

# 論文審査の結果の要旨

氏名 川崎 昌宏

本論文では、低分子材料を半導体として用いた有機トランジスタ（有機 TFT）について、そのキャリア伝導と劣化メカニズムの解明を目的とし、半導体／電極および半導体／絶縁膜界面の基礎物性評価について述べている。また、有機 TFT の微細化印刷技術とプロセス劣化を防止した集積パターン化に関する研究について報告している。

本論文は 7 章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、塗布プロセスで形成可能な有機 TFT を用いたエレクトロニクスの展望と先行研究を紹介している。続いて、有機 TFT の課題がキャリア伝導・性能劣化メカニズムの解明や、微細化印刷技術とプロセス劣化を防止した集積パターン化技術の開発にあることを示し、それら解決するための本研究の目的と意義について説明している。

第 2 章では、本研究で使用した材料と成膜方法、TFT の評価・解析方法、および使用した装置について記載されている。

第 3 章では、Au 電極上のオクタデカンチオール（ODT）の自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer: SAM）修飾によるキャリア注入効率向上に関する研究がなされ、キャリア注入効率が向上するメカニズムについて考察されている。ODT 膜は Au 電極を形成した基板を溶液へ浸漬することにより形成し、その浸漬時間によって電極／半導体界面のコンタクト抵抗  $R_c$  が増減することを明らかにした。膜和周波分光による ODT 膜の配向測定と TFT の電氣的測定の結果から、 $R_c$  は ODT 分子が横たわった状態で疎に吸着した場合に減少し、ODT 分子が立ち上がった状態で密に吸着した場合に増加することを明らかにした。また、大気中における光電子分光測定により、Au 電極が ODT 溶液の浸漬時間により変化することが示されている。この結果と ODT 分子の配向の変化を対応付けて、ODT 分子が横たわって疎に吸着した状態で  $R_c$  が減少するのは、ODT の分極により、電極の仕事関数が増加することと、絶縁体である ODT 膜の厚み分、鏡像力が減少することが原因であると説明している。一方、ODT 分子が立ち密に吸着した状態で  $R_c$  が増加する原因は ODT の分極による電極の仕事関数の減少とトンネルエネルギーの増加であると説明している。以上から、電極上の SAM 修飾によるキャリア注入効率向上理由が、電極の仕事関数、鏡像力、トンネルエネルギーの変化による界面のエネルギー障壁の増減によるものと結論付けている。

第 4 章では、有機 TFT を連続駆動させた際の電界効果移動度  $\mu$  としきい値電圧  $V_{th}$  の不安定性に関する内的要因について検討している。熱酸化膜付きの Si 基板上に結晶性が異なる有機半導体を形成した 2 種類の TFT のストレス電圧に対する安定性を比較することにより、 $V_{th}$  シフトは絶縁膜に、 $\mu$  の減少は半導体と絶縁膜に起因する電荷捕獲準位にあることが結論付けられている。また、溶液から形成した有機半導体結晶の断面 TEM 観察により、半導体膜中にキャリア捕獲準位を形成する分子配列のみだれが存在することが明らかになった。更に、TFT にストレス電圧を印加しながら半導体結晶の構造解析が可能な in-situ XRD (X-ray diffraction) 装置を組み立て、半導体結晶が TFT の動作中に半導体／絶縁膜界面に誘起された電荷によって結晶転移を起こさず、構造的に安定であることが明らかになった。

第5章では、微細パターンを形成するための有機TFTの印刷法に関する研究がなされている。筆者は、超微粒子などのナノ材料が自然に集まって構造形成する「自己集積」、と有機半導体分子が分子間相互作用で「自己組織化」する現象を利用している。まず、TFTの下部電極を遮光マスクとして用いることにより、絶縁膜表面に感光性撥水SAMを下部電極と同一パターンになるように転写する方法が説明されている。この撥水SAMの作用により、基板上に塗布する金属超微粒子と半導体分子の集積状態や配列状態が制御されることが説明されている。従来の印刷法では20-30  $\mu\text{m}$ 程度のピッチが限界であったが、この製法により、3  $\mu\text{m}$ ピッチの電極パターンの形成が可能になったことが示されている。また、Agの超微粒子水溶液から形成した自己集積電極と蒸着形成した有機半導体との組み合わせにより、電界効果移動度 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧 $-5 \text{ V}$ 、電流オン・オフ比5桁と、高い性能が得られることが明らかになった。この結果は、撥水性SAMの表面エネルギーによってSAM上に高い結晶性を有する有機半導体膜が形成されたためであると結論付けている。

第6章では、有機TFTを液晶ディスプレイのスイッチ素子として用いた際に、プロセス時に生じる半導体層の劣化を防止する多層保護膜の研究がなされている。低分子半導体上に塗布法で新たに膜を形成する場合、形成する膜の溶媒が水かフッ素系以外のものでは半導体の分子配列が崩れて著しくTFT性能が劣化することを見出した。これに対し、半導体パターンの側壁をフッ素系樹脂で覆うことにより、上部に形成する膜の溶媒の半導体/絶縁膜界面のチャンネル（電流経路）への侵入を防止し、TFT性能の劣化を抑制できることが明らかになった。このフッ素系樹脂を含む多層保護膜と、第2章のSAM修飾法、第3章の半導体結晶制御法を組み合わせることにより、塗布法で形成した有機TFTをスイッチ素子として用いた液晶ディスプレイでは最大の対角5インチ、精細度80 ppi (pixel per inch)の試作に成功したことが示されている。

第7章では、本論文全体の結論が示されており、本研究を通して明らかになった有機TFTの基礎物性と、検討された応用研究の結果が総括され、今後の研究への展望について述べられている。

以上のように本論文で著者は、電極/有機半導体界面における電荷注入メカニズム、有機TFTの動作不安定性の内的要因を解明し、また、微細化印刷技術を検討し、有機TFTを用いた液晶ディスプレイの試作することにより、有機TFTが実デバイスに適用できる可能性を示した。これら一連の研究成果は、有機トランジスタの基礎、応用両面における研究に大きな進展をもたらすことが予想される。

本論文の内容において、第3章は今関 周治、大江 昌人、安藤 正彦との共同研究、第4章は寺田 尚平、安藤 正彦との共同研究、第5章は安藤 正彦、今関 周治、佐々木 洋、鎌田 俊英との共同研究、第6章は今関 周治、關口 好文、廣田 昇一、安藤 正彦、夏目 穰、南方 尚、植村 聖、鎌田 俊英との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。よって、本論文は博士（科学）の学位論文として合格と認められる。