

称号及び氏名 博士（工学） 遠藤 歳幸

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論 文 名 「塗布型有機半導体の光・電子物性および
デバイス応用に関する研究」

論文審査委員 主査 内藤 裕義

副査 平井 義彦

副査 堀中 博道

論文要旨

近年の有機電子デバイス技術の進展は目覚ましく、現在では、携帯端末などの薄型ディスプレイには液晶に加え、有機発光ダイオード(organic light-emitting diode : OLED)が用いられている。有機半導体の最大の特徴は、有機溶媒に可溶化することでウェットプロセスによる製膜が可能で、インクジェット法などの印刷技術が適応できることである。印刷方式の製膜により、大面積化が容易となる、任意の部分にのみ有機材料を塗布できるため材料の利用効率が高く製造コストが削減できる、マスクが不要なため製造工程数を減らすことができる等の利点がある。またプラスチック上に作製するフレキシブル電子デバイスへの応用も可能であり、電子ペーパーや電子情報タグなどの新規電子デバイスの開発が期待されている。

塗布型有機半導体の中で π 共役系高分子のポリフルオレン(poly(9,9-dioctylfluorene) : F8)は、熱的・光化学的に安定、高効率な青色蛍光を示す、正孔ドリフト移動度が比較的高いなどの多くの特長を有し、塗布型 OLED 材料として盛んに研究が行われている。さらに F8 は、製膜法によって異なる 3 相(glassy 相、 β 相、結晶相)を発現すること、分子配向制御が可能なことから、多くの関心を集めている。F8 薄膜は発現する相により吸収および発光特性、分子構造が異なることが知られているが、励起状態構造、非線形感受率、キャリア輸送特性などについてはほとんど報告がない。特に励起状態構造やキャリア輸送特性は glassy 相でしか調べられておらず、 β 相の配向膜は作製法さえ確立されていない。F8 の実用化研究や基礎物性研究に関する報告は多いが、主に glassy 相に関するものであり、 β 相および結晶相の光・電子物性はほとんど解明されていない。

そこで本研究では、F8 の 3 相の光学的・電気的特性を評価し、発現する相の違いにより F8 薄膜の光・電子物性がどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。具体的には F8 の 3 相の励起状態構造、3 次非線形感受率、偏光特性、キャリア輸送特性を明らかにした。キャリア輸送特性評価のために電界効果トランジスタの作製プロセスを開発し、作製したトランジスタが優れた特性を有することを見出した。この作製プロセスにより世界最高水準の高移動度を有する塗布型低分子半導体のキャリア輸送特性も評価した。これらの研究成果を、以下の 7 章にまとめた。

第 1 章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第 2 章では、電場変調吸収(electroabsorption : EA)分光法により F8 薄膜の 3 次非線形光学応答成分を測定し、F8 薄膜が glassy 相から β 相および結晶相へ変化した際の励起状態構造の違いを明らかにした。F8 の β 相および結晶相の EA スペクトルでは振動構造が新たに形成されることを見出し、従来の「4 準位モデル(基底状態と 3 つの励起準位)」ではその形状が説明できないことを示した。この振動構造の起源として、バンド形成に伴う Franz-Keldysh 振動、高分子主鎖間の電荷移動、分子鎖内の複数の励起準位の寄与を想定し、実験的に吟味した。EA スペクトルの電界強度依存性、励起光方向および印加電界方向に対する EA スペクトル異方性、強電界下における 5 次非線形光学応答成分の測定を行い、さらに 1 次元電子系における Franz-Keldysh 振動の数値計算との比較を行った。これらの結果より、この振動構造は高秩序化に伴い顕在化した分子鎖内の複数の励起準位に由来することを示した。EA スペクトルを sum over states 計算により再現することで、F8 の β 相および結晶相の励起状態構造には、少なくとも 7 つの励起準位が存在することを明らかにした。代表的な π 共役系高分子であるポリチオフェン(poly(3-hexylthiophene) : P3HT)においても、高秩序化した薄膜では F8 の β 相および結晶相と同様の励起状態構造が形成されることを明らかにした。

