

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	Mototani Suguru 元谷 卓
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 28 号
学位授与	平成21年2月26日
学位授与条件	学位規程第3条第3項該当
論文題目	有機材料を用いた電子・光デバイスの作製と評価に関する研究 (Performance and preparation of electronic and opto-electronic devices using organic materials)
論文審査委員	(主査) 教授 落合鎮康 ¹ (審査委員) 教授 小嶋憲三 ¹ 教授 山田 諄 ¹ 教授 穂積直裕 ¹ 教授 徳田 豊 ¹

論文内容の要旨

有機材料を用いた電子・光デバイスの作製と評価に関する研究

(Performance and preparation of electronic and opto-electronic devices using organic materials)

有機導体・半導体材料が多数発見されて以来、有機材料の持つ特徴を活かした有機光エレクトロニクス・有機エレクトロニクスへの関心が高まっている。有機材料を用いた有機光エレクトロニクス・有機エレクトロニクス素子の高性能化には、有機材料の場合、多彩な構造的特徴を有するだけに構造要因を制御し、分子の配向・配列を制御した秩序構造膜、秩序構造結晶を作製し最適化する必要がある。本研究では、アルカリハライド基板である塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)基板上にバナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜を作製した。薄膜作製について、基板温度や熱処理温度の作製条件を変化した。これらの結果を基に、VOPc初期成長機構、過程に及ぼす基板温度と熱処理効果、さらに、VOPcナノ結晶の形成と、成長過程、成長機構および形態に及ぼす基板温度と熱処理効果を評価、検討した。また、VOPcナノ結晶の電気伝導と非線形光学特性を評価、検討した。KCl基板上に堆積したVOPc薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)像から、KCl基板上のVOPcの初期堆積では、ステップテラス成長が見られる。また、熱処理により、微結晶サイズが大きく成長する。これは、熱処理による微結晶間の結合、微結晶のVOPc分子の吸収に関係することを明らかにした。さらに、熱処理により、テラス幅が変化しないを観察した。このことから、結晶劈開時のKCl表面のステップテラスにVOPc薄膜表面のステップテラスが関係することを示した。KBr基板上では、VOPc薄膜がステップテラス

1. 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

成長しないことを示した。これは、KBr基板劈開時に、劈開表面にステップテラスが生じないことを示し、平滑な基板を作製できることを示すことを明らかにした。蒸着時基板温度225℃で作製されたVOPc薄膜表面のナノ結晶が正形状で離散的にできることを観察した。これらは、KBr(100)基板上のVOPc分子の熱拡散速度の増大、グレインの結合、VOPc分子の脱離が作用していることを示した。ナノ結晶のラインプロフィールから、作製されたナノ結晶が優れた表面平滑性を有し、側面がスロープになることを観察した。これらは、基板-ナノ結晶相互作用の効果に関係し、一つはVOPc分子の脱離、もう一つは、基板へのVOPc分子の吸着力に密接に関係することが考えられることを示した。以上のことから、ナノ結晶の形態が基板材料、基板表面状態、基板温度で制御できることを明らかにした。

光デバイスとして、ポリメタクリ酸メチル(PMMA)にポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)を加えた複合膜をプリズム上に作製し準導波路を構成した。この導波路を用いた光双安定特性の評価、検討し、さらに、低入力パワー動作による光双安定素子作製ため、有機ガス処理の手法を試みた。これらの結果を以下にまとめる。P3HT/PMMA複合膜が優れた非線形光学特性を有することを明らかにし、P3HT/PMMA複合膜を有する優れた光双安定素子の作製に成功した。複合膜に有機ガス処理を施すことにより、複合膜表面の平滑性、膜内部の均一性が向上することを明らかにし、有機ガス未処理のものでは光双安定特性を観測することができなかった低入力光強度においても、有機ガス処理では、光双安定特性が観測される優れた光双安定素子の作製に成功した。

一方、有機エレクトロニクスでは、P3HTを用いオールプラスチックタイプの有機電界効果トランジスタを作製し、その評価、検討を行った。ゲート絶縁膜にポリビニルフェノール(PVP)層、活性層にキャスト法とスピコート法で作製したP3HT薄膜を有する有

機電界効果トランジスタ (OFET) が、典型的なFET特性を示すことを明らかにした。また、キャスト法がスピコート法に比し、優れたOFET特性を示すことを明らかにした。さらに、架橋PVP絶縁層を有するOFETの特性を評価した。未架橋PVPよりも移動度が向上することを明らかにした。トップコンタクト型OFETがボトムコンタクト型OFETより高い移動度が得られることを示した。ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を行うことでON/OFF比が向上することを示した。これは、HMDS処理により架橋PVP膜表面が疎水化することに原因することを示した。P3HTの純度を高めることにより、移動度の向上が見られることを示した。これは、P3HT中の不純物が有機半導体/ゲート絶縁膜界面でキャリアトラップになる可能性があることを示した。さらに、蒸着ペンタセンと可溶性ペンタセン前駆体薄膜の活性層を有するOFETを作製した。スピコートで作製したペンタセン前駆体膜を、真空または窒素中で加熱後、ペンタセン薄膜に変換した。薄膜構造を、可視紫外吸収スペクトルとXRDプロフィールで評価した。加熱ペンタセン前駆体薄膜構造が蒸着ペンタセン構造と類似するが必ずしも一致しないことを示した。蒸着ペンタセン薄膜のキャリア移動度が、 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、可溶性ペンタセン前駆体薄膜の移動度が $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーになることを示した。加熱ペンタセン前駆体膜が溶液法で作製可能であること、溶液法の中では、高移動度を有することから、加熱ペンタセン前駆体薄膜が、低コスト、軽量の電子デバイスに大きな可能性があることを示した。以上のことから、VOPcナノ結晶の作製に成功した。また、P3HTを活性層に用いたOFETで、 SiO_2 上に作製されたP3HT-FETと同等の移動度を実現した。さらに、ペンタセン前駆体 (6, 13-Dihydro-6, 13-methanopentacene-15-one [DMP]) を用いた溶液法でOFETの作製に成功した。

