

第3章 実験結果と考察

3.1 ペンタセン薄膜のトランジスタ特性

3.1.1 接触角測定結果

シランカップリング処理を施すにあたり、 SiO_2 基板の表面洗浄を行った。

まず有機物 (脂) や塩など空気中の汚物を除去するためにアセトンで超音波洗浄を 30 分間行った。洗浄後に水滴を基板上に滴下してその接触角測定の際に撮影した写真を図 3.1 に示す。

アセトン洗浄を施すと、水をはじくために接触角は大きくなり 60° となる。



図 3.1 アセトンで表面洗浄を行った SiO_2 基板の接触角測定

次に基板表面に有機物を完全に除去すると同時に水酸基を露出させるためにピラニア溶液に浸した。ピラニア溶液は濃硫酸と 30% 過酸化水素水を 7:3 の割合で混合した溶液である。強酸化剤であり、30 分も浸しておくと表面が親水性になり、接触角は 30° となる。図を 3.2 に示す。



図 3.2 ピラニア溶液で表面洗浄を行った SiO_2 基板の接触角測定

表面洗浄ができた基板は使う直前まで純水の中で保存して基板表面の汚染を避けた。

hexamethyldisilazane (HMDS)、aminopropyltriethoxysilane (APS) 及び *p*-aminophenyltrimethoxysilane (APhS) の分子構造をそれぞれ図 3.3、図 3.4、図 3.5 に示す。

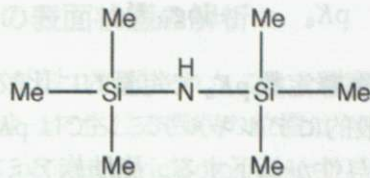


図 3.3 HMDS の分子構造

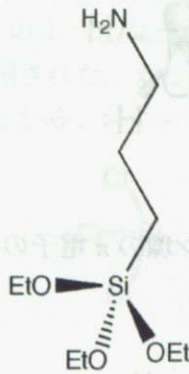


図 3.4 APS の分子構造

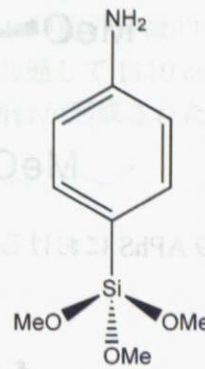


図 3.5 APhS の分子構造

HMDS は常温で液体であり、リフトオフで電極を作製する際にレジスト剤の均一な塗布を可能にすることから、最近では頻繁に用いられているシランカップリング剤である。3000rpm の回転塗布を行った後、ホットプレートで7分間加熱処理を施した。APhS は常温で固体のため加熱して液体状態にした後エタノールに溶解させ、3mM の溶液にしてから基板全体を溶液全体に浸かるようにして、シランカップリング処理を行った。APS は常温で液体のため、そのままピペッターで体積を計量して3mM に調製した。APS 及び APhS 溶液に漬込み SiO₂ 基板に純水を滴下し、接触角測定を行った様子を各々図 3.6、図 3.8、図 3.7 に示す。



図 3.6 HMDS の接触角測定



図 3.7 APS の接触角測定



図 3.8 APhS の接触角測定

接触角は HMDS で 70°、APS で 35°、APhS では 60° 程度の値を示した。

HMDS はシランカップリング処理が進行すると SiO₂ 表面にメチル基で被覆されることになるため疎水的になる。残り 2つのシランカップリング剤は共にアミンを有するため親水性になることが期待されるが、脂肪族アミンと芳香族アミンを比較した場合に挙動が異なる。脂肪族アミンの方がアルキル基の電子供与性により N 原子の非共有電子対の電子密度が大きくなり塩基性が強くなる。一方の芳香族アミンでは図 3.9 に示したように、N 原子の非共有電子対がベンゼン環側に流れこんで非局在化し、N 原子の電子密度が小さくなる結果として塩基性が弱くなることが知られている。

$$K_a = \frac{[R - NH_2][H^+]}{[R - NH_3^+]} \quad (3.1)$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (3.2)$$

電子供与性は式 (3.2) に示される酸解離定数 pK_a で定量的に比較することが可能であり、 pK_a が大きいほど電子供与性が高い。一般的にアルキルアミンでは $pK_a \sim 10$ であるのに対して、芳香族アミンでは $pK_a \sim 4$ であり、電子供与性が低下する。脂肪族アミンの APS と芳香族アミンの APhS の構造の違いが接触角の変化に現れていると考えられる。

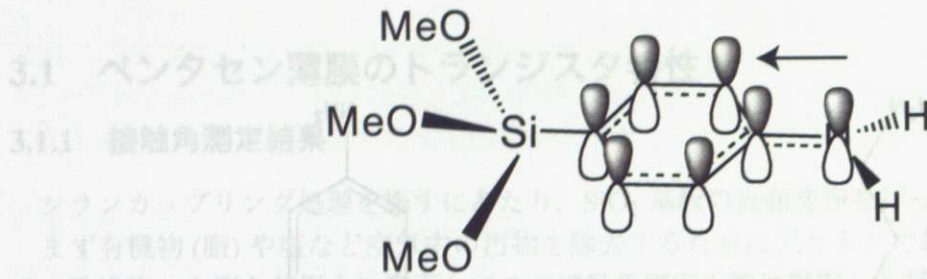


図 3.9 APhS における N 原子上の π 電子とベンゼン環の π 電子の共鳴

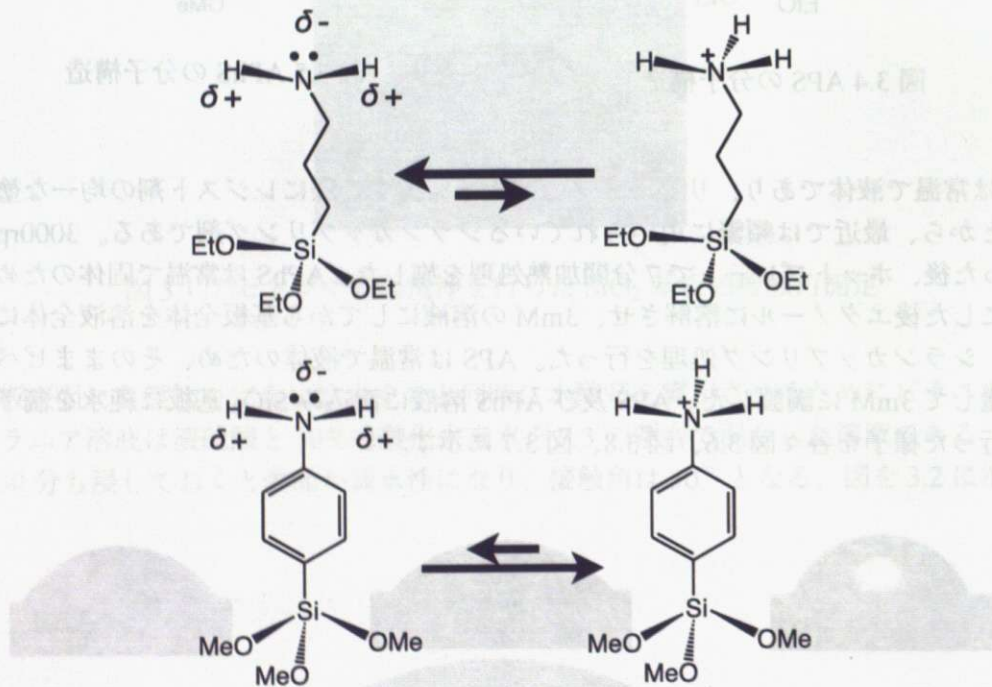


図 3.10 APS と APhS の電子供与性

$$K_a = \frac{[R-NH_2][H^+]}{[R-NH_3^+]} \quad (3.1)$$

3.1.2 赤外分光法による SiO₂ の表面状態の解析

SiO₂ 表面上にシランカップリング剤で処理されたことを確認するために、FT-IR 測定を行った。アルカンにおける C-H 伸縮振動によって生じる吸収の位置はスペクトル中で最も安定しているため [36]、HMDS、APhS、APS の他に octadecyltrichlorosilane (OTS) で表面処理を施した SiO₂ についても測定を行った。OTS の分子構造を図 3.11 に示す。各シランカップリング剤で表面処理を行い、アセトン洗浄を行った上で各シランカップリング剤の溶媒に浸漬した SiO₂ 基板をバックグラウンドとして FT-IR 測定を行った結果を図 3.12 に示す。判別可能な範囲で IR スペクトルのピークの帰属を行うと、APhS、APS、HMDS、OTS の各シランカップリング剤について、それぞれ表 3.1、表 3.2、表 3.3、表 3.4 のようになった。OTS については、メチレン伸縮の特徴的な吸収が 2926 cm⁻¹ と 2853 cm⁻¹ に観測された。また、各シランカップリング剤に共通して 1110 cm⁻¹ 付近に強いピークが観測されたことから、シランカップリング剤間で Si-O-Si 結合が形成されたものと期待される。



図 3.11 OTS の分子構造

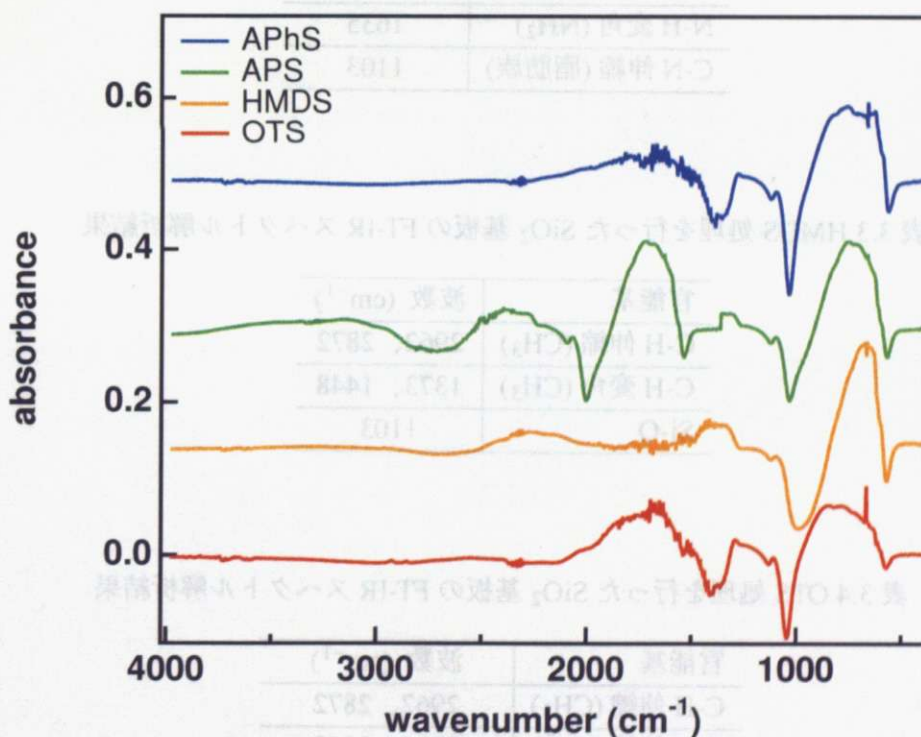


図 3.12 APhS、APS、HMDS、OTS で表面処理を行った SiO₂ 基板の FT-IR 測定結果

表 3.1 APhS 処理を行った SiO₂ 基板の FT-IR スペクトル解析結果

官能基	波数 (cm ⁻¹)
C-H 面内変角 (芳香族環)	1259、796
C-H 伸縮 (芳香族環)	3040、3014
Si-O	1107
N-H 伸縮 (NH ₂)	3305、3268、3234
N-H 変角 (NH ₂)	1610、1602、1594
C-N 伸縮 (芳香族)	1288
Si-C ₆ H ₅	1419、1437、1448、1107、634

表 3.2 APS 処理を行った SiO₂ 基板の FT-IR スペクトル解析結果

官能基	波数 (cm ⁻¹)
C-H 伸縮 (CH ₂)	2933、2850
C-H 変角 (CH ₂)	720
Si-O	1103
N-H 伸縮 (NH ₂)	3396
N-H 変角 (NH ₂)	1635
C-N 伸縮 (脂肪族)	1103

表 3.3 HMDS 処理を行った SiO₂ 基板の FT-IR スペクトル解析結果

官能基	波数 (cm ⁻¹)
C-H 伸縮 (CH ₃)	2962、2872
C-H 変角 (CH ₃)	1373、1448
Si-O	1103

表 3.4 OTS 処理を行った SiO₂ 基板の FT-IR スペクトル解析結果

官能基	波数 (cm ⁻¹)
C-H 伸縮 (CH ₃)	2962、2872
C-H 伸縮 (CH ₂)	2926、2853
C-H 変角 (CH ₃)	1373、1448
C-H 変角 (CH ₂)	1465、720、1290
Si-CH ₂	1288
Si-O	1108

3.1.3 シランカップリング処理を施した SiO₂ 表面の観察

図 3.13 及び図 3.14 に絶縁基板である SiO₂(酸化膜厚 255 nm) 上で 2 種類のシランカップリング剤 APS、APhS にて表面処理を行い、その表面状態を AFM を用いて観察した様子を示す。各表面を 3 次元的に表示した図 3.13、図 3.14 より、表面の凹凸状態を詳細に知ることができる。共に末端にアミノ基を有するが、APS の方が APhS よりも表面が凸凹になっている様子がわかる。これは Zhang らの報告でも述べられている通り [38]、APS では水素結合の影響が大きく加水分解が起こりにくいのにに対し、APhS では濃度や浸す時間によらずに均一に表面処理が可能のため、SiO₂ 表面が APS の表面に比べて平坦になっているものと考えられる。両者の表面を同一の高さスケールで比較した AFM 像を図 3.15 に示した。

