

称号及び氏名 博士（工学） 高木謙一郎

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 31 日

論文名 「塗布型有機半導体の電子物性に関する研究」

論文審査委員 主査 内藤 裕義

副査 秋田 成司

副査 堀中 博道

## 論文要旨

有機半導体は塗布による製膜が可能であるため、低温かつ低コストでの素子の作製が期待できる。有機感光体(**organic photoconductor: OPC**) はこれらの特長を活かし、有機半導体として初めて実用化に至った。アモルファス三セレン化ヒ素などの無機感光体に代わり、現在では生産されるレーザープリンタや複写機の感光体のほぼすべてが **OPC** である。その後、無機半導体による発光ダイオード、太陽電池、電界効果トランジスタなどの素子を有機半導体で実現することを目指した研究、開発が展開されている。近年、有機発光ダイオード(**organic light-emitting diode: OLED**)、有機太陽電池(**organic photovoltaic cell: OPV**)、有機電界効果トランジスタ(**organic field-effect transistor: OFET**) の性能は飛躍的に向上しており、例えば **OPV** や **OFET** では、既に水素化アモルファスシリコンを用いた素子と同等かそれ以上の性能が達成されている。しかし、未だ動作安定性などの信頼性の課題が解決できておらず、当初の期待に反して実用化が進んでいないのが現状である。高性能かつ高信頼性を有する有機半導体素子の作製法を確立することに加えて、その電子物性を適切に評価する手法を確立することが、実用化を進めていくためにより重要になる。

有機半導体などの不規則系半導体の電子物性を特徴付ける重要な物理量として、電荷移動度、電荷寿命およびこれら二つの物理量を支配する局在準位分布がある。これらの物理量は素子特性と密接に関わっている。例えば、電荷移動度、電荷寿命および電界の積で表される飛程は素子特性を特徴付ける重要な物理量である。飛程は、感光体では残留電位、太陽電池では電力変換効率、光検出器では受光感度を支配する。電荷移動度と電荷寿命を同時評価し飛程を求めることで、半導体層膜厚の最適化、

デバイスシミュレーションによる素子特性の予測や素子設計などが可能になる。有機半導体素子の電子物性は、半導体の製膜条件や膜厚に依存するため、これらの物理量を実際の素子と同様の構造、膜厚で評価することが重要である。これまでに、インピーダンス分光により有機半導体素子に典型的な膜厚 **100 nm** 程度の薄膜素子の電荷移動度と局在準位分布を評価する手法が確立されているが、有機半導体素子の電荷寿命評価に適した手法はこれまでなかった。

そこで、本研究では、高性能かつ高信頼性を有する塗布型有機半導体素子の作製法および有機半導体素子の電荷寿命評価法の開発を目的とした。OFET において、トップゲート構造を用いることで、簡便な塗布プロセスにより高移動度、高動作安定性を実現できることを明らかにした。さらに、有機半導体素子の動作安定性には深い局在準位への電荷の捕獲に由来する電荷寿命 (**deep trapping lifetime**) が影響することを見出し、インピーダンス分光を用いた有機半導体素子に適用可能な電荷寿命評価法を提案した。これらの研究成果を、以下の **8** 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、トップゲート構造を用いることにより、簡便な作製プロセスで OFET の高性能化が可能であることを実証した。OFET ではボトムゲート構造が主に用いられている。ボトムゲート構造では、表面エネルギーの低い(疎水性の高い)基板を用い、チャンネルとなる基板表面近傍の有機半導体の凝集構造を制御することで高移動度を実現している。しかし、表面エネルギーの低い基板上では有機半導体溶液の塗れ性が悪く、均一な製膜が困難である。そこで、代表的な塗布型有機高分子半導体である **poly(3-hexylthiophene) (P3HT)** を用いてトップゲート型 FET の輸送特性を調べ、トップゲート構造でチャンネルとして働く **P3HT** 薄膜表面では、基板の表面エネルギーの影響を受けずに高秩序自己凝集構造が形成され、高移動度が発現することを見出した。親水化処理を施した塗れ性の良い基板上に作製したトップゲート型 **P3HT FET** は高い移動度を示し、さらに、ゲートバイアスストレスに対して、水素化アモルファスシリコン薄膜トランジスタを上回る高い動作安定性を示した。トップゲート構造を用いることで、塗れ性の良い基板を用いた簡便な作製プロセスにより高移動度、高動作安定性を実現可能であることを明らかにした。

