HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Transport Properties of Single Crystal Transistors Based on Mixed-Stacked Charge-Transfer Complexes with Disorder or Nonuniformity [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	横倉, 聖也
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第12061号
Issue Date	2015-12-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/60498
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Seiya_Yokokura_abstract.pdf (論文内容の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　横　倉　　聖　也

学 位 論 文 題 名

Studies on Transport Properties of Single Crystal Transistors Based on Mixed-Stacked Charge-Transfer Complexes with Disorder or Nonuniformity

（構造の乱れや不均一性を持つ交互積層型電荷移動錯体を用いた単結晶トランジスタの輸送特性の研究）

素子のフレキシブル化、軽量化、大面積化、製造の低コスト化といったメリットから有機半導体を用いた電子素子の開発すなわち、有機エレクトロニクスに関する研究が精力的に進められている。その結果、アモルファスシリコンを上回る高移動度の有機電界効果型トランジスタ（OFET）や溶液プロセスで作製可能な薄膜トランジスタ（TFT）が数多く報告されている。有機素子の実用化に向けて、TFT の開発が進められる一方、OFET のキャリヤ輸送機構を解明する目的で単結晶 FET も開発されている。今世紀に入って、単結晶 FET の作製技術が大きく改善され、FET から見積もられた移動度と FET を用いた Hall 効果測定で見積もられた移動度がほぼ一致することが報告されている。よって OFET は素子としてだけでなく、有機結晶のキャリヤ輸送特性評価に応用可能であると私は考えた。

本研究では弱い相互作用の電荷移動（CT）錯体を対象物質とした。このような CT 錯体では結晶内で面内運動などの分子運動が起こりうることが知られている。分子運動によってドナー分子とアクセプター分子の相対配向が変化するため、CT 相互作用が変化し、特異な輸送特性を示すと考えられる。しかし、このような CT 錯体はバンドギャップが広く高抵抗の絶縁体であるため、2 端子法でも輸送特性評価が難しい。一方、FET を用いた測定では、有機半導体として重要なパラメータである移動度が算出可能であり、ゲート電圧によって電流が増幅されるため、従来の 2 端子法よりも低温までの測定が可能である。さらに、ホール由来の電流と電子由来の電流を別々に検出可能である。FET を用いることで、詳細な測定が一切行われてこなかった弱い相互作用の CT 錯体の輸送特性を評価できると考えた。

以上のような背景に基づき、本研究では 7 種類の CT 錯体単結晶を用いた FET を作製し、その輸送特性と分子運動、結晶構造、電子状態との相関を考察した。本論文は 5 章から構成されており、第 1 章では研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、結晶内で構成分子が面内運動する交互積層型 CT 錯体、AN–TCNQ を半導体層に用いた単結晶 FET を作製し、分子運動、電子状態変化と輸送特性の相関を調べた（図 1）。この FET の特性は温度の低下に伴い n 型→ambipolar 型→p 型→ambipolar 型と劇的に変化した。DSC 測定、X 線構造解析、光学測定、磁気測定の結果から、2 段階の構造相転移に伴う分子運動および電子状態の変化がキャリヤの伝導に寄与することが示唆