論文審査結果の要旨

本研究では、有機ナノ結晶の作製と評価を中心に、有機光エレクトロニクス・有機エレクトロニクス素子、特に、光スイッチ、有機機電界効果トランジスタの作製とそれらの実用化を目指し、研究が行われた。

本論文は8章で構成されている。以下にその概略を述べる。

第1章では、本研究の背景、研究目的について概説している。

第2章では、有機薄膜作製法を述べ、本研究で用いた理由について、記述し、用いた実験材料の諸物性と本研究で採用した理由を記述している。

第3章では、用いた薄膜評価装置について、装置の構成、測定原理について述べ、本研究で採用した理由を記述している。

第4章では、アルカリハライド基板である塩化カリウム (KCl)、臭化カリウム (KBr) 基板上にバナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜を作製した。薄膜作製について、基板温度や熱処理温度の作製条件を変化させた。これらの結果を基に、VOPc初期成長機構、過程に及ぼす基板温度と熱処理効果、さらに、VOPcナノ結晶の形成と、成長過程、成長機構および形態に及ぼす基板温度と熱処理効果を評価、検討した。また、VOPcナノ結晶の電気伝導と非線形光学特性を評価、検討した。KCl

基板上に堆積したVOPc薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像から、KCl基板上のVOPcの初期堆積では、ステップテラス成長が見られることを明らかにした。また、熱処理により、微結晶サイズが大きく成長することを観察した。これから、微結晶サイズの成長が熱処理による微結晶間の結合、微結晶のVOPc分子の吸収に関係することを明らかにした。さらに、熱処理により、テラス幅が変化しないことから、結晶劈開時のKCl表面のステップテラスにVOPc薄膜表面のステップテラスが関係することを示した。

KBr基板表面では島状成長によりVOPc薄膜が形成されることを観察した。また、KBr基板上では、VOPc薄膜がステップテラス成長しないことを示した。このことから、KBr基板劈開時に、劈開表面にステップテラスが生じないこと、平滑な基板表面を作製できることを示した。蒸着時基板温度 225°C で作製されたVOPc薄膜表面のナノ結晶が正方形で離散的にできることを示した。このことから、蒸着時基板温度 225°C のKBr (100) 基板上で、VOPc分子の熱拡散速度の増大、グレインの結合、VOPc分子の脱離が生じていることを示した。ナノ結晶のラインプロフィールから、作製したナノ結晶が優れた表面平滑性を有し、側面がスロープになることを示した。このことから、ナノ結晶の形成には、VOPc分子の脱離と基板のVOPc分子の吸着力が密接に関係することが考えられることを示した。以上のことから、ナノ結晶の形態が基板材料、基板表面状態、基板温度で制御できることを明らかにした。

第5章では、光デバイスとして、ポリメタクリ酸メチル (PMMA) にポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を加えた複合膜をプリズム上に作製し準導波路を構成した。この導波路を用いた光双安定特性を評価、検討し、さらに、低入力パワー動作による光双安定素子作製ため、有機ガス処理の手法を試みた。これらの結果を以下にまとめると、P3HT/PMMA複合膜は優れた非線形光学特性を有することを明らかにし、P3HT/PMMA複合膜を有する優れた光双安定素子の作製に成功した。複合膜に有機ガス処理を施すことにより、複合膜表面の平滑性、膜内部の均一性が向上することを明らかにし、有機ガス未処理のものでは光双安定特性を観測することができなかった低入力光強度においても、有機ガス処理では、光双安定特性が観測される優れた光双安定素子の作製に成功した。

第6章では、P3HTを用いたオールプラスチックタイプの有機機電界効果トランジスタを作製し、その評価、検討を行った。ゲート絶縁膜にポリビニルフェノール (PVP) 層、活性層にキャスト法とスピコート法で作製したP3HT薄膜を有する有機機電界効果トランジスタ (OFET) において、典型的なFET特性を得た。また、キャスト法がスピコート法に比し、優れたOFET特性を示すことを明らかにした。さらに、架橋したPVP絶縁層を有するOFETの特性を評価した。架橋PVPを有するOFETが未架橋に比し移動度が向上することを示した。

第7章では、蒸着ペンタセンと可溶性ペンタセン前駆体薄膜の活性層を有するOFETを作製した。スピコートで作製したペンタセン前駆体膜が、真空または窒素中で加熱後、ペンタセン薄膜に変換出来ることを示した。薄膜構造を、可視紫外吸収スペクトルとXRDプロフィールで評価した。加熱ペンタセン前駆体薄膜構造が蒸着ペンタセン構造と類似するが必ずしも一致

しないことを示した。蒸着ペンタセン薄膜のキャリア移動度が、 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、可溶性ペンタセン前駆体薄膜の移動度が $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーになることを示した。加熱ペンタセン前駆体膜が溶液法で作製可能であること、溶液法の中では、高移動度を有することから、加熱ペンタセン前駆体薄膜が、低コスト、軽量の電子デバイスに大きな可能性があることを示した。

第8章では、本論文を総括し、また、今後の展望について述べた。

本研究で得られた知見が有機ナノデバイス、有機デバイスの実用化に大きく貢献すること、本研究が工学上高い価値を有することを認める。以上のことから、博士論文として、合格であると判定した。

(平成21年3月19日受理)