第 **3** 章では、第 **2** 章で述べた、**P3HT** 薄膜表面の自己凝集構造を利用したトップゲート型 FET の高性能性の起源を明らかにした。異なるアルキル側鎖を有する **poly(3-alkylthiophene) (P3AT)** を有するトップゲート型 FET は、**P3AT** のアルキル側鎖長およびゲート絶縁層の誘電率に依存せず、高移動度、高動作安定性を示すことが分かった。これらの結果から、塗布製膜の際に気液界面を形成する **P3AT** 薄膜表面で、**edge on** 配向を有する高秩序凝集構造が自発的に発現していることが分かった。すなわち、**edge on** 配向することにより、絶縁性をもつアルキル側鎖が電荷輸送を阻害しないこと、ゲート絶縁材料の双極子モーメントに由来するクーロン相互作用が抑制されることが高性能化に寄与していることが分かった。

第 **4** 章では、トップゲート型 FET 構造により、OPV のドナー性高分子材料として近年注目を集めている **poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7)** の輸送特性を評価し、OPV 材料としての特性を議論した。トップゲート型 **PTB7 FET** の正孔移動度はアニール温度に依存せず一定であるが、閾値電圧はアニール温度が高いほど負の方向へシフトすること、室温、窒素雰囲気下で長期間保管した後も、閾値電圧は作製直後に比べて負の方向へシフトすることが分かった。これにより、熱アニー

ルおよび時間経過に伴い、PTB7において電荷輸送に影響を与える深い局在準位が生じることを見出した。PTB7を用いた太陽電池では熱アニールにより電力変換効率が大きく低下することが報告されているが、PTB7における深い局在準位密度の増加に伴う正孔寿命(deep trapping lifetime)の低下が電力変換効率低下の要因であることが分かった。

第5章では、塗布型有機半導体を用いたトップゲート型FETで発現する高い動作安定性の起源を明らかにした。多結晶相を示す高分子半導体P3HTおよび低分子半導体2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C<sub>8</sub>-BTBT)を用いたトップゲート型FETでは、チャンネルである半導体薄膜表面に高秩序自己凝集構造が形成され、高い移動度が発現した。これらのFETとアモルファス相を示す高分子半導体poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA)を有するトップゲート型FETは、いずれもゲートバイアスストレスに対して高い動作安定性を示した。その安定性は過去に報告されたOFET(そのほとんどがボトムゲート構造である)に比べて優れていることを示し、トップゲート構造の優位性を明らかにした。トップゲート型PTAA, P3HTおよびC<sub>8</sub>-BTBT FETと過去に報告されたOFETの特性を詳細に解析し、チャンネル領域に存在する深い局在準位密度と輸送特性、動作安定性の関係を調べた結果、深い局在準位は移動度に影響しないが、動作安定性を悪化させる要因になることが分かった。高性能を有する有機半導体素子においても、深い局在準位への電荷の捕獲特性が、素子の信頼性に影響することを見出した。

