

氏名	加納 正隆			
学位の種類	博士 (工学)			
学位記番号	博 甲 第 7658 号			
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	可溶性有機半導体を用いた薄膜トランジスタの伝導機構解明と新規集積方法開発			
主査	筑波大学教授	理学博士	黒田 眞司	
副査	筑波大学教授	工学博士	松石 清人	
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本 一弘	
副査	物質材料研究機構 MANA 独立研究者	理学博士	三成 剛生	

論 文 の 要 旨

有機薄膜トランジスタはアモルファスシリコンの動作特性に比肩するまでに向上し、それを用いた様々なアプリケーションが提案されている。しかし、可溶性有機半導体を用いたトランジスタの基本的な伝導機構の理解が不足している。また、有機トランジスタならではの利点を生かした作製プロセス開発、その応用展開も十分とは言い難い。本研究では、有機トランジスタにおけるソース・ドレイン電極／半導体界面、有機半導体バルク領域及び有機半導体／絶縁膜界面に着目し、可溶性有機半導体を用いた有機トランジスタの基本的な伝導機構を明らかにし、特性制御の指針を得ることを第1の目的とした。さらに、真空成膜やフォトリソグラフィに頼らない、有機物の利点を生かした有機トランジスタの新規集積方法開発を第2の目的とした。著者は第1に、トランジスタ動作において最も重要な特性の一つであるサブスレシヨルド特性が、ソース・ドレイン電極／半導体界面における界面抵抗に支配されることを見出した。ソース・ドレインに金電極を適用した場合、閾値電圧やサブスレシヨルド係数が劣化した特性を示すのに対し、有機半導体層(C8-BTBT)と金電極の間にMoO_xキャリア注入層を挿入した素子では、それらの特性が劇的に改善した。Transfer Line Model (TLM)解析の結果、MoO_xを挿入した素子は、キャリア注入特性改善により、コンタクト抵抗が減少するだけでなく、チャンネル抵抗成分も同時に減少することが分かった。これはキャリア注入特性改善により、チャンネルに到達するキャリア数が増加したためだと考えられる。また、コンタクト抵抗の減少とサブスレシヨルド係数の改善との関係性は、C8-BTBT とソース・ドレイン電極間における寄生容量成分減少によって説明された。第2に有機半導体のバルク抵抗が、トランジスタ特性に与える効果を調べた。有機半導体(4QT4)膜厚の増加とともに、閾値電圧が正方向に増加、OFF 電流の増加、サブスレシヨルド係数の増加及び ON 電流の減少がそれぞれ観測された。TLM 解析を行った結果、低いゲート

電圧を印加した場合には、4QT4 膜厚の増加に伴いコンタクト抵抗が減少するのに対し、高いゲート電圧においては 4QT4 膜厚の増加に伴ってコンタクト抵抗が増加することがわかった。低いゲート電圧領域ではトランジスタが蓄積モードではないため、キャリアパスは半導体領域全体になる。このため算出されるコンタクト抵抗は膜厚方向成分だけでなく、基板表面に対して平行な抵抗成分を含むようになる。膜厚増加に伴い活性層中の自由電子数は増加するため、コンタクト抵抗は減少することが予想された。一方、高いゲート電圧領域ではトランジスタは蓄積モードに移行しキャリアパスは半導体／絶縁膜界面になるため、コンタクト抵抗は膜厚方向の抵抗成分が反映されるようになる。また、バルク領域の自由キャリアも半導体／絶縁膜界面に移動するため、有機半導体の構造欠陥やディスオーダーの影響がバルク領域の電荷輸送において支配的になる。従って高いゲート電圧領域では、膜厚増加に伴い、コンタクト抵抗が増加する傾向を示すことが示唆された。第3にゲート絶縁膜表面を、フェニル基を有する(PTS)自己組織化単分子膜(SAM)と、アルキル基を有する(OTS)SAM でそれぞれ表面修飾し、その表面上に形成した有機半導体(8QT8)の分子配列や結晶性と、有機トランジスタの電気特性との関係を調べた。X 線回折の結果、回折強度が OTS 上の 8QT8 のほうが PTS 上のそれに比べて強く、回折線幅が小さいことから、OTS 上の 8QT8 膜は、良好な分子配列や結晶性を有することが示された。紫外光電子分光の結果、8QT8/PTS 界面には電荷移動に起因した界面電気二重層の形成による HOMO バンドピークシフトが観測された。トランジスタの電気特性においては、この界面電気二重層による局所電界発生のために閾値電圧が正方向にシフトすることが示唆された。また、この局所電界により 8QT8 のキャリア密度が増加するため、ゲート電圧=0 V で大きなオフ電流が観測された。PTS 表面を有する 8QT8 トランジスタにおいて、OTS 上のデバイスと比較して小さいチャネル移動度が算出された。これは、有機半導体の分子配列乱れがキャリアの移動を妨げたためだと考えられた。著者は第 4 に有機半導体溶液が持つ特性に基づいて自己形成するプロセス「表面選択塗布法」の開発とデバイス応用を目指した。表面選択塗布法は、基板上に異なる機能をもつ有機分子を配置することで、その表面官能基と有機半導体分子に異なる相互作用を生じさせ、塗布される半導体活性層の自発形成を促すものである。半導体溶液(あるいは溶液を構成する分子)に対して親和性の高い表面では、溶液に対する濡れ性が高まり結晶化が容易になる。一方、半導体溶液と相互作用の小さい表面では、半導体溶液を表面がはじくことによって結晶化は抑制される。このような異なる機能を持つ表面修飾官能基を任意形状にパターンしておく(分子テンプレート)ことで、選択された領域でのみ半導体薄膜を成長させ、望み通りの形状を得ることが可能となった。さらに表面選択塗布法を、ゲート電極、ソース・ドレイン電極、及び有機半導体層の自己形成に応用することで、大気下完全溶液プロセスの有機トランジスタアクティブマトリックスをフレキシブル基板上に形成することに成功した。表面選択塗布を用いた有機トランジスタの作製プロセスは、すべて大気下での VUV 照射と、塗布、低温焼成のみからなっている点が特徴であり、真空プロセスを一切必要としない。そのため、Roll-to-Roll 等の大規模製造プロセスにも適用可能なプロセスである。

