

1. 氏名	田邊 一郎
2. 所属機関	大阪大学 大学院基礎工学研究科
3. 研究題目	高性能トランジスタ開発に向けた有機半導体/イオン液体界面の電子状態研究

4. 研究の目的:

従来の無機半導体(Siなど)に代わり有機半導体を活性層に用い、さらに固体絶縁層(SiO₂など)の代わりにイオン液体を利用した、電気二重層-有機電界効果トランジスタ(EDL-OFET)が近年注目を集めている。高い電荷移動度も有機半導体を用いることで低コストかつ大面積な電子デバイスの作製が可能となり、さらにイオン液体を利用することで従来よりも2桁以上小さい動作電圧が実現されたことから、エネルギーの有効利用の観点からも注目されている。また、イオン液体の難燃性や極めて低い揮発性に由来する、高い安全性と耐久性を実現することもできる。

本研究では、EDL-OFETにおいて機能発現の場となる有機半導体/イオン液体界面における電子状態解析を通して、未だ解明されていない本系の高いデバイス特性(高い電気移動度と低い動作電圧)の発現機構を明らかにすることを目的にする。そのために、電気化学環境下で測定可能な独自の減衰全反射型紫外分光装置(ATRUV装置)を構築し、デバイス稼働下における有機半導体とイオン液体の電子励起スペクトルを測定した。測定されたスペクトルの解釈には、量子化学計算と分子動力学計算による検討を行った。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

本研究で構築した電気化学環境下で測定可能なATR-UV装置の模式図と、測定されたスペクトルを図1に示した。ATRプリズム上にp型有機半導体(C₉-DNBDT-NW)単結晶性薄膜とイオン液体ゲート絶縁体層から構成される電界効果トランジスタを構築し(図2a)、デバイス動作中の有機半導体とイオン液体の電子励起吸収スペクトルの変化を明らかにした。有機半導体内での電子励起に伴う吸収は(図2b)、ホール注入量と相関して強度減少と波長シフトを呈しており、前者はホール中に伴う電子数の減少を、後者はイオン液体との静電相互作用による分極率の変化を反映していると考えられる。さらに、図2cに示す波長域はイオン液体を構成するカチオンに由来する吸収である。本系でのエバネッセント波の侵入深さは40 nm程度であり、有機半導体薄膜の厚さが8 nm程度(二分子層分)であるため、半導体界面近傍のイオン液体の電場に誘起された Stark shift を検出することができた。このように、有機薄膜とイオン液体という固液界面の両方のスペクトルを電気化学環境下で同時に測定することができるのは、ATR法ならではの強みと言える。

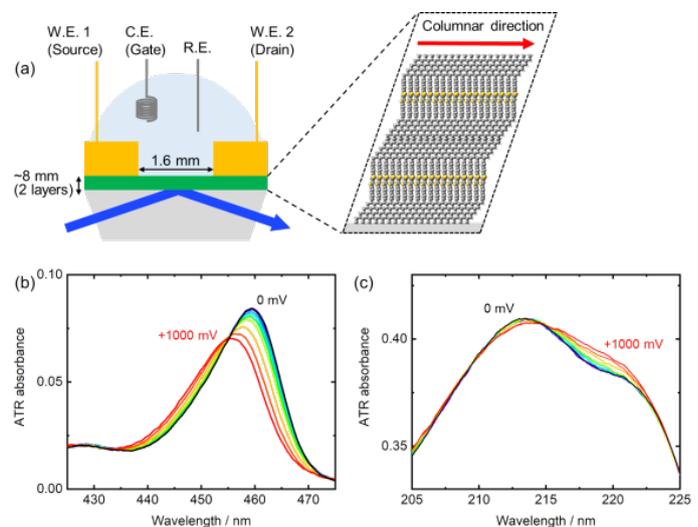


図1 (a)構築した電気化学 ATR-UV 装置の模式図と (b)有機半導体由来と (c)イオン液体由来の吸収スペクトル。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

図 2 には、今回測定したスペクトルと量子化学計算結果の比較を示した。両者はよく一致しており、実験的に得られたスペクトルをシミュレーションで再現することに成功した。図 1 には、イオン液体として [EMIM] [FSA] を利用した EDL-OFET の ATR-UV スペクトル測定結果を示したが、図 3 にはイオン液体として [TMPA] [TFSA] を利用した場合の結果を示した。図 1 の場合と同様に、ホール注入量と相関した有機半導体由来の吸収強度減少と波長シフトが観察された。しかし、2 種類のイオン液体で吸収強度減少量には大きな差がないのに対して(図 3d 横軸)、ピーク波長シフト量(図 3d 縦軸)は [TMPA] [TFSA] と比較して [EMIM] [FSA] は明らかに大きかった。これは、イオン液体種に依存した有機半導体界面とイオン液体の相互作用の強さを示していると考えられる。

