

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	液晶性有機半導体とアクセプタ分子の混合系における薄膜形成と電子デバイス応用に関する研究
Title(English)	Study on film fabrication of liquid crystalline organic semiconductors and acceptor molecules with their device applications
著者(和文)	高丸俊
Author(English)	Shun Takamaru
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12700号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:飯野 裕明,梶川 浩太郎,間中 孝彰,大見 俊一郎,田口 大,長谷川 達生
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12700号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	高丸 俊	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	飯野裕明	准教授	田口大	准教授
	審査員	梶川浩太郎	教授	長谷川達生	東京大学・教授 (学外審査員)
		間中孝彰	教授		
	大見俊一郎	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Study on film fabrication of liquid crystalline organic semiconductors with acceptor molecules and their device applications (邦題: 液晶性有機半導体とアクセプタ分子の混合系における薄膜形成と電子デバイス応用に関する研究)」と題し英文 6 章より構成されている。

第 1 章「Introduction」では、有機エレクトロニクス材料およびデバイス技術を概観し、有機トランジスタ材料として液晶性有機半導体が薄膜作製の観点で有用であると述べている。現在、有機トランジスタの課題として、溶液プロセスで高移動度を示す N チャネルトランジスタの実現が困難な点や、P チャネルトランジスタにおいてコンタクト抵抗が大きいといった点をあげている。N チャネルトランジスタには深い最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO) レベルを有する材料、コンタクト抵抗の低減にはソース・ドレイン電極付近における高濃度ドーピングが有効であり、それらを簡易に実現する方法として深い LUMO レベルを有する電荷移動錯体を、液晶性有機半導体とアクセプタ分子を用いて作製することを提案している。そこで、本研究の目的が液晶性有機半導体とアクセプタ分子の混合系の多結晶薄膜を液晶性の特徴を活かすことで形成し、N チャネルトランジスタの実現と P チャネルトランジスタのコンタクト抵抗の低減を目指すことであると述べている。

第 2 章「Experimental Methods」では、本論文で検討した液晶性有機半導体分子であるフェニルベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (Ph-BTBT-10) やアクセプタ分子であるフッ素化テトラシアノキノジメタン誘導体 (F<sub>4</sub>-TCNQ) などを示している。また、薄膜およびデバイスの作製プロセスと評価手法について述べている。

第 3 章「Single Crystal of Charge-Transfer Complex of (Ph-BTBT-n) (F<sub>4</sub>-TCNQ)」では、Ph-BTBT 誘導体と F<sub>4</sub>-TCNQ の混合溶液から単結晶を取り出し単結晶構造解析を行ったところ、BTBT 骨格に平行になるように F<sub>4</sub>-TCNQ 分子が交互に凝集した電荷移動錯体が形成されていたと述べている。この電荷移動錯体において移動した電荷量を評価したところほぼ 0 であり導体ではなく半導体としての可能性が示唆され、単結晶を用いた N チャネルトランジスタを作製したところ、最大で 0.04cm<sup>2</sup>/Vs の移動度を示したと述べている。

第 4 章「Charge-Transfer Complex Thin Films by Thermal Diffusion and Application of OFETs」では、通常の溶液プロセスで平坦性の高い電荷移動錯体の多結晶薄膜の実現を目指している。液晶性を活用し作製した平坦な Ph-BTBT-10 多結晶薄膜上に、アクセプタ分子である F<sub>4</sub>-TCNQ を分子量で 1:1 になるように製膜し、120°C/30 秒といった短い熱処理により電荷移動錯体に変化したことを X 線回折や吸収スペクトル測定から確認している。さらにこの熱処理において F<sub>4</sub>-TCNQ 分子の拡散は、Ph-BTBT-10 多結晶薄膜として液晶相経由の際に現れるモノレイヤー結晶構造で実現しやすく、液晶相由来のアルキル鎖部のディスオーダーのおかげで、熱処理により F<sub>4</sub>-TCNQ 分子が短時間でバルク全体に広がり電荷移動錯体形成につながったものと述べている。Ph-BTBT-10/F<sub>4</sub>-TCNQ 薄膜を用いてトランジスタを作製したところ、熱処理前は P チャネル動作を示すものの、短時間の熱処理を行うだけで、N チャネルトランジスタに切り替わることを見出している。この N チャネルトランジスタは 4.3×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/Vs の移動度を示し、平坦性、均一性を有する多結晶薄膜であるためデバイス特性のばらつきが少ないと述べている。このような電荷移動錯体の多結晶薄膜の実現は、液晶性を用いた平

坦な有機半導体薄膜の形成に加え、アルキル鎖部のディスオーダーに伴う熱処理による拡散の容易さが重要であると述べている。

第5章「Improvement of Liquid Crystalline Organic Transistors Characteristics Using Acceptor Dopants」では、ボトムゲートトップコンタクト型トランジスタにおいて、Ph-BTBT-10 多結晶薄膜とソース・ドレイン電極間に微量の  $F_4$ -TCNQ 分子を製膜し、そのコンタクト抵抗を伝送長法により評価している。その結果、 $F_4$ -TCNQ 分子の製膜無しでは  $3k\Omega\text{cm}$  だったコンタクト抵抗が、 $F_4$ -TCNQ 分子を製膜することで  $1.2k\Omega\text{cm}$  と低下し、さらに、熱処理を行うことで  $0.9k\Omega\text{cm}$  まで低下したと述べている。ボトムゲートトップコンタクト構造のデバイスにおいて、コンタクト抵抗は界面抵抗とアクセス抵抗の2つの成分があり、主には界面抵抗が下がるものの、一部  $F_4$ -TCNQ 分子が膜中に入りキャリアドーピングをすることで、アクセス抵抗も下がっていると考察している。

第6章「Conclusion and Outlook」では、本研究で得られた結果をまとめ、液晶性有機半導体とアクセプタ分子の混合系薄膜における工業的な有望性と今後の展望について述べている。

以上を要するに、本論文は液晶性を用いた溶液プロセスと短時間の熱処理といった簡易なプロセスで平坦な電荷移動錯体薄膜を実現しており、工学上並びに工業上寄与するところが大きい。したがって、我々は本論文が博士（工学）の学位論文として十分価値があるものと認める。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。