

Title	Novel Solution Processes for High-Mobility Organic Crystalline Transistors : Basic Components in Printable Complementary Circuits
Author(s)	添田, 淳史
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52113
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (添 田 淳 史)	
論文題名	Novel Solution Processes for High-Mobility Organic Crystalline Transistors: Basic Components in Printable Complementary Circuits (高移動度有機結晶薄膜トランジスタ作製のための新規溶液プロセス： 印刷できる論理回路用素子の開発)
論文内容の要旨 次世代のフレキシブルエレクトロニクス産業において、プラスチック上に印刷できる半導体スイッチング回路を構成する、有機電界効果トランジスタ(OFET)が注目を集めている。OFETは、従来の無機半導体トランジスタと比較して、機械的柔軟性に優れることや、室温付近で印刷プロセスを用いた大面積にわたる製膜が可能である利点を有するため、フィルム状で安価に作製可能なフレキシブルなセンシング回路など、これまでにないユニークな電子デバイスの実現が期待されている。 OFETの実デバイスへの応用へ向けては、高いキャリア移動度を有する有機半導体薄膜を、有機半導体のユニークな特徴である溶液塗布法で簡便に作製することが鍵となる。有機半導体中でのキャリアの動きやすさを示す移動度は、電流密度やスイッチング速度を決めるパラメータであり、実用化へ向けてその向上が欠かせない。 そのような高移動度を実現する系として、高い構造秩序性を有し結晶粒界でのキャリア輸送の障害を受けない有機半導体単結晶の優位性が注目されている。有機単結晶トランジスタは2003年に最初の報告がなされて以降、様々な有機半導体材料で報告された。中でも活性層としてRubrene単結晶を用いた場合には移動度は最高で$40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$に達し、単結晶のOFET活性層としての有用性が示された。しかし、当時一般に知られていた有機半導体分子のほとんどが、溶媒への溶解性が乏しかったため、昇華させた分子を再結晶する手法で育成した単結晶を基板に張り付けるという煩雑なプロセスで単結晶トランジスタが作製されていた。そのため、集積回路等への応用は困難で、有機半導体単結晶は専ら基礎物性研究の対象としての用途しかなかった。 その後2007年頃には、溶媒への溶解度が高く、大きなイオン化ポテンシャルを有し大気安定性に優れた、Alkyl-BTBTなどのp型有機半導体新規化合物が報告された。そこでUemuraらは2009年に、C₈-BTBTの溶液を一定方向に乾燥させることで基板上に単結晶性の薄膜を直接形成する新手法を報告した。C₈-BTBT単結晶性薄膜中において移動度は$5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$に達し、OFETの高速応答が必要な論理回路等への実装に道を拓くものであった。 しかし、高移動度p型塗布型単結晶トランジスタの作製手法が報告されたとはいえ、実用的な論理回路で用いるためにさらに克服しなければならない課題が存在した。1, イオン化ポテンシャルが大きく大気安定性に優れた材料を用いるがゆえ、大きな駆動電圧が必要であることが多かった。2, 論理回路への応用で重要な高移動度n型有機トランジスタが存在しなかった。3, 論理回路の集積化に向けて重要である大面積の高移動度薄膜の製膜技術が存在しなかった。等である。本論文では、以上のような課題を克服し、論理回路をはじめとする実用的なデバイスへの有機トランジスタの応用を加速することを目指した、溶液プロセスによる有機トランジスタ活性層の形成プロセスの研究を述べた。 本論文は全8章からなる。以下に各章の概要を述べる。 まず第1章では、有機トランジスタの歴史や特徴に触れながら、本研究の位置づけについて述べた。第2章では、有機トランジスタの構造や動作原理、本研究で用いた実験に関して手法や原理について述べたのち、溶液法を用いた有機半導体活性層の形成技術について、これまでの研究背景や課題について詳述した。 第3章から第5章にわたって、上記に挙げた有機トランジスタの論理回路実装における課題の解決を目指した溶液プロセスの研究について述べた。第3章では、大気安定なC₈-BTBTを用いた塗布型単結晶トランジスタの低電圧駆動を目指した、ホールドーピングのプロセスを述べた。C₈-BTBTのように大きなイオン化ポテンシャルを持つ有機半導体材料は、大気中の酸素による酸化を受けにくく大気安定性に優れる。その一方、大きなイオン化ポテンシャルに起因して、一般にトランジスタの駆動に必要なしきい値電圧が大きくなりやすい特徴を持つ。Uemuraらによって報告されたC₈-BTBT単結晶トランジスタもその例外ではなく、50 V程度という非常に大きな閾値電圧を有していた。本章では簡便な溶液法によるドーピングを施すことにより、C₈-BTBT単結晶トランジスタの閾値電圧を大幅に低減することを試みた。深いLUMO準位を有し有機半導体へのホールドーピングが可能なF₄-TCNQの溶液に、C₈-BTBT単結晶薄膜を浸漬するという簡便な手法により、C₈-BTBT単結晶薄膜へホールをドーピングをした。その結果、有機半導体層へのダメージによるキ	

