

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 濱井 貴将

本論文は高い層状結晶性を有する有機半導体材料におけるキャリア輸送現象に関する実験的研究を報告している。具体的には、2分子膜構造を示す非対称分子・Ph-BTBT-C10及びPh-BTNT-C10からなる単結晶薄膜トランジスタについて、2分子膜の積層数と温度をパラメータとした精密な電気測定実験の結果について述べられている。

第1章では、研究背景と高い層状結晶性を有する有機半導体の基礎物性、および研究目的について述べられている。凝集力が弱いという有機半導体の特徴が溶液を用いた低コストの印刷製膜への適合性として着目されていること、特に有機半導体骨格をアルキル鎖で修飾した材料が溶解度・結晶性の面から有望視されていることが述べられている。また、骨格分子への修飾を非対称にすることで材料探索の幅を広げるアプローチが着目されつつあることが紹介されている。代表例として高い半導体特性と耐熱性を両立した材料 Ph-BTBT-C10 において、非対称な分子構造に由来した2分子膜単位の結晶構造が物性に寄与していることが示されている。以上を踏まえて、Ph-BTBT-C10 における高い半導体特性の起源を、高品質な単結晶薄膜を用いたトランジスタの精密な電気測定から調べ、分子構造や結晶構造との関連を明らかにすることが本研究の目的であることが述べられている。

第2章では、Ph-BTBT-C10 を対象として単結晶薄膜の作製手法と、得られた単結晶薄膜の均質性評価について述べられている。特にこれらの系では、高い層状結晶性のため簡便なブレードコート法によって10 mm<sup>2</sup>を越える面積を持つ単結晶薄膜が作製可能であることが示されている。偏光顕微鏡や原子間力顕微鏡(AFM)、放射光施設を利用した薄膜面外X線回折によって薄膜の構造を評価した結果、得られた単結晶薄膜はバルク単結晶と同一の結晶構造を持つことと、薄膜の積層は常にユニットセルである2分子膜構造を単位としていることが示されている。また、製膜時のパラメータ調節によって膜厚を広い範囲で調節可能であることが述べられている。

第3章では、Ph-BTBT-C10 を用いた staggered 型の単結晶薄膜トランジスタの電気特性測定を通して、分子中のアルキル鎖が構築するアルキル鎖層による層間伝導について研究した結果が述べられている。2分子膜単位で2層分の厚さを持つ薄膜を用いたトランジスタの測定結果から、Ph-BTBT-C10 が約10 cm<sup>2</sup>/Vs に達する高いキャリア移動度を持つことが示されている。一方で、層数に依存して非線形なキャリア注入や、デバイス移動度の低下が現れることから、層数の増加が非線形抵抗の増加の原因になっていることが示されている。層数依存性の解析と4端子法による寄生抵抗の評価を通して、単結晶薄膜中のアルキル鎖層が非線形なトンネル伝導を生じる絶縁的な層として機能していることが議論

されている。また、アルキル鎖層による非線形抵抗を組み込んだモデルを提案し、トンネル抵抗がトランジスタ特性に影響する様子を、数値シミュレーションをもとに議論している。

第4章では、Ph-BTBT-C10と類似の拡張パイ骨格系を有するPh-BTNT-C10のトランジスタ特性の温度依存性測定の結果とその比較について述べられている。トンネル抵抗の影響を最小限に抑えた2分子膜2層の単結晶薄膜を用いた測定において、温度のべきに従うキャリア移動度の上昇( $\mu \propto T^\alpha$ )が確認され、Ph-BTBT-C10が示す高い移動度がバンド的なキャリア輸送と関連していることが示されている。また、移動度が正の温度依存性を示す低温領域(<80 K)で観測された活性化エネルギーを解析することで、価電子帯端付近に存在する局在状態密度について考察がなされている。局在状態の分布が10 meV程度と非常に狭いことで有機半導体として非常に低い温度までバンド的な振る舞いが実現していることが議論されている。また局在状態の起源を考察するため、共通した結晶構造を持つ分子Ph-BTNT-C10や、局在状態を生じにくい有機絶縁膜を用いたトランジスタについて同様の測定を行った結果が示されている。半導体・絶縁膜の異なるトランジスタにおける局在状態密度を系統的に比較することで、半導体分子や絶縁膜の違いが、主として10 meV以上のエネルギーを持つ局在準位の量に大きく影響することが議論されている。さらに、単結晶有機半導体における局在状態密度の既報の値に比べて、本研究で報告されている状態密度は分布幅・絶対値ともに小さいことが示されている。Ph-BTBT-C10、Ph-BTNT-C10が特異的に持つ2分子膜構造という結晶構造が、狭く小さい局在状態密度と関連していることが示唆されている。

第5章では、以上の結果の総括が行われている。

以上を総合すると、本研究は、層状結晶性有機半導体Ph-BTBT-C10系における内在的なキャリア輸送現象を単結晶薄膜トランジスタの電気測定によって明らかにした。アルキル鎖層や2分子膜構造といった、分子・結晶構造とキャリア輸送が密接に結びついていることを示しており、高い性能を示す有機半導体分子の設計における有用な知見を与えていることから、物理工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。