

博士学位論文要旨等の公表

学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条に基づき、当該博士の学位の授与に係る論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

氏名	西出 順一
学位の種類	博士（理工学）
報告番号	甲第6号
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位授与年月日	平成20年3月15日
学位論文題目	「高分子のデバイス化に関する研究 － 高分子 FET 及びフォトリフラクティブ素子の開発 」
論文審査委員	主査 教授 雀部 博之 委員 教授 川辺 豊 委員 教授 Olaf Karthaus

学 位 論 文 要 旨

光科学研究科 光科学専攻

氏 名： 西出 順一

高分子のデバイス化に関する研究 — 高分子 FET 及びフォトリフラクティブ素子の開発

近年、情報通信技術は急速に発展しブロードバンド化が進む中で、利便性を求める人間の欲求は進化し、いつでも、どこでも画像や動画などのデジタル情報を入手できる「ユビキタス社会」の実現が望まれている。そのため、有機材料を用いた低コストで軽く、薄くそして曲げられるフレキシブルなデバイスが求められる。本研究では有機材料を用いたデバイスにおいて高機能化を目指した。具体的には、電子デバイスの中心であるトランジスタの高性能化、ホログラフィックメモリを目指した有機フォトリフラクティブ材料の高機能化について研究を行った。

有機トランジスタは、将来オール有機物からなるフレキシブルディスプレイやディスプレイ IC タグなどへの応用が期待されている。しかしながら、一般に有機トランジスタ (OFET) は無機トランジスタに比べ移動度が $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低いことから、低電流、低動作速度などの問題点が指摘されている。そこで、本研究は OFET における低移動度を解決するため、ポリジアセチレン薄膜に着目した。ポリジアセチレンはこれまでに非常に高い移動度： $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の発現が TOF 法により確認されている¹⁾。また、ポリジアセチレン蒸着膜を用いた OFET においても電界効果移動度： $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が報告されている²⁾。

本研究ではジアセチレンモノマーとして 10,12-Pentacosadiynoic Acid (PDA) を用い、蒸着時の基板温度によるモルフォロジーの制御を行い、OFET における高速電荷移動を目指した。図 1 に示すようにボトムコンタクト(BC)型のデバイスとトップコンタクト(TC)型のデバイスを作製し、真空下 ($\sim 10^{-3} \text{ Pa}$) で測定し移動度を算出した。その結果、モノマーの状態では FET 特性が観測されないのに対し、重合薄膜では FET 特性が観測され、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を得た。このことは、図 1 に示すように光照射前では可視領域に顕著な吸収が存在しないのに対し、光照射後では 600 nm 付近に新たな吸収帯が観測され、光重合により π 共役系の長さが拡張したことに起因している。TC 型においては移動度は $1.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と算出され、BC 型の移動度に比べ約 10 倍高いことが分かった。さらに、移動度を向上させるために、蒸

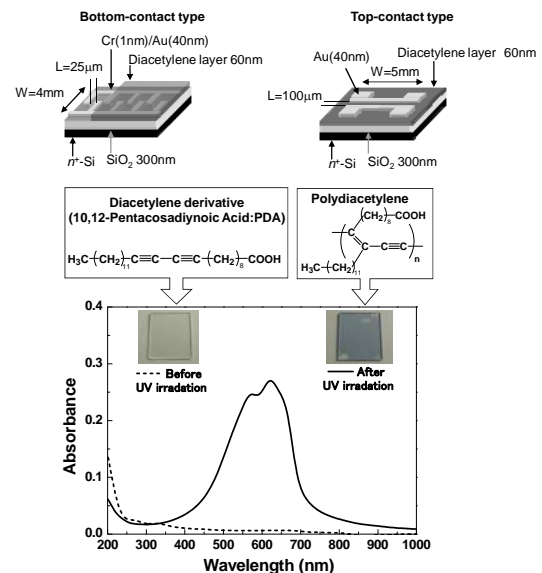


Figure 1. Molecular structures of a diacetylene monomer and polydiacetylene, and UV-vis absorption spectra of the PDA-deposited film before and after UV irradiation. The insets are photographs of corresponding film surfaces. Shown above are schematics of the bottom- and top-contact configurations.

