

称号及び氏名 博士（工学） 山崎 沙織

学位授与の日付 平成 23 年 9 月 30 日

論文名 「有機・無機ハイブリッド材料を用いた
塗布型有機薄膜トランジスタの高機能化」

論文審査委員 主査 内藤 裕義

副査 秋田 成司

副査 平井 義彦

論文要旨

有機発光ダイオード(organic light-emitting diode : OLED) を用いたフラットパネルディスプレイの実用化に伴い、そのバックプレーンの薄膜トランジスタとして有機電界効果トランジスタ(organic field-effect transistor : OFET) に大きな期待が寄せられている。これらの有機デバイスの最大の特徴は、その作製にウェットプロセスが適用できることであり、スピコート、インクジェット、スクリーン印刷等を用いることで低コスト作製や大面積化が可能となる。またフレキシブル基板を用いることで、ロール・ツー・ロール印刷による大量生産も可能になり、電子タグやバイオセンサ等、様々な応用が期待されている。

OFET における可溶性有機半導体には高分子半導体が用いられてきたが、そのキャリア移動度が有機蒸着膜に比べて低いという課題があった。ここ数年の間に可溶性有機半導体の高移動度化が進み、現在では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるキャリア移動度が達成され、ウェットプロセスによる OFET (“塗布型 OFET” と呼ばれる) は現在の主流になりつつある。OFET のフレキシブル化や低コスト化に対する期待から、近年では塗布型ゲート絶縁膜に関する研究も盛んに行われている。しかしながら、半導体材料に比べるとその開発は遅れており、塗布型ゲート絶縁膜には既存の絶縁性高分子材料が主に用いられ、ポリイミド(PI) やポリビニルフェノール(PVP) 等の熱硬化性高分子が有力な候補となっている。これは、これらの材料が高い絶縁性や耐熱性、耐薬品性を有することに起因しており、特に、塗布型 OFET の作製においては、有機半導体の溶剤に溶解しない熱硬化した絶縁膜が必要不可欠となる。一方塗布型 OFET のフレキシブル化には未だ課題があり、熱硬化性ゲート絶縁材料の硬化温度の低減が重要となる。PI や PVP の硬化には $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上での熱処理が必要となるが、ポリカーボネート(PC) 等

の汎用的なプラスチック基板上への成膜には、そのプロセス温度を 150 °C 程度に抑えることが求められている。

可溶性有機半導体を用いた塗布型 OFET の電界効果移動度はゲート絶縁膜の表面エネルギーに依存し、自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer : SAM) 処理等で表面エネルギーを低下させたゲート絶縁膜を用いることで、電界効果移動度が数桁増加することが知られている。一方、ゲート絶縁膜の表面エネルギー低下は有機半導体溶液の濡れ性を著しく低下させることが知られており、有機半導体の均一成膜が困難となるという問題を生じる。この問題を解決し高い電気特性を有した OFET を得るため、OFET のチャネル領域周辺にフォトリソグラフ技術を用いて隔壁を形成し、隔壁内部に半導体溶液を滴下する手法や、ゲート絶縁膜の表面改質によって部分的に表面エネルギーの高い領域を形成することで所定の位置に有機半導体層を形成する手法が考案されている。しかしながら、これらの手法では OFET 作製プロセスが煩雑になるため、より簡便に均一な有機半導体薄膜を形成するプロセスが求められている。

以上の課題を解決するため、本研究では有機・無機ハイブリッド材料を用いて塗布型 OFET の作製プロセスの改善と高機能化を試みた。塗布型ゲート絶縁膜として有機・無機ハイブリッド材料であるポリメチルシルセスキオキサン(PMSQ)に着目し、プラスチック基板上で成膜可能な低温硬化型 PMSQ の作製法を確立した。また PMSQ のゲート絶縁膜としての機能性やプラスチック基板上での作製プロセスを電気特性評価から検証した。さらに有機・無機ハイブリッド材料のシリカナノ粒子(SNP)を用いて、PMSQ 絶縁膜上にウェットプロセスで有機半導体層を簡便に成膜する方法を開発した。これらの研究成果を以下の 7 章にまとめた。

第 1 章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第 2 章では、ゾル-ゲル法を用いた PMSQ の合成プロセスを最適化し、150 °C の熱処理で硬化可能な塗布型ゲート絶縁材料の開発を行った。PMSQ の絶縁抵抗が合成時の初期溶媒の種類に強く依存することを見出し、PMSQ の合成に一般的に用いられるメタノール溶媒に変えて、トルエン溶媒を用いることで高い絶縁抵抗が得られることを明らかにした。またこの絶縁抵抗の向上が、残留したシラノール(Si-OH) 基の減少に由来したものであることを明らかにした。さらに PMSQ の重縮合反応温度を最適化することで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶媒を用いた合成によっても高い絶縁抵抗が得られることを示した。開発した PMSQ は低い Si-OH 基濃度を有することで、従来の PMSQ では達成が困難であった、焼成温度 150 °C で高い絶縁抵抗を有する PMSQ 薄膜を作製することに成功した。作製した PMSQ 薄膜はゲート絶縁膜に最適な、低いイオン性不純物濃度、高い表面平滑性、低い表面エネルギーを有することを明らかにした。