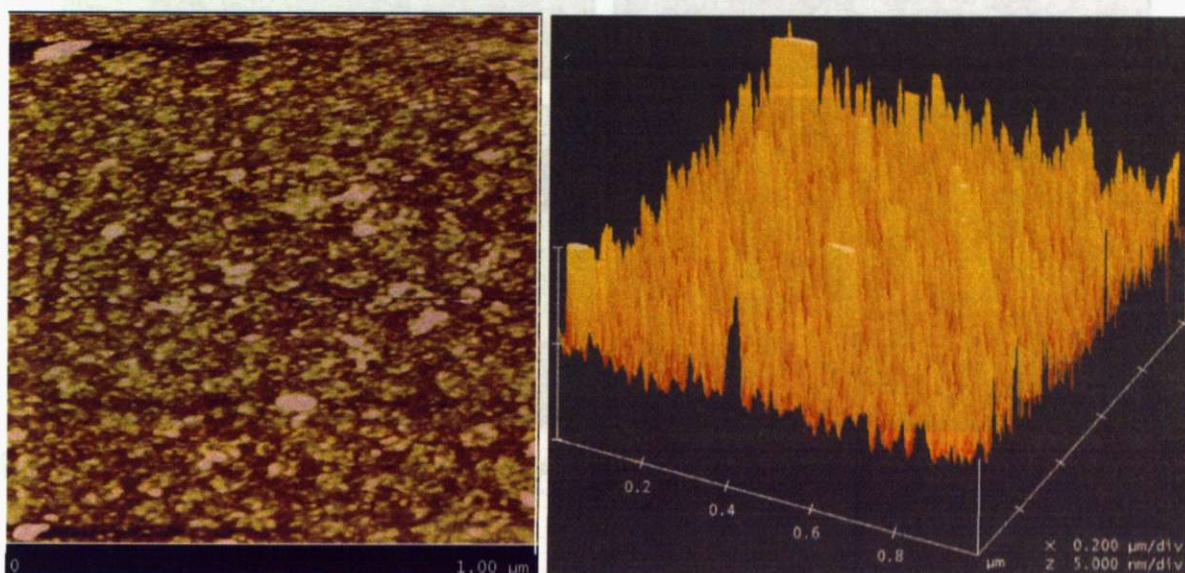


図 3.13 APS でシランカップリング処理を行った SiO₂ 表面の AFM 像

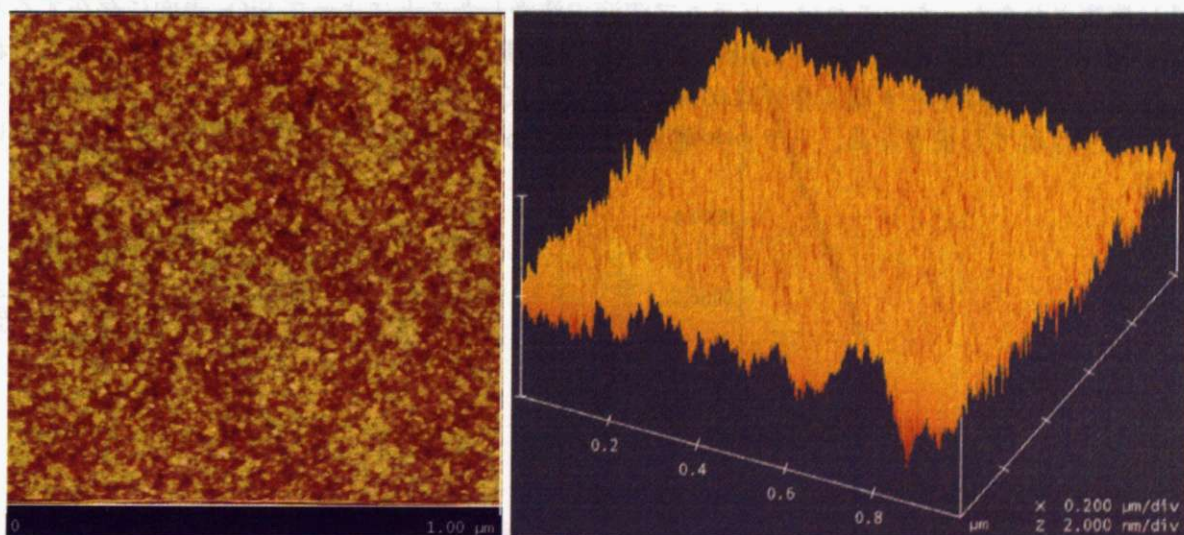


図 3.14 APhS でシランカップリング処理を行った SiO₂ 表面の AFM 像

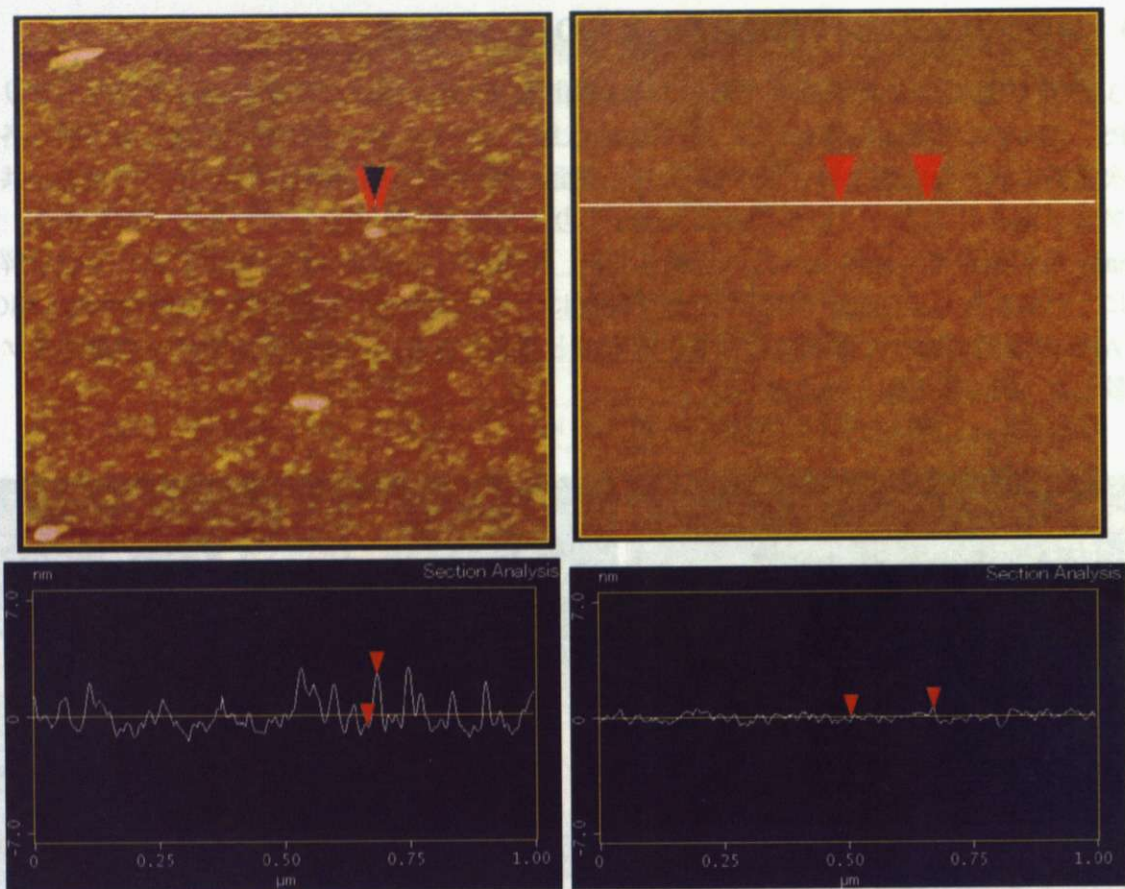


図 3.15 同一の高さスケールで比較した APS(左) と APhS(右) 処理を行った SiO_2 表面の AFM 像

3.1.4 シランカップリング処理を施さずに測定した FET 特性結果

シランカップリング処理を行わず、電極作製処理後にピラニア溶液で表面洗浄を行った後にペンタセンをを 0.1 nm/min で 10 nm、0.3 nm/min で 25 nm 蒸着して FET 特性を測定したところ、FET 特性は観察されなかった。これは、ピラニア溶液で洗浄したことによって SiO_2 表面に存在する水酸基が増加したため、ペンタセンに対するトラップ電荷が増加したことが原因であると考えられる。トラップ電荷はゲート電圧を正に印加したときに $-\text{OH}$ 基が $-\text{O}^-$ となることでホールキャリアがトラップされてしまうため、トラップ電荷の存在は p 型トランジスタ特性を向上する上で妨げとなる。

3.1.5 シランカップリング処理を施した SiO₂ で作製した電極による FET 測定結果

実際に APS、APhS で表面処理を施した基板で電極を作製し、ペンタセンを 0.1 nm/min で 10 nm、0.3 nm/min で 25 nm 蒸着して FET 特性を測定した結果を図 3.16、3.17、3.18 に示す。各 FET 特性はソース-ドレイン電圧を -30 V 印加した状態でゲート電圧を変化させ、それに対するソース-ドレイン電流を測定した結果である。

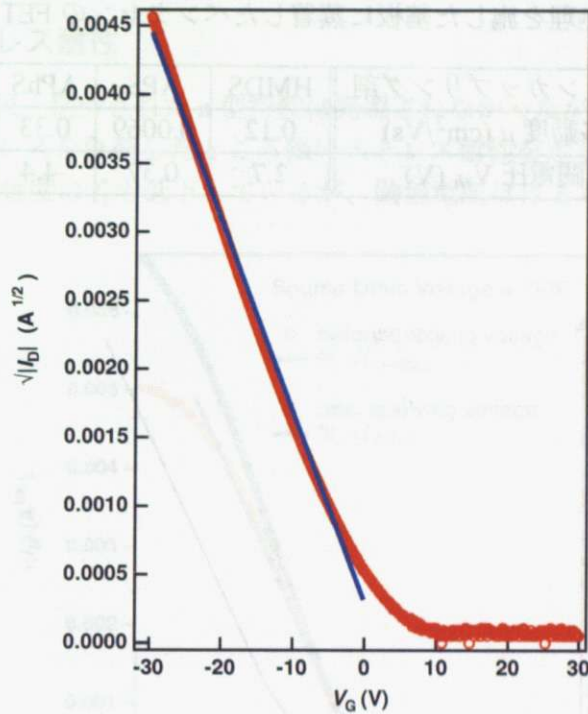


図 3.16 HMDS 処理を施した SiO₂ 上に蒸着したペンタセンの FET 測定結果

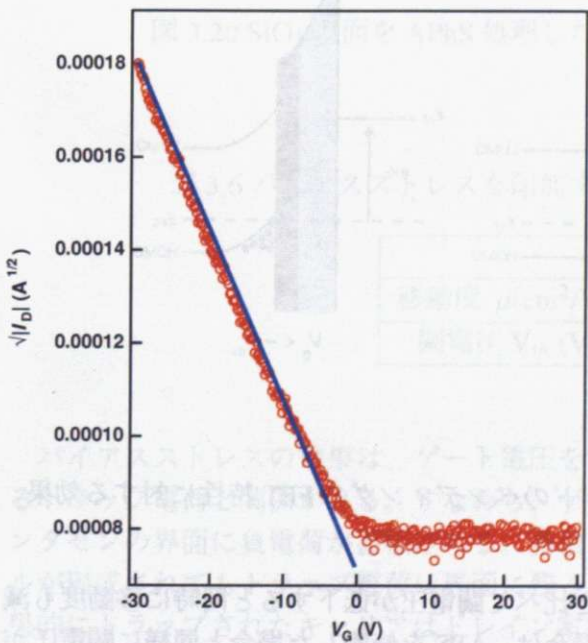


図 3.17 APS 処理基板の FET 特性

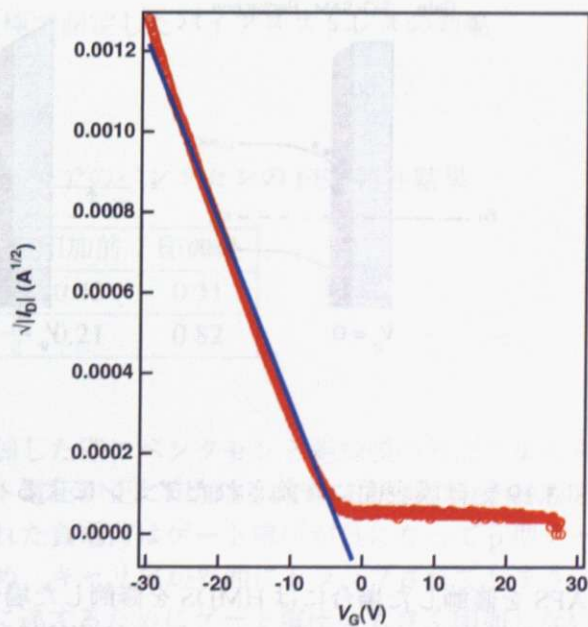


図 3.18 APhS 処理基板の FET 特性

それぞれの FET 特性を表 3.5 にまとめた。HMDS の特性は同様の電極作製方法で測定された過去の報告結果と比較すると若干移動度特性が小さくなっており、移動度は $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は 2.7 V であった。アミン系の 2 つのシランカップリング剤に関して比較を行うと、APS の方は移動度が $0.0069 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧が 0.37 V となり、HMDS の結果と比較して移動度は小さな値が得られ、閾値電圧は 0 V に近い値となった。APhS では移動度の低下が見られず $0.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また閾値電圧は -4.4 V であり、APS と同様に負の方向にシフトすることがわかった。

表 3.5 各表面処理を施した基板に蒸着したペンタセンの FET 特性結果

シランカップリング剤	HMDS	APS	APhS
移動度 $\mu \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	0.12	0.0069	0.33
閾電圧 $V_{th} \text{ (V)}$	2.7	0.37	-4.4

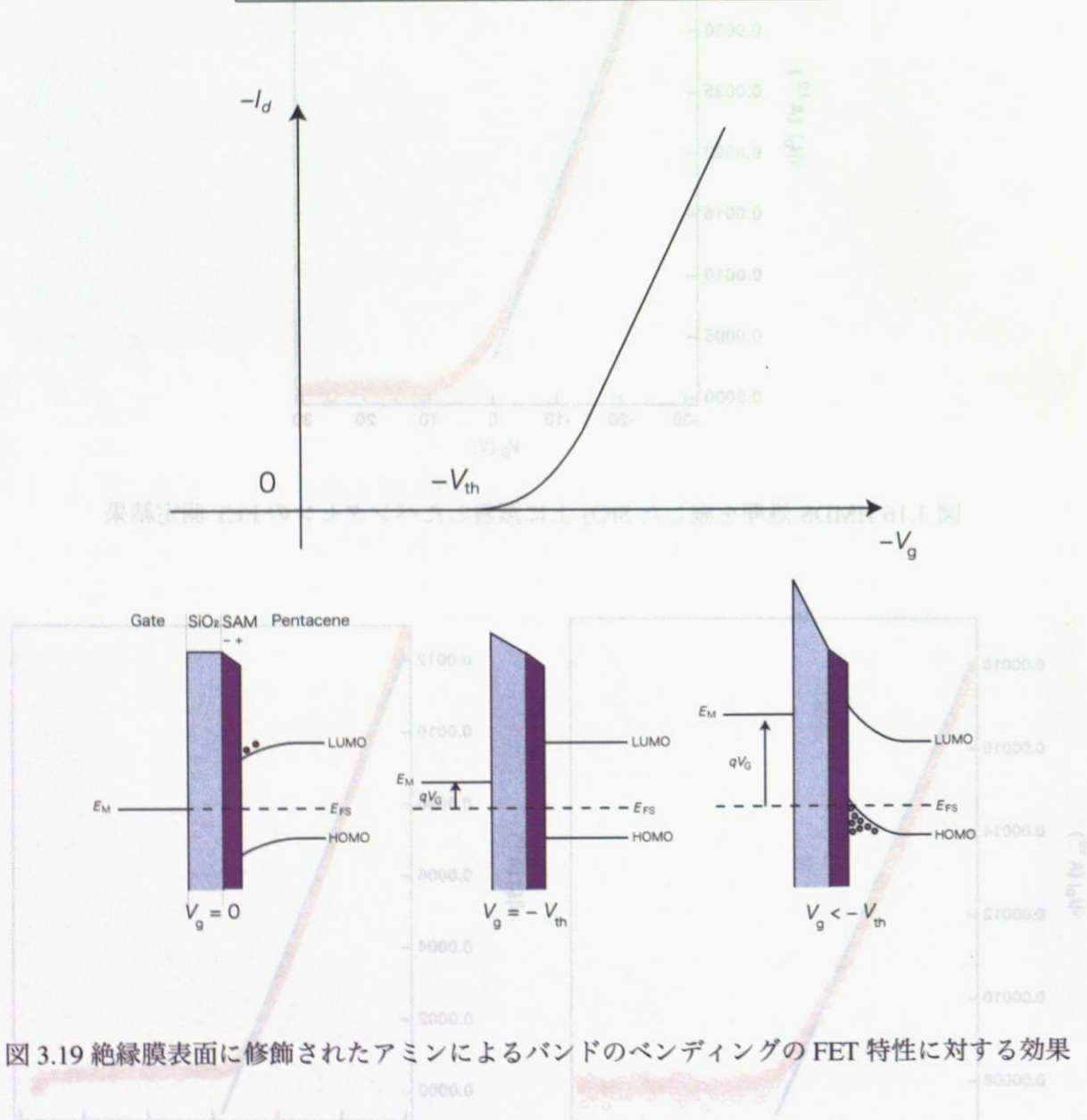


図 3.19 絶縁膜表面に修飾されたアミンによるバンドのベンディングの FET 特性に対する効果

APS を修飾した場合には HMDS を修飾した場合と比べて閾電圧が低下すると同時に移動度も減少する傾向が見られた。しかし、APhS を修飾した場合は、APS を修飾した場合と同様に閾電圧が低下する一方で、移動度は HMDS の場合と同程度の値を示した。

FET 特性の測定結果について、閾値電圧の変化は図 3.18 に基づいて考察することができる。す

なわちアミンがSAMとしてSiO₂表面を被覆したことにより、ゲート電圧が0Vの時でも分極構造によってペンタセンのHOMO-LUMOの準位が下方に曲げられる。この時ペンタセンとSiO₂の界面には電子が蓄積されており、バンドのベンディングがなくなるのが $V_g = V_{th}$ である。さらに V_g を負の方向に大きくしていくと上方にベンディングが生じ、p型チャネルが形成されたものと考えられる。

3.1.6 バイアスストレス耐性

FET測定を行った結果、期待されたn型特性は発現されなかったが、APhSで表面処理を行った電極ではバイアスストレスを負荷したところ強いストレス耐性を示した。バイアスストレスの効果を図3.20に示す。移動度は若干低下しているが、閾値電圧はほとんど変化していない。

