

氏名	み なり たけ お 三 成 剛 生
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 3033 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	有 機 薄 膜 ト ラ ン ジ ス タ の 構 築 と 伝 導 特 性 の 解 析

論文調査委員 (主査)  
教授 磯田正二 教授 佐藤直樹 教授 島川祐一

### 論 文 内 容 の 要 旨

有機電界効果トランジスタはシリコン半導体と比較して安価で加工しやすく軽量で柔軟であるなど多くの優れた特徴を持ち、次世代の電子素子として応用が期待されている。しかし、動作原理や機能発現機構といった基礎的な知見が不足していた。特に有機電界効果トランジスタは一般的に多結晶性の有機薄膜から作製されており結晶粒界が巨視的な電気特性に大きな影響を与え本質的な伝導機構が覆い隠されていることが大きな問題であった。素子の本質的な伝導機構を理解するためには、単一微結晶のトランジスタ特性を測定するのが望まれていた。その際の素子構造として、トップコンタクト型の素子構造が接触抵抗が小さいことや有機粒子成長を電極が妨げない等の理由から必須であった。しかし、一般的に電極形成時に用いるメタルマスクでは微細な素子作製が困難であったが、申請者は集束イオンビーム加工装置を用いた独自の方法により微細なステンシルマスクを作製することで間隔の短い電極を作製し、最も一般的な有機半導体材料であるペンタセン薄膜中の単一微結晶より構成されるトランジスタを作製した。また、作製した素子の電気的特性を精密に測定し、電荷移動度の温度依存性及び電界強度依存性より、素子の動作原理や電荷輸送機構を精査した。比較のために、従来型の多結晶性有機電界効果トランジスタを同一の条件で作製し比較検討した。

ペンタセン単一微結晶トランジスタの出力特性は高ドレイン電圧領域においては理想的な飽和特性が観測され、電極と有機層界面で完全なオーミック接触を実現し、低ドレイン電圧領域における線形な立ち上がりを得た。特に、1V以下の低電圧でも完全な動作特性が得られ単一微結晶素子の優位性を実証した。単一微結晶素子の移動度は300Kにおいて $1.11\text{cm}^2/\text{Vs}$ となった。従来型の多結晶素子の移動度を同様な方法で決定すると $0.43\text{cm}^2/\text{Vs}$ となり、粒界を完全に排除したことで従来型の多結晶素子よりも高い移動度を実現した。移動度の温度依存性において、単一微結晶素子と多結晶素子とでは全く異なる温度特性が観測された。単一微結晶素子から得られた温度依存性は三つの温度領域に分けることができた。300~210Kの温度領域においては、温度が低下するにつれて移動度が上昇し210Kにおいて移動度は最大の $1.22\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示した。この温度依存性から単一微結晶素子においてはバンド伝導が実現していることを示唆した。210~45Kの温度領域では、移動度は熱活性化型の温度依存性を示したが、その活性化エネルギーは $4.6\text{meV}$ と、多結晶素子の $54.8\text{meV}$ と比較して非常に小さい値であった。更に低温の45~5.8Kの温度領域では、移動度は温度に依存せず一定であることを見出した。これらの結果から、熱活性化型の温度特性の起源である浅いトラップ準位は、電極と有機層界面に存在すると考えられ、より低温では電極と有機層界面を電荷がトネリングする過程が支配的となり浅いトラップの影響を受けなくなると結論した。さらに、各温度における単一微結晶素子の移動度の電界強度依存性について精密な評価を行った結果、多結晶素子において見られたPoole-Frenkel型の電界強度依存性は単一微結晶素子では観測されず、この特性は粒界における分子結晶の構造的乱れに起因する現象であることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

有機電界効果トランジスタは軽量柔軟安価などの優れた特徴を有し、次世代の電子素子の一つとして応用展開が期待されている。しかし、これまでに開発されている有機電界効果トランジスタの多くは多結晶の有機薄膜から作製されており、その薄膜中に存在する結晶粒界が総合的な電気特性に大きな影響を与えていた。そのため、有機結晶層の本質的な伝導機構は明確にされず、動作原理や機能発現機構などの基礎的な理解に至っていなかった。

本論文では、有機素子の本質的な伝導機構を理解するために、単一微結晶のトランジスタ特性を測定するのが必須であるとの認識から、研究を展開した。その際の素子構造として接触抵抗が小さいことや有機粒子成長を電極が妨げない等の理由から、トップコンタクト型の素子構造が選択された。従来は微細な素子作製が困難であったが、申請者は集束イオンビーム加工装置を用いた独自の方法により微細なステンシルマスクを作製することでこの問題を解決したことは評価できる。その結果、バルクとは異なった薄膜に固有の高移動度層結晶構造を有するペンタセンの単一微結晶より構成されるトランジスタを作製することに成功した。作製した素子の電気的特性を精密に測定し、電荷移動度の温度依存性及び電界強度依存性より、素子の動作特性や電荷輸送機構を検討した。また、従来型の多結晶性有機電界効果トランジスタを同一の条件で作製し比較することで素子の動作原理や電荷輸送機構を解析した。

ペンタセン単一微結晶トランジスタの出力特性には理想的な飽和特性が観測され、低電圧でも完全な動作特性が得られ単一微結晶素子の優位性を実証した。単一微結晶素子の移動度は300Kにおいて $1.11\text{cm}^2/\text{Vs}$ となった。従来型の多結晶素子の移動度は $0.43\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、粒界を完全に排除したことで従来型の多結晶素子よりも高い移動度を実現した。移動度の温度依存性において、多結晶素子では全観察温度域で単純な熱活性化型の温度依存性がみられたが、単一微結晶素子では全く異なる温度特性が観測された。単一微結晶素子から得られた温度依存性は三つの温度領域に分けることができることを初めて明らかにした。300~210Kの温度領域においては、温度が低下するにつれて移動度が上昇し210Kにおいて移動度は最大の $1.22\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示した。この温度依存性から単一微結晶素子においてはバンド型伝導が実現していることが示唆された。210~45Kの温度領域では、移動度は熱活性化型の温度依存性を示したが、その活性化エネルギーは4.6meVと、多結晶素子に比較すると非常に小さい値であった。更に低温の45~5.8Kの温度領域では、移動度は温度に依存せず一定であることを見出した。これらの結果から、熱活性化型の温度特性の起源である浅いトラップ準位は、電極と有機層界面に存在すると結論し、より低温では電極と有機層界面を電荷がトネリングする過程が支配的となり浅いトラップの影響を受けなくなると結論した。さらに、各温度における単一微結晶素子の移動度の電界強度依存性について精密な評価を行った結果、多結晶素子において見られたPoole-Frenkel型の電界強度依存性は単一微結晶素子では観測されず、従来の見解とは異なってこの特性は粒界における分子結晶の構造的乱れに起因する現象であることを明らかにした。これらの研究成果は関連する研究分野において重要な貢献があったと認められる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。