

## (論文内容の要旨)

本論文は、不活性雰囲気下において、ペンタセンを溶解させた溶液を塗布し溶媒を蒸発させる塗布プロセスに基づいて、高結晶性と優れたトランジスタ性能を示す薄膜形成手法を新たに提案しており、さらに、他の多環芳香族炭化水素 (PAH) に対するペンタセンの優位性ならびにペンタセン塗布膜の蒸着膜に対する優位性について、電子物性評価および薄膜構造解析を行い、さらに密度汎関数理論計算により研究した成果をまとめたものであって、全7章から構成されている。

第1章は序論であり、有機半導体材料および薄膜トランジスタ (TFT) の研究についての歴史を概観し、課題と最近の展開を述べるとともに、本論文の目的と研究の意義を明らかにして、その構成と概要を述べている。

第2章では、4種類の PAH 蒸着膜を作製し、そのトランジスタ性能を評価してペンタセンが著しく高い移動度を示すことを明らかにしている。また、密度汎関数理論計算によって  $\pi$  電子軌道の分子間移動積分および電荷移動に伴う再配列エネルギーを求め、Marcus 理論に基づいて電荷移動速度定数を算出し、ペンタセンが最も高い値を示すことを明らかにしている。さらに、原子間力顕微鏡を用いて PAH 薄膜の表面形態観察を行い、ペンタセンが薄膜形態においても高移動度を発現するに好ましい化合物であることを示している。

第3章では、不活性雰囲気下でペンタセンを 1,2,4-トリクロロベンゼンに 200°C で溶解させた溶液を、同程度に加熱した基板上に滴下し溶媒を蒸発させることで薄膜を得る方法を新たに提案している。また、微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定により、塗布膜の高い結晶性を明らかにし、面内回折パターンから格子定数を求め、ペンタセン塗布膜が Campbell らによって報告された結晶構造に類似していることを示している。

第4章では、ペンタセン塗布膜の暗所大気下における長期保存に対し、極めて

高いしきい値安定性を示すことを見出し、しきい値変化の原因がトラップ密度の増加とバルク中の正孔密度の減少であることを明らかにしている。さらに、飛行時間型二次イオン質量分析法により、蒸着膜で顕著にペンタセンが酸化された成分が増加していることを見出し、これらがトラップ準位として作用することから、結晶性が高くドメインの大きな塗布膜のほうが、大気による酸化を受けにくいことを明らかにしている。

第5章では、結晶成長方向を制御した溶液プロセスによる成膜法を提案し、高移動度かつ性能均一性の高いトランジスタアレイを実現している。溶液からのペンタセン結晶成長過程を観察し、過飽和度が低い条件下で板状晶が一次元的に成長することを明らかにしている。さらに、一次元成長した薄膜について、電子回折およびGIXD測定を行い、単位セル  $a$ - $b$  面内の短軸方向に結晶成長することを明らかにしている。また、当該の方法で得られたトランジスタアレイを用いれば、実用的な5インチ液晶ディスプレイが駆動可能であることを示している。

第6章では、室温での塗布が可能な微結晶分散液を用いた塗布成膜法を提案し、200°Cで溶解したペンタセン溶液について温度制御を伴う冷却あるいは貧溶媒に展開することで多様な粒径の微結晶を生じさせて、イソプロパノールに分散させたペンタセン微結晶分散液を室温で塗布して薄膜を得る方法を提案した。これにより良好なTFTが得られることを示している。また、電極/半導体界面のコンタクト抵抗が比較的小さいことを示すとともに、粒径が大きいほど移動度が高く、移動度の温度依存性から見積もった電荷輸送のエネルギー障壁が小さくなることを明らかにしている。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、今後の課題や展望を述べている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、塗布プロセスにより高性能な有機薄膜トランジスタ (TFT) を得ることを目的として構造制御を可能とする塗布成膜法を提案し、得られた有機半導体薄膜の構造解析を行うとともに、トランジスタとしての性能評価および密度汎関数理論 (DFT) 計算による解析も含めた研究をまとめたもので、その主な成果は次のとおりである。

1. 基本骨格の異なる縮合多環芳香族炭化水素の TFT を蒸着法により作製し、トランジスタ特性を評価してペンタセンが著しく高い移動度を示すことを明らかにした。その原因を解明するために、密度汎関数理論計算によって  $\pi$  電子軌道の分子間移動積分および電荷移動に伴う再配列エネルギーを算出し、Marcus 理論に基づいた電荷移動速度定数を考察した。さらに原子間力顕微鏡により薄膜表面形態を観察して、ペンタセンが薄膜構造においても高移動度を発現するに好ましい材料であることを示した。
2. ペンタセンを不活性雰囲気下で 1, 2, 4-トリクロロベンゼンに 200°C で溶解させ、その溶液を滴下し溶媒を蒸発させることで薄膜を得る方法を新たに提案した。ペンタセン塗布膜について微小角入射 X 線回折 (GIXD) により解析し、その高結晶性と結晶単位セル構造を明らかにした。
3. ペンタセン塗布膜の大気中長期保存における高いしきい値安定性を見出し、その原因についてトラップ準位を考慮した伝達特性解析モデルを用いて考察した。さらに飛行時間型二次イオン質量分析を用いてペンタセンが酸化劣化した成分を見出し、それらがトラップ準位として働くことでしきい値変化を引き起こすという素子性能劣化機構を提案した。
4. 結晶成長方向を制御した塗布プロセスによる成膜法を提案し、高移動度で性能均一性の高いトランジスタアレイを実現した。また電子回折および GIXD を用いて、塗布プロセスにおける結晶成長機構および成長方位について明らかにした。
5. 室温での成膜が可能な微結晶分散液を用いた塗布成膜法を提案し、良好な TFT が作製できることを示した。さらに、電極/半導体界面のコンタクト抵抗が比較的小さいことを示すと同時に、粒径の増大に伴って、移動度の増大および移動度の温度依存性から算出した電荷輸送のエネルギー障壁が減少することを明らかにした。

以上要するに、本論文は、ペンタセンを中心とする有機半導体を用いた TFT について、電子物性評価と薄膜構造解析を行うとともに理論的な検討も行い、今後大きく発展することが期待できる有機半導体工学の基盤を構築したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 7 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。