

# 博士論文

## 2次元単結晶有機半導体の構造・物性・デバイス

(Structure, physics, and devices of 2D organic semiconductor single crystals)

山村 祥史



東京大学大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

2019 年度  
博士論文

2次元単結晶有機半導体の構造・物性・デバイス

(Structure, physics, and devices of 2D organic semiconductor single crystals)

山村 祥史



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	有機電界効果トランジスタ (OFET)	3
1.2	高移動度有機半導体の開発	5
1.3	接触抵抗	8
1.4	2次元有機半導体結晶の開発	15
1.5	本研究の目的と概要	19
第 2 章	2次元単結晶有機半導体の作製	21
2.1	研究背景	22
2.2	連続エッジキャスト法による2次元単結晶薄膜の作製	26
2.3	2分子層単結晶 OFET の特性評価	32
2.4	大面積2次元単結晶有機半導体の作製	35
2.5	結論	42
第 3 章	2次元単結晶有機半導体のキャリア伝導特性	45
3.1	研究背景	45
3.2	2次元単結晶の面内の伝導特性評価	50
3.3	2分子層と3分子層 OFET の接触抵抗の評価	57
3.4	結論	63
第 4 章	2次元単結晶有機半導体の構造	67
4.1	研究背景	67
4.2	XRR 測定	69
4.3	NEXAFS 測定	82
4.4	1分子層単結晶における構造変化とキャリア伝導特性の関係	88
4.5	結論	89
第 5 章	2次元単結晶有機半導体のデバイス応用	91
5.1	研究背景	91
5.2	2分子層単結晶 OFET の高周波応答特性の評価	93

---

5.3	2 分子層単結晶 OFET のさらなる応答速度の向上 . . . . .	99
5.4	結論 . . . . .	109
第 6 章	総括	111
参考文献		113
研究発表		123
謝辞		127

# 第 1 章

## 序論

本研究では、僅か数分子層の厚みからなる 2 次元単結晶有機半導体が溶液プロセスによって  $100 \text{ cm}^2$  の大きさにわたって成長し、集積回路へと応用できることを見出した。本学位論文は、そのような巨大な分子性結晶における集合体構造と、その結果として得られる特徴的な物性、さらにこれからの Internet of Things (IoT) 社会を支える膨大なセンサデバイスに搭載可能な低コストの集積回路への応用が期待される電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor : FET) に関するものである。

現代社会を支える集積回路の内部で高度な演算処理を行う FET において on 状態と off 状態をスイッチする機能を担っているのは、サブ mm の厚みを有する単結晶シリコンの nm スケールの表面のみである。したがって、数 nm の厚みしかない 2 次元単結晶有機半導体薄膜は、使われている材料のほとんどが論理スイッチとしての機能を担うという究極の材料効率を有するため、IoT 社会で求められる単位面積当たりのコストが極めて低い半導体材料である。また、グラフェンや遷移金属カルコゲナイドのような無機の原子層状物質よりもはるかに大きな 2 次元結晶薄膜を信頼性が高い手法によって形成できるため、大規模な集積回路への応用が現実に可能な実用材料である。

このような大面積の 2 次元単結晶有機半導体薄膜は、有機分子が自発的に秩序構造を形成する自己組織化によって形成される。生体中の細胞膜を構成するリン脂質分子の二重膜構造は自然界で見られる自己組織化現象の最たる例であり、分子が集合体を形成することで生体活動の維持に不可欠な機能を果たしている。本研究で扱う  $\pi$  電子骨格を持った有機分子は、van der Waals (vdW) 力などの弱い分子間相互作用によって自己組織的に薄膜を形成することで半導体としての性質を示す物質である [1, 2]。共有結合によって原子同士が結びついたシリコンに代表される無機半導体の結合エネルギーが数 eV 程度であるのに対して、弱い vdW 相互作用で分子が凝集した有機半導体の結合エネルギーは多くの場合 10–100 meV 程度である (図 1.1)。このような弱い結合によって結びついた有機半導体は、機械的な曲げや歪みに対する高い耐久性や溶液プロセスとの親和性といった無機半導体とは異なる特長を示すことから、次世代半導体材料として注目を集めている。2000 年ごろまで有機半導体の移動度は  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度に限られていたが、近年の材料開発とプロセス技術の進歩によって有機半導体の移動度は飛躍的に向上した。特に、分子が周期的に配列した単結晶有機半導体は、結晶粒界の影響を排除した材料本来のキャリア輸送特性を引き出すことができるため、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上のキャリア移動度を示す [3, 4]。高移動度の単結晶を活性層に用いた電界効果トランジスタ (Organic Field-Effect Transistor : OFET) は、生産コストが低いという有機半導体の特徴を生かして、物流管理用の Radio Frequency Identification (RFID) タグなど大

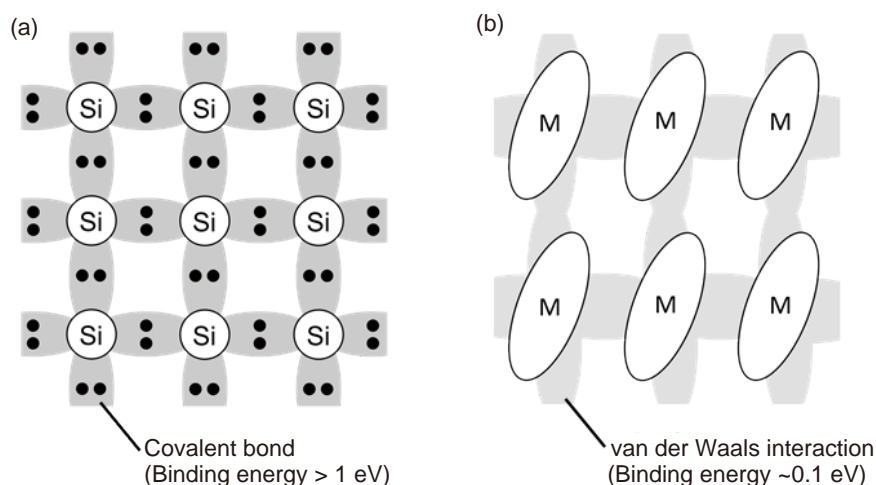


図 1.1 無機半導体と有機半導体の比較 [5]. (a) 原子同士が共有結合で結びついた無機半導体と (b) 弱い vdW 相互作用によって凝集した有機半導体の模式図.

量に安価なデバイスが必要な産業分野への応用が期待される.

しかしながら, OFET の実用化には依然として課題も残されている. 高品質な単結晶有機半導体の作製には気相成長法を用いることが一般的であったが, 得られる単結晶の大きさがせいぜい数 mm 程度に限られているため, 産業応用の観点では実用的なプロセスとは言い難い. そこで, 比較的低温で溶液から結晶を成長させることができるという有機半導体の長所を生かしたプロセスによって単結晶薄膜を作製することが長年試みられてきたが, 高移動度の単結晶薄膜を大面積にわたって均一に作製することは困難であり, 集積回路などの実用デバイスに有機半導体を応用する上での障壁となっている. また, 有機半導体は無機半導体よりもはるかに大きな接触抵抗を持つため, 短チャンネルでは単結晶本来の高い移動度を活かすことができず, 動作速度が制限されてしまう. したがって, 単結晶有機半導体を実用デバイスに応用するためには, これらの課題を解決できるような新たな機能性を備えた材料が求められる.

本論文では, 溶液プロセスによって作製可能な僅か数分子層の厚みからなる 2 次元単結晶薄膜が接触抵抗の低減に有用であることに着目し, 2 次元単結晶有機半導体の構造と物性を明らかにしつつ, 実用デバイスへと応用することを目的とした. これまで報告されていた有機半導体の 2 次元結晶は面内の均一性や結晶サイズが限られており, 産業応用を見据えると基板全体にわたって高品質かつ均一な単結晶薄膜の作製が必要である. また, 得られる結晶の層数や結晶方位の再現性が高い作製プロセスが欠如していたこともあって, 2 次元単結晶有機半導体の構造や物性については未解明の部分が多い. そこで本研究では, 高移動度有機半導体  $C_n$ -DNBDT-NW の高品質な 2 次元単結晶の作製技術を確立した上で, 構造とキャリア伝導特性についての理解を深め, それらの知見に基づいて 2 次元単結晶有機半導体を用いた実用デバイスを開発した.

本章ではまず, OFET の基本的な動作原理や有機半導体のキャリア伝導について述べた後, 近年開発された高移動度有機半導体材料と結晶作製プロセスを紹介する. 続いて, OFET の性能を制限する要因となっている接触抵抗と本論文の主題である有機半導体の 2 次元結晶に関する近年の研究について概観した後, 本研究の目的とアウトラインを記す.



## 1.1 有機電界効果トランジスタ (OFET)

1948年に Shockley らによってバイポーラトランジスタにおける増幅機能が報告されて以来 [6], 多くの半導体デバイスが開発され, 現代の電子産業の根幹を支えてきた. その中でも特に FET は, マイクロプロセッサや半導体メモリなどの集積回路を構成する上で最も重要なデバイスである. FET の微細化によって演算速度や集積度は飛躍的に向上し, 膨大な情報をネットワークを介してやり取りする今日の高度情報化社会が形成された. 近年では, IoT という概念が新たに提唱され, あらゆるモノやヒトの情報はネットワークによって管理されるようになるといわれている. IoT デバイスの内部では, センサで読み取ったアナログ信号を A/D コンバータによってデジタル信号に変換し, 論理回路による演算処理を経てデータを無線伝送するという一連の信号処理が行われ, このすべての過程で FET の増幅機能やスイッチング機能が利用されている. 現在ほとんどの電子機器に使われている FET はシリコンやゲルマニウムなどの無機半導体材料を用いたものであるが, これからの IoT 社会ではフレキシブル性や生体親和性が高く, 無機半導体よりも低コストで量産可能な半導体デバイスの必要性も高まってくる. 有機半導体を活性層に用いた OFET はこれらのニーズに適合した次世代の半導体デバイスとして注目を集めている.

OFET は, ゲート電極と半導体で絶縁層を挟んだキャパシタ構造にソース・ドレイン電極を配した

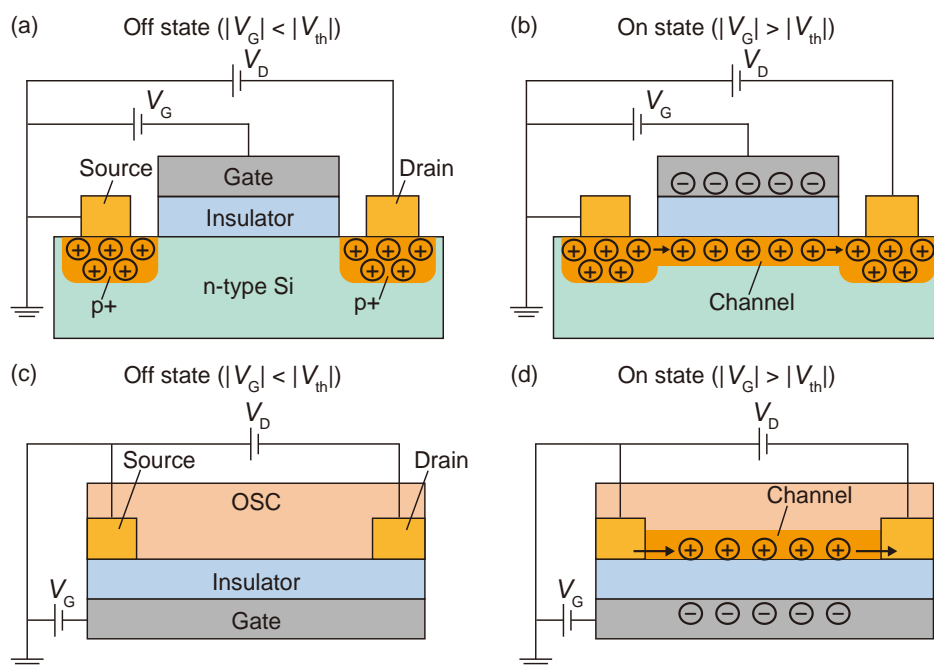


図 1.2 MOSFET と OFET の動作原理の模式図. (a,b) p チャネル MOSFET の動作原理. n 型のシリコン基板のソース・ドレイン電極界面を  $p^+$  にドーピングすることで p-n-p 接合を作り出している.  $|V_G|$  がある閾値電圧  $|V_{th}|$  以下のときには p-n 接合の整流性によって電流は流れない.  $|V_G|$  が  $|V_{th}|$  より大きくなると絶縁膜界面に反転層が形成され, 電流が流れるようになる. (c,d) p チャネル OFET の動作原理. 有機半導体の熱励起キャリアは極めて少ないため通常は off 状態であるが,  $|V_G|$  が  $|V_{th}|$  より大きくなるとキャパシタに正孔が蓄積され, 電流が流れるようになる.

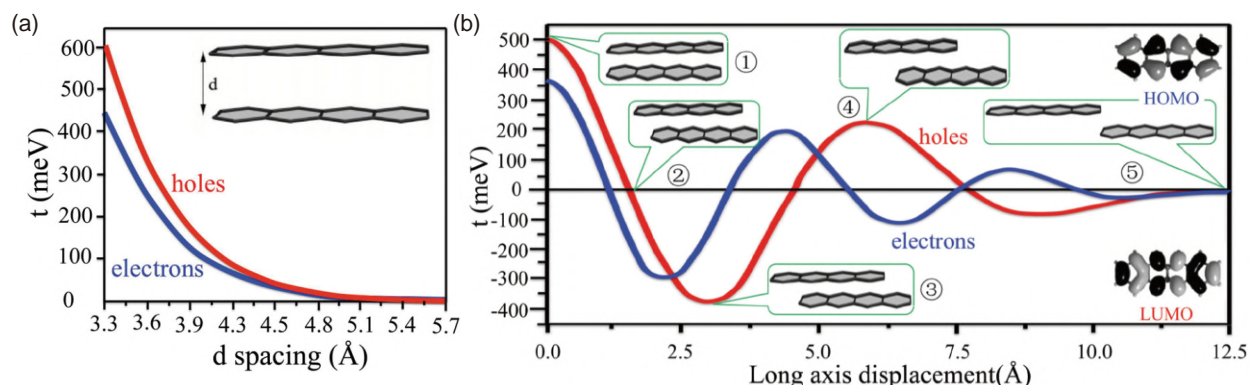


図 1.3 2 つの tetracene 分子の相対位置による電子と正孔のトランスファー積分の変化 [7, 8]. (a) 分子間距離による電子と正孔のトランスファー積分の変化. (b) 分子長軸方向の変位に対する電子と正孔のトランスファー積分の変化.

MOSFET と同様の構造を持つが、両者の動作原理はやや異なる。p チャンネル MOSFET の場合には、ソース・ドレイン電極界面を  $p^+$  でドーピングすることで互いに逆向きに接続された p-n 接合を作り出すことによって off 状態を作り出している (図 1.2 (a))。十分大きな負のゲート電圧  $V_G$  を印加すると 2 つの  $p^+$  領域の間に表面反転層が形成され、ソース電極とドレイン電極の間に電流が流れるようになる (図 1.2 (b))。一方で、OFET ではキャリアドーピングを施していない真性半導体の有機半導体を活性層として用いている。バンドギャップが広い有機半導体は熱励起キャリアが極めて少ないため通常は絶縁体としてふるまうが、 $V_G$  を印加することで半導体と絶縁膜の界面にキャリアを蓄積し、off 状態から on 状態への切り替えを行っている (図 1.2 (c,d))。両者の動作原理の違いは後述するキャリア注入機構などの面で違いをもたらすが、 $V_G$  によってチャンネルに蓄積されるキャリア密度を変調し、ドレイン電圧  $V_D$  によって電流を流すという基本原理は共通している。

FET の性能を決定する重要なパラメータはキャリアの動きやすさを表す移動度と接触抵抗である。典型的な有機半導体の移動度はシリコンや GaAs などの無機半導体の数十分の一程度にとどまっており、これは有機半導体中のキャリアが分子間の  $\pi$  軌道の僅かな重なりを介して伝導しているためである。有機半導体の移動度を記述する上では、分子間における電子軌道の相互作用を表すトランスファー積分  $t$  が重要な指標である。基本的に質点として扱うことのできる原子の間のトランスファー積分は距離のみに依存するが、分子間のトランスファー積分は隣接分子間の距離だけでなく、孤立分子の形状や相対位置にも大きく依存する。

例えば、 $\pi$  電子骨格が互いに向き合った 2 つの tetracene 分子間のトランスファー積分  $t$  を計算すると、隣接分子間の距離とともに指数関数的に減少するという結果が得られる (図 1.3 (a)) [7]。一方で、 $\pi$  電子骨格の平面間距離を一定にして分子長軸方向に変位させた場合には、変位に伴って  $t$  が減少する傾向に加えて、隣接分子の分子軌道の位相や節の相対位置を反映した振動が観測され、正孔と電子で  $t$  が極値をとる位置が異なっていることがわかる (図 1.3 (b))。これは、有機半導体の  $t$  の値が単純な分子間距離ではなく、隣接分子間の最高被占軌道 (HOMO) や最低空軌道 (LUMO) の重なりによって決まることを示している。すなわち、有機半導体のキャリア輸送性能を向上させるためには、芳香環同士の空間的な重なりを単に大きくするのではなく、隣接分子間との電子軌道の重なりを最大化できるような集合体構造の

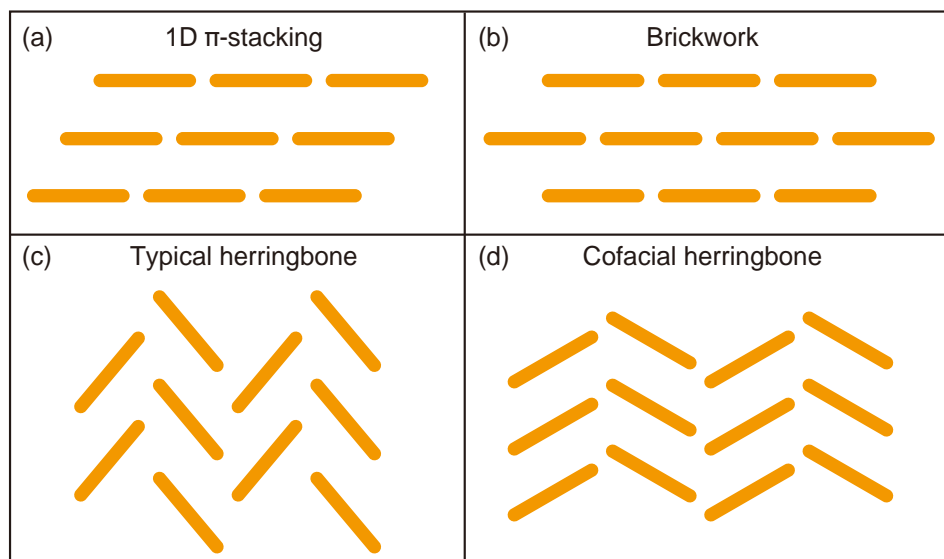


図 1.4 有機半導体分子が形成する結晶構造の分類. (a) 1次元の $\pi$ スタッキング. (b) ブリックワーク構造. (c) 通常のヘリングボーン構造. (d) (c)よりも分子平面がより向き合ったヘリングボーン構造.

形成が重要である.

OLED や有機太陽電池のような縦型デバイスでは基板に対して分子平面が平行に配向した face-on 配向が好まれるのに対して, 図 1.2 (c,d) で示したような通常の横型構造の OFET では分子長軸方向が基板に対して垂直な edge-on 配向が面内のキャリア輸送を行う上で有利となる [7]. edge-on 配向をとる有機半導体結晶で見られるパッキング構造を図 1.4 に示す. OFET では面内で 2 次元的なキャリア伝導を示す場合に高いキャリア移動度が得られることが多いため, 図 1.4 (a,d) のような 1 次元性の強いパッキング構造よりも (b,c) のような 2 次元的な $\pi$ 軌道の重なりが担保されるヘリングボーン構造やブリックワーク構造を形成する材料が OFET には適していると言われている [8].

## 1.2 高移動度有機半導体の開発

1983 年に Kudo らによって OFET の駆動が初めて報告された当初のキャリア移動度は  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度にとどまっていたが [9], 近年では  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の比較的高い移動度を示す OFET の報告も次第に増加している [10]. これは, 前節で述べたようなヘリングボーン構造やブリックワーク構造のパッキングを形成し, 分子間に広がった $\pi$ 軌道を介して 2 次元的なキャリア伝導パスを実現できるような有機半導体材料が開発されてきたことに起因するところが大きい. また, 分子配向の乱れたアモルファスや結晶粒界を含んだ多結晶膜ではなく, 分子が周期的に配列した単結晶を作製可能なプロセス技術が開発されたことも移動度の向上に大きく寄与している. 以下では代表的な高移動度有機半導体材料とその結晶成長手法について紹介する.

これまで最も精力的に研究が進められてきた代表的な低分子有機半導体は, ベンゼン環が直線状に縮環したアセン系化合物である. その中でも特に 5 つのベンゼン環が縮環した pentacene (図 1.5 (a)) は

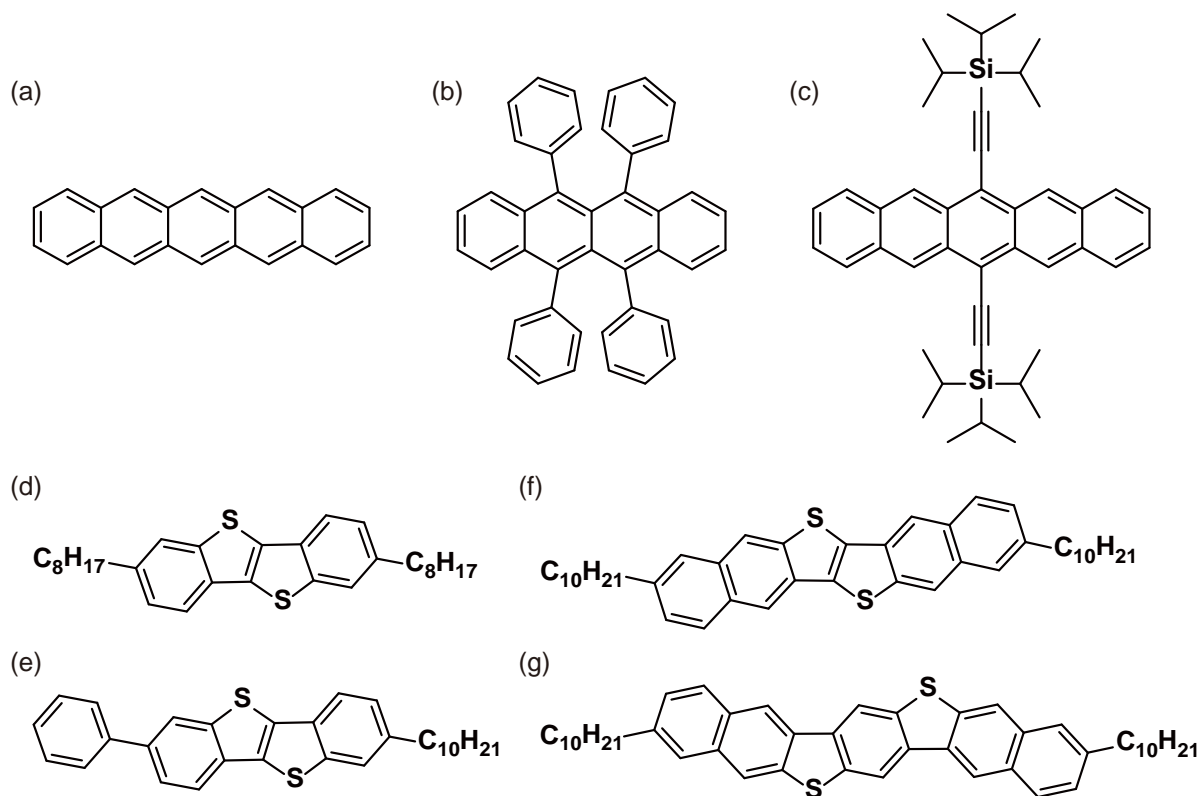


図 1.5 代表的な低分子 p 型有機半導体材料. (a) pentacene. (b) rubrene. (c) TIPS-pentacene. (d) C<sub>8</sub>-BTBT. (e) Ph-BTBT-C<sub>10</sub>. (f) C<sub>10</sub>-DNTT. (g) C<sub>10</sub>-DNBDT-NW.

−5.0 eV 程度の HOMO 準位を有しており、金電極からの正孔注入障壁が低いため、p チャネル OFET の活性層として広く用いられている有機半導体材料である。pentacene の結晶は図 1.4 (c) に示したような 2 次元的なキャリア輸送に有利とされるヘリングボーン構造をとり、真空蒸着法によって作製した多結晶膜において  $1\text{--}3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  程度の比較的高い移動度を示すことが報告されている [11–13]。

同じくアセン系化合物の tetracene にフェニル基が結合した rubrene (図 1.5 (b)) は気相成長法によって作製した単結晶において  $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  以上の高いキャリア移動度が得られる [3, 4] ため、有機半導体の物性研究に広く用いられている材料である。また、rubrene の単結晶は移動度の負の温度依存性の観測 [3] および Hall 効果の観測 [14, 15] によって、バンド伝導性を示すことが初めて実証された有機半導体材料である。

上に挙げた pentacene や rubrene はキャリア移動度という観点では実用に足るレベルの特性を備えているものの、有機溶媒への溶解性が乏しいため溶液プロセスによって結晶を作製することが困難である。真空蒸着法によって得られる典型的な薄膜は図 1.6 (a) のような多くの結晶粒界を含んだ多結晶であり、結晶粒界の影響によって面内のキャリア伝導が妨げられてしまう。気相成長法によって得られる単結晶はサイズが数 mm 程度 (図 1.6 (b)) に限られている上、ランダムな位置に成長した結晶から良質な結晶を選び出して静電気力によって基板に貼り付けるという OFET の作製プロセスは実用デバイスへの応用には適していない。

有機半導体の有機溶媒への溶解性を向上させるためには、伝導を担う  $\pi$  電子骨格に側鎖を

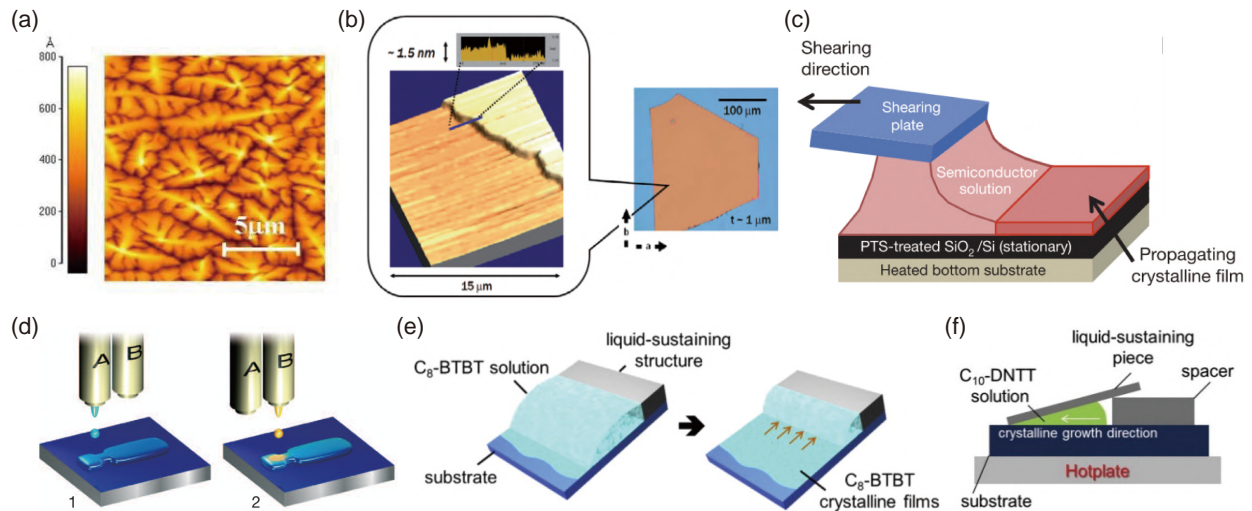


図 1.6 有機半導体の結晶成長プロセス。(a) 真空蒸着法によって作製した pentacene 表面の原子間力顕微鏡 (Atomic Scope Microscope : AFM) 像 [19]. (b) 気相成長法によって作製した rubrene 単結晶の写真と表面の AFM 像 [10]. (c) Solution-shearing の模式図 [18]. (d) ダブルショットインクジェット法の模式図 [20]. (e) エッジキャスト法の模式図 [21]. (f) ギャップキャスト法の模式図 [21].

導入するというアプローチが有効である. pentacene に置換基を導入した 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-pentacene) (図 1.5 (c)) は図 1.4 (b) のような 2 次元伝導に有利なブリックワーク構造を形成することに加えて [16], toluene などの有機溶媒に 1–3 wt% 程度の高い溶解性を示すため, 溶液プロセスによる結晶成長が可能である [17]. 半導体溶液をブレードに保持して一方向に移動 (shear) させることによって配向性の高い結晶薄膜を得ることができる solution-shearing という手法 (図 1.6 (c)) を適用することで, 溶液から成長させた TIPS-pentacene の結晶薄膜において  $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の移動度を示すことが報告されている [18].

アセン系化合物以外の高移動度有機半導体材料としては,  $\pi$  電子骨格中にチオフェン環などが導入されたヘテロアセン系化合物がある. アセン系化合物の一部をヘテロ芳香環に置き換えるとヘテロ原子部分に電子が局在しやすくなるため芳香族性が低下し, バンドギャップが大きくなる. そのため, ヘテロアセン系化合物はアセン系化合物よりも優れた大気安定性を示すことが多い [8].

ヘテロアセン系化合物の [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene (BTBT) はヘリングボーン構造を形成することによって優れたキャリア伝導特性を示すことが知られている  $\pi$  電子骨格であり, アルキル側鎖の導入によって有機溶媒に対する溶解性を示すようになる. アルキル側鎖が導入された BTBT の中でも, 両側に octyl 基が導入された C<sub>8</sub>-BTBT (図 1.5 (d)) は良好な電気伝導特性を示すことが知られており, 溶液から C<sub>8</sub>-BTBT 単結晶薄膜を作製するプロセスの開発が進められてきた. 図 1.6 (d) のダブルショットインクジェット法は, 貧溶媒と半導体溶液を連続滴下し, 貧溶媒と良溶媒の界面を利用して結晶成長させることで単結晶性の膜を作製する手法である [20]. また, 図 1.6 (e) のエッジキャスト法は, 基板上に半導体溶液を保持するためのブレードを置き, そこに溶液を滴下することで溶媒の乾燥方向を制御することで単結晶膜を作製する手法である [22]. これらの手法によって得られた高品質な C<sub>8</sub>-BTBT の単結晶 OFET はいずれも  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の高い移動度を示し, また rubrene と同様にバンド伝導

性を示すことが確かめられている [20, 21]. また近年では, BTBT 骨格の一方にアルキル基, 他方にフェニル基を導入した非対称な分子構造をもつ液晶性材料の Ph-BTBT- $C_{10}$  (図 1.6 (e)) が Iino らによって新たに開発され, 研究が進められている [23]. Ph-BTBT- $C_{10}$  はフェニル基同士が向かい合った 2 分子膜構造を 1 ユニットとする特異的な結晶構造をとり, 多結晶と単結晶のどちらにおいても  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える移動度を示すことが報告されている [23, 24].

BTBT 骨格の両端にベンゼン環を 1 つずつ縮合させ  $\pi$  共役系を拡張させた dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNNT) では, 側鎖にアルキル鎖を導入することで分子間の相互作用が大きくなり, 結晶のパッキングが密になることによって移動度が上昇することが知られている. DNNT は分子間の相互作用が増大したことで BTBT より溶解性は劣るものの,  $\pi$  共役系の拡張により BTBT よりもバンドギャップが狭くなったことで HOMO 準位が金の仕事関数に近くなり正孔注入障壁が低くなった効果によって, OFET の活性層として用いた場合に高いキャリア移動度が再現良く得られる. 特に図 1.5 (f) の  $C_{10}$ -DNNT は真空蒸着法によって作製した薄膜でも比較的高い結晶性を示し, 移動度  $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という値が報告されている [25].  $C_{10}$ -DNNT は図 1.6 (f) のギャップキャスト法のような溶液プロセスによって単結晶薄膜を作製することが可能であり, BTBT 同様に  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超えるキャリア移動度とバンド伝導性を示すことが知られている [21, 26].

このように有機溶媒に対する優れた溶解性を示し, 溶液プロセスによって作製した単結晶において  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の高いキャリア移動度が得られるような有機半導体材料の開発が進んできた. しかしながら,  $C_8$ -BTBT や  $C_{10}$ -DNNT は室温では高い移動度を示す反面, 結晶に  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  程度の熱を加えると大きく伝導特性が劣化してしまうという欠点も抱えている. OFET の作製プロセスでは印刷電極や絶縁層の形成時に加熱工程が含まれることも多いため, プロセス選択の幅を広げるといって有機半導体の耐熱性は材料設計の上で重要なポイントのひとつである. N 字型に屈曲した dinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo [1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (DNBDT) 骨格を用いた  $C_{10}$ -DNBDT-NW (図 1.5 (g)) では, 屈曲した半導体骨格ゆえに熱による分子の回転運動が抑制されるため高い熱耐久性を示す. 溶液法によって作製した  $C_{10}$ -DNBDT-NW の単結晶は移動度  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の高いキャリア伝導性能を示し,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  の熱を加えても移動度が低下しないことが Mitsui らによって報告されている [27].

### 1.3 接触抵抗

前節で述べたように, 実用的な有機半導体材料の開発とプロセス技術の急速な進歩によって, 弱い vdW 相互作用しか持たない有機半導体においても  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える高いキャリア移動度が得られるようになってきた. しかしながら, OFET の性能は面内のキャリア輸送だけではなく, ソース・ドレイン電極と有機半導体の間の接触抵抗に大きく左右される. MOSFET では, ソース・ドレイン電極界面が高密度にドーピングされており, チャンネルへのキャリア注入は同種接合界面から行われるため, 金属/半導体界面の接触抵抗は十分低い. 一方で, 通常の OFET では本質的には真性半導体である有機半導体へのキャリア注入となるので, 有機半導体と金属の異種 (ヘテロ) 接合界面の接触抵抗は MOSFET と比べて 4–6 桁程度大きな値となる. FET の動作速度は接触抵抗の影響を加味した実効的な移動度  $\mu_{2T}$  によって決定されるため, OFET の接触抵抗を低減することは有機半導体のキャリア移動度を向上させることと

等しく重要である。

有機半導体と金属の接合を考える場合であっても無機半導体における金属/半導体接合の理論を適用できる部分が多いが、分子性固体と金属の界面では本質的に異なる描像となることも多い。本節では、無機半導体の基本的な理論を基に半導体と金属のヘテロ接合における電荷注入機構に関して説明した後、OFETにおける接触抵抗を低減するための一般的なアプローチについて述べる。金属/半導体接合の理論モデルについては文献 [28–30] を参考にした。なお、本節では p 型半導体へ正孔を注入する過程を例に挙げて説明するが、n 型半導体の場合でも同様の議論が成り立つ。

### 1.3.1 金属/半導体界面のキャリア注入

金属と半導体の異種接合は大きく Schottky 接合と Ohmic 接合の 2 つに分けられる。Schottky 接合は異種接合界面に形成されるエネルギー障壁 (Schottky 障壁) によって整流作用を示すような接合のことを指し、Ohmic 接合は整流性を伴わない低抵抗の接合のことを指す。集積回路をはじめとする半導体デバイスにおいて低抵抗の Ohmic 接合を実現することは不可欠である。Ohmic 接合を実現するためには Schottky 障壁をゼロにするというアプローチが最もシンプルであるが、半導体と金属の接合界面において Schottky 障壁を完全になくすことは極めて困難である。

理想的な金属/半導体界面では Schottky 障壁の高さ  $\phi_B$  は単純な金属の仕事関数  $\phi_m$  と半導体の価電子帯上端のエネルギー  $\phi_{\text{semi}}$  の差として表される。

$$\phi_B = \phi_{\text{semi}} - \phi_m \quad (1.1)$$

このような関係式が成り立つ場合は Schottky 極限と呼ばれ、この場合には  $\phi_{\text{semi}}$  よりも  $\phi_m$  を大きくすることによって整流性を示さない Ohmic 接合が得られることを意味している。しかしながら、金属/無機半導体界面における実際の Schottky 障壁の高さの金属の仕事関数に対する依存性は、式 1.1 から予想されるよりも小さく、本来 Ohmic 接合となるはずの金属と半導体の組み合わせであっても Schottky 接合となってしまうことが知られている [31]。原子が共有結合によって結びついた無機半導体では、結晶が不連続となる表面で生じるダングリングボンドの影響によって多数のギャップ内準位が生成される。多数のギャップ内準位が存在する表面と金属の異種接合の場合には、図 1.7 (b) に示すようにフェルミ準位はバンドギャップ内の特定の位置に固定 (ピンング) され、金属の仕事関数によらずおおむね一定の Schottky 障壁の高さとなる。フェルミ準位が完全にピンングされ、Schottky 障壁の高さが金属の仕事関数に全く依存しないような場合は Bardeen 極限と呼ばれる。無機半導体と金属の接合は Bardeen 極限に近く、金属の仕事関数を変えて注入障壁を低くすることによって Ohmic 接合を実現するという戦略がとりづらい。そのため、Si の MOSFET では電極と半導体の界面に高濃度の不純物を添加して Schottky 障壁の厚みをキャリアがトンネリングできる程度まで薄くすることによって、Ohmic 性の接触をとるというアプローチが一般的である。

一方で、閉殻状態にある分子が vdW 相互作用によって凝集した有機半導体では、無機半導体とは違って表面にダングリングボンドが形成されることはほとんどないため、構造乱れが少ない単結晶有機半導体の場合には半導体と金属の接合界面は Schottky 極限に近い状態にあると考えられる。例えば、金電極を用いた場合に p 型半導体としてふるまう rubrene 単結晶が、仕事関数の浅い Ca を電極として用いた

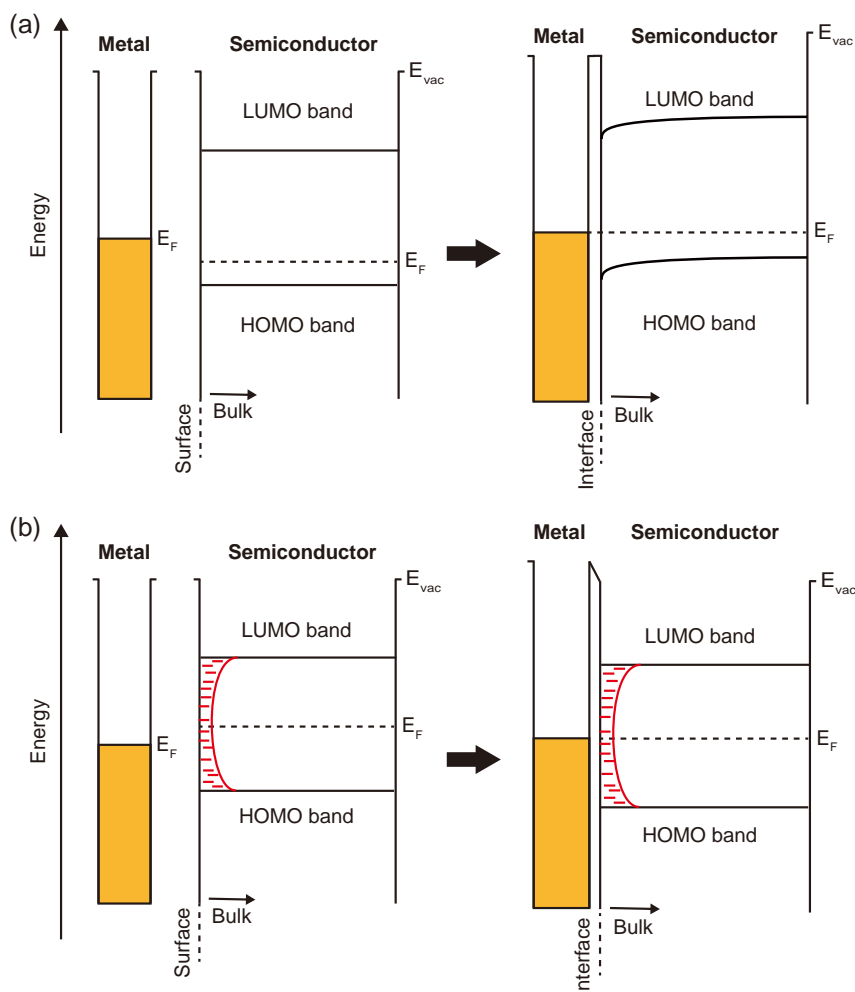


図 1.7 金属/半導体の接合界面のバンド図. (a) Schottky 極限と (b) Bardeen 極限における熱平衡状態における金属/半導体接合のバンド図.

場合には LUMO への電子注入が可能となり, n 型半導体としての挙動を示すという報告は, 有機半導体/金属界面ではフェルミエネルギーのピンニング効果が弱く, Schottky 極限に近いことを示す結果である [32,33]. したがって, p 型の有機半導体の場合には仕事関数の大きい金属を電極として用いることによって正孔の注入障壁が低減できると考えられ, 実際にそれをサポートするような実験結果も報告されている [34]. しかし, 多くの p 型有機半導体材料の HOMO 準位は  $-5.0$  eV よりも深いため, 仕事関数の大きい金などを電極材料として用いた場合であっても Schottky 接合となってしまうことがほとんどである. また, 金属と有機半導体界面の双極子モーメントによる界面電気二重層の形成が真空準位のシフトを招き, Schottky 極限から予想される界面電子構造とならないことが光電子分光測定によって明らかにされている [35]. そのため, Schottky 極限で Ohmic 接合となるような金属と有機半導体材料の組み合わせはあくまでも Schottky 障壁を低減するための目安であり, それによって必ずしも Ohmic 接合が実現されるわけではない.

Schottky 障壁が存在する場合のキャリア注入モデルは (i) 熱電子放出と (ii) トンネリングの 2 つに大きく分類される.



(i) の熱電子放出モデルは、Schottky 障壁を乗り越えることによってキャリアが注入される過程であり、Schottky 障壁がある場合の室温付近におけるキャリア注入を記述するうえで広く受け入れられているモデルである (図 1.8 (a)) [28]. 熱電子放出の電流密度は以下のような Richardson-Dushman の式に従う.

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (1.2)$$

$$A^* = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3} \quad (1.3)$$

ここで、 $A^*$  ( $= 4\pi e m^* k_B^2 / h^3$ ) は Richardson 定数、 $h$  はプランク定数、 $m^*$  はキャリアの有効質量、 $T$  は温度、 $e$  は電気素量、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $V$  は Schottky ダイオードの順方向を正としたときの印加電圧をそれぞれ表している.

式 1.3 中の  $\phi_B$  は Schottky 極限で  $\phi_m$  と  $\phi_{\text{semi}}$  の差となることは上で述べた通りであるが、キャリア注入を考える際の Schottky 障壁の高さは鏡像効果によって  $\phi_B$  よりも低くなる. 鏡像効果とは、半導体へ注入された正孔と金属表面に誘起された電子の間に働く引力による効果であり、鏡像効果を加味した場合の Schottky 障壁の高さ  $\phi_B^*$  は以下の式で与えられる.

$$\phi_B^* = \phi_B - \sqrt{\frac{e|E_\perp|}{4\pi\epsilon_{\text{semi}}}} \quad (1.4)$$

ここで、 $|E_\perp|$  は Schottky 接合の面に対して垂直方向の電界強度、 $\epsilon_{\text{semi}}$  は半導体の誘電率を示している.

一方で、電極界面が高濃度でドーピングされており Schottky 障壁の空乏層の厚みが十分に薄い場合には (ii) のトンネリングによるキャリア注入が支配的となる [29]. この場合の電流密度は Schottky 障壁の空乏層の厚み  $d$  を量子力学的にトンネリングする確率に比例するので、

$$J \propto V \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m^*\phi_B}}{\hbar}\right) \quad (1.5)$$

のように書き表される. 一方で、通常の OFET のようにドーピング濃度が低く空乏層が厚い場合においても、Schottky 障壁に高電界が印加されている状況では空乏層の厚みが薄くなり、トンネリングによるキャリア注入が起こる (図 1.8 (b)). このとき Schottky 障壁のポテンシャル形状は三角形とみなすことができ、このような過程は Fowler-Nordheim (FN) トンネルと呼ばれ、電流密度は以下の式で表すことができる.

$$J \propto V^2 \exp\left(-\frac{4d\sqrt{2m^*\phi_B^3}}{3e\hbar V}\right) \quad (1.6)$$

ここまでの議論から、Schottky 障壁にかかる電界強度を大きくしていく過程において鏡像効果による注入障壁の低減や空乏層幅の減少が起こり、キャリア注入モデルが熱電子放出からトンネリングへと次第に移り変わっていくことが予想される. より正確な描像としては、電界強度の増大に伴って熱電子放出が支配的な領域から、熱励起されたキャリアが空乏層が薄い領域をトンネリングする熱電子電界放出という中間的な状態 (図 1.8 (c)) を経て、トンネリングが支配的な領域へと次第に移り変わっていくはずである. ただし、有機半導体において熱電子放出から FN トンネリングへのクロスオーバーが起きるための電界強度は  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$  程度と言われており [36], 一般的な OFET 動作におけるキャリア注入を考える場合には基本的に熱電子放出の式が適用されることが多い [37].

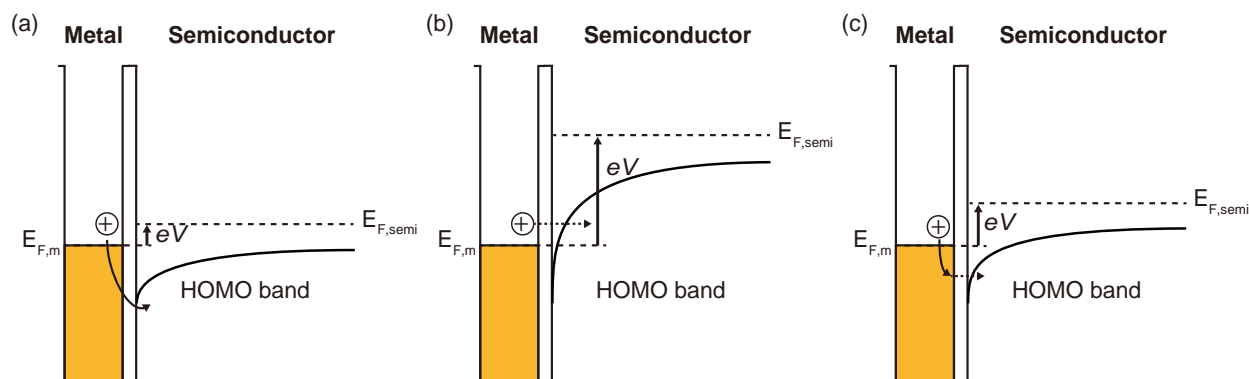


図 1.8 Schottky 障壁が存在する場合のキャリア注入メカニズム. (a) 熱電子放出, (b) トンネリング, (c) 熱電子電界放出によるキャリア注入の模式図.

### 1.3.2 OFET における接触抵抗の低減

これまでに OFET の接触抵抗を低減するために様々な手法が試みられているが, 金属/半導体のヘテロ接合界面の抵抗を下げるためのアプローチは (i) 界面の Schottky 障壁を低減することと, (ii) 半導体のドーピングによって空乏層のトンネリングによるキャリア注入を実現することの 2 つに大きく分けられる.

まず, (i) の Schottky 障壁を低減するというアプローチについて述べる. 電極表面を自己組織化単分子膜 (SAM) によって修飾し, その双極子モーメントを利用して電極の仕事関数を大きくするという手法は, OFET の接触抵抗を低減するうえで一般的な手法である [38–40]. 末端にチオール基を有する分子は金や銀などの金属と化学結合することによって金属表面に SAM を形成する. その結合と分子自体の双極子モーメントによって真空準位シフトが起こり, それによって仕事関数が変化するという仕組みである (図 1.9 (a,b)). p 型有機半導体へのキャリア注入障壁を低くするために仕事関数を大きくする目的で通常用いられる SAM 分子は, 図 1.9 (c) のような電子吸引性のフッ素原子が導入されたものであり, 双極子モーメントの大きさによって電極の仕事関数のシフト量が決まる. 例えば, 図 1.9 (c) に示した 3 種類の SAM 分子は双極子モーメントの大きさによって仕事関数が深くなり, それに伴って OFET の接触抵抗も減少することが Mei らによって報告されている [41]. 近年ではチオール SAM 以外にも金属表面を数 nm の厚みのイオン性の高分子材料で修飾することによって, 仕事関数を 5.8 eV まで大きくし, Ohmic 性の接合が得られることが Tang らによって報告されている [42].

また, p 型有機半導体に正孔を注入する場合には無機の酸化物を電極/半導体界面に挿入することも有効と考えられている.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  などの遷移金属酸化物は 6.7–7.0 eV 程度の極めて大きい仕事関数を有することから, OLED や有機太陽電池のような縦型デバイスの正孔注入層として広く用いられている [43]. 実際にキャリア注入が改善するメカニズムについては仕事関数の変化によるものなのか, 半導体との電荷移動によるものなのかは議論が分かれるところである. OFET においても金属と半導体の間に酸化物を挿入することによって  $\text{C}_8\text{-BTBT}$  のような深い HOMO 準位 (−5.7 eV 程度) を有する有機半導体に対しても良好なキャリア注入が可能となり, 接触抵抗を低減できることがこれまでに報告さ

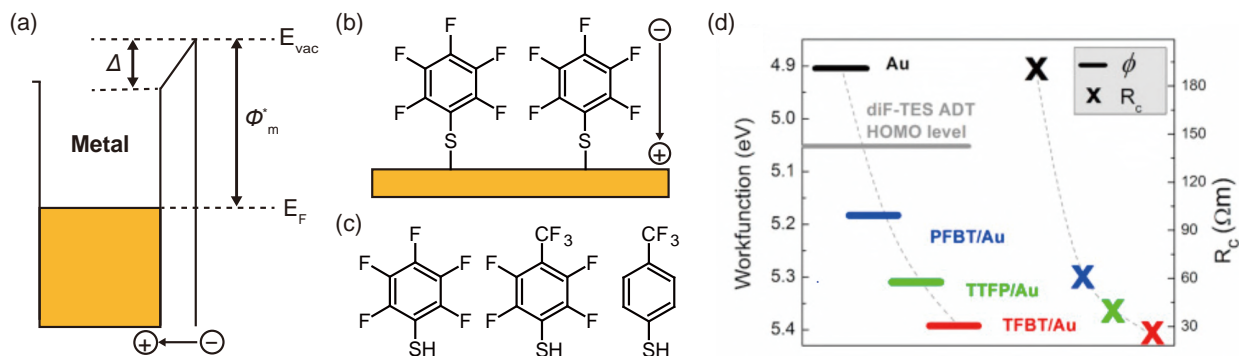


図 1.9 金属表面の SAM 処理による仕事関数のシフト. (a) SAM 分子で金属表面を修飾したときのバンド図. (b) PFBT による電極修飾の模式図. (c) 仕事関数を深くする目的で使われる SAM 分子の構造式. 左から順に PFBT, TTFP, TFBT. (d) (c) で示した 3 種類の SAM 分子で金の表面を修飾したときの仕事関数のシフトと OFET の接触抵抗の変化 [41].

