

光異性化分子によるキャリア輸送の光制御とその多機能有機トランジスタへの応用

石黒, 康志

<https://hdl.handle.net/2324/1441182>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



論文要旨

区分	甲	氏名	石黒 康志
論文題名 光異性化分子によるキャリア輸送の光制御とその多機能有機トランジスタへの応用			

論文内容の要旨

有機エレクトロニクスデバイスは大面積化、フレキシブル化、印刷によるデバイス製造など従来の無機半導体デバイスでは実現が困難なデバイス形態や安価でのデバイス製造が期待されている。有機エレクトロニクスデバイスの実用化においてはそのデバイス性能の低さが障壁となっていたが、近年では分子設計・合成技術や素子作製技術などの進歩により、その性能は飛躍的に向上している。有機 EL ディスプレイなど一部の有機エレクトロニクスデバイスでは実用化も始まっている。今後はさらに、無機材料にはない有機材料の特徴を活かしたデバイス開発を進めていくことで、有機エレクトロニクスの更なる発展が期待できる。

その有機デバイスの動作においては、デバイス中でのキャリア輸送が重要な役割を担っており、デバイスの高性能化および多機能化を進めるためにはキャリア輸送を制御する必要がある。そのための手法として、従来の素子構成の中に異種分子を添加する化学ドーピングが注目されている。これまでに、化学ドーピングを用いたデバイス性能の改善がいくつか報告されている。例えば有機トランジスタにおいて、チャネル層にドナー・アクセプター分子である FeCl_3 や MoO_3 分子をドーピングすることによってキャリア密度が増加し、キャリア移動度や閾値電圧が改善されている。また、ソース-ドレイン電極と有機半導体層の界面に F_4TCNQ のようなドナー・アクセプター分子をドーピングすることによって界面の接触抵抗が減少し、移動度の向上が報告されている。このように、化学ドーピングによってキャリア輸送を制御することはデバイス性能の向上に繋がることが分かっている。

本研究においてもこの化学ドーピングによるキャリア輸送制御に注目し、有機材料の特徴を活かした多機能トランジスタ開発を目指す。これまでの化学ドーピング研究では、有機トランジスタの高性能化を目的として、主にドナー・アクセプター分子がドーパントとして用いられてきた。しかしながら有機材料には様々な機能性分子が存在しており、これらの機能性分子をドーパントに用いればその機能を利用した有機材料ならではの多機能デバイスが開発できるのではないかと考えた。実際には、光で特性が変化する光異性化分子をドーパントとして用いて、その光異性化反応を利用することで有機トランジスタのキャリア輸送を光制御し、新規な光制御型多機能有機トランジスタの開発を行った。

本論文は、五章から構成される。第一章では、有機デバイスにおける化学ドーピング研究の現状をまとめ、展望を示すとともに本研究の位置づけを明確にした。

第二章では、光異性化スピロピラン分子によるトランジスタ特性の光制御とその基本原理の解明を行った。スピロピラン分子の光異性化反応に伴うイオン分極化に注目し、そのイオン分極を利用したキャリア輸送制御を試みた。p 型高分子半導体材料である poly(triarylamine) (PTAA) にスピロピラン分子をドーピングし、その混合膜を有機半導体層に用いたトランジスタを作製した。そのトランジスタのドレイン電流は光スイッチングを示し、紫外 (UV) 光照射で減少し、可視 (VIS) 光照射で増加した。このトランジスタ特性の光スイッチングについて、基本原理の解明を行った。

キャリア移動度は光照射依存性を示すのに対して、閾値電圧は光照射依存性を示さなかった。また、光異性化反応においてイオン分極化を示さないスピロオキサジン分子ではトランジスタ特性の光スイッチングが観測されなかった。これらのことから、UV 光照射によって生じるスピロピラン分子のイオン分極体がキャリア散乱体として働くことで、トランジスタ特性の光スイッチングが引き起こされていることを明らかにした。本研究は、光異性化分子のイオン分極化を利用してキャリア輸送を制御した初めての例である。従来の光異性化分子のエネルギーレベル変化を利用したキャリア輸送制御とは異なり、キャリア（電荷）輸送をイオン分極体（電荷）で制御するのでトランジスタ特性の光変化率も向上した。また母体材料のエネルギーレベルを考慮せずに様々な材料に適用可能となった。

第三章では、第二章で明らかにしたスピロピラン分子の光異性化反応によるキャリア輸送制御をデュアルゲートトランジスタに応用し、新しいデバイス動作を示す多機能トランジスタ開発を検討した。これまでに有機トランジスタの素子構造研究において、デュアルゲート構造や縦型構造の有用性が示されてきている。しかしながら、このような素子構造に機能性分子の化学ドーピングを適用した報告例はない。本研究では、素子構造の特徴と化学ドーピングの特徴を組み合わせることで新しいデバイス動作が提案できるのではないかと考え、スピロピラン分子のドーピングをデュアルゲートトランジスタに適用した。有機半導体層を二層構造にし、下側の半導体層として光不活性な PTAA 層を、上側の半導体層として光活性な PTAA とスピロピランの混合膜を製膜した。このトランジスタはトップゲートとボトムゲート電圧によるドレイン電流のマルチレベルスイッチング動作に光メモリ機能を加えた新しいデバイス動作を示した。本研究は、化学ドーピングと素子構造の特徴を組み合わせることで多機能デュアルゲートトランジスタの開発に成功した初めての例である。また、本研究では有機半導体層を積層させるために Al_2O_3 薄膜を拡散防止層として利用した。これによって従来は困難とされてきたスピンコーティングによる積層化を可能にした。この Al_2O_3 薄膜の利用は、今後の溶液プロセスによるデバイス開発において有効な手段になることが期待できる。

第四章では、相分離を利用した多機能デュアルゲートトランジスタの作製を検討した。これまで有機トランジスタの化学ドーピング研究では、相分離はトランジスタ特性やドーパント効果の低下を招くことから避けられてきた。しかし本研究では、相分離によって母体材料中でのドーパントの濃度分布に違いを出せることに注目し、多機能デュアルゲートトランジスタの作製に相分離を積極的に利用した。スピロピラン分子と結晶性高分子半導体材料である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) の混合膜では、相分離によってスピロピラン分子がボトムチャネル領域に偏在した。それを有機半導体層に用いたデュアルゲートトランジスタは、トップチャネル動作では光不活性で、ボトムチャネル動作のときのみスピロピラン分子の光異性化反応による光スイッチングを示した。このことは、第 3 章で示した多機能デュアルゲートトランジスタを相分離を利用した製膜によって作製できたことを示している。相分離を利用すれば、複数回のスピンコーティングや Al_2O_3 薄膜の製膜を必要とせず、1 回のスピンコーティングで容易に有機層の作製が可能となる。本研究では、化学ドーピングにおいて相分離の有用性を初めて実証した。またボトムチャネルにおける光スイッチングは、第二章および第三章のときと同様にスピロピラン分子のイオン分極体によるキャリア散乱によるものであることが分かった。このことは、イオン分極によるキャリア散乱が様々な母体材料に適用可能であることを証明する結果である。

第五章では、第二章、第三章および第四章を総括した。