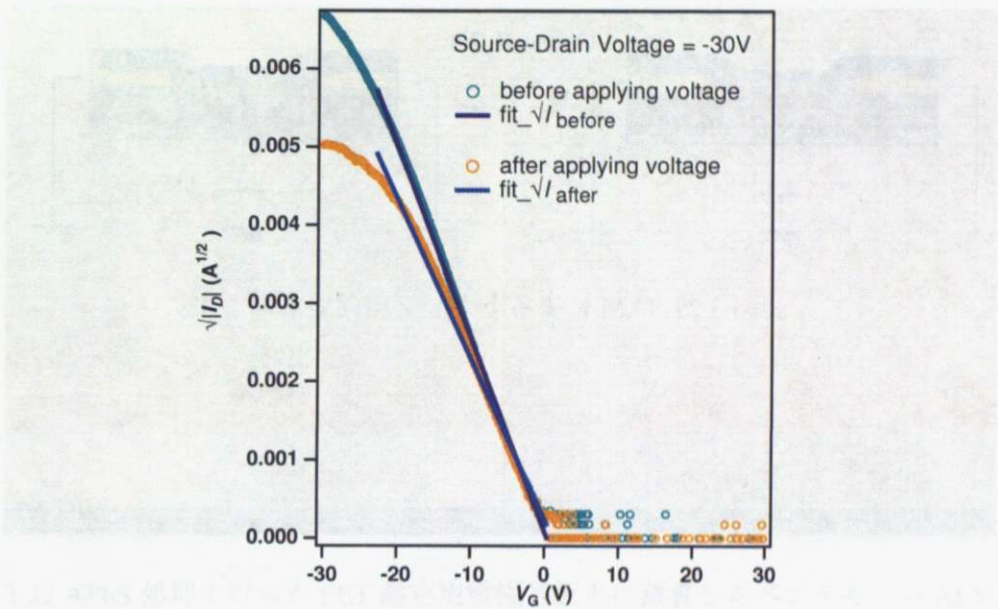


図 3.20 SiO₂ 表面を APhS 処理した電極で測定したバイアスストレスの効果

表 3.6 バイアスストレスを印加する前後でのペンタセンの FET 特性結果

	印加前	印加後
移動度 $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	0.43	0.31
閾電圧 $V_{th}(\text{V})$	0.21	0.82

バイアスストレスの効果は、ゲート電圧を印加した際にペンタセンと絶縁膜の界面に集められるトラップ電荷と関係がある。すなわち、ゲート電圧が正に印加されている状態では絶縁膜とペンタセンの界面に負電荷が蓄積される。蓄積された負電荷はゲート電圧が負になってp型チャネルが形成されてもトラップ電荷は界面に残るため、キャリアが界面にトラップされてしまう。結果的にトラップされたキャリアはドレイン電極に達するためにゲート電圧を大きく印加しないとトランジスタとして駆動しないことになる。その結果、閾値電圧が正の方向にシフトしたと考えられる。

一方で今回は、絶縁膜が APhS で被覆され、その分極構造で電子が界面に蓄積されているためにトラップ電荷が生じにくくなっていたものと考えられる。

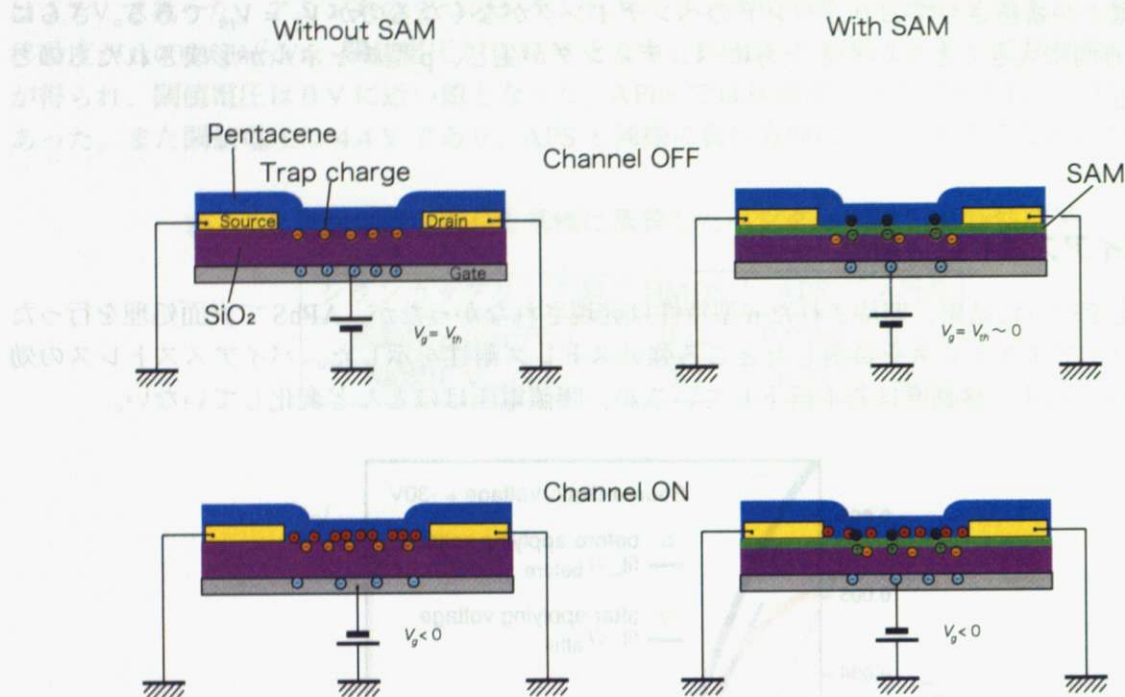


図 3.21 SAM によるトラップ電荷の低減

図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。

図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。

電荷密度 q (C/m ²)	電荷密度 q (C/m ²)	電荷密度 q (C/m ²)
1.0	1.0	1.0
0.5	0.5	0.5
0.25	0.25	0.25

図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。

図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。図 3.22 は、SAM を被覆した APhS/PMMA 界面の電荷密度と、SAM を被覆していない APhS/PMMA 界面の電荷密度を比較した結果を示す。

結晶粒の観察

絶縁膜を APhS でシランカップリング処理を行い、電極金属を ATP で修飾した電極を用いた場合に、電界効果移動度が比較的大きく観測された原因を調べるため、ペンタセンの結晶粒を AFM にて観察した。ペンタセン薄膜は成膜条件のために 2 段階に分けて蒸着を行っているため、絶縁膜に接触している第 1 層は第 2 層に覆われており、直接観察することができないと考えていた。

トランジスタ特性を測定する際にゲート電極を測定系に密着するための止め板がペンタセンと触れるとゲート-ドレイン間で電流が流れてしまうため、ペンタセンを蒸着する際は電極基板の淵をアルミホイルで覆い、ペンタセンが蒸着されないようにしている。そこで、アルミホイルで覆われてペンタセンが蒸着されていない部分とペンタセンが蒸着された部分の境界を AFM にて観察したところ、図 3.22 に示すような非常に大きな結晶粒が観察された。偶然にも第 2 層が第 1 層に完全に覆われることなく、部分的に第 1 層が露出する形で第 1 層の結晶粒が明確に大きく成長していることがわかった。

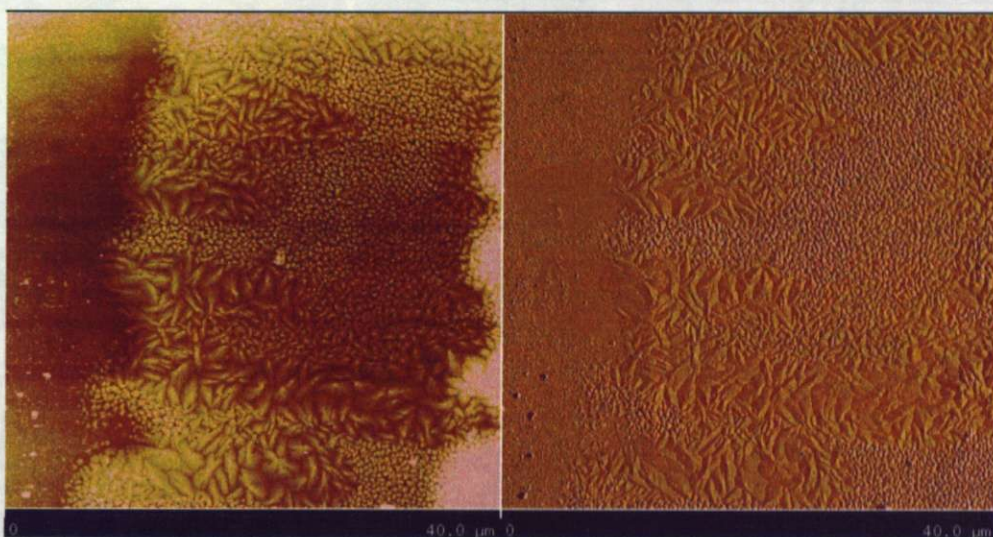


図 3.22 APhS 処理を行った FET 測定用電極基板上に蒸着したペンタセンの AFM 像

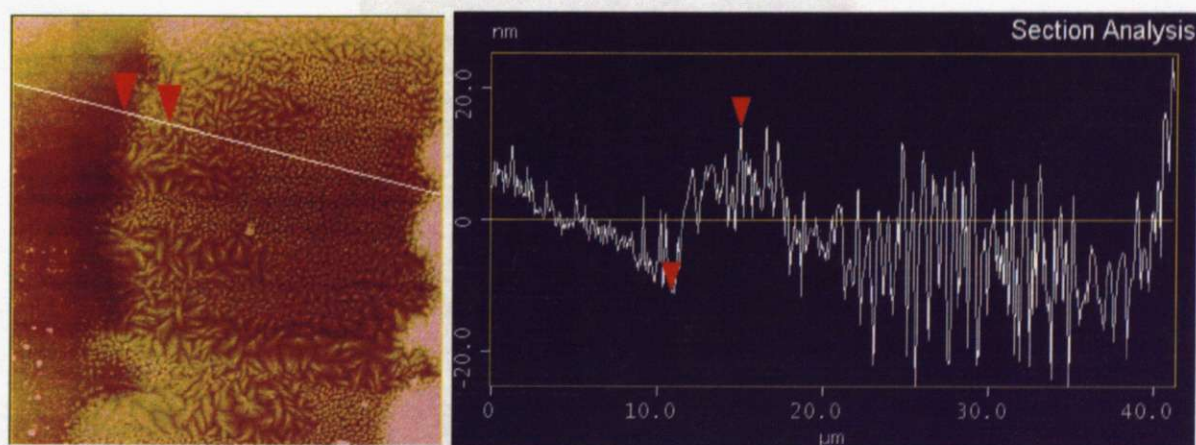


図 3.23 APhS 処理を行った SiO₂ 基板上に蒸着したペンタセンの断面図

一方、APS で表面処理を行った基板に蒸着したペンタセンの結晶粒は大きく成長せず、小さな結晶粒の集合となっていることが図 3.24 からわかる。両者の結晶粒の大きさを比較するため、同一の走査範囲で表示した AFM 像を図 3.26 に示した。



図 3.24 APS 処理を行った FET 測定用電極基板上に蒸着したペンタセンの AFM 像

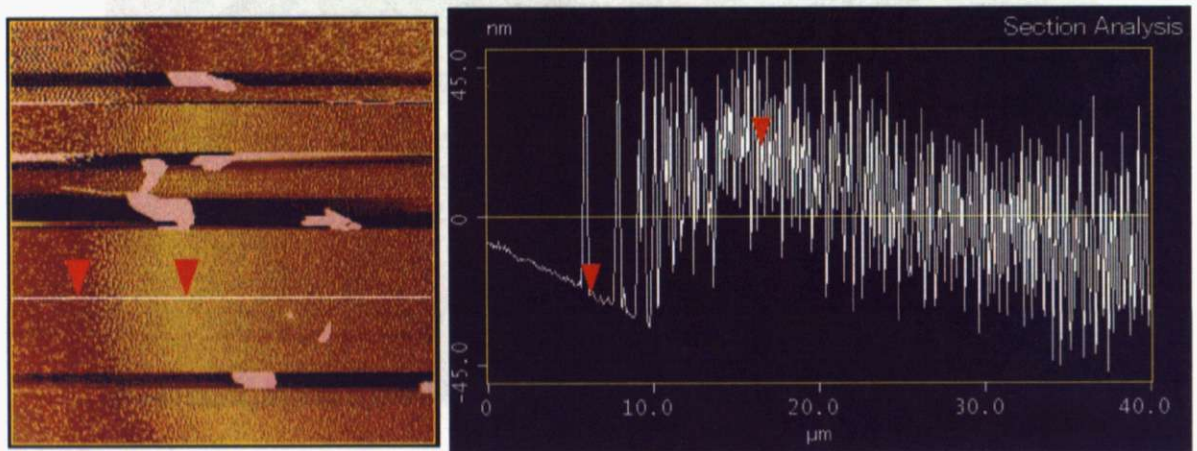


図 3.25 APS 処理を行った SiO_2 基板上に蒸着したペンタセンの断面図

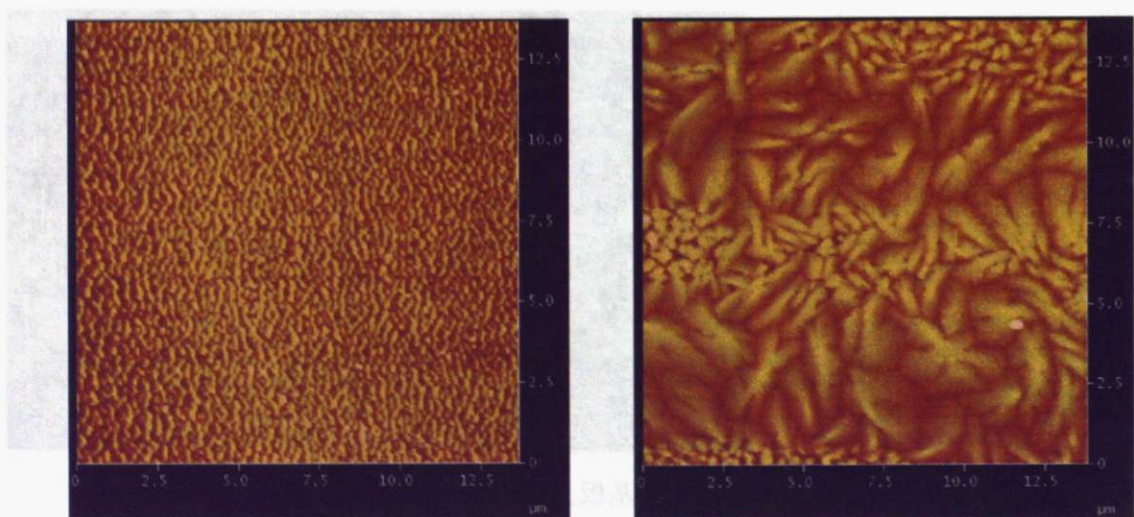


図 3.26 APS(左) 及び APhS(右) で表面処理した基板上に成長したペンタセン結晶粒の拡大図

結晶粒の大きさはペンタセンの電界効果移動度に大きな影響を与えることがわかっている。結晶粒が大きい方が移動度が高いことが時任らによって報告されており [20]、今回ペンタセンで大きな移動度が観測されたのも、結晶粒が大きく成長していることが直接的な原因になっているものと考えられる。

APhS が修飾された SiO_2 の表面状態を調べるため、ペンタセンが蒸着されている部分付近の絶縁膜表面を観察したところ図 3.27 のような AFM 像が得られた。

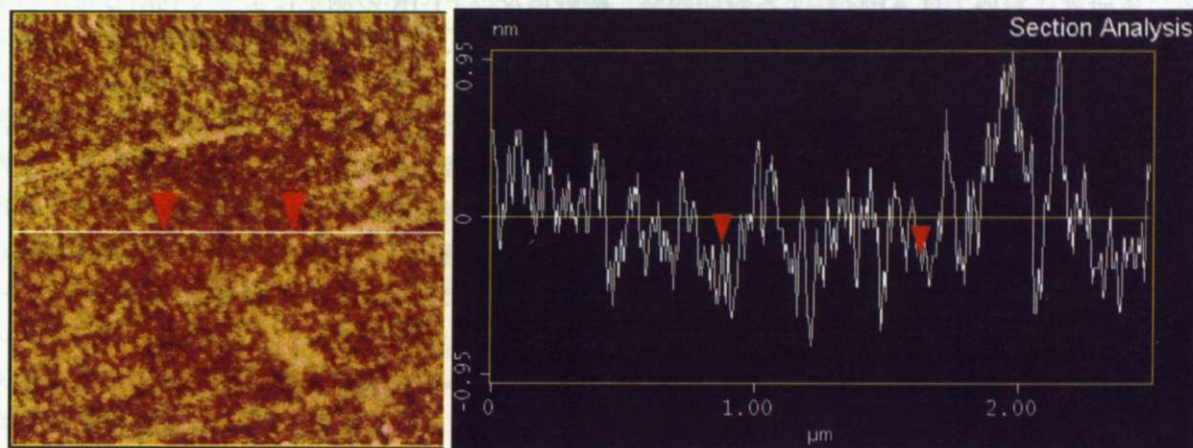


図 3.27 APhS 処理を行った SiO_2 基板表面の AFM 像

図 3.27 からわかるように、表面全体は非常に平坦であり、平均的な凹凸は 0.192 nm であることがわかる。このように平坦な基板の表面状態は、電極を作製せずに SiO_2 にシランカップリング処理を施した基板の AFM 観察を行った場合でも同様に観察できる。