れている [44, 45]. 一方で, このような酸化物の多くは絶縁体であり, 接触抵抗は酸化物の膜厚に大きく左右されるため, 1 nm 以下の精密な膜厚制御が求められる.

続いて, (ii) の半導体のドーピングによる接触抵抗の低減手法について述べる. MOSFET の場合には, シリコン単結晶にリンやホウ素などの不純物を添加して電極界面を高密度にドーピングすることによって Ohmic 性の接合を実現している. 一方で, 有機半導体の場合にはドーパントと有機分子間の酸化還元反応によってドーピングが行われる. シリコンでは添加する不純物元素の量を制御することによってドーピング量が自在に制御できるのに対し, 有機半導体では主にドーパントと有機分子のエネルギー準位の差に由来した電荷移動によってドーパされるキャリア量が決定される. そのため p 型有機半導体のドーパントとしては図 1.10 (a-d) のような深い LUMO 準位を有するアクセプタ性分子や,  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{SbCl}_5$  のような Lewis 酸が一般に用いられている [50]. これらのドーパント分子をソース・ドレイン電極と有機半導体の間に挿入することによって, 電極界面のキャリア密度が増大し, 空乏層の厚みが十分薄くなった場合には MOSFET と同様にトンネリングによるキャリア注入が支配的となり, Ohmic 性の接合が得られる (図 1.11 (a)). ドーピングを施していない通常の OFET の接触抵抗は  $V_G$  に依存するような挙動を示すが, 電極界面を強くドーピングした場合には接触抵抗が  $V_G$  に依らず一定の値を示す場合がある (図 1.11

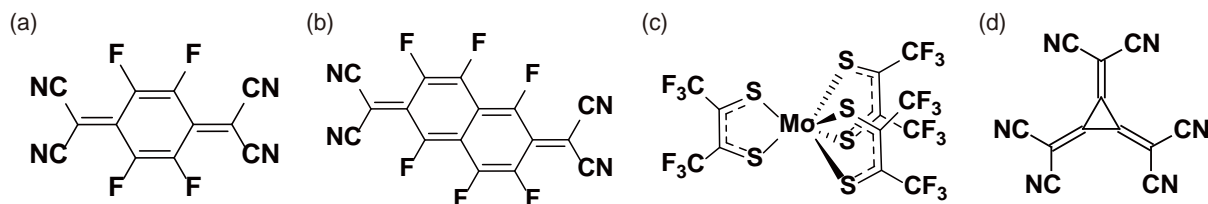


図 1.10 p 型有機半導体のドーパントとして用いられるアクセプタ性分子.

(a) 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane ( $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ) [46]

(b) 1,3,4,5,7,8-hexafluorotetracyanonaphthoquinodimethane ( $\text{F}_6\text{-TNAP}$ ) [47]

(c) molybdenum tris-[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene] ( $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ ) [48]

(d) hexacyano-trimethylene-cyclopropane ( $\text{CN}_6\text{-CP}$ ) [49]

(b)) [48,51]. 有機半導体のドーピングは OFET において Ohmic 性の接合を実現する強力な手法である一方で、ドーパントが OFET のチャンネル部分にまで拡散すると on/off 比が大きく低下してしまう [52]. したがって、実用デバイスに応用するときには、ドーパント層を電極界面のみに選択的に形成するような手法が必要となる.

以上のように、電極の仕事関数の制御や、電極/半導体界面のドーピングによって OFET の接触抵抗の低減がこれまで試みられてきた. しかしながら、これらのアプローチによって得られる典型的な OFET の接触抵抗の値は数 k-数十  $\text{k}\Omega\text{cm}$  程度であり [30], これは移動度  $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , チャンネル長  $50\text{ }\mu\text{m}$  のような通常の単結晶 OFET を仮定した場合のチャンネル抵抗より 1 桁程度大きな値である. このことはすなわち、電極/半導体界面の抵抗を下げるというアプローチだけでは接触抵抗を十分に低減することは難しく、単結晶本来の高いキャリア移動度を活かすことができないことを意味している. 図 1.11 のように電極界面に強力なドーパントを導入した場合においても依然として大きな接触抵抗が存在している理由には OFET の素子構造が深く関係している.

OFET の接触抵抗はソース・ドレイン電極とゲート電極が有機半導体膜に対して逆側に配置された Staggered 型 (図 1.12 (a)) と同じ側に配置された Coplanar 型 (図 1.12 (b)) で異なる振る舞いを示し, Staggered 型の方が Coplanar 型よりも小さな接触抵抗を示すことが多い [50]. これは, Coplanar 型の場合にはキャリアが注入される界面の面積は電極の高さと幅によって規定されるのに対して, Staggered 型ではソース・ドレイン電極とゲート電極のオーバーラップの長さや幅によって決まるため, Staggered 型の方がずっと広い面積からキャリアが注入されることになるからである. 実際にこれまでに  $1\text{ k}\Omega\text{cm}$  以下の比較的小さな接触抵抗を実現している OFET のほとんどは, Staggered 型構造を用いたものである [30].

一方で, Staggered 型ではキャリアが注入される界面とチャンネルが有機半導体の逆側に位置しているため, 図 1.12 (a) に示すように界面の抵抗  $R_{\text{int}}$  に加えて注入されたキャリアがチャンネルに至るまでのアク

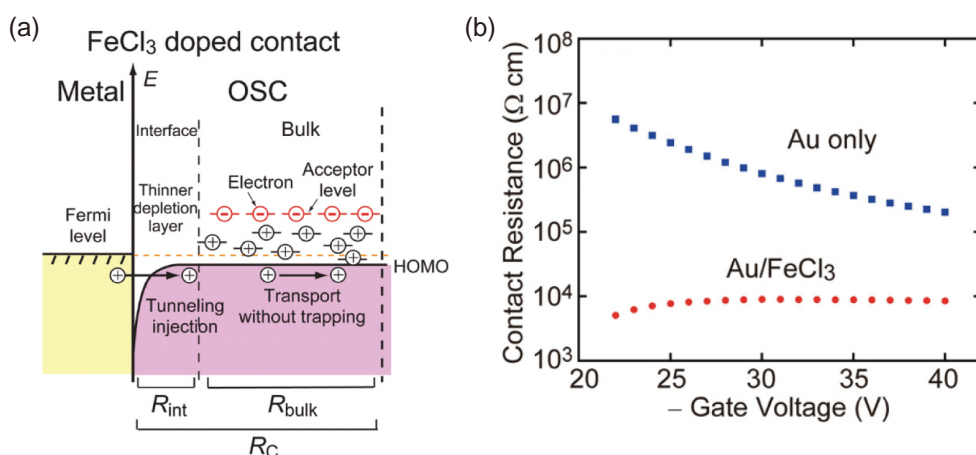


図 1.11  $\text{FeCl}_3$  によって電極界面をドーピングした  $\text{C}_8\text{-BTBT}$  の OFET [51]. (a) 電極界面をドーピングした場合の電極界面のバンド図の模式図. Schottky 障壁の厚みが減少し, キャリアがトンネリングによって注入されるようになっている. (b)  $\text{FeCl}_3$  によって電極界面をドーピングした  $\text{C}_8\text{-BTBT}$  の OFET の接触抵抗の  $V_G$  依存性. ドーピングを施した場合には  $V_G$  に依らずほぼ一定の接触抵抗が得られている.

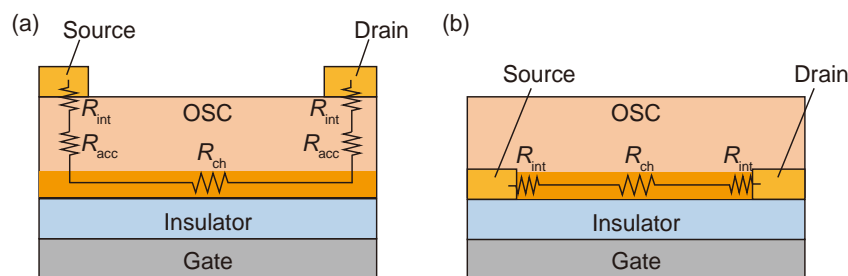


図 1.12 OFET の構造. (a) Staggered 型. (b) Coplanar 型. ここではボトムゲート構造を例に挙げている. Staggered 型 OFET の場合にはキャリアが注入される界面とチャネルが有機半導体に対して逆側に位置しているため, 電極/半導体界面の抵抗  $R_{\text{int}}$  に加えて半導体の膜厚に起因したアクセス抵抗  $R_{\text{acc}}$  が生じる.

セス抵抗  $R_{\text{acc}}$  が生じる. 先ほど紹介したような塗布型有機半導体は  $\pi$  電子骨格に絶縁性のアルキル側鎖が導入された分子構造を持つため, 分子軌道の 2 次元的な重なりが担保されている面内の伝導度と比べて面外方向の伝導度は極端に低い. そのため, Staggered 型 OFET の接触抵抗は半導体の膜厚にも強く依存しており, 仕事関数の制御やドーパントの導入によって  $R_{\text{int}}$  を十分に下げたとしても  $R_{\text{acc}}$  に由来する比較的大きな接触抵抗が存在する. したがって, Staggered 型 OFET の接触抵抗を十分に小さくするためには電極界面の抵抗を小さくすることに加えて, 有機半導体の膜厚をできる限り薄くする必要がある.

## 1.4 2次元有機半導体結晶の開発

前節で述べたように, Staggered 型 OFET の場合には有機半導体の膜厚をできる限り薄くすることが接触抵抗の低減につながるため, 動作速度を向上させるうえで有効なアプローチとなる. 僅か数分子層の厚みからなる 2 次元単結晶有機半導体は, 単結晶本来の面内の高いキャリア輸送性能に加えて膜厚に起因するアクセス抵抗を最小化することができるため, OFET の活性層として最適な材料であると考えられる. 2 次元単結晶有機半導体の構造や伝導特性を適切に理解し, 実デバイスへと応用する上で, 均一な 2 次元単結晶薄膜を成長させる手法を確立する必要がある. 化学気相成長によって作製される無機の層状結晶と違い, 有機半導体の 2 次元単結晶の製膜には溶液プロセスが用いられることが主である. 本節では総説 [53,54] を参考にしながら, これまでに報告されている溶液法によって作製された 2 次元有機半導体結晶について紹介する.

### 1.4.1 分子の自己集合を利用した 2 次元有機半導体結晶の作製

シラノール基やホスホン基を末端にもつ有機分子は, 酸化物の固体表面に化学吸着する過程で分子同士が自己集合することによって, 秩序性を持った SAM を形成する. 有機エレクトロニクス分野では伝導を阻害するキャリアトラップの軽減や, 有機半導体の結晶性の向上といった目的で絶縁層表面に SAM を形成することが一般的である [11,55,56]. この絶縁層表面に自発的に形成される SAM 自体をキャリア伝導層として利用する SAM-FET という構想は古くから提案されており, 分子中に  $\pi$  電子骨格を導入したさまざまな分子を用いた SAM-FET が開発されている [57–61] (図 1.13). 一方で, 伝導を担う  $\pi$  電子骨

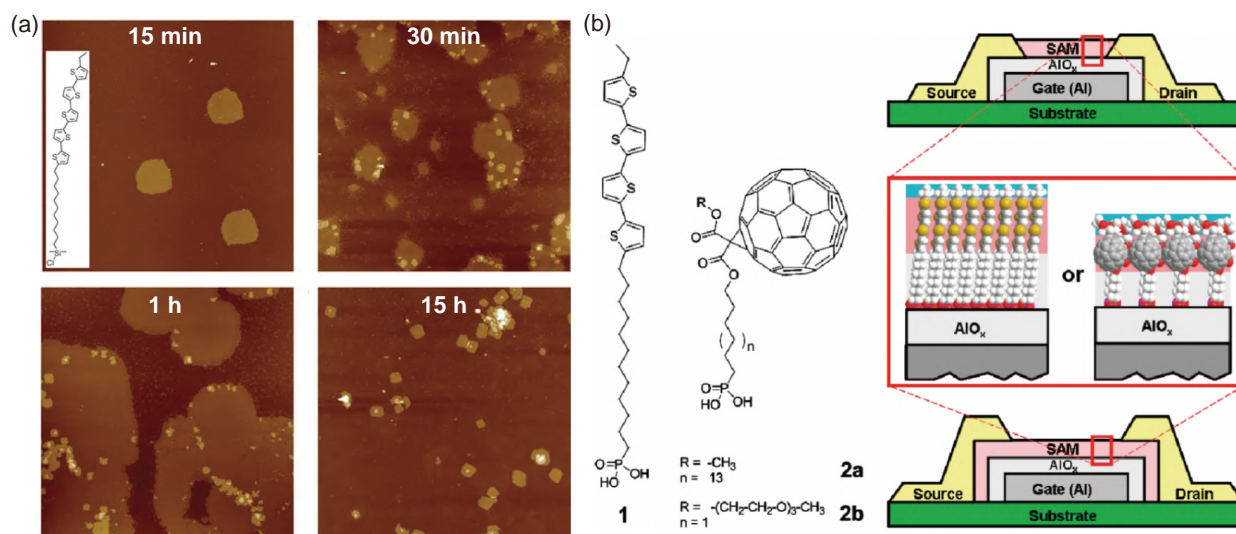


図 1.13 SAM 分子に  $\pi$  電子骨格を導入することによる有機半導体単分子膜の形成. (a) SAM 分子を溶解させた溶液へ Si/SiO<sub>2</sub> 基板を浸漬したときの表面形状の時間変化 [60]. 浸漬時間を 15 分, 30 分, 1 時間, 15 時間と長くするにつれて被覆率が増加し, 15 時間後には観察領域のほぼ全面が被覆されていることがわかる. (b) p 型半導体と n 型半導体の骨格を導入した SAM 分子の構造と, それらを活性層に用いた SAM-FET の模式図 [61].

格が絶縁層表面に化学結合によって固定されている SAM-FET では, 分子間の vdW 相互作用によって凝集することで結晶を形成する通常の有機半導体と比べてボイドや結晶粒界のない均一な薄膜形成が困難であり, これまでに報告されているキャリア移動度は  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度にとどまっている.

SAM-FET の研究例から, 欠陥のない均一な 2 次元有機半導体の結晶薄膜を作製するためには,  $\pi$ - $\pi$  相互作用による分子の自己集合を利用することが重要であることが分かった. そこで, 分子同士が弱い分子間の相互作用によってゆっくりと凝集する過程を利用した, 準平衡状態における 2 次元単結晶薄膜の作製手法の開発が進められてきた. 以下では, 本研究と同時期に開発が進められた有機半導体のエピタキシャル成長手法について紹介する.

無機半導体の薄膜結晶成長法として一般に用いられるエピタキシャル成長では基板との格子整合が必要とされるが, 表面にダングリングボンドを持たないグラファイトなどの原子層状物質を基板として用いた場合には格子不整合の大きな材料であっても良好な結晶薄膜を成長させることが可能である [62]. このような層状物質上のエピタキシャル成長は vdW epitaxy と呼ばれ, 比較的大きな格子定数を有する分子性の結晶薄膜にも適用可能である. Wang らは vdW epitaxy を用いて, グラフェンや窒化ホウ素 (BN) のような層状物質上に分子層数が制御された pentacene や C<sub>8</sub>-BTBT の単結晶を作製し, 有機無機ヘテロ接合を利用したフォトダイオードや高移動度の OFET などのデバイスへと応用している [63–67]. vdW epitaxy は分子層数が制御された高品質な単結晶を作製することができる手法であるが, 結晶成長環境の精密制御が必要な気相成長法であることや, 基板となる層状物質によって作製できる結晶のサイズや品質が左右されることが実用上の課題である. そこで, 有機溶媒に可溶であるという有機半導体の長所を活かし, 基板上ではなく水面上で結晶薄膜を溶液からエピタキシャル成長させる solution epitaxy という手法が Hu らによって開発されている (図 1.14) [68].

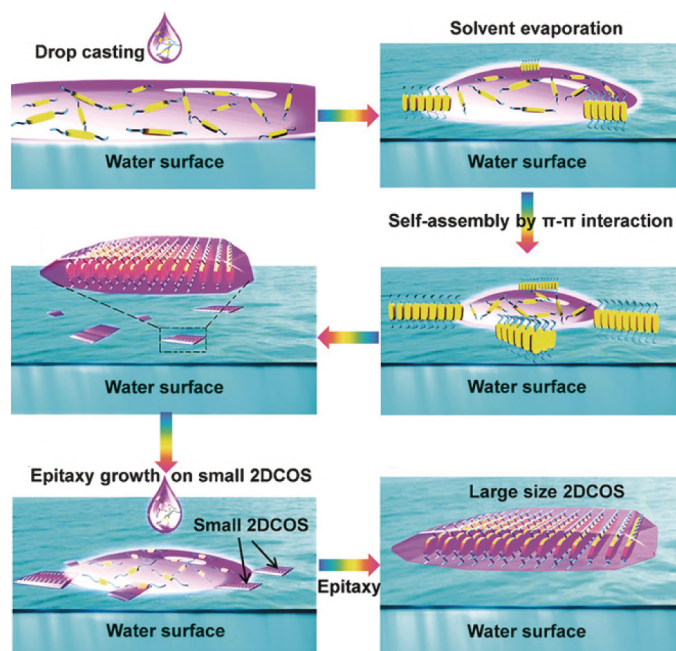


図 1.14 solution epitaxy の模式図 [68]. 水面上に半導体を溶かした溶液を滴下すると分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって水面に微結晶が形成される. その後, 新しい半導体溶液をさらに滴下すると, 水面上で微結晶を核として大きな結晶薄膜がエピタキシャル成長する.

solution epitaxy では, まず水面上に有機半導体溶液を滴下すると表面張力によって溶液が広がり, 溶媒が乾燥すると分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって水面に微結晶が形成される. その後さらに溶液を滴下すると, 溶媒が乾燥していく過程で水面の微結晶を核として数分子層からなるような 2 次元結晶薄膜がゆっくりと自己組織的に成長していく. この手法は多くの有機半導体材料に対して適用することが可能であり [68, 69], 界面活性剤によって表面張力をコントロールすることによって最大で  $1 \text{ cm}^2$  程度の比較的大きな単結晶ドメインを得ることができる [70]. solution epitaxy 以外にも準平衡状態において有機半導体分子同士が自己集合していく過程を利用した 2 次元結晶薄膜の作製手法はいくつか報告されており, 半導体溶液を基板に滴下して溶媒をゆっくりと乾燥させるというシンプルな結晶成長法 (drop-casting 法) によって, 数十  $\text{mm}^2$  以上の比較的大きな 2 次元単結晶が得られることが報告されている [71, 72]. しかし, これらの製膜手法では, 得られる結晶の品質が半導体材料が自己集合していく過程に完全に委ねられているため, 得られる結晶の方位やサイズ・分子層数などを意図的にコントロールできないことが量産プロセスに組み込む上での懸念事項である.

### 1.4.2 塗布プロセスによる 2 次元有機半導体結晶の作製

溶液から薄膜を形成する最も一般的な手法は spin-coating 法であるが, 低分子有機半導体材料の場合にはランダムに分子が配向した薄膜しか形成されない場合がほとんどである. spin-coating 法によって作製した 2 次元結晶もいくつか報告されているが [73, 74], 面内の均一性が乏しいために移動度は  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度にとどまっており, 高品質な 2 次元単結晶薄膜の成長手法とは言い難い.

図 1.15 (a) の dip-coating 法は半導体溶液から基板を引き上げることによって結晶を成長させるシンプルな手法であるが，溶液濃度と基板を引き上げる速度のみの制御によって基板全面にわたって結晶薄膜を製膜することは難しく，図 1.15 (b,c) に示すような縞状の結晶ドメインが一部分にしか形成されない場合がほとんどである．そのため，得られる移動度はせいぜい  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であり，特に 1 分子層結晶の移動度は膜厚が厚い場合と比べて極端に低い値となっている [75–77] (表 1.1).

Wang らによって開発された floating-coffee-ring-assembly は，基板に滴下した半導体溶液に空気を吹き付けることで液滴を一方向に移動させ，溶液と基板界面のメニスカス領域において有機半導体の結晶を成長させる手法である (図 1.15 (d)) [78]. この手法では， $\text{C}_8\text{-BTBT}$  の良溶媒である anisole に貧溶媒の *p*-anisaldehyde を 0.2–0.5% 程度添加した混合溶媒を用いることによって，図 1.15 (e) のような 1–3 分子層の膜厚からなる板状の 2 次元単結晶ドメインを得ることができる．この手法は先ほどの dip-coating 法よりも均一な薄膜形成が可能であり，2 分子層単結晶を活性層に用いた OFET において最高で  $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という高い移動度が得られている (表 1.1). しかしながら，1 分子層における移動度は 2 分子層よりも 2 桁以上低い  $0.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  にとどまっており，この要因が 1 分子層と 2 分子層の結晶構造の違いによる本質的なものであるのか，1 分子層の欠陥や構造乱れによるものであるのかについては明らかになっていない．また，この手法によって作製可能な結晶サイズは数百  $\mu\text{m}$  程度に限られており，基板全体にわたって均一な 2 次元単結晶を得るためには作製プロセスの改善が必要である．

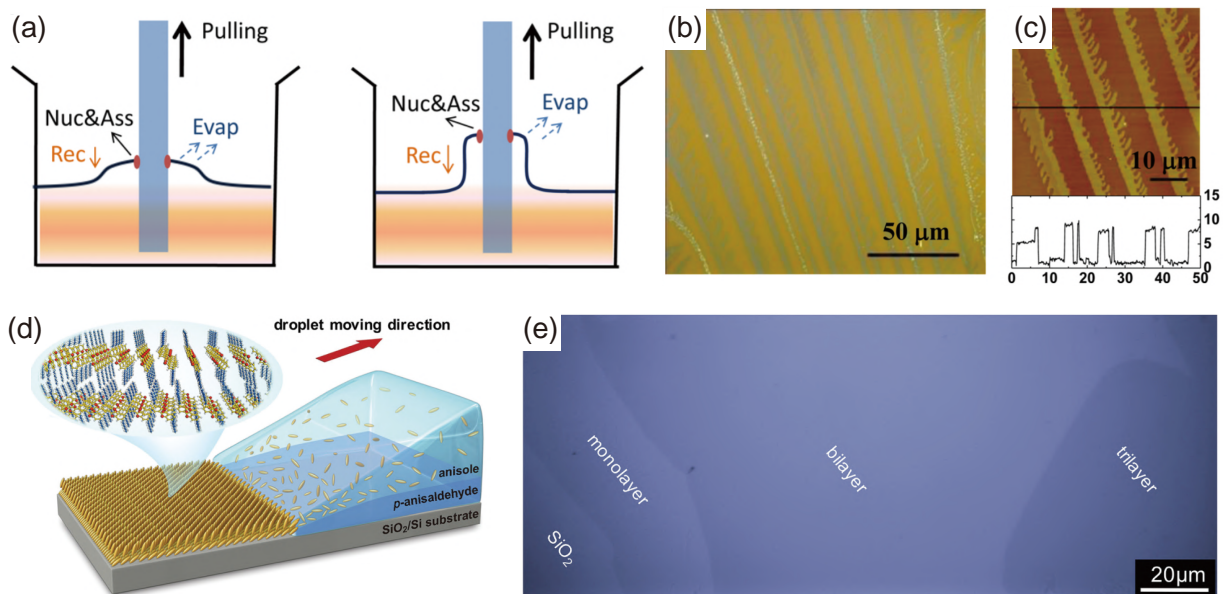


図 1.15 塗布プロセスによる 2 次元単結晶薄膜の作製．(a) dip-coating による製膜の模式図 [77]. dip-coating によって作製した TIPS-pentacene 薄膜の (b) 顕微鏡像と (c) AFM 像 [77]. (d) floating-coffee-ring assembly 法の模式図 [78].  $\text{C}_8\text{-BTBT}$  の良溶媒である anisole に貧溶媒の *p*-anisaldehyde を 0.2–0.5% 程度添加した溶液に空気を吹き付けて溶媒を乾燥させると 2 次元の単結晶薄膜が得られる．(e) floating-coffee-ring assembly によって製膜した 2 次元単結晶薄膜の顕微鏡写真 [78].



表 1.1 MGC 法によって作製した 2 次元単結晶薄膜の比較.

Ref.	Methods	Materials	Layer number	Mobility( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
[75]	dip-coating	DTBDT-C9	1	$10^{-6}$
[75]	dip-coating	DTBDT-C9	2	0.06
[76]	dip-coating	HBP	1	0.076
[77]	dip-coating	$\text{C}_8$ -BTBT	2-4	1.68
[77]	dip-coating	NDI3HU-DTYM2	1	0.005
[78]	floating-coffee-ring-assembly	$\text{C}_8$ -BTBT	1	0.04
[78]	floating-coffee-ring-assembly	$\text{C}_8$ -BTBT	2	13

## 1.5 本研究の目的と概要

本章では、有機半導体の近年の研究を通して、単結晶有機半導体のメリットと産業応用に向けた課題を俯瞰してきた。

近年の高移動度有機半導体材料とプロセス技術の目覚ましい進歩によって OFET の移動度は飛躍的に向上し、 $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  以上のキャリア移動度を示すようになった。このような高移動度の塗布型単結晶を活性層に用いた OFET は、これまで応用が困難であると考えられていた高速動作が求められるような電子デバイスへの応用が期待される。一方で、金属から真性半導体である有機半導体へキャリアを注入する必要がある OFET は MOSFET よりもはるかに大きな接触抵抗を示すため、短チャネルでは単結晶本来の高い移動度を活かすことができず、このことは OFET の高速応答を実現する上で大きな障壁となっている。電極の仕事関数の制御やドーパント層の導入によって金属と有機半導体の界面における抵抗を小さくすることが可能であるが、キャリア注入に有利とされている Staggered 型の OFET では電極/半導体のヘテロ界面の抵抗だけでなく、半導体の膜厚に由来する比較的大きなアクセス抵抗が存在する。したがって、接触抵抗を低減するためには有機半導体の膜厚をできる限り薄くした 2 次元の結晶薄膜を OFET の活性層として用いることが好ましい。

しかし、これまでに開発されてきた塗布型有機半導体の 2 次元結晶は面内の均一性や結晶サイズの面で課題を抱えており、基板全体にわたって高品質な単結晶を均一に作製するプロセス技術は未確立である。また、再現性の高い 2 次元単結晶の作製プロセスが欠如していたため、分子層数を数分子層レベルまで薄くした 2 次元単結晶有機半導体における分子集合体構造やキャリア伝導機構に関する体系的な理解はなされていない。そこで本研究では、高移動度有機半導体材料  $\text{C}_n$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶を大面積にわたって均一に作製する手法を確立し、その分子集合体構造やキャリア輸送特性を明らかにしたうえで、2 次元単結晶有機半導体の実用デバイスへの応用を目指した。

第 2 章では、分子層数が制御された 2 次元単結晶有機半導体を溶液から作製可手法の開発に取り組ん

だ。溶液と基板界面のメニスカスを利用した Meniscus Guided Coating (MGC) 法を用いて、結晶成長条件や有機半導体分子の溶解度を精密にコントロールすることによって、分子層数が制御された2次元単結晶薄膜を大面積にわたって成長させることができるプロセスの確立を目指した。

第3章では、 $C_8$ -DNBDT-NWの2次元単結晶有機半導体の分子層数の違いによってキャリア輸送特性にどのような違いが現れるかを詳細に調査した。高移動度の単結晶有機半導体は伝導面内においてキャリアが非局在化したバンド伝導性を示すが、分子層数を1分子層レベルまで薄膜化した単結晶においてもコヒーレントな電子状態が実現しているかどうかは未解明である。 $C_8$ -DNBDT-NWの1分子層単結晶の本質的なキャリア輸送性能を評価できるような電極形成プロセスを用いてOFETを作製し、最も薄い1分子層においても面内のバンド伝導性が維持されているかどうかを検証した。また、2分子層と3分子層単結晶OFETの接触抵抗を測定し、分子層数の違いが接触抵抗にどのような影響を与えるのかを評価した。

第4章では、 $C_8$ -DNBDT-NWの1分子層と2分子層単結晶の構造に着目して、キャリア輸送特性との関係を議論する。1分子層単結晶では積層方向の周期性を持たないために、バルク結晶と異なる集合体構造を形成している可能性が考えられる。そこで、X線反射率測定とX線吸収スペクトル測定によって1分子層と2分子層単結晶の分子形状を詳細に調査し、構造とキャリア輸送特性との関係について議論する。

第5章では、第2章から第4章までで得られた知見を踏まえて、2次元単結晶有機半導体を活性層に用いた短チャンネルのOFET素子を作製し、その高周波応答特性の評価を行った。また、2次元単結晶OFETを用いた整流回路の特性を評価し、RFIDタグへの無線給電素子としての応用可能性について述べる。

## 第 2 章

# 2 次元単結晶有機半導体の作製

本章では 2 次元単結晶有機半導体を大面積にわたって塗布製膜する手法について述べる。本研究で用いた MGC 法は溶液から高品質な単結晶性の有機半導体薄膜を作製できる手法として開発が進められてきた製膜技術である。MGC 法は、半導体溶液と基板が接しているメニスカス領域における溶媒蒸発によって結晶が析出することを利用した手法の総称であり、有機半導体を溶かしたインクを一方向に乾燥させながら基板を移動させることで単結晶を連続的に成長させることが可能であるため、roll-to-roll のような量産プロセスに適している。

図 2.1 に MGC 法における塗布型有機半導体材料の結晶成長の模式図を示す。MGC 法ではまず、気液界面における溶媒蒸発によって溶液中の有機半導体分子が次第に凝集し、やがて過飽和状態に到達すると結晶核が生成され、基板に吸着することで結晶成長が開始する。 $C_n$ -DNBDT-NW をはじめとした  $\pi$  電子骨格にアルキル鎖が導入されたような塗布型有機半導体材料は、分子長軸方向が基板に対して直立した

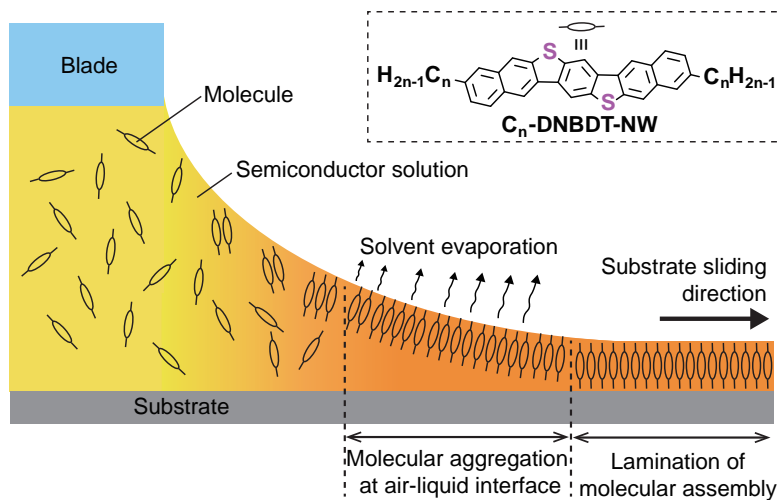


図 2.1 MGC 法における塗布型有機半導体材料の結晶成長の模式図。メニスカス領域における溶媒蒸発によって溶液中の有機半導体分子が次第に凝集し、やがて過飽和状態に到達すると結晶核が生成し、基板に吸着することで結晶成長が開始する。 $C_n$ -DNBDT-NW の場合には分子が分子長軸方向が基板に対して直立した配向をとり、 $\pi$ - $\pi$  相互作用によって分子同士が集合することで板状の結晶薄膜が得られる。

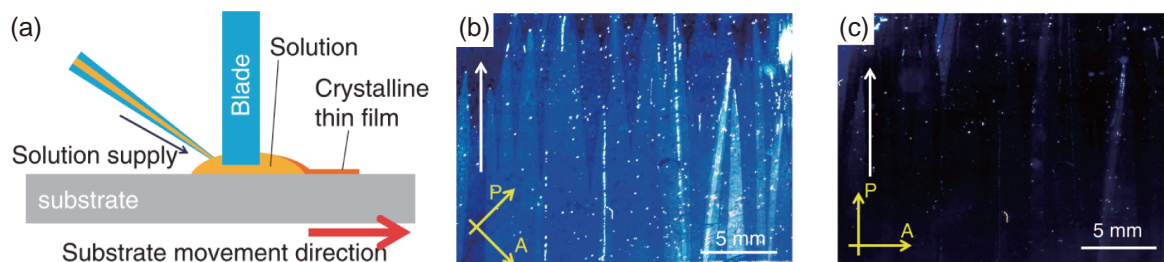


図2.2 連続エッジキャスト法による  $C_{10}$ -DNBDT-NW 単結晶の作製 [79]. (a) 連続エッジキャスト法の模式図. (b,c) 連続エッジキャスト法によって作製した  $C_{10}$ -DNBDT-NW の結晶薄膜の偏光顕微鏡写真. P と A はそれぞれ偏光子と検光子を表している.

edge-on 配向をとり， $\pi$ - $\pi$  相互作用によって分子同士が集合することで薄い板状の結晶薄膜を形成する。しかし，MGC 法によって得られる典型的な結晶薄膜の厚みはばらついており，分子層レベルで平坦な 2 次元単結晶薄膜を作製する手法は確立されていない。

本研究では，当研究室で開発された MGC 法のひとつである連続エッジキャスト法 [79] を用いて，結晶成長条件を精密に制御することによって高移動度有機半導体材料  $C_n$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶薄膜を大面積にわたって均一に作製することに取り組んだ。まず，連続エッジキャスト法によって僅か数分子層の厚みからなる  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶薄膜を作製し，基本的なキャラクタリゼーションを行った後，2 分子層単結晶を活性層に用いた OFET を作製してキャリア移動度の評価を行った。また，有機半導体材料の溶解度の違いが MGC 法における結晶の製膜性に及ぼす影響に着目し，2 次元単結晶薄膜をより大面積にわたって均一に作製することに取り組んだ。基板全体にわたって均一に製膜した  $C_9$ -DNBDT-NW の単結晶薄膜を用いて 1,600 素子の OFET を作製し，特性のばらつきを評価した。なお，分子層数の違いによる構造やキャリア伝導特性の変化については次章以降で詳細に述べる。

## 2.1 研究背景

### 2.1.1 連続エッジキャスト法

連続エッジキャスト法の模式図を図 2.2 (a) に示す。連続エッジキャスト法の製膜原理は他の MGC 法とほぼ同じであり，ブレードに溶液を保持することによって溶媒の乾燥方向を制御し，結晶を一方方向に成長させることで単結晶薄膜を得る手法である。一方で，連続エッジキャスト法は液滴を保持するブレードに半導体溶液を逐次供給できるような機構を備えている。基板を連続的に移動させることによって長距離にわたって単結晶を成長させることが可能である点において，溶液供給機構を持たない solution shearing や bar coating といった他の MGC 法よりも量産プロセスに適した手法である。

これまでも連続エッジキャスト法によって数十  $\text{mm}^2$  程度の面積にわたって配向性の高い  $C_{10}$ -DNBDT-NW の単結晶薄膜が作製可能であることが Soeda らによって報告されているが (図 2.2 (b,c))，得られる結晶の典型的な厚みは 50–100 nm 程度であった [79]。そのため，僅か数分子層の厚みからなるような 2 次元単結晶薄膜を得るためには製膜条件の最適化が必要である。

## 2.1.2 MGC 法の理論モデル

基板の加熱温度や溶液濃度など多くの制御パラメータが存在する MGC 法において、最適な塗布条件を導き出すことは難しく、これまで膨大な試行錯誤を通じて条件の最適化が行われていた。しかし、近年になって MGC 法の製膜と塗布条件の最適化に関する理論モデルの構築やシミュレーションが試みられるようになり、実際の実験における最適な塗布条件を予想する上である程度有効であることが示されている [54, 80, 81]。以下では、近年構築された理論モデルに基づいて、MGC 法によって膜厚の薄い単結晶薄膜を得るためのおおまかな指針を記す。

MGC 法における製膜様式は基板を移動させる速度と溶媒の蒸発速度の関係によって、Landau–Levich 領域と evaporation 領域の 2 つに大きく分けられる。Landau–Levich 領域は溶媒が蒸発する速度よりも基板の移動速度が速い場合に見られる製膜様式であり、製膜直後の薄膜は多くの残留溶媒を含んだ状態にあり、やがて溶媒が完全に蒸発すると結晶性の薄膜が形成される。この領域では基板上に薄膜が形成される過程と溶媒蒸発が分離されているため、基板を移動させる方向に沿った配向の結晶薄膜が必ずしも得られるわけではない。一方で、溶媒の蒸発速度の影響が支配的な evaporation 領域では溶媒の蒸発速度と基板の移動速度が同程度であり、溶媒蒸発によって過飽和状態となったメニスカス領域の溶液から結晶が析出することで薄膜が形成される。この領域では溶媒の蒸発に伴って結晶は基板の移動方向に沿って成長するため、配向性の高い薄膜を得ることが可能である。したがって、MGC 法によって高品質な単結晶薄膜を得るための条件としては、塗布速度が遅い evaporation 領域の製膜様式が一般に用いられる。

evaporation 領域において得られる薄膜の厚みは基板の移動速度と溶媒の蒸発速度に大きく左右され

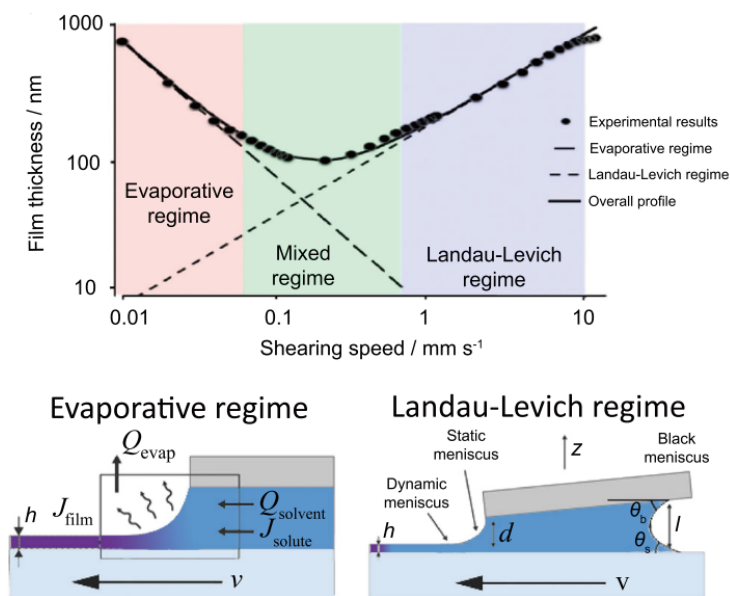


図 2.3 MGC 法によって得られる薄膜の厚みと塗布速度の関係 [82]。塗布速度が溶媒の蒸発速度よりも速い Landau–Levich 領域では、塗布速度の増加に伴って膜厚が増加する。一方で、溶媒の蒸発速度と塗布速度が同程度の evaporation 領域では、塗布速度に反比例して膜厚が減少する。

る. 図 2.3 に MGC 法によって得られる薄膜の厚みと塗布速度の関係を示す [82]. Landau–Levich 領域では, 基板の移動速度が速いほど多くの溶液が毛管力によって基板上に引き出されることになるため, 基板の移動速度の増加に伴って膜厚は増大する. これに対して evaporation 領域では溶媒蒸発による溶質の析出速度が膜厚を決定する主要なパラメータであり, 基板の移動速度が増加すると単位面積当たりに析出する溶質の量が減少することになるため, 膜厚は減少する傾向にある. evaporation 領域では平衡状態で, メニスカス領域への溶媒の供給速度  $Q_{\text{solvent}}$  と蒸発速度  $Q_{\text{evap}}$  が等しくなるため,  $Q_{\text{solvent}} = Q_{\text{evap}}$  の関係式が成り立つ. 同様に溶質についても薄膜中に析出する速度  $J_{\text{film}}$  とメニスカスに溶質が供給される速度  $J_{\text{solute}}$  が等しいという関係式が成り立つ. 溶質の供給速度は半導体溶液の濃度  $C_{\text{OSC}}$  と溶媒の供給速度によって決まり,  $J_{\text{solute}} = C_{\text{OSC}}Q_{\text{solvent}}$  と書ける. 溶質が析出する速度  $J_{\text{film}}$  は, 薄膜の厚み  $h$ , 溶質の密度  $\rho$ , 膜の幅  $w$ , 基板の移動速度  $v_{\text{sub}}$  を用いて,  $J_{\text{film}} = h\rho wv_{\text{sub}}$  と表される. したがって, 平衡状態では以下のような関係式が成り立つ.

$$h\rho wv_{\text{sub}} = C_{\text{OSC}}Q_{\text{evap}} \quad (2.1)$$

式 2.1 から溶媒の蒸発速度の影響が支配的な evaporation 領域では, 得られる半導体の膜厚が基板の移動速度に反比例して減少することがわかる.

しかし, 実際に MGC 法によって単結晶有機半導体を製膜する場合には, 基板の移動速度は得られる結晶薄膜の厚みだけでなく均一性にも大きな影響を及ぼす. 均一な結晶薄膜が得られるような塗布速度のプロセスウィンドウは狭く, 塗布速度が遅すぎる場合には多数の結晶核が生成されるため得られる結晶薄膜の厚みが不均一となり, 速すぎる場合には stick-and-slip [83] と呼ばれる現象によって膜が不連続になってしまう [84]. したがって, MGC 法によって有機半導体の結晶薄膜を均一に形成するためには, 溶質分子の析出速度に応じた適切な塗布速度を選ぶ必要がある.

Janneck らはメニスカス領域における溶媒の蒸発速度を理論的に見積もり, MGC 法における最適な塗布速度の定式化を試みた [80]. 溶媒の蒸発速度がメニスカス領域からの拡散によって律速されているとい

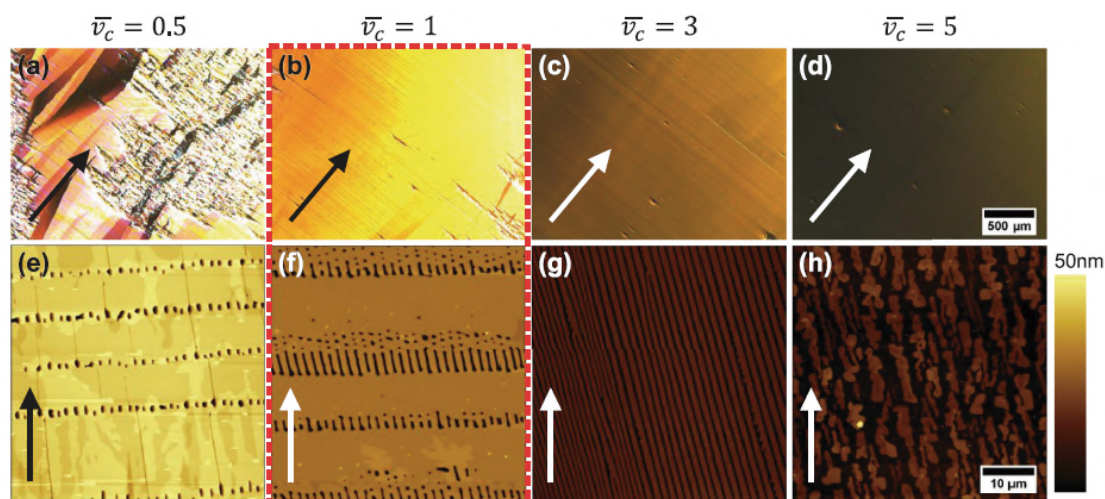


図 2.4 MGC 法において塗布速度を変化させたときに得られる結晶膜の形状の変化 [80].  $\bar{v}_c$  は溶媒蒸発に伴ってメニスカスが移動する速度と塗布速度の比率を表しており, 値が大きいくほど塗布速度が速いことを意味する.

う仮定の下, Clausius–Clapeyron の関係式, 定常状態における Fick の法則, 理想気体の状態方程式から温度  $T$  における溶媒蒸発速度  $Q_{\text{evap}}$  に関する以下のような関係式が導かれる.

$$Q_{\text{evap}} = \frac{P_0 AV_m D}{\delta RT} \exp \left[ \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \left( 1 - \frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (2.2)$$

ここで  $P_0$  は大気圧,  $A$  はメニスカスの表面積,  $V_m$  は溶媒のモル体積,  $D$  は溶媒の拡散係数,  $\delta$  は蒸発した溶媒分子がメニスカス表面に形成する膜の厚み,  $\Delta S_{\text{vap}}$  は流体の 1 mol あたりの蒸発に伴うエントロピーの変化,  $R$  は気体定数,  $T_b$  は溶媒の沸点をそれぞれ表している. 通常 MGC 法で用いるような有機溶媒に対しては Trouton の規則が成り立ち,  $\Delta S_{\text{vap}}/R \sim 10.5$  と近似できる. また, 拡散係数  $D$  は温度の関数として  $D = D_0 T^m / P_0$  ( $1.5 < m < 2.0$ ) のように表されるので [85], 式 2.2 は以下のように書き直すことができる.

$$Q_{\text{evap}} = \frac{AV_m D_0 T^{m-1}}{\delta R} \exp \left[ 10.5 \left( 1 - \frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (2.3)$$

Janneck らの実験では, 式 2.3 に基づいて溶媒蒸発によってメニスカスが移動する速度を算出し, それと等速度で基板を移動させた場合に最も均一性の高い膜が得られることを確認している (図 2.4).

また, Chen らは式 2.3 を式 2.1 に代入し, 303 K–373 K の範囲では  $T^{m-1}$  の項は一定であるという仮定の下で以下のような関係式を導出した [54].

$$h\rho w v_{\text{sub}} = C_{\text{OSC}} \frac{AV_m D_0 T^{m-1}}{\delta R} \exp \left[ 10.5 \left( 1 - \frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (2.4)$$

$$= C_{\text{OSC}} F \exp \left[ 10.5 \left( 1 - \frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (2.5)$$

$F$  は溶媒の物性値とメニスカスに保持された液滴の形状に依って変わる定数である. 式 2.5 は, 半導体の膜厚が基板の移動速度  $v_{\text{sub}}$  の逆数と溶液濃度  $C_{\text{OSC}}$  に比例し, 温度  $T$  に対しては Arrhenius 型の依存性

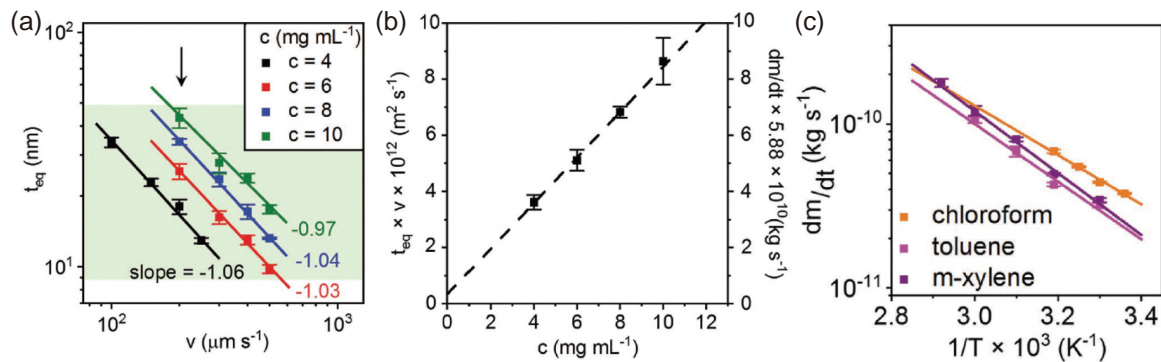


図 2.5 MGC 法の各塗布条件に対する半導体膜厚の変化 [54]. (a) 塗布速度  $v$  (本文中の  $v_{\text{sub}}$  に対応) に対する半導体膜厚  $t_{\text{eq}}$  (本文中の  $h$  に対応) の変化. 両対数プロットで傾きが  $-1$  程度となっていることから,  $t_{\text{eq}}$  が  $v$  の逆数に概ね比例しているといえる. (b) 濃度  $c$  (本文中の  $C_{\text{OSC}}$  に対応) に対する  $t_{\text{eq}}$  と  $v$  の積の依存性. 一定の速度の下では,  $t_{\text{eq}}$  が  $c$  と比例関係にあることが示唆される. (c) 溶媒の蒸発による質量変化  $dm/dt$  の Arrhenius プロット.  $dm/dt = t_{\text{eq}} \rho w v$  であるので,  $t_{\text{eq}}$  が温度  $T$  に対して Arrhenius 型の依存性を示すことを意味している.

を示すことを意味しており、実際に chan らの実験ではこの理論モデルと矛盾しない結果が得られている (図 2.5).

