

氏名	井川 光弘
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第988号
学位授与年月日	平成27年3月24日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Push Coating Technique for High-Performance Polymer Thin-Film Transistors (新しい塗布製膜技術のプッシュコート法による有機薄膜トランジスタの高性能化に関する研究)
論文審査委員	委員長 連携教授 青柳 昌宏 委員 教授 矢口 裕之 委員 准教授 土方 泰斗 委員 准教授 田井野 徹

論文の内容の要旨

近年、無線ネットワークの高速化とともに次々と高機能携帯端末が販売されるなど、ユビキタス社会が到来しつつある中で、より低消費電力で軽量かつフレキシブルな端末の実現が希求されている。有機パイ電子材料を用いた有機トランジスタが、その達成の有力な候補として世界的に注目されているのは、塗布法やその応用による印刷法、すなわち“プリンテッド”との相性の良さに因る。さらには有機材料が有す高いフレキシブル性や構造制御の容易さにより、電子ペーパーなどの大面積な電子機器に加え、新たな分野（生体工学・医療）での応用展開にも期待が高まり、ここ数年間にも有機トランジスタの諸特性は飛躍的な進化を遂げている。一方で印刷法を駆使して製造した有機トランジスタの性能や信頼性は、未だ真空蒸着プロセスによるそれには匹敵しておらず、これらは工業化の障害となっている。ひとつには次に挙げる塗布・印刷プロセスの課題がある。

優れた薄膜トランジスタ（TFT）を得るには、キャリア輸送の場となる半導体界面への極性不純物の影響を最小化するため、表面エネルギーの小さな（すなわち撥水性の高い）ゲート絶縁膜上に半導体を製膜することが求められる。近年、様々な溶液法による有機半導体の製膜技術開発がプリンテッドエレクトロニクスの研究分野で盛んに行われているが、溶液法では、このような高撥水性表面上での製膜が著しく困難なことが、これまで大きなジレンマとなっていた。簡易製膜法としてスピコート法は最も広範囲に用いられているが、製膜時の材料損失が大きいことに加え、溶媒の蒸発とともに一瞬で製膜が完了するその時間の短さは、有機分子特有の自己集積には不利な条件だといえる。また高撥水性表面ではインクの表面張力を下げねばならず、使用溶媒の限定や界面活性剤の添加など、はじくゆえに付随してくる課題が多々ある。いったん塗れなくても、乾燥するにつれシュリンクする現象も見られる。本研究により、我々は高撥水性表面上でも、高均質なポリマー半導体薄膜を材料の損失無く製膜可能な、新しい塗布製膜技術『プッシュコート法』を開発した。

開発したプッシュコート法は、①スタンプの圧着による半導体溶液層の形成、②スタンプによる溶剤吸収と薄膜成長、③薄膜からのスタンプの剥離、という3段階プロセスからなる。プッシュコート法に適したス

タンブとして、溶液に接する表面層にポリジメチルシロキサン (PDMS) 層、溶剤浸透を遮断するフッ素エラストマー層を中間層に持つ3層構造からなるものを設計・開発して用いた。

プッシュコート法は、製膜プロセス条件を幅広く制御することが可能なため、高い結晶性を有する半導体ポリマー薄膜を作製することが可能であった。プッシュコート法による製膜プロセス温度をいくつか変えながら作製した P3HT ポリチオフェン有機半導体の薄膜からの (100)X 線回折ピークの等高線プロファイルと比較したところ、プッシュコート膜は、スピコート膜と比べ 2θ 方向に沿った回折ピークの線幅が狭く、かつプロセス温度上昇とともに、線幅がより減少する傾向が見られた。ピーク形状の解析から、スピコート膜では分子層間の距離が 1.64–1.69nm と分布を持つのに対し、高温で作製したプッシュコート膜は分子層間の距離が均一 ($d=1.64\text{nm}$) であることが分かった。これにより、製膜プロセス条件を最適化することが可能なプッシュコート膜は、均質性と結晶性に優れた薄膜を得ることが可能であり、製膜後の熱処理による結晶性向上に関する報告は数多くある中で、製膜中の加熱処理もその結晶性に大きく影響することを、新たに見出した。さらにこれらの膜を用いてボトムゲート／ボトムコンタクト構造の TFT を作製したところ、プッシュコート膜による TFT が示したキャリア移動度は最大で $0.47\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、P3HT を用いた TFT において、世界最高の移動度を示した。

