

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 北原 暁

π 共役系分子性物質の半導体的な伝導挙動が半世紀以上前に見い出されて以来、その電子機能の開拓が精力的に行われてきた。とりわけ近年、新分子開発や製膜手法の著しい進化により、半導体溶液を常温常圧下で塗布するだけで、高性能な薄膜トランジスタ（TFT）の構築に適した大面積で極薄の層状結晶性分子薄膜が得られるようになった。これら塗布型有機半導体は、軽量・大面積・安価・ウェアラブルな電子デバイス製造に適していることから、次世代半導体として大きく期待されている。

上記による塗布型有機 TFT は、実用化への第一の指標である移動度の高性能化が進んできたが、スイッチング急峻化・低電圧駆動・動作安定性向上等を、高い性能を保持しつつ実現することが課題となっている。これにはキャリア輸送の阻害要因となるトラップ密度を抑制した半導体-絶縁層界面の構築が有効となるが、従来法ではそのようなクリーン界面形成は困難であった。

本研究は、塗布型有機半導体におけるクリーンな半導体界面構築と、これによる塗布型有機 TFT の高急峻・低電圧・高安定動作等の実現を主たる目的とし、このために層状結晶性分子材料を用いた新たな塗布製膜手法の開発が行なわれた。

第1章では、研究背景と目的が述べられている。まず近年開発が進む塗布型電子材料と塗布プロセスの進展が説明されている。次にクリーンな半導体界面の構築に適したゲート絶縁層として、高い撥液性を示すパーフルオロポリマー・Cytop が有効なことが述べられている。Cytop 層は極紫外光のパターン照射を用いた高精細電極印刷（スーパーナップ）法の下地層としても用いられるため、TFT の特性向上のための構成部材として最適である。しかし液滴を強くはじく高撥液表面上への均質塗布製膜は従来法では困難であり、このような新たな塗布法を開発する狙いと意義が述べられている。

第2章では、スーパーナップ法により作製した Cytop 層上の印刷電極構造を、TFT の構成要素として用いるための試みが述べられている。これより作製したキャパシタ構造が優れた絶縁特性を示すこと、また極薄 Cytop 層上にペンタセン蒸着多結晶膜を形成した有機 TFT が、高いキャパシタンスにより僅か 2 V で、オンオフ比 3 桁の典型的スイッチング動作を示すことが明らかにされている。

第3章では、Cytop をゲート絶縁層とし、この上にポリマー半導体の塗布製膜により作製した TFT について述べられている。シリコーンゴムによる溶剤の保持・吸収を用いて塗布製膜するプッシュコート法により Cytop 層上にポリマー半導体・PDVT-10 を製膜して作製した TFT が、トラップ密度抑制によるスイッチングの急峻化・低電圧駆動・電圧印加履歴の抑制等、総じて良好な TFT 特性が得られることが述べられている。また Cytop 絶縁層を用いた TFT は、高い駆動安定性を再現よく示し、不活性・高撥液な絶縁層表面が電氣的に安定な輸送界面形成に有効なことが確認されている。

第4章では、低分子系半導体結晶薄膜を高撥液な Cytop 層上に構築するための新たな塗布法の開

発が述べられている。低分子系半導体材料として π 電子骨格にアルキル鎖を連結した非対称な棒状分子Ph-BTNT- C_n を用いている。高均質な半導体の塗布製膜には基材表面上で半導体溶液が薄く濡れ広がった状態を得る必要があるが、高撥液な表面上では、単純な溶液の滴下だけではそのような状態は得られない。そこで、TFTの構成要素であるCytop層上の電極に着目し、これが溶液を濡れ広げやすい性質を示すことを利用した新たな塗布製膜手法の発明について述べられている。U字型の金属膜パターンをCytop層上に形成することで、ブレードコート法による塗布過程において、U字型パターンで囲われた高撥液領域上での半導体溶液の濡れ広がりが実現し、結果として高結晶性かつ高均質な半導体薄膜が得られている。また塗布過程のその場観察により、気液界面に形成された半導体分子膜が溶液の濡れ広がりに寄与していることが示されている。さらに得られた結晶膜を用いてTFTを作製した結果、動作電圧2 V以下でSS値 0.067 V dec^{-1} に達する高急峻スイッチング、電圧印加履歴の抑制、高移動度 ($\sim 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 等のきわめて優れたTFT特性が得られたことが示されている。SS値は室温での理論限界に匹敵しており、理想的な界面形成が示唆される。さらにスーパーナップ法との組み合わせによる全塗布TFTにおいても、低電圧駆動・急峻スイッチング・高移動度化に成功している。

第5章では、上記研究の総括が述べられている。

以上の結果は、低分子系塗布型半導体において、高移動度と高急峻スイッチング・低電圧駆動・高安定動作が両立できることを初めて明らかにするものである。本手法により得られた知見は塗布型半導体の可能性を大きく切り拓き、その応用を大きく加速すると期待され、物理工学の発展への寄与は大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。