

身近な液晶が拓く、新しい半導体の世界
New semiconductor world with close liquid crystals
半那 純一
Jun-ichi Hanna
東京工業大学 未来産業技術研究所
〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259-J1-2
TEL 045-924-5176 FAX 045-924-5188
E-mail hanna@isl.titech.ac.jp

1. はじめに

現在の社会インフラとして、情報システムの果たす役割は極めて大きい。そのシステムは言うまでもなく、シリコンや化合物半導体などを用いた電子素子に支えられている。次世代の通信技術と言われた 5G の実用化が始まり、車や製造機械をはじめとして様々なものがインターネットにつながる IoT (Internet of Things) 技術の実際的な展開と今後の大きな飛躍が始まることになる。そこでは、AI にデータを提供する通信機能を備えた様々なセンサ類も必要となる。

こうした電子素子やセンサには種々の半導体材料が用いられる。汎用半導体チップやコンピュータ等の CPU にはシリコンが用いられる。その理由は、どのくらい電流を流せるかを決める材料物性である移動度が大きく、確立された素子作製の加工技術が確立されているからである。一方、LED や半導体レーザ等の発光素子や高速通信用素子には GaAs や GaN 等の化合物半導体材料が用いられる。その理由は、前者では可視域 (R,G,B) の発光を実現するために必要な材料物性（この場合はバンドギャップ）が適当であること、後者では高周波の発振に高移動度を必要とするからである。一方、同じ半導体を用いる素子と言っても、テレビやモニターの画素の駆動に用いる面積を必要とする表示用トランジスタアレー（バックプレーンと呼ばれる）には、大面积に均一に作製可能な半導体として、アモルファス（非晶質）シリコンや実用化が始まった IGZO が用いられる。どのような素子にどの様な半導体材料が用いられるかは、上述のように、半導体材料の材料物性により決定されると基本的に考えて良い。印刷技術によって簡便に電子素子の製造を目指す、近年、注目される新しいエレクトロニクス、すなわち、プリンテッド エレクトロニクス (Printed Electronics) においては、どうであろうか？

従来の電子素子は、真空技術を用いた半導体材料、電極材料、絶縁材料等の薄膜の作製（堆積）とレジストプロセスを用いたパターニングを利用して製造されるのに対し、プリンテッドエレクトロニクスでは、必要な材料薄膜の作製とパターニングをインクジェットや種々の印刷技術を用いて同時に使う。この技術への最も大きな期待と特徴は Role-to-Role 技術（プラスチックシートを基板としてロール状に巻き取りながら製品を製造する技術）への展開である。このため、プリンテッドエレクトロニクスに用いる半導体材料には、電気的特性に加えて、低温 (<150°C)，かつ、塗って薄膜が製造できる特性が本質的に半導体材料に求められる。この要請は無機半導体材料では実現困難である。それが有機半導体材料が最も有望なプリンテッドエレクトロニク

ス用半導体材料と考えられている理由である。私たちが考えるプリンテッドエレクトロニクス用有機半導体材料として最も有望な材料が液晶性有機半導体材料である。

2. 研究の背景と液晶性有機半導体の誕生^{1), 2)}

液晶物質に関する研究を開始した 1990 年代初頭、当時、有機半導体といえば、複写機感光体に用いられる、Triphenylamine 誘導体などの低分子有機半導体材料を絶縁性ポリマーに分散した分子分散型ポリマーや主鎖型 π -共役系高分子有機半導体、実用化を目指して研究開発が進む有機 EL 用低分子有機半導体などのアモルファス薄膜であった。種々のアモルファス有機半導体材料が数多く提案されていたものの、移動度はせいぜい $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度に過ぎなかった。結晶物質に比べれば、桁低いこの電荷輸送特性は材料がアモルファスであるが故である一方、前述の応用はアモルファス材料の特徴である容易な成膜性と均一性に支えられていた。複写機感光体や有機 EL 素子などのアモルファス有機半導体を用いて実用化されてきた従来の応用を超えた、高移動度を必要とする高品位な有機デバイスを実現するためには、これまでの有機半導体材料とは桁で異なる高移動度を実現でき、かつ、大面積に均一に成膜可能な有機半導体材料の開発が不可欠であると認識するに至った。そこで、新規有機半導体材を実現するための基本的な要請事項として、「高移動度の実現に有利な分子配向」と「プロセス適性を適える特質」を併せ持つ材料の開発を基本的なコンセプトとして、その可能性を考えるうちに、液晶物質にたどり着いた。その理由は、液晶物質は、自発的な分子配向の形成能と、究極には「流動性」として表現される分子凝集体としてのソフトな特質を併せ持つ物質であるからであった。しかし、歴史的な経緯から、液晶物質はイオン伝導性であるとされ、有機半導体としての応用など考えられてもいない時期であった。