もちろん、これらの理論モデルから予想される条件が実験から得られる最適な塗布条件と必ずしも一致するとは限らないが、式 2.5 は 2次元単結晶有機半導体を作製する上で有用な指針を与える。すなわち、MGC 法において  $v_{\text{sub}}$ ,  $C_{\text{OSC}}$ ,  $T$  の 3 つが半導体の膜厚と均一性にクリティカルな影響を与える主要なパラメータであり、半導体の膜厚を低減するためには温度と濃度を下げることで溶質の析出速度を抑え、膜が不連続にならない範囲で基板の移動速度を速くするというアプローチが有効である。

## 2.2 連続エッジキャスト法による 2次元単結晶薄膜の作製

前節で得られた知見を踏まえて、本節では連続エッジキャスト法を用いて  $C_n$ -DNBDT-NW の 2次元単結晶薄膜が得られるような製膜条件を見出した。MGC 法における各パラメータが半導体の膜厚と均一性に与える影響を明らかにするために、まずは 3 mm 幅のブレードを用いて小スケールで検討を行った。

### 2.2.1 連続エッジキャスト法による 2次元単結晶薄膜の作製

$C_8$ -DNBDT-NW の結晶は表面を SAM によって修飾した Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に製膜した。MGC 法は有機半導体材料を溶かしている溶媒に対する一定の濡れ性さえあれば、基板の表面エネルギーに依らず基本的には同じモフォロジーの塗布膜が作製可能であることが知られている [86]。そのため、表面処理を行っていない基板上にも結晶を成長させることが可能であるが、本実験ではキャリアトラップの原因となる SiO<sub>2</sub> 表面への水分子の吸着を抑制するために 2-(phenylethyl)trimethoxysilane ( $\beta$ -PTS; Sigma-Aldrich) の SAM による表面の疎水処理を施している。

以下に基板の詳細な作製手順を記す。なお、本論文を通じて  $\beta$ -PTS による処理を施した Si/SiO<sub>2</sub> 基板は同一のプロセスによって作製したものである。

Si/SiO<sub>2</sub> 基板を acetone, 2-propanol (IPA) の順で 10 分間ずつ超音波洗浄し、200 °C のホットプレート上で 10 分間加熱乾燥した。その後、酸素を流しながら基板に 30 分間紫外線を照射し、O<sub>3</sub> を発生させることで SiO<sub>2</sub> 表面にダングリングボンドを形成した。UV/O<sub>3</sub> 処理後、シランカップリング剤の  $\beta$ -PTS が入った密閉容器中に速やかに基板を入れ、120 °C のオープン中で 3 時間加熱することで SAM を形成した。その後、toluene, IPA の順に 10 分間ずつ超音波洗浄することで基板表面に吸着した凝集物を除去した後、100 °C のホットプレート上で 10 分間加熱乾燥した。

続いて 3 mm 幅のブレードを用いて連続エッジキャスト法によって  $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶を作製

表 2.1  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の製膜に用いたパラメータ。ブレードの幅  $w$  は 3 mm である。 $c_{\text{suppl}}$  は溶液の供給速度、 $C_{\text{OSC}}$  は溶液濃度、 $v_{\text{sub}}$  は基板の移動速度、 $T_{\text{sub}}$  は基板温度をそれぞれ表している。

$c_{\text{suppl}}$ ( $\mu\text{L s}^{-1}$ )	$C_{\text{OSC}}$ (wt%)	$v_{\text{sub}}$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	$T_{\text{sub}}$ (°C)
0.0195	0.015	20	78



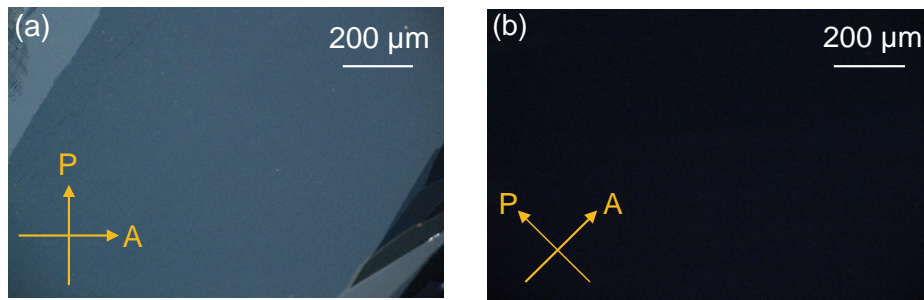


図 2.6  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶薄膜の偏光顕微鏡写真. クロスニコル観察下での (a) 対角位と (b) 消光位での偏光顕微鏡写真. 結晶成長方向と偏光子もしくは検光子の向きが平行もしくは垂直のときに完全に消光していることがわかる.

した.  $C_8$ -DNBDT-NW を 3-chlorothiophene に  $100\text{ }^\circ\text{C}$  で溶解させ,  $0.015\text{ wt}\%$  の濃度の溶液を調製した. 半導体の製膜条件は表 2.1 にまとめた. 先述のように, MGC 法によって得られる半導体の膜厚は温度  $T$ , 溶液濃度  $C_{\text{OSC}}$ , 基板の移動速度  $v_{\text{sub}}$  によって制御することができるはずである. しかし, 本実験では  $C_{\text{OSC}}$  を小さくしたり,  $v_{\text{sub}}$  を大きくしたりすることによって結晶薄膜が不均一になりやすいことが判明した. そこで本実験では, 基板温度  $T_{\text{sub}}$  を従来の連続エッジキャスト法の製膜温度である  $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$  よりも  $10\text{ }^\circ\text{C}$  以上低くすることによって, 半導体の膜厚を低減するというアプローチをとっている. 溶液の供給速度  $c_{\text{suppl}}$  は溶媒の蒸発速度に応じて, ブレードの保持される液滴の形状が一定に保たれるように調整した.

半導体製膜後は  $80\text{ }^\circ\text{C}$  の真空オーブン中で 10 時間アニール処理して半導体膜中の残留溶媒を除去した. 作製した  $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶超薄膜の偏光顕微鏡写真を図 2.6 に示す. クロスニコル観察下で偏光子および検光子の偏光方向が結晶の成長方向と平行もしくは垂直となるときに, 完全に消光していることから分子配向性の高い結晶ドメインが得られていることがわかる.

### 2.2.2 AFM による表面観察と膜厚測定

AFM を用いて得られた結晶薄膜の表面形状の観察と膜厚測定を実施した. AFM による観察は SPA400 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社) を用いて, Dynamic Force Mode (DFM) モードによって行った.

膜厚の異なるドメイン境界の境界部分を観察したところ, 図 2.7 (a) のような  $C_8$ -DNBDT-NW の分子長軸方向の長さ  $3.6\text{ nm}$  に対応したステップテラス構造が観測された. この結果から, 今回作製した  $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶において分子は基板に対して直立した edge-on 配向をとっており, 表面が分子レベルで平坦であることがわかる. 図 2.6 と同じ厚みの結晶ドメインの一部を真鍮のピンセットで削り, その境界領域を AFM で観察した結果を図 2.7 (b) に示す. 図 2.7 (b) の断面プロファイルから結晶ドメインの厚みはおよそ  $7.2\text{ nm}$  と見積もられたため, 分子長軸方向の長さを考えると, 今回測定したドメインは 2 分子層の厚みに相当することが判明した.

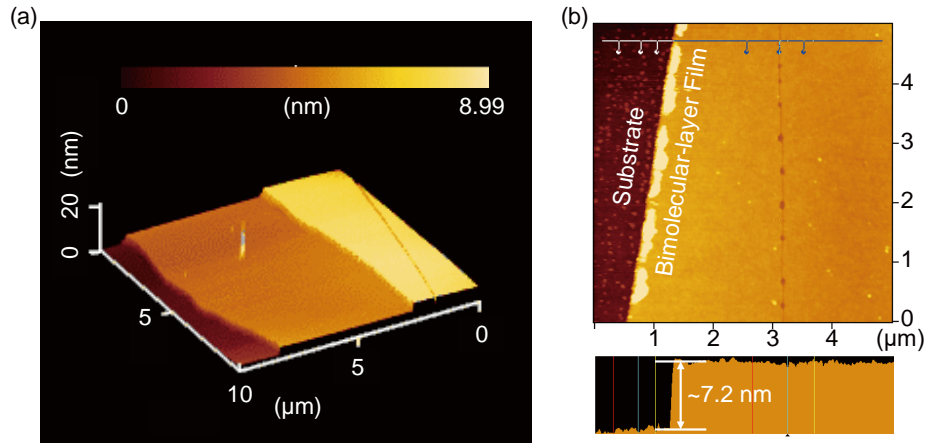


図 2.7 AFM による  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶の表面観察と膜厚測定の結果. (a) ドメイン境界部分のステップテラス構造の AFM 観察画像. (b) 結晶ドメインと基板の境界領域の AFM による表面観察画像と断面像.

### 2.2.3 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) による観察

1 分子層と 2 分子層の結晶ドメインを含む薄膜の SEM 観察の結果について述べる. SEM による観察は SU8200 (日立ハイテクノロジー株式会社) を用いて行い, 加速電圧は 0.3 kV に設定した.

図 2.8 (a) に 1 分子層と 2 分子層の結晶粒界部分の SEM 像を示す. 1 分子層と 2 分子層の膜厚の違いを反映した明瞭なコントラストが確認できる. また, 結晶成長方向に平行方向に特徴的なクラックが生じていることがわかる. これは先ほどの AFM 像でも観察されており, ホットプレート上で加熱しながら成長させた結晶が室温まで冷える過程において, 下地の Si/SiO<sub>2</sub> 基板と  $C_8$ -DNBDT-NW 結晶の熱膨張率の違いにより生じたクラックであると考えられる. 複数の画像を貼り合わせることで得られた広範囲の観察像を図 2.8 (b) に示す. 生成した結晶核から半導体の塗布方向に 2 分子層の厚みに相当する結晶ドメインが次第に成長していく様子が見て取れる. 2 分子層の結晶ドメインは少なくとも数 mm の長さにわたって連続的に成長しており, 幅も最大で 1 mm 程度に及ぶことがわかる.

一方で, 1 分子層は結晶核から三角形のドメインが次第に成長していく 2 分子層の結晶ドメインとは異なる成長様式を示していることがわかる. この要因については解明できていないが, 第 4 章で述べる 1 分子層の構造の違いを反映している可能性が考えられる.

### 2.2.4 Raman 分光測定

続いて, 1-3 分子層の単結晶ドメインについて Raman 分光測定を行った. Raman 分光測定は LabRAM HR Evolution (株式会社堀場製作所) を用いて, 532 nm の励起波長のレーザーを使用して測定を行った. 励起光の偏光方向は結晶成長方向に対して平行な向きとした. 1-3 分子層の各結晶ドメイン部分で測定した Raman スペクトルから, 基板自体の Raman 散乱に由来するスペクトルを差し引くこと

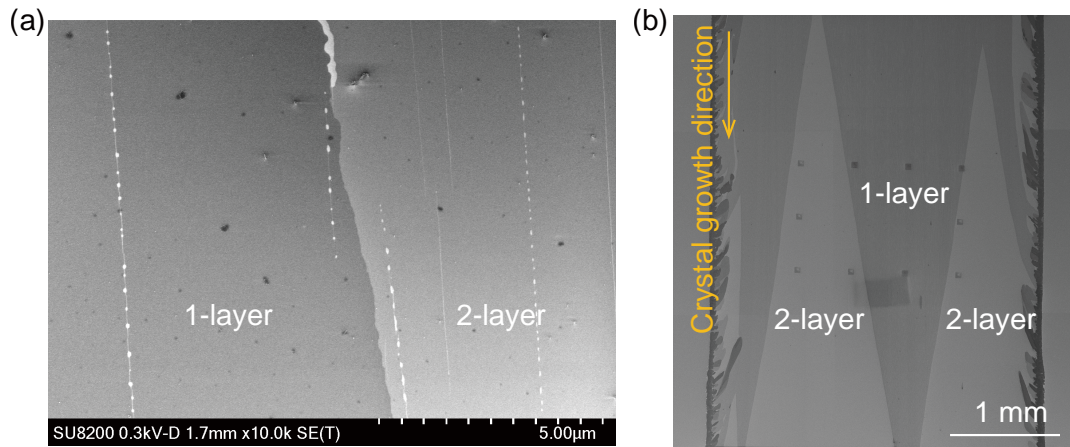


図 2.8 SEM による 1 分子層と 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶薄膜の観察結果。(a) 1 分子層と 2 分子層の結晶ドメインの境界部分の SEM 像。結晶成長方向に平行に特徴的なクラックが生じていることがわかる。(b) 複数の画像を貼り合わせることで得られた広範囲の SEM 像。結晶膜中央部分に Yttrium Aluminum Garnet (YAG) レーザーによって  $500 \mu\text{m}$  間隔で穴を開けて位置合わせの目印とした。

によって、図 2.9 (a) に示すような  $C_8$ -DNBDT-NW 分子のみに由来する Raman スペクトルを得た。

図 2.9 (a) の  $1200 \text{ cm}^{-1}$ – $1600 \text{ cm}^{-1}$  は分子内振動に対応したピークが観測される領域に相当する。分子層数による振動数の変化は見られないが、個々のピーク強度は膜厚が大きくなるにつれて次第に増加し、分子層数とおおむね比例関係にあることが図 2.9 (b) から見てとれる。Gaussian09 [87] による振動モードの計算結果から、図 2.9 (b) のピークは図 2.9 (c) のような芳香環中の炭素の共有結合の伸縮振動に対応するモードであると推定できる。

graphene の Raman 分光測定の場合には層数の増加に伴って G バンドの振動モードに相当するピークの強度が線形的に増大することを利用して、原子層数を同定することが可能であることがこれまでに報告されている [88, 89]。本実験の結果から、1–3 分子層の単結晶有機半導体では graphene の場合と同様に、分子内振動モードのピーク強度から結晶膜厚を推定することが可能であるといえる。

### 2.2.5 制限視野電子回折 (Selected Area Electron Diffraction : SAED) による面内の構造評価

続いて、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を用いて 1 分子層と 2 分子層単結晶の面内の周期構造を SAED によって評価した。TEM による観察を行うためには、 $100 \text{ nm}$  程度まで薄膜化した試料を TEM グリッドに転写する必要がある。本実験では、十分薄い支持基板上に 1 分子層と 2 分子層の結晶を作製し、結晶薄膜を基板ごとグリッドに転写することによって試料を作製した。

TEM 測定に用いた試料は以下の手順で作製した。まず、poly(acrylic acid) (PAA; Sigma-Aldrich,  $M_W \sim 5000$ ) をイオン交換水に 20 wt% の濃度で溶解させ、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に 3000 rpm, 30 秒の条件で spin-coating 法によって製膜した。80 °C のホットプレート上で 1 時間加熱することで PAA 膜を乾燥させたのち、およそ 45 nm の厚みの parylene-SR (KISCO Ltd.) を化学気相堆積 (CVD) 法

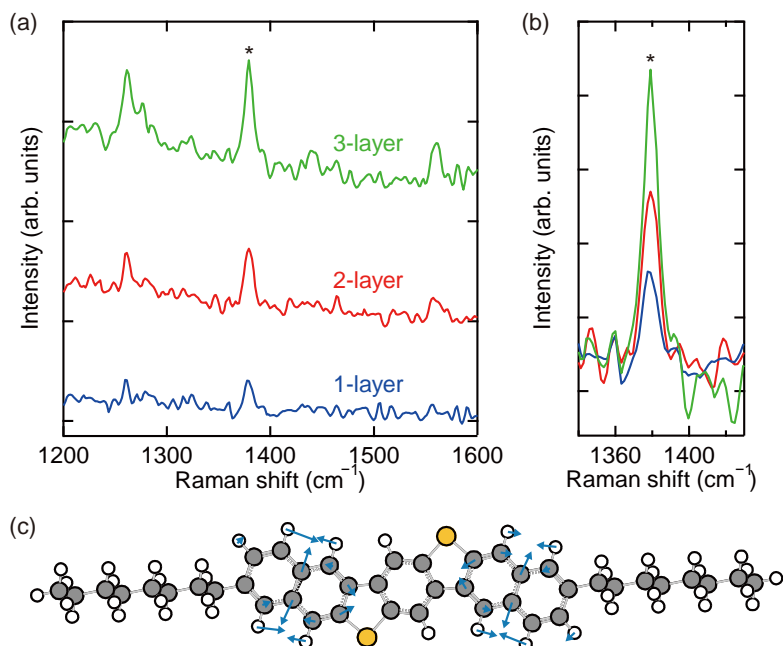


図 2.9  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の Raman スペクトル. (a)  $1200\text{ cm}^{-1}$ – $1600\text{ cm}^{-1}$  の 1–3 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の Raman スペクトル. (b) (a) 中に「\*」をつけたピークの強度比較. ピーク強度は膜厚に対して概ね比例関係にあることがわかる. (c) Gaussian09 を用いた振動計算の結果から予想される「\*」のピークに対応する振動モード. 基底関数として 6-31G(d), 汎関数として B3LYP をそれぞれ用いて計算した. この振動はナフタレン環中の C-C 結合の伸縮振動に対応している.

によって製膜した. parylene-SR は絶縁性の高分子材料であり, 後ほど OFET のゲート絶縁膜としても用いている. 次に連続エッジキャスト法によって 1 分子層と 2 分子層の結晶ドメインを含む薄膜を作製し,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  のオーブンで 10 時間真空乾燥することで溶媒を除去した. その後, parylene-SR の膜にカッターで切れ込みを入れ, イオン交換水に浸漬させると PAA 膜が溶解することで, parylene-SR と  $C_8$ -DNBDT-NW の結晶薄膜が剥離され水面に浮いてくる. その剥片を TEM グリッドですくい取ることによって, 図 2.10 (a,b) のような測定試料を作製した. 図 2.10 (c,d) にグリッドに転写する前後の 1 分子層結晶の偏光顕微鏡写真を示している. 赤い丸で囲んだ領域は同じ凝集物を示しており, それを目印として各ドメインの位置関係を比較すると基板上に作製した結晶がそのままグリッドに転写できていることがわかる.

SAED の測定は JEM-2100F (日本電子株式会社) を用いて, 液体窒素で試料を冷却しながら行った. 測定時の入射電子の加速電圧は  $120\text{ kV}$  として, SAED 測定時には直径約  $2\text{ }\mu\text{m}$  の制限視野絞りを入れて回折像を得た. 入射方向はグリッドに対しておおむね垂直方向としたため, SAED 図形からは面内の結晶構造に関する情報が得られる.

図 2.11 (a–d) に 1 分子層と 2 分子層の TEM 像と SAED 図形を示す. 1 分子層と 2 分子層のいずれにおいても明瞭な回折スポットが得られており, これは作製した  $C_8$ -DNBDT-NW の薄膜が観察領域において単結晶であることを裏付けるものである. 回折パターンから格子定数を見積もると, 1 分子層では  $b = 8.31\text{ }\text{\AA}$  と  $c = 6.28\text{ }\text{\AA}$  であり, 2 分子層では  $b = 8.20\text{ }\text{\AA}$  と  $c = 6.25\text{ }\text{\AA}$  であった. この結果から, 1

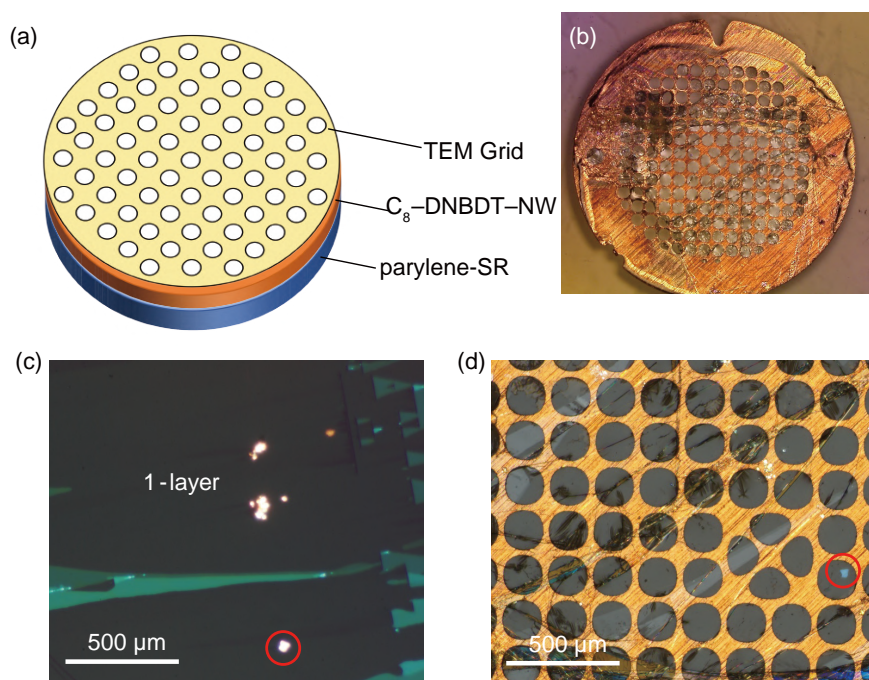


図 2.10 **TEM** 測定用の試料作製. (a) 作製した測定試料の模式図. (b) 測定に用いた試料の写真. (c) 転写前と (d) 転写後の 1 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の偏光顕微鏡像. どちらの画像にも赤丸で囲んだ凝集物が観測されており, 各ドメインの位置関係を比較すると基板上に作製した結晶がそのままグリッドに転写できていることがわかる.

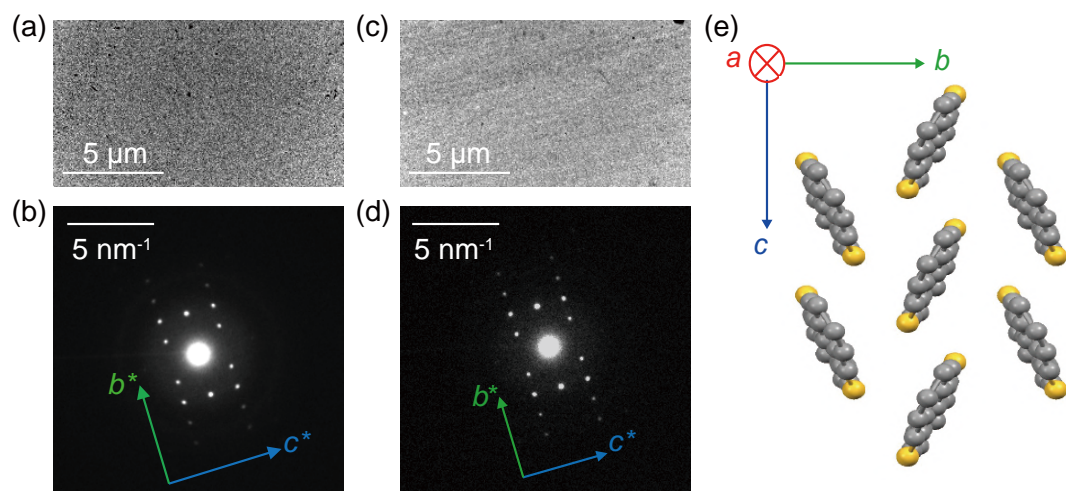


図 2.11 1 分子層と 2 分子層単結晶の **TEM** 像と **SAED** 像. 1 分子層の結晶ドメインに対応する (a) **TEM** 像と (b) **SAED** 像. 2 分子層の結晶ドメインに対応する (c) **TEM** 像と (d) **SAED** 像. (e) 結晶構造解析によって得られた  $C_8$ -DNBDT-NW バルク結晶の面内のパッキング構造.  $c$  軸が結晶成長軸方向とおおむね一致している.

分子層と2分子層 C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の結晶構造には有意な違いがなく、図 2.11 (e) に示すようなバルク結晶と同じヘリングボーン構造のパッキングを形成していることが明らかとなった。

## 2.3 2分子層単結晶 OFET の特性評価

本節では、C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の2次元単結晶を用いて OFET を作製し、その伝導特性を評価した結果について述べる。分子層数による伝導特性の違いについては第3章で詳しく述べるため、ここでは図 2.6 に示した2分子層の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 単結晶を用いた OFET の2端子測定の結果のみを示す。

### 2.3.1 理想的な OFET の電流電圧特性

まず、 $V_D$  によって生じる横方向の電界よりも  $V_G$  によって生じる縦方向の電界が十分大きいという gradual channel 近似 (GCA) が成り立つ理想的な OFET の電流電圧特性の式を導く。

線形領域 ( $|V_D| \ll |V_G - V_{th}|$ ) では図 2.12 (a) のようにチャネルに一様にキャリアが分布しているとみなすことができるため、キャリア密度  $ne$  は単位面積当たりの絶縁膜のキャパシタンス  $C_i$  を用いて、

$$ne = C_i (V_G - V_{th}) \quad (2.6)$$

のように書ける。このときのチャネルの伝導度  $\sigma$  は移動度  $\mu$  を用いて

$$\sigma = \mu C_i (V_G - V_{th}) \quad (2.7)$$

のように表される。したがって、線形領域でのドレイン電流  $I_D$  は以下の式で表される。

$$I_D = \sigma V_D \frac{W}{L} \quad (2.8)$$

$$= \mu C_i (V_G - V_{th}) V_D \frac{W}{L} \quad (2.9)$$

ここで、 $W$  はチャネル幅、 $L$  はチャネル長をそれぞれ示している。 $|V_D|$  を大きくしていくと次第にチャネル内のキャリア密度分布の偏りが無視できなくなるため、式 2.9 はキャリア密度分布を考慮した以下の式に置き換わる。

$$I_D = \mu C_i \left( V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right) V_D \frac{W}{L} \quad (2.10)$$

$|V_D|$  が  $|V_G - V_{th}|$  よりも大きい飽和領域 ( $|V_D| > |V_G - V_{th}|$ ) では、図 2.12 (b) のようにドレイン電極近傍にキャリアが蓄積されていない空乏領域が形成される。この場合には  $|V_D|$  を大きくしても実効的にチャネルにかかる電圧は  $|V_G - V_{th}|$  で一定となり、残りの電圧は空乏領域の拡大に消費される。したがって、飽和領域の  $I_D$  は式 2.10 から、

$$I_D = \frac{1}{2} \mu C_i (V_G - V_{th})^2 \frac{W}{L} \quad (2.11)$$

のように表すことができる。

式 2.10 と 2.11 から予想される理想的な OFET の電流電圧特性を図 2.13 に示す．図 2.13 (a) のような  $V_D$  を一定にしたときの  $V_G$  に対する  $I_D$  の依存性を伝達特性，図 2.13 (b) のような  $V_G$  を一定にしたときの  $V_D$  に対する  $I_D$  の依存性を出力特性と呼ぶ．図 2.13 (b) の領域 1 と領域 2 の特性は，式 2.10 と式 2.11 において  $V_{th} = 0 \text{ V}$  として導出したものである．

OFET のキャリア移動度は一般に伝達特性から算出される．線形領域の移動度は， $I_D$ - $V_G$  プロットの傾きから，

$$\mu = \frac{1}{C_i V_D} \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \frac{L}{W} \tag{2.12}$$

のように求められる．同様に飽和領域の移動度は， $\sqrt{I_D}$ - $V_G$  プロットの傾きから，

$$\mu = \frac{2}{C_i} \left( \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \frac{L}{W} \tag{2.13}$$

のように求めることができる．

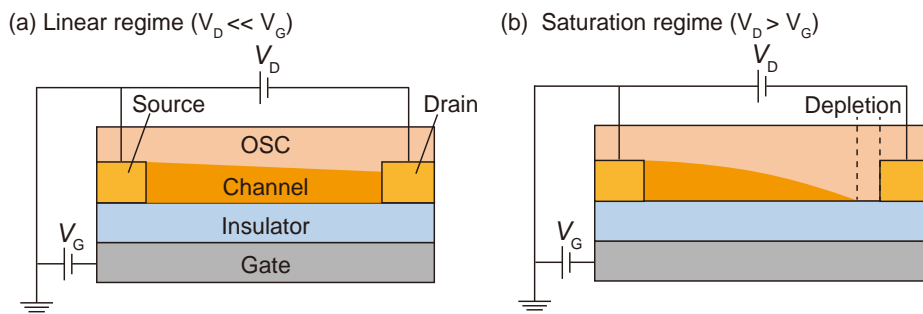


図 2.12 電界効果トランジスタの動作原理．(a) 線形領域 ( $|V_D| \ll |V_G|$ ) (b) 飽和領域 ( $|V_D| > |V_G|$ ) におけるチャンネルのキャリア密度分布を示している．

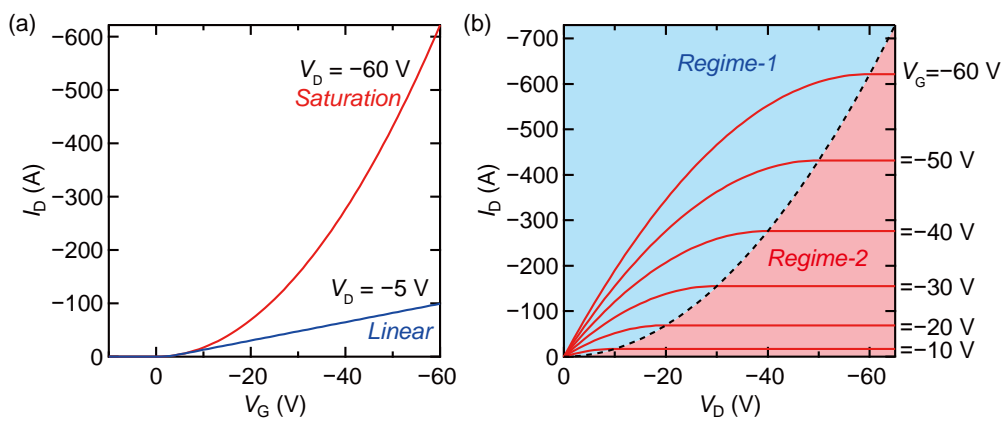


図 2.13 理想的なトランジスタ特性．GCA から予想される (a) 飽和領域と線形領域の伝達特性と (b) 出力特性．領域 1 と領域 2 の特性は，式 2.10 と式 2.11 において  $V_{th} = 0 \text{ V}$  として導出したものである．点線は  $V_G = V_D$  を示している．

### 2.3.2 2分子層単結晶 OFET の特性

続いて、 $C_8$ -DNBDT-NW の2分子層単結晶を活性層として用いた OFET の特性評価結果を示す。図 2.6 の2分子層単結晶ドメイン上にシャドウマスクを置き、前章で紹介した p 型有機半導体に対する一般的なドーパント材料である  $F_4$ -TCNQ と金をそれぞれ 2 nm と 40 nm の厚みになるように真空蒸着することでソース・ドレイン電極を形成した。電極形成後、チャンネル外の結晶薄膜を YAG レーザーを用いてエッチングした。作製した OFET の特性は、Keithley 4200 SCS 半導体パラメータアナライザを用いて大気暗室下で測定した。移動度の算出には、 $SiO_2$  の厚み  $d = 100$  nm と比誘電率  $\epsilon_r = 3.9$  から計算されたキャパシタンス  $C_i = 34.5$  nF cm<sup>-2</sup> を用いている。

ソース・ドレイン電極を形成直後の OFET は図 2.14 (a) 中の赤線のようなある  $V_G$  を境に傾きが増加する非線形な伝達特性を示し、そこから見積もられる2端子移動度  $\mu_{2T}$  は  $V_G = -20$  V 付近で極大となった後、 $V_G$  の増加とともに急速に減少することが分かった。このような不自然な挙動は、2端子測定によって得られる  $I_D$  がチャンネル抵抗だけでなく接触抵抗の影響を受けることに起因する。

先ほどの線形領域の特性を示す式 2.9 は接触抵抗が存在しないことを仮定して導出したものであるが、実際の OFET の2端子測定によって得られる  $I_D$  はチャンネル抵抗と接触抵抗の合成抵抗によって決まるため、

$$I_D = \frac{V_D}{R_{ch} + R_C} \quad (2.14)$$

のように表される。このときの伝達特性の傾き  $\partial I_D / \partial V_G$  は、

$$\frac{\partial I_D}{\partial V_G} = -\frac{V_D}{(R_{ch} + R_C)^2} \left( \frac{\partial R_{ch}}{\partial V_G} + \frac{\partial R_C}{\partial V_G} \right) \quad (2.15)$$

となる。式 2.15 から、 $\partial R_C / \partial V_G$  の項が  $\partial R_{ch} / \partial V_G$  よりも支配的な場合には、伝達特性の傾きはチャネ

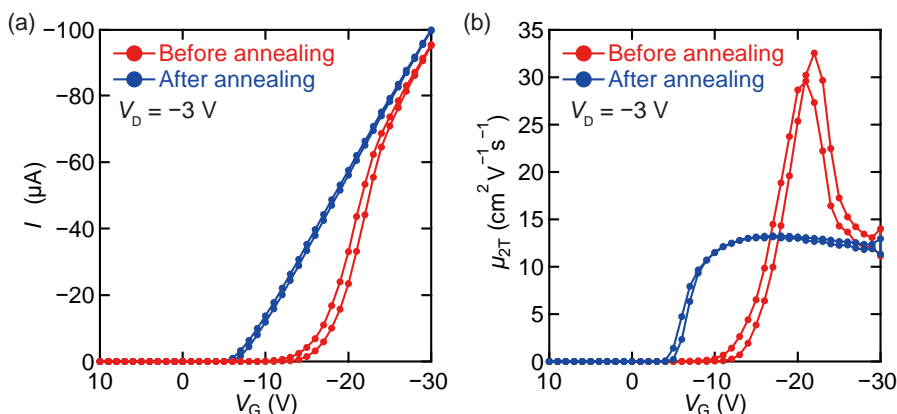


図 2.14  $L = 140$   $\mu\text{m}$  の2分子層単結晶 OFET のアニール処理前後の特性比較。(a) 線形領域の伝達特性。(b) (a) の傾きから算出される2端子移動度  $\mu_{2T}$  の  $V_G$  依存性。アニール処理を施す前は  $V_G$  に対して  $I_D$  が非線形に増加しており、 $V_G$  が低い領域では接触抵抗の影響が顕著に現れていることが示唆されている。アニール処理後は  $V_G$  に対して  $I_D$  が線形に増加する教科書的な振る舞いが見られている。



ル抵抗ではなく接触抵抗の  $V_G$  依存性を反映したものとなることがわかる。したがって、接触抵抗の影響が支配的な  $V_G$  領域の傾きから見積もられる移動度はチャンネル抵抗から導かれる本来の移動度よりもずっと高い値となってしまい、半導体材料本体のキャリア輸送性能を過大評価につながる。このような誤った移動度の算出方法に警鐘をならすような報告が近年相次いでなされている [90–93]。

今回作製した 2 分子層単結晶 OFET においても低  $V_G$  領域において接触抵抗の  $V_G$  依存性が顕著に現れており、移動度を過大評価している。一方で、ソース・ドレイン電極を形成後に 100 °C の真空オーブンで 10 時間アニール処理を行った後の伝達特性は、図 2.14 (a) の青線のようにになっている。 $V_G$  に対して  $I_D$  が線形的に増加しており、式 2.9 から予想されるような教科書的な挙動を示していることがわかる。詳細なメカニズムは不明であるが、同様のアニール処理による伝達特性の改善は先行研究 [91] 中でも報告されており、真空蒸着時の金属の拡散によって電極直下の有機半導体層に与えられたダメージが熱処理を加えることで何らかの形で回復し、それによって接触抵抗の  $V_G$  依存性が小さくなったものと推察される。

図 2.14 (b) の青線から見積もられる移動度は  $\mu_{2T} = 13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であり、今回作製した  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 分子層単結晶 OFET が優れたキャリア伝導性能を示すことが明らかとなった。

## 2.4 大面積 2 次元単結晶有機半導体の作製

ここまでの研究成果として、連続エッジキャスト法の塗布条件をコントロールすることによって、分子層レベルで平坦な  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶ドメインが数  $\text{mm}^2$  のエリアに形成可能であり、2 次元単結晶を活性層に用いた OFET が高いキャリア移動度を示すことを確かめた。数  $\text{mm}^2$  というドメインサイズは単一の OFET の特性を評価するという目的には十分であるが、大規模集積回路などの実用デバイスに 2 次元単結晶薄膜を応用する上では更なる大面積化が欠かせない。しかしながら、 $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶を数 cm の長さにわたって安定に成長させることにはプロセス上の困難さを伴う。

図 2.15 に、連続エッジキャスト法で作製した  $C_8$ -DNBDT-NW の結晶薄膜中の欠陥が生じている箇所の偏光顕微鏡写真を示す。結晶が成長するにつれて色が明るい（白い）ドメインが現れており、結晶成長の過程で次々と新たな結晶核が生成され、次第に膜厚が増大していることがわかる。分厚い結晶ドメイン中にはやがて図 2.15 の写真中に示したような逆三角形の欠陥が生じ、それによって結晶の膜厚が不均一となってしまふ。この逆三角形の欠陥が生じる要因は以下のようなものであると考えられる。結晶膜厚が次第に増大していくとより多くの溶質分子が必要となるが、溶媒の蒸発速度と溶液濃度によって決定される溶質分子の供給速度は一定であるため溶質分子が次第に不足していく。溶質分子の不足は結晶ドメイン中の欠陥を招き、それによって分厚い結晶ドメインの成長が途絶え、再度薄い結晶ドメインの成長が開始する。

このような結晶ドメイン中に欠陥が生じるのを防ぎ、大面積の 2 次元単結晶薄膜を作製するためには、新たな結晶核の生成を抑制することが鍵となる。そこで本研究では、大面積の 2 次元単結晶薄膜を作製するためのアプローチとして溶質である半導体分子の溶解度に着目した。先述のように MGC 法における結晶成長は、気液界面における溶媒蒸発によって過飽和状態となった溶液から結晶核が生成することに

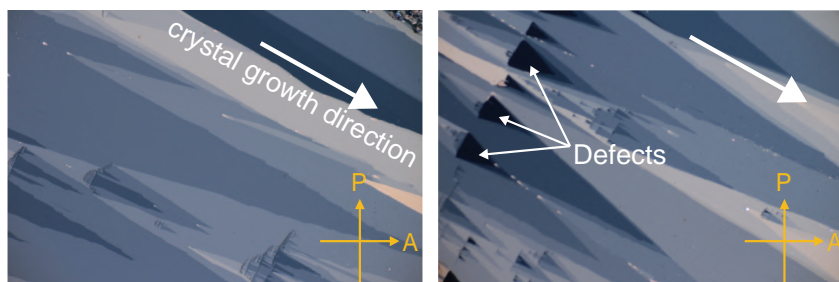


図 2.15  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶薄膜中の欠陥が生じている箇所の偏光顕微鏡写真.

表 2.2 アルキル側鎖の長さが異なる  $C_n$ -DNBDT-NW の 60 °C における 3-chlorothiophene に対する溶解度.

Compound	Solubility (wt%)
$C_8$ -DNBDT-NW	0.027
$C_9$ -DNBDT-NW	0.049
$C_{10}$ -DNBDT-NW	0.022
$C_{12}$ -DNBDT-NW	0.011

よって開始するため、溶質分子の有機溶媒に対する溶解度が結晶成長に及ぼす影響は決して少なくないはずである。しかしながら、これまでに構築されてきた MGC 法の理論モデルでは、溶媒の沸点・表面張力・粘度などの性質に焦点が当てられており、溶質である半導体分子の溶解度によって得られる薄膜の品質がどのように変化するかについては十分議論されていない。

表 2.2 にアルキル側鎖の長さが異なる  $C_n$ -DNBDT-NW の 60 °C における 3-chlorothiophene に対する溶解度をまとめた。アルキル側鎖の炭素原子数の偶奇性によって溶解度が大きく変化しており、 $C_9$ -DNBDT-NW は  $C_8$ -DNBDT-NW や  $C_{10}$ -DNBDT-NW に比べて 2 倍以上高い溶解度を示す。過飽和状態からの結晶核生成のメカニズムには未解明の部分が多く、溶質の溶解度によって結晶成長がどのように変化するかを正確に予想することは難しいが、溶液濃度  $C_{OSC}$  を変えずに有機半導体の溶解度を向上させた場合には飽和溶解度に到達しづらくなるため、結晶核が生成されづらくなると直感的には理解できる。有機半導体においてキャリア伝導を担う  $\pi$  電子骨格の構造を変えることなく、アルキル鎖長をわずかに変化させることによって溶解度を向上させることができれば、面内のキャリア輸送性能を損わずにプロセス性のみを改善することが可能となると考えられる。本実験では、 $C_8$ -DNBDT-NW よりも溶解性に優れる  $C_9$ -DNBDT-NW を用いることによって、 $C_8$ -DNBDT-NW よりも均一性の高い 2 次元単結晶を大面積にわたって製膜することに取り組んだ。

### 2.4.1 20 mm 幅のブレードを用いた連続エッジキャスト法

まず、20 mm 幅のブレードを用いて連続エッジキャスト法によって  $C_9$ -DNBDT-NW 単結晶の塗布条件の初期検討を行った。単結晶薄膜は前節と同じく、 $\beta$ -PTS 処理を施した Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に作製した。 $C_9$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶の製膜条件を表 2.3 にまとめた。 $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶は

80 °C 以下の温度で製膜していたのに対して,  $C_9$ -DNBDT-NW の場合には 80 °C 以下で塗布した際には結晶核が生成されず, 1 分子層の単結晶薄膜しか得られないことが判明した. これは, 溶質分子の溶解度が向上したことで過飽和状態に到達しづらくなったことを反映しており, 2 分子層以上の結晶ドメインを得るためには結晶核が生成される温度まで昇温する必要がある. 本実験では基板温度  $T_{\text{sub}}$  を 90 °C まで上げ, 結晶核が生成し始めるような温度で製膜することで 2 分子層と 3 分子層の結晶ドメインが得られるような条件を見出した.

作製した  $C_9$ -DNBDT-NW の単結晶薄膜のレーザー共焦点顕微鏡写真を図 2.16 に示す.  $C_8$ -DNBDT-NW の場合と違って数 cm の長さにわたって連続的に 2 分子層と 3 分子層の単結晶ドメインが成長しており, 図 2.15 のような欠陥も生じていないことがわかる. この結果は, 有機半導体の溶解度を向上させることによって 2 次元単結晶の製膜性が劇的に改善していることを示しており, これまであまり議論されていなかった溶質分子の溶解度が得られる結晶の品質にクリティカルな影響を及ぼすことが明らかとなった.

表 2.3  $C_9$ -DNBDT-NW 単結晶の製膜に用いたパラメータ. ブレードの幅  $w$  は 20 mm である.

$c_{\text{suppl}}$ ( $\mu\text{L s}^{-1}$ )	$C_{\text{OSC}}$ (wt%)	$v_{\text{sub}}$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	$T_{\text{sub}}$ (°C)
0.139	0.020	16	90

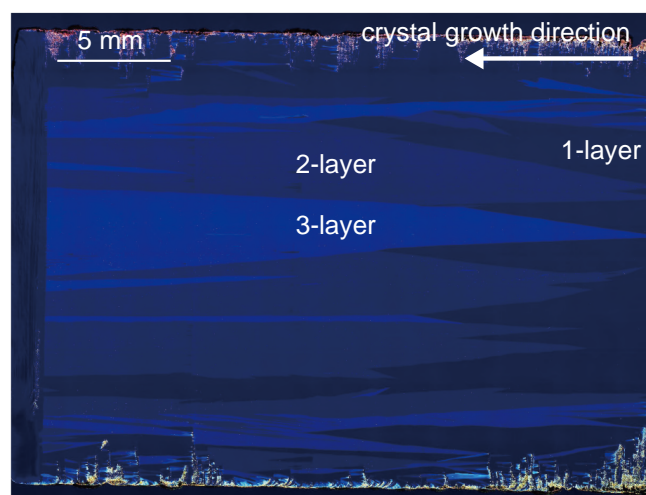


図 2.16 連続エッジキャスト法によって製膜した  $C_9$ -DNBDT-NW 結晶薄膜のレーザー共焦点顕微鏡写真. 最大でおよそ 5 mm 幅程度の 2 分子層と 3 分子層の単結晶ドメインが得られている.

### 2.4.2 90 mm 幅のブレードを用いた連続エッジキャスト法

2 次元単結晶薄膜の大面積化にあたって有機半導体分子の溶解度の向上だけでなく, ブレード形状の改良にも取り組んだ. 図 2.17 (a) に大面積塗布用に改良した連続エッジキャスト法の模式図を示す. 従来の連続エッジキャスト法では, 溶液供給管を通じて一点からブレードに溶液を供給する方式を採っており, ブレードの端に行くにつれて保持されている溶液量が減少してメニスカスが不安定になるため, せ

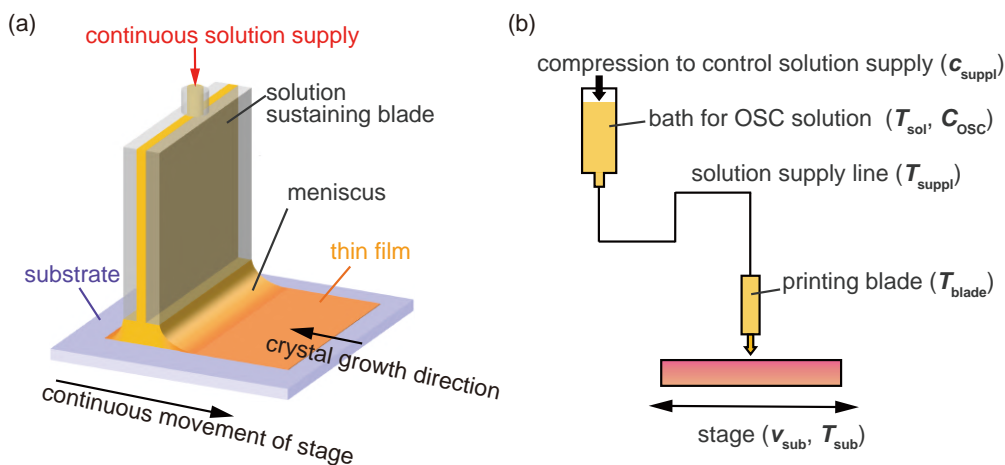


図 2.17 大面積の有機半導体結晶の製膜プロセス。(a) 大面積塗布用に改良した連続エッジキャスト法の模式図。スリット型のブレード形状を採用し、上部から供給された溶液がブレード幅方向に均一に広がるようにした。(b) 溶液供給機構の模式図と製膜に関する各種パラメータ。インクボトルの温度  $T_{sol}$ 、供給管の温度  $T_{suppl}$ 、ブレードの温度  $T_{blade}$  を基板温度  $T_{sub}$  とは独立にコントロールすることで、ブレードへの溶液供給過程で溶液が冷却されることで溶質分子が析出することを防いでいる。

いざい 40 mm 幅程度の薄膜しか作製できないという装置上の問題を抱えていた。今回、スリット型のブレード形状を採用することでブレードの幅方向に対して均一に溶液を供給できるようになったため、従来のセットアップでは困難であった 90 mm という幅でも安定に塗布製膜することが可能となった。

図 2.17 (b) に溶液供給機構の模式図と製膜条件に関するパラメータを示す。製膜条件に関するパラメータは大きく 2 つのグループに分けられる。インクボトルの温度  $T_{sol}$ 、供給管の温度  $T_{suppl}$ 、ブレードの温度  $T_{blade}$  は、溶液が基板に供給される過程で溶液濃度  $C_{OSC}$  が一定に保たれるようにするためのパラメータであり、便宜上これらの変数をグループ 1 と分類する。グループ 1 は溶質が途中で析出しない限りにおいて結晶薄膜の品質に及ぼす影響は少ない変数であるが、基板温度  $T_{sub}$  と乖離が大きい場合には製膜が不安定になることがある。例えば、 $T_{blade}$  が  $T_{sub}$  よりもずっと低い場合には、気液界面において Marangoni 対流が生じ、メニスカスへの溶質分子の供給が妨げられることが指摘されている [94]。

一方で、 $C_{OSC}$ 、 $T_{sub}$ 、 $v_{sub}$ 、 $c_{suppl}$  は結晶薄膜の品質を左右する主要なパラメータであり、これをグループ 2 と分類する。 $v_{sub}$ 、 $C_{OSC}$ 、 $T_{sub}$  の 3 つが半導体の膜厚と均一性にクリティカルな影響を与えることは先ほども述べた通りである。 $c_{suppl}$  は溶媒の蒸発速度に対して決まる従属的な変数であるが、メニスカスの形状に影響を与えるため結晶を安定に成長させる上で重要である。今回、結晶の膜厚に直接的な影響を与えるグループ 2 の変数について精密なコントロールを行うことによって、主に 3-4 分子層からなる  $C_9$ -DNBDT-NW の単結晶が得られるような塗布条件 (表 2.4) を見出した。

Si/SiO<sub>2</sub> 上に CVD 法によって絶縁性高分子の parylene-SR を 25 nm 製膜した基板を用いて、その上に 90 mm 幅のブレードを用いた連続エッジキャスト法によって  $C_9$ -DNBDT-NW の単結晶薄膜を作製した。SiO<sub>2</sub> の厚みは 100 nm である。製膜後は 80 °C のオープンで真空乾燥することによって残留溶媒を除去した。

図 2.18 に 90 mm×90 mm のエリアに製膜した  $C_9$ -DNBDT-NW 単結晶薄膜の共焦点顕微鏡写真を示す。図 2.18 から、塗布開始位置に相当する左側や、ブレード端近傍に相当する上側と下側では一部膜厚

表 2.4 3-4 分子層の厚みからなる C<sub>9</sub>-DNBDT-NW 単結晶の作製に用いたパラメータ. ブレードの幅  $w$  は 90 mm である.

$c_{\text{suppl}}$ ( $\mu\text{L s}^{-1}$ )	$T_{\text{sol}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$C_{\text{OSC}}$ (wt%)	$T_{\text{suppl}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{blade}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$v_{\text{sub}}$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	$T_{\text{sub}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0.510	110	0.020	88	84	15	88



図 2.18 90 mm×90 mm にわたって製膜した C<sub>9</sub>-DNBDT-NW 結晶薄膜の共焦点顕微鏡像. 塗布方向は写真中の左から右方向に相当する. 白と黄色の点線で囲まれたエリアがそれぞれ図 2.20 で 1,600 素子と 864 素子の OFET アレイを作製した箇所に対応している.

が厚い領域が観測されるものの, 右側では次第に平衡状態に近くなり, 概ね分子層数がそろった大きな結晶ドメインが得られていることがわかる. なお, 今回作製した薄膜はおもに 3-4 分子層に相当する厚みであるが, 塗布条件を変えることで図 2.16 のような 2 分子層以下の結晶薄膜の作製も可能であることは付記しておく.