第 3 章では、光吸収スペクトルと EA スペクトルからフルオレン系材料の 3 次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ ($-\omega; \omega, 0, 0$) の算出を行い、構造秩序の変化や共重合化が 3 次非線形光学応答に及ぼす影響について考察した。F8 の最低励起準位における 3 次非線形光学応答の強度の要因は光吸収端のシフトが支配的であり、構造秩序の向上は非線形光学応答の強度にあまり影響を及ぼさないことが分かった。これは、F8 では高エネルギー側の励起準位間でのカップリングが強いが、最低励起準位と一光子禁制の励起準位とのカップリングが弱いためである。最低励起準位より高エネルギー側では、glassy 相から結晶相へ構造秩序が向上することで 3 次非線形感受率が 4 倍以上に増大することが分かった。電荷移動型遷移を有するフルオレン共重合体では、吸収係数の低下に伴い 3 次非線形感受率は低下するが、性能指数(吸収係数と 3 次非線形感受率の比)はホモポリマーである F8 よりも高くなることが分かった。電荷移動型ではないフルオレン共重合体の poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2)では、3 次非線形感受率が低下することなく高い性能指数が得られた。P3HT では F8 とは異なり、3 次非線形感受率は製膜法および使用溶媒の揮発速度に大きく影響を受けることを明らかにした。スピコート膜では揮発速度が遅いほど、ドロップキャスト膜では揮発速度が速いほど 3 次非線形感受率は大きくなり、薄膜内の構造秩序の向上に伴い 3 次非線形感受率が増大することが分かった。

第 4 章では、F8 の 3 相の中で最も発光量子収率の高い β 相の配向膜の新規作製法を提案し、 β 相配向膜の光学的特性を明らかにした。結晶相配向膜に溶媒蒸気処理を施す新規作製法で得た β 相配向膜の吸収最大波長における二色比は 10、発光の積分強度比は 30、発光量子収率は 67 %であり、高い光学異方性と高い発光効率を有する F8 配向膜を作製することに成功した。高い光学異方性を有する

配向膜の光学特性評価からは、次の2つの知見が得られた。高秩序化に伴い無配向膜には現れなかった複数の励起準位が顕在化した。無配向膜の光吸収スペクトルでは、最低励起準位より高エネルギー側の吸収帯には相による違いが見られなかったが、 β 相配向膜では結晶相配向膜と比較して、複数の励起準位がエネルギーシフトしていることを見出した。F8 薄膜は高秩序な分子配向膜においても分子間相互作用が小さいことを示し、その発光は孤立高分子主鎖の発光が支配的であることが分かった。

第5章では、F8の3相の配向膜を用いた有機電界効果トランジスタ(organic field-effect transistor : OFET)を作製し、各相のキャリア輸送特性を明らかにした。アモルファスフッ素系高分子のCYTOP™をゲート絶縁膜に使用し、半導体層の製膜後のプロセスを常温で行うトップゲート型構造のOFET作製法を提案し、高移動度材料として知られているF8T2の配向膜を用いた素子で、この作製法の有用性を検証した。F8T2/CYTOP 界面におけるエネルギー的な乱れおよびF8T2の分子配向の乱れを抑制したことで、高分子配向OFETとして最高の移動度($0.043 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)および移動度比(13)を達成した。さらにこの素子構造により、OFETの動作不安定性を解決できることが分かった。F8T2 OFETの安定性を検証するため、順方向および逆方向のゲート電圧掃引による繰り返し測定、 10^4 秒間のゲートバイアスストレス測定、40日間の大気曝露後の大気中での繰り返し測定を行った。F8T2 OFETの伝達特性にはヒステリシスや閾値電圧シフトが現れず、F8T2/CYTOP 界面に電子や正孔のトラップサイトがほとんどないこと、素子を駆動させても新たなトラップサイトが形成されないことが分かった。F8T2配向OFETで有用性を実証した作製法を用いてF8の3相の配向OFETを作製し、異なる3相のF8配向膜のキャリア輸送特性を同一条件で比較することに成功した。結晶相では多結晶間の粒界におけるキャリアトラッピングがキャリア輸送において支配的となるため、最もキャリア移動度が低くサブスレッショルドスイングの大きな特性となった。一方 β 相では、溶媒蒸気処理により結晶粒界によるキャリアトラッピングの影響が減少した結果、グレインを形成しないglassy相と同等の良好なサブスレッショルドスイング値を示し、さらに β 相への転移により有効共役長が増大した結果、最も高いキャリア移動度が得られた。