3 年にわたる基礎研究の結果、1995 年に、幸い、期待したように、棒状液晶物質の一つである Phenylbenzothiazole 誘導体、その後、1997 年には Penylnaphthalene 誘導体において、棒状液晶では初めてとなる電子性伝導を確立することができた。この発見は、液晶物質が有機半導体として位置づけられることを実験的に実証した結果であった。以後、自己組織化能を持つ新しい有機半導体材料、すなわち、Self-organizing Molecular Semiconductor としての液晶物質の基礎的な電荷輸送特性とその物理的な基盤の解明、高移動度化のための材料設計指針の獲得と新材料の開発、デバイス応用のための要素技術、プロセス技術の開拓を目標に、継続的に研究を進めてきた。

この液晶物質に関する研究は、当時、化学反応系を用いた新しい低温 CVD 技術による、a-Si:H や Poly-Si (多結晶 Si) 薄膜の開発⁷⁾と同時進行であった。これらの二つの研究は、同じ半導体といえども全く異なる無機凝集系と有機凝集系であるが、応用の目的は共通する部分も多く、その対比において、液晶物質の研究を遂行する上で多くの洞察を与えるものであった。

液晶物質における電子伝導の発見から 10 年余りが過ぎ、有機半導体の分野では有機半導体結晶膜を用いたトランジスタの研究が注目を集め始めていた頃、これまでの研究の展開を図る一つの方向を意図して、液晶物質からなる多結晶薄膜に関する研究を開始した。³⁾ その理由は、有機結晶材料においても、無機半導体材料と同様に、結

晶粒界の電荷輸送に与える影響は半導体材料として用いる際の大きなネックとなるものと考えていたが、その影響は、当初、予想していたほど深刻ではなく、Pentacene 結晶薄膜の例に見るように、分子配向の制御次第で、十分に克服可能であると思えたからであった。

その後、JST が支援する戦略的研究開発事業、CREST の研究課題に提案した「液晶性有機半導体材料の開発」が幸いにも採択され、液晶性有機半導体材料に関する基礎研究の拡充と展開を図る機会を得た。この提案では、最終的に得られる研究成果の有効性の実証の一つとして、液晶性有機半導体のトランジスタへの展開を掲げた。

私たちが開発した液晶性有機トランジスタ材料、Ph-BTBT-10⁴⁾（図1参照）は、これまで a-Si:H や Poly-Si などの大面積デバイス用半導体材料の開発⁵⁾に関わった私たちの経験と知識、基礎研究を通じて獲得した液晶物質（液晶性有機半導体）に関する研究成果がすべて注ぎ込まれている。有機トランジスタ材料の開発では材料の移動度の大きさに目が向きがちである。実際、移動度は、その目的からすれば、高いほど良いに決まっている。しかし、物質の機能評価と違って、実際に、デバイス、ここでは、集積化した素子の回路への応用を目的とした材料であることから、プロセス適性、デバイスの信頼性や安定性、実使用条件下でのデバイス特性等が、移動度と同等に要求される。これら的一つが欠けても、実用材料とはならないことを認識する必要がある。本稿後半では、これらについて、これまで明らかにできた成果を含めて紹介する。

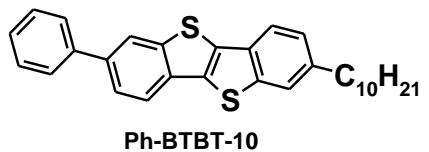


図1 Ph-BTBT-10 の化学構造

3. 有機半導体とデバイス

有機半導体の有効な利用を考える上で、無機半導体材料との差別化を図ることは重要である。よく知られたことではあるが、ここで、それぞれの材料の特性を基に、有機半導体材料の目指すべきデバイス応用について整理しておこうと思う。

