

論文内容要旨 (和文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鮎川 慶仁



論文題目 非晶質有機半導体蒸着膜の高次構造形成機構とその制御因子

自発光・フレキシブル・省エネルギーという利点を有する有機 EL デバイスは、現在スマートフォン、テレビ、照明等に広く使われるようになり、我々の生活の中に浸透してきている。そのデバイス性能は日々進歩を遂げているが、今後有機 EL デバイスの性能をさらに向上させるためには、デバイス内の非晶質有機膜に特有の高次構造形成機構を明らかにする詳細な分析が必要である。しかし、長距離秩序を持たない非晶質膜高次構造のランダム性が高いため、その形成機構における制御因子と膜中の分子凝集状態に関する詳細な理解は未だ十分には進んでいない。

本学位論文では、有機 EL デバイスに用いられる非晶質有機半導体薄膜の高次構造形成における制御因子を明確化することを目的として、真空蒸着法により成膜した非晶質有機膜の分子配向・熱安定性・電気特性を中心に膜物性の詳細を調べた。その分析結果から、分子配向および官能基配向の形成ダイナミクス、膜中の配座異性体分布が膜物性に与える影響、官能基配向が電気特性に与える影響、加熱過程における非晶質有機膜中の分子配向変化について議論した。これを踏まえ、本学位論文は全6章から構成され、以下のような章立てからなる。

第1章「緒言」では、本研究の背景および国内外での研究を概観し、本研究の意義と目的を述べた。

第2章では、モデルフリーな分子配向の評価法である QACIOS 法 (Quantitative absorption comparison with an isotropically oriented standard) を用いて、 α -NPD, β -NPD 分子の分子配向と官能基配向の蒸着速度依存性および成膜基板温度依存性を体系的に調べ、分子形状の異方性が堆積後の分子の表面拡散運動に与える影響を分子配向の形成ダイナミクスの観点から論じた。加えて、QACIOS 法の簡便性を利用して、基板表面形態および分子間水素結合が分子配向の形成ダイナミクスに与える影響について述べた。

第3章では、ナフチル基の結合部位のみが異なる構造異性体 α -TNB, $\alpha\beta$ -TNB, β -TNB 分子の真空蒸着膜を対象とし、非晶質有機膜における分子凝集状態の違い、およびそれが膜に熱安定性や電気特性に与える影響について、従来の議論において十分に考慮されてこなかった配座異性体の多様性に着目して議論した。量子化学計算および赤外吸収スペクトルの比較から膜中の安定な配座異性体の多様性は、トリアリールアミン骨格の分子構造が影響を与えることを示した。そして、これらの分析から、膜中の安定な配座異性体の多様性が小さい材料の方が膜の熱安定性および電気特性において優れていることを述べた。

第4章では、分子の配向性を官能基配向の観点から厳密に定義・評価し、それらがデバイス特性に与える影響について議論した。分子構造の対称性が高い BPBPA 分子を対象とし、その各官能基を重水素化することで、BPBPA 分子本来の配向性を詳細に分析した。これにより、BPBPA 分子の中心骨格の水平配向は高く、末端基の水平配向性は中心骨格に比べ低いことを示した。これを踏まえ、官能基配向の蒸着速度依存性を評価し電気特性との相関関係を調べることで、蒸着速度が速いほど末端基の水平配向性が高く、デバイスの電気特性に有利に働くことを述べた。

第5章では、非晶質有機膜の熱的な劣化過程における高次構造の変化を分子配向の観点から明確にすることを試みた。QACIOS法を用いた紫外可視吸収の *in situ*測定法を確立し、加熱過程における配向パラメータ S を定量的に評価することで転移過程での配向変化を詳細に調べた。本手法を用いた分析に

より、 α -NPD分子はその膜の温度上昇に伴い水平配向性が微小ながらも徐々に減少し、ある温度において大きく水平配向性が低下しランダム配向となることを示した。また、本手法は転移開始時における高次構造変化を明確に検出することができるため、これまで報告されている分析手法に比べ加熱過程における高次構造変化に関して多くの情報を得ることができることを述べた。

第六章「結言」では、本研究で得られた知見と成果について総括した。

本研究では、非晶質有機半導体蒸着膜の高次構造形成機構とその制御因子を明確化することを目的とし、真空蒸着プロセスで成膜される非晶質有機膜の高次構造形成のダイナミクスに対して影響を与える制御因子を示した。また、膜の構造緩和における新たな制御因子として安定な配座異性体の多様性の重要性を提示し、それらが膜物性に与える影響を示した。そして、官能基配向が電気特性に与える影響や加熱過程における高次構造変化を詳細に示した。本論文で得られた知見は、非晶質有機半導体膜をデバイスに適用する際の新たな材料設計指針および材料選択指針につながり、非晶質有機半導体膜の分子凝集状態や膜物性に対するより深い理解につなげることができると結論する。

以上、本学位論文の内容要旨を記した。

論文内容要旨 (英文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鮎川 慶仁



論文題目

Formation mechanism and controlling factors of higher-order structures in amorphous organic semiconductor films

To further improve the performance of OLEDs, it is necessary to analyze organic amorphous semiconductor film in detail toward clarifying the formation mechanism of their higher-order structures. However, controlling factors of the higher-order structure and the molecular aggregation state in the films have not yet been sufficiently understood due to their high randomness.