第6章では、第5章で提案したOFET作製法を用いて、塗布型半導体として世界最高水準の移動度を有する低分子化合物(dioctylbenzothienobenzothiophene ($\text{C}_8\text{-BTBT}$))のOFET特性の改善を試みた。トップゲート型 $\text{C}_8\text{-BTBT}$ OFETでは、従来のボトムゲート型 $\text{C}_8\text{-BTBT}$ OFETにおいて成し得なかった、高い移動度を保持しつつ閾値電圧を抑制することに成功した。116個の素子の平均移動度は $1.6 \pm 0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、平均閾値電圧は $-1.48 \pm 3.02 \text{ V}$ であった。 10^4 秒間のゲートバイアスストレス後の閾値電圧シフトは -0.05 V であり、水素化アモルファスシリコントランジスタを凌ぐ動作安定性を示した。さらに $\text{C}_8\text{-BTBT}$ 薄膜の表面粗さの制御により、 $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を実現した。

第7章では、以上の成果を総括して本研究の結論を示した。

審査結果の要旨

本論文は、塗布型有機半導体の光物性、電子物性およびその有機トランジスタへのデバイス応用に関する研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

- (1) 電場変調吸収 (EA) 分光法により有機高分子発光材料の基本骨格である poly(9,9-dioctylfluorene) (F8) 薄膜の 3 次非線形光学応答成分を測定し、F8 薄膜が glassy 相から β 相および結晶相へ変化した際の励起状態構造の違いを明らかにした。F8 の β 相および結晶相の EA スペクトルでは振動構造が形成されることを見出し、従来の「4 準位モデル(基底状態と 3 つの励起準位)」ではその形状が説明できず、振動構造は高秩序化に伴い顕在化した分子鎖内の 7 つの励起準位に由来することを示した。
- (2) 光吸収スペクトルと EA スペクトルからフルオレン系材料の 3 次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ の算出を行い、構造秩序の変化や共重合化が 3 次非線形光学応答に及ぼす影響を明らかにした。
- (3) F8 の 3 相の中で最も発光量子収率の高い β 相の配向膜の新規作製法を提案し、 β 相配向膜の光学的特性を明らかにした。結晶相配向膜に溶媒蒸気処理を施す新規作製法で高い光学異方性と高い発光効率を有する F8 配向膜を作製することに成功した。
- (4) F8 の 3 相の配向膜を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) を作製し、各相のキャリア輸送特性を明らかにした。アモルファスフッ素系高分子の CYTOP をゲート絶縁膜に使用し、半導体層の製膜後のプロセスを常温で行うトップゲート型構造の OFET 作製法を提案した。F8 の 3 相の配向 OFET を作製し、異なる 3 相の F8 配向膜のキャリア輸送特性を同一条件で比較することに成功した。その結果、有効共役長が最も長い β 相において最高の正孔移動度を観測した。
- (5) (4) で提案した OFET 作製法を用いて、塗布型半導体として世界最高水準の移動度を有する低分子化合物(dioctylbenzothienobenzothiophene (C_8 -BTBT))の OFET 特性の改善を試みた。116 個の素子の平均移動度は $1.6 \pm 0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、平均閾値電圧は $-1.48 \pm 3.02 \text{ V}$ 、 10^4 秒間のゲートバイアスストレス後の閾値電圧シフトは -0.05 V であり、水素化アモルファスシリコントランジスタを凌ぐ動作安定性を示した。

以上の諸成果は、塗布型有機半導体の励起状態構造、3 次非線形感受率、偏光特性、キャリア輸送特性を明らかにし、キャリア輸送特性評価のために提案した OFET 作製プロセスの有用性を実証したもので、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。