有機、無機半導体材料の示す物性の根源的な違いは、その凝集状態を形成する凝集力の違いに帰結される。有機半導体材料は、化学結合により凝集体が形成される無機半導体材料と異なり、分子間の弱いファンデワース力により凝集体が形成されるため、結晶においても、一般にバンド幅が小さい。このため、バンドは熱による擾乱を受け易く、電荷輸送もその影響を大きく受ける。したがって、移動度は、単結晶においても常温では無機半導体に比べて大きく劣り、実際、単結晶においても $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を示す物質はほとんど報告例がない。このため、有機半導体では、単結晶であっても、その移動度は、無機半導体材料で言えば、アモルファス材料、あるいは、多結晶材料の示す移動度にとどまる。したがって、有機半導体材料のターゲットとなるデバイスは、情報の入出力等に用いられるセンサや表示素子などのイメージングデバイスや RF-IC タグなどの、高速の応答を必要としないデバイスに限られる。これらのデバイスでは、素子サイズは $\sim 100(\mu\text{m})^2$ 程度で、超微細化の必要はないが、半導体薄膜が均一性に形成でき、それを用いて作製される素子特性のばらつきがないことが重要となる。

半導体材料のデバイス応用には、材料の示す電気特性はもちろんのこと、目的に応じた材料作製プロセスが極めて重要である。実際、有機物と無機物とでは、その凝集形態の違いが、電気物性のみならず、他の材料物性や適用可能な製膜プロセスにも大きな違いを与える。無機半導体の場合、高真空装置を用いて CVD 技術やスパッタリング技術を用いて成膜する必要があり、少なくとも、200°Cを超える製膜温度を必要とする。また、デバイスの作製は、基本的に、製膜後、レジストプロセスとエッチングによ サブストラクションプロセスが基本となる。酸化物半導体ではゾルゲル法やナノ微粒子を用いた溶液プロセスによる半導体薄膜の作製が、近年、多数報告されているが、信頼性を考慮すると 200°C以上の熱処理が必要で、低温化は難しい。また、スパッタリングの手法を用いた低温形成も同様である。特に、プラスチック基板上にデバイスの作製を考える場合、無機半導体材料の場合であっても薄膜化によってフレキシブル化は可能であるが、基本的に、プラスチック基板との密着性や機械物性の違いから、曲げ伸ばしに対するクラックの発生や機械的な劣化は否めない。これに対して、有機半導体は、同じ有機物であるため、基本的にプラスチック基板となじみが良い。こうした考慮から、無機半導体材料との差別化には、無機半導体材料では困難なプラスチック基板を用いた大面積デバイス等への展開を図ることが重要である。

有機材料の特徴が最も活かされるのは材料作製プロセスである。有機物はファンデワース力に起因する弱い凝集力のため、基本的に、有機溶媒に可溶で、簡便な溶液プロセスによって薄膜の形成が可能であるばかりでなく、結晶化にも高い温度を必要としない。また、分子性であるため、結晶を形成した場合でも、その界面は閉核の電子配置をとるため、無機半導体と異なり、原理的に界面そのものが電子的に活性なトラップ準位を形成しないという特徴がある。したがって、分子配向をうまく制御できれば、電荷輸送に対する結晶粒界の影響を低減させることができる。有機半導体材料の示すこうした特徴は、大面積にデバイスを形成する際の基盤として重要である。

一方、有機半導体を用いて素子を集積化した回路を実現しようとする場合には、電子写真感光体や太陽電池などの場合と違って、半導体材料のパターニングが問題となる。なぜなら、レジストの塗布や剥離に用いる有機溶媒によって、形成した薄膜がダメージを受けるからである。この問題を解決する手段は、レジストプロセスを非有機溶媒系で実現するか、あるいは、半導体材料の成膜とパターニングを同時に実現する手法を採用することである。インクジェット法や種々の印刷技術は後者の具体例である。近年、従来の真空技術を基盤としたサブストラクション型のコストのかかる半導体プロセスを簡略化し、デバイス製造におけるプロセスの簡略化と低コスト化を図る取り組みとしてアドオン型の Cold welding、Microcontact printing や Nanoimprinting 技術などが開発され、Printed Electronics への展開とその実現を目指す動きが加速している。有機半導体デバイスは、Printed Electronics におけるターゲットとして、まさに、打って付けであり、また、有機半導体デバイスの実用化は Printed Electronics 技術なしでは夢物語である。

