

氏名	松岡 悟志
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第 8467 号
学位授与年月日	平成 30年 3月 23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	

Local Carrier Conduction in Polycrystalline Organic Semiconductor Thin Film Studied by Microscopic Carrier Imaging Technique.

(キャリアイメージング技術による多結晶性有機半導体薄膜の局所伝導機構の解明)

主査	筑波大学 教授(連携大学院) 理学博士	鎌田 俊英
副査	筑波大学 教授 理学博士	守橋 健二
副査	筑波大学 教授 博士(理学)	石橋 孝章
副査	筑波大学 教授 理学博士	新井 達郎

論 文 の 要 旨

本論文は、ペンタセンなどの分子性化合物の薄膜において、その電子物性の一つである電界効果移動度が、その薄膜の構造によって大きく異なってくる原因を探るため、薄膜中の電荷の伝導機構の詳細を解析することを目的とした研究に関するものである。本目的のため、薄膜中の電荷の局所分布ならびにその時間変化の詳細を評価する手法を新たに開発するとともに、その手法を用いて薄膜中の電荷移動を抑制する要因を明らかにしたという研究に関する論文である。

第一章では、上記目的の研究を行うこととなった背景並びにこれまでに明らかにされてきた知見について述べられるとともに、まだ知ることのできていない電荷移動抑制要因を明らかにするためには、局所状態解析を行っていくことが重要であるという課題解決の手段の提案について述べられている。

第二章では、分子性化合物の薄膜における電荷移動抑制要因の詳細を探るためには、薄膜中の電荷の局所的な状態を薄膜全体に対する分布情報として検出し、局所構造に依存する要因を抽出することが重要であることが述べられ、その構想の下、分子性化合物の多結晶薄膜内の電荷の存在分布状態をイメージングとして可視化する分光解析技術を新たに開発したことに関して述べられている。この方法の原理は、分子性薄膜にゲート電圧を印加し、それにより誘起蓄積された電荷の状態を、電圧が印加されていないときの状態との差として分光法で観測するというもので、ゲート変調分光法的一种として開発されている。この際、差スペクトルを観測するエリアを局所に絞るとともに、そのエリアを多点分布として二次元イメージで観測可能にすることによって、電荷分布を可視化するイメージング分光技術として開発されていることが特徴で、新規に開発された技術となっている。誘起された電荷による光吸収変化は、0.01%程度と

極めて微量なため、その差をも観測解析可能にするために、高速度カメラ観測技術ならびに高速画像演算システムなどを用いて高感度高分解能イメージング分光システムとしているところが新規に工夫された点となっている。これにより、 $100\ \mu\text{m}$ 長のエリアを 430nm の分解能で電荷分布のイメージングを可能にするとともに、 100ns の時間分解能で電荷分布の動的挙動の変化を観察することを可能にしている。多結晶薄膜は数 μm のサイズの結晶グレインの集合体として構成されているので、それぞれのグレイン内およびグレイン間における電荷分布の変化、並びにその動的挙動を解析可能にするもので、これまで観察できなかった微小領域短時間における電荷の挙動解析を可能にさせる手法が開発されたことになっている。

第三章は、第二章で開発したイメージング分光法を、分子性化合物であるペンタセンの薄膜に適用し、このペンタセン薄膜中の電荷分布変化の詳細を観測することで、電荷伝導機構の詳細を解析する研究について述べられている。ゲート電圧印加前後の吸収スペクトルの差を詳細に解析することで、電荷が局所的に蓄積トラップされているところ、電場の印加の影響が効果的に行われ電荷移動がスムーズに行われているところなどの分布状態が明らかにされている。これら電荷の分布情報と、多結晶薄膜を構成するグレインの形状分布とを比較検討することにより、電荷が局所的にトラップされるのは、グレイン境界に多いこと、トラップされるのはグレイン境界だけではなくグレインの内部にも広がっていくこと、グレインの境界であっても電荷トラップされない部分もあること、グレインのサイズが小さくなると電荷がトラップされやすくなることなどを明らかにしている。これらは、従来電荷トラップは、基本的にグレイン境界で生じるとされてきた知見を逸脱することを示しており、電荷伝導の機構として新規な知見を与えるものとなっている。

第四章は、電荷分布の時間的な変化を観測することで、電荷の伝導機構に知見を得ることについて述べられている。電荷分布の過渡状態を観測することで、電荷が薄膜内を伝導していく様子を直接的に観測することとなっている。 100ns の時間分解能で、電荷分布の過渡イメージを観測したところ、 $100\ \mu\text{m}$ の薄膜内距離を電荷は移動速度 $9\text{ns}/\mu\text{m}$ で拡散的に伝導していくことが求められている。電荷分布の過渡的な状態解析において、電荷分布の変化を詳細に観測することにより、電荷トラップされる箇所は、時間変化はあまりなく、多くは薄膜構造に依存していること、過渡状態での電荷トラップ箇所を定常状態と比較すると、やや電荷移動方向に偏在すること、これらの解析によりグレイン境界には電荷が薄膜内に注入された初期状態においては電荷伝導のせき止め効果が発生し、電荷密度が高くなることなどを明らかにしている。