続いて単結晶薄膜上にソース・ドレイン電極を形成し, 図 2.19 (a) のようなトップコンタクト・ボトムゲート型の OFET を作製した. ソース・ドレイン電極は Nakayama らによって開発された, 有機半導体にダメージを及ぼさないようなフッ素系材料を用いたフォトリソグラフィプロセス [95] によって形成した. C<sub>9</sub>-DNBDT-NW の単結晶薄膜上に金を 100 nm の厚みになるように真空蒸着し, フッ素系のネガ型フォトレジスト OSCoR4001 (Orthogonal Inc.) を spin-coating 法によって製膜し, 紫外線を照射することでレジストを硬化させた. 基板をフッ素系の現像液 NOVEC7300 (3M ジャパン株式会社) に浸漬した後, 金のエッチング液の AURUM S-50790 (関東化学株式会社) に浸漬することでフォトレジストで保護されていない部分の金をエッチングした. エッチング液の残渣を超純水でよく洗い流し, フッ素系剥離液 NOVEC7100 (3M ジャパン株式会社) に浸漬することでレジストを剥離することで, ソース・ド

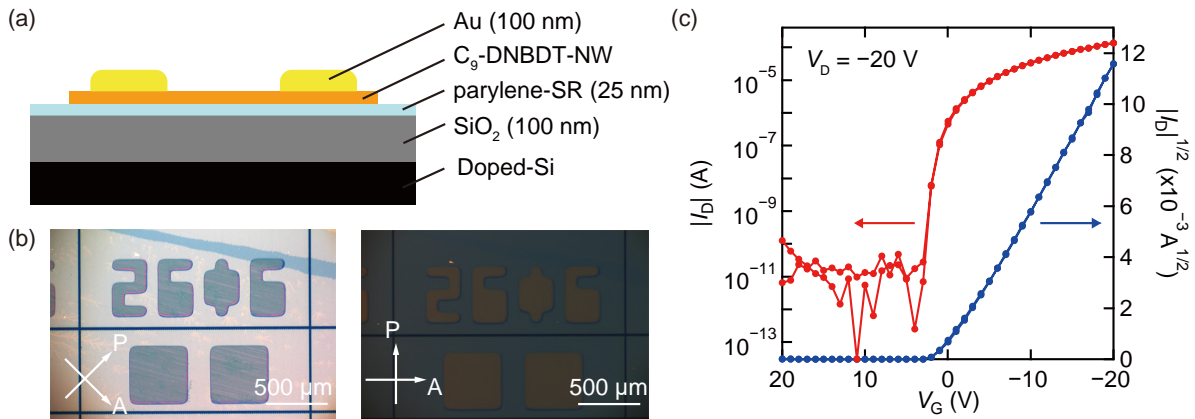


図 2.19  $C_9$ -DNBDT-NW 単結晶 OFET の代表的な特性. (a) 作製したトップコンタクト・ボトムゲート型 OFET のデバイス構造. (b) 作製した OFET のクロスニコル観察下での偏光顕微鏡写真. (c) 飽和領域における伝達特性. チャンネル長  $L = 200 \mu\text{m}$ , チャンネル幅  $W = 500 \mu\text{m}$  である.

レーン電極のパターンを作製した. 最後に隣接した OFET の間のクロストークを防ぐために, YAG レーザーによって余剰な有機半導体結晶をエッチングした.

図 2.19 (b) に代表的な OFET 素子近傍の偏光顕微鏡写真を示す. クロスニコル観察下で検光子の偏光方向と結晶成長方向が一致するときに消光することから, これまでの実験と同様に配向性の高い結晶ドメインが作製できていることがわかる.

図 2.19 (c) に作製した OFET 素子の飽和領域における伝達特性を示す. チャンネル長  $L$  とチャンネル幅  $W$  はそれぞれ  $200 \mu\text{m}$  と  $500 \mu\text{m}$  であり, キャパシタンス測定の結果から  $\text{SiO}_2$  と parylene-SR の複合絶縁膜の  $C_i$  は  $26.3 \text{ nF cm}^{-2}$  と見積もられた. 図 2.19 (c) から, ヒステリシスがない  $V_{\text{th}} \sim 0 \text{ V}$  の理想的なトランジスタ特性を示し,  $10^7$  以上の高い on/off 比が得られていることがわかる. 伝達特性の傾きから  $\mu_{2T}$  を見積もると,  $12.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という値が得られた. この値は先ほど  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 分子層単結晶 OFET で得られた値と同程度であることから, アルキル側鎖の長さの違いによって  $C_9$ -DNBDT-NW の単結晶におけるキャリア移動度が変化していないことがわかった.

図 2.18 中の白の点線で囲まれたエリアに作製した  $40 \times 40$  の計 1,600 素子の OFET アレイ (図 2.20 (a)) について特性ばらつきを評価したところ, 1,600 素子すべてがトランジスタとして適切に動作することが分かった. 1,600 素子のうち, 塗布開始位置とブレード端近傍を除いた塗布薄膜の中心部分の 864 素子 (図 2.18 の黄色の点線で囲まれたエリアに相当) の伝達特性を重ねてプロットしたものを図 2.20 (b) と (c) に示す. 864 素子の伝達特性がおおむね重なっており, すべての素子で  $10^5$  以上の on/off 比が得られている.

次に, 1,600 素子と 864 素子について伝達特性の傾きから見積もられる移動度のばらつき評価の結果を図 2.20 (d) と (e) に示す. 1,600 素子の平均移動度は  $9.5 \pm 1.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり, 塗布薄膜の中心部分の 864 素子の平均移動度は  $10.1 \pm 0.73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった. 以前に連続エッジキャスト法によって作製した  $C_{10}$ -DNBDT-NW の単結晶薄膜のばらつき評価を行った結果は, 25 素子の OFET の平均移動度が  $7.5 \pm 1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という値であった [79]. 本実験では, これまでよりもはるかに多くの OFET 素子を実験しているにもかかわらず, 移動度とばらつきの両方で以前よりも高い性能が得られて

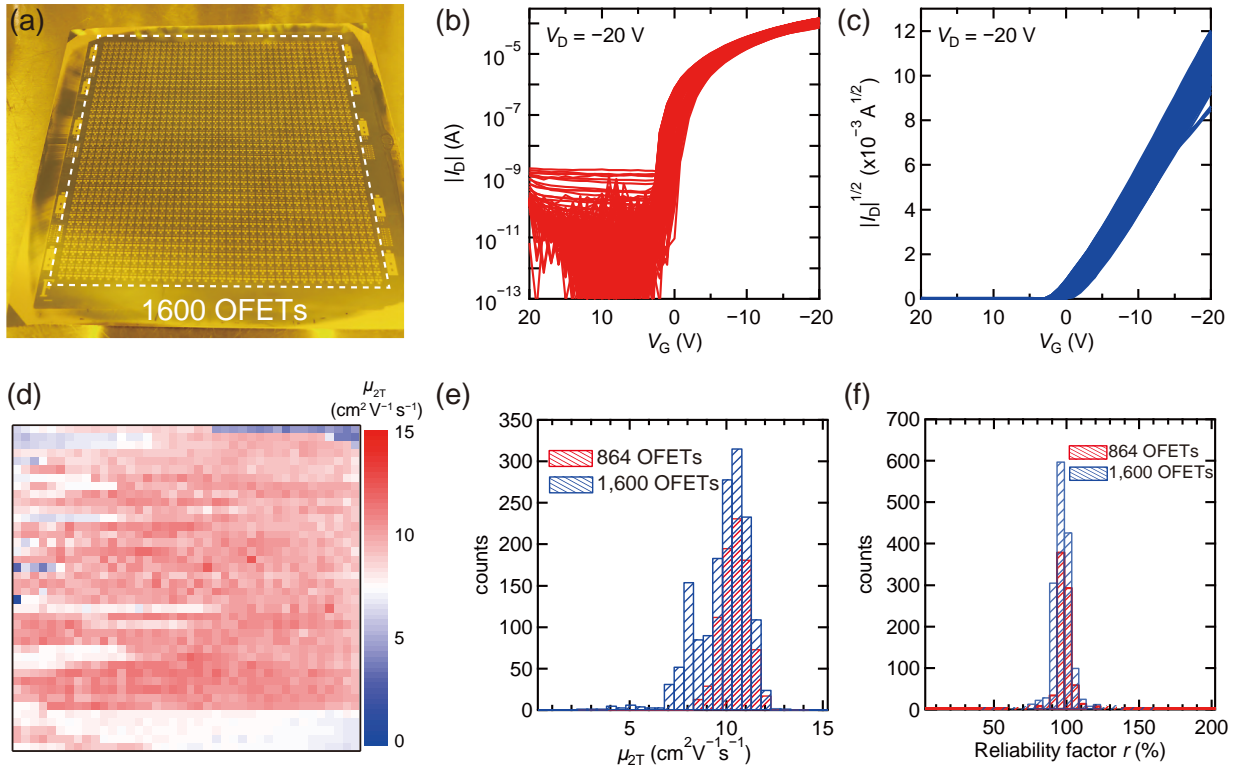


図 2.20 トランジスタの特性ばらつきの評価. (a) 作製した 1,600 素子の OFET アレイの写真. (b,c) 薄膜中心部分の 864 素子の飽和領域の伝達特性. (d) 1,600 素子の移動度のマッピング. (e) 移動度のばらつき測定の結果. (f) 信頼度因子  $r$  のばらつき評価.

いるといえる.

一方で, 図 2.20 (d) 中の下側の領域 (およそ  $30 \times 5$  素子に相当する箇所) を見ると, 移動度が  $7.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の結晶ドメインがあることがわかる. このドメイン中の 162 素子の平均移動度は  $7.71 \pm 0.32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となっており, 薄膜中心部分に比べて移動度が低下している. これは, プレート端近傍では対流の影響によって結晶軸方向が異なるドメインが混在しやすいためであると推察される.

さらに, 今回求めた移動度の信頼性を検証するために信頼度因子  $r$  を計算し, 1,600 素子の OFET アレイについてばらつきを調査した. 先ほど述べたようにチャネル抵抗よりも接触抵抗の影響が支配的な場合には, 2 端子測定によって得られた伝達特性から見積もった  $\mu_{2T}$  がチャネル本来の移動度よりもずっと高い値となってしまうことがある. チャネル本来の移動度を正確に評価するためには, 本来チャネル抵抗と接触抵抗を分離して評価できるような解析手法を用いることが望ましいが, 大きな結晶が得られない材料や今回のように大量のデバイス进行评估する必要がある場合には 2 端子測定によって得られた移動度の信頼性を判断するより簡便な指標が求められる.  $r$  は近年 Podzorov らによって提唱された移動度評価の信頼性に関する指標であり, 理想的なトランジスタの伝達特性と実験的に得られた伝達特性の乖離を表しており,  $V_{th} = 0 \text{ V}$  で伝達特性の傾きが直線となるような教科書的な伝達曲線では 100% に近い値となり, 接触抵抗の影響を受けた非線形な伝達曲線の場合には低い値となる [93].  $r$  は伝達曲線の形のみによって決まるため厳密性に欠ける部分もあるが, 2 端子測定から求めた移動度の妥当性を判断するうえではある程

度有効な指標となる。

飽和領域の場合の  $r$  は以下のような式で定義される。

$$r = \left( \frac{\sqrt{|I_D|^{\max}} - \sqrt{|I_D^0|}}{|V_G|^{\max}} \right)^2 / \left( \frac{WC_i}{2L} \mu \right) \quad (2.16)$$

ここで、 $|I_D|^{\max}$  は最大のゲート電圧  $|V_G|^{\max}$  のときのドレイン電流、 $|I_D^0|$  は  $V_G = 0$  V のときのドレイン電流をそれぞれ表している。

式 2.16 をもとに作製した OFET アレイの  $r$  を計算すると、薄膜中心部分の 864 素子では  $r = 81.8 \pm 9.1\%$ 、1,600 素子全体では  $r = 94.0 \pm 9.1\%$  となり、作製した OFET が教科書的な挙動を示していることが確かめられた (図 2.20 (f))。

## 2.5 結論

本研究では、連続エッジキャスト法による  $C_n$ -DNBDT-NW 単結晶薄膜の作製とその大面積化に取り組んだ。

連続エッジキャスト法において半導体の膜厚にクリティカルな影響を与える基板温度、溶液濃度、塗布速度の 3 つの主要なパラメータのうち、基板温度を下げることによって  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元結晶薄膜を作製した。得られた結晶薄膜は分子レベルで平坦であり、1 分子層と 2 分子層のいずれの結晶についても電子回折像において明瞭な回折スポットが観測されたことから、今回作製した薄膜の単結晶性が確かめられた。2 分子層単結晶を活性層に用いた OFET の伝導特性を評価したところ、 $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という OFET としてはトップクラスの移動度が得られた。

また、 $C_8$ -DNBDT-NW よりも有機溶媒に対する溶解性に優れた  $C_9$ -DNBDT-NW を有機半導体材料として用い、ブレード形状にも改良を加えることによって従来よりも大きな単結晶有機半導体を製膜できるようなプロセスを確立した。その結果、 $90 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$  の大面積にわたって 3-4 分子層の厚みの単結晶ドメインからなる巨大な結晶薄膜を作製することに成功し、トップコンタクト・ボトムゲート型の OFET を作製して特性ばらつきの評価をしたところ、1,600 素子の OFET アレイにおいて平均移動度  $9.5 \pm 1.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という OFET としては最高クラスの移動度を達成した。

従来の MGC 法の理論モデルは溶媒の蒸発速度に主に着目したものであり、溶質の溶解度の違いによって過飽和状態から結晶核が生成する過程がどのように変化するかについては議論されていなかったが、本実験で見られた  $C_8$ -DNBDT-NW と  $C_9$ -DNBDT-NW の製膜性の違いは MGC 法によって製膜された単結晶薄膜の品質が、溶質である有機半導体材料の溶解度に大きく左右されるという新たな知見を与えるものである。さらに、伝導を担う  $\pi$  電子骨格の構造を変えずにアルキル側鎖の長さをわずかに変化させるだけでプロセス性が劇的に向上するという現象は、今後の有機半導体材料の分子設計を考えるうえで重要な指針となる。

今回作製した薄膜はいくつかの巨大な単結晶ドメインから構成されており、ドメイン間のわずかな結晶軸のずれによって伝導特性にばらつきが生じていることが明らかとなった。将来的に大規模集積回路へと応用する際には、究極的には単一ドメインからなるような薄膜形成を実現することで結晶品質に起因した OFET 特性のばらつきを完全になくすことが望ましい。単一ドメインの薄膜を形成するためには、



ブレード幅方向に複数の結晶核が析出することを抑制し、1つの種結晶から結晶成長するような工夫が必要である。実際に結晶核の生成をコントロールしてMGC法による製膜を行うことによって、数十 $\text{mm}^2$ のエリアに $\text{C}_8\text{-BTBT}$ の単結晶ドメインが作製可能であることがZhouらによって報告されている[96]。今後、roll-to-rollのような量産プロセスによって2次元単結晶有機半導体を連続的に成長させる上では、このような結晶核生成を制御する手法が求められる。

最後に本研究のようにMGC法によって大面積の2次元単結晶有機半導体を作製することのコスト面での利点について簡単に触れておきたい。本研究のように、大面積にわたって有機半導体層を製膜した場合には、製膜後にトランジスタ間のクロストークを防ぐためにエッチングプロセスが必要となるので、チャンネル領域にのみ有機半導体を製膜するインクジェット法などと比べると材料利用効率の観点では劣っているように思える。しかしながら、MGC法では製膜時間が基板の移動速度 $v_{\text{sub}}$ と移動距離 $l_{\text{sub}}$ によって決まるため、ブレード幅 $w$ の拡張によって製膜時間を増加させることなく大面積塗布が可能である。これは $w \times l_{\text{sub}}$ で製膜時間が決定されるインクジェット法とは対照的であり、MGC法を用いることで製膜に要する時間が削減できるという点で優れている。また、インクジェット法などの場合には製膜したエリアの膜厚が数十 $\text{nm}$ 程度であるのに対して、今回連続エッジキャスト法によって作製した2次元単結晶の膜厚は $10\text{ nm}$ 以下であることから、単位面積あたりに消費する原料が少なくて済むという利点がある。例えば、 $100\text{ cm}^2$ のサイズの2次元単結晶有機半導体を作製するために必要な原料はおよそ $100\text{ }\mu\text{g}$ 程度であり、1つのトランジスタ素子当たりになるとおよそ $60\text{ ng}$ である。今後、素子の集積度が高くなるにつれて材料利用効率はさらに高くなることが期待されるため、今回の連続エッジキャスト法によって作製した2次元単結晶薄膜は低コスト集積回路への応用に適した材料であるといえる。



## 第 3 章

# 2 次元単結晶有機半導体の キャリア伝導特性

本章では 2 次元単結晶有機半導体の分子層数の違いによるキャリア輸送特性の変化について述べる。高移動度の単結晶有機半導体は伝導面内においてキャリアが非局在化したバンド伝導性を示すことが知られている。しかしながら、第 1 章で述べたように欠陥や結晶粒界のない 1 分子層の有機半導体薄膜を均一に作製するプロセス技術が未確立であったため、これまでに報告されている 1 分子層単結晶の移動度は膜厚が厚い場合と比較して大幅に低いものがほとんどであり、1 分子層レベルまで薄膜化した単結晶においても本質的にコヒーレントな電子状態が実現しているかどうかは未解明である。また、電極から注入されたキャリアがチャンネル領域に至るまでの面外方向の伝導パスの存在は、OFET が大きな接触抵抗を示す要因のひとつとなっている。半導体の膜厚をできる限り薄くした 2 次元単結晶を活性層に用いた場合には、面外方向の伝導パスを最小化できるため接触抵抗の大幅な低減が期待される。

そこで本研究では 1-3 分子層の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 単結晶に着目し、OFET の面内方向と面外方向のキャリア伝導特性が分子層数の違いによってどのように変化するかを調査した。まず、膜厚が薄い場合であっても結晶にダメージを与えることなく電極を形成できるようなプロセスを確立し、1 分子層単結晶 OFET のキャリア伝導面内における本質的なキャリア輸送特性を評価した。また、2 分子層と 3 分子層の単結晶 OFET の面外方向の伝導に着目し、1 分子層の膜厚の違いが接触抵抗に及ぼす影響を詳細に調査した。

## 3.1 研究背景

### 3.1.1 単結晶有機半導体のバンド伝導性

2000 年ごろまで有機半導体のキャリア伝導は、分子内に局在したキャリアが熱励起やトンネリングによって分子間を飛び移ることで伝導するホッピングモデルに基づいて議論されることが多かった。ホッピングモデルにおけるキャリア伝導は隣接分子間の酸化還元反応として扱われ、ホッピング移動度  $\mu_{\text{hopping}}$

は Marcus 理論をベースにした以下の式で表される.

$$\mu_{\text{hopping}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{ea^2}{k_B T} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda/4 - t}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

ここで,  $\hbar$  は換算プランク定数,  $e$  は素電荷,  $a$  は分子間距離,  $t$  はトランスファー積分,  $\lambda$  は再配列エネルギーをそれぞれ表している. ホッピングによってキャリアが伝導する過程では, 隣の分子を酸化する際の軌道の変化に基づく再配列エネルギー  $\lambda$  から, トランスファー積分  $t$  を差し引いた分だけ熱励起する必要があるため,  $\mu_{\text{hopping}}$  の温度変化は熱活性的になる.

一方で, 2000 年代中ごろに rubrene の単結晶 OFET において低温でキャリア移動度が上昇する負の温度依存性が初めて観測され, 有機半導体においてもキャリアが波として非局在化したバンド伝導が実現している可能性が示唆された [3] (図 3.1 (a)). バンド伝導を示す場合の移動度  $\mu_{\text{band}}$  は緩和時間  $\tau$ , キャリアの有効質量  $m^*$  を用いて以下のように表される.

$$\mu_{\text{band}} = \frac{e\tau}{m^*} \quad (3.2)$$

$\mu_{\text{band}}$  の温度依存性は主に  $\tau$  によって決定され, キャリア伝導を阻害する散乱機構によって異なる依存性を示す. 単結晶有機半導体の場合には格子振動による散乱の影響が室温付近では支配的であり, 低温では格子振動が抑制され緩和時間  $\tau$  が増加するため,  $\mu_{\text{band}}$  は

$$\mu_{\text{band}} \propto T^{-p} \quad (p > 0) \quad (3.3)$$

のような負の温度依存性を示す. このような移動度の負の温度依存性は C<sub>10</sub>-DNBDT-NW の単結晶 OFET においても観測されており (図 3.1 (b)) [97,98], キャリアのバンド伝導性を示唆する指標の一つとなっている.

一方で図 3.1 (a) の  $T < 150$  K の領域に注目すると, 移動度の温度依存性が  $T^{-p}$  から外れ, 温度低下に伴って移動度が大きく減少していることがわかる. これは, 低温では不純物や表面準位などの結晶欠陥に由来するトラップの影響によるものである. 図 3.1 (a) に示すように, トラップはバンド端からのエネルギーによって浅いトラップと深いトラップに分けられる. 深いトラップは熱励起によってバンドに戻る確率が極めて低いため, 閾値電圧  $V_{\text{th}}$  に影響するものの, バンド端でのキャリア伝導にはほとんど影響を及ぼさない. 一方で, 浅いトラップに捕捉されたキャリアは熱励起によってバンド端に戻ることができるため, キャリア移動度に影響を与える. トラップが存在する実際の結晶中のキャリア移動度は, 以下のような multiple trap and release (MTR) モデルによって記述される.

$$\mu = \mu_0 \frac{\tau}{\tau + \tau_{\text{tr}}} \quad (3.4)$$

ここで,  $\mu_0$  はトラップフリーな極限での本質的な移動度,  $\tau$  はトラップ間をキャリアが伝播する時間,  $\tau_{\text{tr}}$  はキャリアが浅いトラップに補足されている時間をそれぞれ表している. 温度が十分高い場合には  $\tau_{\text{tr}} \ll \tau$  となり,  $\mu$  は  $\mu_0$  に一致するが, 低温の極限では  $\tau_{\text{tr}} \gg \tau$  となり, 深さ  $E_{\text{tr}}$  のトラップに捕捉される時間が  $\tau_{\text{tr}} \propto \exp(E_{\text{tr}}/k_B T)$  となることから,  $\mu$  は Arrhenius 型の温度依存性を示すようになる.

このクロスオーバーが起こる温度は結晶中やキャリア伝導界面におけるトラップ密度に依存する. したがって, 本質的にはバンド伝導性を示すような有機半導体材料であっても, 浅いトラップ準位に捕捉され

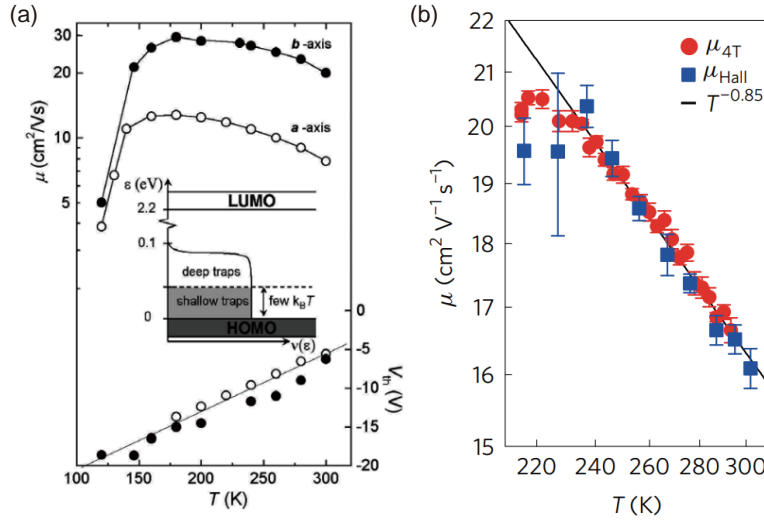


図 3.1 単結晶有機半導体における移動度の温度依存性. (a) rubrene 単結晶の移動度の温度依存性 [3]. (b) C<sub>10</sub>-DNBDT-NW 単結晶の移動度の温度依存性 [98].

ている時間が支配的な影響を及ぼしている場合には、測定によって得られる移動度の温度依存性は熱活性化的な挙動となることがある。

また、有機半導体のバンド伝導性を示す別の測定結果として、2005年のTakeyaらやPodzorovらによるrubrene単結晶におけるHall効果の観測が挙げられる[14, 15]。Hall効果測定は半導体のキャリア輸送を評価する上で最も基本的な測定の一つであり、伝導キャリアの符号やキャリア密度、キャリアの散乱機構に関する情報を得ることができる。以下にHall効果測定の基本的な原理を記す。

静磁場中を運動する質量 $m^*$ の荷電粒子のハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}$ はベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ とスカラーポテンシャル $\phi$ を用いて、

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*} \left( \hbar \hat{\mathbf{k}} - e\mathbf{A} \right)^2 - e\phi \quad (3.5)$$

$$= \frac{1}{2m^*} \left( \hbar^2 \hat{\mathbf{k}}^2 - 2e\hbar \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{k}} + e^2 \mathbf{A}^2 \right) - e\phi \quad (3.6)$$

と表される。弱磁場下では $e^2 \mathbf{A}^2$ の項は無視でき、ベクトルポテンシャルと波数ベクトルの一次のカップリング項 $\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ に由来したローレンツ力が電流 $I_D$ と磁場 $\mathbf{B}$ に垂直な方向に生じる。このローレンツ力によって生じた横方向の起電力をHall起電力 $V_H$ と呼ぶ。分子内に局在したキャリアが非連続的に伝導するホッピング伝導では、波数ベクトルを定義できないためローレンツ力が作用しない。したがって、キャリアの局在性が高い場合は、自由電子を仮定した場合と比べて $V_H$ がずっと小さな値となる。

いま、外部磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ 中で $x$ 方向にドレイン電圧 $V_D$ を印加し電流 $I_D$ が流れている状態を考える。 $x$ 軸方向に群速度 $\mathbf{v}$ で運動するキャリアにはローレンツ力 $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ が作用し、図3.2のように $y$ 軸方向にHall起電力 $V_H$ が生じる。このとき $V_H$ は以下の式で表される。

$$V_H = I_D B_z R_H \quad (3.7)$$

ここで、 $R_H$ はHall係数と呼ばれ、

$$R_H = \frac{\alpha}{ne} \quad (3.8)$$

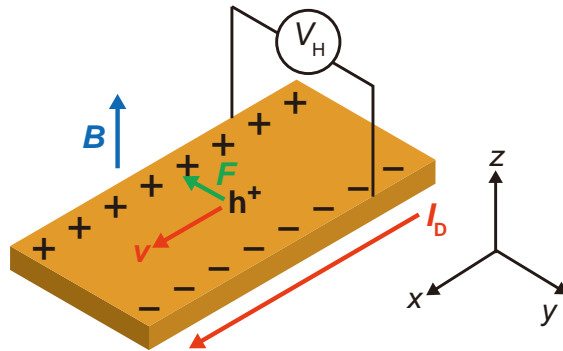


図 3.2 Hall 効果測定の様式図.

と表される。 $\alpha$  はコヒーレンスファクターと呼ばれ、キャリアがバンド伝導する場合には  $\alpha \sim 1$  となり、 $R_H$  はゲート電圧の印加によって蓄積されるキャリア密度  $ne$  の逆数と一致する。ホッピング伝導するキャリアが混在しているような場合には、局在性の高いキャリアの影響によって  $V_H$  が小さくなってしまい、 $\alpha$  が 1 よりも小さな値をとる。

有機半導体の Hall 効果測定は rubrene 単結晶だけでなく、多くの材料に対して行われてきた。DN TT · C<sub>8</sub>-BTBT · C<sub>10</sub>-DN TT · C<sub>10</sub>-DNBDT-NW の単結晶 OFET の Hall 効果測定では、いずれも  $R_H$  が  $1/ne$  とほぼ一致している（すなわち  $\alpha \sim 1$  程度の値が得られている）ことから、キャリアがコヒーレントな波としてふるまうバンド伝導性が強く示唆されている [21, 27, 98, 99]。一方で、pentacene 単結晶の場合には Hall 効果は観測されるものの、室温における  $\alpha$  の値は 0.5 程度であり、圧力印加時や低温では  $\alpha$  が次第に 1 に近づいていくことが報告されている [100, 101]。このような振舞いは、低温や高圧下で格子振動が抑制されたことによってキャリアのバンド伝導性が增强されたことに由来すると考えられており、単結晶におけるキャリアのコヒーレンス性は分子の熱振動による動的なディスオーダーにも影響を受けると考えられる。

このように高移動度の単結晶有機半導体では移動度の温度依存性の測定や Hall 効果測定を通じて、キャリアが面内で非局在化したバンド伝導性を示すことが確かめられてきた。一方で、そのような単結晶有機半導体のコヒーレントなキャリア伝導が数分子層の厚みまで単結晶を薄膜化した場合においても実現できているかどうかについては未検証の部分も多くある。これは欠陥や結晶粒界のない 2次元単結晶有機半導体を均一に作製するプロセス技術が確立されておらず、トラップの影響を排除した本質的なキャリア伝導特性の評価が困難であったことに起因する部分が多い。特に、これまでに報告されている 1分子層の結晶薄膜を用いた OFET は膜厚が厚い場合と比較して移動度が大幅に低いものがほとんどであり、単結晶有機半導体を構成する最小単位である 1分子層においても本質的にバンド伝導が実現しているのかということについては明らかになっていない。本研究では、結晶欠陥の少ない C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の 1分子層単結晶を用いた OFET において、本質的なキャリア伝導特性が評価できるようなプロセスを確立し、移動度の温度依存性の評価と Hall 効果測定を実施した。

### 3.1.2 半導体の膜厚の違いが OFET の接触抵抗に及ぼす影響

ボトムゲート・トップコンタクト (BGTC) 型やトップゲート・ボトムコンタクト (TGBC) 型のようにソース・ドレイン電極とゲート電極が有機半導体膜に対して逆側に配置された Staggered 型 OFET では、ソース・ドレイン電極の接している界面とは逆側にチャンネルが形成される。したがって、Staggered 型 OFET の接触抵抗  $R_C$  は電極/半導体の異種接合界面の抵抗  $R_{int}$  と半導体のバルク抵抗に起因するアクセス抵抗  $R_{acc}$  の和として表される。このような場合には、電極/半導体界面のドーピングによって  $R_{int}$  を小さくできたとしても、 $R_{acc}$  の影響によって依然として大きな接触抵抗を示すことがある。特に、 $\pi$  電子骨格にアルキル側鎖が導入されたような塗布型有機半導体材料の結晶では、絶縁性のアルキル側鎖の影響によって面外方向の伝導度は面内に比べて何桁も低い値である。ゆえに面外方向の伝導パスがチャンネル長よりもはるかに短い数十 nm の厚みの結晶薄膜を活性層に用いた場合であっても、アクセス抵抗の方が大きくなってしまいうことも十分考えられる。

実際に、 $C_{10}$ -DNTT の OFET において半導体の膜厚を 15 nm と 45 nm とした場合の  $R_C W$  を比較した先行研究の結果を図 3.3 に示す [37]。膜厚が 15 nm のときには  $R_{int}$  の影響が支配的であり、アクセプタ性分子の種類によって  $R_C W$  に顕著な違いが観測されているのに対して、膜厚が 45 nm のときにはアクセプタ性分子による  $R_C W$  の違いはほとんど見られない。これは膜厚の増加によって  $R_{acc}$  が増大したことが主な要因であるが、膜厚が増加したことで電極/半導体界面にかかる電界が弱まり、鏡像効果による Schottky 障壁の低減効果が小さくなったことにも起因している。すなわち、Staggered 型構造のデバイスにおいて  $R_C$  を低減するためには、電極/半導体界面のドーピングだけでは不十分であり、有機半導体の膜厚をできる限り薄くすることが重要である。しかしながら、真空蒸着法によって作製された多結晶膜では膜厚が薄い場合に結晶欠陥が生じやすく、チャンネル面内のキャリア輸送性能を損なう可能性があるため薄膜化には限界がある [102, 103]。

一方で、第 2 章で作製した  $C_8$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶薄膜は、単結晶性を維持したまま 1 分子層の厚みまで半導体膜厚を薄くすることが可能であることを述べた。このような 2 次元単結晶薄膜では、

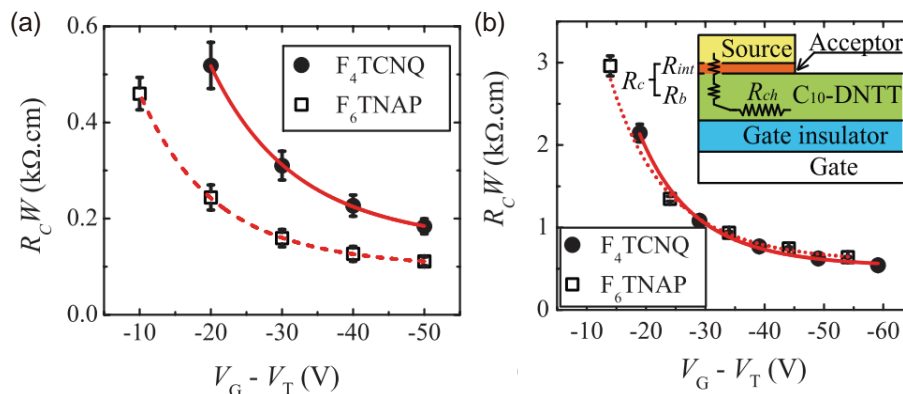


図 3.3 OFET における接触抵抗の有機半導体の膜厚に対する依存性 [37]。活性層の厚みが (a) 15 nm と (b) 45 nm のときの接触抵抗の  $V_G$  に対する依存性。活性層には真空蒸着法によって作製した  $C_{10}$ -DNTT の多結晶膜を用いている。

電極からチャンネルに至るまでの面外方向の伝導パスを最小化できるため接触抵抗の大幅な低減が期待できる。そこで本研究では、1-3分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶を活性層に用いた OFET をそれぞれ作製し、接触抵抗の分子層数に対する依存性を詳細に調査し、Staggered 型 OFET の接触抵抗の低減を目指した。

## 3.2 2次元単結晶の面内の伝導特性評価

### 3.2.1 1-3分子層単結晶 OFET の2端子伝導度の評価

まず、1-3分子層単結晶を用いて BGTC 型の OFET を作製し、その2端子伝導度を評価した結果について述べる。

第2章と同様に、 $\beta$ -PTS 処理した Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に連続エッジキャスト法を用いて  $C_8$ -DNBDT-NW の結晶薄膜を成長させた。基板の加熱温度を 3-5 °C 程度の範囲で精密に制御することによって、1分子層、2分子層、3分子層層の単結晶ドメインを得た。半導体制膜後は 80 °C で 10 時間真空オーブン中で加熱乾燥し、結晶膜中に残存している溶媒を除去した。

各分子層の単結晶ドメイン上にシャドウマスクを置き、アクセプタ性分子の F<sub>4</sub>-TCNQ と金を 2 nm と 40 nm ずつ真空蒸着することでソース・ドレイン電極を形成し、BGTC 型の単結晶 OFET をそれぞれ作製した。

作製した 1-3 分子層の単結晶 OFET のクロスニコル観察下での偏光顕微鏡写真を図 3.4 に示す。半導体の膜厚が増加するのに伴って、色が明るくなっている。これは半導体表面で反射する光と基板界面で反射する光の光路差が半導体の膜厚によって変化し、それによって異なる干渉色を示すようになることが要因である。この現象は有機半導体だけでなく graphene のような原子層状物質においてもよく知られた現象であり、膜厚を推定する目的でも広く用いられている [104]。

作製した OFET の特性は、Keithley 4200 SCS 半導体パラメータアナライザを用いて大気暗室下で測定した。移動度の算出には、絶縁層の単位面積当たりのキャパシタンス  $C_i$  として、SiO<sub>2</sub> の厚み  $d = 100$  nm と比誘電率  $\epsilon_r = 3.9$  から計算された  $34.5$  nF cm<sup>-2</sup> を用いている。チャンネルの  $L/W$  比とポテンシャルプローブ間の距離は、偏光顕微鏡写真からそれぞれ見積もった。

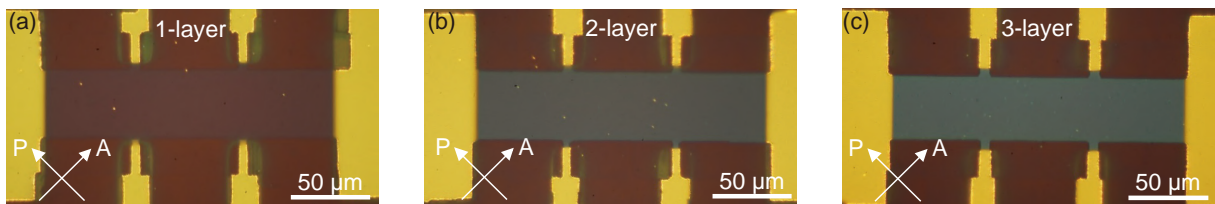


図 3.4 1-3 分子層単結晶 OFET の偏光顕微鏡写真。(a) 1 分子層、(b) 2 分子層、(c) 3 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶 OFET のクロスニコル観察下での偏光顕微鏡写真。P と A はそれぞれ偏光子と検光子の向きを示している。半導体の膜厚が増加するとともに次第に色が明るくなっていることがわかる。1 分子層、2 分子層、3 分子層の結晶は基板の加熱温度  $T_{\text{sub}}$  を 58-60 °C、60-62 °C、65 °C にそれぞれ設定して連続エッジキャスト法によって製膜した。



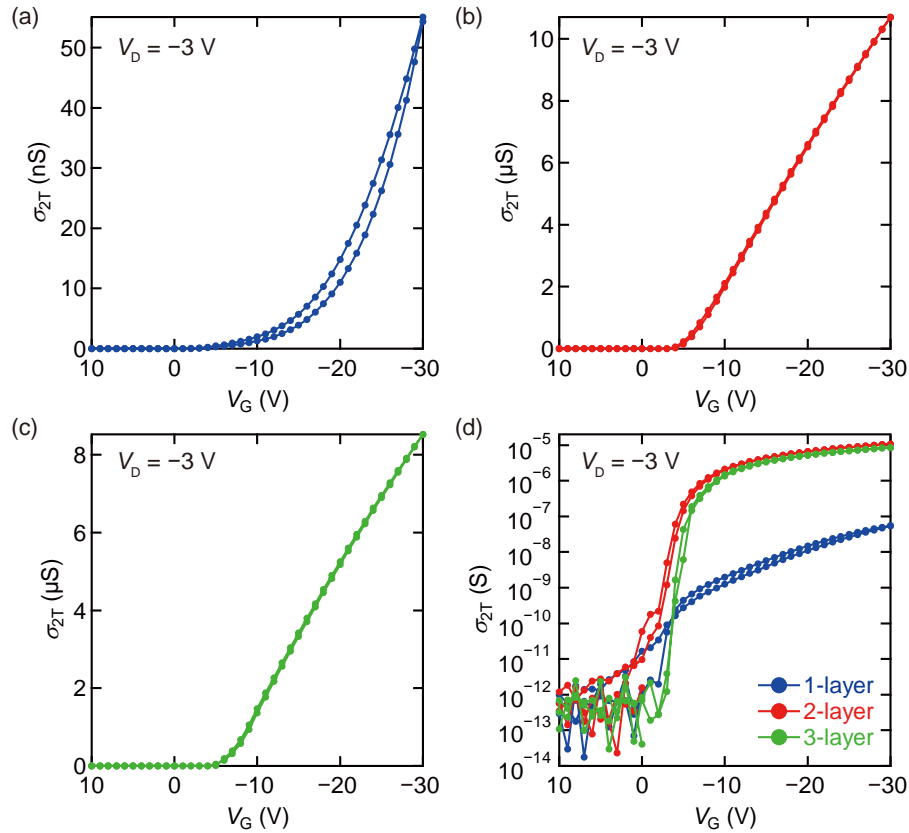


図 3.5 1–3 分子層単結晶 OFET の 2 端子伝導度の比較. (a) 1 分子層, (b) 2 分子層, (c) 3 分子層の単結晶 OFET の線形領域における伝達特性. (d) 2 端子伝導度の比較. 2 分子層と 3 分子層では  $V_G$  に比例して  $\sigma_{2T}$  が増加しているのに対して, 1 分子層では非線形な伝達曲線となっている.

1–3 分子層の単結晶 OFET の伝導特性を 2 端子法によって測定した結果を図 3.5 に示す. 2 端子伝導度  $\sigma_{2T}$  は以下の式で定義される.

$$\sigma_{2T} = \frac{I_D}{V_D} \frac{L}{W} \quad (3.9)$$

図 3.5 (a–c) を見ると, 2 分子層と 3 分子層では  $V_G$  に比例した理想的な伝導度の増加が観測されているのに対して, 1 分子層では非線形な伝達曲線となっており, 閾値電圧も大きく負側にシフトしている. このことから, 1 分子層 OFET では 2 分子層・3 分子層と比べて多数のトラップ準位が存在していると推察できる. また, 図 3.5 (d) より,  $V_G = -30$  V のときの  $\sigma_{2T}$  を比較すると, 1 分子層 OFET では 2 分子層・3 分子層と比べて 2 桁低い伝導度しか得られていないことがわかる.

有機半導体層の上に真空蒸着法によってソース・ドレイン電極を形成する手法では, 金属クラスターの潜り込みや熱ダメージの影響によって電極界面における有機半導体の分子配列に乱れが生じることが知られている [105–107]. 1 分子層の厚みしかない単結晶を活性層に用いた場合には, 電極と界面を形成している分子層がチャネルにおける面内のキャリア輸送も担うことになるため, 真空蒸着によって生じたディスプレイオーダーがキャリア伝導特性に及ぼす影響が顕著に現れていると考えられる. この結果は, 通常真空蒸着法による電極形成では 1 分子層単結晶の面内の本質的なキャリア輸送性能を評価することができないことを示しており, 結晶にダメージを与えることなく良好な電極/半導体界面を形成できるようなプロセ

スを適用する必要がある。

### 3.2.2 ソフトラミネーション法による1分子層単結晶 OFET の作製

今回は真空蒸着によって生じるダメージの影響を排除した1分子層単結晶の本質的なキャリア輸送特性を評価するために、図3.6 (a) のようなソフトラミネーション法を用いてソース・ドレイン電極を形成した。ソフトラミネーション法とは、polydimethylsiloxane (PDMS) のフィルム上に電極パターンを作製した後、有機半導体層の上にフィルムを貼り付けることによってコンタクト電極を形成する手法である [108–110]。以下にソフトラミネーション法による電極作製プロセスの詳細を記す。

Si/SiO<sub>2</sub> 基板の表面にフッ素系高分子材料の CYTOP<sup>®</sup> (AGC Inc.) をスピコート法によって塗布製膜することで剥離層を形成した後、主剤の SIM-260 と硬化剤の CAT-260 (ともに信越化学工業株式会社製) を 10:1 の比率で混合した溶液を注いだ。真空中で脱気した後、2000 rpm で 30 秒間の条件で spin-coating 法によって薄膜を形成し、その後 125 °C のホットプレート上で 1 時間加熱した。PDMS フィルムを適当な大きさにカッターで切り出してシャドウマスクに貼り付けた後、金と F<sub>4</sub>-TCNQ を 40 nm と 3 nm の厚みになるように順次真空蒸着し、電極パターンを作製した。電極が付いたフィルムを C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の単結晶ドメイン上に貼り付けると、PDMS フィルムが有機半導体層と密着しコンタクト電極が形成される。フィルムの貼り付けによって電極を作製した後、YAG レーザーを用いて PDMS フィルム越しに有機半導体膜をエッチングした。PDMS は今回使用した YAG レーザーの波長である 266 nm に吸収を持たないため、PDMS 越しにレーザーを照射することで選択的に有機半導体だけをエッチングすることが可能である。図3.6 (b) に作製した1分子層単結晶 OFET の偏光顕微鏡写真を示す。

OFET の基礎的な伝導特性の評価は、先ほどと同様に Keithley 4200 SCS を用いて大気暗室下で室温において実施した。ソフトラミネーション法によって作製した1分子層単結晶 OFET の伝導特性を 2

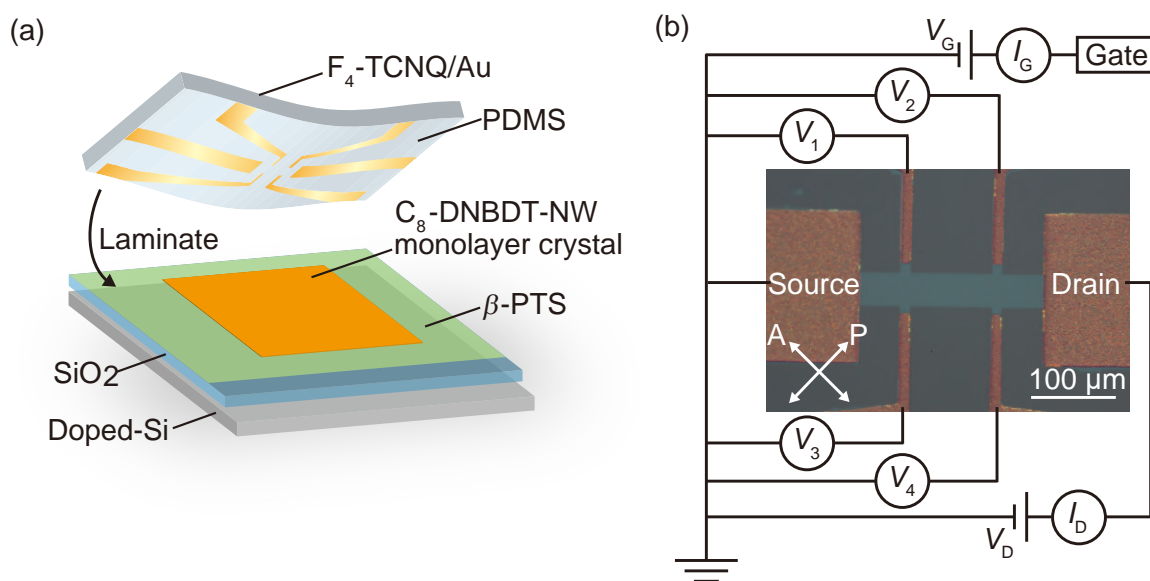


図3.6 ソフトラミネーション法による1分子層単結晶 OFET の作製。作製した1分子層単結晶 OFET の (a) 模式図と (b) クロスニコール観察下での偏光顕微鏡写真。

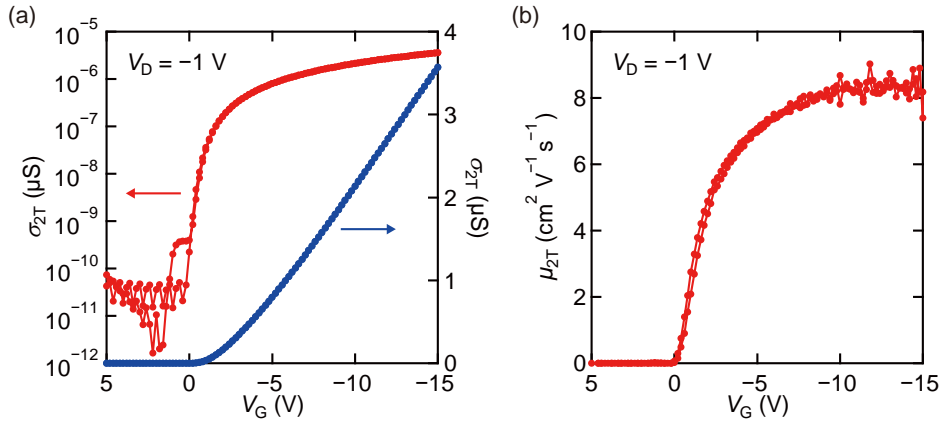


図 3.7 ソフトラミネーション法によって作製した OFET の 2 端子測定. (a) 2 端子伝導度の  $V_G$  依存性. (b) 2 端子移動度の  $V_G$  依存性.

端子法によって測定した結果を図 3.7 に示す.  $V_G = 0$  V 付近で急峻に立ち上がる理想的な伝達特性が得られており, ソフトラミネーション法の適用によってトラップ密度が大幅に軽減されたことを示している. 真空蒸着法によってソース・ドレイン電極を形成した場合と比べて,  $\sigma_{2T}$  が大きく向上しており,  $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の  $\mu_{2T}$  が得られている.

続いて, 接触抵抗の影響を排除した 1 分子層単結晶のチャネルのキャリア伝導特性を評価するために, 4 端子法による伝導度測定を行った. 4 端子法の模式図を図 3.8 に示す. 4 端子法では, チャネル中のポテンシャルプローブにおける電位を測定することによって, 接触抵抗の影響を排除したチャネル本来の伝導度を評価することが可能である. 4 端子法によって得られる伝導度  $\sigma_{4T}$  は, チャネル方向の 2 つのポテンシャルプローブ間の距離  $\Delta x$  と電位差  $\Delta V$  を用いて,

$$\sigma_{4T} = \left( \frac{I_D}{\Delta V} \right) \left( \frac{\Delta x}{W} \right) \tag{3.10}$$

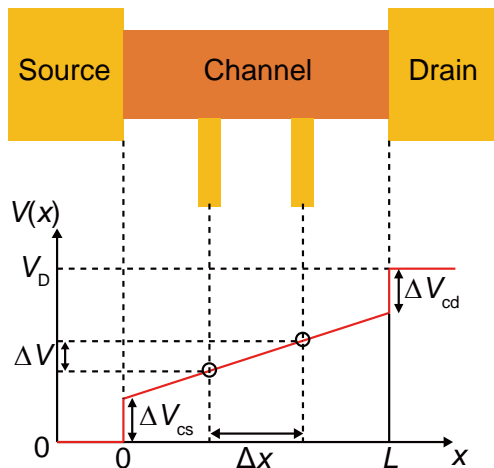


図 3.8 4 端子法の模式図.