図 3.28 SiO_2 上にスパッタした Pt 上に蒸着したペンタセンの結晶粒の AFM 像 (膜厚: 15 nm)

平坦性がペンタセンのグレインサイズを決定づけている一つの証拠として、 SiO_2 表面に Pt をスパッタしてその上にペンタセンを真空蒸着した試料の AFM 観察結果を図 3.28 に示す。一面に結晶粒が大きく成長している様子を観察することができる。

APhS と比較すると、APS を表面に修飾した場合の SiO_2 表面は平坦性が大きく下がり、所々に大きな凝集物が存在することがわかる。アミン系のシランカップリング処理を SiO_2 に行った過去の論文報告から、APS のようなアルキル基の先端にアミンが位置するシランカップリング剤はア

ミノ基が有する塩基性が強く、分子間同士で水素結合を形成するために SiO_2 表面にシラノール結合の形成が阻害されることが指摘されている [38]。したがって、均質なシランカップリング処理を行うにはグローブボックス内で大気中に含まれる水分を可能な限り排除して、分子間での凝集が起きない程度に十分希薄な溶液を調整し、適切な時間で処理を行わなければならない。

シランカップリング剤が局所的にどの程度の密度で SiO_2 表面と反応し、SAM 形成されているかが、ペンタセンの結晶成長及びそれに伴う FET 特性に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。本研究においては AFM による表面観察、接触角及び FT-IR の測定によって判断したが、実際にどれだけの被覆率でアミンが表面に露出しているのかは、上記の測定の他に XPS などによる測定も必要であり、各々の測定結果を吟味した上で表面状態を考察しなければならない。

アミノ基は優れた電子供与性を持つが、一方で溶液中では塩基性が大きい化合物ほど水素結合による分子間相互作用が大きくなるため、理想的な SAM 形成が阻害されることがわかった。また同時にこのような分子間相互作用が存在するために SiO_2 の表面洗浄方法、シランカップリング剤の溶媒、濃度、漬込時間、水分含有量などに依存して条件が変化し、統一した条件で SAM 形成がなされないこともわかった。実際に数種類のシランカップリング剤で SiO_2 の表面処理を行い、ペンタセンの特性評価を行っている研究報告があるが [39][40]、特に APS による結果、は接触角の値、移動度などのデータが報告者によって大きく異なっている。実際に本研究においても、全く同じ方法で作製した試料でも局所的な電極の状態や結晶粒のグレインサイズによって FET 特性が良いものと悪いもののばらつきがあったため、シランカップリング剤の濃度や漬込時間を変化させることで FET 特性がどれだけ変化するかを表す定量的なデータを示すことは困難であった。今後はこれらの測定を系統的に行い、その上でケルビンプローブによる表面電荷分布を測定して界面の電子状態を詳細に考察することが重要である。

また本研究では、ゲート絶縁膜の表面処理の効果を観察するのみに終わり、チオール分子を用いた表面処理の効果を見出す段階まで到達できなかったため、ゲート絶縁膜及び電極の表面処理によって n 型特性が発現されるかどうかを詳細に調べる必要がある。本研究で得られた知見をもとにして、絶縁膜と電極の双方の表面処理がトランジスタ特性に及ぼされる影響を調べることは大変意義があると思われる。

3.2 水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定

3.2.1 光学測定

紫外可視近赤外吸収スペクトル

通常の導電性高分子であればバンドギャップが大きく数 eV 程度であり、吸収波長が可視領域に存在するために、多くの導電性高分子は溶液にした場合有色の溶液になる。またドーパ量の増加に伴い、ドーパント準位が形成されてバンドギャップが小さくなるため吸収波長は大きくなり、スペクトルに現れるピークの長波長シフトがしばしば観察される。しかし、本研究で用いた水溶性狭バンドギャップポリマーのバンドギャップは光学的には赤外領域に存在するため、UV-Vis-NIR 測定では測定波長の範囲内で目立ったピークは観察されなかった。スペクトルはこのまま長波長領域でも単調に増加するものと考えられる。UV-Vis-NIR スペクトルを図 3.29 に示す。500 nm から長波長側に非常にブロードな吸収が増加している様子が観察される。測定系の波長限界のため、1400 nm 以上の波長領域での吸収は観察できなかった。

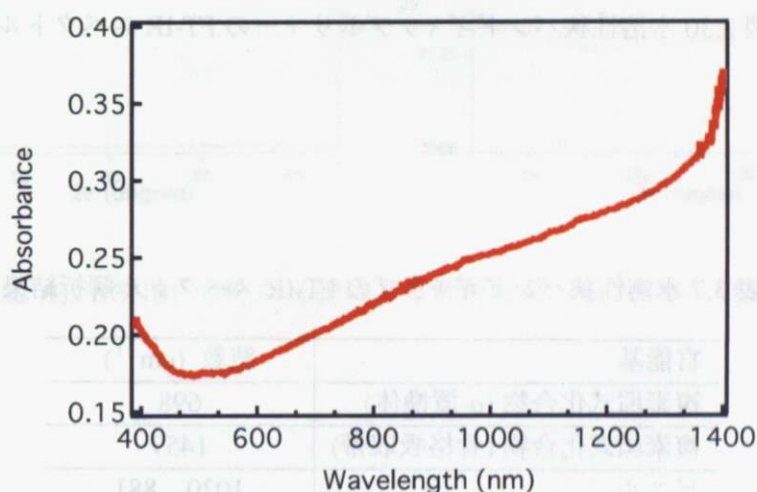


図 3.29 水溶性狭バンドギャップポリマーの UV-Vis-NIR スペクトル

赤外吸収スペクトル

0.19 eV 付近での電子状態をより詳細に知るために、試料の赤外吸収スペクトル測定を行い、図 3.30 のようなスペクトルを得た。測定は粉末状態の試料に対して ATR 法を用いて行った。

0.21 eV (1650 cm^{-1}) 以上の領域で目立ったピークが見られないことから、バンドギャップが 0.21 eV よりも小さいことがわかる。しかしながら、赤外吸収スペクトル測定では赤外領域の波長を持つ光が有機官能基に固有な分子振動を誘起するため、多数の官能基に由来するスペクトルのピークと重なってしまい、水溶性狭バンドギャップポリマーのバンドギャップエネルギーを特定することは困難である。

判別可能な範囲で IR スペクトルのピークの帰属を行うと表 3.7 のようになる。

水溶性狭バンドギャップポリマーの合成段階でパラトルエンスルホン酸、クロラニルを用いて酸化しているため不純物が混在していることは十分に考えられ、可能性の高いものとして溶解度がポリマーと似ている 1,4 ジヒドロキシ-2,3,5,6 テトラクロロベンゼンがある。

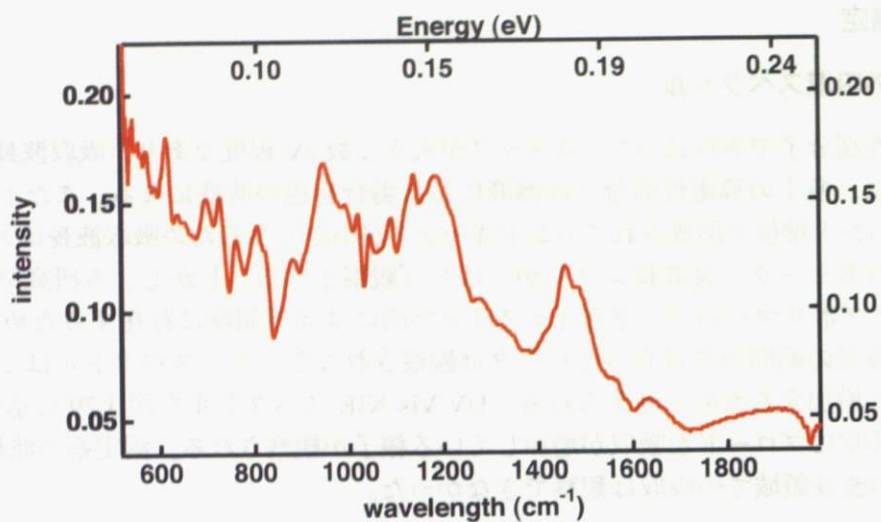


図 3.30 水溶性狭バンドギャップポリマーの FT-IR スペクトル

表 3.7 水溶性狭バンドギャップの FT-IR スペクトル解析結果

官能基	波数 (cm ⁻¹)
複素環式化合物 (<i>o</i> -置換体)	698
複素環式化合物 (骨格吸収帯)	1457
ビニル	1020、881
スルホン酸塩	1191、1137、1043
有機ハロゲン化物	1087
芳香族ケトン	1633

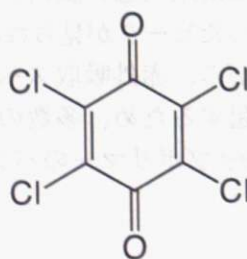


図 3.31 クロラニルの分子構造

粉末 X 線解析

導電性高分子の π - π 相互作用により分子間距離が規則性を持って配列構造を形成すると、X 線構造解析によって複素環の面間距離などがわかる場合がある。そこで、水溶性狭バンドギャップポリマーの粉末試料にて X 線構造解析を試みた。

図 3.2.1 に透過法での測定結果を示す。試料の位置を調整しながら同様の測定を数回行ったが、目立ったピークは観察されなかった。図 3.2.1 の $2\theta = 5^\circ - 45^\circ$ の拡大図を図 3.2.1 に示すが、特徴的なピークは見られない。この結果は水溶性狭バンドギャップポリマーがアモルファス状であることを示している。

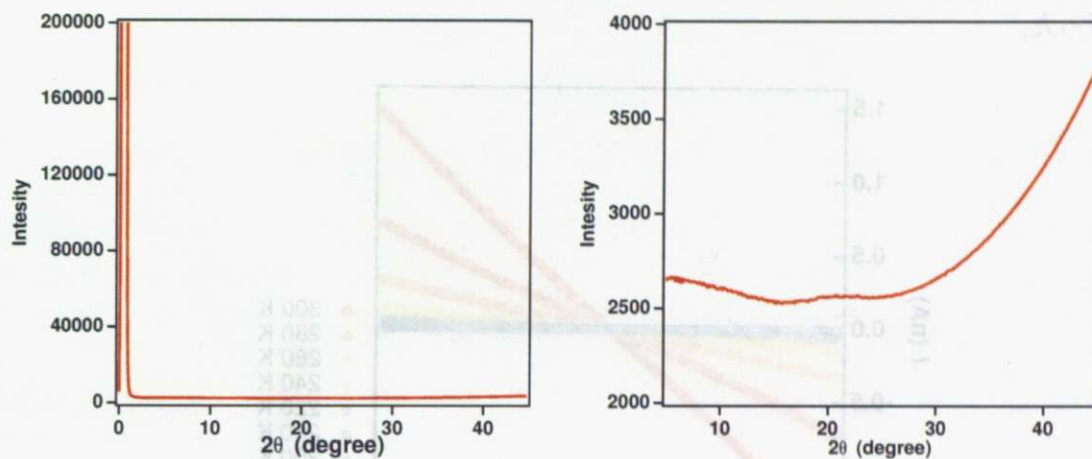


図 3.32 左: WSNBP の粉末 X 線による解析結果、右: $5-45^\circ$ の拡大図

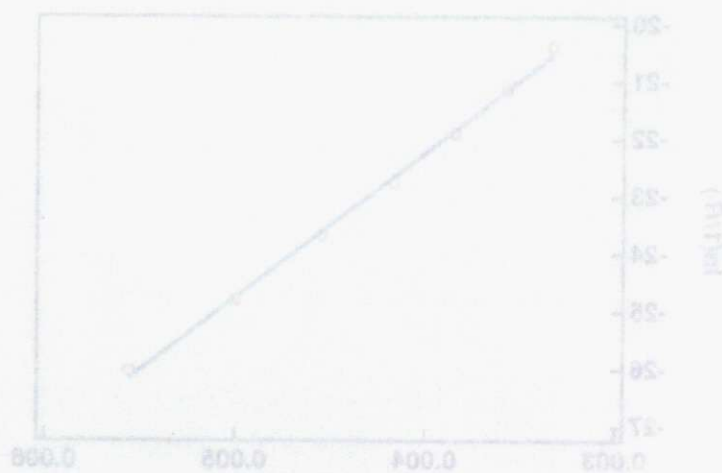


図 3.33 粉末 WSNBP の X 線による解析結果

3.2.2 膜状態での導電率測定

粉末状態での導電率測定

まずパルク状態でどの程度の電気物性を示すのかを調べるために、粉末試料を直接電極上にのせて導電率の温度測定を行った。少量の試料をスパチュラで電極上に擦り付けることで粉末試料の導電率測定を実施した。図 3.33 に各温度における I - V 測定結果を示す。

I - V 特性は、端子間隔が $10\ \mu\text{m}$ の微細電極により 4 端子法にて測定した。各温度で適切に電流の範囲を設定した上で対応する電圧を測定した。また温度変化は $170\ \text{K}$ から $220\ \text{K}$ までは $10\ \text{K}$ 間隔、 $220\ \text{K}$ から $300\ \text{K}$ までは $20\ \text{K}$ 間隔で温度を上昇させ、各温度で十分に温度が安定してから I - V 測定を行った。

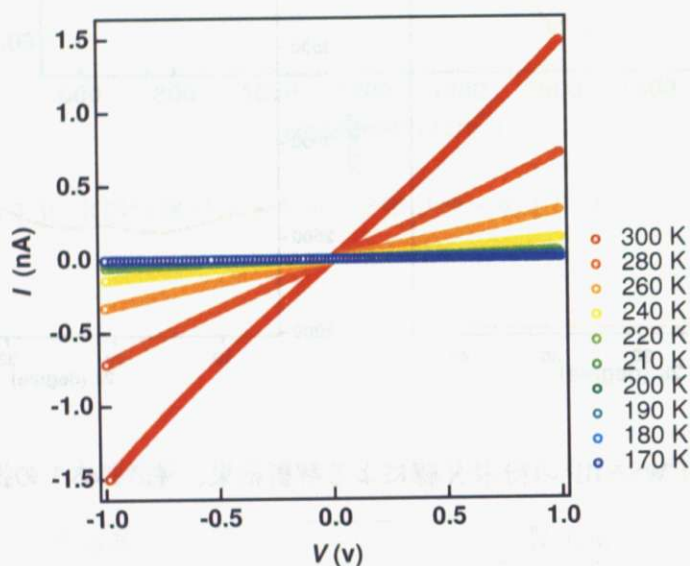


図 3.33 粉末 WSNBP の I - V 特性の温度変化。

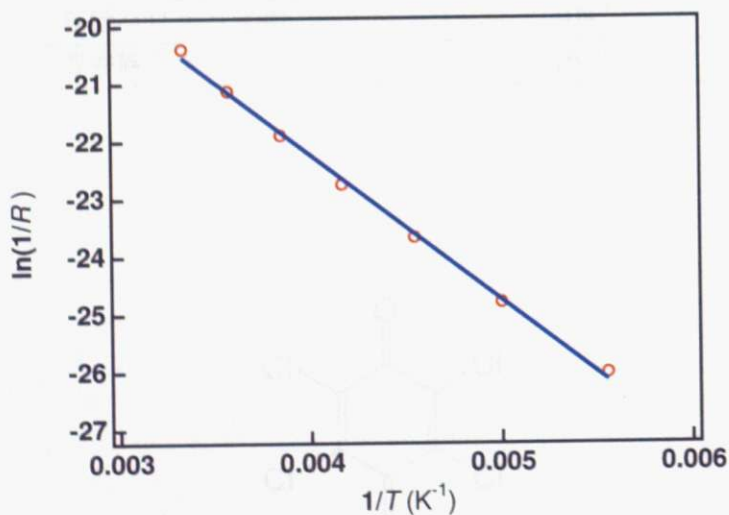


図 3.34 粉末 WSNBP の導電率のアレニウスプロット

温度上昇と共に導電率が大きくなる半導体物性を示した。各温度における I - V 特性は測定範囲内で直線により近似できることから、試料と電極界面はオーミック接合をしていると考えられる。