4. 有機トランジスタ材料に求められる特性

私たちは、有機半導体の特質と、競合する低温 Poly-Si や IGZO などの酸化物半導

体材料との差別化、そして、実用的な応用の観点から、有機結晶薄膜やそれを用いて作製されるトランジスタの特性に関して、以下の事項が不可欠であると考えている。

- ① 汎用の非ハロゲン系有機溶媒に対して 0.5wt%以上の溶解度をもち、低温（150°C 以下）で塗布可能であること
- ② 150°C 程度以上の熱プロセスに対する材料安定性を有すること
- ③ 膜厚、膜質の均一性と良好な表面モフォロジーを持つこと
- ④ 多結晶薄膜において $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 超える高移動度を実現できること
- ⑤ 高速製膜性を有すること
- ⑥ 低電力化のための 2 V 以下の低電圧駆動が可能であること
- ⑦ 素子の大気中での安定動作と高信頼性が保証されること

5. 有機トランジスタ材料における液晶性の活用

5.1 トランジスタ材料の開発の実情

トランジスタ材料として有機結晶薄膜を用いる場合、無機半導体材料の場合と同様、基本的に、初期結晶核の形成とその成長制御がポイントとなる。特に、低分子系材料の場合、真空蒸着法を用いる場合はともかくとして、溶液プロセスにより薄膜を形成する場合、溶媒の蒸発に伴って起こる再結晶化のために、ひどい場合は、薄膜とはならずパウダー状となったり、サイズの異なる微結晶の凝集体となったりと、一般に、製膜性が極めて悪い。これは、ランダムな核発生と結晶粒への成長が引き起こす結果で、結晶粒界の形成や表面モフォロジーの悪化を引き起こす。一例を挙げれば、Cn-BTBT の例では、真空蒸着法による結晶膜を用いたトランジスタでは $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を実現できるものの、溶液プロセスで作製した膜の平坦性は乏しく、移動度も $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 前後の値に留まる。その改善には、一般に、熱アニールが広く用いられる。しかし、実際のところ、熱アニールによって結晶性の向上や粒界の改善が一部、図られたとしても、基本的な表面モフォロジーは製膜時に既に形成されているため、大幅な結晶膜のモフォロジーの改善は期待できない。また、低分子系結晶膜では融点を超えると融解し、表面張力のためにデウエッティングが起こり、薄膜形状を維持できいケースが多い。

こうした低分子系の基本的な問題点に加えて、前節で述べた、実用化を目指す有機トランジスタ材料に要請される課題の多くは、従来の低分子系非液晶性有機トランジスタ材料では解決を図るのが難しい。なぜなら、それらの課題の解決に必要な物性が互いに独立ではなく、それらの両立を図ることが困難であるからである。例えば、溶解度の改善を図るため、電荷輸送部位を長鎖炭化水素で化学修飾したトランジスタ材料では、溶解度は改善できるものの、同時に、融点の大幅な低下を引き起こす。これは側鎖の導入により電荷輸送部位を構成する π -電子共役系の相互作用を弱める結果、溶解度は向上するとともに融点が低下するからに他ならない。また、分子形状の対称性を崩す分子設計、例えば、屈曲した分子形状の採用は、同様に、分子間力の低減に有効で、同様に、溶解度の改善に有効であるが、同時に、分子が凝集する際の自由度を制限することになるため、多結晶化した際の結晶粒界の影響が顕在化する。このため、このような考え方の下に設計された材料は単結晶膜での利用に限られる。また、素