第五章では、全体のまとめとして、本研究で得られた結果の総括が述べられている。電場変調イメージング分光という新しい分光手法を開発することによって、これまで観測することができなかった多結晶薄膜中の局所電荷分布を、可視化して観測可能にすることができたこと、この手法を用いることによって多結晶薄膜中で電荷が局所的にトラップされて電荷密度の偏在が生じること、電荷密度が高くなる箇所は、薄膜を構成するグレインの境界に限定されるわけではないことなどを明らかにしたこと、さらに電荷伝導の初期状態では、電荷がトラップされる箇所が、定常状態での分布とは異なり、電荷のせき止め効果が発生することなどを明らかにしたという点で結論つけられている。ここで得られた知見は、こうした分子性化合物を電子デバイスとして活用していく際に、より効果的な性能を発揮させるための薄膜構造を制御するための指針を与えるものとなっており、実用的デバイスの設計製造に、有益な知見を与えるところとなっている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文においては、分子性化合物薄膜の電界効果移動度の性能を支配する要因を解析することを目的として、薄膜内電荷分布およびその動的挙動を可視化して詳細に解析する手法を開発し、それを用いた電荷伝導機構の解析が行われ、従来技術では得られない新たな知見を得ることに成功したという点で、高く評価できるものと認められるところとなった。特に、目的達成のために観測手法自体を新たに開発し、その手法を用いたからこそ観測できる新たな電荷伝導挙動に関して知見を得たという点は、高く評価できる内容と認められた。得られた知見は、国際誌 2 報にて公開されることとなっており、十分高いレベルの研究であることが認められた。本審査においては、問題提起の視点、課題設定能力、課題解決手法の設計、課題解決の実践、得られた結果の解析、結論付けという一連の研究開発スキームにおける能力に着目した審査が行われたが、いずれにおいても概ね良好に能力が保有されていることが認められた。

審査会では活発な質疑応答が行われ、それぞれの審査員からの質問に対して、松岡氏は資料を示しながら丁寧かつ的確に回答がなされており、質問点の把握並びにそれに対する的確な回答という点でも、十分な能力が備わっていると認められた。主な質疑応答を以下に報告する。

「本研究で得られた薄膜内電荷分布の状態観測は、今回使用した材料特有なものとなるのか」との本研究内容の特殊性、汎用適用性に関する問いに対し、「本材料に特徴的な分布は存在するものの、本開発解析手法の他の材料への適用性は高く、分子性化合物に限定されることなく、広く電荷伝導現象にかかわる解析に適用可能である」という適用性に関する説明がなされた。「可視化観測されている電荷の分布というのは実際何をみていることになるのか。」という観測内容の本質を問う質問に対して、「分子性化合物の場合伝導を主として支配するのはホールであることから、ここで観測しているのは薄膜内のホール密度の分布となる」という観測対象の実態に関する回答がなされた。「今回開発された分光法では、反射スペクトルを観測する光学配置となっているが、実際に薄膜内で観測している部位はどこになるのか。薄膜の面内分布ではなく、薄膜垂直方向に対する知見としてはどのように解釈するのか。」という観測内容の原理に関する問いに対し、「ここで観測したのは、電荷が誘起蓄積されたことに基づくスペクトル変化である。この際、電荷は形成されている分子性化合物薄膜の中でその下地となる絶縁層近傍の2~3分子層の距離までしか誘起されないため、分光法としては反射スペクトルの光学配置であっても、実際に得られている信号は、全薄膜を貫通して跳ね返ってきたスペクトルの中で電荷分布に変化が生じた部位のみのスペクトルとなっている。反射スペクトルでも透過スペクトルでもスペクトル変化の生じない部分の情報はキャンセルされる。」という原理が説明された。分光感度の信ぴょう性に対する質問がなされたのに対しては、分光法開発に用いた各パーツの仕様から感度向上の仕組みが説明され、その妥当性について説明されるところとなっていた。「ここで得られたような知見が、今後新たな分子を設計していくということに関しては、どのように適用されていくことになっていくのか」という研究内容の有用性に関する質問に対しては、「電荷の伝導機構は、まずは分子の凝集構造というのに対して大きく影響を受けることになるため、設計分子構造がどのような凝集構造をとるのかという知見は保有しなければならない。そのもとに当該手法と組み合わせた知見を得るならば、分子設計に対してもフィードバックかけることが可能となる」という回答がなされた。いずれの質疑に対しても、概ね良好の回答がなされており、質疑応答によっても研究開発に対して十分な能力が備わっていると認められた。

これらのことから、松岡氏は、本論文において、研究開発に対する十分高い能力を備え持つことができていると認められた。

〔最終試験結果〕

平成30年 2月14日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。