着時の基板温度を変化させてモルフォロジー制御を行った。基板温度は室温から 70°C まで変化させ、PDA を 60nm 蒸着し光重合を行った。その結果、図 2 に示すように、移動度は蒸着時の基板温度により大きく異なり、基板温度が 50°C の時に BC 型および TC 型のいずれのデバイスも移動度が最大となり、BC 型は $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、TC 型は $8.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。このことは、図 3 に示すように各温度で作製したポリジアセチレンフィルムの AFM 画像から基板温度 50°C の時に結晶サイズが大きく、連続した形態を保持していることが大きな移動度の発現理由であることがわかった。

有機フォトリフラクティブ材料は光照射により屈折率変化を誘起することから、実時間ホログラムや光変調器などへの応用が期待され盛んに研究が行われてきた。しかしながら、研究が始まって約 20 年経つ現在でも実用化に至った例はない。この原因の一つは、光キャリア生成・輸送のために素子に高電界 (数十 $\text{V}/\mu\text{m}$) を印加することが必須条件であり、この高電界印加が有機フォトリフラクティブ材料の光デバイスへの応用の妨げになっている。そこで本研究では外部印加電圧ゼロでの高利得・高効率な有機フォトリフラクティブ素子実現を目指した。Poly(methyl methacrylate) (PMMA) をマトリックス、光キャリア生成及び 2 次非線形光学クロモフォアとして 3-[(4-Nitrophenyl) azo]-9H-carbazole-9-ethanol (NACzE) を用いて、PMMA/NACzE(40wt%) の溶液からキャストフィルムを作製し、最終的にサンドイッチ型のデバイスを作製した。そのデバイスを 2 光波結合法及び 4 光波混合法によりフォトリフラクティブ特性を評価した。また、その性能の高さを図 4 に示す画像処理実験にて実証した。その結果、外部印加電圧の寄与がない状態で 2 光波間の非対称なエネルギー移動を確認し、2 光波結合ゲイン: 442 cm^{-1} (ネットゲイン: 417 cm^{-1})、回折効率: 35% と非常に高いフォトリフラクティブ特性を得た。これは、NACzE がカルバゾールユニット (導電性) とアゾユニット (非線形性) を有しており、単一材料かつ電圧印加のない状態でフォトリフラクティブ特性を発現したものと理解される。この素子を用いた画像処理実験から、その性能の高さを実証した。即ち、位相攪乱物体を通した画像を CCD-1 で観測すると図 5(b) に示すように画像は歪んでいるのに対して、素子背面から入射したビームの回折光 (位相共役波) を CCD-2 で観測すると図 5(c) に示すように歪みのない画像 (位相共役像) となった。このように、NACzE を用いたフォトリフラクティブ素子は外部印加電圧のない状態で非常に高い性能を有していることが分かった。

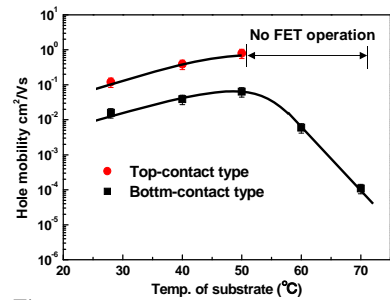


Figure 2. Substrate temperature dependence of hole mobility in top- and bottom-electrode contact devices.

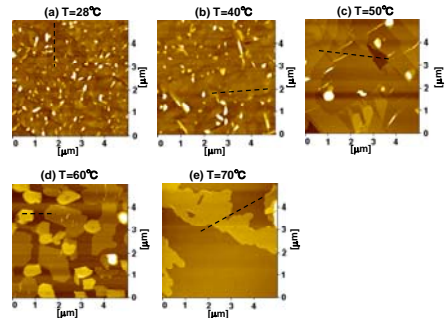


Figure 3. AFM images of polydiacetylene thin films formed at various substrate temperatures.