子の耐熱性（融点）の向上を図るため、 π -電子共役系の拡張は融点の向上を実現するものの、溶液プロセスに欠かせない溶解度を著しく低下させる。

こうした低分子材料系における製膜性、耐熱性、溶解性などの問題を解決するためには、本質的に製膜性や耐熱性に優れた高分子材料に注目したトランジスタ材料の材料開発が精力的に行われてきた。しかし、高分子系材料は、高い製膜性を示す反面、結晶性は低く、また、分子配向の制御も低分子に比べ難しいため、高移動度を実現することが簡単ではない。この問題の改善に、新規材料の開発に加えて、特定の方向に分子配向を助長する工夫や製膜後の熱アニールが検討されている。特に、主鎖型 π -共役系高分子材料では、基板面に対して Edge-on 配向に制御する必要があることに加えて、高分子主鎖自身が異方性を持つため、電極に対して、分子をどのように配置するかも重要なポイントとなる。実際、液晶性主鎖型 π -共役系高分子である PTTT を用いて、製膜後、液晶相温度（120~160°C, 10~15 分）での熱アニールにより $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ 移動度を実現した例やフッ素系ポリマースタンプによる Push-coating 法を用いた製膜と熱アニール（150°C, 15 分）により、polythiophene 系 PH3T を用いて $0.2\sim0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度が得た例は、高分子材料における高移動度の実現のために、分子配向や結晶化度の向上が如何に重要であるかを示している。近年、 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を越える高い移動度の実現で注目を集めている Donor-Acceptor (D-A) 構造を主鎖型 π -電子共役系高分子に導入した D-A 型高分子の例においても、高移動度を実現するためには、分子配向を促す Microgroove を施した基板の利用や製膜後の熱アニール（200°C, 8 分）を必要とすることが報告されている。また、高分子系材料においても、主鎖間の過度の分子間相互作用の増大は、低分子系材料の場合と同様に、溶解度の低下を招くことが知られている。さらに、前述の材料薄膜の形成における課題に加えて、高分子系材料の合成そのもの信頼性や合成ロットごとの材料特性のばらつき、精製方法などの高分子材料特有の課題もあり、製膜性に優れる高分子材料といえども磐石ではない。有機トランジスタ材料に求められる課題の克服には、要求される物性とは独立な事象を活用して、その解決に取り組むことが必要となる。

5.2 液晶物質へのトランジスタ材料への展開

分子性である有機物の結晶においては、ダングリングボンドなどの点欠陥はないものの、結晶粒界は電荷輸送を妨げる原因となる。例えば、Time-of-flight 法により結晶膜の電荷輸送特性を評価しようとしても、単結晶膜は別として、多結晶膜では減衰型の電流波形しか得られない場合がほとんどである。Pentacene の結晶薄膜が多結晶でありながら、電荷輸送における粒界の影響を押さえ、トランジスタ材料として機能する背景には、Pentacene 分子が棒状で分子形状に異方性があり、分子の凝集に方向性を与える効果が大きく寄与している。可溶性有機トランジスタ材料として、一般的となつた分子長軸方向に側鎖を置換した拡張された芳香族系 π -電子共役系分子は、棒状の π -電子共役した分子構造を側鎖で助長した構造となっており、分子の凝集に強い方向性を与えるばかりでなく、側鎖部と π -共役電子系の相互作用のと違いから、液晶分子と同様に、相互にミクロに分離した凝集構造を容易に与え、溶解度の改善ばかりでなく、形成される結晶の品質にも大きく貢献していると推察される。

拡張された π -電子共役系部位に炭化水素側鎖を置換した分子に期待される特質を、結晶膜の形成により効果的に助長する観点から、私たちは、前述のように、こうした物質が示す液晶性に着目し、液晶物質に関するこれまでの基礎研究から得た多くの知見を基に、私たちは、液晶物質の結晶膜をトランジスタ材料に用いることがトランジスタ材料の抱える課題を解決するのに有効である。その理由は、以下に示すとおりである。

- ① 有機溶媒に対する溶解性
- ② 分子配向の容易な制御性
- ③ 容易な秩序だった凝集と分子配向の乱れの抑制
- ④ 均一性、平坦性に優れた結晶薄膜の容易な作製⁶⁾
- ⑤ 逐次的な構造緩和による高品質な結晶の作製
- ⑥ 結晶粒界の制御性⁷⁾
- ⑦ 相転移温度の制御性
- ⑧ 耐熱性の賦与^{8), 9)}
- ⑨ 有効な分子設計指針^{4), 10)}
- ⑩ 結晶相における矢羽（Herringbone）構造の実現
- ⑪ 可溶性有機トランジスタ材料の大半は液晶物質であるという事実

以上、具体的に述べたように、可溶性低分子系有機トランジスタ材料における液晶性の導入は、高い結晶性や分子配向の制御性、また、合成の容易さ、精製のし易さなどの低分子物質の持つ利点を活しつつ、問題である製膜性や耐熱性など、材料として不可欠なプロセス適性を実現するための手法として、位置づけられる。