室温における抵抗値は $7.1 \text{ M}\Omega$ であった。導電率を求めるには電気伝導に寄与している試料の断面積がパラメータとして必要になるが、光学顕微鏡で観察する限りにおいて断面積が正確に求まらないため、厳密な導電率は得られなかった。仮に電極基板上の高さ $10 \mu\text{m}$ の部分までが電気伝導に寄与しているものと仮定すると、室温における導電率はおよそ $1.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}^2$ となる。

各温度での I - V 特性を直線で近似しその傾きの値を 300 K における値で除し、温度の逆数について対数プロットしたグラフを図 3.34 に示す。

直線の傾きより、粉末状態における導電率の活性化エネルギーは 0.22 eV であることがわかった。

キャスト膜の導電率測定

次に $1 \text{ wt}\%$ の水溶液を調製し、電極上に滴下し十分に真空下で乾燥した試料の I - V 測定結果を図 3.35 に示す。

I - V 特性はフォトリソグラフィ法を用いて作製した微細電極により 4 端子法にて測定した (端子間隔: $10 \mu\text{m}$)。各温度で適切に電流の範囲を設定した上で対応する電圧を測定した。また温度変化は 120 K から 200 K までは 5 K ごとに、 200 K から 300 K までは 10 K ごとに、 300 K から 390 K までは 30 K ごとに温度を上昇させ、各温度で十分に温度が安定してから I - V 測定を行った。 I - V 測定結果には 120 K から 400 K までの I - V 特性を示した。

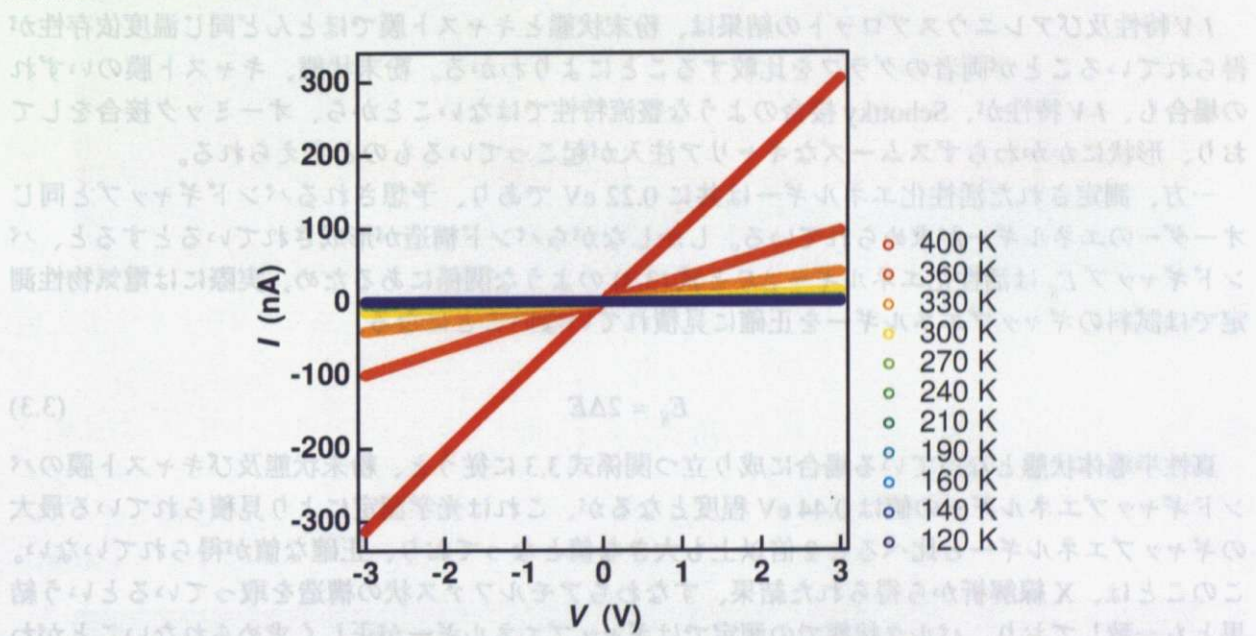


図 3.35 WSNBP キャスト膜の I - V 測定結果

粉末状態と同じく、温度上昇に伴って導電率が大きくなる半導体特性を観察した。各温度における I - V 特性はやはりオーミックであった。室温における抵抗値は $200 \text{ M}\Omega$ であった。キャスト膜のため、スピン塗布した場合と異なり均一な成膜がなされていないので粉末状態と同様に正確な導電率は求められないが、電気伝導に寄与している部分の膜厚を 100 nm と仮定するとキャスト膜の導電率は $9.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ となる。

各温度における直線の傾きをアレニウスプロットした結果を図 3.36 に示す。

室温付近を直線でフィッティングすることにより得られたキャスト膜における導電率の活性化エネルギーは粉末状態と同程度で 0.22 eV であった。

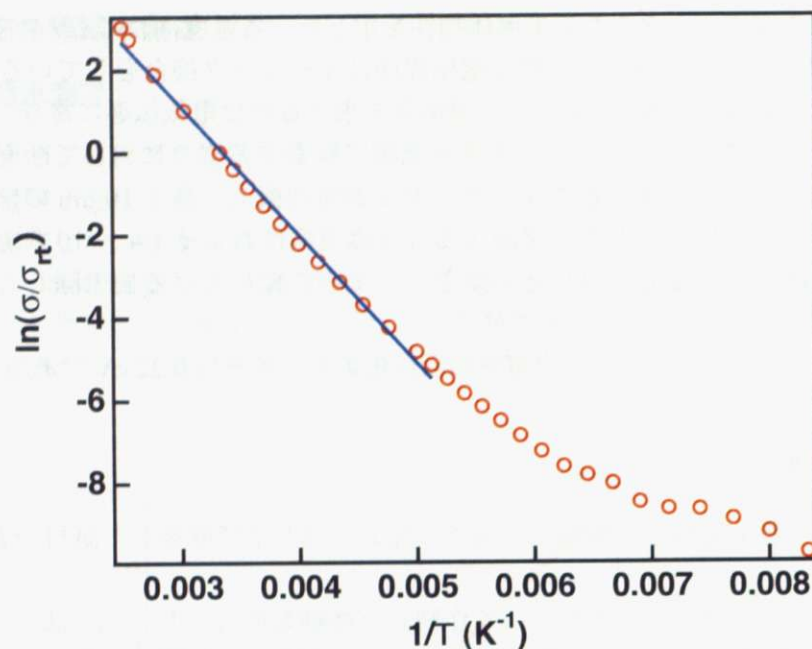


図 3.36 WSNBP キャスト膜の導電率のアレニウスプロット

I - V 特性及びアレニウスプロットの結果は、粉末状態とキャスト膜でほとんど同じ温度依存性が得られていることが両者のグラフを比較することによりわかる。粉末状態、キャスト膜のいずれの場合も、 I - V 特性が、Schottky 接合のような整流特性ではないことから、オーミック接合をしており、形状にかかわらずスムーズなキャリア注入が起こっているものと考えられる。

一方、測定された活性化エネルギーは共に 0.22 eV であり、予想されるバンドギャップと同じオーダーのエネルギーが求められている。しかしながらバンド構造が形成されているとすると、バンドギャップ E_g は活性化エネルギー ΔE と式 (3.3) のような関係にあるため、実際には電気物性測定では試料のギャップエネルギーを正確に見積れていないことになる。

$$E_g = 2\Delta E \quad (3.3)$$

真性半導体状態となっている場合に成り立つ関係式 3.3 に従うと、粉末状態及びキャスト膜のバンドギャップエネルギーの値は 0.44 eV 程度となるが、これは光学測定により見積られている最大のギャップエネルギーと比べると 2 倍以上も大きな値となっており、正確な値が得られていない。このことは、X 線解析から得られた結果、すなわちアモルファス状の構造を取っているという結果とも一致しており、バルク状態での測定ではギャップエネルギーが正しく求められないことがわかった。

膜中での電気伝導では分子間のホッピングに支配されていることから、分子内伝導と分子間伝導を比べたときに、分子間を伝導するのに必要となる活性化エネルギーの方が大きく、分子間伝導の活性化過程が電気伝導において律速となってしまうと考えられる。

3.2.3 分子コーミング法を用いて配向させた試料の観察

分子コーミング法を用いることにより、水溶性狭バンドギャップポリマーの伸張、配向に成功した。分子コーミング法には0.01 wt%の水溶液を用い、水溶液を石英基板上に滴下後、数分間静置した後、 $0.1 \mu\text{l/s}$ で溶液を吸い上げた。

分子コーミング法により得られた水溶性狭バンドギャップポリマーの分子をAFMにて観察したトポグラフィー像を図3.37及び図3.39に示す。図3.37には左に高さ像、右に振幅像を示す。

図3.37において、分子コーミングの流動場はAFM像の右下から左上の方向に働いている。確かに分子が流動場の方向に沿って配向している様子がわかる。

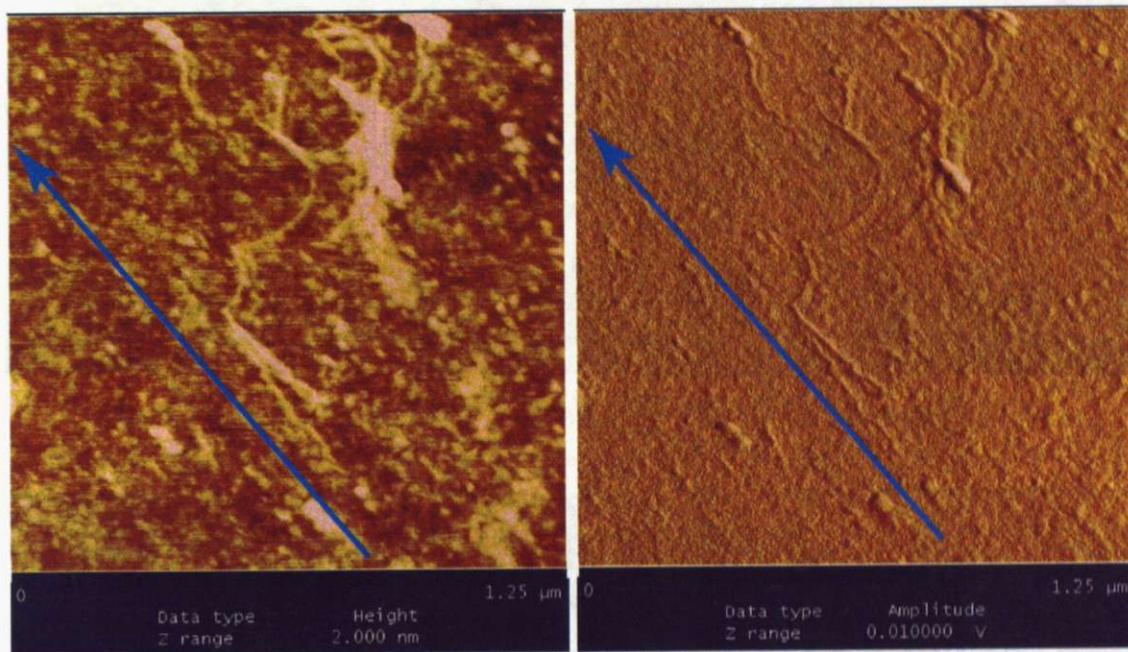


図 3.37 分子コーミング法によって得た WSNBP 単分子ナノワイヤの AFM 像 左: 高さ像 右: 振幅像

図3.37の分子ナノワイヤと思われる部分の断面図を図3.38に示す。AFMの分解能は高さ方向の方が優れているため、断面図から分子ナノワイヤの直径を見積もると約1 nm程の太さを持っており、分子構造から予想される分子の直径と一致した。また鎖長は約500 nm程度と予想されている鎖長よりもやや長い。

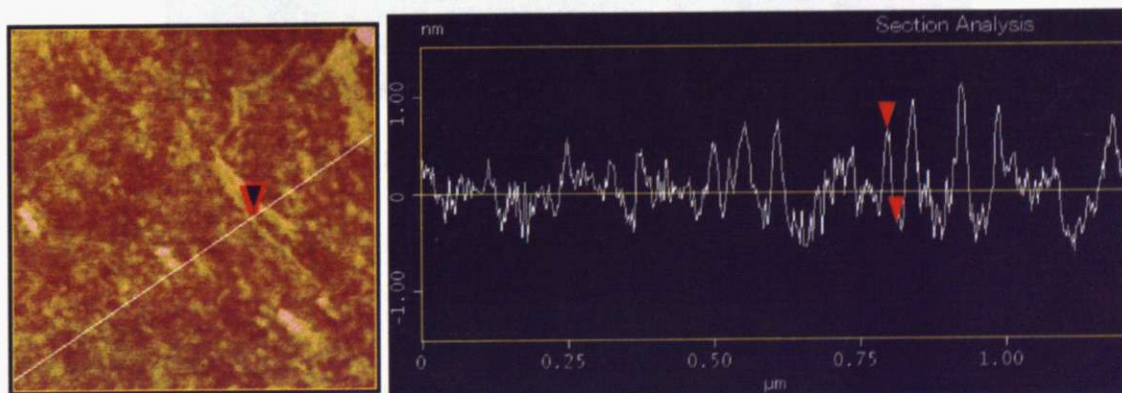


図 3.38 WSNBP 単分子ナノワイヤの AFM 像及びその断面図

同様にして得られた分子ナノワイヤの高さ像、振幅像及び位相像を図 3.39 に示す。分子コーミング時の液滴の流動方向は AFM 像の下から上に向かう方向である。位相像においても一次元構造の部分をはっきりと観察されていることから、水溶性狭バンドギャップポリマーの一次元高分子鎖は分子コーミング法を用いることで、単一分子の状態で配向できることがわかった。図 3.39 における分子の鎖長は 200 nm、直径は 1 nm 程度であり、これらの値からも単一分子と考えられる。他方で、AFM 像の中には 1 本の高分子鎖としては若干太く、長いものも存在する。これらは分子が単離されず、複数の高分子鎖が束となっているものと考えられる。