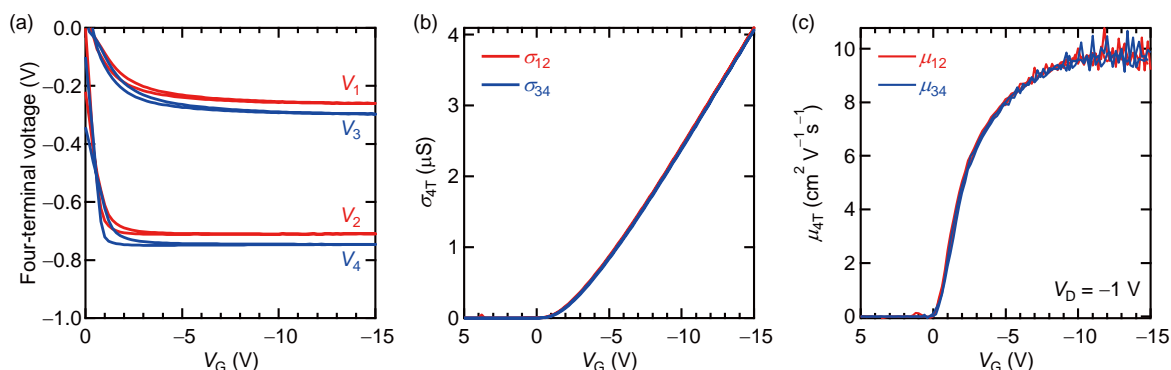


図 3.9 室温における 1 分子層単結晶 OFET の 4 端子測定. (a) 4 端子電圧の  $V_G$  依存性. (b) 4 端子伝導度. (c) 4 端子移動度.

のように書き表される. また,  $\sigma_{4T}$  から見積もられる 4 端子移動度  $\mu_{4T}$  は,

$$\mu_{4T} = \frac{1}{C_i} \frac{\partial \sigma_{4T}}{\partial V_G} \quad (3.11)$$

のように書ける. 今回の測定では, 図 3.6 (b) のようにチャネル中の 4 つのポテンシャルプローブの電位  $V_1, V_2, V_3, V_4$  をそれぞれ測定し, そこから  $\sigma_{4T}$  と  $\mu_{4T}$  を見積もった.

図 3.9 (a) に 4 端子測定によって得られた各ポテンシャルプローブで読みとった電位を示す. 向かい合う 2 つのプローブの電位の絶対値は僅かに異なっているものの, チャネル平行方向の電位差  $V_2 - V_1$  と  $V_4 - V_3$  はほぼ同じであり, そこから計算される伝導度  $\sigma_{12}$  と  $\sigma_{34}$  もよく一致していることがわかる (図 3.9 (b)). 4 端子移動度  $\mu_{12} = \left(\frac{1}{C_i}\right) \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial V_G}\right)$  と  $\mu_{34} = \left(\frac{1}{C_i}\right) \left(\frac{\partial \sigma_{34}}{\partial V_G}\right)$  をそれぞれ計算したところ, どちらも高  $V_G$  領域で  $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であった (図 3.9 (c)). また, 高  $V_G$  領域の 4 端子移動度は  $V_G$  に依存しない一定の値をとっていることから, トラップの影響が少ない良好なキャリア伝導界面が得られていることが示唆される.

### 3.2.3 1 分子層単結晶 OFET の移動度の温度依存性

続いて, 1 分子層単結晶 OFET の移動度の温度依存性の評価を行った. 270 K から 220 K まで  $0.2 \text{ K min}^{-1}$  の速度で降温させながら 4 端子伝導度を測定し, そこから  $\mu_{4T}$  の温度依存性を求めた. 異なるいくつかの温度で測定した  $\mu_{12}$  の  $V_G$  に対する依存性から, 温度低下に伴って 4 端子移動度が上昇していることがわかる (図 3.10 (a)).  $-10 \text{ V} < V_G < -9 \text{ V}$  の範囲で平均した  $\mu_{12}$  と  $\mu_{34}$  を温度に対してプロットしたものを図 3.10 (b) に示す.  $\mu_{12}$  と  $\mu_{34}$  でやや異なる依存性を示すものの, どちらにおいても温度が低くなるにつれて移動度が上昇する負の温度依存性が観測されている. これは低温では分子の熱振動によるキャリアの散乱が抑制され, 緩和時間が増大することによって移動度が上昇するというバンド伝導的な挙動を示唆するものである [14, 97, 98].

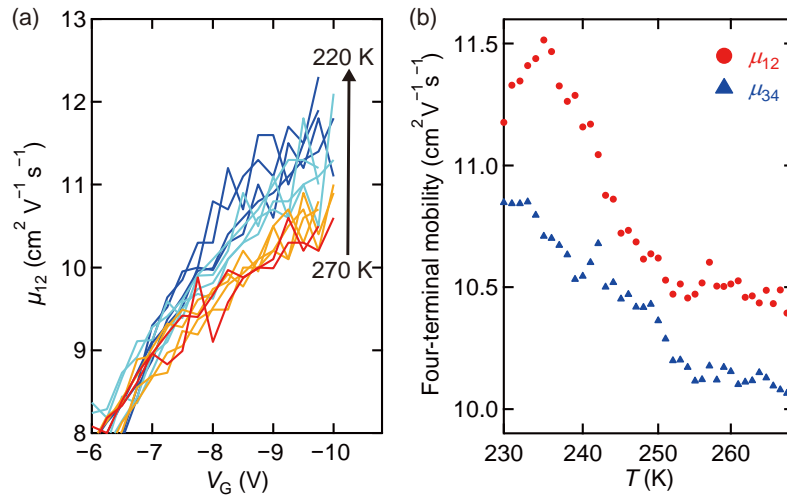


図 3.10 1 分子層単結晶 OFET の 4 端子移動度の温度依存性. (a) 異なるいくつかの温度で測定した 4 端子移動度の  $V_G$  に対する依存性. (b) 4 端子移動度の温度依存性.  $-10 \text{ V} < V_G < -9 \text{ V}$  の範囲で平均した値を用いている.

### 3.2.4 1 分子層単結晶 OFET における Hall 効果測定

続いてソフトラミネーション法によってソース・ドレイン電極を形成した 1 分子層 OFET の 290 K における Hall 効果測定の結果を示す. OFET に対してキャリア伝導面内に対して垂直方向に磁場を印加したときの横方向電圧  $V_3 - V_1$  の変化を図 3.11 (a) に示す. 印加磁場に対する応答は観測されているものの, 磁場の変化とは無関係に時間経過とともに電圧が徐々にドリフトしていることがわかる. この横方向電圧のドリフトは  $V_G$  が小さい領域で顕著であることから,  $V_G$  の印加に伴って  $V_{th}$  がシフトするバイアスストレスによる影響が現れていると推測できる. 本実験では, 磁場の掃引とは無関係な電圧のドリフト成分を  $V_3 - V_1$  から差し引くことによって, Hall 起電力  $V_H$  を求めた.

各ゲート電圧に対して  $V_H$  から Hall 係数  $R_H = V_H/I_D B$  を計算し,  $R_H$  の逆数として求められる Hall キャリア密度を算出した (図 3.12). ゲート電圧の印加によって蓄積されるキャリア密度  $Q = C_i |V_G - V_{th}|$  (図 3.12 黒の実線) も併せてプロットしたところ, 両者がよく一致していることがわかる. ここから, 今回の Hall 効果測定におけるコヒーレンスファクター  $\alpha$  はほぼ 1 であり, キャリアがコヒーレントな波としてふるまうバンド伝導性が示唆される.

以上より, 1 分子層単結晶 OFET において低温で移動度が上昇する挙動と Hall 効果測定から見積もられる  $\alpha$  が 1 程度の値をとっていることが確認されたことから, 積層方向に周期性を持たないような 1 分子層の単結晶においてもキャリアが数分子にわたって非局在化したバンド伝導性を示すことが実証できた. 従来の結晶成長手法によって作製した 1 分子層の結晶薄膜では, 欠陥や粒界によって生じる多数のトラップの影響によって本質的なキャリア伝導を測定することが困難であったが, 本研究では欠陥が少ない高品質な 1 分子層の単結晶を再現良く作製できる手法を確立したことによって, 1 分子層本来のキャリア伝導特性を評価することが初めて可能となったといえる.

本実験の結果から, 結晶の膜厚を究極まで薄くした 1 分子層単結晶においても面内ではコヒーレントな

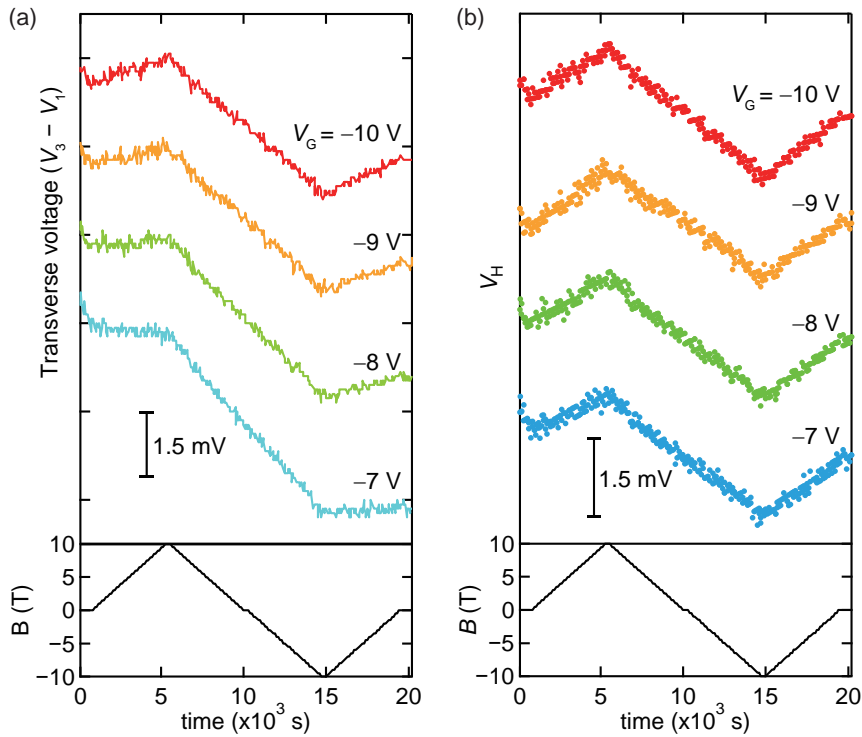


図 3.11 1 分子層単結晶 OFET の 290 K における Hall 効果測定の結果。(a) 横方向電圧  $V_3 - V_1$  の磁場  $B$  に対する応答。磁場の変化とは無関係に時間経過に伴う電圧のドリフトが見られる。ドリフト成分をバックグラウンドとして差し引くことによって (b) に示すような Hall 起電力  $V_H$  を得た。

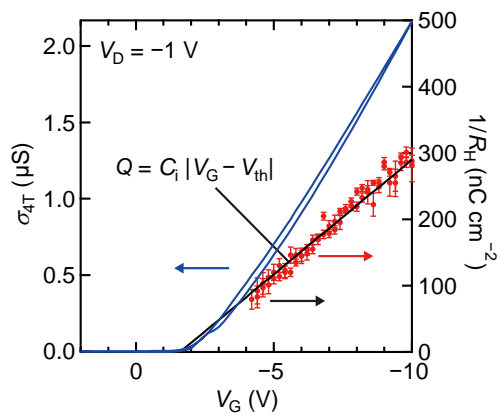


図 3.12 4 端子伝導度 (青) と Hall キャリア密度  $1/R_H$  (赤) の  $V_G$  に対するプロット。黒の実線はゲート電圧の印加によって蓄積されるキャリア密度を表している。Hall キャリア密度とキャパシタンスから見積もられるキャリア密度がおおむね一致していることがわかる。

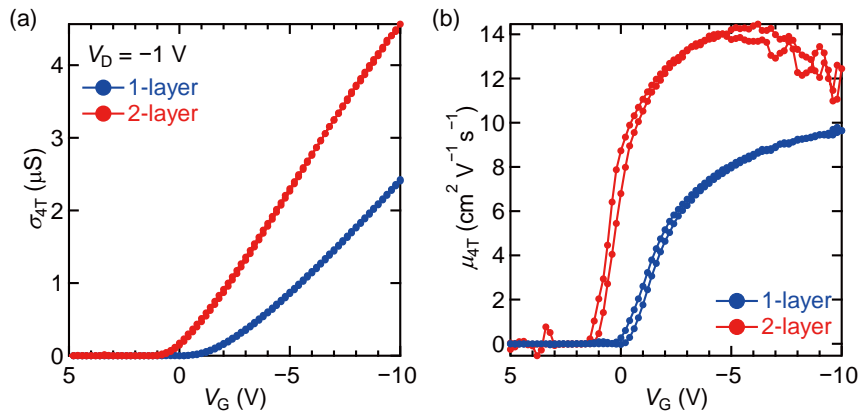


図 3.13 ソフトラミネーション法を用いて作製した 1 分子層と 2 分子層単結晶 OFET の伝導特性. 1 分子層と 2 分子層単結晶 OFET の (a) 4 端子伝導度と (b) 4 端子移動度のゲート電圧依存性.

電子状態が実現できていることが示された. 一方で, 1 分子層と 2 分子層の面内のキャリア伝導特性を比較したところ, 両者の特性に違いが生じていることも明らかとなった. 1 分子層のときと同様にソフトラミネーション法を用いてソース・ドレイン電極を形成することで 2 分子層単結晶 OFET も同様に作製し, 4 端子移動度を評価したところ  $13\text{--}14\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  程度の値が得られた (図 3.13). これは 1 分子層と比べて 30–40% 程度高い値である. 両者の移動度の違いは単なるサンプルのばらつきによるものではなく, いくつかのサンプルで測定した場合においても 2 分子層の方が 1 分子層よりも常に高い移動度が得られることが判明した. 1 分子層の単結晶においてもキャリアが非局在化したバンド伝導が実現しているにもかかわらず, 1 分子層と 2 分子層のキャリア移動度に違いが生じる要因としては, 両者が本質的に異なる集合体構造を形成していることが考えられる. 1 分子層と 2 分子層の構造とキャリア伝導特性の関係については第 4 章で詳細な議論を行う.

### 3.3 2 分子層と 3 分子層 OFET の接触抵抗の評価

続いて 2 分子層と 3 分子層単結晶 OFET について接触抵抗を評価した結果について述べる. なお, 接触抵抗の評価に用いた OFET はソフトラミネーション法ではなく, 通常の真空蒸着法によって作製したものである. ソフトラミネーション法によって電極を作製した場合の接触抵抗については本章の最後で言及する.

#### 3.3.1 4 端子法による接触抵抗の評価

まず, 4 端子法によって 2 分子層と 3 分子層 OFET の接触抵抗を評価した結果について述べる. 4 端子法によって接触抵抗の影響を除いたチャンネルの伝導度が測定できることは先に述べた通りであるが, ポテンシャルプローブの値からソース・ドレイン電極直下における電圧降下を見積もることによって接触抵抗を評価することも可能である (図 3.8).  $V_D$  が  $V_G$  に比べて十分小さい線形領域では, チャンネル内でポテンシャルが線形に変化しているとみなすことができるので, チャンネル方向の 2 つのポテンシャルプロー

ブの位置と読み取った電位から外挿することでソース電極における電圧降下  $\Delta V_{cs}$  とドレイン電極における電圧降下  $\Delta V_{cd}$  をそれぞれ算出することができる。

電極/半導体界面で Ohmic な接触が実現している場合には、ソース電極側とドレイン電極側の接触抵抗  $R_{cs}$  と  $R_{cd}$  はオームの法則から、

$$R_{cs} = \frac{\Delta V_{cs}}{I_D}, R_{cd} = \frac{\Delta V_{cd}}{I_D} \quad (3.12)$$

のように書き表される。なお、接触抵抗が電圧に対して非線形な振る舞いを示すような場合には、 $\Delta V_{cs}$  と  $\Delta V_{cd}$  が十分小さい領域でしか式 3.12 を適用できないことには注意を払う必要がある。

まず 2 分子層と 3 分子層の単結晶 OFET において、 $\sigma_{4T}$  と  $\sigma_{2T}$  を比較した結果を図 3.14 に示す。図 3.14 (a) から 2 分子層と 3 分子層 OFET の  $\sigma_{4T}$  には顕著な違いが観測されず、両者の 4 端子移動度はともに  $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であることが分かった。この値は先ほどのソフトラミネーション法によって作製した 2 分子層単結晶 OFET において得られた 4 端子移動度と一致している。この結果から、 $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶の場合には 2 分子層以上の膜厚であれば面内のキャリア伝導特性に違いが生じないことが判明した。一方で、接触抵抗の影響を含んだ  $\sigma_{2T}$  を比較すると、2 分子層単結晶 OFET の方が 3 分子層よりも高い伝導度を示すことが明らかとなった (図 3.14 (b))。  $\sigma_{4T}$  が同じ挙動を示すにもかかわらず、2 分子層 OFET の  $\sigma_{2T}$  が 3 分子層よりも大きい理由は、両者の膜厚の違いによる接触抵抗の違いを反映しているためであると考えられる。

次に 4 端子法によって微小な  $V_D$  領域における出力特性を測定し、ソース電極での電圧降下 ( $\Delta V_{cs}$ ) に対する  $I_D$  の依存性を調査した (図 3.15)。図 3.15 中の点線は両対数プロットにおける傾き 1 の直線であり、式 3.12 で表される Ohmic 接触が実現している場合を示している。図 3.15 (a) を見ると、2 分子層の OFET においては広い  $\Delta V_{cs}$  の領域にわたって  $\Delta V_{cs}$  に比例した  $I_D$  が観測されており、Ohmic 性の接触が得られている。一方で、図 3.15 (b) に示した 3 分子層 OFET では  $I_D$  の  $\Delta V_{cs}$  に対する線形性が失われ、特に  $\Delta V_{cs}$  が低い領域でその傾向が顕著に現れており、3 分子層の場合にはもはや Ohmic 接触が実現できなくなっていることを示している。3 分子層 OFET の  $\Delta V_{cs}$  が高い領域では両対数プロットで直線

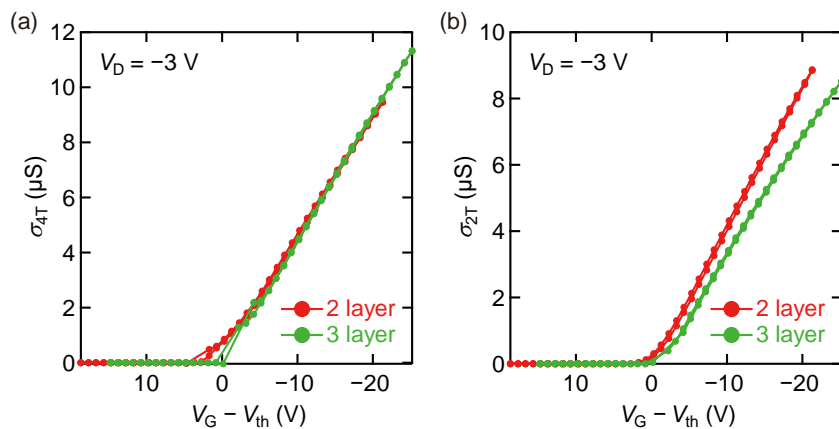


図 3.14 2 分子層と 3 分子層単結晶 OFET の伝導度の比較。(a) 4 端子測定によって見積もられたチャネルのシート伝導度。(b) 2 端子測定によって得られた伝導度。両者を実効的に印加されている電圧が同じになるようにゲート電圧から閾値電圧を引いたものを横軸としてプロットしている。



的な振る舞いが観測されており,  $|I_D| \propto \Delta V_{cs}^\beta$  の冪関数でフィッティングすると  $\beta \sim 1.3$  程度の値となっていることが判明した. このような電圧に対する依存性は第1章で紹介したような既存の Schottky 界面におけるキャリア注入モデルによって説明することはできない. この理由としては Staggered 型 OFET の接触抵抗には先に述べたように異種接合界面の抵抗  $R_{int}$  とアクセス抵抗  $R_{acc}$  の両方の寄与を含んでいるためであり, 非 Ohmic な挙動を理解するためには半導体の面外方向の伝導機構も含めた理論モデルを構築する必要がある.

式 3.12 に従って 2 分子層単結晶 OFET のソース電極側の接触抵抗  $R_{cs}$  を見積もり,  $\Delta V_{cs}$  に対してプロットしたものを図 3.16 に示す. 3 分子層 OFET については  $\Delta V_{cs}$  に対して  $I_D$  が非線形な挙動を示すため, 4 端子測定によって接触抵抗を算出することは本来できないが, 参考までに同じ  $\Delta V_{cs} = -0.1$  V のときの  $R_{cs}$  を式 3.12 から計算し, 図 3.16 に併せてプロットしてある. 先ほど  $\sigma_{2T}$  と  $\sigma_{4T}$  を比較した結果から予想された通り, 2 分子層 OFET の  $R_{cs}$  は 3 分子層よりも有意に小さい値を示すことがわかった.

### 3.3.2 Transmission Line Method (TLM) による接触抵抗評価

続いて TLM によって 2 分子層と 3 分子層 OFET の接触抵抗についてより詳細な解析を実施した.

TLM は 4 端子法と同様に, OFET のチャンネル抵抗と接触抵抗を分けて評価することができる手法である. 2 端子測定から得られる抵抗  $R_{total}$  はチャンネル抵抗  $R_{ch}$  と接触抵抗  $R_C$  の和で表されるので, 以下のような関係式が成り立つ.

$$R_{total} W = R_{ch} W + R_C W \quad (3.13)$$

$$= R_{sheet} L + R_C W \quad (3.14)$$

ここで,  $R_{sheet}$  はチャンネルのシート抵抗を表している. TLM では図 3.17 (a) のように異なるチャンネル長の複数のトランジスタ素子を作製して, 2 端子測定から  $R_{total} W$  を求めてチャンネル長  $L$  に対してプロットする. これを TLM プロットと以下では呼ぶことにする. 式 3.14 に示すように, TLM プロットの回帰直線の傾きと  $y$  切片は  $R_{sheet}$  と  $R_C W$  にそれぞれ対応している. (図 3.17 (b)).

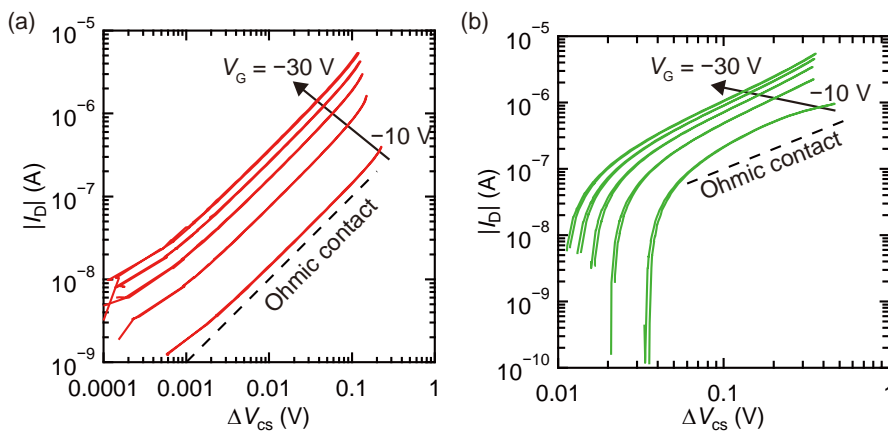


図 3.15 接触抵抗のドレイン電圧依存性. (a) 2 分子層, (b) 3 分子層単結晶 OFET におけるソース電極下での電圧降下  $\Delta V_{cs}$  に対するドレイン電流の依存性. 点線は  $I_D \propto \Delta V_{cs}$  のオーミック接触を表している.

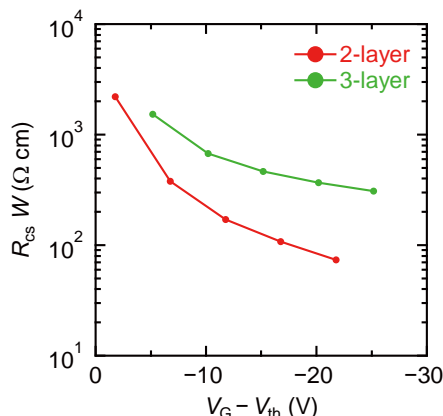


図 3.16 4 端子法によって見積もったソース電極側の接触抵抗  $R_{cs}$  の  $V_G$  依存性. 3 分子層 OFET については  $\Delta V_{cs}$  に対して  $I_D$  が非線形な挙動を示すため, 4 端子測定によって接触抵抗を算出することは本来できないが, 参考までに同じ  $\Delta V_{cs} = -0.1$  V の場合にオームの法則から見積もられる  $R_{cs}$  をプロットしてある.

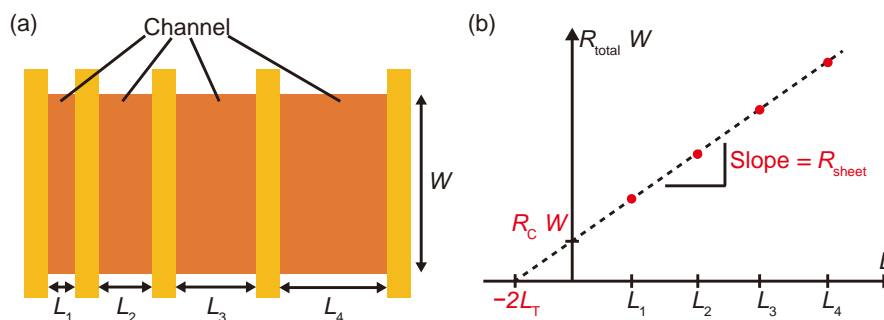


図 3.17 TLM の模式図. (a) TLM 測定用デバイスの模式図. (b) TLM プロットの概略図. 傾きからチャンネルのシート抵抗  $R_{sheet}$ ,  $y$  切片から接触抵抗  $R_C W$ ,  $x$  切片からトランスファー長  $L_T$  をそれぞれ見積もることができる.

$R_{sheet}$  は 4 端子法の  $\sigma_{4T}$  の逆数に対応するので,  $R_{sheet}$  の  $V_G$  依存性から, チャンネル本来の移動度  $\mu_{4T}$  を以下のように見積もることができる.

$$\mu_{4T} = \frac{1}{C_i} \frac{\partial}{\partial V_G} \left( \frac{1}{R_{sheet}} \right) \quad (3.15)$$

4 端子法とは違い, TLM プロットの  $y$  切片から見積もられる接触抵抗はソース側とドレイン側の両方の接触抵抗の和であり, TLM ではそれらを独立に求めることはできない. 一方で, TLM は 4 端子法の適用が困難な短チャンネル素子に対しても適用することができるという利点を有している. また, TLM プロットの  $x$  切片からは, Staggered 型の FET においてキャリア注入のしやすさを示す重要な指標となるトランスファー長  $L_T$  を見積もることができる.  $L_T$  は,

$$L_T = \frac{R_C W}{2R_{sheet}} \quad (3.16)$$

のような  $R_C W$  と  $R_{sheet}$  の比で表される長さであり, TLM プロットの  $x$  切片が  $-2L_T$  に相当する (図 3.17 (b)). つまり, チャンネル面内の  $R_{sheet}$  が同じ場合には  $R_C W$  が小さいほど,  $L_T$  が小さくなる.

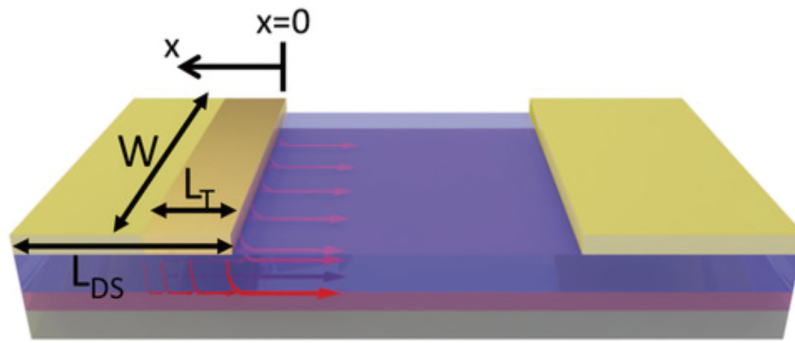


図 3.18 Current Crowding Model の模式図 [112].

Staggered 型 FET において,  $L_T$  はキャリア注入に関する特徴的な長さを表す. Staggered 型の FET のキャリア注入モデルとして広く用いられている Current Crowding Model [111] では, 半導体へのキャリア注入に必要な領域は  $R_{\text{sheet}}$  と単位面積当たりの接触抵抗  $r_C$  のバランスによって決定される [111]. Current Crowding Model の直観的な理解としては,  $r_C$  が  $R_{\text{sheet}}$  と比べて十分小さい場合には最も伝導パスが短くなる電極エッジ部分でキャリアが注入されることになるが,  $r_C$  の増大に伴ってエッジから離れた領域からも徐々にキャリアが注入されるようになり, キャリア注入面積を拡大する方が得になるという考えである. その場合, 図 3.18 に示すように最も伝導パスが短い電極エッジから離れるにしたがって指数関数的に注入されるキャリア量は減少していくことになる [112].  $L_T$  は 63% ( $= 1 - 1/e$ ) のキャリアを注入するために必要な電極エッジからの距離を示しており,  $r_C$  が小さくなるほど  $L_T$  も小さくなる. また,  $L_T$  は高周波測定用のデバイスを作製する際にゲート電極とソース・ドレイン電極間の適切なオーバーラップ長を見積もるうえでも重要な指標である.

TLM 測定用に作製した 2 分子層単結晶 OFET の偏光顕微鏡写真を図 3.19 (a) に示す. 連続エッジキャスト法によって数 mm の長さにわたって均一な  $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶が得られたため,  $L$  が 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180  $\mu\text{m}$  の 9 個のチャンネルを同一の結晶ドメイン上に作製することができた. それぞれのチャンネルに対して 2 端子測定によって得られた線形領域の伝達特性から各  $V_G$  に対して  $R_{\text{total}} W$  を求め, 図 3.19 (b) のような TLM プロットを作成した. 図 3.19 の回帰直線の  $R^2$  値は  $-30 \text{ V} \leq V_G \leq -15 \text{ V}$  の領域で 0.99 以上の高い値を示しており, 精度よく接触抵抗を見積もることができていることがわかる. これはすべてのチャンネルを均一な単結晶ドメイン上に作製することができたため, 伝導度のばらつきが抑えられたことに由来している.

TLM プロットの  $y$  切片と傾きから求めた接触抵抗とシート抵抗の  $V_G$  に対する依存性を図 3.20 (a) と (b) にそれぞれ示す. 2 分子層単結晶の  $R_C W$  は  $V_G$  に依らず概ね一定の値をとっており,  $V_G = -30 \text{ V}$  における 2 分子層単結晶 OFET の  $R_C W$  は  $47 \Omega \text{ cm}$  であった. この  $47 \Omega \text{ cm}$  という値は, 通常の Staggered 型の OFET としてはこれまで報告されている中で最小の接触抵抗の値である [30]. イオンゲルを絶縁層に用いた OFET では, これまでに  $1 \Omega \text{ cm}$  という極めて低い接触抵抗が報告されている [113] が, このようなイオン性の絶縁層は通常  $1 \text{ kHz}$  以下の低周波数でしか応答できないため, 高周波動作が求められるようなデバイスへの応用には不向きである. したがって, 接触抵抗の低減によって高周波応答

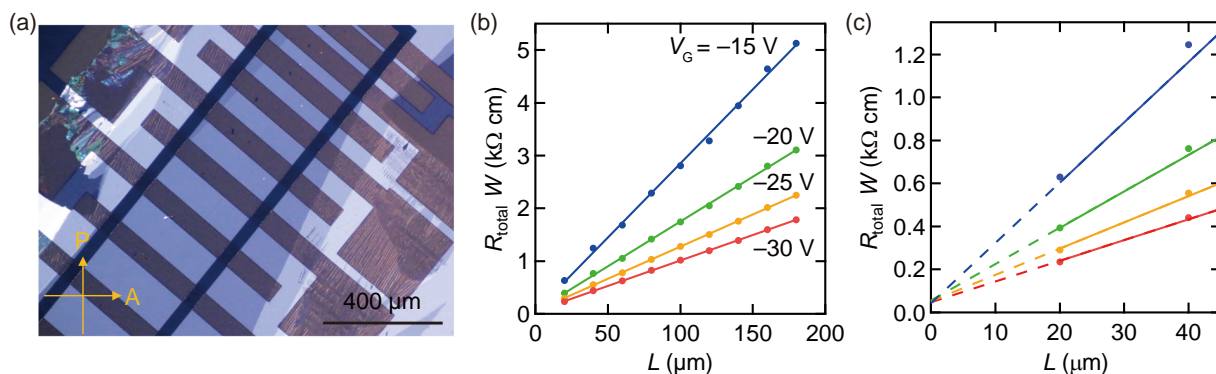


図 3.19 2 分子層単結晶 OFET の TLM プロット. (a) TLM 測定に用いた 2 分子層単結晶 OFET の偏光顕微鏡写真. (b) 2 分子層単結晶 OFET の TLM プロットの結果. 2 端子測定によって得られた線形領域の伝達特性から  $R_{\text{total}} W$  を求めてチャンネル長  $L$  に対してプロットしている. (c) (b) の  $y$  切片付近の拡大図.

を実現するという目的では、今回作製した 2 分子層単結晶を用いた OFET が適しているといえる。

図 3.20 (b) の  $R_{\text{sheet}}$  の  $V_G$  依存性から、 $\mu_{4T}$  を求めたところ、 $-30 \text{ V} \leq V_G \leq -15 \text{ V}$  の範囲で  $12\text{--}13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の値であった。これは先ほどの 4 端子測定によって得られた  $\mu_{4T}$  とよく一致しており、TLM によって信頼性の高い接触抵抗の評価ができていることが確かめられた。

3 分子層単結晶 OFET についても同様に TLM プロットから接触抵抗を算出し、2 分子層の場合との比較を行った (3.21 (a))。2 分子層単結晶 OFET の  $R_C W$  は全  $V_G$  領域にわたって 3 分子層の値の 1/5 以下になっていることがわかる。この結果はわずかな 1 分子層の膜厚の違いが接触抵抗に多大な影響を与えることを意味しており、先ほどの 4 端子測定の結果とも矛盾しない。

また、2 分子層と 3 分子層で接触抵抗の  $V_G$  依存性は大きく異なっており、3 分子層 OFET の接触抵抗は低  $V_G$  領域で次第に大きくなっているのに対して、2 分子層 OFET の接触抵抗は  $V_G$  に依らずほぼ一定の値をとっている。第 1 章で述べたように、界面ドーピングを行った場合にはアクセス領域のキャリア密度が増大し、 $V_G$  に依存しないような接触抵抗のふるまいが観測されることがある。OFET のチャンネルが

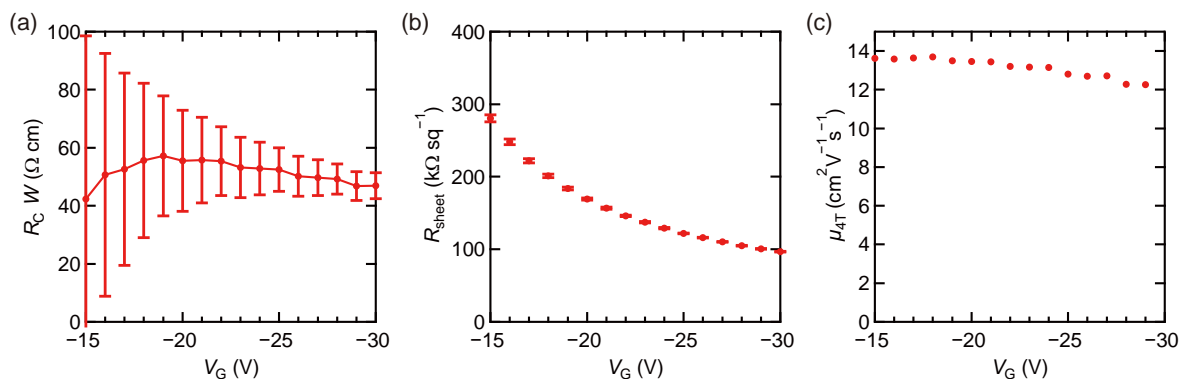


図 3.20 2 分子層単結晶 OFET の TLM による解析. TLM プロットから算出した 2 分子層単結晶 OFET の (a) 接触抵抗  $R_C W$  と (b) シート抵抗  $R_{\text{sheet}}$  の  $V_G$  に対する依存性. (c)  $R_{\text{sheet}}$  から見積もったチャンネル移動度  $\mu_{4T}$  の  $V_G$  依存性.

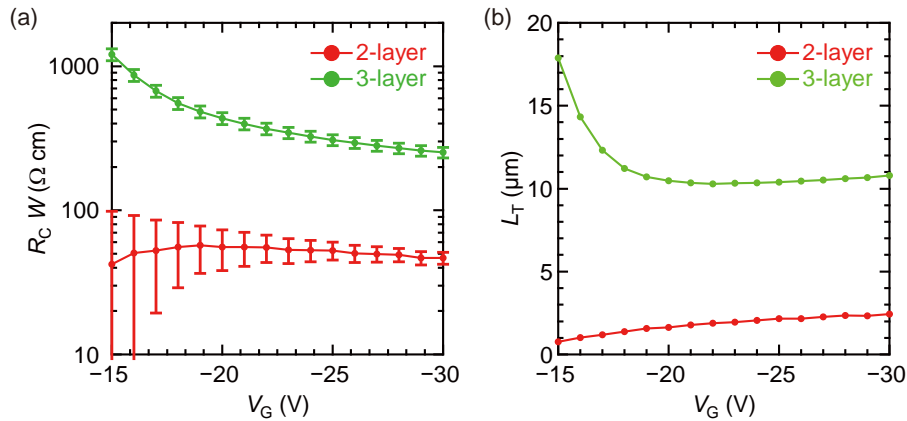


図 3.21 2 分子層と 3 分子層の単結晶 OFET の接触抵抗とトランスファー長の比較. (a) TLM プロットの  $y$  切片から算出した 2 分子層と 3 分子層単結晶 OFET の  $R_C W$  の  $V_G$  に対する依存性. (b) TLM プロットの  $x$  切片から算出した 2 分子層と 3 分子層単結晶 OFET のトランスファー長  $L_T$  の比較.

絶縁層界面の 1 層のみに形成されているとすれば, 2 分子層単結晶でアクセス領域に相当するのは 2 層目のみとなる. 2 分子層単結晶において電極界面の  $F_4$ -TCNQ は 2 層目の有機半導体分子と直接接しているため,  $F_4$ -TCNQ と半導体分子間の電荷移動によってアクセス領域のキャリア密度が十分に向上しており,  $V_G$  に依存しないような接触抵抗が観測されたと推測できる. 一方で, 3 分子層有機単結晶では直接  $F_4$ -TCNQ と接していない 2 層目における  $F_4$ -TCNQ と半導体分子間の電荷移動相互作用は弱く, チャネルを構成する 1 層目と  $F_4$ -TCNQ と接している 3 層目の間にキャリア密度が低い領域が形成されることになる. したがって, 3 分子層では  $V_G$  による絶縁層界面のキャリア密度の増加に伴って, アクセス領域の抵抗も変化することとなり, 接触抵抗が  $V_G$  に対する依存性を示しているものと考えられる.

最後に, 2 分子層と 3 分子層の TLM プロットの  $x$  切片の値から算出したトランスファー長  $L_T$  の比較を行った結果を図 3.21 (b) に示す.  $V_G = -30$  V における  $L_T$  の値は 2 分子層では 2.4  $\mu\text{m}$ , 3 分子層では 10.8  $\mu\text{m}$  とそれぞれ見積もられた. この結果は 2 分子層 OFET では接触抵抗が低減された効果によって, より電極エッジに近い領域でキャリア注入が行われていることを示している. これは, 2 分子層単結晶 OFET ではゲート電極とソース・ドレイン電極のオーバーラップ長をより短くすることができることを意味しており, 後ほど示すような高周波応答を実現する上で有利となる.

## 3.4 結論

本研究では, 1–3 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶有機半導体を活性層に用いた OFET を作製し, 面内方向と面外方向のキャリア伝導特性について詳細に調査した.

真空蒸着法によって電極を作製した 1 分子層単結晶 OFET は 2, 3 分子層よりも大幅に低い伝導度しか示さないものの, 電極を結晶上に貼り付けるという有機半導体にダメージを与えることなく電極を形成することが可能な手法を用いることによって, 最も薄い 1 分子層単結晶を用いた OFET においても  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の高いキャリア移動度が得られた. また, キャリア移動度の温度依存性と Hall 効果

測定の測定結果から、僅か1分子層の厚みしかないような結晶であっても面内の分子の周期配列が保たれているような場合には、キャリアが非局在化したバンド伝導性を示すことが明らかになった。本研究は筆者の知る限りでは、1分子層単結晶有機半導体において Hall 効果が観測された初めての事例であり、2次元単結晶有機半導体のキャリア伝導メカニズムを議論する上で重要な知見を与えるものである。

また、2分子層と3分子層単結晶 OFET の接触抵抗を評価したところ、2分子層では Ohmic 性の接触が得られている一方で、3分子層では電圧に対して接触抵抗が非線形な挙動を示すことが判明した。また、TLM による解析の結果から、わずか1分子層の違いであっても接触抵抗に大きな影響を与えており、2分子層 OFET の接触抵抗は3分子層の1/5以下であることが分かった。このとき2分子層単結晶 OFET で得られた  $47 \Omega \text{ cm}$  の接触抵抗は OFET としては最小クラスの値であり、2次元単結晶有機半導体を用いて面外方向の伝導パスを最小化することが、BGTC 型の OFET の接触抵抗を低減する上で有効であることを確認した。

最後にソフトラミネーション法で作製した1分子層単結晶 OFET の接触抵抗の測定結果について述べておきたい。2分子層と3分子層の接触抵抗の評価結果から考えると、2分子層よりも薄い1分子層単結晶 OFET では  $47 \Omega \text{ cm}$  よりもさらに小さな接触抵抗が得られると期待される。1分子層単結晶では真空蒸着法で電極を作製した場合には良好な特性が得られないため、必然的にラミネーション法によって電極を形成した OFET の接触抵抗を評価することになる。ソフトラミネーション法によってソース・ドレイン電極を形成した1分子層と2分子層単結晶 OFET の接触抵抗を4端子法によって見積もった結果を図 3.22 に示す。ソフトラミネーション法によって作製した OFET の接触抵抗は真空蒸着法を用いて電極を作製した2分子層や3分子層の OFET よりも大きく、 $V_G - V_{th} = -10 \text{ V}$  のときに1分子層と2分子層とともに  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}$  の値であった。また、真空蒸着法によって電極を作製した場合と異なり、ソフトラミネーション法で電極を形成した OFET の接触抵抗は分子層数に依らない。この結果は、真空蒸着法では  $R_C W$  のうち  $R_{acc}$  が支配的であったのに対して、ソフトラミネーション法で電極を作製した場合には  $R_{acc}$  よりも電極界面の  $R_{int}$  の影響が支配的であることを示している。

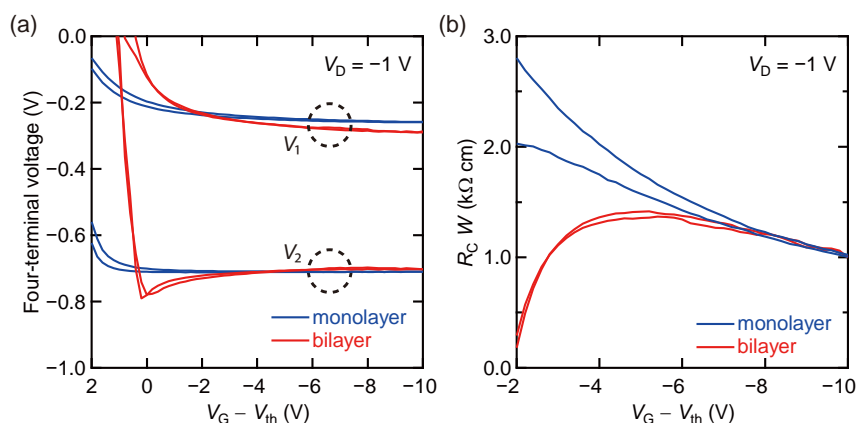


図 3.22 ソフトラミネーション法を用いて作製した1分子層と2分子層の単結晶 OFET の接触抵抗評価。(a) 4端子測定におけるポテンシャルプローブの電位。(b) 4端子測定によって見積もった接触抵抗  $R_C W$  の  $V_G$  に対する依存性。今回  $R_C W$  はソース電極側とドレイン電極側の和として表している。

真空蒸着法で電極を作製した場合には、金属クラスターの潜り込みによって電極/半導体界面に多数のトラップを生み出す。電極と半導体界面のトラップはフェルミエネルギーのピニングを引き起こすため、Bardeen 極限に近いコンタクト界面となる。一方で、ソフトラミネーション法は界面にキャリアトラップを誘起することなくコンタクト電極を作製できる手法であるが、このようなトラップの少ない電極/半導体の界面は Schottky 極限に近い。C<sub>8</sub>-DNBDT-NW のイオン化ポテンシャルは 5.3–5.4 eV の辺りに位置しており、電極に用いた金の仕事関数 (4.9–5.1 eV) との関係を考えて、電極/半導体界面の Schottky 障壁の高さは 0.2–0.5 eV 程度と推定される。Schottky 極限に近い電極/半導体界面が得られるソフトラミネーション法では、Schottky 障壁を乗り越えることでキャリアが注入される熱電子放出が支配的となる。一方で、Bardeen 極限に近い真空蒸着法によって得られる界面では、Schottky 障壁を乗り越えるのではなく、トラップ準位を介したトンネリングによってキャリアが注入されることになる。通常、電極界面のトラップ密度が少ない方がキャリア注入には有利であるとされているが、Schottky 障壁が大きい場合にはむしろ多数のトラップを誘起してトンネリングによって注入する方が  $R_{\text{int}}$  が下がる可能性がある。実際に、このようなトラップを介したキャリア注入を積極的に利用することによって、電極と単結晶有機半導体界面における Ohmic 接触を実現したという報告も近年なされている [114]。

すなわち本実験結果は、ソフトラミネーション法によって形成される電極/半導体界面では熱電子放出が支配的となるため、真空蒸着によって多数のトラップを界面に誘起する場合よりも  $R_{\text{int}}$  が大きくなることを示している。しかしながら、1 分子層の場合には真空蒸着法によって誘起されるトラップがキャリア伝導層にもクリティカルな影響を及ぼすため、真空蒸着法を適用することで  $R_{\text{int}}$  を低減するという戦略をとることができない。すなわち現状では、ソフトラミネーション法によって作製した 1 分子層単結晶よりも、真空蒸着法によって電極を形成した 2 分子層単結晶 OFET の方が現状では接触抵抗が低く、高周波応答に有利であるといえる。1 分子層単結晶の性能を十分に発揮するためには、界面に強力なドーパント層を挿入することで Schottky 障壁の幅を十分狭くし、トラップを誘起せずともトンネリングできるような状況を作り出す必要があるが、これは今後の課題である。2 分子層単結晶を用いた OFET の高周波応答特性については第 5 章で述べる。





## 第 4 章

# 2 次元単結晶有機半導体の構造

前章で、ソフトラミネーション法によってソース・ドレイン電極を形成した C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の 1 分子層単結晶 OFET はキャリアが非局在化したバンド伝導性を示すにもかかわらず、同様の手法で作製した 2 分子層の単結晶 OFET と比べると 30–40% 程度キャリア移動度が低下していることが判明した。分子軌道の僅かな軌道の重なりを介してキャリア伝導が行われる有機半導体では、集合体構造とキャリア輸送性能は密接に関わっており、1 分子層と 2 分子層単結晶のキャリア伝導特性の違いは両者の構造の違いを反映している可能性が高い。そこで本研究では、1 分子層と 2 分子層の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 単結晶について、基板界面の構造を X 線反射率 (XRR) 測定と端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) スペクトル測定によって詳細に調査し、構造とキャリア輸送性能の関係について議論を行う。

### 4.1 研究背景

分子間の  $\pi$  軌道を介してキャリア伝導が行われる有機半導体では、分子集合体構造とキャリア輸送性能が密接に関わっていることは第 1 章で述べた通りである。弱い vdW 力によって分子同士が結びついた有機半導体の結晶は、膜厚や製膜条件によって様々な結晶多形 (polymorph) を示し、それによってキャリア輸送性能が大きく変化する。例えば、ベンゼン環が縮環したシンプルな分子骨格を持つ pentacene では、報告されているだけでも少なくとも 4 つ以上の polymorph が存在しており、それらは異なるバンド分散を示すことが知られている [115]。

FET では半導体と絶縁層の界面にキャリアが蓄積されることによってチャネルが形成されるため、FET の性能に直結するのはバルク結晶の構造ではなく絶縁層と半導体の界面における構造である。しかし、異種材料との接合界面や結晶表面では並進対称性の破れによってバルクとは異なる集合体構造が形成されている場合も多い。シリコンの結晶は表面再構成によって結晶内部と表面で異なる原子配列をとることはよく知られているが、そのような表面再構成は有機半導体でも観測されており、気相成長法によって作製した tetracene 単結晶表面では結晶内部とは異なる構造を形成していることが Wakabayashi らによって報告されている [116]。

特に積層方向に周期構造を持たない 1 分子層単結晶ではバルク結晶とは異なる構造を形成している可能性が高く、実際にそのような膜厚による構造の違いを示唆する実験結果もいくつか報告されている [66,117]。例えば、グラフェンや BN のような原子層状物質上に vdW epitaxy によって 1 層ずつ成長

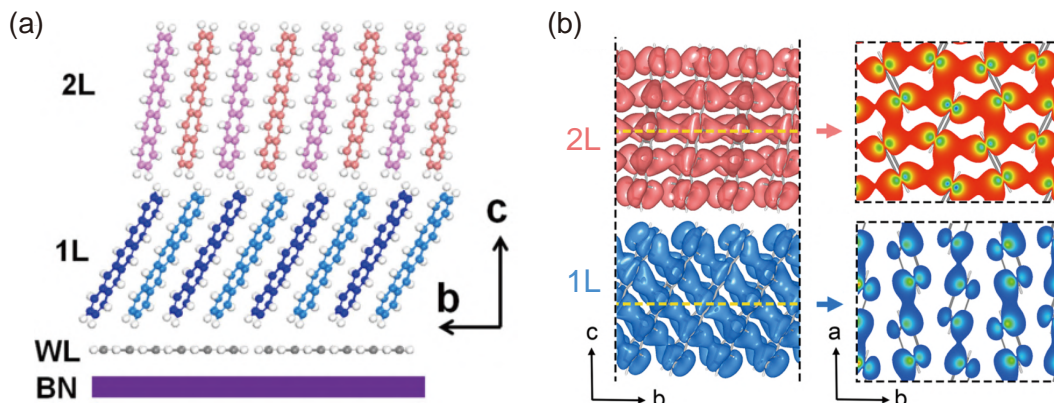


図 4.1 BN 上にエピタキシャル成長させた pentacene の 2 次元単結晶 [66]. (a)  $b$ - $c$  面内における分子層数ごとのパッキング構造の模式図. WL, 1L, 2L はそれぞれ界面層, 1 層目, 2 層目を示している. 層数が増加するのに伴って基板に対して直立した分子配向をとっていることがわかる. (b) DFT 計算によって得られた 1L と 2L の分子間の軌道の重なり. 左のパネルは  $b$ - $c$  面内の分子軌道を示しており, 右のパネルは 1L と 2L それぞれについて黄色の点線で切った  $a$ - $b$  面内の分子軌道を示している.  $a$ - $b$  面内の分子軌道に着目すると, 1L よりも 2L のほうが軌道の重なりが大きいことが見て取れる.