In this doctoral thesis, to clarify the controlling factors in the formation mechanism of higher-order structures specific to amorphous organic semiconductor films fabricated by vacuum deposition, the formation dynamics of molecular orientation, the effect of conformer distribution on the film properties, the effect of functional group orientation on the electrical properties, and the change in molecular orientation during the heating process are investigated in detail.

Chapter 1 summarizes the background of study on amorphous organic semiconductor films for OLEDs and the purpose of this thesis.

Chapter 2 discusses the dependence of film properties of structural isomers of α -NPD and β -NPD molecules on deposition conditions using QACIOS (quantitative absorption comparison with an isotropically oriented standard) method and clarifies the differences in their formation dynamics from the viewpoint of the molecular structures.

Chapter 3 discusses the difference in the molecular aggregation states in vacuum-deposited amorphous organic films of α -, $\alpha\beta$ -, and β -TNB molecules and their effects on the thermal and electrical properties of the films by focusing on variety of stable conformers. This is a key factor that has not been sufficiently considered in conventional discussion of the properties of amorphous organic semiconductor films.

Chapter 4 discusses functional orientation of BPBPA molecule, which is explicitly defined by IR-QACIOS method using deuterated materials, and clarifies its effects on device properties.

Chapter 5 discusses the systematic gradual changes of molecular orientation in vacuum-deposited film of α -NPD molecule during heating process using *in situ* UV/visible-QACIOS method.

Finally, the conclusions in this study are summarized in chapter 6.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4 年 1 月 27 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 横山 大輔

副査 香田 智則

副査 笹部 久宏

副査

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻			氏名 鮎川 慶仁		
論文題目	非晶質有機半導体蒸着膜の高次構造形成機構とその制御因子					
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4 年 1 月 20 日～	令和 4 年 1 月 26 日		
論文公聴会	令和 4 年 1 月 26 日	場 所	工学部 11 号館 2 階未来ホール			
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4 年 1 月 26 日			

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、非晶質有機半導体材料の蒸着膜を対象とし、その特徴的な高次構造の形成機構とその制御因子を分析・議論して膜の諸物性の理解と特性向上につなげることを目的としている。非晶質有機半導体蒸着膜は、高い表面平滑性と透明性を備えた半導体薄膜であり、それらの長が重要な有機 EL デバイスなどに広く用いられているが、非晶質ゆえに膜構造のランダム性が高く、分子配向などの高次構造の形成機構が十分には明確になっていない。本論文は、過去に重点的な分析が行われていなかった非晶質有機材料の配座異性体の多様性に新たに注目し、それが膜の高次構造および物性に及ぼす影響を調べ、非晶質有機半導体蒸着膜の電気特性・熱特性を改善しうる新たな高次構造制御因子となることを示した。また、過去に研究室で見出された精密な分子配向分析技術を用いて、重水素化された有機半導体材料の蒸着膜中における官能基配向とそれが膜物性に与える影響について詳細に調べ、蒸着条件により変化する官能基配向の重要性について初めて明らかにした。さらに、分子の表面拡散時間や成膜基板温度を変えて分子配向の系統的な分析を行うことで、非晶質有機半導体蒸着膜における分子配向形成ダイナミクスを追跡し、分子構造に起因する形成機構の違いを新たに示した。

上記の研究テーマおよび研究成果は高い新規性・独自性を有しており、特に本論文で重要となる「配座異性体の多様性」「官能基配向」「分子配向形成ダイナミクス」は国際的に見てもこれまでほとんど議論がなされていない非晶質有機膜に対する新たな観点である。その研究成果は、学術雑誌に 2 報が掲載され、1 報が投稿準備中である。本論文中ではそれら研究成果に関する内容が正当に議論されており、自ら研究を計画・遂行するための十分な専門的知識を有していることが認められた。また、研究背景・目的についても正しく述べられていることが確認された。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、設定した研究テーマおよび研究成果に対して論理的な記述がなされ、明確な結論が述べられている。当該専攻の審査基準に沿って総合的に判断した結果、本論文は学位論文として十分に認められるものであり、合格と判断した。

なお、本論文は、研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

公聴会後の最終試験は、主査 1 名・副査 2 名により、学位論文内容および関連科目に関する質疑応答 50 分により実施した。その結果、専門的な研究を遂行するための十分な専門知識を有していることが確認され、質疑に対してもそれを裏付ける的確な応答がなされた。博士の学位を授与するに相当する十分な専門知識と研究遂行能力を有しているものと判断し、最終試験の結果を合格と判定した。