

氏名	Bulgarevich Kirill Dmitrievich
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第9393号
学位授与年月日	令和2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	

High Performance of Organic Field-Effect Transistors Achieved by Active Layer Formation on Highly Hydrophobic Gate Dielectric Surfaces
(高撥水性ゲート絶縁膜上の活性層形成による有機電界効果トランジスタの高性能化)

主査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	竹内正之
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	内藤昌信
副査	筑波大学 准教授(連係大学院)	博士(理学)	山口尚秀
副査	筑波大学 准教授	博士(理学)	丸本一弘

論文の要旨

高分子有機半導体を利用した有機電界効果トランジスタ(OFET)は、フレキシブルディスプレイ、無線 ID タグ、センサなどのフレキシブル・プリントド・エレクトロニクスへの応用が期待され、活発に研究されている。これらの応用には、高い電荷キャリア移動度、素子間のばらつき抑制、高い動作安定性が求められている。近年、多くの有機半導体が合成されその分子配向手法が開発されるにおよんで、高い電荷キャリア移動度が達成されつつある。デバイス特性を決定する重要な因子として、ゲート絶縁膜との界面における有機半導体の分子配向とその結晶性があげられる。特に、高い電界効果移動度、高い動作安定性を実現するには、有機半導体の π 平面のスタッキング方向をチャンネル電流が流れる有機半導体/ゲート絶縁膜界面に平行にすること(エッジオン配向)が必須であり、これは絶縁膜表面を撥水処理することにより達成される。しかしながら、撥水処理は有機半導体が可溶性有機溶媒の脱ぬれを引き起こすため、絶縁膜表面の撥水性と被覆の容易さの間にはトレードオフ関係が存在している。

本論文では上記の問題の解決を中心課題として、適切な親/撥水パターンを絶縁膜表面に形成すること、さらに、ゲート絶縁膜表面へのナノグループ形成と表面の撥水処理、ゲート絶縁膜のコーティングなどが、詳細に検討され評価されている。

Chapter 3では、高分子有機半導体として、結晶性が高く、アモルファスシリコンに匹敵する電荷効果移動度を示すことが知られている液晶性高分子有機半導体 poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT-C16)を選択して検討が行われている。pBTTT-C16 は、絶縁膜表面の撥水性と被覆の容易さの間にトレードオフ関係を示す典型的な

高分子有機半導体でもある。本 Chapter では、適切な親／撥水パターンを絶縁膜表面に形成し、新規に開発した self-assisted flow-coating 法により pBTTT-C16 薄膜を形成することに成功している。AFM、偏光顕微鏡、ラマン分光法等で均一な薄膜が形成されていること、塗布方向に高分子鎖が平均として配向していることが実証されている。さらに、塗布メカニズムに関する議論が適切になされている。また、基板表面の親／撥水パターン化がスピコート法に対しても有効であることが実証されている。Chapter 4では、self-assisted flow-coating 法により形成された pBTTT-C16 薄膜を活性層とする OFET (塗布方向に対するチャネル電流の方向を平行と垂直としたもの) を作製し、それぞれの電荷キャリア移動度等のデバイス特性が評価されている。電界効果移動度は平行なもので $0.273 \pm 0.007 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、垂直なもので $0.221 \pm 0.006 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となり、素子間のばらつきは 3%以内に抑えられることが示されている。これらの結果は、self-assisted flow-coating 法が、素子間のばらつきが小さく高移動度な OFET アレイを作製するために有望である事を示している。

Chapter 5では、ゲート絶縁膜表面にナノグループを形成し、その表面を撥水処理することより、高分子有機半導体 pBTTT-C16 の骨格構造をナノグループ方向に配向させる新たな試みが述べられている。撥水性の高いナノグループ表面を用いて、約 2 倍の電界効果移動度の向上と約 5 倍の移動度の異方性が達成されている。グループとチャネル電流の方向が並列である OFET では、素子間のばらつきは 4%以下であり、電界効果移動度の増強と合わせて本手法の優位性が示されている。Chapter 6では、pBTTT-C16

、poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']-dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine] (PCDTPT) を活性層とする OFET の動作安定性が評価されている。撥水処理されたナノグループにより異方的に配列された pBTTT-C16 を活性層とする OFET では、高い動作安定性が示されている。

Chapter 7では、撥水性が非常に高い CYTOP をゲート絶縁膜のコーティングに利用する新たな方法について述べられている。平滑かつ均一で薄い CYTOP コーティング層を形成するプロセスとその CYTOP 層をパターン化するプロセスを確立することにより、pBTTT-C16 を活性層とする OFET アレイの作製が可能となっている。CYTOP コーティング層を形成するプロセスにおいては、比較的厚い CYTOP 膜を指定された溶媒中での超音波処理を行うことにより、表面の平滑性を低下させることなく 5nm まで薄くすることができることが示されている。真空条件下で、実用的な用途に十分なバイアス-ストレス安定性が認められている。

以上、撥水性のゲート絶縁膜表面上に高分子有機半導体薄膜をコーティングする新たな手法の開発に成功し、キャリア伝導に適した分子配向(エッジオン配向)の活性層が形成可能となっている。ナノグループの導入により素子間のばらつきが小さく、アモルファスシリコン FET に匹敵する電界効果移動度と高い動作安定性が達成されている。ゲート絶縁膜表面を CYTOP でコーティングすることにより、動作安定性が劇的に改善されている。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では、高分子有機半導体の π 共役分子面と骨格構造の配向制御に着目し、OFET の特性改善、

素子間のばらつき抑制、動作安定性の向上に関する研究を行っている。薄膜トランジスタのキャリア伝導には、高分子有機半導体の π 共役面をエッジオン配向させることが必須であり、その有効な手段はゲート絶縁膜表面を撥水処理することである。本論文では、この問題を適切な親／撥水パターンを表面に形成し、撥水領域に OFET を形成するによって解決している。さらに、ゲート絶縁膜表面にナノグループを形成し、その表面を撥水処理することより、高分子有機半導体の骨格構造をナノグループ方向に配向させ、素子間のばらつきを増加させることなく、電界効果移動度の増強にも成功している。また、ゲート絶縁膜をフッ素樹脂コーティングすることによって OFET の動作安定性を劇的に向上させ、アモルファスシリコン FET の動作安定性を優に超える OFET を作製することに成功している。本論文で著者が新たに示した知見は OFET の実用化に向けた重要な成果である。

〔最終試験結果〕

令和2年2月17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。