第6章では、深い局在準位に関する情報を得る手段としてインピーダンス分光法に着目し、深い局在準位への捕獲に由来する電荷寿命(deep trapping lifetime)を評価する手法を提案した。本手法の特長は、簡便な測定および数値解析により、従来評価法では困難であった有機半導体素子に典型的な100 nm程度の半導体膜厚を有する素子の電荷寿命の評価が可能であることにある。本手法の妥当性を示すために、局在準位分布として電荷寿命を支配する単一の深い離散準位のみが存在する場合、指数関数分布およびガウス分布する裾準位に単一の深い離散準位が重畳した場合を検討した。数値解析により、これらの典型的な局在準位分布において、本手法が妥当であり、電荷寿命を一意的に決定できることを明らかにした。また、本手法をOLEDおよびOPCの正孔輸送材料からなる正孔オンリー素子の測定結果に適用し、電荷寿命を決定できることを示した。これまでに提案されたインピーダンス分光による電荷移動度、局在準位分布評価法に加え、本章で提案した電荷寿命評価法を用いることにより、100 nm程度の膜厚を有する半導体素子において、電荷輸送を特徴付けるこれら三つの物理量を同時に評価することが可能となった。

第7章では、電荷寿命を支配する深い離散的な局在準位の有無を検出する方法を提案した。有機半導体に典型的な指数関数分布する裾準位が存在する場合に、第6章で提案した手法により得られる電荷寿命の印加電界に対する挙動を数値解析により調べた。電荷の走行時間に対応するdemarcation energyよりも深い局在準位が電荷寿命を支配することを見出し、電荷寿命と半導体膜厚および電界の関係を表す式を導出した。複素インピーダンスの解析解を用いた数値解析の結果は導出した式で説明できることを示し、その妥当性を明らかにした。この知見をもとに、電荷寿命を支配する深い離散的な局在準位の存在を検出できることを見出した。実際にOPVおよびOPC材料からなる正孔オンリー素子の測定結果を解析し、提案した手法の有用性を実証した。

第8章では、以上の結果を総括し、本研究の結論をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、塗布型有機半導体の電子物性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) 異なる表面エネルギーを有する高ドーピング  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上に作製したダブルゲート型 poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) organic field-effect transistor (OFET) は、ボトムゲートモードでは  $\text{SiO}_2$  の表面エネルギーが低い場合に移動度の大幅な向上を示したのに対し、トップゲートモードでは表面エネルギーに依存せず高い移動度を示した。これは、トップゲートモードでチャネルとなる P3HT 薄膜表面では  $\text{SiO}_2$  表面近傍における P3HT の構造に影響されず自己凝集構造が発現することに起因し、トップゲート構造では基板の表面エネルギーを制御しなくとも高移動度が得られることを明らかにしている。さらに、P3HT OFET は、ゲートバイアスストレスに対して、水素化アモルファスシリコン FET を上回る高い動作安定性を示した。
- (2) 異なるアルキル側鎖をもつ poly(3-alkyl thiophene) (P3AT) および異なるゲート絶縁層を有するトップゲート型 OFET の電子物性を評価している。製膜時に気液界面を形成する P3AT 塗布薄膜表面で、OFET の電荷輸送に有利な edge on 配向する高秩序凝集構造が自発的に発現し、高性能を実現していることを示している。
- (3) トップゲート型 OFET 構造を用い、有機太陽電池用高性能ドナー性高分子である poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] の電子物性を評価し、太陽電池特性との関連を明らかにしている。
- (4) トップゲート型 OFET で観測される高い動作安定性の起源を明らかにするため、様々な塗布型有機半導体を用いたトップゲート型 OFET の輸送特性および動作安定性を評価している。その結果、チャネル領域における深い局在準位は移動度には影響しないが、動作安定性を悪化させる要因になることを示している。
- (5) インピーダンス分光法により、電荷寿命を決定する手法を提案している。本手法を有機発光ダイオード材料、有機感光体材料に適用し、その有用性を示している。本成果により、電荷輸送を特徴付ける物理量（移動度、局在準位、寿命）が全て同時に評価できるようになった。
- (6) 電荷寿命評価法から得られる電荷寿命の印加電界依存性から、電荷寿命を支配する深い離散的な局在準位の存在の有無を明らかにできることを示している。

以上の諸成果は、塗布型 OFET の優れた電子物性を明らかにし、さらに、インピーダンス分光法による有機半導体の電荷寿命評価法を提案したもので、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。