

論文の内容の要旨

論文題目 塗布型有機トランジスタの低電圧駆動化に関する研究

氏名 北原 暁

1. 序論

有機半導体は、軽い・柔らかいという特徴や、半導体分子を溶かした溶液の塗布・乾燥によって半導体デバイスを簡易に作製できるという特徴を有する。これらにもとづき、電子デバイスの軽量化・ウェアラブル化や製造の省資源化・省エネルギー化等、既存のシリコン等の無機半導体とは一線を画したエレクトロニクスを実現するための材料として期待されている。有機半導体を用いた電子デバイスとして、発光ダイオード、太陽電池、薄膜トランジスタ (TFT) 等が挙げられる。特に近年、TFT向けの低分子系塗布型材料や塗布製膜技術が著しい発展を遂げてきた。例えば、常温常圧の塗布により電気伝導特性に優れる高品質な半導体結晶膜が得られるようになり、実用化への指標の一つである移動度については高性能化が達成されている。

一方でこのような塗布結晶膜を用いて、高移動度を維持しつつ低電圧駆動を同時に実現することが容易でないことが課題となっている。TFTにおいて低電圧駆動を実現するためには、高撥液絶縁層と半導体との高均質な界面を形成し、キャリア輸送を阻害する原因となるトラップ密度を抑制することが有効と考えられる。ここで高撥液な表面とは、液滴が強くはじかれ濡れ広がりにくいという表面に相当する。一方で半導体塗布のためには、基板上で溶液を濡れ広がらせて薄い液膜を作ることが必要となる。そのため、高撥液絶縁層表面で高均質な結晶塗布製膜を行うことは従来法では困難であり、総合的なTFT特性向上を阻む要因となっていた。

本研究では、高移動度の低分子系有機半導体を用いて塗布型有機トランジスタの低電圧駆動化を目指したデバイス構築を行った。このために、あらゆる絶縁材料のなかでも最高の撥液性を示すCytop（サイトップ）を絶縁層界面として選定し、Cytop上への結晶塗布製膜の実現によるボトムゲート（BG）型TFTの特性向上を図った。特にCytop表面は、光改質を用いた電極配線の印刷形成（スーパーナップ法）が適用できるため、これを用いた全塗布工程でのTFT構築、およびCytop界面によるTFT高性能化の両立が可能になる。以下では、まず塗布構築が比較的容易な電極・高分子系半導体を用いてTFT全塗布構築のための基礎構造の確立について述べる。次いでCytop上への低分子系半導体の結晶塗布製膜手法を新たに開発し、塗布型TFTの高性能化を実現した結果について述べる。

2. 高撥液ゲート絶縁層の構築と最適化

TFTの基本構成要素であるゲート絶縁層として、高撥液なCytopを用いる基礎的検討を行った。特にここでは、Cytop表面の光改質効果を用いたスーパーナップ法によりソース・ドレイン電極を印刷形成し、Cytop・印刷電極からなる積層構造がTFTへ適用できるかを調べた。これにより、Cytop界面を有する全塗布TFT構築のための基礎構造の確立を目指した。

まず、TFTに必要なキャパシタ構造の検討を行うため、蒸着電極上にCytop層・印刷電極を塗布により積層した。本構造に対して耐圧測定・インピーダンス測定を行い、Cytop層が光改質によっても絶縁性・誘電率を損なわないことを確認した。また、ピンホールのない極薄（~20 nm）のCytop層の形成を試み、これにより高キャパシタンス（~100 nF cm⁻²）のゲート絶縁層を得ることができた。このキャパシタ構造の上に、有機半導体ペンタセンの多結晶膜を真空蒸着により製膜し有機TFTを作製したところ、2 Vでオンオフ比3桁という典型的なスイッチング動作を得た。以上より、光改質を用いて形成したCytop層・印刷電極構造が、TFTの構成部材として適用可能であることを確認した。[G. Kitahara *et al.*, *Org. Electron.* **50**, 426–428 (2017).]

3. 高撥液絶縁層上への高分子系半導体の塗布

高撥液Cytop上への半導体塗布は一般にきわめて困難であるため、Cytop絶縁層・塗布型半導体界面を用いたBG型TFTのキャリア輸送特性は、これまで十分に調べられてこなかった。しかしながら高分子系半導体については、シリコーンゴムを用いて半導体溶液を基板上で押し広げて毛管力により保持し、溶媒分子のみゴムで吸収・乾燥させるブッシュコート法を用いることで、基板の濡れ性によらずに塗布製膜できることが報告されている。そこで、Cytop上へ高分子系半導体を塗布してBG型TFTを作製し、Cytop界面がキャリア輸送特性へ与える影響を調べた。

ここでは、スーパーナップ法により形成したCytop絶縁層・印刷電極上へブッシュコ

ート法を適用して高分子系半導体PDVT-10を製膜し、TFTを作製した。これにより、急峻スイッチング（SS値 0.12 V dec^{-1} ）、電圧印加履歴の抑制、印刷電極との良好な半導体接触（接触抵抗 $1.5 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ ）等、良好なTFT特性が得られた。また、SS値より見積もったCytos絶縁層・高分子半導体の界面トラップ密度 ($1.4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) は、先行文献の高分子系半導体と比べて一桁程度抑制されており、塗布により良好なキャリア輸送界面が構築できていることがわかった。さらに、Cytos界面は電圧印加に対して高い駆動安定性を示し、不活性・高撥液性が電氣的に安定な表面を形成することがわかった。以上より、Cytos界面は半導体塗布プロセスを通してなお良好な界面状態を維持しており、優れたスイッチング特性と駆動安定性を両立できることが確認された。