キャリア移動度の低下を引き起こすことなく、C₈-BTBT単結晶トランジスタの閾値電圧をほとんど0 Vへとシフトさせることが可能であることを見出した。本手法は深いHOMO準位を持ち大気安定な有機半導体材料をもちいた有機トランジスタの閾値電圧の改善に有効な手法であるといえる。

第4章では、論理回路応用で重要となるn型有機単結晶トランジスタの作製プロセスを述べた。n型有機トランジスタの高性能化に向けては、酸素や水などの化学種による電子トラップの影響が小さくすることが重要である。高い表面エネルギーを持つ基板は、大気中に存在する酸素や水の吸着を抑えるため、n型有機半導体の電子輸送特性を高めることが期待される。その反面、表面エネルギーの高い表面においては溶媒の濡れ性が低下するため、溶液塗布によるデバイス作製が困難である。本章では、基板表面に楔形の隙間を形成し、溶液を隙間に保持し結晶成長を行うことで、濡れ性の低い表面における半導体膜形成を試みた。楔形の隙間において、溶液は一定の方向へ乾燥し、n型有機半導体の単結晶が基板上へ得られた。電子移動度は1.3 cm²/Vsに達し、溶液塗布法による高速な論理回路の形成へ道を開いた。作製されたn型トランジスタを用いて試作したCMOS回路の特性についても述べた。

第5章では、大面積の集積回路への高移動度有機トランジスタの応用を目指して、溶液法を用いて可溶性有機半導体の単結晶薄膜を大面積にかつ簡便に作製する手法を述べた。有機半導体溶液の気液界面と基板が接する端面から連続的に結晶を成長させることにより、インチサイズ四方を超える大面積にわたる単結晶性有機半導体薄膜が得ることができると開発した。また、作製された単結晶薄膜において、移動度10 cm²/Vsを超える高移動度が実現していることが明らかになった。章の後半では、高移動度単結晶性薄膜の製膜安定性について議論し、その結晶成長の不安定性要因を考察した。結晶成長の安定化に向けた方策として、有機半導体溶液にポリマーを添加する手法を提案する。ポリマー添加による高粘度化によって、無添加の場合の4倍の速さで製膜を行った場合でも、キャリア輸送性能を低下させることなく安定的に有機半導体単結晶薄膜成長が可能であることを見出した。

ここまでの第4章から第5章にわたって、有機溶媒に可溶な低分子有機半導体の結晶化の手法を述べたが、第6章と第7章においては、より幅広い有機半導体分子に適用可能な、高移動度有機半導体薄膜形成のための溶液プロセスを述べた。ここまで示してきた方法と同様に、溶液を用いたプロセスで分子の高秩序配向を実現することで、有機半導体薄膜中でのキャリア輸送性能を高める試みを述べた。第6章では、これまで溶液法を用いた高移動度トランジスタの作製が困難であった難溶性有機半導体に適用可能な、高移動度単結晶育成法とそのOFETへの応用について述べた。有機半導体の可溶性熱変換型前駆体をイオン液体中において熱変換を行うことにより、難溶性有機半導体の高移動度単結晶が溶液プロセスで作製可能となった。また第7章では、高分子有機半導体の高分子鎖の配向を制御することで、キャリア輸送効率を高める新手法を述べた。熱安定性に優れ、不揮発性の液体であるイオン液体を加熱し、その表面にポリマー有機半導体を展開することにより、高分子有機半導体薄膜を形成した。その後、高温のイオン液体表面において薄膜を一軸圧縮することにより、ポリマー半導体の主鎖配向を高めることを試みた。作製された薄膜はこれまでで最高の主鎖配向度を有し、ランダム配向の薄膜と比べて移動度が一桁程度向上していることが明らかになった。ポリマー半導体の主鎖配向の向上が、移動度の向上につながったものであると考えられる。

