

称号及び氏名 博士（工学） 串田 尚

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

論文名 「新規印刷法による有機電界効果トランジスタの高性能化」

論文審査委員 主査 内藤 裕義

副査 平井 義彦

副査 藤村 紀文

## 論文要旨

現代社会ではコンピュータ、携帯電話、テレビ等の電子機器は言うに及ばず、自動車や航空機等の交通機関や産業機械の制御、医療機器、セキュリティ用途など、生活のあらゆる局面で半導体デバイスが用いられている。1947年に世界初のトランジスタ素子が開発されて以来、シリコンやガリウム-ヒ素などの無機半導体が電子産業の主流を占めてきた。しかし、高温プロセス、真空プロセス、高価な微細加工プロセス等、工程上の制約や環境負荷が大きく、近年注目されつつある低コスト、大面積、低環境負荷を目標としたプリンタブル、フレキシブルエレクトロニクス用途に適用することが難しいと考えられる様になった。

このような背景から、近年有機半導体を用いた有機電界効果トランジスタ (**organic field-effect transistor: OFET**) の研究が盛んに行われている。1986年に **polythiophene** を用いた初めての **OFET** 素子が報告されて以来、有機半導体材料、加工技術に関する研究が行われ、電子ペーパーのスイッチングバックプレーン、各種センサー、**RFID** タグなど様々な応用例が紹介されている。しかし、それらの応用例は展示会等でのデモンストレーションに留まっており、実商品として上市された例は未だない。有機半導体の低い電界効果移動度、および **OFET** 特性の均一性、耐久性等の信頼性に関する問題が、その主たる要因と言える。

既に幾つかの **OFET** 素子においては  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の電界効果移動度が報告されており、液晶ディスプレイのバックプレーンに用いられている非晶質シリコントランジスタと同等以上の特性を発現している。しかし一般的に可溶性有機半導体を用いた **OFET** 素子の作製ロット間のバラツキは大きく、安定して高い **OFET** 特性を得ることは現時点では容易ではない。また湿式法により製膜した **OFET** 素子の諸特性は、蒸着等の乾式法により製膜されたものを下回る傾向が認められる。これは乾式法では有機半導体薄膜の3次元構造を制御しやすく、比較的均質な有機薄膜を形成できるのに対し、湿式法では膜構造形成に関与する変数（例えば、スピコート法の場合、回

転数、回転時間、用いる有機溶媒等)が多く、同一の可溶性有機半導体を用いても膜質、膜構造が変化するためと推定される。従ってプリンタブルエレクトロニクスを実現するためには、湿式法で有機半導体薄膜の3次元構造を制御する事が重要となる。

このような課題に対し、本研究ではプリンタブルエレクトロニクスの実現を目指し、印刷法による有機半導体薄膜の構造制御による OFET 素子の高性能化を試みた。特に本研究では有機半導体と接する物質界面の制御により、有機半導体薄膜の構造制御を行う事について検討を行った。接触界面により有機半導体薄膜の構造を自己組織的に制御し特性向上を行うことは、湿式法、特に印刷法により製造を行う際に極めて効果的な手段であり、それにより OFET 特性の向上が達成できると期待される。本研究では絶縁体/高分子半導体界面、あるいは空気/高分子半導体界面で誘起される高分子半導体薄膜の自己組織的に形成された構造により OFET 特性が向上する事を示した。また新規印刷法を用いて高分子半導体薄膜を一軸配向させる事により、高分子鎖方向の電界効果移動度を向上させる事にも成功した。

第一章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第二章では、マイクロコンタクトプリント法 ( $\mu$ CP 法)により高品位の自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer 膜: SAM 膜)をパターン印刷可能であること、また SAM 膜の製法によりその上に形成される poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 薄膜の3次元構造および OFET 特性が影響を受けることを示した。 $\mu$ CP 法 SAM 膜上の P3HT 薄膜は、液相法 SAM 膜上のものと比較して、結晶性が低く、3次元構造の均一性が低いことを確認した。しかし電界効果移動度はほぼ同等の値を示し、サブスレッシュホールド特性は、むしろ  $\mu$ CP 法 SAM 膜上の P3HT 薄膜が優れていることが分った。これらの結果は  $\mu$ CP 法 SAM 膜上により製膜した P3HT 薄膜の結晶粒界での電荷トラップが減少したためと推定した。

