

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 平田郁恵

有機トランジスタは大面積での低コスト性、機械的フレキシビリティなど無機トランジスタにはない特徴を持っており、これまで無機半導体が使用されてこなかった分野への応用が期待されている。これまでに有機トランジスタの長所を生かしたアプリケーションとして、フレキシブルディスプレイ、RFID、電子ペーパー、センサなどが提案されている。複雑な集積回路を安定に動作させ、さらには消費電力を下げるためには、閾値電圧の制御が重要である。本研究では、自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayers, SAMs) によってゲート絶縁膜の表面処理を行うことによって、低閾値電圧の有機トランジスタにおける閾値電圧を制御することを目的としている。本論文は、以下の3つのテーマで構成される。すなわち、(1) スタンプ法 (マイクロコンタクトプリンティング法) で SAM を形成し、2種類の異なる分子にからなる SAM が有機トランジスタの閾値電圧に与える影響を評価すること、(2) 2種類の異なる分子を混合し、閾値電圧を連続的に変化させること、(3) 空間的に閾値を制御する手法を確立すること。

まず、スタンプ法によって SAM を形成し、有機トランジスタのゲート絶縁膜に応用し、SAM と閾値電圧の関係を評価した。閾値電圧を制御するため、SAM として、n-テトラデシルホスホン酸 (HC14-PA) とペンタデシルフルオロ-n-オクタデシルホスホン酸 (FC18-PA) を使用した。従来手法による SAM 成膜では、基板が SAM 分子の溶液に浸漬される。浸漬中、基板は 1 種類の SAM によって被覆される。本研究では、スタンプ法を用いて 2 種類の SAM を 1 基板上の異なる部分に成膜した。-2 V の駆動電圧下において、HC14-PA が転写された OTFT の閾値電圧は -1.19 V、FC18-PA が転写された有機トランジスタの閾値電圧は -0.36 V であった。次に、余剰 SAM 分子の効果を調べるため、水の接触角 (WCA)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) の各手法によって、SAM の特性を調べた。その結果、スタンプ法によって製膜された SAM は、浸漬法と分子構造が、分子の配向、皮膜率、傾きについてほぼ同様であることが示された。

次に、SAM であるトリデシルフルオロ-n-オクチルホスホン酸 (FC8-PA) と n-オクタデシルホスホン酸 (HC8-PA) をゲート絶縁膜として共吸着し、閾値電圧の連続的な変化を行った。また、共吸着された SAM を WCA、X 線光電子分光 (XPS)、NEXAFS、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) によって観察した。SAM 分子溶液中の FC8-PA の割合  $\chi_{\text{sol}}^{\text{F}}$  を変化させることで、OTFT の閾値電圧を -1 V から 0.4 V まで制御させることに成功した。SAM の表面電位の変化は KFM

によって測定された。同時に、 $\chi^F_{\text{sol}}$ が大きいほど SAM 表面が平滑であることが観察された。XPS によって、共吸着された SAM 表面における分子の比が観察された。原子組成の解析によって、FC8-PA と HC8-PA が共吸着された SAM 内において、各分子の存在比率はほぼ  $\chi^F_{\text{sol}}$  に線形であることがわかったが、FC8-PA と HC8-PA の組み合わせは、理想的な混合溶液ではない。NEXAFS によって、共吸着された SAM の分子構造と、 $\chi^F_{\text{sol}}$ による FC8-PA 分子の配向の変化が観察された。共吸着による SAM では、FC8-PA ドメインの配向と自己組織化が  $\chi^F_{\text{sol}}$  に多分に影響される一方、HC8-PA ドメインについては  $\chi^F_{\text{sol}}$  とは無関係に一定の値を取ることがわかった。

最後に、閾値電圧を空間的に制御する手法を実現した。ステンシルプリンティングまたはハイブリッド製膜法（マイクロコンタクトプリンティングと浸漬法の組み合わせ）を用いて SAM を空間的に塗り分け、閾値電圧を空間的に制御した。どちらの方法によっても、 $25 \times 20$  の OTFT アレイ内の各トランジスタの閾値電圧が制御され、市松模様で閾値電圧を塗り分けることに成功した。本手法による SAM の二次汚染を飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) によって観察した。サンプルは、最初に FC10-PA をマイクロコンタクトプリンティングで製膜した後、HC10-PA の溶液に浸漬して SAM を製膜した。ToF-SIMS 像より、 $\text{AlO}_x$  表面が SAM によってほぼ完全に皮膜されていること、二次汚染がほぼ無視できる程度に小さいことがわかった。SAM の拡散長は、パターンサイズ  $5 \mu\text{m}$  に対して十分小さく、デザイン通りの結果が得られたことが示された。

以上を要するに、本研究では、マイクロコンタクトプリンティング法による SAM を有機トランジスタのゲート絶縁膜に応用することによって、有機トランジスタの閾値電圧を空間的に系統的に制御する手法を確立し、KFM や NEXSAFS などの分光手法を駆使して、SAM の構造が有機トランジスタのデバイス特性に与える効果を定量的に示し、有機トランジスタの新しい可能性を示し、かつより高度な集積回路への応用可能性を明らかにしたもので、電子工学における貢献は大きい。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格であると認められる。