第8章では、本論文の総括と、今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (添 田 淳 史)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	関谷 毅
	副 査	教授	尾崎 雅則

論文審査の結果の要旨

有機トランジスタは軽量・フレキシブル・プリンタブルな論理回路の形成が可能な、次世代の電子素子として注目されている。高速で動作可能な論理回路を有機トランジスタで構成するためには、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を有する高移動度トランジスタを、産業応用可能な簡便な手法で作製可能なプロセスを確立する必要がある。そこで本論文では、そのような高移動度を実現可能な系として、高い構造秩序性を持ち高いキャリア伝導特性を実現可能な有機半導体単結晶などの系に着目した。まず、有機半導体中のキャリア伝導物性などの基礎研究の系として発展してきた有機単結晶トランジスタの歴史的背景を述べたのち、現状の有機単結晶トランジスタおよびその作製手法について、論理回路の形成に向けた観点における課題を指摘した。本論文ではそれらの課題を、独創性の高い新規な簡便な溶液プロセスで解決することで、これまでもっぱら基礎研究の系でしかなかった有機単結晶トランジスタを、高速な論理回路を構築可能な系へと昇華させる基礎研究を報告した。

本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) C₈-BTBT 塗布型単結晶トランジスタの低電圧駆動化

近年合成された C₈-BTBT などの可溶性有機半導体分子は、高い溶解度に加えて、深い HOMO 準位をもち大気安定性に優れる特徴を持つ。このような溶液プロセスに適した分子を用いて、溶液法で単結晶薄膜を形成する試みが本論文に先立って報告されており、実際に $5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度を有する有機単結晶トランジスタが報告されていたが、その OFET の大きな閾値電圧ゆえ論理回路への応用が難しかった。分子の深い HOMO 準位は酸化を防ぎ大気中でのプロセス性を高める意味では優れた分子設計であるが、同時に有機半導体へのホール注入障壁を高める。現に、塗布型 C₈-BTBT 単結晶トランジスタの駆動には、50 V 程度という駆動電圧が必要であった。

本論文では、分子の大気安定性と半導体へのホール注入の容易さという、一見すると二律背反な要求を両立させるため、簡便な溶液法によるドーピングにより閾値電圧の低減を試みた。アクセプター性分子である F₄-TCNQ の溶液に C₈-BTBT 単結晶薄膜を浸漬する簡便な手法で、C₈-BTBT 薄膜へホールドーピングを行った結果、有機半導体へのダメージを引き起こすことなく、C₈-BTBT 単結晶トランジスタの閾値電圧をほとんど 0 V へとシフトさせることに成功し、駆動電圧を劇的に低減可能であることを見出した。本手法では、有機半導体薄膜を有機溶媒へ浸漬するという、一見すると無謀にも思えるプロセスを適用したわけであるが、溶媒の極性度の観点から熱力学的に有機半導体と相互作用の小さい溶媒を選択したことで、半導体に損傷を与えることなくプロセスを行うことが可能となった。本手法は大気安定な有機半導体材料を用いた OFET の閾値電圧を低減し、論理回路実装に適した TFT 特性へ改善する、非常に有効な手法であるといえる。

(2) 高移動度塗布型 n 型有機トランジスタの開発

塗布型有機トランジスタで高性能の論理回路を形成するためには、 p 型のみならず、 n 型の高移動度トランジスタを塗布法で形成する技術の開発が欠かせない。酸素や水などの大気中の化学種による電子トラップの影響を受けやすい電子伝導を効率化するためには、撥水性の高い、すなわち低表面エネルギーの基板に n 型有機トランジスタを形成することが重要であるが、反面、基板上での溶媒の濡れ性が低下するため、溶液塗布によるデバイス作製が困難となる。本論文では、基板表面に非常に狭い楔形の隙間を形成し、溶液を保持しその隙間で方向を制御した結晶成長を行うことで、濡れ性の低い表面における n 型有機半導体の単結晶薄膜の形成が可能にすることに成功した。撥水性の高い表面において、低トラップ密度の良好な半導体-絶縁体界面の形成が可能となったことで、電子移動度は $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、大気中で作製された塗布型の n 型トランジスタでは最高の移動度を得ることができた。溶液塗布法による CMOS を用いた高速な論理回路の形成へ道を開く成果といえる。