第 3 章では、代表的な可溶性有機半導体であるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を用いて、PMSQ 絶縁膜上に塗布型 OFET を作製し、シリコン熱酸化膜(SiO₂)を用いた素子と比較することで、PMSQ のゲート絶縁膜としての機能性を検証した。PMSQ ゲート絶縁膜は SiO₂ 絶縁膜に比べて低い表面エネルギーを有することで、塗布型 OFET の電界効果移動度を向上させることが可能であることを明らかにした。また PMSQ ゲート絶縁膜を用いた素子は、ゲート電圧掃引によるヒステリシスやバイアスストレスによる閾値電圧シフトをほとんど示さず、極めて高い動作安定性を有することを見出した。SiO₂ 絶縁膜および SAM 膜で表面処理した SiO₂ 絶縁膜を有する素子との比較から、PMSQ 絶縁膜を用いた OFET の高い動作安定性は PMSQ 絶縁膜の低い Si-OH 基濃度や安定な表面構造に由来するこ

とを明らかにした。

第4章では、PC基板を用いてフレキシブルP3HT FETを作製し、プラスチック基板上のOFETの特性を明らかにした。PC基板上のP3HT FETでは、時間経過に伴ったオフ電流の増加や閾値電圧の増大が現れ、経時劣化を示すことが分かった。同様のプロセスで作製したガラス基板上の素子との比較から、このような経時劣化がPC基板に含まれる酸素や水分によるP3HT層へのホールドーピングに起因したものであることを明らかにした。またこのような経時劣化は、PC基板をあらかじめ真空中で熱処理することで抑制でき、特に100℃で6時間以上の熱処理を施すことで、ガラス基板上のOFETと同等の安定性を有する素子が作製できることを示した。さらにPC基板上のP3HT FETを駆動回路として用いた電気泳動型電子ペーパー表示素子を試作し、セグメント方式での画像表示が可能であることを示した。

第5章では、低い表面エネルギーを有するPMSQ絶縁膜上に可溶性有機半導体を簡便に成膜する方法としてSNPを用いた手法を開発し、高移動度の可溶性半導体材料として知られている6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPS-ペンタセン)を用いて、その有効性を検証した。TIPS-ペンタセン溶液のPMSQ絶縁膜への濡れ性は、少量のSNPの添加によって大きく改善され、通常のスピコート法による成膜が可能となることを見出した。PMSQ絶縁膜上にSNPを添加したTIPS-ペンタセンを用いて作製したOFETでは、P3HT FETと同様に電界効果移動度が向上し、ヒステリシスが抑制されることを示した。またSiO₂絶縁膜を用いたOFETのヒステリシスがSNPの添加量に強く依存することを見出し、これより、SNP添加による濡れ性改善のメカニズムを考察した。さらに本手法をインクジェット印刷法に応用し、従来の方法では困難であった、ゲート絶縁膜上での有機半導体層の直接パターンニングが可能であることを明らかにした。

第6章では、TIPS-ペンタセンFETを用いて電気泳動型電子ペーパーのアクティブマトリクス駆動を試みた。第2章から第5章までに開発した技術により、ウェットプロセスを用いてPC基板の上にTIPS-ペンタセンFETの8×8のマトリクス型回路を作製できることを示した。マトリクス上のOFETの特性ばらつきは小さく、電子ペーパーのバックプレーンとして用いることができることを示した。実際に電子ペーパー表示装置を作製し、アクティブマトリクス駆動により画像表示に成功した。

第7章では、以上の成果を総括して本研究の結論を示した。

審査結果の要旨

本論文は、新規な有機・無機ハイブリッド材料を用いた塗布型有機薄膜トランジスタの高機能化に関する研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

- (1) ポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) の絶縁抵抗が合成時の初期溶媒の種類に強く依存することを見出し、トルエン溶媒を用いることで高い絶縁抵抗が得られること、この絶縁抵抗の向上が、残留したシラノール (Si-OH) 基の減少に由来することを明らかにした。開発した PMSQ は低い Si-OH 基濃度を有することで、従来では達成が困難であった、焼成温度 150 °C で高い絶縁抵抗を有するゲート絶縁膜を作製することに成功した。作製した PMSQ 薄膜はゲート絶縁膜に最適な、低いイオン性不純物濃度、高い表面平滑性、低い表面エネルギーを有することを明らかにした。
- (2) ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を用いて、PMSQ 絶縁膜上に塗布型有機薄膜トランジスタ OFET を作製し、シリコン熱酸化膜 (SiO₂) を用いた素子と比較することで、PMSQ のゲート絶縁膜としての機能性、OFET の特性安定性を実証した。
- (3) ポリカーボネート (PC) 基板を用いてフレキシブル P3HT FET を作製し、フレキシブル基板上的 OFET の特性を明らかにした。PC 基板上的 P3HT FET を駆動回路として用いた電気泳動型電子ペーパー表示素子を試作し、セグメント方式での画像表示が可能であることを示した。
- (4) 低い表面エネルギーを有する PMSQ 絶縁膜上に可溶性有機半導体を簡便に成膜する方法として表面を化学修飾したシリカナノ粒子 (SNP) を用いた手法を開発し、6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチル) ペンタセン (TIPS-ペンタセン) を用いて、その有効性を実証した。本手法をインクジェット印刷法に応用し、従来の方法では困難であった、ゲート絶縁膜上での有機半導体層の直接パターンニングが可能であることを示した。
- (5) ウェットプロセスを用いて PC 基板の上に TIPS-ペンタセン FET の 8 × 8 のマトリックス型回路を作製した。マトリックス上の OFET の特性ばらつきは小さく、電子ペーパーのバックプレーンとして用いることができることを示した。実際に電子ペーパー表示装置を作製し、アクティブマトリックス駆動により画像表示に成功した。

以上の諸成果は、塗布型有機薄膜トランジスタにおいて有機・無機ハイブリッド材料の有用性を実証したもので、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。