させた pentacene や  $C_8$ -BTBT の単結晶では, 分子の層数によって異なるパッキング構造を形成するという興味深い現象が観測されている. BN 上に vdW epitaxy により製膜した pentacene の結晶を例にとると, 最初の層では基板と分子面が平行な face-on 配向をとり, 1L, 2L と層数が増加するのに伴って次第に分子長軸方向が基板と垂直な edge-on 配向に近づいていき, 2L 以降では同一の結晶構造をとるようになると言われている (図 4.1 (a)) [66]. 無機化合物の結晶薄膜を vdW epitaxy によって形成する場合には, 基板との vdW 相互作用よりも原子間の共有結合による結びつきが強いため材料自身の結晶構造や格子定数に従ってエピタキシャル成長するケースが多いが, 分子間が弱い vdW 相互作用によって結びついた有機結晶では基板の影響によって集合体構造が大きく変化する場合があることを示している.

また, この pentacene の 1L の OFET は熱活性型のホッピング伝導を示すのに対して, 2L の OFET では移動度が低温で増大するバンド伝導的な挙動が観測されている. この要因としては, BN 上の pentacene の場合には 1L と 2L の面内のパッキング構造の違いによって, 2L の方が 1L よりも  $a$ - $b$  面内の分子軌道の重なりが大きくなり 2 次元的なキャリア伝導パスが形成されているためであると考えられている (図 4.1 (b)). しかしながら, 図 4.1 (a) のような積層構造が形成されている場合には, OFET のキャリア移動度に最も寄与すると考えられる BN との界面の構造は 1L と 2L で同じであり, 両者のキャリア伝導特性が異なる要因はそれほど自明ではない. 分子層数の違いによって異なるキャリア輸送特性を示す要因を正確に理解するためには, OFET の性能に最も関わっている絶縁層界面の構造を調査する必要があるが, そのような隠れた界面の構造を詳細に調べることが可能な解析手法は極めて限られており, これまであまり調査されてこなかった.

そこで本研究では, 単結晶有機半導体の絶縁層界面における構造を原子レベルで調べることが可能な XRR 測定による解析と, 結晶を構成する有機半導体分子の電子軌道の向きに関する情報を得ることができる角度分解 X 線吸収スペクトルの測定によって, 1 分子層と 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の構

造の違いを明らかにした。また、両者の集合体構造の違いによってキャリア輸送性能に違いが生じていることを理論計算によって明らかにした。

## 4.2 XRR 測定

### 4.2.1 crystal truncation rod (CTR) 散乱

通常の XRR 測定では入射した X 線の全反射角近傍 ( $2\theta < 1^\circ$ ) で測定をするが、本研究ではそれよりも高角の  $2\theta$  が  $1^\circ$  以上の範囲で測定を行っている。このような高角の XRR 測定によって得られた信号は crystal truncation rod (CTR) 散乱と呼ばれ、表面 X 線散乱の一種に分類される。

表面 X 線散乱の原理を文献 [118] に従って記す。入射 X 線の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$ 、散乱 X 線の波数ベクトル  $\mathbf{k}_f$  としたときの散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  とする。電子密度分布を  $\rho(\mathbf{r})$  としたとき、結晶からの X 線の散乱振幅  $F(\mathbf{Q})$  は、

$$F(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (4.1)$$

のように表される。結晶の基本並進ベクトルを  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  としたとき、結晶中の  $j$  番目の原子の位置ベクトル  $\mathbf{r}_j$  は、

$$\mathbf{r}_j = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (4.2)$$

のように書くことができる。  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  は単位胞が周期的に並んでいることを表す部分であり、結晶の外形の範囲内の整数である。

ここで平滑な面からの散乱を考える。いま表面が  $c$  面であるとして、結晶の外側に向けて  $z$  軸をとり、面内に  $x$ ,  $y$  をとる、面内の  $x$  方向と  $y$  方向には無限の並進対称性を持ち、バルク結晶の構造が  $z = 0$  で断ち切られているような場合を考える。このときの散乱振幅  $F(\mathbf{Q})$  は以下の式で書くことができる。

$$F(\mathbf{Q}) = \int \rho_\infty(\mathbf{r}) BOX(\mathbf{r}) \exp[-\mu t(\mathbf{r})] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (4.3)$$

ここで  $\rho_\infty(\mathbf{r})$  は並進対称性を持つ無限に広がった結晶全体の電子密度、  $BOX(\mathbf{r})$  は結晶の外形を表す関数で、結晶外部で 0、内部では 1 となるような関数であり、今回の場合には  $z > 0$  では  $BOX(\mathbf{r}) = 0$  である。  $\exp[-\mu t(\mathbf{r})]$  は入射 X 線の吸収を表しており、表面からの深さ  $t(\mathbf{r})$  に応じて入射 X 線の強度が徐々に弱くなることを表している。面内方向に十分広い板状の結晶について離散的に書くと式 4.3 は次のように書き表される。

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \sum_{n_3=-\infty}^0 \sum_j^{\text{cell}} f_j \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c})] \exp(\mu n_3 c) \quad (4.4)$$

$f_j$  は原子散乱因子、  $\exp(\mu n_3 c)$  は  $\exp[-\mu t(\mathbf{r})]$  を具体的に書いたものである。ここで、  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}/2\pi$ ,  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{b}/2\pi$ ,  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{c}/2\pi$  をそれぞれ  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  とすると、

$$F(\mathbf{Q}) = L_F(\xi)L_F(\eta) \sum_j^{\text{cell}} f_j \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j] \sum_{\bar{n}_3=0}^{\infty} \exp(2\pi i \bar{n}_3 \zeta) \exp(-\mu \bar{n}_3 c) \quad (4.5)$$

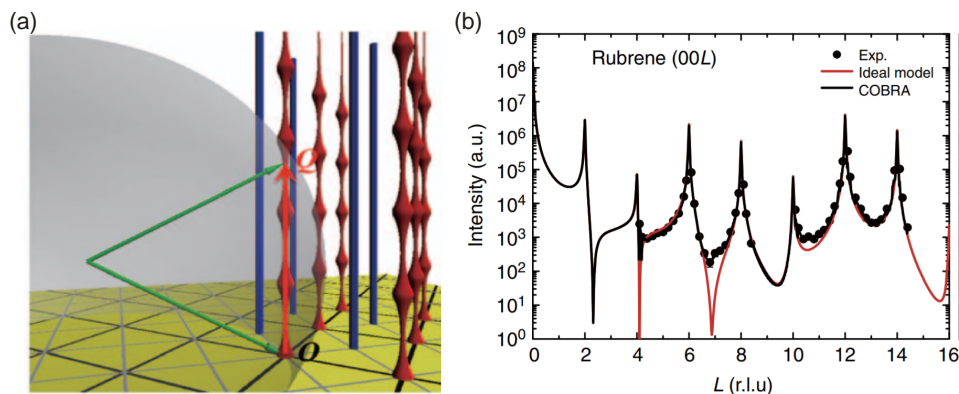


図4.2 **Crystal Truncational Rod (CTR) 散乱**. (a) CTR 散乱の模式図 [119]. 図中の赤で示したロッド状の散乱を CTR 散乱に対応する. (b) 気相成長法によって作製した rubrene 単結晶の CTR 散乱プロファイル [116]. 表面再構成のない理想的な構造を仮定したときに計算によって得られるプロファイル (赤線) と, Coherent Bragg Rod Analysis (COBRA) [120] と呼ばれる表面ホログラフィ解析によって得られる電子密度に対応するプロファイル (黒線) を併せてプロットしてある.

のように書ける.  $L_F(\xi)$  と  $L_F(\eta)$  はその 2 乗がラウエ関数  $L_I(\xi)$  と  $L_I(\eta)$  を表す.  $j$  に関する和は構造因子  $F_{\text{cell}}$  にまとめることができる.  $n_3$  に関する  $-\infty$  から  $0$  までの和は, 順番を入れ替えて  $0$  から  $\infty$  までの  $\bar{n}_3 = -n_3$  に関する和に書き換えた.  $\bar{n}_3$  に関する和は初項  $1$ , 公比  $\exp(2\pi i\zeta) \exp(-\mu c)$  の等比級数であるので,

$$F(\mathbf{Q}) = \frac{L_F(\xi)L_F(\eta)}{1 - \exp(2\pi i\zeta) \exp(-\mu c)} F_{\text{cell}}(\mathbf{Q}) \quad (4.6)$$

$$\equiv L_F(\xi)L_F(\eta)F_{\text{CTR}}(\zeta)F_{\text{cell}}(\mathbf{Q}) \quad (4.7)$$

のように書き直すことができる. ここで  $\mu c$  は  $c$  軸単位胞ひとつの深さに対する吸収を表しており, 通常は極めて小さな値をとる.  $\mu \rightarrow 0$  の極限をとり, 振幅の 2 乗から強度  $I(\mathbf{Q})$  を求めると,

$$I(\mathbf{Q}) = F_{\text{cell}}(\mathbf{Q})F_{\text{cell}}^*(\mathbf{Q})L_I(\xi)L_I(\eta) \frac{1}{1 - \exp(2\pi i\zeta)} \frac{1}{1 - \exp(-2\pi i\zeta)} \quad (4.8)$$

$$= |F_{\text{cell}}(\mathbf{Q})|^2 L_I(\xi)L_I(\eta) \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \cos(2\pi\zeta)} \quad (4.9)$$

これがどのような強度分布となるかを考える. 面内の  $\mathbf{a}^*$  と  $\mathbf{b}^*$  についてはラウエ関数となっており, 非常に鋭い強度分布を持つ. 一方で, 面外方向の  $\mathbf{c}^*$  については  $1/[1 - \cos(2\pi\zeta)]$  に比例した広がりを持つ. すなわち, 表面平行方向には細く, 表面垂直方向にはロッド状に伸びた図 4.2 のような散乱となる. このような散乱は CTR 散乱や逆格子ロッドと呼ばれるもので, 表面構造解析に利用することができる.

CTR 散乱は XRR 測定 of  $Q$  が大きい領域に対応するため空間分解能が高く, 表面の原子位置や粗さに関する精密な情報を得ることができる. 近年では CTR 散乱を用いて有機半導体のバルク結晶の表面構造の解析を行っている例もいくつか報告されている (図 4.2 (b)) [116, 118, 121].

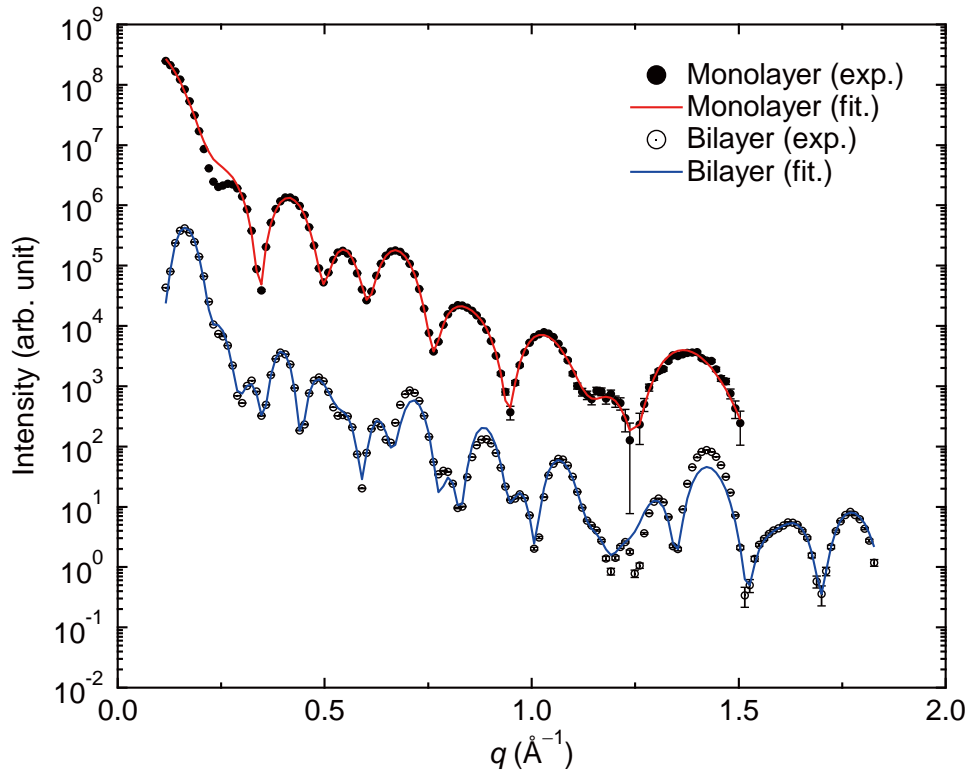


図 4.3 1 分子層と 2 分子層  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の X 線反射率スペクトル。1 分子層（黒丸）と 2 分子層（白丸）のそれぞれに対してスラブモデルを用いてフィッティングを行った結果を赤と青の実線で示してある。

#### 4.2.2 XRR 測定による CTR 散乱の解析

X 線反射率測定および電子密度分布の解析は東北大学の若林裕助教授と藤井宏昌氏が行ったものであるが、1 分子層と 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の構造に関する重要な情報を与えるものであるため、本論文中でもその解析結果について触れる。

X 線反射率測定は高エネルギー加速器研究機構（KEK）フォトンファクトリーの BL-3A で実施した。測定サンプルは自然酸化膜付きの Si 基板上に連続エッジキャスト法によって塗布製膜した  $C_8$ -DNBDT-NW の結晶膜から、1 分子層と 2 分子層単結晶ドメインを選び出し、それ以外の箇所は綿棒で拭うことで除去した。散乱 X 線のプロファイルは 4 軸回折計とピクセルアレイディテクタ XPAD S70 を用いて検出した。12 keV の単色 X 線を用いて真空中で測定を行うことによって、有機半導体の放射線損傷の影響ができる限り少なくなるようにした。

図 4.3 に 1 分子層と 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW の単結晶において得られた XRR スペクトルを示す。X 線反射率測定によって得られたそれぞれのスペクトルはスラブモデルを用いてフィッティングを行い、そこから  $C_8$ -DNBDT-NW の 1 分子層および 2 分子層の深さ方向の電子密度分布を再現することで基板界面における  $C_8$ -DNBDT-NW 分子の形状に関する情報を得た。スラブモデルでは分子を電子密度が一定のいくつかの層（スラブ）に分割して各層の厚みや表面粗さを変数としてフィッティングを行う手法であ

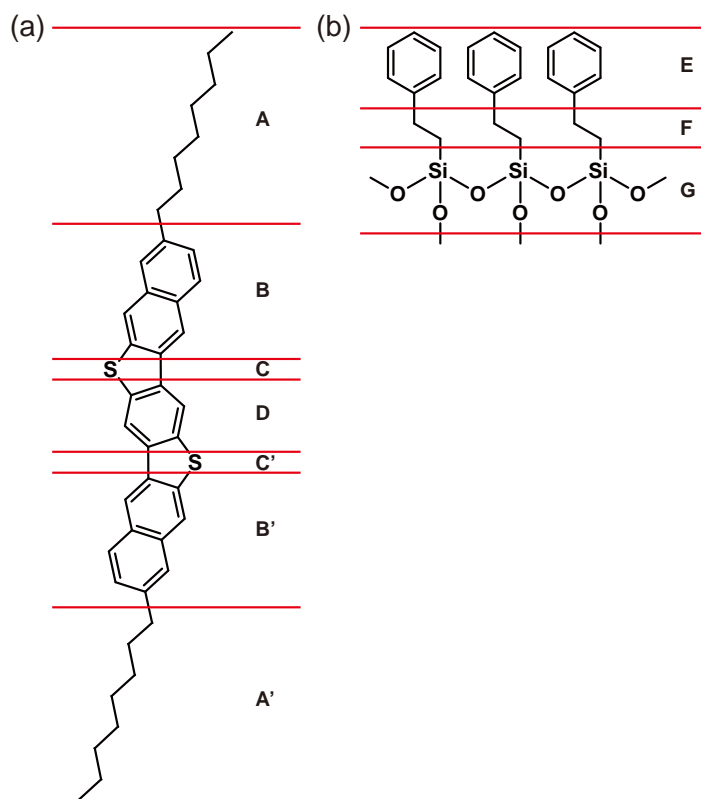


図 4.4 スラブの模式図. (a)  $C_8$ -DNBDT-NW と (b)  $\beta$ -PTS の分子構造とスラブの模式図.

る. 本研究では  $C_8$ -DNBDT-NW と  $\beta$ -PTS を図 4.4 に示すような 7 個と 3 個のスラブにそれぞれ分割して解析を行った. これに Si と  $SiO_2$  のスラブを加えて, 1 分子層と 2 分子層の試料をそれぞれ 12 個と 19 個のスラブで表現したモデルを構築して解析を実施した.  $SiO_2$  の電子密度は非晶質の  $SiO_2$  の値としてこれまでに報告されている値を用いた [122]. スペクトルの解析は汎用ソフトウェアの *GenX* [123] を用いて行った.

1 分子層と 2 分子層のサンプルについて XRR を測定した結果とスラブモデルによるフィッティングの結果を図 4.3 の赤線と青線でそれぞれ示す. 各スラブは電子密度, 厚み, 粗さの 3 つのパラメータによって特徴づけられる. 電子密度は分子中の対応する部分の電子の数によって定義され, 他のパラメータについてはフィッティングによって最適化される. フィッティングによって得られたパラメータの一覧を表 4.2.2 に示す. 各スラブの粗さは表面側に対して定義した. すなわち, A と B の界面の粗さは B のパラメータであり, 一方で A' と B' の間の粗さは A' のパラメータであるとみなした. 表 4.2.2 中の括弧内の数値は *GenX* によって計算されたエラーバーの値を示している.

分子歪みの影響が最も顕著に現れている B' のスラブの厚みに着目すると, 2 分子層の上層と下層では  $6.20(1) \text{ \AA}$  と  $6.07(6) \text{ \AA}$  であるのに対して, 1 分子層の厚みは  $4.85(0) \text{ \AA}$  となっており, 2 分子層と比べて 20% 程度小さな値となっていることが分かった. この厚みの違いはエラーバーの範囲を超えており, 1 分子層と 2 分子層の分子形状に有意な違いが生じていることが示唆される.

連続エッジキャスト法ではブレードの端において分厚い多層の結晶が析出するため, このエッジ部分の厚い結晶や綿棒で拭った領域との境界部分に X 線が照射された場合には正しい XRR スペクトルを得る

表 4.1 スラブモデルを用いたフィッティングによって得られたパラメータ値。各層は図 4.4 のスラブに対応している。括弧でエラーバーを示している。1 分子層と 2 分子層のサンプルに対して 25 個と 38 個のフィッティングパラメータをそれぞれ用いた。いくつかのパラメータは互いに相関しており独立ではないが、これは実空間で似たような電子密度を与えるパラメータの組み合わせが複数存在するというだけのことであり、電子密度の概形には影響を及ぼさない。

layer name	monolayer		bilayer	
	thickness (Å)	roughness (Å)	thickness (Å)	roughness (Å)
<b>C<sub>8</sub>-DNBDT-NW top</b>				
A	-	-	9.02(3)	1.50(0)
B	-	-	5.25(5)	2.56(12)
C	-	-	0.86(1)	1.02(1)
D	-	-	3.75(2)	2.47(1)
C'	-	-	0.86(1)	1.44(0)
B'	-	-	6.20(1)	1.02(1)
A'	-	-	9.54(0)	2.90(7)
<b>C<sub>8</sub>-DNBDT-NW bottom</b>				
A	8.63(4)	1.53(3)	8.34(6)	0.83(2)
B	6.19(6)	1.82(12)	5.33(6)	2.29(0)
C	0.90(1)	1.47(4)	0.86(1)	1.10(2)
D	3.13(1)	2.67(6)	4.03(3)	3.37(11)
C'	0.90(1)	0.80(1)	0.86(1)	1.56(0)
B'	4.85(0)	0.65(1)	6.07(6)	0.89(1)
A'	11.97(3)	3.10(10)	9.78(6)	4.16(14)
<b>β-PTS</b>				
E	2.01(1)	1.70(1)	2.87(3)	0.88(1)
F	1.86(0)	2.50(6)	3.43(5)	3.58(11)
G	2.72(4)	0.31(16)	1.37(1)	2.64(1)

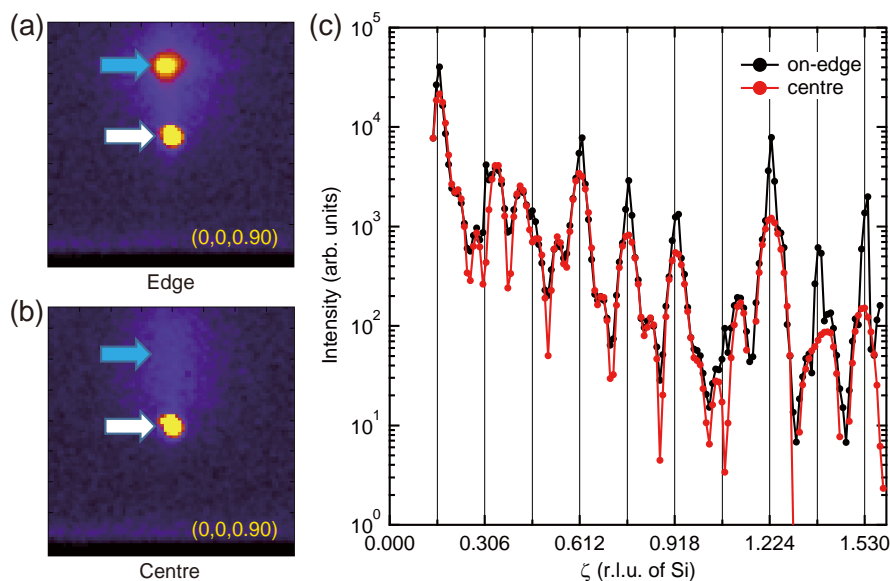


図 4.5 塗布膜のエッジ部分と中央部分の比較。(a) エッジ部分と (b) 膜中央部分の X 線散乱の写真。白の矢印で示したものが XRR の信号で青の矢印で示したものが Bragg 反射に対応する信号。(c) 2 分子層 C<sub>8</sub>-DNBDT-NW のサンプルのエッジ部分 (黒線) と膜中央部分 (赤線) の XRR スペクトル。

ことができない。図 4.5 (a,b) に連続エッジキャスト法によって作製した 2 分子層の試料において、エッジ部分に X 線を照射した場合と、薄膜中央部分に X 線を照射した場合に撮影された散乱 X 線の写真を示す。エッジ領域の写真においてのみ青矢印で示した Bragg 反射に対応する信号が観測されていることがわかる。図 4.5 (c) の黒線にエッジ領域に照射した場合の XRR スペクトルを示す。灰色の実線で示した位置に周期的な鋭いピークが現れており、これらがエッジ部分の厚い多層の結晶に由来する Bragg 反射のピークである。一方で、薄膜中央部分に照射した場合の図 4.5 (c) の赤線のスペクトルでは Bragg 反射のピークは消失しており、均一な 2 分子層の単結晶ドメインに由来の信号が得られていることがわかる。すなわち、1 分子層と 2 分子層に由来する XRR スペクトルを正しく測定するためには、エッジ部分の影響がないような薄膜中央部分にのみ X 線が照射されるように配慮する必要がある。

今回の測定条件における臨界角は  $0.14^\circ$  であり、臨界角で測定を行ったときに X 線が照射される領域は長さにして 4 cm にもなる。本実験で用いた測定試料の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の単結晶ドメインの大きさはせいぜい 1 cm 程度であるため、薄膜のエッジ部分に X 線が照射されないようにするために  $2\theta > 1^\circ$  となるような条件で測定を実施した。また、図 4.5 (c) から、本実験において得られた XRR スペクトルは C<sub>8</sub>-DNBDT-NW のバルク結晶の場合に 10 次の回折ピークまでを含むような広範囲にわたるものであり、臨界角近傍の狭い領域を測定する通常の XRR 測定によって得られるスペクトルとは異なる CTR 散乱プロファイルである。

図 4.3 とは別の 1 分子層と 2 分子層のサンプルに対して XRR 測定を実施し、照射位置を微妙に変えた場合の XRR スペクトルの違いを比較した (図 4.6)。図 4.3 の測定に用いた試料とは別の Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に作製したサンプルで測定しているため、SiO<sub>2</sub> 自然酸化膜の厚みの違いにより図 4.3 とは異なる散乱スペクトルとなっている。1 分子層と 2 分子層のどちらの試料においても X 線を照射する位置を変えても同様のスペクトルが再現性良く得られたことから、放射線損傷によるダメージはほとんどなく、エッジ部



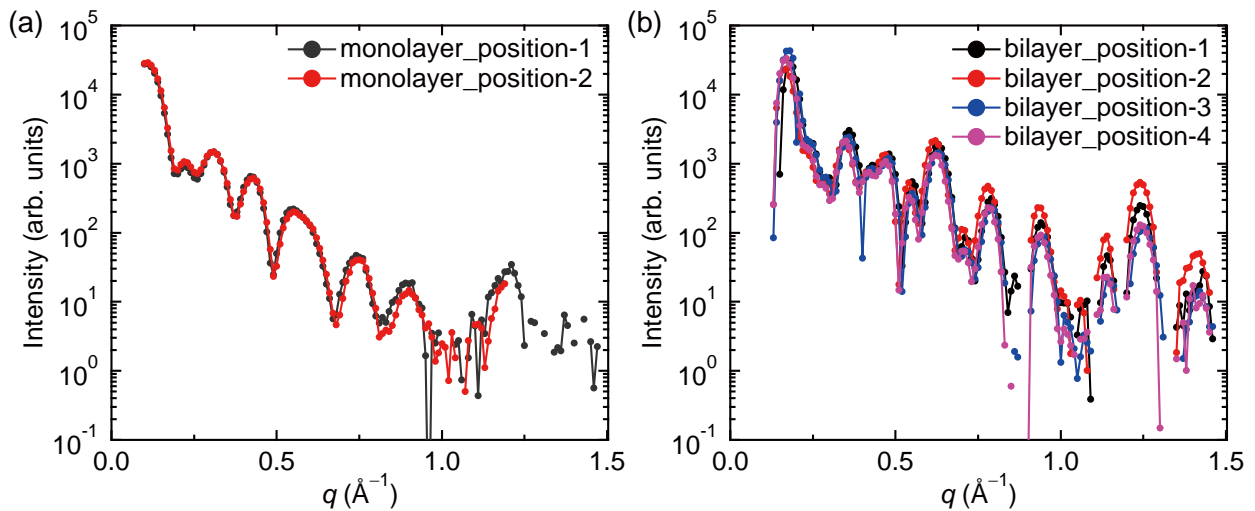


図 4.6 異なる照射領域からの XRR スペクトル. (a) 1 分子層と (b) 2 分子層 C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 単結晶の XRR スペクトル. 図 4.3 とは別の Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に作製したサンプルで測定しているため, SiO<sub>2</sub> 自然酸化膜の厚みの違いにより図 4.3 とは異なる散乱スペクトルとなっている. 1 分子層と 2 分子層のサンプルの両方で照射位置に依らない結果が得られていることがわかる.

分を除いた薄膜中央部分では均一な結晶ドメインが形成されていることが確認できた.

解析によって得られた 1 分子層および 2 分子層単結晶の電子密度プロファイルを図 4.7 (a,b) に示す. 1 分子層では図 4.7 (a) 中の  $20 \text{ \AA} < z < 55 \text{ \AA}$ , 2 分子層では図 4.7 (b) 中の  $40 \text{ \AA} < z < 110 \text{ \AA}$  の範囲がそれぞれ C<sub>8</sub>-DNBDT-NW に対応する電子密度を表している.

1 分子層と 2 分子層の上層と下層の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 分子の深さ方向の電子密度分布を重ねたものを図 4.7 (c) に示す. 2 分子層では上層と下層ともに比較的対称な電子密度分布となっておりバルク結晶と類似した分子形状をとっている可能性が高い. 一方で, 1 分子層では基板近傍の電子密度が低下し, 2 分子層とは異なる深さ方向に非対称な電子密度プロファイルが得られている. これは, 1 分子層の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW において分子形状が変化していることを意味しており, 特に基板近傍のアルキル側鎖の伸長とナフタレン環の屈曲を伴った分子変形が生じていることを示唆している. 1 分子層においても  $\pi$  電子骨格の  $z > 25 \text{ \AA}$  の領域では 2 分子層のときと類似した電子密度分布が得られており, これは 1 分子層に特徴的な分子形状の変化が基板からの距離が  $25 \text{ \AA}$  程度の範囲で完結していることを意味している. この結果から, 1 分子層単結晶における C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 分子の形状変化は基板との vdW 相互作用によって生じたものであり, 基板との相互作用が弱くなるにつれて次第にバルク結晶と同じような分子形状をとるようになるかと推測できる. これに対して, 2 分子層の下層では同じく基板から vdW 力を受けているにもかかわらず, 1 分子層で見られたような基板近傍における分子歪みが劇的に緩和されており, 2 分子層では上層の分子との何らかの相互作用によって下層の構造変化が抑制されていることが示唆される.

スラブモデルによるフィッティングから得られた電子密度プロファイルの妥当性を検証するために, マルチスライスモデルという別のモデルを用いてフィッティングをおこなった結果を図 4.8 に示す. マルチスライスモデルではスラブモデルのように元の分子構造を考慮することなく, 分子を厚さ  $1 \text{ \AA}$  の薄い層に分割することによって任意の電子密度分布を再現できる自由度の高い手法であり, 古くから XRR の解

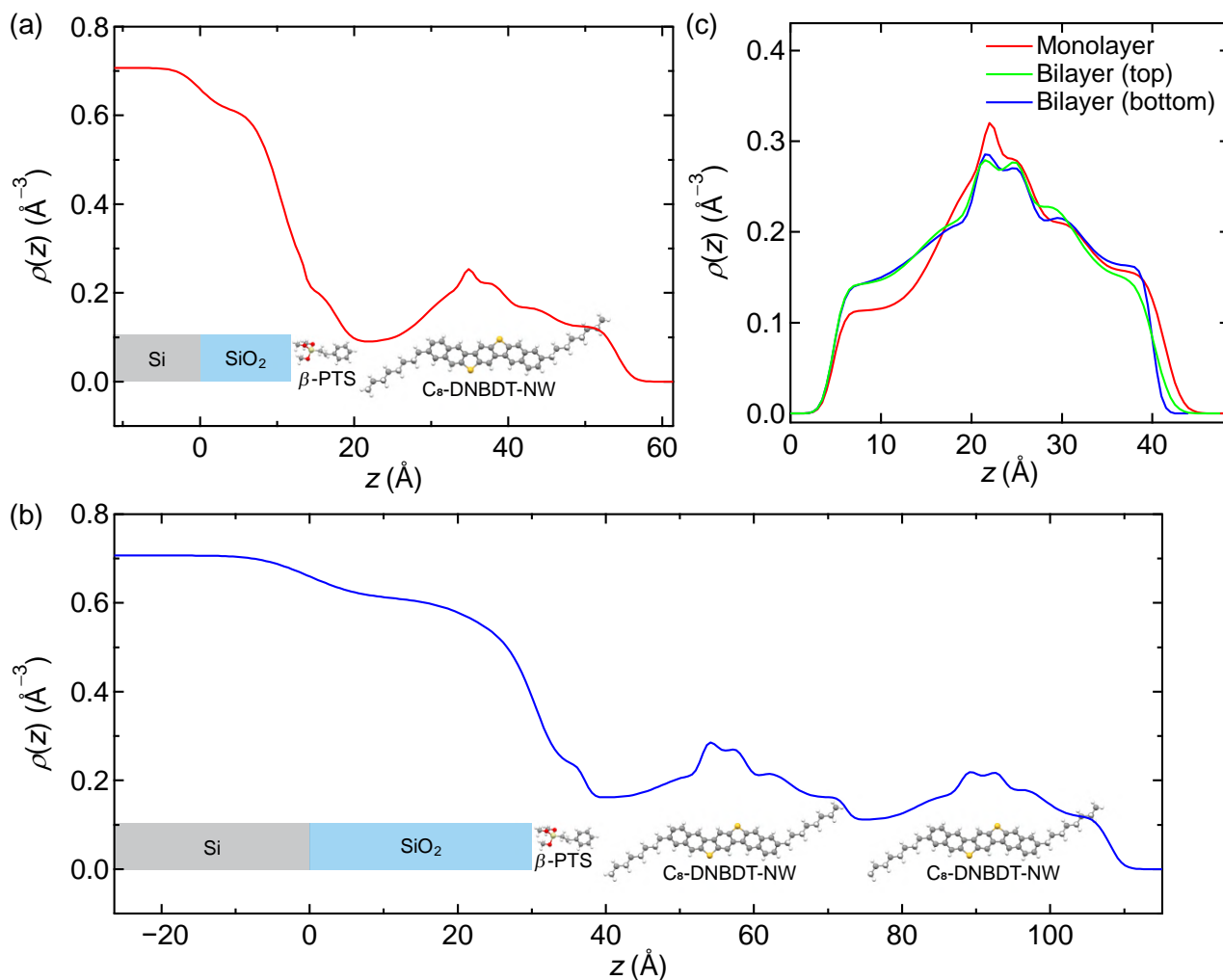


図 4.7 XRR スペクトルから再現した電子密度分布. (a) 1 分子層と (b) 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の深さ方向の電子密度分布.  $z < 0$  の領域は両サンプルとも Si である.  $SiO_2$  の自然酸化膜の厚みは試料間で異なっており, 数十  $\text{\AA}$  程度である.  $SiO_2$  の表面は  $\beta$ -PTS の自己組織化単分子膜で処理してあるが, 電子密度が大きく表面が粗い  $SiO_2$  に隣接しているため  $\beta$ -PTS の構造ははっきりと観測できていない. (c) 1 分子層と 2 分子層のサンプル中の  $C_8$ -DNBDT-NW 分子の電子密度分布. 1 分子層では基板側で分子形状の変形が観測されている一方で, 2 分子層のサンプルでは上層・下層ともにほとんど分子歪みは見られない.

析に用いられてきた [124]. マルチスライスモデルによる解析にはスラブモデルのときと同様に *GenX* を用いており, 初期値としてはスラブモデルによる解析によって得られたパラメータの値を利用してフィッティングを行った. 図 4.8 からどちらのモデルを用いた場合においても実験結果をよくフィッティングできていることがわかる. したがってそこから再現される両者の電子密度プロファイルはよく一致しており, 自由度の高いマルチスライスモデルを用いた場合であってもスラブモデルと同様の電子密度分布が再現できることが確かめられた (図 4.9).

XRR 測定によって得られた基板深さ方向の電子密度分布から, 1 分子層の結晶では深さ方向に非対称な分子形状をとっているのに対して, 2 分子層では上層・下層ともに概ね対称なバルク結晶に近い分子形

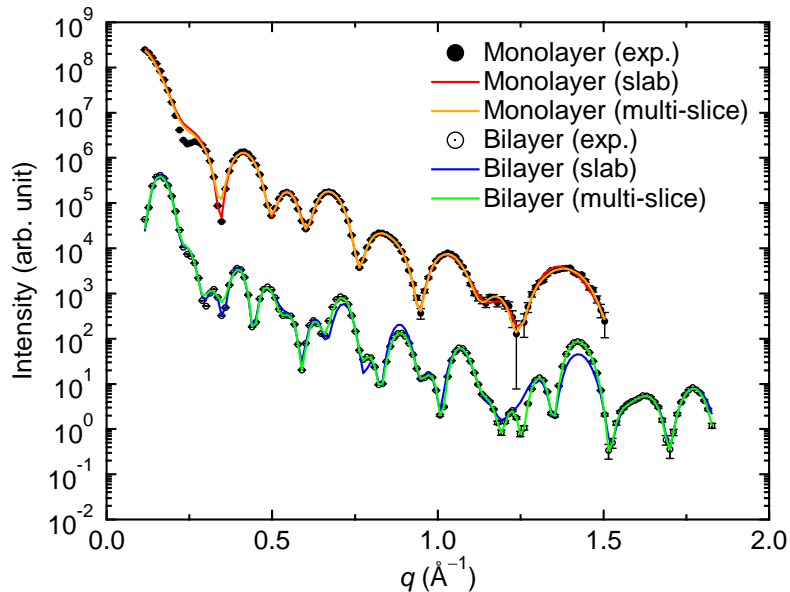


図 4.8 1 分子層（黒丸）と 2 分子層（白丸）の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の X 線反射率スペクトル。赤と青の実線がスラブモデル、橙色と黄緑色の実線がマルチスライスモデルによるフィッティング結果をそれぞれ示している。

状をとっていることが明らかとなった。一方で、面内の分子の周期配列に着目すると、第 2 章の電子回折測定の結果から、 $C_8$ -DNBDT-NW の 1 分子層と 2 分子層の結晶の  $b$ - $c$  面内の格子定数には顕著な違いが見られず、どちらもバルク結晶と同じヘリングボーン構造を形成していることがわかっている。XRR と SAED の結果から、1 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶では 2 分子層と同じ周期配列を概ね保ちながら、結晶格子を構成する分子の形状のみが大きく変化していることが示唆された。このような格子定数の変化を伴わない構造変化は、Bi(0001) 上にエピタキシャル成長させた pentacene の超薄膜においても報告されている [125]。

### 4.2.3 1 分子層の $C_8$ -DNBDT-NW の分子形状の推定

続いて XRR 測定によって得られた 1 分子層結晶の非対称な電子密度がどのような分子集合体構造に対応しているのかを調査した。今回はバルク結晶を基に XRR 測定から得られた非対称な電子密度分布をある程度再現するような分子形状のモデルを構築し、それを初期構造として密度汎関数法 (DFT) 計算によって構造最適化を行うことで 1 分子層単結晶の集合体構造を推定した。なお、このエネルギー計算は本研究室の新津直幸博士、筑波大学 小林伸彦教授、筑波大学 季子祐太郎氏の協力のもとに行った。

まず、図 4.10 に示すようなバルク結晶の分子形状(structure-1)に基づいて 5 つの構造モデル(structure-2-6) を作成し、それぞれの構造について深さ方向の電子密度分布を計算した。XRR 測定によって得られた電子密度分布は基板近傍のアルキル鎖の伸長と  $\pi$  電子骨格の屈曲を示唆するものであった。そこでまず、バルク結晶の構造からアルキル鎖を  $\pi$  電子骨格と平行になるように伸長し (structure-2)、図 4.4 中の B' と C' の間で  $\pi$  電子骨格を  $\pm 30^\circ$  屈曲させた構造 (structure-3,4) と、D と C の間で  $\pi$  電子骨格を  $\pm 30^\circ$  屈曲させた構造 (structure-5,6) をそれぞれ作成した。

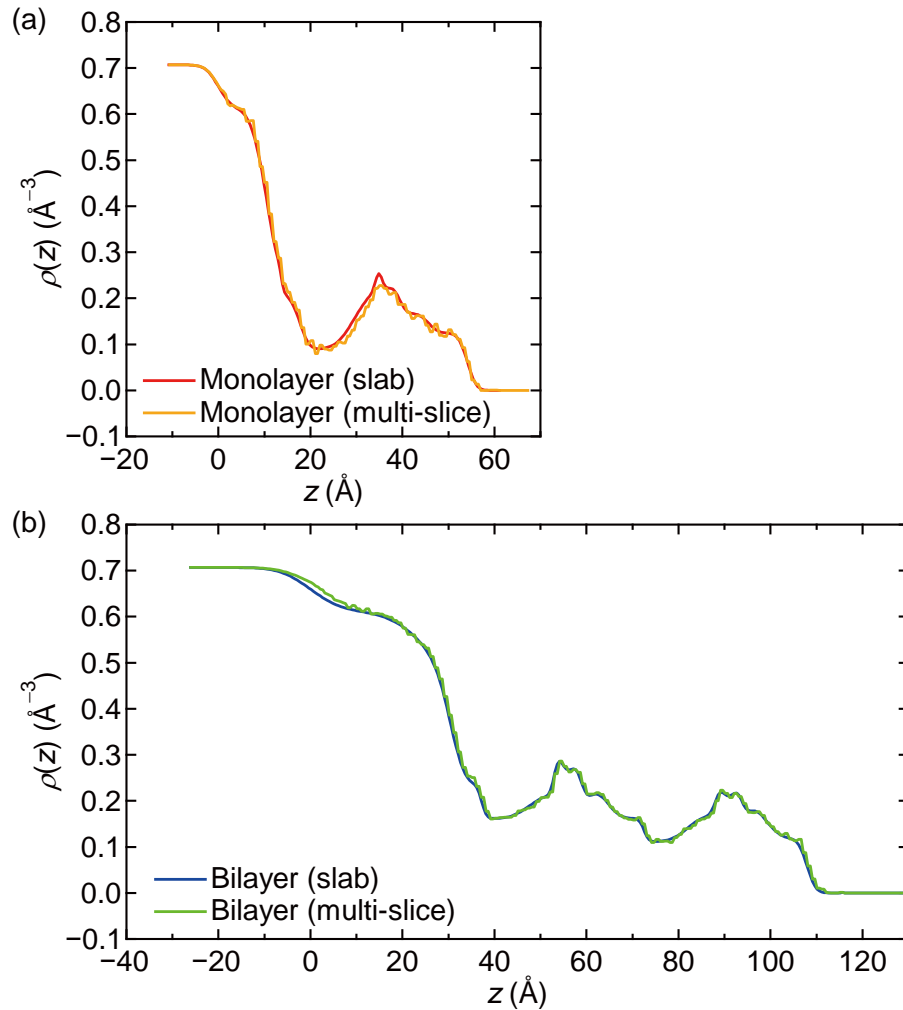


図 4.9 スラブモデルとマルチスライスモデルから得られた電子密度分布の比較。(a) 1 分子層と (b) 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の深さ方向の電子密度分布。どちらのフィッティングモデルを用いた場合においてもおおむね同じ電子密度分布の概形が得られていることがわかる。

次に structure-1-6 に対応する電子密度分布とエネルギーに関する計算を実行した。電子密度分布とエネルギーの計算には Gaussian09 [87] を用いている。計算によって再現される電子密度分布は、XRR 測定の間解能  $\lambda/(2 \sin \theta_{\max})$  を考慮して、原子の静止位置に存在する電子密度をガウス関数でブロードニングさせることで得た。エネルギー計算には基底関数として 6-31G(d)、汎関数として B3LYP をそれぞれ用い、各構造モデルについて一点エネルギー計算を行った。バルク結晶中の分子形状に対応する structure-1 のエネルギー  $E_{\text{tot}}$  との差を  $\Delta E_{\text{tot}}$  とし、 $\Delta E_{\text{tot}}$  の値から structure-2-6 の 5 つの構造モデルについてエネルギー的な安定性を評価した。これらの計算結果から、structure-3 の構造モデルが最もエネルギー的には安定であり、XRR 測定から求められる非対称な電子密度分布についてもある程度再現していることが分かった。

続いて、structure-3 を初期構造として DFT 計算による構造最適化を行い、分子形状が変化した  $C_8$ -DNBDT-NW のパッキング構造の推定を行った。構造最適化は QUANTUM ESPRESSO [126] を利用

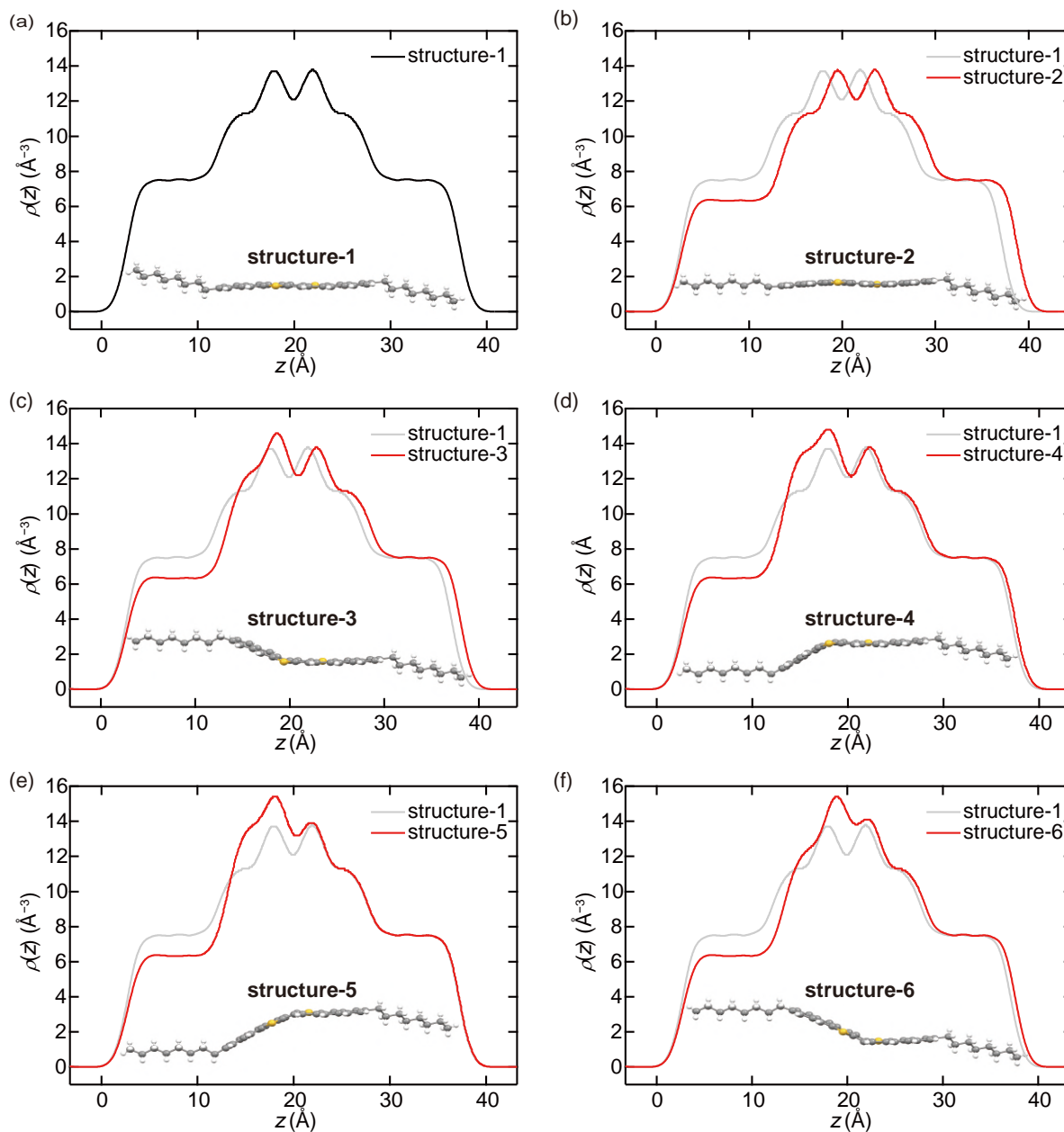


図 4.10 1 分子の構造モデルの推定. (a) バルクの結晶構造 (structure-1). (b) structure-1 の基板側のアルキル鎖を伸長した構造 (structure-2). (c,d) 基板側のチオフェン環とナフタレン環の間で  $\pi$  電子骨格を  $\pm 30^\circ$  屈曲させた構造 (structure-3,4). (e,f) 表面側のチオフェン環とナフタレン環の間で  $\pi$  電子骨格を  $\pm 30^\circ$  屈曲させた構造 (structure-5,6).

表 4.2 図 4.10 で示した 6 つの構造モデルのエネルギー計算の結果. エネルギー計算には Gaussian 09 を用い, 基底関数として 6-31G(d), 汎関数として B3LYP をそれぞれ用いた.

	$E_{\text{tot}}$ (Hartree)	$E_{\text{tot}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)
structure-1	-2423.908	-65958.41	0
structure-2	-2423.838	-65956.51	1.899
structure-3	-2423.886	-65957.81	0.600
structure-4	-2423.831	-65956.32	2.083
structure-5	-2423.831	-65956.33	2.075
structure-6	-2423.865	-65957.25	1.161

した平面波基底と擬ポテンシャル法を用いた DFT 計算によって行い, Grimme D2 法による分散力補正 [127] を取り入れた PBE-D2 を汎関数として用いている. 構造最適化の過程では, チオフェン環中の 2 つの硫黄原子と側鎖が結合している 2 つの炭素原子の  $a$  軸の分率座標を structure-3 の値に固定している. また, SAED の結果から, 1 分子層であっても面内の格子定数はバルク結晶から大きく変化していないことがわかっているので,  $b$ - $c$  面内の格子定数をバルク結晶の値に固定して最適化を行った. なお, 1 分子層単結晶は積層方向の並進対称性を持たないため,  $a$  軸方向の格子定数をバルク結晶よりも十分大きく ( $a = 35.6 \text{ \AA} \rightarrow 50 \text{ \AA}$ ) することで層間の相互作用の影響がないような状況で構造最適化を実施している. 波動関数を記述する平面波基底のカットオフエネルギーは 80 Ry とし, 電荷とポテンシャルを記述する平面波基底のカットオフエネルギーは 800 Ry として  $4 \times 4 \times 4$  の  $k$  点メッシュを用いて計算を行っている.

バルク結晶の構造と, 構造最適化によって得られた分子形状の変化を含んだパッキング構造を図 4.11 (a-c) と (d-f) にそれぞれ示す. 構造最適化を行った後の分子について深さ方向の電子密度分布を計算した場合にも, 図 4.12 (b) のような非対称なプロファイルが得られることを確認した. 今回は構造最適化の過程で結晶と基板の相互作用を考慮していないため, 構造最適化によって得られたパッキング構造が実際の 1 分子層の構造を完全に再現できているわけではないが, 面内の格子定数を変えることなく XRR 測定から予想されるような分子変形が起こるためには, 図 4.11 (d-f) のようなバルク結晶と比べて著しく対称性が低下したような結晶構造を形成する必要があることが分かった.

