

| | |
|---------|---|
| 氏名(本籍) | ひろ しば のぶ や 廣 芝 伸 哉 (和歌山県) |
| 学位の種類 | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 博 甲 第 5641 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 23 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | Growth of molecular superlattice and its physical and device properties at heteromolecular interface 分子超格子の作製と異種分子界面における基礎物性とデバイス特性 |
| 主 査 | 筑波大学教授 理学博士 小 島 誠 治 |
| 副 査 | 筑波大学准教授 工学博士 松 石 清 人 |
| 副 査 | 筑波大学准教授 博士(理学) 丸 本 一 弘 |
| 副 査 | 筑波大学講師 博士(理学) 岡 田 朗 |
| 副 査 | 物質・材料研究機構 主席研究員 工学博士 若 山 裕 |

論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究は、これまであまり研究がなされてこなかった有機薄膜デバイスの異種分子界面における基礎物性とデバイス特性に関する研究である。本研究では、異種分子界面の現象を詳細に解明し、基礎物理および応用上重要な知見を得ることを目的とする。最初に異種分子界面の現象解明のためには、平坦かつ急峻な界面の形成が必要不可欠である。そこで単分子層レベルで有機薄膜の成長を制御し、有機単結晶貼り合わせ法と遜色ない平坦かつ急峻な異種分子界面を有する分子超格子構造を作製する技術の確立を目指した。次に、平坦かつ急峻な異種分子界面における基礎物性として X 線光電子分光、発光 (PL)、励起スペクトル (PLE) を評価した。このことにより、異種分子界面の電子状態と界面近傍で生成された励起子の拡散および発光、非発光再結合過程について調べた。さらに、デバイス特性としてトランジスタを作製し、異種分子界面での正孔、電子キャリアがそれぞれどのように注入、輸送されるのかについて議論を行った。これらの基礎物性の評価から得られた知見を総合し、基礎または応用上有益な情報について議論した。

本研究で得られた重要かつ新規な結果は次の 3 点である。第一に、分子層 1 層レベルでの成長機構を最適化し、異種分子を layer-by-layer で交互積層した分子超格子の作製に成功した。第二に、電子構造と光物性を調べた結果、高い結晶性膜では励起子拡散長の拡大を確認した。また異種分子界面での励起子生成、解離機構に関する基礎的な知見も得た。第三に、トランジスタ特性を調べたところ界面の精密制御により、電界効果移動度の低下を起こさないで積層型 ambipolar 特性を確認した。以上の 3 点である。

最初の分子超格子の作製については、従来の蒸着法による有機薄膜では作製が困難な layer-by-layer による薄膜成長を実現した。また、製膜条件を最適化することにより異種分子の積層が可能で、積層構造を再現性良く製膜できた。分子配向や界面構造については原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線反射率法 (XRR) を用いた詳細な評価結果を報告した。界面の roughness は成長させた SiO₂ 基板の値と遜色ない値が得られた。これは

光物性、電子物性や、デバイス評価を行なう上で重要な結果である。

次に、平坦かつ急峻な異種分子界面の作製技術が確立されたので、電子構造と光物性について評価した。XPSの角度依存性と光学吸収から得られた光学ギャップに基づき、HOMO（最高占有分子軌道）からの相対的なエネルギー位置としてLUMO（最低非占有分子軌道）準位の位置を見積もった。n型半導体であるPTCDI-C₈(N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-diimide)のHOMO、LUMO準位がともにp型半導体のQT(Quaterrylene)よりも深い位置にあるという、矛盾無い結果が得られ、精密制御した異種分子界面でのエネルギー位置を実験的に決定できた。エネルギー準位が決定できたので、次に光物性を調べるためにPTCDI-C₈からのPLを測定した。ここで、PTCDI-C₈(2分子層)/SiO₂薄膜とPTCDI-C₈(2分子層)/QT(2分子層)/SiO₂積層構造のPL強度の違いを調べた。PL強度比を用いて励起子拡散長(L_D)の値を見積もったところ、PTCDIのL_Dは20 nmと見積もられた。この値はKimらが報告したPTCDI-C₆の値(L_D=7.7 nm)に比べ3倍近く長い。これらの結果から、薄膜構造と励起子拡散に関する基礎理解というだけでなくデバイス特性向上にとっても重要な知見が得られた。

最後にデバイスへの応用の可能性を探る為に、トランジスタ構造を作製し電気特性を測定した。その結果、一つの素子にp, nいずれの特性をも持つambipolar特性を確認した。その際の各有機層のキャリア移動度を見積もった結果、QTで10³(cm²/Vs)、PTCDI-C₈において10²(cm²/Vs)程度と見積もられた。これらの値はQT、PTCDI単体でデバイスを作製した際の値と遜色なく、平坦かつ急峻な界面を形成すると移動度の低下を招かないという結果を得た。また、観測されたV_{th}(閾値電圧)のシフトについても詳細な議論を行なった。これらの結果は、有機薄膜のデバイス化にとって重要な知見を与えるものである。

このように、本研究では平坦かつ急峻な異種分子界面を作製することで界面近傍の物理現象を解明しデバイス特性、光物性、電子状態を明らかにした。本論文では有機-有機界面での新規な基礎物性を詳細に議論しており、その結果は、有機積層デバイスの新規機能を探索する物性制御手法としても重要な知見を与えている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、低速蒸着法を使って単分子層レベルで有機薄膜の成長を制御し、平坦かつ急峻な異種分子界面を有する分子超格子構造を作製することに成功している。有機薄膜デバイス作製に用いられてきた従来の成膜法では、クリーンで制御された異種分子界面を作り出すことが難しく、そのために有機薄膜や有機デバイス特性の物性理解がこれまであまり進展してこなかった。そのことを考えると、本研究の有機超格子膜作製における成果は、今後の有機デバイス分野の発展に大きく寄与するものとして高く評価できる。

この作製法によって異種分子をlayer-by-layerで交互積層することで、従来の同じ物質の膜と比べて励起子拡散長が約3倍長くなることを見出している点は学術的に非常に興味深く、今後の有機デバイス特性向上のための重要な示唆を与えている。また、このような異種分子界面での励起子の動的振舞いの研究は全く新しいものである。さらに、トランジスタ特性では、界面の精密制御により、単体でデバイスを作製した際の電界効果移動度とほぼ同程度の値をもつ積層型ambipolar特性を得ている。これらの点についても高く評価できる。

本論文は、著者自らが試料作製から物性測定とその解析・評価、さらにデバイス構造の作製とその特性評価までを行い、一貫したアイデアに基づいて多角的な実験と慎重な解析によってまとめたものであり、有機-有機界面での新規な基礎物性を扱った優れた博士論文であるといえる。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。