第三章では、溶液法にて製膜した高分子半導体薄膜は基板側と空気界面側でそれぞれ独立して自己組織化構造を形成することを明らかにした。また電界効果移動度の評価により、特に空気界面に形成された構造が優れた OFET 特性を発現することを示した。一旦形成された空気界面自己組織化構造は熱等による再組織化が生じない限り安定であり、従って SAM 膜等による表面処理の有無にかかわらず優れた OFET 特性を発現することが可能である。さらには表面エネルギーの異なる基板上に空気界面自己組織化を利用して製膜した OFET 素子の比較を行う事により、空気界面自己組織化は OFET 特性を向上させる事が出来るのみならず、基板を選ばずに優れた OFET 特性の発現を可能にすることを示した。

第四章では、bottom-gate bottom-contact 型 (BGBC 型)と bottom-gate top-contact 型 (BGTC 型) OFET 素子の電界効果移動度の比較を実施した。その結果、スピコート法により半導体層を形成した場合、BGBC 型素子の電界効果移動度は BGTC 型素子の 1/50 に低下するのに対し、転写印刷法では 1/2 未満の低下にとどまることを示した。また transmission line model method を用いて BGBC 型構造の接触抵抗の比較を行ない、スピコート法 OFET 素子は転写印刷法 OFET 素子と比較して電極/半導体界面の接触抵抗が大きいことが明らかとなった。転写印刷法はスタンプ上で空気界面自己組織化により形成された3次元構造がそのまま転写されるため半導体薄膜の構造乱れが生じないのに対し、スピコート法では電極とゲート絶縁膜の表面エネルギーが異なるためそれぞれの上で異なる3次元構造を形成し、その結果、電極/半導体界面での構造乱れが生じ接触抵抗が増大したと考えられる。この接触抵抗の増大が、スピコート法 BGBC 型 OFET 素子の特性を低下させているものと考えられる。これらの結果は高分子半導体の3次元構造が、電界

効果移動度のみならず、電極との接触抵抗にも影響を及ぼしている事を示している。空気界面自己組織化を利用した転写印刷法を用いる事により、全印刷 OFET 素子を形成する上で製造工程上有利である、BGBC 型 OFET 素子の特性を大きく向上させる事に成功した。

第五章では、新規に開発した roll-transfer printing 法によるサーモトロピック液晶性高分子半導体の一軸配向転写印刷を検討した。roll-transfer printing 法にて製膜された poly(3,3'-didodecylquarterthiophene) (PQT) 薄膜は、転写温度が液晶相温度領域の時に明確な可視紫外吸収の異方性を示し、液晶相温度域外では異方性をほとんど示さなかった。roll-transfer printing 法により製膜した一軸配向 PQT 薄膜の微小角入射 X 線回折の観察により、PQT 高分子鎖が転写方向に一軸配向し、その 3 次元構造は芳香環が基板に対して垂直である edge-on 構造である事を確認した。この一軸配向 PQT 薄膜の電界効果移動度は、転写方向に対して平行方向 (0°方向) が垂直方向 (90°方向) と比較して約 8 倍高い事を確認した。また転写方向に対して平行方向の電界効果移動度はスピコート法により製膜した等方性 PQT 薄膜の値を大きく上回っており、高分子鎖の一軸配向により電界効果移動度の向上を達成する事に成功した。