1 分子層において図 4.11 (d-f) のような対称性の低い構造が形成されることは直感的には受け入れがたいものである. そこで, 図 4.11 (d-f) のような構造が 1 分子層において形成されることの妥当性について議論するために, 簡単なエネルギー計算を行った. 図 4.13 に, (i)  $C_8$ -DNBDT-NW のバルク結晶の構造, (ii) バルク結晶において  $a$  軸方向の格子定数を十分大きくしたときの構造, (iii) 構造最適化によって得られた図 4.11 (d-f) の構造, の 3 つについてそれぞれ DFT 計算によってエネルギーを計算した結果をまとめた. 各構造についてヘリングボーン構造の対向する 2 分子を抜き出してエネルギー計算に用いている.

まず, 面内のパッキング構造が同じ (i) と (ii) のエネルギーを比較すると, 分子積層がある (i) の構造の方が (ii) の構造よりも 2 分子あたり約 0.30 eV 安定であることが分かった. 通常このようなアルキ

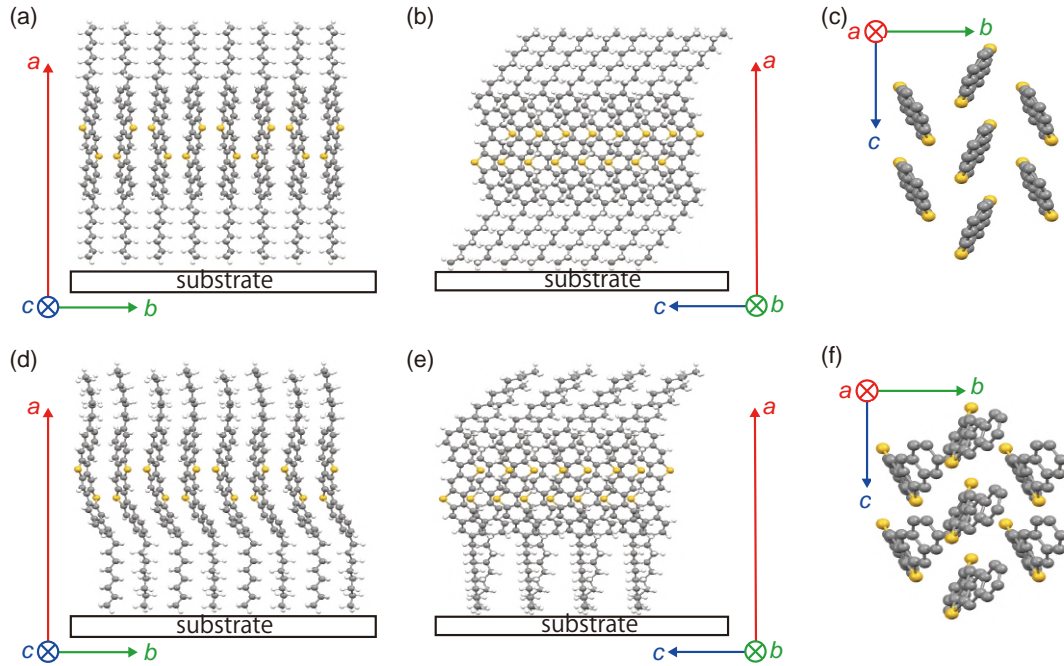


図 4.11 計算によって得られた結晶のパッキング構造. (a-c)  $C_8$ -DNBDT-NW のバルク結晶の面内と面外のパッキング構造. (d-f) 構造最適化によって得られた面内と面外のパッキング構造.

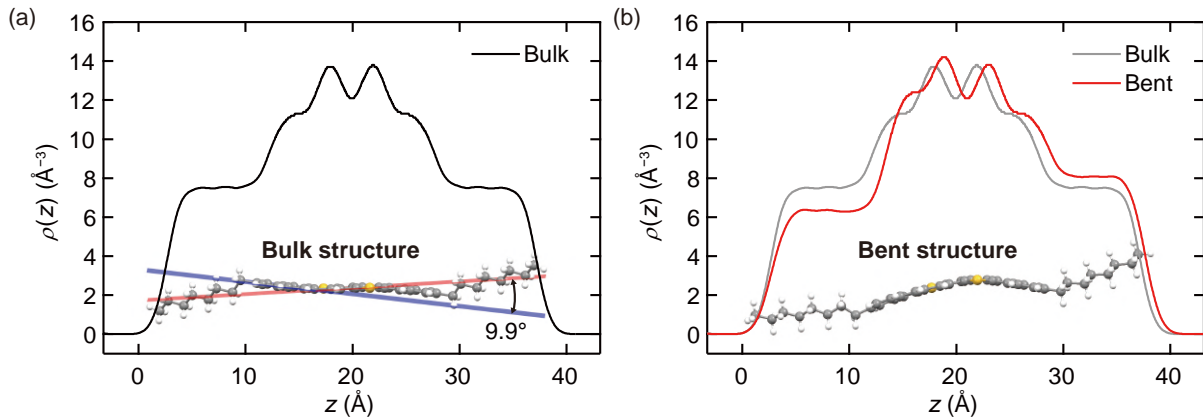


図 4.12 計算によって得られた電子密度プロファイル. (a)  $C_8$ -DNBDT-NW のバルク構造中の分子と, (b) 最適化計算によって得られた構造中の分子の深さ方向の電子密度分布.

ル鎖が側鎖に導入されたような有機半導体分子の単結晶では、分子積層方向にはアルキル鎖同士の非常に弱い相互作用しか持たないはずであるが、(i) と (ii) のエネルギー差は分子層間の相互作用がバルク結晶の構造の安定化に確かに寄与していることを示している。この結果から、層間の相互作用を持たない 1 分子層では、積層方向に周期性を持つ 2 分子層結晶よりもバルク結晶に近い構造を形成することによるエネルギー的な利得は小さく、構造変化が生じやすいと推察される。

一方で、(ii) と (iii) のエネルギーを比較すると、分子形状の変化を含む (iii) の構造は (ii) よりも 2 分子あたり約 0.83 eV 高いエネルギーを持つことが分かった。表 4.2 中の structure-1 と structure-3 のエネルギー差である 0.60 eV と比べると、構造最適化によって得られた構造のほうが 1 分子当たりのエネル

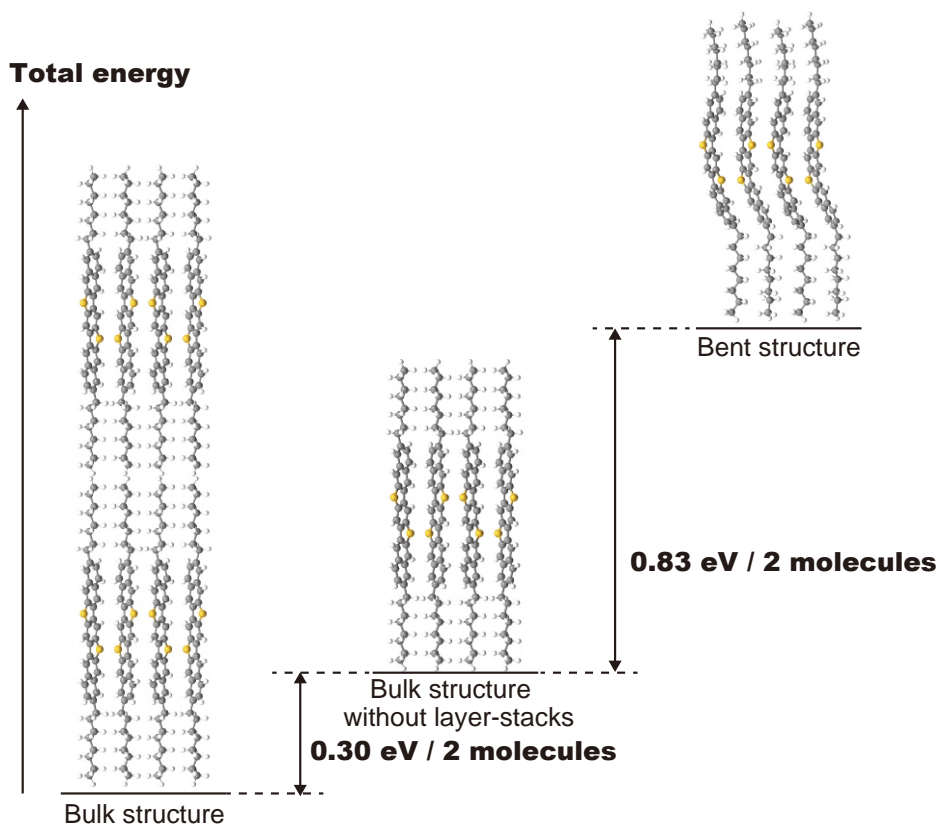


図 4.13 DFT 計算に基づいて作成したエネルギーダイアグラム. (i)  $C_8$ -DNBDT-NW のバルク結晶の構造, (ii) バルク結晶において  $a$  軸方向の格子定数を十分大きくしたときの構造, (iii) 構造最適化によって得られた図 4.11 (d-f) の構造, についてそれぞれ DFT 計算によってエネルギーを計算した. 各構造についてヘリングボーン構造を構成する 2 つの分子を抜き出して計算に用いている.

ギー差が小さくなっているものの, バルク結晶中の分子と比べると依然としてエネルギー的には不安定な構造である. (ii) と (iii) の構造のエネルギー差が基板界面との相互作用によって補うことが可能であるかは不明であるが, このエネルギー計算の結果から, 分子層間の相互作用よりも基板界面との相互作用が 3 倍大きくなるような状況では分子形状の変化が生じる可能性があるといえる.

## 4.3 NEXAFS 測定

### 4.3.1 NEXAFS スペクトルの角度依存性

次に CK 吸収端 NEXAFS スペクトル測定を用いて XRR 測定から推定された 1 分子層と 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶における構造の違いを検証した. X 線吸収分光測定では内殻電子からの電子励起に対応したスペクトルが得られ, このうち吸収端近傍の数十 eV に対応する領域を NEXAFS (あるいは XANES) と呼ぶ. NEXAFS スペクトルは主に空の状態密度を反映したものであるため, 着目した原子の電子状態に関する情報を得ることができる. また, X 線の吸収強度は入射光の電場ベクトルと遷移モーメントの方向によって決まるため, 放射光のような直線偏光した光源を用いて入射角度を変えながらスペ



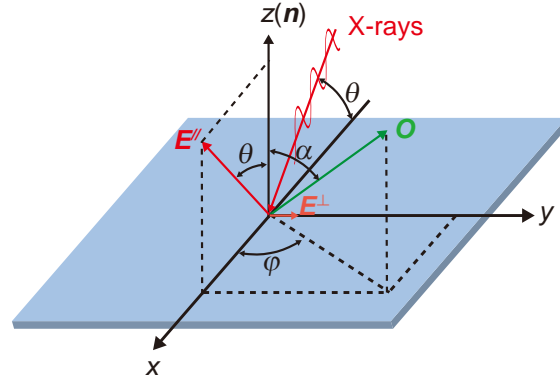


図 4.14 入射 X 線の偏光ベクトル  $E$  と遷移モーメント  $O$  を定義する座標系. 入射角を  $\theta$  と定義したとき, p 偏光の X 線では  $E$  と法線ベクトル  $n$  のなす角も  $\theta$  となる.  $O$  の方向は p 軌道方向と一致しており, 法線に対して極角  $\alpha$ , 方位角  $\varphi$  の方向とする.

クトルを測定することによって構造に関する情報を得ることも可能である. 以下では, 文献 [128,129] を参考にして, NEXAFS スペクトルの角度依存性について述べる.

NEXAFS スペクトルのピーク強度は, 電気双極子遷移の確率を表す Fermi の黄金律に従う. K 吸収端 NEXAFS スペクトルのピークは 1s 軌道から p 軌道への電子遷移に対応しているため, 始状態である 1s 軌道  $\phi_{1s}$  から終状態である p 軌道  $\phi_p$  への遷移確率  $\sigma_{1s \rightarrow p}$  は次のように表される.

$$\sigma_{1s \rightarrow p} \propto \left| \int \phi_p \hat{e} \cdot \mathbf{r} \phi_{1s} d\tau \right|^2 \quad (4.10)$$

ここで,  $\hat{e}$  は X 線の偏光ベクトル,  $\mathbf{r}$  は位置ベクトルをそれぞれ表している. この中から角度成分を抽出すると, 以下の式が導かれる.

$$\sigma_{1s \rightarrow p} \propto \left| \hat{e} \cdot \int \phi_p \mathbf{r} \phi_{1s} d\tau \right|^2 = \cos^2 \delta \cdot M_{1s \rightarrow p}^2 \quad (4.11)$$

$M_{1s \rightarrow p}$  は 1s  $\rightarrow$  p 遷移の行列要素と呼ばれ, その 2 乗は遷移強度を示している.  $\delta$  は偏光ベクトルと遷移モーメントのなす角であり,  $\cos \delta$  はそれら 2 つの内積の形である. 1s 軌道は球対称であるため遷移モーメントの方向は p 軌道方向になる. ある特定の方向に配向した系では遷移モーメントの方向が揃っており, その方向と偏光ベクトルが同じ向きとなるときに NEXAFS のピーク強度は最大となり, 直交すると 0 になる.

図 4.14 のように試料平面に対して  $x$  軸方向から X 線を入射角  $\theta$  で入射するときのピーク強度の角度依存性を考える. 入射光が  $x-z$  面内に直線偏光しているとき, X 線の電場ベクトルと試料法線ベクトル  $n$  のなす角度も  $\theta$  となり,  $x-z$  面内に平行方向の電場ベクトル  $E^{\parallel}$  は

$$\mathbf{E}^{\parallel} = (\sin \theta, 0, \cos \theta) \quad (4.12)$$

のように表される. これに対して, 遷移モーメント  $O$  が法線から極角  $\alpha$ , 方位角  $\varphi$  の方向であるとすると,

$$\mathbf{O} = (\sin \alpha \cos \varphi, \sin \alpha \sin \varphi, \cos \alpha) \quad (4.13)$$

と表される。したがって、X線吸収のピーク強度  $I^{\parallel}$  は、

$$I^{\parallel} \propto \cos^2 \delta = (\mathbf{E}^{\parallel} \cdot \mathbf{O})^2 \quad (4.14)$$

$$= A (\sin \theta \sin \alpha \cos \varphi + \cos \theta \cos \alpha)^2 \quad (4.15)$$

と表される。

シンクロトロン放射光を用いた場合、理想的には電磁放射の偏光の向きは電子が加速度を受ける方向に等しくなり、電子軌道面での放射光は入射面内に平行方向の電場ベクトルしか持たない p 偏光となるが、実際には軌道面に対して垂直方向の電場ベクトル  $\mathbf{E}^{\perp}$  の成分が混入した楕円偏光になっているため、実験的に得られるピーク強度の角度依存性の式はもう少し複雑になる。このときの電子軌道面内の直線偏光の度合いを示す偏光因子  $P$  は以下の式で定義される。

$$P = \frac{|\mathbf{E}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{E}^{\parallel}|^2 + |\mathbf{E}^{\perp}|^2} \quad (4.16)$$

250 eV–1000 eV の軟 X 線の領域では  $P$  は通常 0.8–0.9 程度の値をとる。 $\mathbf{E}^{\parallel}$  と  $\mathbf{O}$  の内積から求められるピーク強度を  $I^{\perp}$  とすると、 $I^{\parallel}$  と  $I^{\perp}$  を合わせたピーク強度  $I$  は、

$$I = C [PI^{\parallel} + (1 - P)I^{\perp}] \quad (4.17)$$

のようになる。

### 4.3.2 1 分子層と 2 分子層サンプルの NEXAFS 測定

NEXAFS スペクトルの測定は Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) の BL8-2 [130] において小笠原寛人博士、Dennis Nordlund 博士の協力の下で実施した。シンクロトロン X 線の偏光因子  $P$  は 0.9 と見積もられた。Si/SiO<sub>2</sub> 基板の上に連続エッジキャスト法によって 1 分子層と 2 分子層の C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 単結晶をそれぞれ製膜し、80 °C で 10 時間真空乾燥することで測定試料を作製した。測定は室温で 10<sup>-8</sup> Torr 以下の高真空環境下で実施した。各サンプルはアルミニウムの試料ホルダに導電性のカーボンテープで貼り付けて固定し、サンプルに流れる光電流を読み取ることで試料から放出される電子を検出する全電子収量 (Total Electron Yield : TEY) 法によってスペクトルを測定した。TEY によって得られるスペクトルには内殻励起後の緩和過程で放出されるオージェ電子だけでなく、オージェ電子放出の非弾性散乱過程で生じる二次電子もすべて取り込まれる。

本測定では、20°, 35°, 55°, 70°, 90° の 5 つの異なる X 線の入射角  $\theta$  に対して吸収スペクトルを測定し、試料手前の金グリッドに流れる光電流から見積もった入射光強度  $I_0$  で規格化した信号をエネルギーに対してプロットすることによって X 線吸収スペクトルを得た。C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 単結晶の成長方向に対して、平行方向と垂直方向から X 線を入射することによって方位角に対する吸収スペクトルの依存性も調べた。

X 線の吸収強度は局所的な電子構造に依存し、入射 X 線の電場ベクトルと分子軌道の方向の間の角度によって決定されるため、1 分子層で分子が変形している場合には  $\pi^*$  軌道や  $\sigma^*$  軌道の方向が変化する

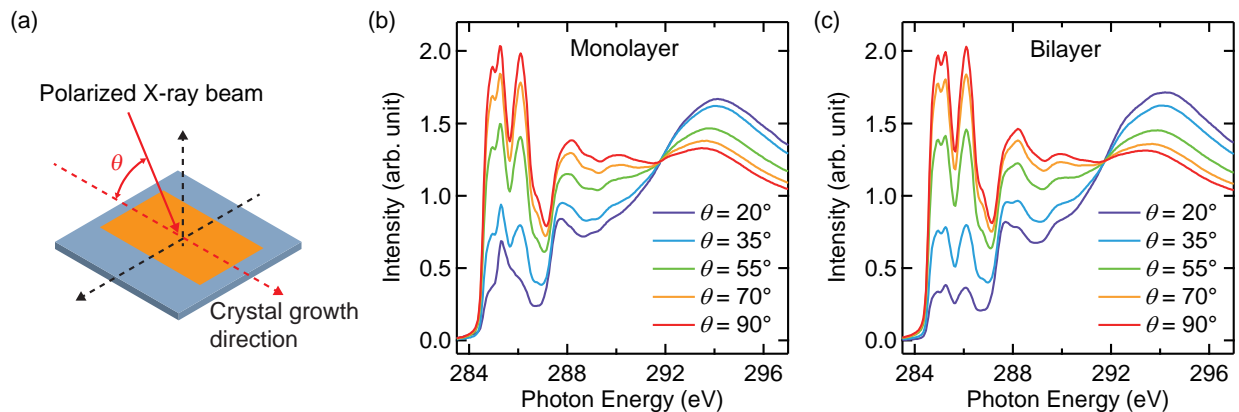


図 4.15 結晶成長方向に平行に X 線を入射したときの NEXAFS スペクトル。(a) 入射角  $\theta$  を示す模式図。(b) 1 分子層と (c) 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の NEXAFS スペクトル。

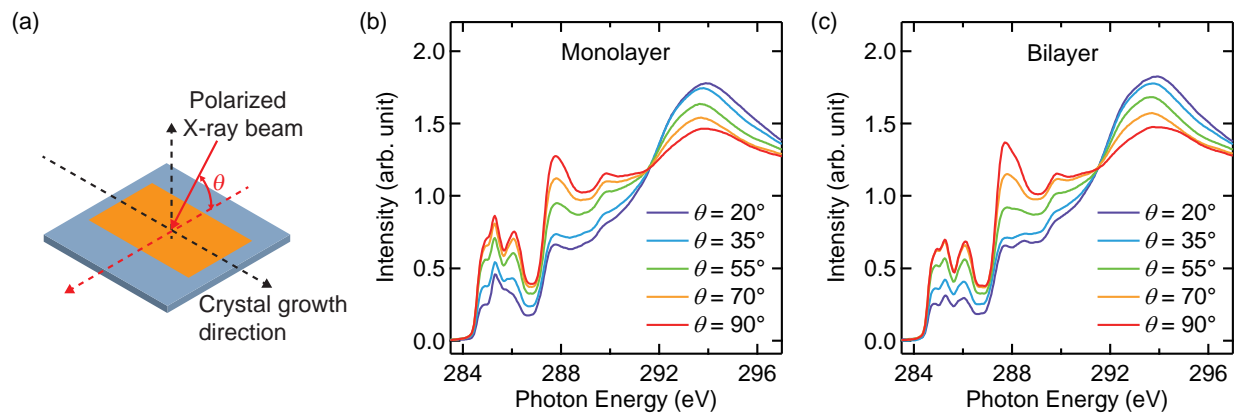


図 4.16 結晶成長方向に垂直に X 線を入射したときの NEXAFS スペクトル。(a) 入射角  $\theta$  を示す模式図。(b) 1 分子層と (c) 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の NEXAFS スペクトル。

ことによって、NEXAFS スペクトルの吸収強度の角度依存性に違いが観測されることになる [129]。図 4.15, 4.16 に 1 分子層と 2 分子層の結晶成長方向に平行方向と垂直方向から X 線を入射したときの CK 端 NEXAFS スペクトルの測定結果をそれぞれ示す。

284–290 eV の吸収領域は炭素の K 殻から  $\pi^*$  軌道への電子遷移に対応しており、292–297 eV の吸収領域は炭素の K 殻から  $\sigma^*$  軌道への電子遷移に対応している。1 分子層と 2 分子層の単結晶のどちらのスペクトルにおいても吸収強度が入射角  $\theta$  に大きく依存しており、 $\theta$  が  $90^\circ$  に近づくにつれて、 $\pi^*$  軌道への遷移に対応する領域の吸収強度が増大し、 $\sigma^*$  軌道への遷移に対応する領域の吸収強度が減少していることがわかる。これは、1 分子層と 2 分子層の結晶のどちらも分子長軸方向が基板に対して概ね垂直な edge-on 配向をとっていることを示している。

結晶成長方向に対して平行に X 線を入射した場合と垂直に入射した場合のスペクトルにおけるピーク強度を比較すると、292–297 eV の  $\sigma^*$  軌道への遷移に対応する領域では同程度の吸収強度を示しているのに対して、 $\pi^*$  軌道への遷移に対応する領域の吸収強度は垂直方向に入射した場合の方が明らかに弱くなっていることがわかる。

$\alpha = 0^\circ$  のとき、式 4.15 は

$$I^{\parallel} \propto A \cos^2 \theta \quad (4.18)$$

と書けるため、吸収強度は方位角  $\varphi$  に依存しない。一方で、 $\alpha = 90^\circ$  のときには

$$I^{\parallel} \propto A \sin^2 \theta \cos \varphi \quad (4.19)$$

となるため、 $\pi^*$  軌道への遷移に対応する領域の吸収強度は入射方向に対する依存性を示し、X線の入射方向と軌道の方向が一致する場合に吸収強度が最大となる。

図 4.15 と図 4.16 において、X線の入射方位に依らず  $\sigma^*$  軌道への遷移に対応する領域の吸収強度がほぼ一定であることは、C<sub>8</sub>-DNBDT-NW 分子が基板に対して垂直な edge-on 配向をとっていることを反映している。また、 $\pi^*$  軌道に対応する領域の入射方向に対する依存性から、1分子層と2分子層では結晶全体として  $\pi^*$  軌道が結晶成長方向に向いていることがわかる。これは図 4.11 のようなヘリングボーン構造中の互いに向き合った2分子の  $\pi^*$  軌道の向きが、結晶成長方向に対応する  $c$  軸方向では互いに強め合う方向に相当するのに対して、垂直方向に対応する  $b$  軸方向では互いに弱め合う方向に相当するためである。

284–287 eV の  $\pi^*$  遷移に対応する領域のスペクトル形状に着目すると、どちらの入射方向の場合でも1分子層と2分子層では異なるスペクトル形状を示している。特に、吸収端から2番目の285.3 eV に位置するピークの強度は2分子層よりも1分子層の方が大きく、入射角が浅い ( $\theta$  が小さい) 場合にその違いが顕著に現れている。この実験結果は1分子層と2分子層の電子状態が異なっていることを示しており、両者の僅かな分子形状の違いが異なる電子状態をもたらしている可能性がある。

### 4.3.3 X線吸収スペクトルの理論計算

続いて、1分子層と2分子層でスペクトル形状が異なる要因を理解するために、XRR から推定される分子が歪んだ構造によって NEXAFS スペクトルがどのように変化するかを DFT 計算によってシミュレーションした。本計算は、筆者が広島大学高橋修准教授に依頼して実施していただいたものである。

内殻吸収遷移のエネルギーと強度の計算には StoBe-deMon [131] を使用し、基底関数としては励起原子の計算には Kutzelnigg らによって開発された IGLO-III [132] を用い、そのほかの原子については TZVP を用いた。電子励起されていない炭素原子については有効内殻ポテンシャルを用いて記述した。

実験結果と同じような吸収スペクトルを再現するために、線状の各ピークはガウス関数によるブロードニングを行っている。半値全幅 (FWHM) は 286.5 eV 以下の領域については 0.1 eV、そこから 286.5 eV–298 eV にかけて 5.0 eV まで線形的に増加するようにした。計算されたスペクトルは実験によって得られたスペクトルと吸収端の位置が一致するように  $-0.3$  eV だけ平行移動させてある。

図 4.17 にバルクの構造と分子形状が変化した場合の構造について X線吸収スペクトルを計算した結果を示す。\*で印をつけた吸収端から数えて2つ目のピーク強度が分子形状の変化によって増大しており、1分子層で観測されたスペクトル形状の変化と定性的には一致する傾向が見られている。また、1分子層と2分子層のスペクトル形状の違いが顕著に現れていた  $\theta = 20^\circ$  のときの実験結果と DFT 計算の結果を比較した結果 (図 4.18) から、分子歪みを含んだ構造では吸収強度が全体として大きくなっており、1分子

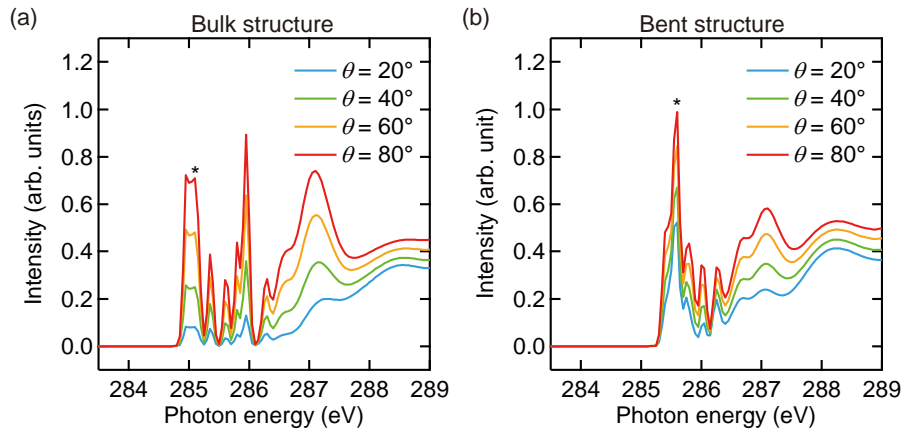


図 4.17 DFT 計算によって得られた NEXAFS スペクトル。(a) バルク結晶中の分子と (b) 最適化計算によって得られた図 4.11 (d-f) の構造中の分子の NEXAFS スペクトルの計算結果。X 線の入射方向は C<sub>8</sub>-DNBDT-NW の結晶成長軸方向に対応する *c* 軸方向に平行方向として計算を実行した。

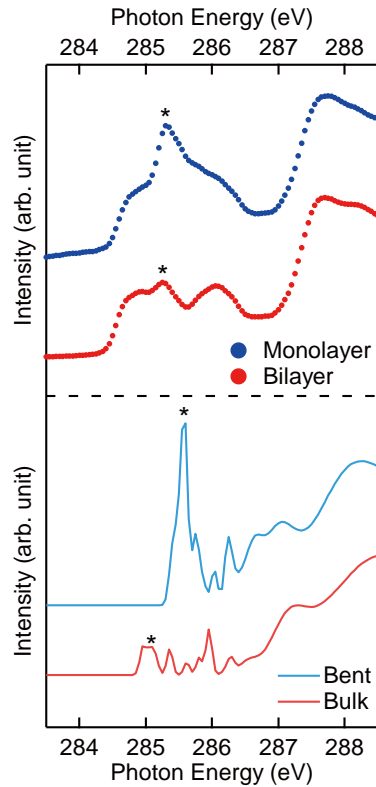


図 4.18  $\theta$  が  $20^\circ$  のときの 1 分子層と 2 分子層の NEXAFS スペクトルと計算によって得られた 2 つのスペクトルの比較。パネルの上側が 1 分子層と 2 分子層のスペクトルに対応しており、このエネルギーの範囲では、すべてのピークが  $\pi^*$  軌道への電子遷移に対応している。パネルの下側は図 4.17 の計算によって得られたスペクトルのうち  $\theta = 20^\circ$  のときのをプロットしてある。

層において観測される傾向と矛盾しないことがわかる。最適化によって得られた構造の吸収スペクトルでは吸収端が高エネルギー側にシフトしており、これは構造最適化の過程で分子を構成する原子間の距離が僅かに変化したこと起因するものと考えられる。

XRR 測定の結果から推定されるような基板近傍のナフタレン環の部分が基板に対して倒れた分子形状をとっている場合には、基板とナフタレン環の  $\pi^*$  軌道のなす角度が  $90^\circ$  よりも浅くなる。このとき、基板に対して傾いた  $\pi^*$  軌道への電子遷移に対応したいくつかのピークの強度は異なる角度依存性を示すようになるはずであり、その結果として1分子層の吸収スペクトルのピーク形状に変化が生じていると考えられる。したがって、NEXAFS 測定によって得られたスペクトルと理論計算の結果は XRR 測定の結果をサポートするものである。

## 4.4 1分子層単結晶における構造変化とキャリア伝導特性の関係

これまでの XRR と NEXAFS 測定の結果から、1分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶では面内の格子定数の変化を伴わない分子変形が生じていることが明らかとなった。この1分子層における分子形状の変化によって、第3章で示した1分子層と2分子層の単結晶 OFET のキャリア移動度の違いが生じている可能性がある。本節では、1分子層における構造変化がキャリア輸送特性に与える影響について議論する。

第3章の Hall 効果測定と移動度の温度依存性の測定結果から、1分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶ではキャリアが分子間に非局在化したバンド伝導性を示すことが確かめられた。したがって、1分子層単結晶の電気伝導は、Marcus 理論に基づいたホッピング伝導の式ではなく、バンド理論に基づいた有効質量と緩和時間を用いて議論することが適切である。

そこでまず、最適化計算によって得られた図 4.11 の構造とバルク結晶のバンド構造の計算を行い、有効質量を求めた。バンド構造は先ほどの構造最適化計算を行った際に用いた QUANTUM ESPRESSO によって計算を行った。計算によって得られた両者のバンド構造を図 4.19 に示す。

有効質量  $m^*$  は  $E(\mathbf{k})$  の  $\mathbf{k}$  による二階微分から、

$$m^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2} \quad (4.20)$$

のように求められる。つまり、正孔の有効質量は価電子帯のバンド端を二次近似して得られる曲率半径から求めることが可能である。 $\Gamma$ -Z 方向と  $\Gamma$ -Y 方向はそれぞれ  $c^*$  軸と  $b^*$  軸に対応しており、OFET のチャンネルは通常  $c^*$  軸と平行になるように形成する。つまり、バンド分散における  $\Gamma$ -Z 方向は、ソフトラミネーション法を用いて作製した1分子層単結晶 OFET において  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のキャリア移動度を観測した方向に対応している。今回はチャンネル方向である  $\Gamma$ -Z 方向と、それに垂直な  $\Gamma$ -Y 方向について、計算によって求めたバンド構造を二次関数でフィッティングすることによって有効質量を求めた。

$\Gamma$ -Z 方向の有効質量に着目すると、分子変形を含んだ構造の場合には  $m^* = 1.1m_e$  であり、これはバルク結晶の構造の有効質量  $m^* = 1.0m_e$  と比べて僅かに大きな値である。バンド伝導を示す場合のキャリア移動度  $\mu_{\text{band}}$  は式 3.2 で表され、 $m^*$  に反比例することから、分子変形が移動度の低下を招くことが予想される。

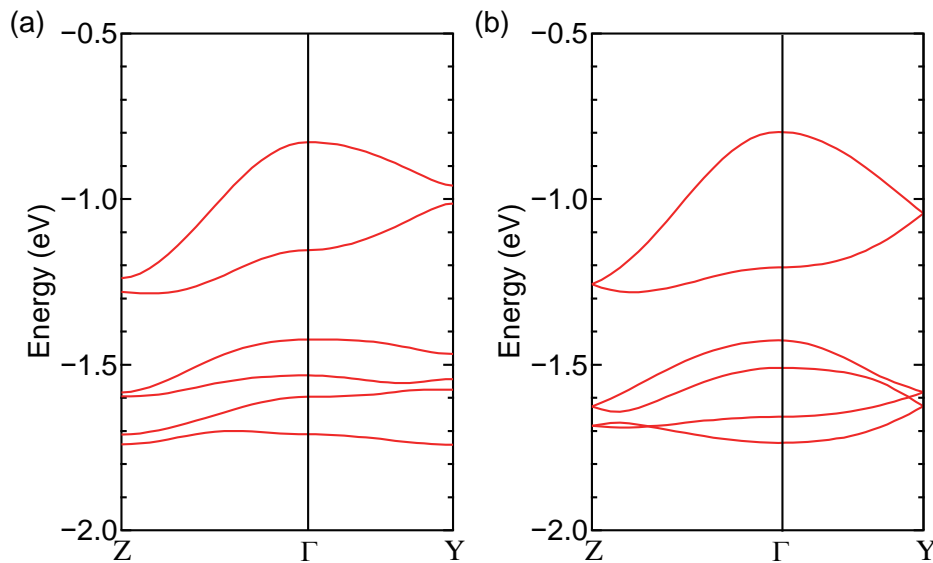


図 4.19 分子変形を含む構造とバルク結晶の価電子帯上端のバンド構造. (a) 最適化計算によって得られた図 4.11 の構造のバンド分散. (b)  $C_8$ -DNBDT-NW のバルク結晶構造のバンド分散.

また、チャンネル方向に垂直な方向に対応する  $\Gamma$ -Y 方向の有効質量を求めると、分子歪みを含んだ構造では  $m^* = 3.0m_e$ 、バルク結晶の構造では  $m^* = 1.9m_e$  という値であり、分子変形がある構造では  $\Gamma$ -Y 方向の有効質量が明らかに増大していることがわかる。これは第 2 章で述べたような、結晶軸と OFET のチャンネルを形成する方向の僅かなずれによるキャリア移動度の低下が生じやすいことを意味している。さらに、有効質量の異方性が大きい場合には、分子の熱振動によるダイナミックディスオーダーの影響を受けやすくなることが Fratini らによって近年指摘されている [133]。すなわち、有効質量の異方性が大きい分子変形を含んだ構造は、バルク結晶の構造と比べて格子振動の影響を受けやすく、それによってキャリアの緩和時間  $\tau$  が小さくなり移動度が低下してしまうと考えられる。

以上の結果から、構造最適化によって得られた分子形状の変化を含む構造では有効質量の増大と緩和時間の減少が示唆されており、これらの影響によって移動度が低くなる可能性が高いことが判明した。これは、ソフトラミネーション法によって作製した 2 分子層単結晶 OFET が、1 分子層よりも 30–40% 程度高い移動度を示すという前章の実験結果に対応していると推測できる。

## 4.5 結論

本研究では、1 分子層と 2 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の微細構造を XRR 測定と NEXAFS スペクトル測定によって詳細に調査し、構造とキャリア伝導特性の関係について議論した。

XRR 測定の解析から、1 分子層では基板側においてアルキル側鎖の伸長と  $\pi$  電子骨格の変形を伴う分子形状の歪みが生じていることが分かった。一方で、2 分子層では上層・下層ともにバルク結晶と同様の対称な分子形状をとっており、分子形状の変化が 1 分子層に特有であり 2 分子層では積層方向の周期性によって分子変形が抑制されていることを見出した。このような 1 分子層の分子変形は分子軌道の方にも変化をもたらすため、1 分子層と 2 分子層では NEXAFS スペクトルの  $\pi^*$  軌道への遷移に対応する領域

におけるスペクトル形状が僅かに異なることが判明した。

分子形状が変化した場合の構造を理論計算によって推定し、そのバンド構造をバルク結晶と比較した結果、分子変形によって移動度が低下する可能性が示唆された。これは、1分子層単結晶 OFET のキャリア移動度が2分子層よりも30–40%程度低いという第3章の結果とも整合性が取れている。

今回1分子層において観測された分子変形は、分子が基板に対して傾くことで面内のパッキング構造の変化を伴うようなこれまでに報告されていたものとは異なり、元の周期構造や分子配向を維持しながら分子形状が変化するというユニークな現象である。これは  $C_8$ -DNBDT-NW 分子自体の柔らかさに起因したものであると推察される。 $C_8$ -DNBDT-NW は  $\pi$  電子骨格が拡張されたヘテロアセン系化合物であり、チオフェン環とベンゼン環の間の芳香族性が弱まっている部分において屈曲しやすく、そもそものバルク結晶においても図 4.12 (a) 中に示したような分子が椅子型に屈曲した構造をとっている。そのため、pentacene のような剛直な有機半導体分子の結晶では分子全体が傾くことによって基板の影響が緩和されていたのに対して、柔らかい  $C_8$ -DNBDT-NW の分子は基板の影響が分子内の構造変化というかたちで現れている可能性が高い。

本実験では、1分子層における  $C_8$ -DNBDT-NW の分子形状の変化はキャリア伝導性能の面で不利に働くことがわかったが、むしろこのような効果を積極的に利用することによって分子歪みの導入による移動度の向上や異方性の制御を行うというアプローチも考えられる。分子の形状や立体配座の違いが化学反応や生体反応において重要な役割を果たすことはよく知られていることであるが [134, 135]、比較的剛直な  $\pi$  電子骨格を有する有機半導体は結晶中でも分子形状が大きく変化しないと考えられてきた。したがって、有機半導体の高性能化には分子一つ一つの化学構造を制御し、ある形状を保った分子をキャリア輸送に有利なパッキング構造を形成するように周期的に並べるという指針が一般的であった。本研究で明らかとなった基板への物理吸着過程で生じる柔らかい有機半導体分子の形状変化は、このような常識を打ち破る重要な知見であり、分子形状の変化までも含めた異種接合界面における集合体構造を制御することによって、OFET のさらなる高性能化が期待される。



## 第 5 章

# 2 次元単結晶有機半導体のデバイス応用

第 3 章と第 4 章で得られた知見として, 2 分子層単結晶はバルク結晶と同様の集合体構造を形成する最小の厚みであり,  $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高いキャリア移動度を示すことが明らかとなった. また, 2 分子層単結晶 OFET は真空蒸着法によってソース・ドレイン電極を形成した際に, OFET としては最小の  $47 \text{ } \Omega \text{ cm}$  の接触抵抗を示すことが分かった. このような高移動度と低接触抵抗を両立した 2 分子層単結晶は OFET の高速動作を目指すうえで極めて有望な材料である. 本章では 2 分子層単結晶 OFET の短チャネル素子を作製するプロセス技術を開発し, その高周波応答特性を評価した.

### 5.1 研究背景

高移動度の単結晶有機半導体を活性層に用いた OFET は, RFID タグのような高速動作が求められるような電子デバイスへの応用が期待されている. しかしながら, 接触抵抗が大きい OFET では数  $\mu\text{m}$  以下の短チャネル素子では接触抵抗の影響がむしろ支配的であり, 2 端子測定によって得られる移動度  $\mu_{2T}$  はチャネル本来の移動度  $\mu_{4T}$  よりも大幅に低下してしまう.

$\mu_{2T}$  は線形領域ではチャネル抵抗に接触抵抗を加えた合成抵抗  $R_{\text{total}}$  から算出される.  $R_{\text{total}}$  を表す式 3.14 は, 第 3 章で導入したトランスファー長  $L_T$  を用いて以下のように書き直すことができる.

$$R_{\text{total}} W = R_{\text{ch}} W + R_C W \quad (5.1)$$

$$= R_{\text{sheet}} (L + 2L_T) \quad (5.2)$$

したがって,  $R_{\text{total}}$  から求められる  $\mu_{2T}$  と  $R_{\text{sheet}}$  から求められる  $\mu_{4T}$  は以下のような関係式で結ばれる.

$$\frac{L}{\mu_{2T} C_i |V_G - V_{\text{th}}|} = \frac{1}{\mu_{4T} C_i |V_G - V_{\text{th}}|} (L + 2L_T) \quad (5.3)$$

$$(5.4)$$

式 5.4 を  $\mu_{2T}$  について解くと,

$$\mu_{2T} = \frac{L}{L + 2L_T} \mu_{4T} \quad (5.5)$$

のようなシンプルな式で表すことができ, 接触抵抗に比例して  $L_T$  が大きくなるのに伴って  $\mu_{2T}$  が低下することが直感的に理解できる.

図 5.1 (a) に接触抵抗の値を変えたときの  $\mu_{2T}$  の  $L$  に対する依存性の計算結果を示す.  $\mu_{4T} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $C_i|V_G - V_{th}| = 1 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$  として計算を行った. 例えば,  $L = 3 \text{ } \mu\text{m}$  のときの値に着目すると  $R_C W = 10 \text{ } \Omega \text{ cm}$  のときには  $\mu_{2T} = 7.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であるが,  $R_C W = 1 \text{ k}\Omega \text{ cm}$  まで接触抵抗が増加すると  $\mu_{2T}$  は  $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  まで大幅に低下してしまうことがわかる.

このような接触抵抗の影響による  $\mu_{2T}$  の低下によって OFET の動作速度は大きく制限される. トランジスタの高周波での応答性能を示す重要な指標である遮断周波数  $f_T$  は以下のように書き表される.

$$f_T = \frac{\mu_{2T} V_D}{2\pi L(L + 2L_{ov})} \quad (5.6)$$

ここで,  $L_{ov}$  はゲート電極とコンタクト電極のオーバーラップ長を表している. 式 5.6 に先ほどの式 5.5 を代入すると,

$$f_T = \frac{\mu_{4T} V_D}{2\pi(L + 2L_T)(L + 2L_{ov})} \quad (5.7)$$

のような関係式が得られる. 式 5.7 から接触抵抗の値を変えたときの  $f_T$  の  $L$  に対する依存性を計算した結果を図 5.1 (b) に示す.  $V_D = 10 \text{ V}$ ,  $L_{ov} = 3 \text{ } \mu\text{m}$  として計算を行った結果,  $\mu_{4T} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であっても  $R_C W = 10 \text{ } \Omega \text{ cm}$  から  $R_C W = 1 \text{ k}\Omega \text{ cm}$  まで接触抵抗が増大すると  $f_T$  は  $44.2 \text{ MHz}$  から  $1.7 \text{ MHz}$  まで低下してしまうことが明らかとなった.

このシミュレーションの結果は, 高いキャリア移動度は動作速度を向上させるための必要条件にすぎず, OFET を高速駆動させるうえでは接触抵抗を低減することが不可欠であることを示している. 同様の指摘は近年 Klauk や Chan らによってなされており, 単結晶有機半導体を実デバイスに応用するにはキャリア移動度以外のパラメータにも目を向ける必要がある [112, 136].

第 3 章の結果から, 真空蒸着法によって電極を形成した 2 分子層単結晶 OFET は  $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高いキャリア移動度に加えて,  $47 \text{ } \Omega \text{ cm}$  という OFET としては最小クラスの接触抵抗を示すことが実証された. 第 3 章で得られた 2 分子層単結晶 OFET の  $\mu_{4T} = 13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と  $L_T = 2.4 \text{ } \mu\text{m}$  から予想さ

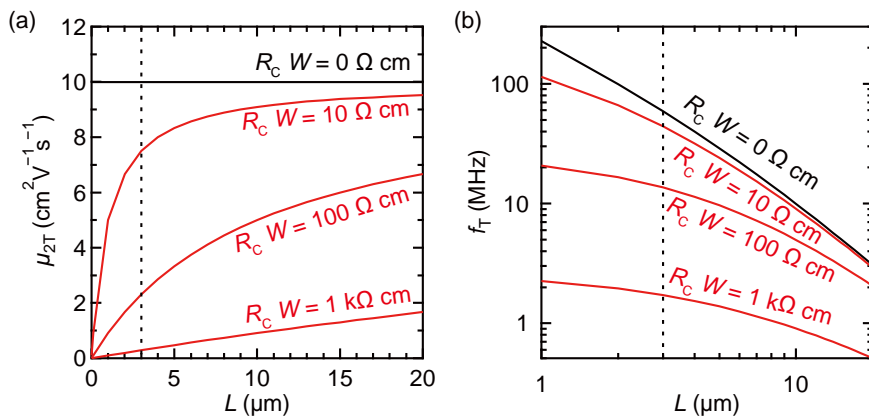


図 5.1 理論式から予想される接触抵抗による遮断周波数の変化. (a) 接触抵抗  $R_C W = 0, 10, 100, 1000 \text{ } \Omega \text{ cm}$  の場合の実効移動度  $\mu_{2T}$  のチャンネル長  $L$  に対する依存性.  $\mu_{4T} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $C_i|V_G - V_{th}| = 1 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$  として計算を行った. (b) 各接触抵抗のときの遮断周波数のチャンネル長に対する依存性.  $V_D = 10 \text{ V}$ ,  $L_{ov} = 3 \text{ } \mu\text{m}$  として計算を行った.