6 .Ph-BTBT-10 の有機トランジスタ材料としての特性

前節に記載した事項を念頭において、高次の液晶相である SmE 相の発現を意図して、設計したのが、Tp-BTBT-Cn, BTBT-Tp-Cn, Ph-BTBT-Cn, BTBT-Ph-Cn などの一連の液晶物質である。この中で、トランジスタ材料として、優れた特性を示す物質の代表的な例が Ph-BTBT-10 である。この物質は分子構造の非対称性の採用により、昇温過程では 143°Cまで結晶相を維持し、210°Cまで高次の液晶相である SmE 相を発現する。したがって、形成された薄膜は 210°C付近の高温まで薄膜形状を保つ。一方、降温過程では、80°C付近の低温まで、SmE 相を発現する。

液晶性トランジスタ材料の特徴を最も有効に活用する製膜法は、原理的に言えば、結晶膜の前駆体として液晶薄膜を形成し、温度を下げて結晶化させることである。このプロセスを利用することにより、均一で、表面平坦性に優れた結晶膜を得ることができる。現状では、70°C~90°C程度に加温した Ph-BTBT-10 トルエン溶液をスピンドル法により塗布し、室温まで冷却することにより、高品質の結晶膜を得ている。この結晶膜の用いたトランジスタは $2\sim3\text{cm}^2/\text{Vs}$ の、BTBT 誘導体の真空蒸着膜を用いて作製したトランジスタと同程度の移動度を示し、素子毎の特性のばらつきも小さい。さらに、Ph-BTBT-10 が発現する SmE 相は、期待したように、150°Cを超える温度においても薄膜状態を維持し、200°Cまで加熱されても素子が破壊されることなく、素

子は高い耐熱性を示す。

この材料の他の材料には見られない突出した特徴は、前述の方法で作製した、図2に模式的に示す、結晶膜の2分子層膜への結晶相-結晶相転移である。SmE相を経由して作製した結晶膜は、Ph-BTBT-10分子が分子層を形成し、また、分子層内ではHerringbone型の配置をとったSmE相での凝集構造が維持されている。しかし、この薄膜を60°C以上に加熱すると、発熱を伴い、新たな結晶相への転移が起こる。この転移は、120°Cでは5分程度の短時間で完了し、分子層内ではHerringbone構造をもつ、2分子層からなる結晶構造へと変化する。これに伴い、トランジスタの移動度はおよそ1桁近く向上し、多結晶ながら、移動度は $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える。 49 素子の平均移動度は $11.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ ($\mu_{\max}=14.7\text{cm}^2/\text{Vs}$)で、転移後の移動度のばらつきも抑制されており標準偏差10%と良好な値を示す。また、SS値も数十~100mV程度と、a-SiやEGZOなどを用いたFET特性に比べて、優れた特性を示している。IGZOのメリットされる低Off電流も、基本的に、有機半導体であるので、十分に小さい。

本材料で見出した熱アニールより誘起される2分子層膜への構造転移は、片側にのみ側鎖を持つPh-BTBT-10の分子構造に由来している。これは、1分子層構造から、側鎖部とコア部(π -電子共役部位)とのミクロ相分離した2分子層構造への転移(図2参照)に伴う安定化が駆動力になっているものと推測される。

2分子層へ構造変化に伴って起こる移動度の大幅な向上の原因解明は今後の課題であるが、最も単純に考えると、2分子層構造への転移に伴って、channelの形成が2倍に拡張されたと考えることも可能である。これはトランジスタ材料における高移動度化のための、新しい分子設計の戦略を示唆している。すなわち、同じ π -電子共役部位を化学構造を持つトランジスタ材料であっても、分子構造を非対称化することにより、2分子構造への転移を利用して高移動度化を実現できることを実証した結果と見ることもできる。

これは、相転移を利用して2分子層構造を構築することによって、溶解度を犠牲にすることなく、channelを構成するコア部の構造を拡張するという、新しい材料設計の考え方へと展開が期待される。

一方、実デバイスに要求される特性についても、Ph-BTB-10を用いて行った例では、ポリスチレンでパッシベーションした100nmの SiO_2 を用いてソースドレイン電圧2V以下の低電圧駆動が十分、実現可能であった。¹¹⁾また、TFTで問題となるバイアスストレス耐性についても、ゲート電圧が9V以下の領域では、素子特性の劣化は抑えられ、a-SiTFT並みの安定性を実現できている。¹²⁾

このように、開発したPh-BTBT-10は、これまで行った評価では、高いFET性能を示し、実用的な観点からの評価においても、十分な実用性能を示している。これは、材料性能の視点で競合する無機TFT材料トランジスタに対して、現状での実用をに

