

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 伊藤 卓郎

序

分子性結晶の導電性に関する研究の中で、電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)における電荷輸送は近年注目されており、その発展は著しい。これは、絶縁膜の上におかれた結晶あるいは薄膜に、絶縁膜を介して電極から電子または正孔(ホール)を注入すると、それがキャリアとなって電荷が輸送される現象であり、優れた操作性がそれまでの有機導電体の研究を一層活性化したといえる。伊藤氏は、テトラシアノテトラチエノキノイド誘導体(TCT₄Q)が、酸化電位と還元電位の差が1 V以下で、酸化・還元のいずれにも安定な電子構造をもつ分子であることに注目して、電子およびホールの双方の電荷担体(キャリア)を注入しうる両極性有機物で構成される有機FETの導電挙動の解明に取り組んだ。伊藤氏の博士論文は、有機FETでのTCT₄Q結晶内でのキャリアの振る舞いを電流緩和計測から明らかにする研究、および、有機FETの高い操作性を活用してTCT₄QのFET素子の導電特性を制御する研究を論じている。

論文の概要

第1章では、本研究の背景、目的とその意義が述べられている。第2章では、TCT₄Qをジクロロメタン：ヘキサン(3：1)で再結晶して得られた単結晶試料を用いてX線構造解析を行った結果がまとめられている。分子面に対して垂直な方向からこの結晶を眺めると、TCT₄Q分子は一次元的に配列しており、c軸方向に沿って眺めると、1つのTCT₄Q分子が4つの分子に囲まれている。この結晶がFET基板上で電極間をまたぐように配置すると、平面性のあるテトラチエノ部位の重なりが伝導方向に当たるため、FET素子として動作しうることが論じられている。

第3章では、表面酸化シリコン板(絶縁膜300 nm)上に形成された楕型の金電極(電極幅2 μm、電極間隔2 μm)上にキャスト法でTCT₄Qのボトムコンタクト型FET素子を作製し、*I-V*特性を計測した結果が説明されている。伊藤氏は、このFET素子がストレスバイアス効果により閾値電圧をシフトさせることを見出し、その挙動が温度に強く依存する領域があることを示した。第4章では、前章の結果を受け、本FET素子の移動度が $10^{-4} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低かったことから、ホッピング伝導に近い伝導機構とみなし、Marcusの理論に基づいて、バイアスストレス効果をもたらす結晶中の荷電種の安定化を記述した。これにより、荷電種の安定化には結晶格子のやわらかさが重要であることを指摘した。

第5章では、本FET素子が4つのステージ(ゲート電圧印加による電子伝導、キャリアトラッピングによるフローティングゲート形成、フローティングゲートによる正孔伝導、正負キャリアの再結合)を経て、完全に元に戻る循環的FET特性を示すことが述べられている。伊藤氏は各温度で精緻な電流緩和測定を行い、各キャリアおよびトラップされたキ

キャリアの寿命と消失の活性化エネルギーを算出し、緩和の機構について考察を展開した。そして第 6 章では、この FET 素子において各電極で傾斜をかけるように電圧を印加し、ソース電極付近に負電荷を、ドレイン電極付近には正電荷をそれぞれ注入した状態を実現すると、整流特性が現れることを述べた。整流特性のソースドレイン電極間交替電場の周波数依存性を計測し、トラップされたキャリアのはたらきにより pn 接合が形成される、という機構の裏付けを行った。

第 7 章は、以上の研究成果が、有機分子の柔らかさに基づいて、結晶中に容易にトラップされるキャリアをフローティングゲートとして活用できることを示した有機 FET の新しい展開として意義づけられ、その展望がまとめられている。

審査結果

この論文を受けて審査会では、以下のような質疑討論を行った。

第 2 章において、異方性の高い結晶構造の解析手法で効果的なアプローチがとられたことが高く評価された。一方で、構造データから分子間の相互作用を見積もり、結晶構造に対する分子論的考察をより明確に議論するべきとのコメントがあり、その後、結晶中の 2 分子間のトランスファー積分を算出し、それに基づく議論の改訂が行われた。

第 3 章において、TCT₄Q の有機 FET の電導挙動が電位掃引時間に依存することを示した実験結果が、結晶格子のやわらかさで解釈できるかに関心が寄せられた。得られた結果をより理解しやすくなるように、*I-V* 特性曲線に関する詳細を整理してほしいとの要望があり、その改訂がなされている。

伊藤氏の博士論文は、本来なら FET 素子では欠点とみなされるバイアスストレスに対する高い応答性を示す TCT₄Q の有機 FET について、有機分子のやわらかさならではの電導特性とみなして焦点をあて、結晶中に捕捉されたキャリアが容易にフローティングゲートとして活用できることを示した先駆的研究を論じたものである。以上より、本論文は関連分野の発展に大きく貢献するものである。

結び

論文の公表状況をここに述べる。第 3 章から第 5 章までの内容について、筆頭著者である原著論文が国際専門誌 *Chemical Physics Letters* で受理・公開されている。第 2 章と第 6 章については、第二著者として国際専門誌 *Pure and Applied Chemistry* で受理・公開されている。それぞれ共著者との共同研究であるが、本論文の提出者が主体的に実験・解析・論考を行ったもので、論文提出者の寄与は十分であると判断される。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。