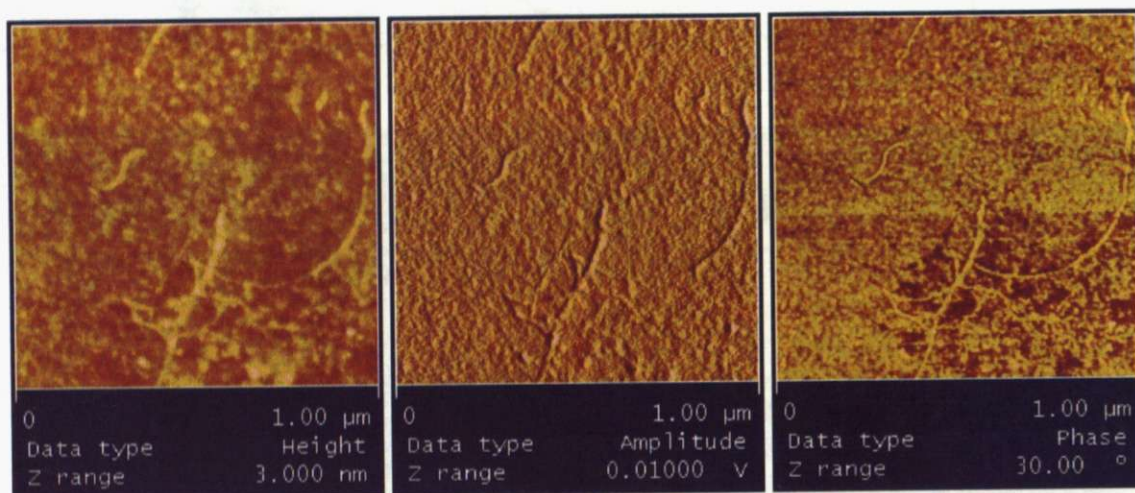


図 3.39 WSNBP ナノワイヤの AFM 像 左: 高さ像 真ん中: 振幅像 右: 位相像

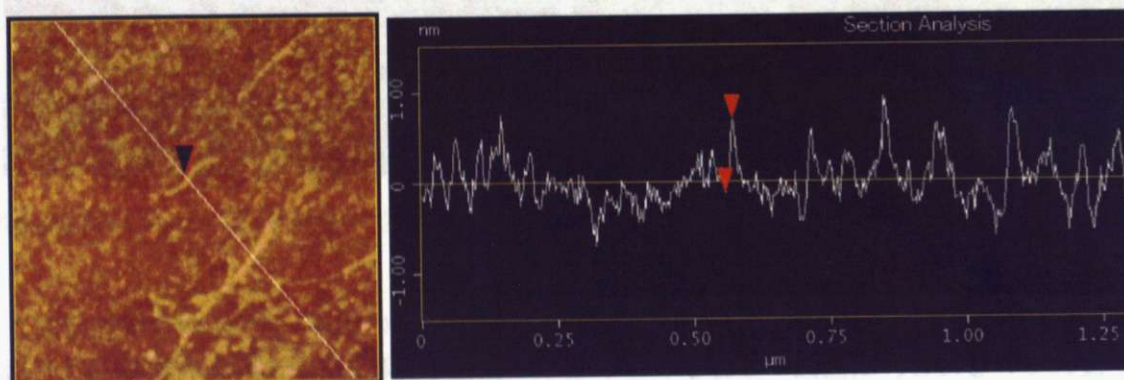
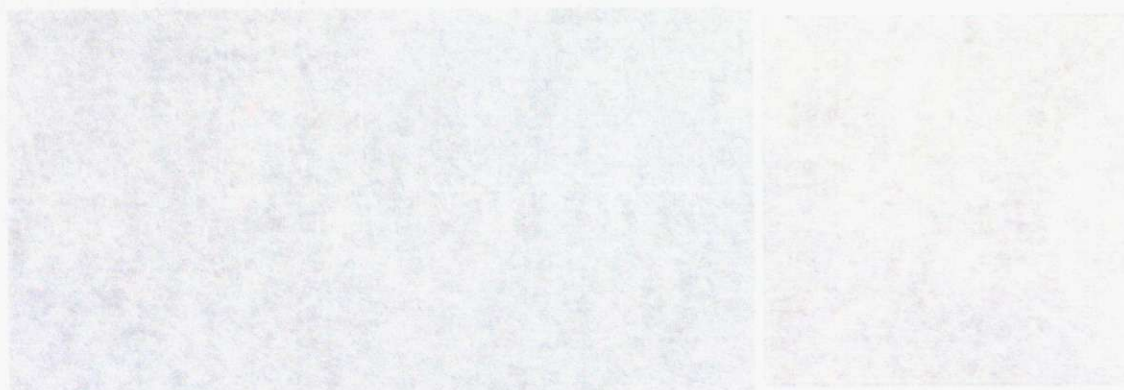


図 3.40 WSNBP ナノワイヤの AFM 像及びその断面図



3.2.4 分子ナノワイヤの導電率測定

分子コーミング法を用いて電極基板上にナノワイヤを載せ、水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定を行った。分子コーミングした溶液試料としては、電極のない SiO_2 基板でナノワイヤが観察された 0.1 wt% の水溶液を用いた。ナノワイヤを基板上に作成すると高分子鎖が外的な環境に直接曝されることになり、赤外領域にバンドギャップを持つ高分子試料は、可視光でさえもエネルギー的には十分に大きいため、分解や電気特性の変化が起こる可能性がある。そこで、コーミングする間や試料を測定系に移動する際などは作業を手早く行い、試料を保存する際はアルミホイルでスチロールケース全体を包み、外的な影響、特に可視光に対して曝露しないように気をつけた。なお、AFM による観察はコーミングを終えた電極基板を用い、導電率測定後に行った。

4 端子微細電極上に得られた分子ナノワイヤの AFM 像を図 3.41 に示す。4 本の微細電極にまたがるようにまたがるようにナノワイヤが横たわっている様子が観察された。

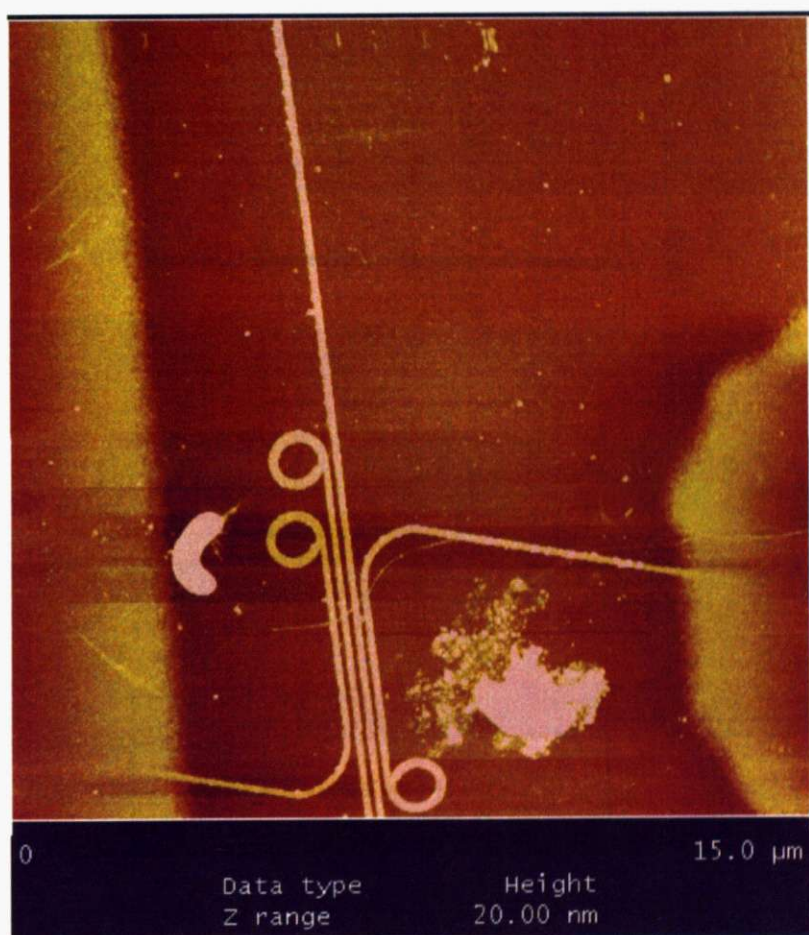


図 3.41 微細電極上の WSNBP ナノワイヤ

ナノワイヤの導電率測定結果を図 3.43 に示す。導電率の測定は真空中及び大気中で行った。端子 1-2 間、端子 2-4 間、端子 3-4 間で導電率を各々測定した結果、有意な電気伝導を示したのは大気中で測定した端子 1-2 間のみであった。端子 2-4 間及び端子 3-4 間も測定を試みたものの、真空中と大気中共に試料をのせない状態で測定した場合の抵抗値と同程度であったことから、端子 1-2 間の 2 端子測定にてナノワイヤの導電率を評価した。

電極間のナノワイヤ (図 3.44) と電極上のナノワイヤ (図 3.45) を AFM 像の断面図で比較すると、いずれも直径が 4 nm 程度になっていることがわかる。また電極上のナノワイヤは鎖長も 3 μm 以上あり、平均鎖長が 260 nm であることを考えると電極上のナノワイヤは単一分子ナノワイヤではなく、複数の水溶性狭バンドギャップポリマーがバンドル状になっているものであると考えられる。大気中における水溶性狭バンドギャップポリマーのナノワイヤの測定より、室温における抵抗値は 620 G Ω であった。直径が 4 nm、長さが 100 nm の円筒形で近似した場合の導電率は 1.3×10^{-4} S/cm となる。この値は、粉末、キャスト膜において測定した導電率と比較するのは困難であるが、推定された粉末やキャスト膜の導電率と比較した場合に、ナノワイヤにおける導電率は前者 2 つの値と同程度であることがわかる。

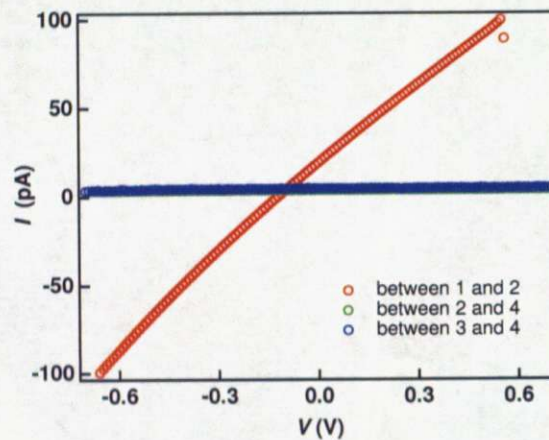


図 3.42 微細電極の各 2 端子間で測定した WSNBP ナノワイヤの I - V 測定結果

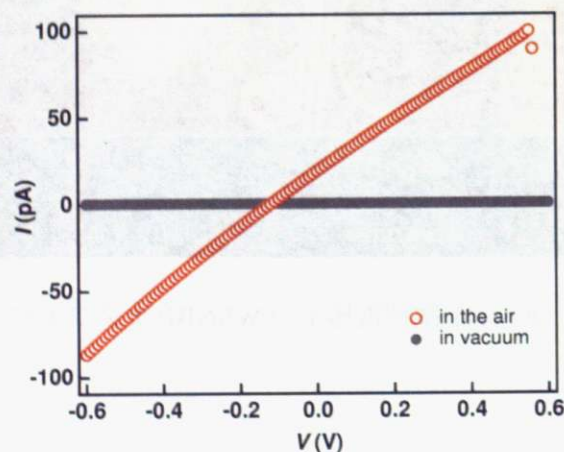


図 3.43 大気下及び真空中で測定した WSNBP ナノワイヤの I - V 特性

図 3.44 及び図 3.45 に測定したナノワイヤの電極付近における断面図を示す。電極上と電極間で共にナノワイヤ部分の高さが 4 nm となっていることから、10 nm の Pt 電極の存在によって、図 3.46 のようにナノワイヤは電極上で大きくたわんでいることが予想される。平坦な SiO_2 基板上で多くの単一分子ナノワイヤが配向している様子を確認することができたが、同じ試料であっても電極が障害物として存在するために、微細電極基板上にナノワイヤを得るのは予想以上に困難であった。

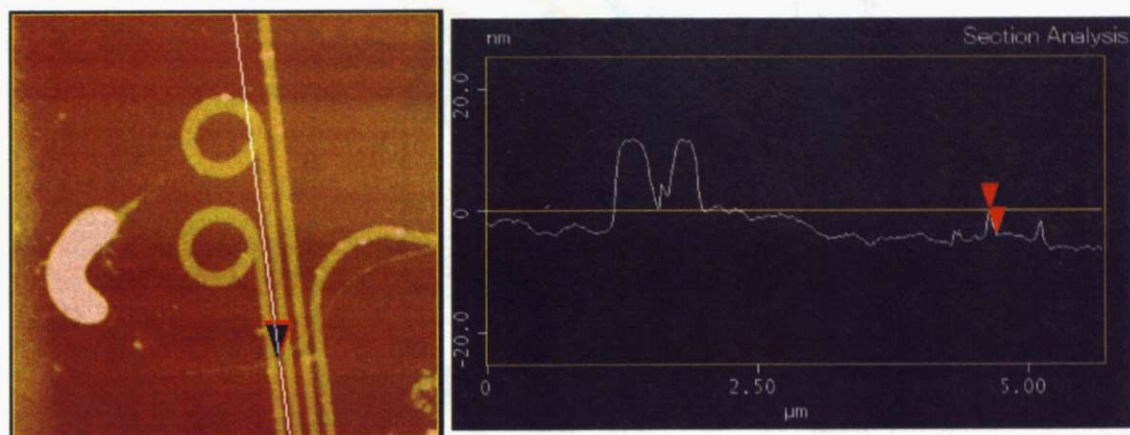


図 3.44 微細電極上、端子間の WSNBP ナノワイヤの AFM 像及びその断面図

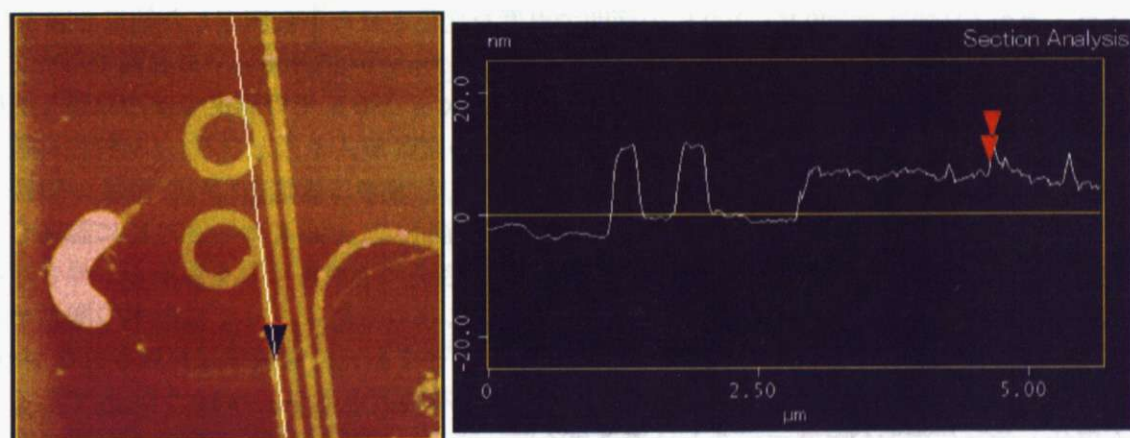


図 3.45 微細電極上、端子上の WSNBP ナノワイヤの AFM 像及びその断面図

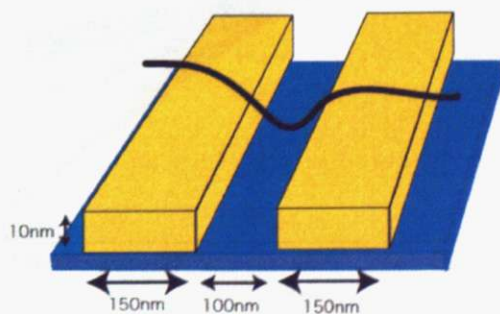


図 3.46 微細電極上のナノワイヤの予想される形態

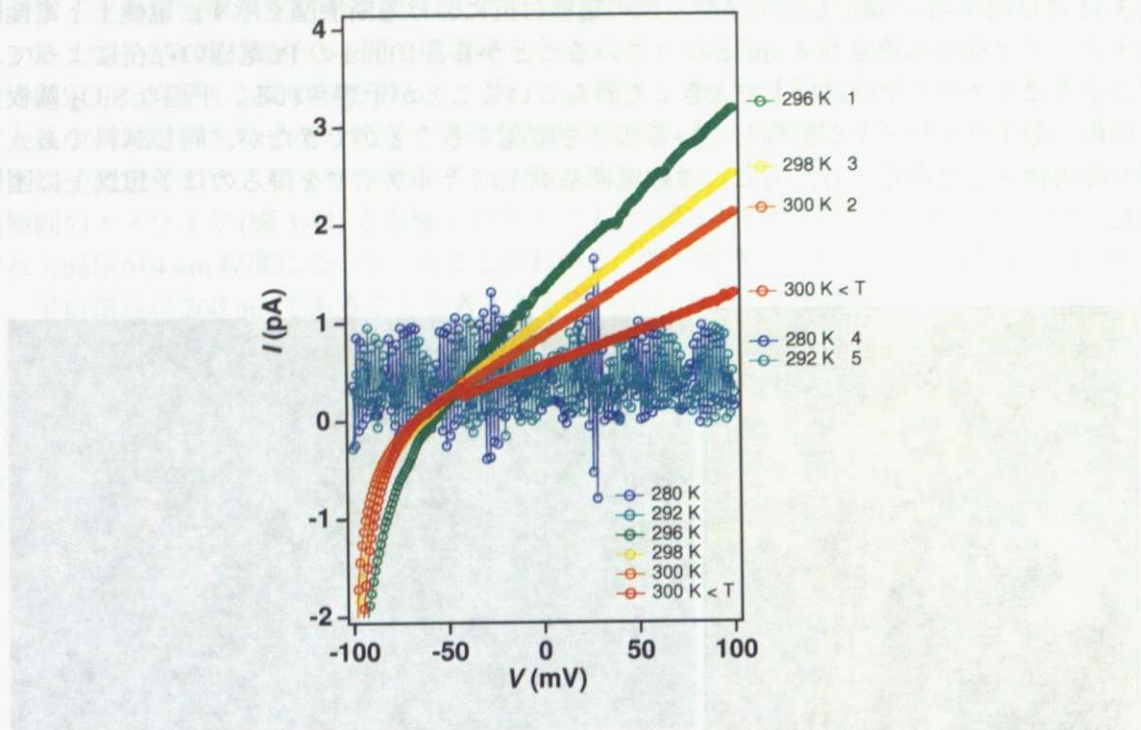


図 3.47 WSNBP ナノワイヤの I - V 特性の温度変化.