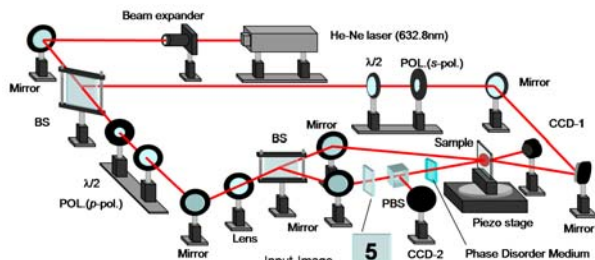


Figure 4. Optical phase conjugation experiments using degenerated four-wave mixing method.



Figure 5. Phase conjugation of distorted image

参考文献

- [1] D. Mosesand, and A. J. Heeger, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 7395, (1989)
 [2] T. Koyanagi, M. Muratsubaki, Y. Hosoi, T. Shibata, K. Tsutsui, Y. Wada, and Y. Furukawa, *Chem. Lett.*, **35**, 20, (2006).

論文審査の結果の要旨

本研究は、情報通信技術が高度に展開される ICT 社会で渴望されているフレキシブルディスプレイの実現に向けて、(1) オール有機物で構成されるデバイスの基本となる有機トランジスタの開発及び(2) ホログラムや画像処理に不可欠なフォトリフラクティブ素子の開発を目指したもので、特に材料探索の側面から取り組んだ。

(1) の有機トランジスタの開発では、FET 素子における高速応答に求められるキャリア移動度の向上を目指し、従来の低分子化合物(ペンタセン等)とは異なる視点から、 π 電子共役系高分子であるポリジアセチレンに着目した。ジアセチレンモノマーであるアルキルジイン酸の側鎖長を最適化し光重合による高分子化の際の分子パッキングを向上させると共に FET 素子作製時の基板温度を変えて高分子集合体のモルフォロジー制御を行った。その結果、10,12-pentacosadiynoic acid (PDA) を用いたトップコンタクト型 FET で $0.8\text{cm}^2/\text{Vs}$ という大きな移動度を得た。高分子 FET としては目下最高値であり、a-Si を用いた FET に匹敵するものである。

一方、(2) のフォトリフラクティブ素子開発では、実用上必要とされる 2 光波結合利得(2BC ゲイン)及び回折効率の数値目標を立て、光学的品質の高い材料探索を行った。また、一般にフォトリフラクティブ(PR)特性発現のためには素子使用時に高電界を印加する必要があるため、実用化の面からはボトルネックとなっている現状に鑑み、無電界下での PR 特性発現を目指した。従来の光導電性高分子ポリビニルカルバゾールをマトリックスとする多成分系には限界があることから、ポリメチルメタクリレート(PMMA)をマトリックスとする系に取り組み、3-[(4-nitrophenyl)azo]9H-carbazole-9-ethanol (NACzE) をドーピングした系で高効率なフォトリフラクティブ特性を得ることに成功した。この系では 2BC ゲイン 442cm^{-1} (ネットゲイン 417cm^{-1})、回折効率 35% が得られ、数値目標を達成すると共に、位相共役によるひずみ画像補正実験によりその高い性能を確認した。これらの数値は現在の世界最高値である。

これら 2 つの取り組み結果から、高分子が電子・光デバイスの主たる構成要素として十分に利用可能であることを実証したといえる。研究内容は研究発表会(公聴会)において詳細を発表し、参加された多くの先生方から質疑を頂いた。特に、高分子 FET では電極配置(トップコンタクト型、ボトムコンタクト型)における金属電極と高分子との接触の問題、光重合時の残留酸素の効果(移動度への影響)、FET 特性評価法等、またフォトリフラクティブ素子についてはホログラムへの応用上の問題点等が指摘され、いずれについても明快に説明を行った。

以上の結果から、本論文は千歳科学技術大学大学院学則第 25 条及び千歳科学技術大学学位規定の定めるところより、博士(理工学)の学位を授与するに十分との結論に達した。