プッシュコート法は、印刷プロセス各種と組み合わせることにより、微細パターンの形成が可能である。本製膜プロセスは、スピコート法に代わる汎用性と有用性があり、機能性薄膜の製造技術として大きく展開することが期待できる。

論文の審査結果の要旨

近年、無線ネットワークの高速化とともに次々とスマートフォン、タブレットなどの高機能携帯端末の普及が進み、ユビキタス社会が到来しつつある中で、高機能・低消費電力化、軽量・小型化だけでなく、より携帯性を高めたフレキシブル端末の実現が期待されている。機能デバイスをフレキシブル対応にできる、有機パイ電子材料を用いた有機トランジスタが、フレキシブル端末の達成に必要なデバイス技術として世界的に注目されている。その理由は、塗布法、印刷法など、いわゆる“プリンテッド”印刷プロセスとの相性の良さに起因している。さらに、有機材料が有する優れたフレキシブル特性や構造制御の容易さにより、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイなどの大面積で表示可能な電子機器に加え、新たな分野（生体工学・医療）での応用展開にも期待が高まっている。ここ数年間において、基礎研究段階で公表された有機トランジスタの諸特性は、飛躍的な進展を遂げている。一方、実用研究段階として、印刷法を用いて製造される有機トランジスタについて、その諸特性や信頼性は、基礎研究で用いられる真空蒸着プロセスで作製される有機トランジスタのレベルに達しておらず、実用化の障害となっている。その原因は、次に挙げるような塗布・印刷プロセスにおける、解決すべき諸課題にある。

優れた有機薄膜トランジスタ（OTFT）を得るには、キャリア輸送の場となる半導体界面への極性不純物の影響を最小化するため、表面エネルギーの小さい（すなわち撥水性の高い）ゲート絶縁膜上に有機半導体膜を製膜することが求められる。近年、様々な溶液法による有機半導体の製膜技術開発がプリンテッドエレクトロニクスの研究分野で盛んに行われているが、溶液法では、このような高撥水性表面上での製膜が著しく困難であり、これまで大きなジレンマとなっていた。簡易製膜法としてスピコート法は最も広範囲に用いられているが、製膜時の材料損失が大きいことに加え、溶媒の蒸発とともに一瞬で製膜が完了するその時間の短さは、有機分子特有の自己集積には不利な条件だといえる。また、高撥水性表面ではインクの表面張力を下げねばならず、使用溶媒の限定や界面活性剤の添加など、はじくゆえに付随してくる課題が多々ある。塗布できても、乾燥するにつれて、溶液がシュリンクする現象が発生する。本研究では、高撥水性表面上でも、高均質なポリマー半導体薄膜を材料の損失なく製膜可能な、高機能ポリジメチルシロキサン（PDMS）スタンプを利用した、「プッシュコート法」と呼ぶ、新しい塗布製膜技術を開発した。