ナノワイヤの I - V 特性を 280 K~300 K の範囲で温度を変化させながら測定した結果を図 3.47 に示す。電圧の印加による試料の分解を懸念して、測定は -100 mV から +100 mV の範囲で行った。大気中の水分が凍ると測定系にダメージを与えるため、292 K と 280 K での測定では冷凍機を使用した。試料を流れる電流値が小さいためにコンプレッサの振動がノイズとなり、 I - V 特性は波打っている。グラフの中に示した各 I - V 特性の測定温度に記した数字は測定を行った温度の順番を示す。驚くべきことに、温度上昇に伴って導電率の低下を観測した。296 K から 300 K に温度を上昇させた後、298 K に温度を下げたところ導電率が上がり、さらに 300 K よりも温度を上昇させると導電率が下がっていることがわかる。そこで温度を 296 K よりも低下させて導電率の増大を期待したが、それ以降は導電率が大きく低下し、温度を上下させても元の導電率は再現されなかった。

通常の半導体物性とは異なる挙動が観察されたが、導電率の大きさが 1.3×10^{-4} S/cm であることから金属的な電気伝導が起こっているとは考えにくい。狭バンドギャップの導電性高分子であることから導電率の値は若干小さすぎるようにも思えたが、 I - V 特性がオーミックな直線関係からずれてしまっていることも考慮すると、ナノワイヤの導電率の値は妥当であると考えられる。



3.2.5 キャスト膜の真空下以外の雰囲気下での導電率測定

大気中の H_2O が電気伝導に影響している可能性があることから、キャスト膜試料を周囲の雰囲気を変えて温度測定を行った。測定は真空下、大気下、Ar 雰囲気下の3つの条件で測定した。大気中の湿度はおよそ 75 %であった。大気中の H_2O の存在のため、真空ポンプを用いずに温度を 0°C 以下にすると測定系に氷が生成してしまい正確な測定ができなくなってしまうため、測定温度は 0°C 以下に下げることができず、室温から 10 K 間隔で 400 K までの範囲で測定を行った。図 3.48、図 3.49 及び図 3.50 に各雰囲気下における導電率の測定結果を示す。全ての測定終了後に室温にて再度測定し、各雰囲気下での測定結果が再現することを確認した。

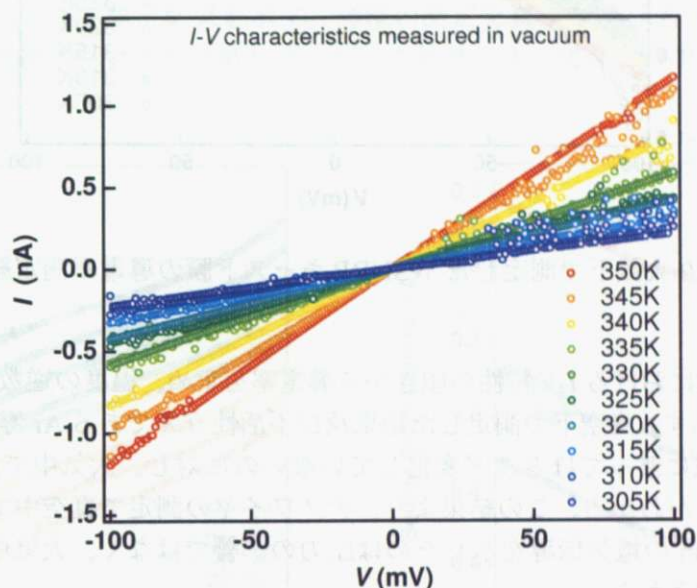


図 3.48 真空下で測定した WSNBP キャスト膜の導電率測定結果

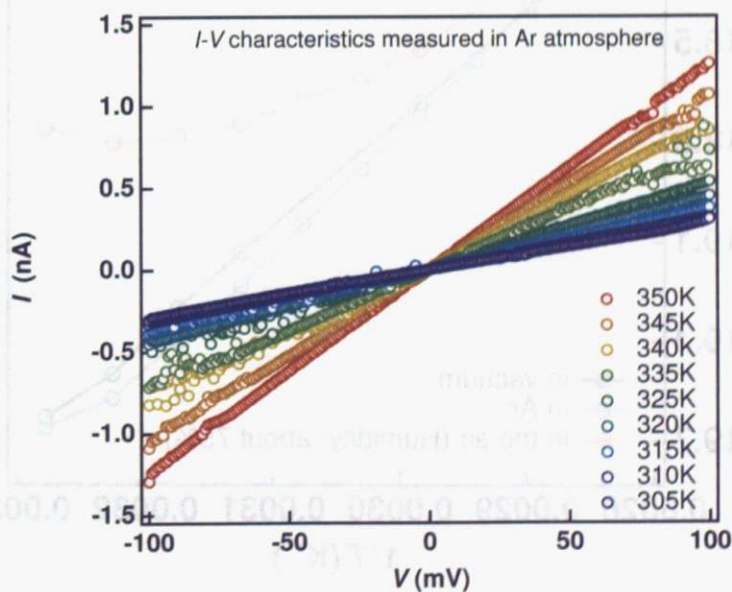


図 3.49 Ar 雰囲気下で測定した WSNBP キャスト膜の導電率測定結果

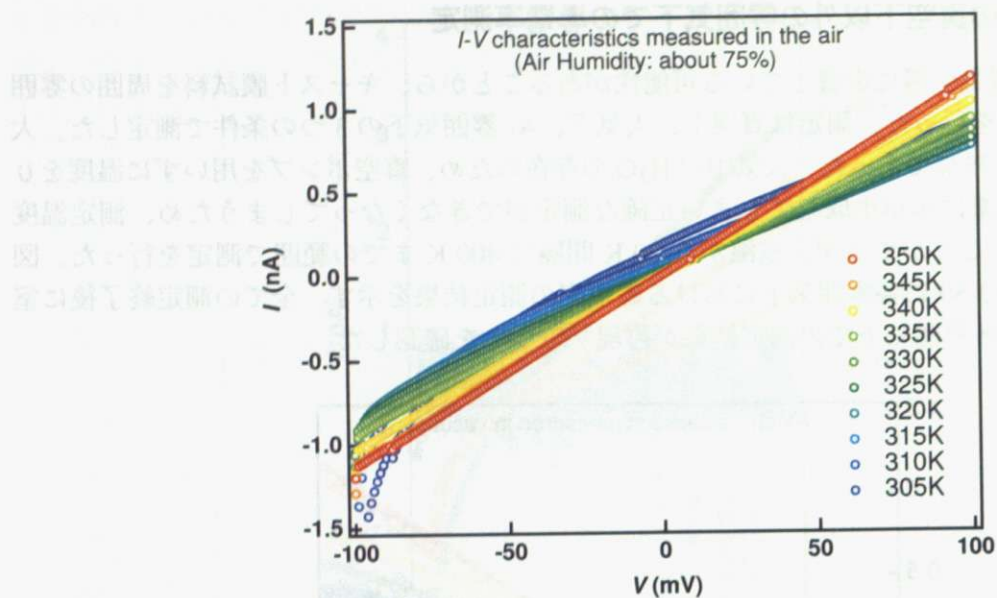


図 3.50 大気下で測定した WSNBP キャスト膜の導電率測定結果

各雰囲気下の各温度における I - V 特性の傾きから導電率を求め、温度の逆数に対してプロットしたグラフを図 3.51 に示す。真空中で測定した結果及び不活性ガスである Ar 雰囲気下で測定した導電率の値が全温度領域に渡ってほとんど変化していないのに対し、大気中で測定した導電率が大きく増大していることがわかる。この結果より、ナノワイヤの測定で真空中で電気伝導を示さず、大気中で 1.3×10^{-4} S/cm の電気伝導を示したのは圧力の影響ではなく、大気中の H_2O が大きく寄与していることが示唆された。

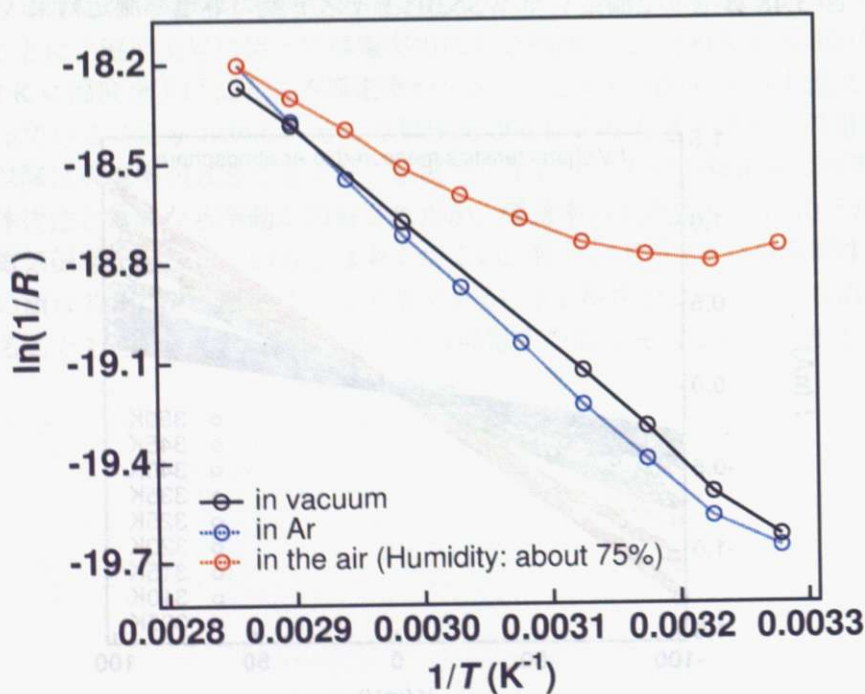


図 3.51 真空中、Ar 雰囲気下及び大気下における WSNBP キャスト膜の導電率の温度測定結果

一般的にキャリアの種類として電子性の正孔や電子、イオン性のカチオンやアニオンが考えられる。粉末、キャスト膜においては真空下でも電気伝導を示していることから、水溶性狭バンドギャップポリマーの持つ小さなバンドギャップに由来する正孔あるいは電子は確かに電気伝導に寄与していると考えられるが、大気中での測定ではカチオンやアニオンによるイオン伝導も観測されている可能性がある。

3.2.6 FET 測定

試料の電気伝導を担うキャリアの特定を行うために FET 測定を試みた。図 3.52 に真空中におけるキャスト膜の試料の FET 測定結果を示す。同様の測定を真空中及び大気中で幾度も試みたが、明確な FET 特性は観測されず電界効果トランジスタ特性によってキャリアを特定することはできなかった。

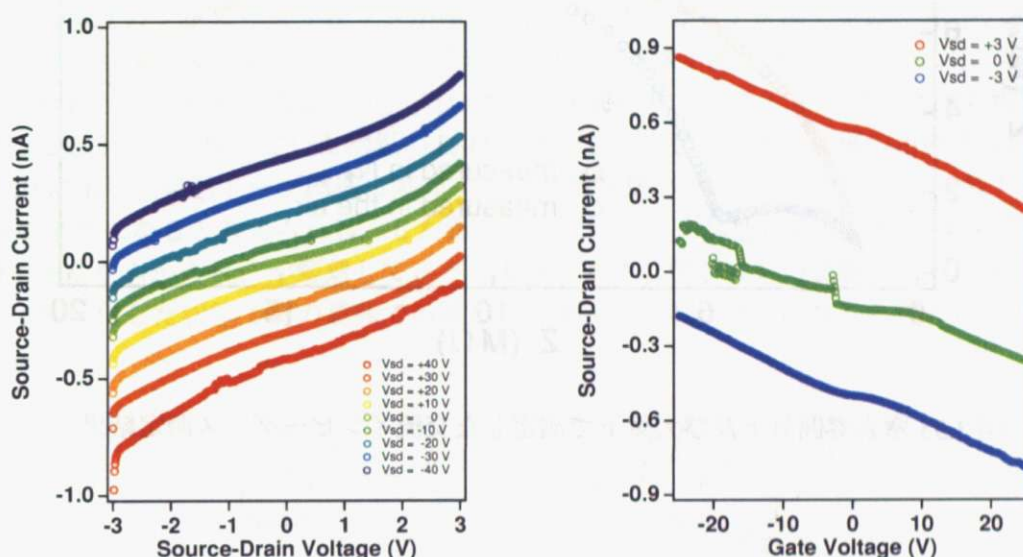


図 3.52 WSNBP の 2 次元膜の FET 測定結果

3.2.7 交流測定

イオン伝導の真偽を確かめることを目的として、交流インピーダンス測定を行った。測定結果を図 3.53 に示す。大気下での測定では高周波領域にイオン伝導に由来すると思われる半円が観測されたが、雰囲気気を窒素に置換して同様の測定を行ったところ、高周波領域の半円は観測されなかった。 コール・コールプロットの結果から、試料のバルク抵抗と界面抵抗を求めた。大気下での測定で $R_b=4.4\text{ M}\Omega$ 、界面抵抗は $R_{if}=22\text{ M}\Omega$ となった。一方、窒素雰囲気下での抵抗値は $R=24\text{ M}\Omega$ となったことから、大気下では特に H_2O の存在によって電気物性が大きく変わることが交流測定からも示唆される結果となった。

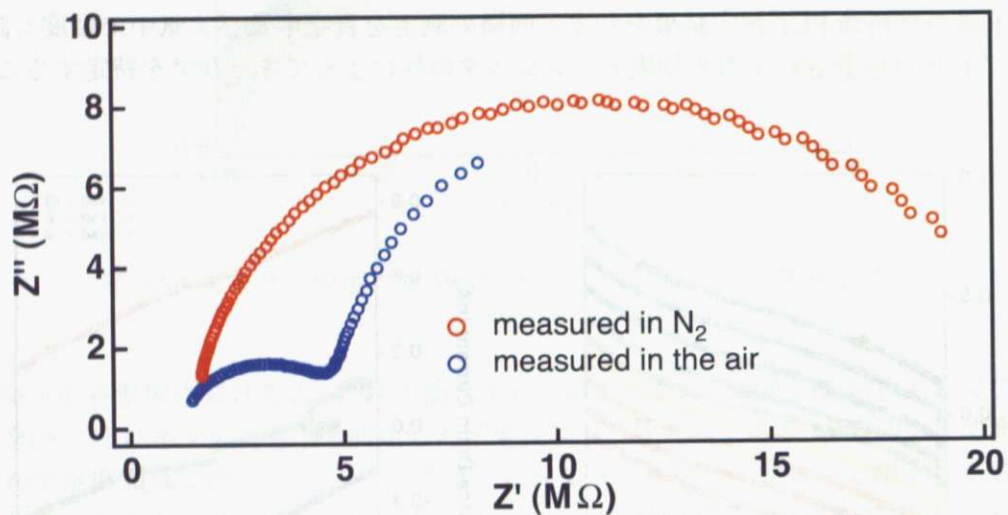


図 3.53 窒素雰囲気下及び大気下で測定した交流インピーダンス測定結果

3.2.8 水溶性狭バンドギャップポリマーの導電機構について

大気下での導電率測定結果より、電気伝導は周囲の環境に H_2O が存在することによってキャリアが解離していることが示唆された。可能性の一つとしてイオン伝導も考えることができるが、高分子イオン伝導体のイオン伝導度の温度依存性はアレニウス型にはならず、アレニウスプロットをした際に以下に示す WLF 型や VTF 型になることが知られている。WLF (Williams-Landel-Ferry) 型、VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) はそれぞれ式 (3.4)、式 (3.5) で表される。

$$\log(\sigma(T)/\sigma(T_g)) = C_1(T - T_g)/(C_2 + (T - T_g)) \quad (3.4)$$

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.5)$$

イオン伝導度のアレニウスプロットが連続的に上に凸のカーブを描く系は、誤差の範囲で WLF 式に適合するが、水溶性狭バンドギャップポリマーのキャスト膜で測定したアレニウスプロットの結果は 300 K から 400 K の領域で下に凸なカーブが得られている。また真空中でも電気伝導を観測できたことから、残留していた溶媒の H_2O を媒介して生じたイオン伝導の可能性は排除できる。

