値は一般的に $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー以下と小さく、このことが有機発光ダイオードでは駆動電圧の増加、有機薄膜太陽電池では有機膜の極薄膜化による光吸収量の低下といった様々な問題を引き起こす根本的な原因となっている。そのため、縦方向移動度に影響する有機膜の構造的な特性を明らかにし、それを制御する手法の確立は縦方向移動度を向上させる上で重要となる。これまでに、分子平面が基板面と平行となったface-on配向状態を形成することで縦方向移動度が向上することは示されてきたが、対象とする有機分子が限られており、一般的に分子をface-on配向化させる汎用的な手法は確立されていない。本研究では、有機薄膜の形成過程に関する考察に基づいてさまざまな分子をface-on化させる強力な分子配向制御手法を確立し、縦方向電荷輸送に有利な分子配向を実現することにより、縦方向移動度を大幅に改善することに成功した。本論文は1章を序論とした全6章で構成されている。

第1章の序論では、有機デバイスの基本的な特性と、有機膜中の電荷輸送と有機膜構造との関連を示し、本論文における目的と意義を述べた。

第2章では、フタロシアニン誘導体 (H_2PcOC_4) が持つ自己凝集特性に着目し、その凝集特性を利用した縦方向移動度の高移動度化を目指した。その結果、混合溶媒を用いて H_2PcOC_4 をスピンコート成膜することで、ファイバー状の高結晶性の膜が形成され、また、部分的なface-on配向状態が膜中で形成されたことで 10^{-3} から $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの高い縦方向移動度を達成した。

第3章では、3,4,8,9-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA)をテンプレートとして用いることで、PTCDAと上層の有機分子間で働く π - π 相互作用によって、分子のface-on配向状態を誘起することを試みた。その結果、PTCDAは銅フタロシアニン (CuPc) 等の一次元スタック構造を形成する分子に対して有効に働き、face-on配向状態を誘起できることを明らかにした。

第4章では、より強力に分子のface-on配向状態を誘起する手法として、graphene oxide (GO) を還元して得られるreduced graphene oxide (rGO)に着目し、これをテンプレートとして利用可能か検証を行った。rGOをテンプレートとして利用するために、極めて平滑性の高い極薄膜rGOを基板上に形成する手法を確立した。その結果、 CuPc がrGO膜上で明確なface-on配向状態を示し、rGOが実際に有機分子のface-on配向を誘起するテンプレートとして機能することを初めて明らかにした。

第5章では、rGO膜をテンプレートとして用いることで実際に縦方向移動度向上が可能か検証を行った。また、2次元の電荷輸送特性を示すヘリングボーン平面を、rGO膜との相互作用によって基板面に対して垂直に配向させることで縦方向移動度の高移動度化を目指した。その結果、ペンタセンとdinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT)の分子がface-on配向を示し、ヘリングボーン面を垂直に配向させることに成功した。このときの縦方向移動度は有機FETで観測される移動度に匹敵する高い値を示し、2次元の電荷輸送特性が縦方向電荷輸送においても有利に働くことを実験的に明らかにした。

第6章では、rGO-有機膜の積層構造を応用した縦型有機電界効果トランジスタの作製を行った。rGO膜厚を制御した素子を作製し評価を行った結果、従来報告されていた値よりも2桁高い 10^5 オーダーのON/OFF比を達成した。また、rGO膜厚が素子のOFF状態に影響することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (山 田 啓 太 郎)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	大政 健史
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	坂本 一之
	副 査	教授	渡辺 平司

論文審査の結果の要旨

有機薄膜太陽電池等の縦型有機デバイスで重要となる縦方向移動度は、一般的に $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー以下と小さく、素子特性低下を引き起こす根本的な原因となっている。本博士論文では、有機薄膜の形成過程に関する考察に基づき、有機膜中における分子のface-on配向化を実現させる分子配向制御手法の確立を行い、有機半導体膜の縦方向移動度の改善に取り組んでいる。本論文は1章を序論とする全6章で構成されている。

第1章では各種有機デバイスの動作原理や有機膜中の電荷輸送特性について紹介し、従来の分子配向制御手法の特徴や課題について記述している。

第2章ではフタロシアニン誘導体 (H_2PcOC_4) の自己凝集特性に着目し、混合溶媒を用いて高結晶性膜を基板上で形成する独自の手法を考案している。本手法を用いて部分的なface-on配向状態を示す高結晶性膜を形成することで、 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高い縦方向移動度を達成することに成功している。

第3章では3,4,8,9-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA)をテンプレートとして用いた分子配向制御手法によって、様々な結晶性有機半導体分子のface-on配向化を試みている。分子配向および縦方向移動度の系統的な評価を実施し、銅フタロシアニン等の一次元スタック構造を有する分子に対してPTCDAが有効に働き縦方向移動度向上に効果があることを見出している。

第4章ではreduced graphene oxide (rGO)を分子のface-on配向化を目的としたテンプレートとして利用することを考案し、テンプレートに適した平滑性の高いrGO膜を基板上に形成する手法を確立している。また、実際にrGOが有機分子のface-on配向状態を効果的に誘起できることを明らかにしている。

第5章では、4章で確立したrGOによる配向制御手法を用いて、2次元的な電荷輸送特性を示すヘリングボーン平面を基板面に対して垂直に配向させている。これによって有機FETで観測される移動度に匹敵する高い縦方向移動度を達成し、2次元的な電荷輸送特性が縦方向電荷輸送においても有利に働くことを実験的に明らかにしている。

第6章ではrGO/有機膜の積層構造を応用した縦型有機電界効果トランジスタを作製し、単層に近い膜厚を持つrGO層を基板上に形成することで従来よりも2桁高いON/OFF比を示す素子の作製に成功している。

以上のように、本論文は分子のface-on配向化を実現する一般的な分子配向制御手法を確立し、有機薄膜の縦方向移動度の大幅な向上を達成している。これらの結果は縦型有機デバイスの性能向上や、縦方向電荷輸送性に優れた有機半導体材料の開発などにつながり、有機エレクトロニクス分野全般の発展に貢献するものと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。