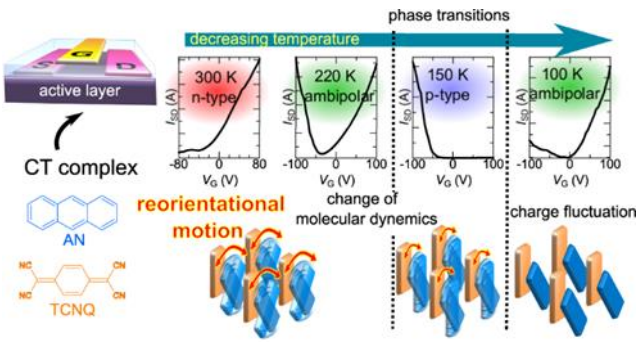

図 1　第 2 章の概念図

された。高温相では、電子由来の電流が熱活性的に温度低下で減少するのに対し、ホール由来の電流が温度に依存しないことが確認された。その結果、温度の低下とともにホール由来の電流が相対的に大きくなり n 型→ambipolar 型→p 型と特性が変化した。高温相の AN 分子は、面内運動により 3 つの配向間を行き来可能であり、AN と TCNQ の重なり形式が変化すると考えられる。3 つの重なり形式のうちの 1 つでは、HOMO-LUMO 間の重なり積分がゼロであり、next-HOMO-LUMO 間で電荷の移動が起こる。すなわち、分子運動によってホールが伝導する軌道が HOMO と next-HOMO で入れ替わり、乱れるため、ホール由来の電流が温度に依存しないと解釈できる。p 型→ambipolar 型に変化する過程で電流値が急激に増加したことから、低温相における電子状態変化すなわちイオン性ドメインの増加により特性が変化したと解釈できる。この結果から、FET を作製し特性を評価することは、素子としての性能を評価するだけにとどまらず、半導体として用いる結晶の輸送特性、分子運動や電子状態変化を評価する上でも有用であることが示唆された。また、分子運動を有する CT 錯体を半導体として用いることで、温度の低下によって特性が大きく変化する FET の作製に成功した。

第 3 章では、構造相転移で晶系が変化することで単結晶から双晶に変化する交互積層型 CT 錯体を用いた FET を作製し、双晶化が輸送特性に与える影響を調べた。用いた錯体は AN よりも弱いドナーから構成される FL–TCNQ（FL= fluorene）と強いドナーを用いた TET–TCNQ（TET= tetracene）である。X 線構造解析の結果、両錯体ともに構造相転移を有し、晶系が monoclinic から triclinic に変化し、低温相で双晶になることが明らかになった。TET–TCNQ を用いた FET は相転移温度以下まで測定することができなかったが、温度低下とともに n 型→ambipolar 型と特性が変化した。本錯体結晶内においても TET 分子が再配向運動を示唆する disorder が観測されており、AN–TCNQ と類似のキャリヤ輸送機構が予想される。一方、FL–TCNQ を用いた FET に関しては、伝達特性を相転移温度以下まで測定することができた。その結果、相転移温度近傍で移動度の活性化エネルギーが増加することが確認された。相転移に伴う双晶化によって双晶ドメイン間にポテンシャル障壁が生じたためだと考えられる。相転移に伴い晶系が変化する場合、双晶化はすべての結晶で起こり得る現象だが、本研究により、双晶化による輸送特性の変化が初めて確認された。

第 4 章では、4 種類のアクセプター分子（F_2TCNQ、Cl_2TCNQ、F_4TCNQ、DDQ （2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzo-quinone））とドナー分子である PXX （*peri*-xanthenoxanthene）を構成分子とする交互積層型 CT 錯体を用いた FET を作製し、その輸送特性を調べた。これらの CT 錯体はすべて中性だが、それぞれ結晶構造、重なり積分が異なる。PXX–F_2TCNQ と PXX–Cl_2TCNQ 結晶では均一な積層カラムが形成されるが、重なり形式が異なり、PXX–Cl_2TCNQ の重なり積分は非常に小さく、PXX–F_2TCNQ において大きな重なり積分が算出された。一方で、PXX–F_4TCNQ と PXX–DDQ 結晶では、ドナーとアクセプターの 2 量化により不均一な積層カラムが形成される。2 量体内の重なり積分は両錯体ともに大きいが、2 量体間の重なり積分は相対的に小さい値が算出された。特に PXX–F_4TCNQ の方が 2 量体間の重なり積分が小さかった。これらの CT 錯体を用いた FET の移動度は PXX–F_2TCNQ、PXX–DDQ、PXX–F_4TCNQ、PXX–Cl_2TCNQ の順に低くなった。この結果から、CT 錯体の移動度を上げるには、第一に大きな重なり積分が必要であり、次に積層カラムの均一性が重要であることが示唆された。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望を述べた。