

有機金属電極による有機トランジスタの

P 型／N 型動作制御

学位論文内容の要旨

現在の半導体デバイスの性能を維持しつつ、持続可能な社会を実現するためには、デバイスの省電力化や生産工程の簡略化などが求められている。しかしデバイス構造や無機物に特徴的な諸物性の問題から、現在主流となっているポリシリコン系などの無機半導体材料のみではこのようなデバイスの開発は困難である。そこで、次世代半導体材料の候補として分子性材料が注目されている。特に、ドナー分子とアクセプター分子から成る電荷移動錯体は、その組み合わせによって様々な電子構造を有し、導電体、半導体、絶縁体など多様な輸送特性を示す材料群である。更に、分子の組み合わせによっては、特別なデバイス構造を構築せずとも、直流・交流インバータや電流-電圧特性のスイッチングなどをその物質のみで得る事が可能であり、分子性材料をチャンネルとして直接トランジスタ構造を構築してデバイス化を行う研究やデバイス機能を持った分子性固体の合成など、実用化に向けて幅広く研究が行われている。

しかし一方で、このような分子性材料による次世代デバイスは、近年ようやく注目を浴び始めた事もあり、デバイスの物理や機能性を発現する電子構造の解明など基礎的な研究によって解明しなければならない問題が多く残されている。本研究は、分子性材料による次世代半導体デバイス構築にむけて、電荷移動錯体を用いた電界効果型トランジスタのキャリア注入の物理と機能性分子材料の電子構造解明を目的としている。

本論文は、全 7 章からなり、第 1 章を序論として本研究の目的、研究の背景を述べ、第 7 章を結論として本研究を総括した。第 2 章から第 4 章までは、分子材料を用いた電界効果トランジスタの開発について記し、第 5 章、第 6 章では、分子性固体の電子構造を明らかにするために新実験手法としてクランプ型圧力セルを用いた低温・圧力下 X 線フル構造解析法を確立し、それを用いた機能性分子材料の低温・圧力下 X 線構造解析について記した。

第 2 章では、半導体への高効率のキャリア注入とその物理の解明をめざして、プロトタイプデバイスとして電荷移動錯体単結晶を用いた電界効果型トランジスタのデバイス特性について記述した。チャンネル材料を DBTTF-TCNQ として、DBTTF-TCNQ の伝導体とフェルミ準位が整合する電荷移動錯体金属 TTF-TCNQ を電極とした電界効果トランジスタを構築したところ n 型のデバイスが得られた。その移動度は、 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ と n 型としては世界で 2 番目に大きい移動度を有するトランジスタの構築に成功した。また典型的な金・

銀の電極を用いたトランジスタの伝達特性と比較し、高移動度のトランジスタを得るためには、電極・半導体界面のショットキー障壁の低減が必須であることを示した。また第3章では、第2章で明らかになったキャリア注入の高効率化の物理から、電極を変える事で、n型、p型、の動作制御が可能である事を示した。チャンネル材料は、第2章同様 DBTTF-TCNQ 単結晶を用いて、フェルミ準位の異なる6種類の電極を用いる事でチャンネルが同一の材料であるにも関わらず、n型、p型、両極性のトランジスタを得る事に成功した。また詳細な実験により、それらが電極・半導体界面のポテンシャル障壁の制御によるものであることを示し、キャリア注入効率と動作特性、移動度の相関について明らかにした。更に、この技術を応用し分子性固体のみからなる整流作用が100倍ものショットキーダイオード素子を構築し、有機CMOS構築の可能性を示唆した。また、第4章では、「高移動度チャンネル材料の探索」と題して、高移動度が期待できるチャンネル材料の探求を目的として実験を行い、金属フタロシアニン系単結晶、電荷移動錯体系の単結晶などにデバイス構造を構築したところ、移動度が、 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ ものデバイスが得られた。またその大きな移動度が単結晶中の不純物によるものであることも明らかにした。