図 1.20 に示した自己ドープ構造に基づく、水溶性狭バンドギャップポリマーのドープ状態は図 3.54 のようになると考えられる。したがって、ドーピング状態になるためには *o*-ベンゼンスルホン酸ナトリウムから Na^+ が解離して *o*-ベンゼンスルホン酸イオンの状態にならないと、完全にイオン化した状態で真の意味での狭バンドギャップポリマーになると考えられる。

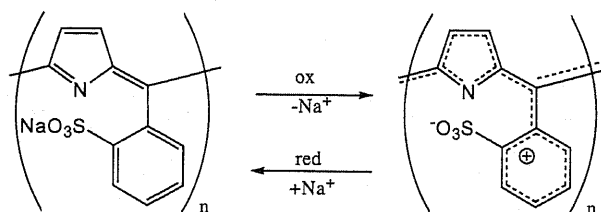


図 3.54 WSNBP の自己ドープ構造

今回測定を行ったキャスト膜の状態では、基板上に滴下した水分を十分に乾燥させた上、真空条件にして測定を行っているため、多くの H_2O は試料表面から除去されて Na^+ が残っている状態にあると推測される。このことは、大気下で測定した導電率の活性化エネルギーが Ar 雰囲気下と真空中での値よりも小さくなっていることから裏付けられる。この傾向はナノワイヤで測定した際にはさらに顕著となり、 H_2O が完全に除去されてしまう真空条件では導電性が発現されなかったものと解釈できる。

図 3.36 に示すキャスト膜のアレニウスプロットで明らかに直線の傾きが異なる低温 (160 K 以下) 領域で式 (1.4) の VRH モデルによるフィッティングを試みた。式 (1.4) の T_0 は状態密度と関連があるため、VRH モデルを適用するにはフィッティングパラメータが不自然とまらない範囲内にあるかどうかを見極める必要がある。水溶性狭バンドギャップポリマーを VRH モデルでフィッティングすると、各次元から求まる T_0 は 3 次元の VRH モデルで $T_0 = 1.0 \times 10^8$ K、2 次元の VRH モデルで $T_0 = 1.1 \times 10^6$ K、1 次元の VRH モデルで $T_0 = 2.5 \times 10^4$ K となり、VRH モデルが適切とされる T_0 の範囲 $10^4 \sim 10^6$ K の範囲に収まるのは 1 次元から 2 次元の間になる。これは、水溶性狭バンドギャップポリマーの 1 次元鎖に沿った電気伝導とキャスト膜にしたことにより 2 次元的な伝導が生

じている結果であると解釈できる。真空下のためキャリアの局在が強いと考え、以下に示す1次元のVRHモデルで電気伝導を考察する[42]。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \quad (3.6)$$

$$T_0 = \frac{16}{k_B N(E_F) \alpha^3} \quad (3.7)$$

となるため、フェルミ準位付近での状態密度の値として 10^{45} J/m^3 を仮定すると局在領域の大きさはおよそ 46 nm^3 程度となり、局在長はおよそ 3.6 nm である。これは分子構造から推測すると局在長が8ユニット程度に相当することがわかった。

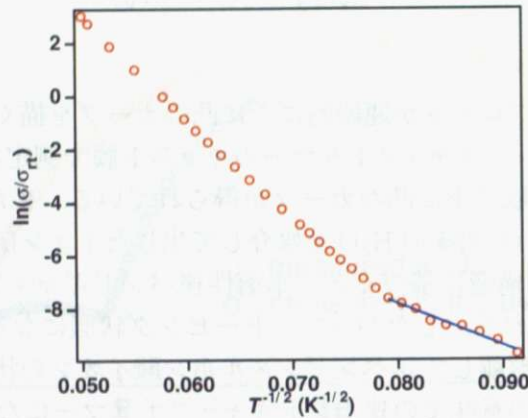


図 3.55 1次元 VRH モデルによるフィッティング

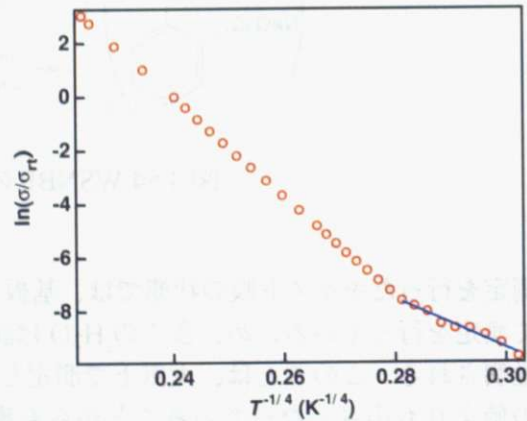
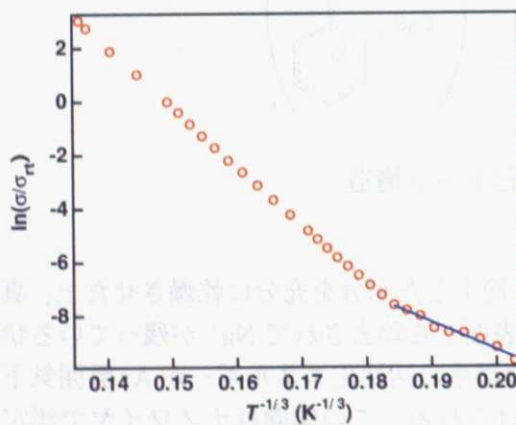


図 3.56 2次元 VRH によるフィッティング 図 3.57 3次元 VRH によるフィッティング

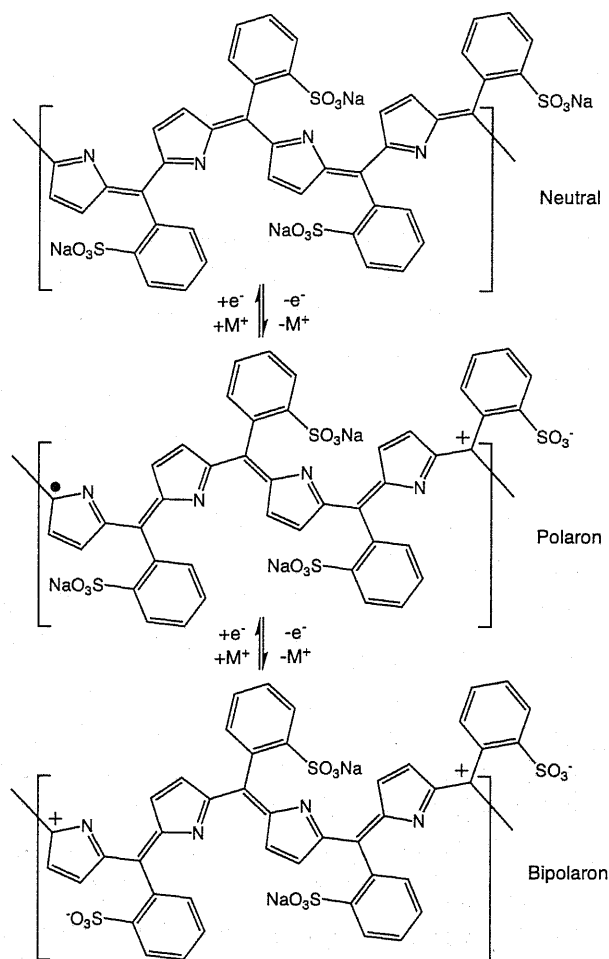


図 3.58 水溶性狭バンドギャップポリマーにおけるポーラロン及びバイポーラロンの形成過程

第4章 結論

本研究ではペンタセン有機薄膜トランジスタの FET 特性評価及び水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定を行った。

ペンタセン有機薄膜トランジスタにおいて、シランカップリング剤及びチオール分子の SAM 形成による n 型ペンタセン FET 特性の発現を目標としたが、n 型特性は観察されなかった。しかし、閾電圧の低下を SAM の効果として観察することができた。アミンが SiO_2 表面に存在することにより基板表面全体が正に分極し、電子が引きつけられたことにより p 型 FET が駆動するための電圧が通常よりも大きく必要となった結果であると考えられる。

APS と APhS を比較した場合に、APS では水素結合による分子間相互作用が強くなり良好な SAM 形成が困難なのに対して、APhS では良好な SAM が形成されることでペンタセンの移動度に大きな影響が現れることがわかった。良好な SAM 形成がなされた場合には、蒸着したペンタセンの結晶粒が大きく成長し、その結果比較的大きな移動度が得られることがわかった。また、APhS でゲート絶縁膜を処理した電極基板ではバイアスストレス耐性が観察された。ゲート絶縁膜表面に存在する -OH 基はトラップ電荷としてはたらくが、APhS では良好な SAM 形成がなされるために -OH によるキャリアのトラップが減少し、バイアスストレスの効果が少なくなったものと考えられる。

水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定は固体粉末、キャスト膜、分子コーミング法によって得られたナノファイバーの 3 つの形状について測定を行った。固体粉末及びキャスト膜について、導電率の温度測定から得られた活性化エネルギーは 0.22 eV であることがわかった。光学的測定から得られた 0.19 eV 以下のバンドギャップ値を考慮すると、この活性化エネルギーの値は大きい、これは粉末 X 線解析の結果からも明らかのように、高分子試料が結晶性に乏しいために、分子間のホッピングに要する活性化エネルギーと考えられる。測定試料の断面図が正確にわかるナノファイバーの AFM 像観察結果より、水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率は大気中にて $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度であることがわかった。

大気下、Ar 雰囲気下、真空中における導電率の温度依存性測定から、水溶性狭バンドギャップポリマーの電気伝導には大気中の水が大きく寄与していることが示唆された。交流法による測定結果も水の存在が電気伝導に関わっていることが示唆された。またこの事実は導電性高分子の自己ドーピング構造を考慮すると妥当な結果であり、水溶性狭バンドギャップポリマーは雰囲気に水が存在することで自己ドーピング構造が達成されることが明らかとなった。

真空化で行った導電率測定の結果より、低温における導電機構は擬 1 次元あるいは 2 次元的可変領域ホッピングモデルが妥当であることがわかった。これは導電性高分子の持つ低次元性に由来するものと思われる。また一次元の可変領域ホッピングモデルで考えると、局在長は分子 8 ユニット程度であることがわかった。

FET 測定によりキャリアの特定を試みたが、FET 特性は観察されなかった。これは、自己ドーピング構造によって、ギャップ内にドーピング準位が十分に形成されてしまっていることから、電界を試料にかけたときに電場によって誘起されるキャリアが殆ど存在しないためであると考えられる。

謝辞

本論文を終えるにあたり、お世話になった方々へ感謝の意を表したいと思います。

まずは研究の方向性を導き、結果及び考察の全般に渡って適切な助言をいただいた伊藤耕三教授に厚く御礼申し上げます。

日立製作所基礎研究所主任研究員、東京工業大学理工学研究科物性物理学専攻の橋詰富博連携教授には、心地よい実験環境で数々の装置を使わせていただいた上に、研究に対する助言と論文の作成に対してきめ細かな指導を賜りました。心から御礼申し上げます。

日立製作所基礎研究所の平家誠嗣博士には電界効果トランジスタの測定方法、交流インピーダンスの測定系の全般に渡り、その構成とプログラム、電子回路の設計・組み立てに際して大変お世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

導電性高分子の電気物性に関して、折に触れて適切なアドバイスと研究方針を与えて下さいました、東京農業工業大学 BASE の下村武史準教授には誠にお世話になりました。ありがとうございました。

論文の作成にあたり、助教の酒井康博氏には細部に渡ってアドバイスと指導をいただいたきました。誠にありがとうございました。

同様のテーマで研究されていた伊藤研究室博士課程3年の市原秀紀氏には、測定結果の解釈や研究方針に関して様々な協力をしていただきました。研究面以外にも色々と気に懸けていただき、非常に感謝しております。

伊藤研究室博士課程3年の飯田恭宏氏には、実験方法について研究を進める上で貴重なアドバイスをいただきました。ありがとうございました。

日立製作所日立研究所研究員・伊藤研究室博士課程1年の川崎昌宏氏には有機 TFT の実験方法や試料について助言していただき、大変参考になりました。ありがとうございました。

関西大学の松本昭教授並びに青田浩幸準教授には水溶性狭バンドギャップポリマーを提供していただいただけでなく、試料に関する疑問点に対して適切に返答していただいたこと、また実験結果の解釈と実験方針に関して適切なアドバイスをいただきました。厚く御礼申し上げます。

他にも、ここにお名前を挙げるのでできなかった数多くの方々に支えられ、恙無く研究が進められたことに対して、皆様に改めて感謝したいと思います。ありがとうございました。

最後に研究生生活を温かく見守ってくれた家族に感謝の意を表して、本論文を終わりたいと思います。

参考文献

- [1] Y.Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.* **18** 60 (1997).
- [2] A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [3] M. A. Reed and J. M. Tour, *Scientific American* **6**, 86 (2000).
- [4] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett and J. M. Tour, *Science* **286**, 1550 (1999).
- [5] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams and J. S. Heath, *Science* **285**, 391 (1999).
- [6] C. P. Collier, G. Mattersteg, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beerly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and J. S. Heath, *Science* **289**, 1172 (2000).
- [7] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **96**, 537 (1996).
- [8] H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso and T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **63**, 8632 (1998).
- [9] H. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jong and D. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1458 (2000).
- [10] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [11] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller and P. Acouris, *Nano lett.* **1** 9 (2001).
- [12] C. R. Newman, C.D. Frisbie, J. Breda, P. C. Ewbank and K. R. Mann, *Chem. Mater.* **16**, 4436 (2004).
- [13] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, G. Schitter, *J. Appl. Phys.* **96** 6431 (2004).
- [14] ネビル モット 著, 小島忠宣, 小島和子 訳: 非晶質材料の電気伝導 (第二版) (現代工学社, 1988).
- [15] 高分子学会 編: 電子機能材料 (共立出版株式会社、高分子機能材料シリーズ 5、1992).
- [16] 吉村 進 著, 高分子学会 編: 導電性ポリマー (共立出版, 高分子新素材 One Point 5、1987).
- [17] H. Watanabe et al., *Thin Solid Films* **438**, 462 (2003).
- [18] 伊与田 正彦 編著: 材料有機化学 (朝倉書店、2002).
- [19] 長谷川 悦雄 著: 有機エレクトロニクス (工業調査会、2005).
- [20] 進化する有機半導体 有機エレクトロニクス創成へ向けた光・電子機能デバイスへの応用最前線 (エヌ・ディー・エス, 2006).
- [21] 吉野 勝美 著: 有機 EL のはなし (日刊工業新聞社、2003).

- [22] N. S. Sariciftci, *Mater. today* **9**, 36 (2004).
- [23] A. Facchetti, *Mater. today* **10**, 28 (2007).
- [24] C. Reese and Z. Bao, *Mater. today* **10**, 20 (2007).
- [25] A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1058 (1987).
- [26] A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, N. Colaneri, J. Chen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Synth. Met.* **20**, 151 (1987).
- [27] Y. Ikenoue, J. Chiang, A. O. Patil, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2983 (1988).
- [28] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **113** 2665 (1991).
- [29] X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Boveczko, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 2545 (1996).
- [30] M. S. Freund and B. Deore: *Self-Doped Conducting Polymers* (Wiley, 2007)
- [31] S. A. Jenekhe, *Nature* **322**, 345 (1986).
- [32] M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6791 (1995).
- [33] S. Akoudad, J. Roncali, *Chem. Commun.* 2081 (1998).
- [34] 網内雄太, 青田浩幸, 松本昭, 高分子討論会予稿集, **55** 2N03 (2006).
- [35] 日本化学会 編: 実験化学講座 7 電気物性, 磁気物性 (第 5 版) (丸善株式会社, 2004).
- [36] 有機化合物のスペクトルによる同定法 -MS, IR, NMR の併用- (第 6 版) (東京化学同人, 1999).
- [37] J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim and J. W. Park, *Langmuir* **12**, 4621 (1996).
- [38] F. Zhang and M. P. Srinivasan, *Langmuir* **20**, 2309 (2004).
- [39] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa, *Nat. Mat.* **3** 317 (2004).
- [40] J. Takeya, T. Mitani, C. Goldmann, C. Krellner and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **85** 5078 (2004).
- [41] A. Bensimon, A. Simon, A. Chiffaudel, V. Croquette, F. Heslot and D. Bensimon, *Science* **265**, 2096 (1994).
- [42] 佐光 貞樹: 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士論文 (2006).