開発したプッシュコート法による製膜工程は、① スタンプの圧着による半導体溶液層の形成、② スタンプによる溶剤吸収と薄膜成長、③ 薄膜からのスタンプの剥離、という3段階の工程フローからなっている。プッシュコート法のメリットを最大限に生かすことができる高機能なスタンプとして、溶液に接する表面層にPDMS層、溶剤浸透を遮断するフッ素エラストマーSIFEL層を中間層に持つ3層構造からなるものを用いている。この高機能スタンプは、独自設計し、実際に試作・評価して、最適なスタンプ構造を見出した。溶媒を吸収した際の反りを防ぐため、PDMS層を表と裏に対称に配置し、溶剤浸透を遮断するSIFEL層により、一定の量で溶媒の吸収が停止するようにしている。また、スタンプの圧着から剥離までの時間を長く（最長で1週間）設定することができ、製膜工程の再現性、信頼性を大幅に向上できる。さらに、ブランケット状のスタンプを用いて、溶液を基板の端から押し広げることで、有機半導体膜の配向性改善が確認されている。また、この手法は、大面積の製膜に対応できるため、輪転印刷法への適用が期待できる。

プッシュコート法は、製膜プロセス条件を幅広く制御することが可能なため、高い結晶性を有する半導体ポリマー薄膜を作製することが可能である。製膜プロセス温度を 300K-423K の範囲で変えながらプッシュコート法で作製した P3HT ポリチオフェン有機半導体の薄膜について、(100)X 線回折ピークの等高線プロファイルと比較したところ、プッシュコート膜は、スピコート膜と比べ 2 θ 方向に沿った回折ピークの線幅が狭く、かつプロセス温度上昇とともに、線幅がより減少する傾向が見られた。ピーク形状の解析から、スピコート膜では分子層間の距離が 1.64 - 1.69nm と分布を持つのに対し、高温 423K で作製したプッシュコート膜は分子層間の距離が均一 ($d=1.64\text{nm}$) であることが分かった。これにより、製膜プロセス条件を最適化することが可能なプッシュコート膜は、均質性と結晶性に優れた薄膜を得ることが可能であり、製膜後の熱処理による結晶性向上に関する報告は数多くある中で、製膜中の加熱処理もその結晶性に大きく影響することを、新たに見出した。このような結晶性の高い膜を用いてボトムゲート／ボトムコンタクト構造の OTFT を作製したところ、OTFT が示したキャリア移動度は最大値 $0.47\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。P3HT ポリチオフェン有機半導体を用いた OTFT として世界最高値の移動度を示した。

プッシュコート法の応用展開として、印刷プロセス各種と組み合わせて、微細パターンの形成が可能である。本研究では、反転印刷法との組み合わせとして、PDMS スタンプを 2 個用いて、PDMS 転写スタンプ上にプッシュコート法で製膜された有機半導体膜に対して、ガラス凹版（抜き型）により微細パターン形成をして、高撥水性の基板上に転写する工程を開発した。2 個のスタンプの片方を剥離しやすくするため、表面エネルギーを制御する手法を検討し、材料に応じた最適条件を見出している。本工程により、高解像度 OTFT アレイ (200ppi) の作製し、100 個のトランジスタについて、I-V 特性の測定により特性ばらつきの評価に成功した。本製膜プロセスは、従来のスピコート法に対して、優れた汎用性と有用性があり、機能性薄膜の製造技術として大きく実用展開することが期待できる。

これらの研究成果については、査読付き学術論文 1 編、国際会議論文 1 編により、公表されている。また、査読付き学術論文 1 編を投稿済みである。

以上をまとめると、高性能の有機薄膜トランジスタを得るための有機薄膜形成およびパターン形成技術の研究が行われ、高機能ポリジメチルシロキサン (PDMS) スタンプを利用した再現性の高いプッシュコート法による有機薄膜形成技術の開発により、P3HT ポリチオフェン有機半導体によるボトムゲート／ボトムコンタクト構造の TFT の試作に成功し、キャリア移動度、 $0.47\text{cm}^2/\text{Vs}$ を達成した。さらに、反転印刷法との組み合わせにより、高解像度 OTFT アレイ (200ppi) の作製・評価に成功した。

論文の内容は、電子工学分野の研究として、工学的に重要な課題を解決したすぐれた内容となっており、有機薄膜デバイスの実用的応用分野を拡大させて、新たな技術領域を切り開く可能性を有するものである。したがって、博士の学位論文として価値のあるものと認め、合格とした。