第5章において、本研究で確立した、分子性固体の電子構造を理解する新手法について詳細に述べた。分子性固体は、温度や圧力によって格子が歪みやすく、それに伴い電子構造が大きく変化する事が知られている。このような分子性固体の電子構造を議論する上で、低温・圧力下におけるX線フル構造解析を行う事は非常に大きな手がかりとなる。そこで、クランプ型の圧力セルにX線透過性の良いベリリウム窓を用いる事で、従来までの圧力下X線構造解析では行えなかった1.5GPaの圧力下におけるフル構造解析を可能にした。タウリン分子性結晶の0.4GPaにおけるフル構造解析は、R値4.3%と非常に良い精密化が可能であった。更に、ベリリウムの吸収補正をプログラムによって自動化し、簡便で高精度な新実験手法を確立した。第6章では、第5章で確立した新実験法によって分子性固体の相転移のメカニズムを明らかにした。交互積層型電荷移動錯体(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)は、低温・圧力下において中性・イオン性相転移を示す。様々な温度・圧力条件でX線フル構造解析を行った結果、相転移近傍において単結晶内でイオン性状態と中性状態の2つのドメインに由来したブラッグ反射の分裂や、消滅則がブロードに破れていく様子を観測し、相転移点を中心とした幅広い温度領域においてイオン性状態と中性状態2つの異なる基底状態が結晶内で競合している事を明らかにした。更に、その競合しているドメインの大きさも熱エネルギーに比例して小さくなり、ドメイン間の界面ポテンシャルによる損失と熱エネルギーの利得から考えて妥当な結果が得られた。

以上のように本研究を通し、分子性固体を用いた高移動度電界効果トランジスタの構築に成功し、高移動度化・キャリア注入効率による動作制御のメカニズムを解明した。更に、新手法として低温・圧力下におけるX線フル構造解析法を確立し、交互積層型電荷移動錯体(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)低温・圧力下における電子構造の変化のメカニズムを解明した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義

副 査 教 授 太 田 信 廣

副 査 教 授 嶋 津 克 明

副 査 助 教 授 芥 川 智 行

副 査 有 機 エ レ ク ト ロ ニ ュ ス チ ー ム 長

長谷川 達 生

(独立行政法人産業技術総合研究所)

学 位 論 文 題 名

有機金属電極による有機トランジスタの

P 型 / N 型動作制御

現在の半導体デバイスの性能を維持しつつ、持続可能な社会を実現するためには、デバイスの省電力化や生産工程の簡略化などが求められている。分子性固体は、チャンネルとして直接トランジスタ構造を構築した有機デバイスへの応用やデバイス機能を有する分子の発見などから、次世代デバイス材料として注目されているが、実用化に向けて、デバイス物理、電子構造など解明しなければならない問題が多く残されている。

電荷移動錯体は、ドナー分子とアクセプター分子の組み合わせによって様々な輸送特性を有する分子性固体が得られる物質群である。申請者は、有機電界効果トランジスタの材料として電荷移動錯体に注目し、これを応用する事で高移動度デバイスの構築を行った。チャンネル材料として交互積層型電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ 単結晶を用い、その伝導帯にフェルミ準位が整合する TTF-TCNQ 電極を用いる事で高効率のキャリア注入を実現させ、移動度が $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度 n 型デバイスの構築に成功した。これは、分子性固体を用いた n 型デバイスとしては、論文発表当時（平成 17 年 2 月）において世界で最も大きい移動度を有するデバイスであり、申請者の業績は高く評価される。さらにこのような高効率のキャリア注入には、電極・半導体界面のショットキー障壁の精密な制御が必須であることも示し、ここで得られた結果が他の分子性固体を用いたデバイスにも普遍的に応用可能である事を明らかにした。更にこのような電極技術を応用することで整流作用が 100 倍ものダイオード素子、同一チャンネル材料上での n 型、p 型トランジスタの制御などを実現し、これらの結果から低コスト、軽量の各種半導体装置が、簡便な生産工程によって構築可能である事を示した。

また申請者は、分子性固体の電子構造解明のためにクランプ型の圧力セルを設計し、従来の手法では行えなかった温度・圧力条件における X 線フル構造解析の新手法を確立した。

開発された圧力セルは、20K 以上、1.5GPa 以下の範囲で温度・圧力を制御し X 線フル構造解析を行う事が可能であり、従来の X 線用圧力セルに比べてフル構造解析を行う意味で利便性の高いものであった。また 0.4GPa の圧力を印加したタウリン単結晶の測定において、4.6%と低い R 値が得られ、測定精度の面においても信頼度の高いセルを構築している。

更に、ここで確立された圧力セルを用いて低温・圧力下で中性・イオン性相転移を示す交互積層型電荷移動錯体(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)の X 線構造解析を行なった。この物質は相転移近傍において誘電率や電気伝導度が 100 倍近く増幅する挙動が確かめられており、これは、相転移点近傍の幅広い温度領域においてイオン性状態と中性状態 2 つの異なる基底状態が結晶内で競合している事に由来した挙動であることを明らかにし、この錯体の相転移のメカニズムを解明した。

以上のように申請者は、分子性材料の次世代デバイスへの応用を目指した研究を行い、有機トランジスタの高移動度デバイスを構築し、すべての有機物に対して応用が可能であるキャリア注入の高効率化の手法を明らかにした。また、分子性固体の電子構造解明の手掛かりとなる X 線フル構造解析の新技术を確立しており、審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（地球環境）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。