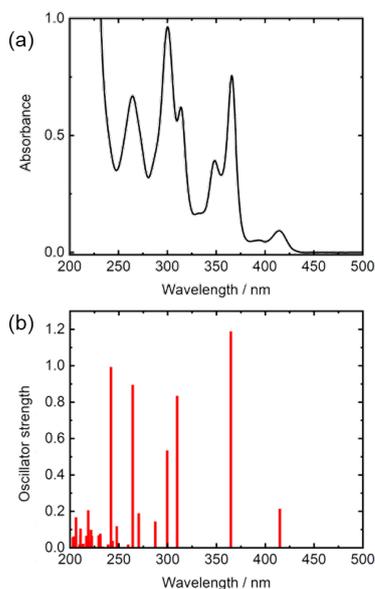


図 2 (a) 測定した有機半導体 (C₉-DNBDT-NW) のスペクトル (b) 量子化学計算結果。

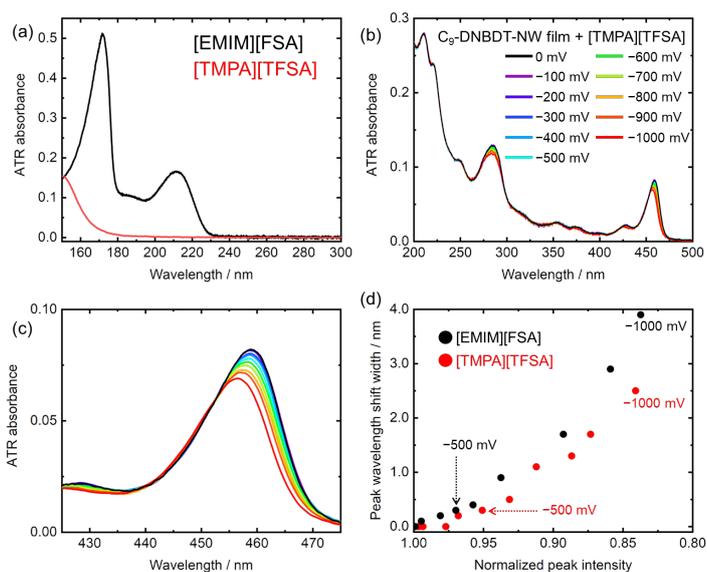


図 3 (a) 2 種類のイオン液体 ([EMIM] [FSA] と [TMPA] [TFSA]) の ATR スペクトル、(b) [TMPA] [TFSA] を用いた EDL-OFET のスペクトルの依存性と (c) 有機半導体の HOMO-LUMO 遷移部分の拡大図、(d) スペクトル変化のイオン液体種依存性。

以上のように、本研究では電気化学環境下で測定可能な ATR-UV システムを構築し、EDL-OFET を構築する有機半導体とイオン液体の吸収スペクトルの測定に成功した。現在は 2 種類のイオン液体酒を測定したのみだが、サイズや形状の異なる各種イオン液体を測定し、EDL-OFET としての機能と比較することで、より高い性能を発現するデバイス設計指針の構築に寄与できると期待される。また、有機半導体側も自由に変えることができ、実際これまでにフラレーンやルブレンのスペクトル測定にも成功している(図 4)。さらに、今回確立した EDL-OFET 測定のための分光技術は、他の電気化学デバイスにも応用可能であり、それらのデバイス特性と電子状態の関係を明らかにすることで、さらなる高機能材料の開発にもつながると期待される。例えば有機薄膜太陽電池においては p 型半導体と n 型半導体の界面がその機能発現には重要であり、そのような界面への展開も期待できる。

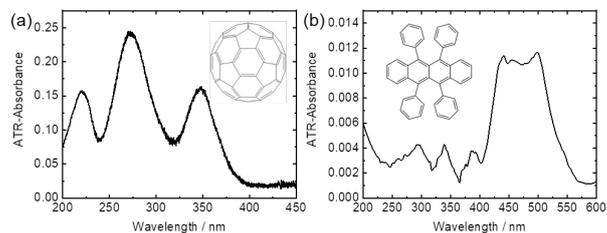


図 4 (a) フラレーンと (b) ルブレンのスペクトル。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

赤外分光では広く利用されている ATR 法だが、紫外可視域に対応した汎用機はなく、いくつかの研究グループで自作の装置が報告されているのみである。本研究では波長の短い紫外光を利用した ATR 光の表面敏感性に注目し、前項に示した界面分光を達成した。また、高い EDL-OFET 特性を示す材料が精力的に探索される一方で、その動作機構は未解明な部分も多い。それに対し本研究で測定する UV スペクトルは、物質の電子状態を直接反映する紫外域のスペクトルを測定することができる。さらに、実際にデバイスとして機能している電圧印加下での測定を実現する点にも本研究成果の価値がある。

7.2_社会的価値:

本研究で対象とした EDL-OFET は、有機半導体を利用することで、従来の無機半導体を利用したデバイスと比較して、「軽量」「高い柔軟性」「容易に大面積化が可能」といった種々のアドバンテージをもつ。また、イオン液体の高い電荷密度を利用することで実現される「低い動作電圧」の他にも、イオン液体の難燃性や極めて低い揮発性に由来する「高い安全性と耐久性」を実現することができる。また、構成するアニオンとカチオンの組み合わせにより、目的に合わせた材料設計が可能となることも、イオン液体の強みである。このように多くの長所をもつ有機半導体とイオン液体は産業界でも注目されており、今後本研究で確立した評価手法によりそのデバイス特性を高めることができれば、それは社会的にも大きなインパクトをもつ。

7.3_研究成果:

・「国際会議発表」

Ichiro Tanabe

“Electrochemical attenuated total reflectance spectroscopy in far- and deep-ultraviolet regions”

FACSS Scix 2019 – The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, The great scientific exchange 2019 – (Palm Springs, USA), October/14/2019 (Invited)

○Ichiro Tanabe

“Electrochemical far- and deep-ultraviolet spectroscopy applied for ionic liquids”

SPIE Annual meeting (San Diego, USA, Invited speaker), 11086-3, August/11-15/2019 (Invited)

・「受賞」

田邊一郎

「機能性材料の遠紫外域における電子励起吸収分光研究」

日本分析化学会 2019 年度奨励賞