4. 低分子系塗布型半導体による高急峻スイッチングの実現

高撥液Cytos上へ低分子系半導体の結晶膜を塗布形成する新たな手法開発を行った。半導体材料として、 π 電子骨格にアルキル鎖を連結した非対称な棒状分子であるPh-BTNTC_nを用いた。このような非対称棒状分子は、分子を溶かした溶液を乾燥させると、気液界面で分子どうしが自己整列し、2分子膜単位で厚みがそろった高均質な半導体結晶膜が得られることがわかっている。この結晶膜を得るためには、半導体溶液端で薄い液膜を作り過飽和状態へ導くことが必要であり、例えば半導体溶液を毛管力で保持し一方向に掃引するブレードコート法で薄い液膜の形成・結晶膜塗布ができることが知られている。しかし高撥液表面に対しては、溶液の表面張力により液体が丸まってしまいうため、従来法では薄い液膜の形成が困難であった。

本研究では、TFTの構成要素であるソース・ドレイン電極が、溶液を濡れ広げやすい金属できており、かつ高撥液Cytos上に接して存在するという構造に着目した。半導体溶液が電極上で濡れ広がることで形成された薄い液膜を、高撥液な絶縁層上に引き延ばし維持することができれば、高撥液な絶縁層上に半導体結晶の塗布製膜が可能になると考えた。そこで高撥液Cytos上に、U字型の金属膜パターンで三方が囲われた領域を形成し、これを含む領域上でブレードコート法を行ったところ、金属膜上および金属膜で囲われた高撥液領域上に、半導体層が形成されることがわかった。製膜の様子を顕微鏡でその場観察を行ったところ、金属膜で囲われた領域内では濡れ広がった状態が保持されており、さらに気液界面に形成された分子膜が基材上の半導体膜と連続している様子が観察された。すなわち、溶液端の薄い液膜は稠密な半導体膜で覆われた状態となっており、これにより液体の表面張力が効きにくくなり高撥液表面においても濡れ広がった状態が維持できたと考えられる。得られた半導体薄膜についてX線回折測定・偏光顕微鏡観察・原子間力顕微鏡観察を行ったところ、優れた結晶性や2分子膜構造を有することが確認された。

以上により形成したCytos絶縁層・塗布結晶膜の積層構造を用いてBG型TFTを作製したところ、2 V以下での低電圧オンオフ特性、理論限界に迫る高急峻スイッチング（SS

値 0.067 V dec^{-1} ）、電圧印加履歴の抑制、高移動度 ($\sim 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 等、優れた低電圧駆動特性が同時に得られた。SS値は室温での下限値が 0.060 V dec^{-1} と導かれるため、Cytop・塗布結晶膜により理論最小値に限りなく近いSS値が得られることがわかった。この急峻SS値は、高撥液・不活性なCytop絶縁層と高品質な分子性結晶でキャリア輸送界面を構築することにより、キャリア輸送を阻害するトラップが著しく抑制された界面が形成された結果であると考えられる。さらに、スーパーナップ法を用いてCytop上にU字型電極を印刷形成し、その上に結晶膜を塗布することでTFTの構築を行った。この真空・高温装置を一切用いない全塗布工程により、低電圧駆動・急峻スイッチング・高移動度を同時に得ることに成功した。[G. Kitahara *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020).]

以上、Ph-BTNT- C_n の塗布結晶膜を用いることで、キャリア輸送（高移動度）とキャリア注入（急峻スイッチング）が両立しうることがわかった。一方、高移動度が報告されている複数の非対称棒状分子（Ph-BTBT- C_n 、8-BTNT- C_n ）について、同様にCytop上への塗布・TFT構築を行ったところ、高移動度は必ずしも得られないことがわかった。すなわち、輸送と注入の両立は材料に依存することが明らかとなった。ここまでの検討は、絶縁層上にソース・ドレイン電極を配したボトムコンタクト（BC）型のTFT構造で行っており、一般には電極近傍での秩序構造の乱れ・積層欠陥等に由来して移動度は低下することが知られている。しかしPh-BTNT- C_n の場合は高移動度を示しており、電極近傍で乱れを生じてはなお、良好なキャリア輸送経路が保持されていることを示唆している。今後は、本塗布手法をほかの材料系へ幅広く適用し、Ph-BTNT- C_n で得られた高移動度発現の原理を明らかにしていくことが、より普遍的なTFT高性能化や材料開発に必要な知見になると考えている。

5. 総括

本研究では、高撥液絶縁層上に高均質な半導体結晶薄膜を塗布により構築する新手法の開発に成功し、これを用いて得られた塗布型TFTがきわめて高急峻なスイッチング性能と高移動度を両立しうることが初めて実証することができた。近年、層状結晶性の強化により高移動度を示す塗布型半導体材料が次々と開発されており、これら材料と組み合わせることで、総合的な電気特性向上が進み、塗布型有機半導体を基盤としたエレクトロニクス開発を大きく加速されると期待される。