審 査 の 要 旨

[批評]

Au と MoO_x 界面のホール注入障壁の有無について質問を行い、以下の回答を得た。 MoO_x はキャリア濃度が $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度と非常に大きいことが知られている。また、酸素欠損によるギャップ内準位が存在す

ることが予想されることから、Au/MoO_x間の注入障壁は、MoO_x/有機半導体のそれと比較して非常に小さいことが示唆される。次に、伝導メカニズムにおけるキャリアがトラップされるという概念について説明を求めたところ、著者は、キャリアは消滅するのではなく、深い準位にトラップされたキャリアはその位置にとどまり、比較的浅い準位にトラップされたキャリアは熱エネルギーによりデトラップされる、と言及した。また、有機トランジスタの伝導メカニズムはトラップとデトラップを繰り返す Multiple trap and release model で説明できることを追加説明した。次に、Au/MoO_x デバイスのサブスレシールド係数について、容量の効果を考慮する必要性を指摘した。著者は、学位論文本文ではその点に言及していると回答した。有機トランジスタにおいて、ソース・ドレイン電極/有機半導体界面にはトラップ準位が存在する。このトラップ準位による界面抵抗と界面寄生容量の概念を導入することにより、有機トランジスタのサブスレシールド係数が、ソース・ドレイン電極/有機半導体界面の影響を受けることが説明できると言及した。さらに、TLM 解析において、ドレイン側の空乏層の効果を考慮する必要性とソースとドレインは対称とみなしてよいのかどうかとの指摘に対しては、以下の言及があった。TLM 解析は、ドレイン電圧<ゲート電圧、つまり Gradual channel approximation が成立する条件で解析を行うため、ピンチオフ生成によるドレイン領域での空乏層形成は考慮する必要はない。さらに、Scanning Kelvin Probe Microscopy を用いた過去の報告によると、ドレイン電圧<ゲート電圧の条件下においては、ドレイン電極/有機半導体間とソース電極/有機半導体間の電位降下はほぼ等しいことがわかっている。従って、ドレイン電圧<ゲート電圧の条件下での TLM 解析において、ソース・ドレイン電極を対称とみなすモデルを適用するのは妥当性があると判断される。さらに、コンタクト抵抗の膜厚依存性がゲート電圧によって異なる点について、閾値電圧の効果は考慮する必要については、コンタクト抵抗はゲート電圧-10~-80Vにおいて算出している。閾値電圧は-10V 以下であることから、議論するデータの範囲において、トランジスタは ON 状態とみなすことができる。従って閾値電圧の効果は考慮する必要はないと考えている、との回答を得た。最後に、PTS 上に作製したトランジスタが OTS 上のデバイスに比べて小さなチャネル移動度を示した点について、データ解釈に関する批評を行ったところ、以下のような応答があった。PTS 上の有機半導体は OTS 上のものに比べ結晶子サイズが小さい。言い換えれば PTS 上の有機半導体はグレインバウンダリーが多く存在しており、キャリア移動の妨げになるトラップ準位が多く存在する。界面電荷移動によるホール生成効果よりもキャリアトラップによる移動度減少が優勢なため、チャネル移動度は OTS 上のデバイスに比べて小さな値を示したと考えている。

〔最終試験結果〕

平成 28 年 2 月 15 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。