(3) 大面積単結晶薄膜の形成

有機トランジスタを用いた集積回路の形成に向けては、大規模な回路の形成に十分な面積を有する高移動度薄膜の形成プロセスの開発が好ましい。そこで本論文では、溶液法を用いて有機半導体の高移動度単結晶性薄膜をインチサイズという大面積に形成する手法を示した。半導体単結晶を気液界面で連続的に析出させるというユニークな手法によってインチサイズ四方を超える大面積にわたる単結晶性有機半導体薄膜が得ることに成功した。

同時に、連続結晶化の成膜安定性についての議論も行い、結晶成長の不安定性要因が液滴の気液界面が基板と接するコンタクトラインの動きの不安定性であることを指摘した。その上で、単結晶の連続的な結晶成長の安定化に向けた方策として、有機半導体溶液にポリマーを添加し溶液を高粘度化することで、コンタクトラインの動きを抑制する方法を提案した。これにより単結晶性薄膜の形成が劇的に安定化し、高分子を添加しない場合の 4 倍の速さで製膜を行っても、安定的に有機半導体単結晶薄膜成長が可能であることを見出した。高分子等のキャリア伝導に寄与しない不純物を半導体溶液へ添加すると、半導体中でのキャリア輸送特性が低下することが懸念されるが、本論文では、有機半導体と熱力学的に相分離しやすい高分子材料を選択することで、移動度の低下なく単結晶性薄膜を製膜することに成功している。

(4) 難溶性低分子半導体の塗布結晶化手法の開発

溶解性が乏しい分子の中にも単結晶化することで高移動度が期待できる分子が数多く存在する一方で、簡便な溶液による結晶化は、その溶解性の乏しさゆえ適用が困難であった。そこで本論文では、難溶性有機半導体にも適用可能な溶液法による高移動度単結晶育成法とそのトランジスタへの応用について述べた。有機半導体の可溶性熱変換型前駆体をイオン液体中において熱変換を行うこと、イオン液体の表面に有機半導体の単結晶を析出させた。この結晶を用いて OFET を作製することにより、難溶性有機半導体の高移動度トランジスタが作製可能であることを示した。

(5) 高分子半導体の高配向化技術の開発

高分子有機半導体も分子を高秩序に配列させることにより、よりイントリンジックなキャリア伝導特性を発現させることが可能であることが期待できる。本論文では、熱安定性に優れた不揮発性の液体であるイオン液体を加熱し、高分子半導体薄膜を展開したのち機械的に一軸圧縮するという独創性の高い手法により、高分子半導体の主鎖配向を劇的に高める手法を報告した。実際に、作製された薄膜はきわめて高い主鎖配向度を有し、キャリア移動度が一桁程度向上していることが明らかになった。

以上のように、本論文では、論理回路に実装することが可能な高移動度有機トランジスタの、溶液による溶液プロセスを独自に開発し報告した。いずれの手法も、産業応用を視野に入れた、一般性の高い簡便な作製プロセスであり、有機エレクトロニクスの実デバイスへの応用を大きく加速させる優れた研究成果である。以上から本論文は、次世代科学技術・材料開発に重要な知見を与えることができ、応用物理学、特に材料科学に寄与するところが大きい。よって本論文を博士論文として価値あるものとして認める。

最終試験の結果の要旨及び担当者

氏 名 (添 田 淳 史)			
最終試験担当者	職 名	氏 名	
	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	関谷 毅
	副 査	教授	尾崎 雅則
最終試験の結果の要旨 本学学位規程第 10 条の規定により、学位申請者に対して学位論文を中心とし、 論文内容及びこれに関連のある科目について試問を行い、審査委員全員の協議の結果、 平成 27 年 1 月 29 日合格と判定した。			