第六章では、roll-transfer printing 法により作製した、高分子鎖が一軸配向した PQT 薄膜の電界効果移動度の面内角度分布を詳細に検討した。その結果、一軸配向 PQT 薄膜の電界効果移動度の面内角度分布は、光学的な吸光度の面内角度分布とは大きく異なっている事が判明した。PQT の  $\pi$ - $\pi$ スタッキングに由来する可視-紫外域の吸収の異方性は、PQT の高分子鎖が roll-transfer printing の転写方向に平行であり、PQT 高分子鎖は転写方向に一軸配向していることを示している。一方、電界効果移動度が最大となる角度は、PQT の高分子鎖の配向方向から 30°程度傾いていた。一般に polythiophene 系の高分子半導体に関しては高分子主鎖方向の電界効果移動度が最も高いと考えられており、従って高分子鎖配向方向の移動度を向上させるために高分子鎖の一軸配向が検討されてきた。しかしこの結果は、PQT 高分子鎖方向が、PQT 薄膜全体の電荷移動にとって必ずしも有利ではない事を示しており、今後の一軸配向による OFET 素子の特性向上の設計に有用であるのみならず、高分子半導体の電荷移動機構を解明する意味でも重要な知見であると言える。

第七章では、以上の成果を総括して本研究の結論を示した。

以上、本研究では高分子半導体と物質界面での自己組織化、あるいは転写印刷時の剪断応力等を用いて高分子半導体薄膜の 3 次元構造を制御し、その 3 次元構造が OFET 特性に与える影響について検討を行った。また新規に開発した印刷法により、高分子半導体薄膜の 3 次元構造を制御し、優れた OFET 特性を発現させる事に成功した。

## 審査結果の要旨

本論文は、新規印刷法による有機電界効果トランジスタ (OFET) の高性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) マイクロコンタクトプリント法 ( $\mu$ CP 法) により高品位の自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer 膜: SAM 膜) が印刷可能であること、SAM 膜上に形成した poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 薄膜による OFET が良好な特性を示すことを明らかにした。 $\mu$ CP 法 SAM 膜上の P3HT 薄膜は、液相法により形成した SAM 膜上のものと比較して、結晶性が低く、3次元構造の均一性

が低いことを明らかにしたが、電界効果移動度はほぼ同等の値を示し、サブスレッショールド特性は、むしろ  $\mu$ CP 法 SAM 膜上の P3HT 薄膜が優れていることを示した。

- (2) 塗布製膜した高分子半導体薄膜／空気界面に形成された構造が優れた OFET 特性を発現することを示した。表面エネルギーの異なる基板上に空気／半導体界面自己組織化を利用して製膜した OFET の比較を行う事により、空気／半導体界面自己組織化は OFET 特性を向上させることのみならず、基板を選ばずに優れた OFET 特性を発現することを示した。
- (3) 空気／半導体界面自己組織化を利用した  $\mu$ CP 法を用いる事により、**bottom-gate bottom-contact** 型 OFET の特性を大きく向上させる事に成功した。これは、 $\mu$ CP 法では、空気／半導体界面自己組織化により形成された3次元構造がそのまま転写され、OFET の接触抵抗が低下するためであることを示した。
- (4) 新規開発した **roll-transfer printing** 法により一軸配向した **poly(3,3''-didodecylquarterthiophene) (PQT)** 薄膜を製膜し、OFET を作製した。一軸配向 PQT 薄膜の電界効果移動度は、転写方向に対して平行方向が垂直方向と比較して約 **8** 倍高くなる事を見出し、高分子鎖の一軸配向により電界効果移動度の向上を達成する事に成功した。
- (5) **roll-transfer printing** 法により作製した一軸配向 PQT 薄膜の電界効果移動度の面内角度分布は、吸光度の面内角度分布とは大きく異なっている事を見出した。電界効果移動度が最大となる角度は、PQT の高分子鎖の配向方向から **30°** 程度傾いていることを見出した。このような知見は、一軸配向による OFET の特性向上に有用であるのみならず、高分子半導体の電荷移動機構を解明する上でも重要である。

以上の諸成果は、OFET の高性能化における新規印刷法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。本委員会は、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。