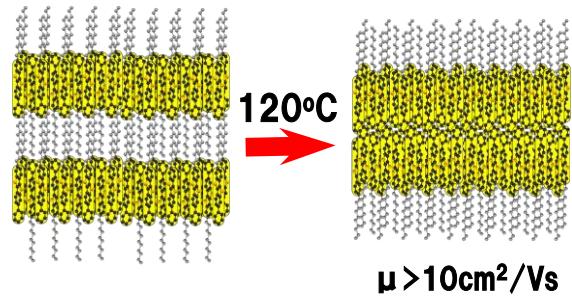


図2 热的に誘起される单分子層構造(左)から2分子層構造(右)への転移と移動度

らんだ有機トランジスタ材料の一つの到達点を示した結果である。

7. 実用化に向けて

ここで紹介したこれまでの検討結果は、基本的に材料ベースの結果である。実際、トランジスタ用の結晶薄膜の作製には80°C程度とは言え、加熱条件下、薄膜の作製はスピンドルコート法を採用している。本材料を実用材料として展開するためには、製膜とパターニングを行うための、インクジェット法の適用や親撥処理した基板への一括塗布などの実用デバイスの作製に適用可能なプロセス技術を開拓する必要がある。これに対して、材料面では、個別の製膜・パターニング手法に対して、材料物性のすり合わせなどが必要になるものと思われる。

また、デバイス特性の向上や素子の微細化のためには、電極とのコンタクト抵抗の一層の低減（注入の改善）、特に、ナノAgなどの塗布系電極材料を用いる場合の電荷注入の改善の手法の開拓が必要となる。

そして、これに加え、有機トランジスタを用いた実用的な電子回路を実現するためには、CMOS回路の実現を目指す必要がある。このため、材料として、 $\sim 10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を示すn-channel用多結晶有機半導体材料を開発する必要がある。それでも、4節で議論したように、均一で表面モフォロジーに優れた多結晶膜の作製や耐熱性の向上などに、液晶性を活用することが有効であると考えられる。

Printed Electronicsに期待される究極のデバイス製造プロセスは、プラスチック基板を用いたRole-to-Role(R2R)プロセスである。したがって、用いる半導体薄膜の形成にはPETやPENなどのプラスチック基板が利用可能な、100~150°C以下の低温プロセスが不可欠で、半導体材料にも同様の低温で、安定な薄膜を形成できる材料とプロセスが必要となる。ポストa-Si:Hの呼び声が高いIGZOをはじめとする酸化物半導体は、ゾルゲル法による溶液プロセスにより薄膜の形成は可能であるものの、FET用半導体として特性を引き出すためには熱処理が不可欠で、この要請を満たすことは難しい。こうした点から、Printed Electronics用トランジスタ材料には、溶液プロセスにより低温で形成可能な、結晶性有機半導体薄膜が最有力であることは明らかである。この実現に向けて、有機トランジスタを用いた回路技術の実用化を真摯に取り組むパートナーの出現を期待しつつ、デバイス作製のための要素技術の完成を目指したい。

[本稿に関連する参考文献]

1. M. Funahashi and J. Hanna, Phys. Rev. Lett. 78, (1997) 2184.
2. K. Tokunaga and J. Hanna, J. Phys. Chem. B, 111, (2007) 12041.
3. H. Iino, Study on quality Polycrystalline organic semiconductor thin films with liquid crystalline molecules-Fabrication and Characterization of the polycrystalline thin films, Doctoral dissertation, Tokyo Institute of Technology, (2006).
4. H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, Nature Comm., 6, (2015) 6828.
5. 半那純一, 応用物理, (2006) 843-85.
6. H. Iino and J. Hanna, Adv. Mater., 23, (2011) 1748.
7. H. Iino and J. Hanna, Jpn. J. Appl. Phys. 45, (2006) L867.
8. H. Iino and J. Hanna, J. Appl. Phys., 109, (2011) 074505.

9. H. Iino, T. Kobori, and J. Hanna, *J. Non-cryst. Solids*, 358, (2012) 2516-2519.
10. 半那純一, 小堀武夫, 曽我孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 大野玲, 第 72 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 応用物理学会, (2011) pp. 1p-R-11.
11. M. Kunii , H. Iino , and J.-I. Hanna , *IEEE Electron Device Lett.* 37, 486 (2016).
12. M. Kunii, H. Iino, and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* 110, (2017) 243301.