れる  $f_T$  の値は、 $L = 3 \mu\text{m}$  で 29 MHz であり、Felica 規格の RFID タグの通信周波数である 13.56 MHz を大きく上回っている。そこで本研究では、高移動度と低接触抵抗を両立した 2 分子層単結晶を活性層に用いた短チャンネル OFET を作製し、その高周波応答特性を評価した。

## 5.2 2分子層単結晶 OFET の高周波応答特性の評価

第 3 章で用いたような通常のシャドウマスクを用いた電極形成手法では、作製可能な電極の解像度はせいぜい  $10 \mu\text{m}$  程度であり、ゲート電極とソース・ドレイン電極を精度よくアライメントすることも困難であるため、高周波応答の評価に用いるようなチャンネル長とオーバーラップ長が短い素子の作製には適用することができない。そこで、有機半導体層にダメージを与えないようなフォトリソグラフィ手法を用いてソース・ドレイン電極を形成することによって、高周波測定用の OFET 素子を作製した。以下に短チャンネルの 2 分子層単結晶 OFET の作製プロセスの概要を記す。

### 5.2.1 短チャンネル 2 分子層単結晶 OFET の作製

OFET は無アルカリガラスの Eagle XG<sup>®</sup> (Corning Inc.) の上に作製した。EAGLE XG にはアミン系シランカップリング剤の 3-aminopropyltrimethoxysilane (KBM-903 : 信越化学工業株式会社) の SAM による表面処理を施すことによって、ゲート電極との密着性を向上させた。銀を基板全面に 45 nm の厚みになるように真空蒸着した後、ポジ型フォトレジスト OFPR-800LB (東京応化工業株式会社) を用いたフォトリソグラフィプロセスによってゲート電極のパターンを形成した。その後、原子層堆積法 (ALD 法) によって 100 nm の厚みのアルミナ絶縁膜を形成した後、先ほどと同じフォトリソグラフィプロセスを用いて絶縁層の一部に穴 (thru-hole) を形成し、ゲート電極との導通をとった。アルミナのエッチングには強アルカリの Tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) の 2.38 wt% 水溶液 (NMD-3 : 東京応化工業株式会社) を用いた。

アルミナ絶縁膜の表面に 2-(phenylhexyl)phosphonic acid ( $\text{Ph-C}_6\text{-PO(OH)}_2$ ) の SAM を形成した後、 $\text{C}_8\text{-DNBDT-NW}$  の 2 分子層単結晶を連続エッジキャスト法によって製膜し、基板を  $80^\circ\text{C}$  で 10 時間真

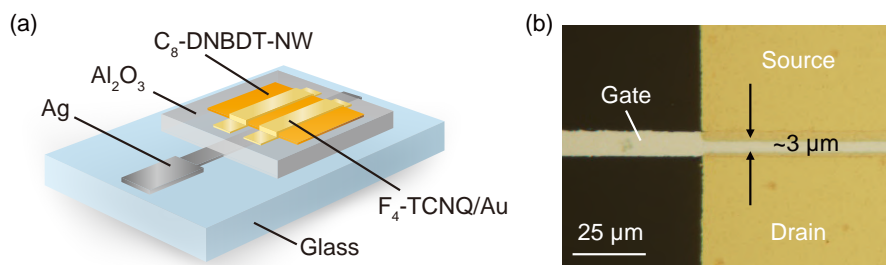


図 5.2 2 分子層単結晶を用いた短チャンネル OFET. (a) 作製した 2 分子層単結晶 OFET の模式図. (b) チャンネル近傍の顕微鏡写真. チャンネル長  $L$  は  $3 \mu\text{m}$  であり、ゲート電極とソース・ドレイン電極のオーバーラップ部分の長さはソース側とドレイン側で非対称になっているが、両側を合計した長さ  $2L_{\text{ov}}$  は  $4.5 \mu\text{m}$  と見積もることができた。

空乾燥した。製膜した2分子層半導体膜上にF<sub>4</sub>-TCNQと金を2 nmと40 nmの厚みになるように真空蒸着した後、第2章でも用いた有機半導体にダメージを与えないフッ素系材料を用いたフォトリソグラフィによってソース・ドレイン電極のパターンを形成した。ソース・ドレイン電極形成後は基板を80 °Cの真空オープン中で加熱乾燥し、最後にチャネルの周りの結晶膜をYAGレーザーでエッチングすることによって隣接素子間を分離して、図5.2 (a)のようなBGTC型のOFETを作製した。

作製したOFETの顕微鏡写真を図5.2 (b)に示す。図5.2 (b)から、チャネル長 $L$ は3  $\mu\text{m}$ と見積もることができた。また、ゲート電極とソース・ドレイン電極のオーバーラップ部分の長さはアライメント精度の問題でソース側とドレイン側でやや非対称になっているが、両側を合計した長さ $2L_{\text{ov}}$ は4.5  $\mu\text{m}$ であった。Staggered型のOFETでは、 $L_{\text{ov}}$ を $L_{\text{T}}$ よりも短くした場合にはキャリア注入が阻害され、接触抵抗が増大することが知られている [137]。第3章で見積もられた $L_{\text{T}}$ は2.4  $\mu\text{m}$ であり、今回作製したOFETにおける $L_{\text{ov}}$ とおおむね一致しているため、 $L_{\text{ov}}$ によって接触抵抗が大きく増加することはないと予想される。

## 5.2.2 短チャネル2分子層単結晶OFETの静特性の評価

作製した2分子層単結晶OFETの特性をKeithley 4200 SCS半導体パラメータアナライザを用いて大気暗室下で測定した。キャパシタンス測定の結果からアルミナ絶縁膜の単位面積当たりのキャパシタンス $C_i$ は60.3 nF cm<sup>-2</sup>と見積もられ、 $L = 3 \mu\text{m}$ 、 $W = 750 \mu\text{m}$ として移動度の見積もりを行った。

図5.3 (a-c)に作製したOFETの伝達特性と出力特性を示す。 $L = 3 \mu\text{m}$ においても伝達曲線は10<sup>9</sup>以上の高いon/off比を示しており、出力特性においても飽和領域で $V_{\text{D}}$ とともに $I_{\text{D}}$ が増加するような挙

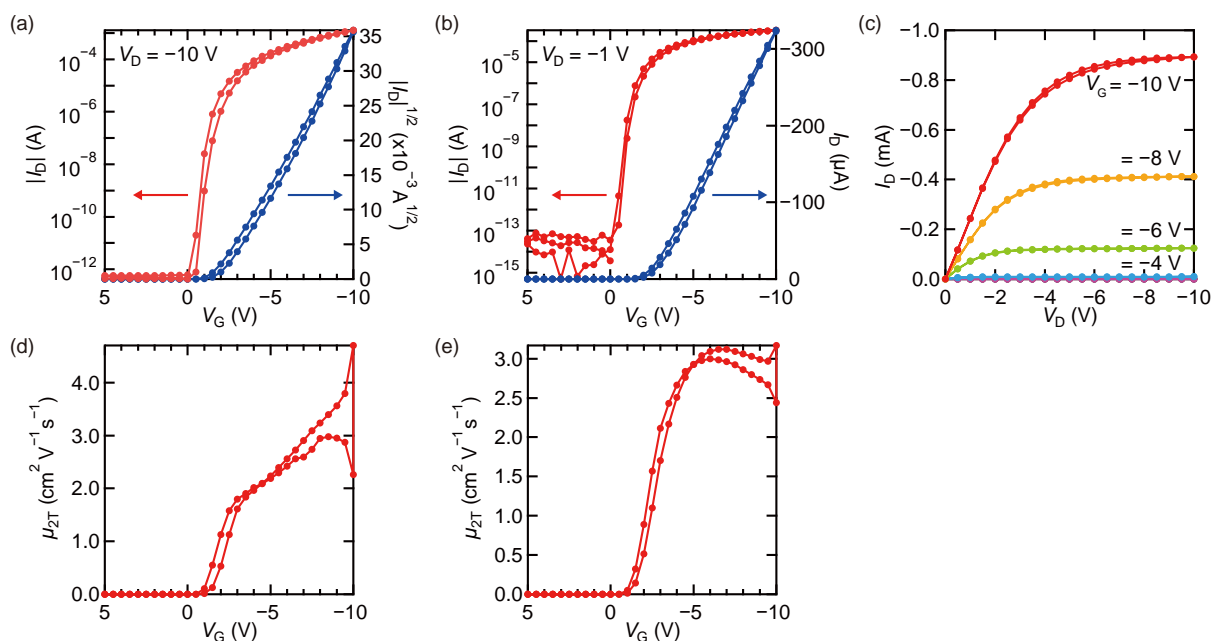


図5.3 2分子層単結晶の短チャネルOFETの特性。(a)飽和領域と(b)線形領域における伝達特性。(c)出力特性。(d)飽和領域と(c)線形領域の伝達特性の傾きから算出した2端子移動度。 $L = 3 \mu\text{m}$ 、 $W = 750 \mu\text{m}$ である。

動が観測されていないことから、短チャネル化によるチャネル長変調効果がそれほど顕著には現れていないことがわかる。飽和領域と線形領域の伝達特性の傾きから見積もられる2端子移動度  $\mu_{2T}$  の  $V_G$  に対する依存性を図 5.3 (d,e) に示す。線形領域では高  $V_G$  領域で  $\mu_{2T}$  は  $V_G$  に依らず一定の値を示しているのに対して、飽和領域では  $V_G$  の増加に伴って  $\mu_{2T}$  が増加していることがわかる。

$V_G = -10$  V のときの移動度の値は飽和領域と線形領域でともに  $2.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と見積もられた。第3章の結果をもとに式 5.5 から計算される  $L = 3 \text{ }\mu\text{m}$  のときの  $\mu_{2T}$  の値は  $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であり、今回作製した OFET で得られた移動度は計算値の半分程度である。これは第3章ではシャドウマスクを用いて電極を形成していたのに対して、本実験では有機半導体の全面に電極を蒸着した後でフォトリソグラフィを用いてパターン形成を行っているため、両者のプロセスの違いによってチャネルや電極/半導体界面の品質が異なっていることを反映していると推察される。そのため、シャドウマスクを用いた場合と類似した工程で電極を形成することで  $\mu_{2T}$  の向上が期待できる。そのようなプロセスの開発については次節で述べる。

### 5.2.3 短チャネル 2 分子層単結晶 OFET の遮断周波数の評価

続いて、作製した OFET の遮断周波数  $f_T$  の測定を実施した。 $f_T$  はトランジスタが信号増幅機能を示す上限の周波数であり、ゲート電圧に小信号の変調  $v_g$  を加えたときのゲート電流とドレイン電流の交流成分  $i_g$  と  $i_d$  の比である  $H$  パラメータ  $|H_{21}| = |i_d|/|i_g|$  が 1 となるときの周波数として定義される。

遮断周波数の測定は図 5.4 (a) のようなセットアップを用いて大気下で実施した。 $V_G = V_D = -10$  V の電圧を印加した状態で、OFET のゲート電極に peak-to-peak で 1 V となるような小信号の交流変調  $v_g$  を加えた。交流電圧源と合成波の生成にはファンクションジェネレータ (AFG3102 : Tektronix Inc.) とバイアスティ (ZFBT-4R2GW+ : Mini Circuits Inc.) をそれぞれ用いた。出力信号であるゲート電流とドレイン電流の交流信号である  $i_g$  と  $i_d$  はカレントプローブ (CT-6 : Tektronix Inc.) を用いて電圧に変換し、アンプ (SA-230F5 : エヌエフ回路設計ブロック株式会社) で増幅した後、オシロスコープ (MDO3014 : Tektronix Inc.) を用いて読み取った。

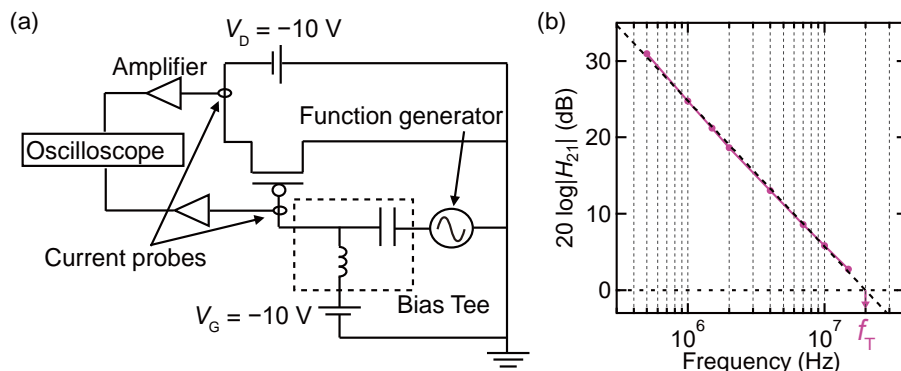


図 5.4 2 分子層単結晶の短チャネル OFET の遮断周波数測定。(a) 遮断周波数の測定に用いた回路の模式図。 $V_G = V_D = -10$  V として測定した。(b) 2 分子層単結晶 OFET の遮断周波数の測定結果。 $H_{21} = |i_d|/|i_g|$  が 1 となる周波数から  $f_T = 20$  MHz と見積もられる。

遮断周波数の測定結果を図 5.4 (b) に示す. 電流増幅率  $20 \log |H_{21}| = 20 \log |i_d|/|i_g|$  が 0 dB となる周波数から遮断周波数を見積もると,  $f_T = 20$  MHz という値が得られた. 式 5.6 に先ほどの 2 端子移動度  $\mu_{2T} = 2.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を代入することで得られる遮断周波数の予想値は 19 MHz であり, 静特性から予想される通りの結果が高周波測定によって得られていることが確認できた.

## 5.2.4 短チャネル 2 分子層単結晶 OFET を用いた整流回路の作製

続いて, OFET のゲート電極とドレイン電極を短絡させたダイオードを用いて半端整流回路を作製し, その高周波特性を評価した.

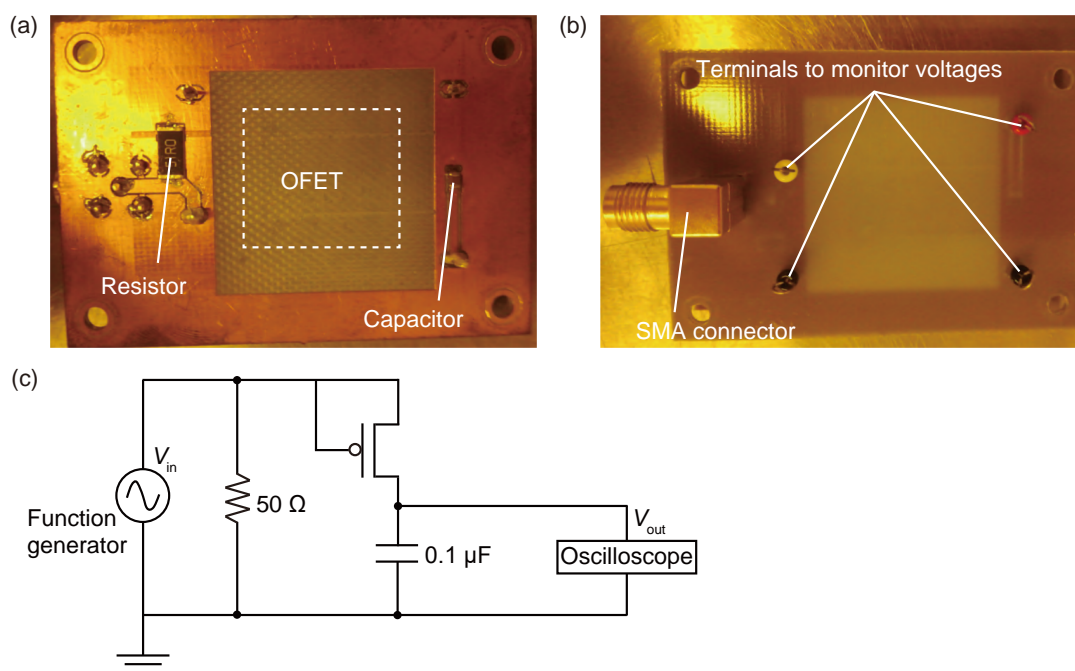


図 5.5 整流特性評価のセットアップ. (a) (b) 整流特性測定用治具の写真. 中央の点線で囲まれた箇所で作製した OFET をマウントした後, 金線で端子付けした. (c) 測定用治具の回路図.

有機半導体を用いたダイオード素子としては, トランジスタを用いたものよりも有機半導体層を仕事関数が異なる 2 つの電極で挟んだキャパシタ構造を用いた縦型ダイオードの方がどちらかといえば主流である [138–141]. 縦型ダイオードでは, 片側の電極と有機半導体の界面の Schottky 障壁の高さを大きくすることによって整流作用がもたらされる. キャリア伝導パスが半導体の膜厚に相当する縦型ダイオードでは, 半導体の薄膜化によって比較的大きな電流密度を得ることが容易であるため高速動作に有利な素子構造であり, pentacene の縦型ダイオードにおいて 1 GHz という高い整流周波数を達成したという報告もなされている [139]. しかし, 縦型ダイオードの場合には Schottky 障壁の高さをコントロールすることは難しく, 同じような特性を示す素子を再現良く作製することは容易ではない. また, 縦型ダイオードでは半導体膜の欠陥や結晶粒界によって電極間が導通してしまう恐れがあり, 絶縁性を担保するためには半導体を厚くする必要があるため, 絶縁性と応答速度がトレードオフの関係にある.

一方で, トランジスタのゲート電極とドレイン電極を短絡させたダイオード素子では, 通常のトランジ

スタ素子と同様の工程で作製することができるため、集積回路の作製プロセス等に組み込みやすい。また、応答速度を決定するチャンネル長と独立に絶縁層の厚みを変えることができるため、絶縁層を厚くすることで耐電圧を向上させることが比較的容易であるという利点もある。しかし、OFET 型のダイオードでは短チャンネル素子を作製することが困難であるため、縦型ダイオードよりも整流周波数を向上させることが難しく、高周波での応答が求められるようなデバイスへの応用研究はそれほど進んでいない。本研究では、高い遮断周波数を示す短チャンネル 2 分子層単結晶 OFET を用いることによって、トランジスタ型のダイオードにおいて課題とされていた高周波での整流を実現することを目指した。

整流回路の高周波応答特性の評価には図 5.5 (a,b) のような測定治具を用いた。図 5.5 (c) に回路図を示す。ゲート電極とドレイン電極を短絡した側にファンクションジェネレータから振幅 8 V の正弦波を入力し、ソース側には 0.1  $\mu\text{F}$  の平滑用のコンデンサを接続して、入力信号と出力信号をオシロスコープによって読み取った。ファンクションジェネレータからの入力側には 50  $\Omega$  の抵抗を並列に接続し、入力インピーダンス整合を行った。

図 5.6 (a) と (b) にそれぞれ 1 MHz と 25 MHz の交流電圧を入力したときの整流回路の特性を示す。半波整流回路であるため入力電圧の振幅に対する出力電圧の低下は見られるものの、どちらの周波数にお

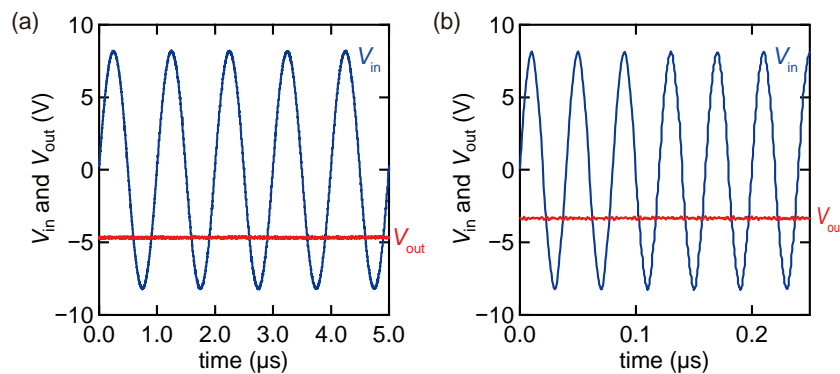


図 5.6 整流回路の入力電圧と出力電圧。(a) 1 MHz と (b) 25 MHz の交流電圧を入力したときの整流特性。どちらの周波数においても脈動のない直流電圧に適切に変換できていることがわかる。

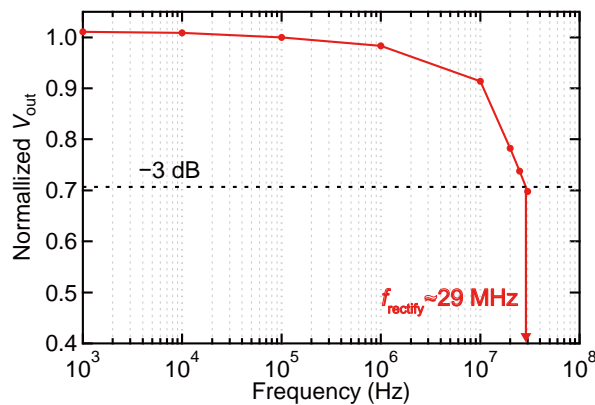


図 5.7 整流周波数の評価。100 kHz のときの値で規格化した出力電圧  $V_{\text{out}}$  の周波数依存性。出力が  $-3$  dB となる周波数から整流周波数  $f_{\text{rectify}}$  を見積もると、29 MHz という値が得られた。

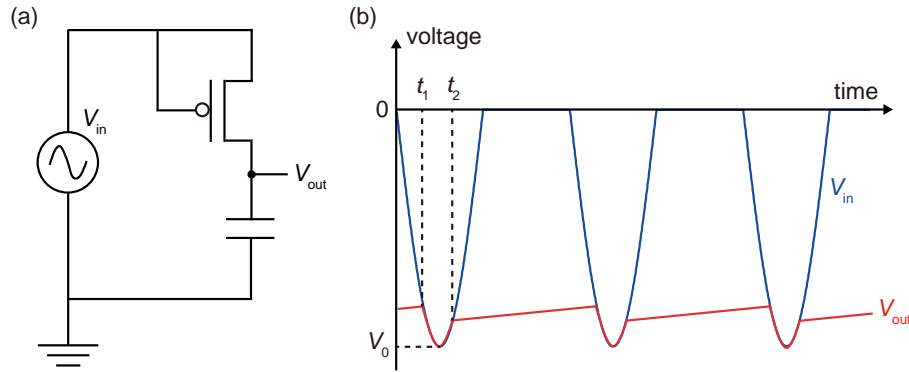


図 5.8 整流回路の出力電圧の模式図. (a) 半波整流回路の回路図. (b) 出力電圧の模式図. 入力電圧は  $V_{in} = V_0 \sin \omega t$ , 出力電圧  $V_{out}$  であり,  $V_{out} = V_{in}$  となるとききの  $t$  をそれぞれ  $t_1, t_2$  としている.

いても脈動のない直流電圧に適切に変換できていることがわかる. 入力信号の周波数が 100 kHz のときの値で規格化した出力電圧を周波数に対してプロットし, 出力が  $-3$  dB となるとききの周波数から整流回路として動作する上限の周波数  $f_{rectify}$  を見積もると, 29 MHz という値が得られた (図 5.7).

続いて, 今回実験によって得られた整流周波数の妥当性について議論する. 以下の式の導出は文献 [138, 142] を参考に行っている. ダイオードへの入力電圧を  $V_{in} = V_0 \sin \omega t$ , 出力電圧を  $V_{out}$  とすると, ダイオードに印加されている電圧  $V_D$  は,

$$V_D = V_0 \sin \omega t - V_{out} \quad (5.8)$$

となる. ダイオード接続した OFET では  $V_D = V_G$  なので, ダイオードに流れる電流  $I_D$  は,

$$I_D = \frac{1}{2} \mu_{2T} C_i (V_D - V_{th})^2 \frac{W}{L} \quad (5.9)$$

のように書ける. このときの OFET の時定数  $\tau$  は,

$$\tau = RC = \frac{V_D - V_{th}}{I_D} C_i WL \quad (5.10)$$

となる. ここで, ダイオードに印加されている  $V_D$  の平均値  $V_D^{ave}$  は図 5.8 (b) の  $t_1$  と  $t_2$  を用いて以下のように表される.

$$V_D^{ave} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} V_D dt = V_0 \left( \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{\cos^{-1} \beta} - \beta \right) \quad (5.11)$$

ここで,  $t_1 = \sin^{-1} \beta / \omega$ ,  $t_2 = (\pi - \sin^{-1} \beta) / \omega$ ,  $\beta = V_{out} / V_0$  である. したがって,  $V_D \simeq V_D^{ave}$  として, 簡単のために  $V_{th} = 0$  V のように置くと, 式 5.10 は

$$\tau = \frac{2L^2}{\mu_{2T} V_D^{ave}} \quad (5.12)$$

のように書ける. よって, OFET ダイオードの応答周波数の最大値  $f_{rectify}$  を時定数  $\tau$  の逆数と定義すると,  $f_{rectify}$  は

$$f_{rectify} = \frac{1}{\tau} = \frac{\mu_{2T} V_0}{2L^2} \left( \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{\cos^{-1} \beta} - \beta \right) \quad (5.13)$$



のように表される。以下では、式 5.13 に基づいて整流周波数の理論値の計算を行う。

本実験では、 $-3$  dB のときの出力電圧は  $-3.3$  V であるため、実効的にダイオードに印加されている電圧は  $V_{in}$  の振幅から  $V_{out}$  を引いた  $-4.7$  V とみなすことができる。図 5.3 (d) の OFET の飽和領域での移動度の  $V_G$  依存性から、 $V_G = -4.7$  V となるとき  $\mu_{2T}$  を見積もるとおよそ  $2.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、これを基に式 5.13 から計算される  $f_{\text{rectify}}$  は  $37$  MHz となる。これは実験によって得られた  $29$  MHz という整流周波数よりも少し大きな値である。

この理論値と実験値の乖離は  $\mu_{2T}$  の  $V_G$  に対する依存性によって説明できる。先ほどの式 5.13 を導出する際には、 $\mu_{2T}$  は  $V_G (=V_D)$  に依らず一定の値としていたが、図 5.3 (d) を見ると実際には  $V_G = -4.7$  V よりも小さい  $V_G$  領域の移動度は  $2.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  よりも低い値となっている。 $\mu_{2T}$  は  $V_G$  依存性を考慮した  $t_1$  から  $t_2$  間の平均移動度  $\mu_{2T}^{\text{ave}}$  を以下の式に従って計算した。

$$\mu_{2T}^{\text{ave}} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \mu_{2T}(V_G) dt \quad (5.14)$$

ここで、 $\mu_{2T}(V_G)$  は  $V_G = V_0 \sin \omega t - V_{out}$  に対する移動度の変化を表している。式 5.14 から導かれる  $\mu_{2T}^{\text{ave}}$  は、 $1.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、移動度を  $\mu_{2T}^{\text{ave}}$  に置き換えて、式 5.13 から計算される  $f_{\text{rectify}}$  は  $31$  MHz であり、これは実験値とよく一致していることがわかった。以上の議論から、作製した整流素子は OFET の特性から予想される性能を示すことが確かめられた。

## 5.3 2分子層単結晶 OFET のさらなる応答速度の向上

前節の結果から、2分子層単結晶の短チャネル OFET が優れた周波数応答特性を示すことが実証された。一方で、 $L = 3 \text{ }\mu\text{m}$  の OFET の  $\mu_{2T}$  は第 3 章で得られたキャリア移動度と接触抵抗から予想される値のおよそ半分程度であり、2分子層単結晶の持つポテンシャルを十分に活かしきれていない。これは、有機半導体の全面に金を真空蒸着した後、フォトリソグラフィによって金をエッチングするという電極形成プロセスに起因している可能性が考えられる。第 3 章ではシャドウマスク越しに真空蒸着することでソース・ドレイン電極を形成していたのに対して、金を全面に蒸着した場合には、チャネル領域の有機半導体膜上にも金が潜り込むことになるため、チャネル面内の移動度が低下している可能性がある。また、フォトリソグラフィプロセスで使用した金のエッチング液が  $F_4\text{-TCNQ}$  と反応し、有機半導体とアクセプタ分子間の電荷移動が十分行われていなかった可能性も考えられる。

そこで、シャドウマスクで電極を形成する場合と同様にチャネル領域を保護することができるリフトオフプロセスを用いて電極を作製することで、第 3 章と同等の接触抵抗を実現することを目指した。このようなリフトオフによる短チャネル素子の作製は以前にも試みられていたが、フォトレジストの残渣によってキャリア注入が著しく阻害されてしまうことが指摘されている [95]。本研究では、そのような電極界面に残渣が残らないようなプロセスを新たに開発し、短チャネル OFET の作製に用いることによって、前節よりもさらに高い周波数での動作を目指した。

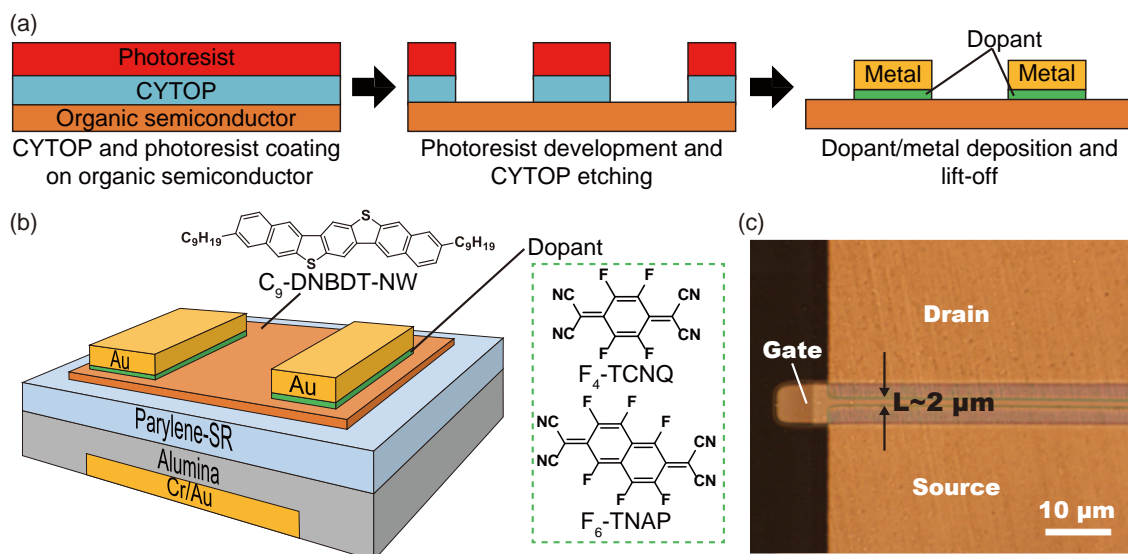


図 5.9 新たに開発したリソグラフィプロセスを用いたソース・ドレイン電極の作製。(a) 新たに開発したプロセスの模式図。(b) 作製したトップコンタクト・ボトムゲート型 OFET の模式図。(c) 作製したチャンネル長  $2 \mu\text{m}$  のトランジスタの顕微鏡写真。

### 5.3.1 フッ素系材料を用いたリフトオフプロセスの開発

新たに開発したリフトオフプロセスの模式図を図 5.9 (a) に示す。従来のプロセスでは、紫外光の照射によって硬化するネガ型レジストを半導体上に塗布してリフトオフを試みていたため、硬化したフォトレジストの残渣を現像プロセスで完全に除去することが難しかったと考えられる。一方で、今回新たに開発したプロセスでは、フッ素系高分子材料を半導体上に塗布した後、通常のリソグラフィプロセスを行い、下層の高分子材料をエッチングしてパターン形成するという手順をとっている。感光性がなく有機半導体にダメージを与えない高分子材料を剥離層として用いることによって、電極直下の有機半導体上にフォトレジストの残渣が残りにくくなる効果を期待した。また、通常リフトオフプロセスで用いられるようなバイレイヤー構造を形成することで、リフトオフした際に電極エッジ部分にバリが発生するのを抑制できると考えられる。以下に新たに開発したリフトオフプロセスの詳細を示す。

まず、 $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$  に化学的なダメージを与えることなく製膜可能なフッ素系高分子材料である CYTOP を有機半導体上にスピンコート法によって製膜し、 $50^\circ\text{C}$  のオープン中で 1 時間真空乾燥した。その後、CYTOP の表面をプラズマアッシング装置 (FA-1 : SAMCO Inc.) で処理した後、フォトレジストの AZ5214E (MicroChemicals GmbH) をスピンコート法で塗布製膜した。通常のリソグラフィプロセスによって電極を形成したい部分のフォトレジストを除去した後、 $60^\circ\text{C}$  に加熱したフッ素系溶剤の AC-6000 (AGC Inc.) と CT-Solv.180 (AGC Inc.) の混合液に 2 分間浸漬することによってフォトレジストで保護されていない部分の CYTOP をエッチングした。続いて、ドーパント層と金を  $3 \text{ nm}$  と  $40 \text{ nm}$  の厚みになるように真空蒸着した後に  $80^\circ\text{C}$  に加熱した AC-6000 に 10 時間浸漬することによってリフトオフし、ソース・ドレイン電極のパターンを形成した。

OFET は Eagle XG 上に作製した。通常のフォトリソグラフィプロセスによってゲート電極のパターンを形成した後、2 nm の Cr と 30 nm の金を順次真空蒸着し、リフトオフプロセスによって作製した。その後、ALD 法によって 50 nm の膜厚になるようにアルミナを製膜した後、CVD 法によって 50 nm の parylene-SR を製膜することでゲート絶縁膜とした。これまでと同様に連続エッジキャスト法によって C<sub>9</sub>-DNBDT-NW の 2 分子層単結晶を製膜した後、基板を 80 °C の真空オープン中で 10 時間加熱乾燥した。先述のフッ素系材料を用いたリフトオフプロセスによってソース・ドレイン電極を形成することによって、図 5.9 (b) のような BGTC 型の OFET を作製した。本研究ではドーパント材料としてアクセプタ性分子の F<sub>4</sub>-TCNQ と F<sub>6</sub>-TNAP を用いた。

作製した OFET の偏光顕微鏡写真を図 5.9 (c) に示す。チャンネル長 2 μm であっても明瞭な電極パターンが形成できており、電極の直下に CYTOP の残渣が残っていないことがわかる。

### 5.3.2 トランジスタの静特性の評価

作製した OFET の特性は、Keithley 4200 SCS 半導体パラメータアナライザを用いて大気暗室下で測定した。1 kHz におけるキャパシタンス測定の結果から、 $C_i = 36 \text{ nF cm}^{-2}$  と見積もられた。これは、アルミナの比誘電率  $\epsilon_r = 9$  と parylene-SR の比誘電率  $\epsilon_r = 3.1$  から予想される値とおおむね一致している。

ドーパント材料として F<sub>4</sub>-TCNQ を用いた場合の OFET の長チャンネル ( $L = 50 \mu\text{m}$ ) の特性を図 5.10 に示す。 $V_G = 0 \text{ V}$  付近で急峻な立ち上がりを示す理想的な伝達特性を示していることがわかる (図 5.10 (a,b))。また、 $10^7$  以上の高い on/off 比が得られていることから、ドーパント層が電極と半導体の界面のみに形成されていることが確認できた。伝達特性の傾きと  $C_i$  の値からキャリア移動度を算出したところ、飽和領域で  $14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、線形領域で  $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の値がそれぞれ得られた。 $V_G$  に依存せずほぼ一定の移動度が得られていることから、第 2 章で述べたような接触抵抗に由来する 2 端子移動度の過大評価の影響はほとんどないものと推察できる。

### 5.3.3 TLM 法による接触抵抗の測定

続いて F<sub>4</sub>-TCNQ と F<sub>6</sub>-TNAP をドーパントとして用いた場合の 2 分子層単結晶 OFET の接触抵抗を TLM によって見積もった。図 5.11 (a,b) の TLM プロットの  $y$  切片と傾きから  $R_C W$  と  $R_{\text{sheet}}$  をそれぞれ算出し、 $V_G - V_{\text{th}}$  に対してプロットしたものを図 5.11 (c) と (d) にそれぞれ示す。F<sub>4</sub>-TCNQ をドーパント層として電極界面に挿入した場合の  $R_C W$  は F<sub>6</sub>-TNAP の場合と比べて有意に小さくなっているのに対して、両者の  $R_{\text{sheet}}$  には顕著な違いが見られないことがわかった。これは、コンタクト界面のみが選択的にドーピングされているために、ドーパント材料の違いによる影響が接触抵抗のみに現れたと考えられる。

本実験によって F<sub>6</sub>-TNAP は F<sub>4</sub>-TCNQ よりもわずかに深い LUMO 準位を示すため、F<sub>6</sub>-TNAP で電極界面をドーピングした p 型の OFET において F<sub>4</sub>-TCNQ よりも小さな接触抵抗を実現できることが報告されている [37, 143]。今回 F<sub>6</sub>-TNAP よりも LUMO 準位の浅い F<sub>4</sub>-TCNQ を用いた場合に小さな接触抵抗が得られた要因としては、ドーパント材料自体のバルク抵抗の影響であると推測できる。接触抵

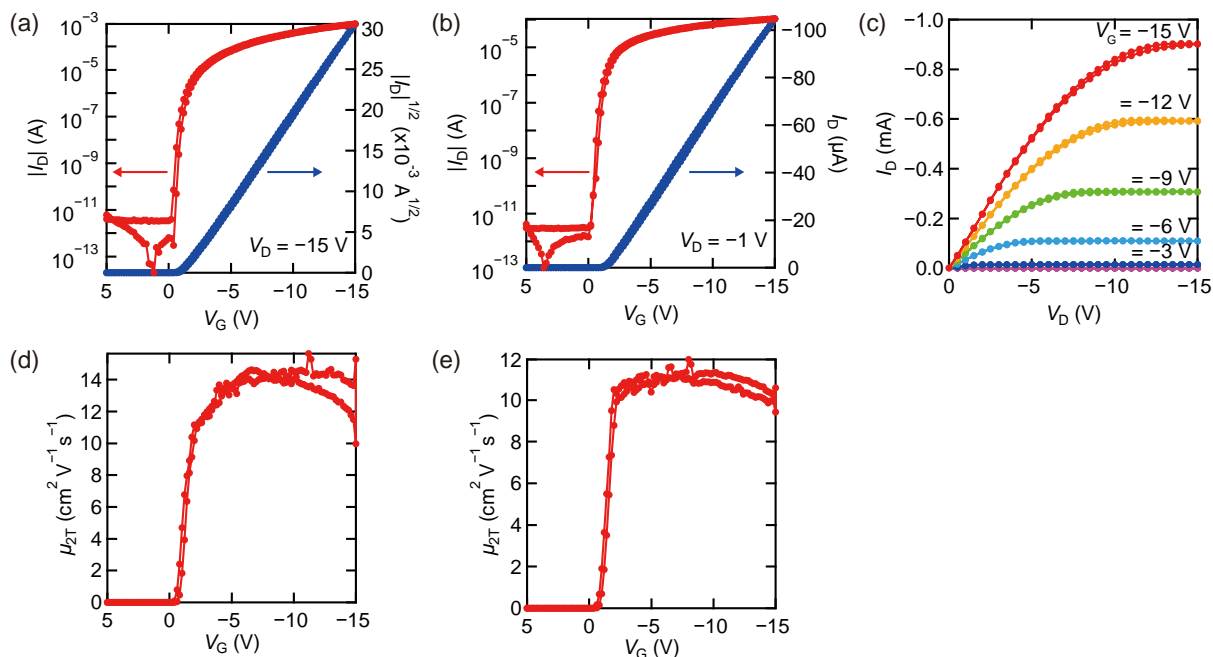


図 5.10  $F_4$ -TCNQ をドーパントとして用いた 2 分子層単結晶 OFET の特性. (a) 飽和領域と (b) 線形領域における伝達特性. (c) 出力特性. (d) 飽和領域と (c) 線形領域の伝達特性の傾きから算出した 2 端子移動度.  $L = 50 \mu\text{m}$ ,  $W = 1000 \mu\text{m}$  である.

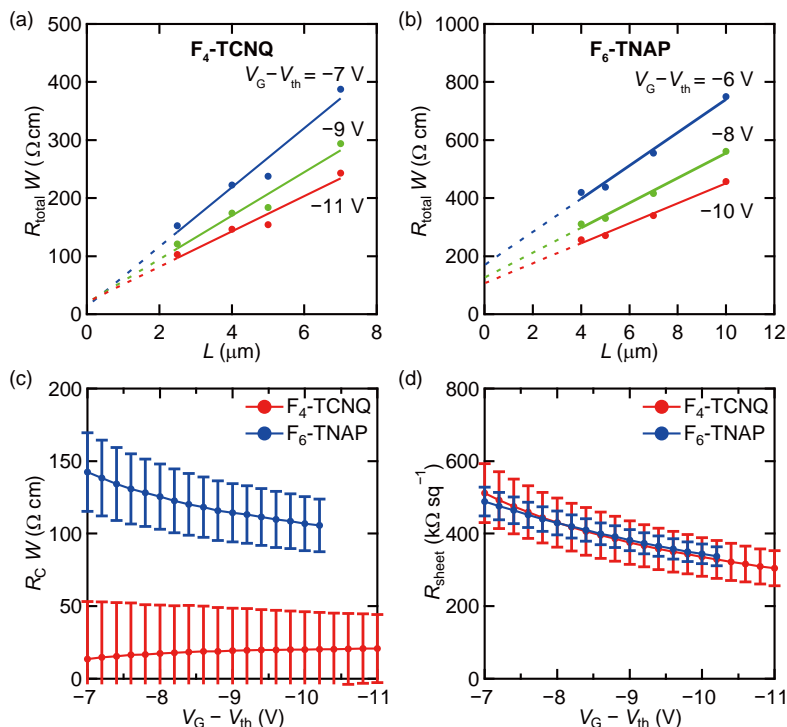


図 5.11 TLM による接触抵抗の評価. (a)  $F_4$ -TCNQ と (b)  $F_6$ -TNAP で界面をドーパした 2 分子層単結晶 OFET に対する TLM プロット. 各  $V_G - V_{th}$  に対して 2 端子測定から  $R_{total} W$  を求めてチャネル長  $L$  に対してプロットしている. TLM プロットから見積もった (c) 接触抵抗  $R_C W$  と (d) シート抵抗  $R_{sheet}$  の  $V_G - V_{th}$  に対する依存性.

抗は異種接合界面の抵抗と有機半導体やドーパント層のバルク抵抗の和として表されるため、本実験のように有機半導体のバルク抵抗が比較的小さい場合には特にドーパント層の厚みによる影響を考慮する必要がある。実際に真空蒸着によって製膜したドーパント層のバルク抵抗の違いが、接触抵抗に影響を及ぼすことは先行研究でも報告されている [144]。したがって、ドーパント材料自体のバルク抵抗が大きい場合には、LUMO 単位の深いドーパント材料の選択が必ずしも接触抵抗の低減につながらない可能性がある。

また、 $F_4$ -TCNQ を用いた場合には第 3 章と同様に  $V_G - V_{th}$  に依存しないような  $R_C W$  の振る舞いが見られているのに対して、 $F_6$ -TNAP を用いた場合の接触抵抗は  $V_G$  に依存している。第 3 章で考察したように、アクセス領域に十分キャリアが誘起されている場合には  $V_G$  に対して依存しないような  $R_C W$  が観測され、有機半導体の膜厚が増加するのに伴ってドーピングされていないアクセス領域のバルク抵抗によって  $V_G$  依存性が現れる。同じ 2 分子層単結晶を活性層に用いているにもかかわらず、ドーパント材料によって接触抵抗の  $V_G$  依存性に違いが生じているという今回の結果は、 $F_6$ -TNAP 由来のバルク抵抗が接触抵抗に影響を及ぼしているという先述の仮説を裏付けるものである。なお、ドーパント層の厚みや製膜条件を最適化することによって、 $F_6$ -TNAP を用いた場合の接触抵抗をさらに低減できる可能性はある。

本研究で得られた  $F_4$ -TCNQ を用いた 2 分子層単結晶 OFET の  $V_G - V_G = -11$  V のときの  $R_C W$  は、およそ  $20 \Omega \text{ cm}$  と見積もられた。これは第 3 章よりもさらに小さい値であるが、今回の解析に用いた OFET は僅か 4 素子であるためエラーバーも大きく、正確な接触抵抗を見積もるには不十分である。実際には、第 3 章と OFET の構造が同じであることを鑑みると、第 3 章で得られた接触抵抗の値と同程度ではないかと推測できる。

### 5.3.4 2 分子層単結晶 OFET の遮断周波数の測定

$F_4$ -TCNQ をドーパント層に用いた短チャネルの 2 分子層単結晶 OFET の静特性と遮断周波数測定の結果について述べる。遮断周波数測定に用いた OFET の  $L$  と  $L_{ov}$  はそれぞれ  $1.5 \mu\text{m}$  と  $4 \mu\text{m}$  である。

図 5.12 (a,b) に短チャネルの 2 分子層単結晶 OFET の飽和領域と線形領域での伝達特性を示す。図 5.10 の  $L = 50 \mu\text{m}$  の素子では、飽和領域と線形領域の両方において  $V_G$  に対する理想的な  $I_D$  の増加が見られていたのに対して、 $L = 1.5 \mu\text{m}$  の素子では  $V_G$  に対して  $I_D$  が非線形に増加しており、 $V_G$  が 0 V 付近の対数プロットに hump が見られることから長チャネルでは見られないようなキャリアトラップの影響が現れていると考えられる。短チャネルでは現像時に保護層として用いていた CYTOP のサイドエッチングの影響によってチャネル部分が露出しやすいため、ドーパント材料の拡散やプロセスに用いた何らかの化学種が吸着したことでトラップを形成していると推察される。短チャネルにおいても理想的な特性を得るためには、保護層の材料選択やプロセス条件のさらなる最適化が必要である。また、図 5.12 (c) の出力特性に着目すると、閾値電圧から予想されるピンチオフ電圧  $V_D = V_G - V_{th}$  よりも小さい  $|V_D|$  で  $I_D$  が飽和していることがわかる。その影響によって、線形領域の移動度よりも飽和領域の移動度は低い値となっており、線形領域の移動度が  $4.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であるのに対して、飽和領域の移動度はおよそ  $2.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度と見積もられる (図 5.12 (d,e))。これは電極界面の Schottky 障壁に起因した現象であり、特に単結晶有機半導体を用いた素子においてチャネル長が短い場合や印加電圧が大きい場合に顕著である。

遮断周波数の測定は前節と同じセットアップを用いて行った。遮断周波数の理論式は式 5.6 に示した通りであるが、飽和領域ではチャンネルに実効的にかかっている  $V_D$  は  $V_G - V_{th}$  となるので、今回の場合のように  $V_{th}$  が 0 V よりも大きくシフトしている場合には式 5.6 の  $V_D$  を  $V_G - V_{th}$  に置き換えた

$$f_T = \frac{\mu_{2T}(V_G - V_{th})}{2\pi L(L + 2L_{ov})} \quad (5.15)$$

の式から理論値を見積もることが妥当である。

図 5.13 (a) に  $i_g$  と  $i_d$  の振幅  $\Delta I_G$  と  $\Delta I_D$  を周波数に対してプロットしたものを示す。電流増幅率  $20 \log |H_{21}| = 20 \log |i_d| / |i_g|$  が 0 となるときの周波数から遮断周波数を求めると、38 MHz という値が得られた (図 5.13 (b))。

これは飽和領域の 2 端子移動度 ( $\mu_{2T} = 2.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) と閾値電圧 ( $V_{th} = -8.7 \text{ V}$ ) の値をもとに式 5.6 から計算される遮断周波数の理論値である 48 MHz よりも小さな値となっている。遮断周波数の測定結果のうち、 $\Delta I_G$  と  $\Delta I_D$  それぞれについて理論式から予想される値との整合性を検証したところ、 $\Delta I_G$  は  $C_i$  から予想される値とおおむね一致していたのに対して、 $\Delta I_D$  は伝達特性から予想される振幅よりも小さな値となっていることが明らかとなった。この要因としては、絶縁層として用いた parylene-SR の双極子モーメントに由来する誘電緩和が考えられる。静特性のキャリア移動度  $\mu_{2T}$  の見積もりに用いた  $C_i$  はキャパシタンス測定によって得られた 1 kHz のときの値であるが、parylene-SR は側鎖の双極子モーメントによって低周波で比誘電率が增大する。実際に、parylene-SR と類似した分子構造を持つ parylene-C では、1 mHz で  $\epsilon_r$  が 5.1 程度まで増加するという実験結果も報告されている [145]。そのため、電流電圧特性を測定したときには 1 kHz のときの  $C_i$  から予想されるキャリア密度よりも、実際に

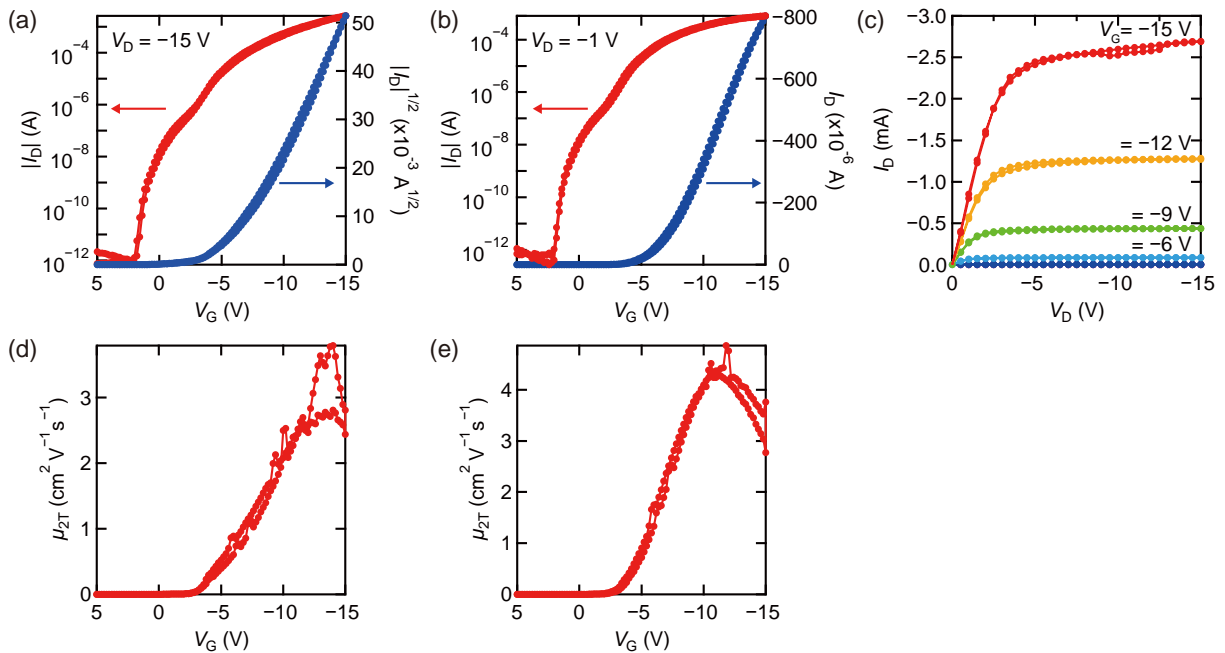


図 5.12  $L = 1.5 \text{ } \mu\text{m}$  の短チャンネル OFET の特性。(a) 飽和領域と (b) 線形領域における伝達特性。(c) 出力特性。(d) 飽和領域と (c) 線形領域の伝達特性の傾きから算出した 2 端子移動度。F<sub>4</sub>-TCNQ をドーパント材料として用いている。

チャンネルに蓄積されていたキャリア密度が大きくなっていると考えられ、それによって静特性から見積もられる移動度を過大評価していた可能性がある。

今回の実験によって得られた遮断周波数をこれまでに報告されている OFET の代表的な遮断周波数の値と比較したものを表 5.1 にまとめた。今回得られた 38 MHz という遮断周波数の値は、これまでに報告されている OFET の中でも最も高い値であり、C<sub>60</sub> のバイポーラ型の縦型トランジスタで報告されている 40 MHz という値に迫るものであった [146]。溶液プロセスによって半導体を製膜しているものに注目すると、今回作製した OFET は 30 MHz から 300 MHz の very high frequency (VHF) 帯で動作した初めての有機トランジスタの報告例となる。また、遮断周波数の値は印加電圧に比例して増加することため、電圧で規格化した値  $f_T/V_{in}$  も高周波での応答性能を示す重要な指標である。本実験の  $f_T/V_{in}$  の値は 2.53 であり、電圧で規格化した場合においてもこれまでに報告されている OFET の値を大きく上回る性能を示すことが実証できた。

表 5.1 これまでに報告されている OFET の遮断周波数の代表的な値。印加電圧で規格化した値  $f_T/V_{in}$  もあわせて記載している。

Ref.	Semiconductor	Fabrication techniques	$V_{in}$ (V)	$f_T$ (MHz)	$f_T/V_{in}$ (MHz V <sup>-1</sup> )
[147]	C <sub>60</sub>	Evaporation	25	27.7	1.11
[148]	Rubrene	PVT	15	25	1.67
[149]	C <sub>10</sub> -DNTT	Evaporation	20	20	1
[150]	P(NDI2OD-T2)	Bar coating	30	20	0.67
[95]	C <sub>10</sub> -DNTT	Evaporation	10	19	1.9
[151]	P(NDI2OD-T2)	Bar coating	7	14.4	2.06
[152]	DPh-DNTT	Evaporation	3	6.7	2.23
This work	C <sub>8</sub> -DNBDT-NW	MGC	10	20	2
	C <sub>9</sub> -DNBDT-NW	MGC	15	38	2.53

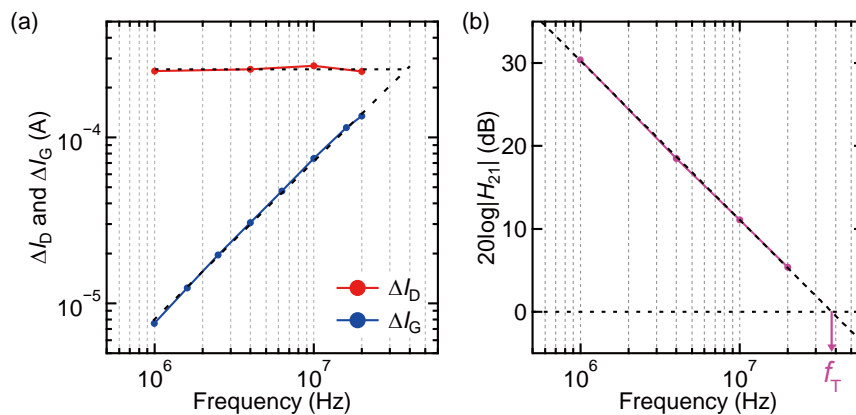


図 5.13 遮断周波数の測定結果。(a) 出力信号  $i_g$  と  $i_d$  の振幅  $\Delta I_G$  と  $\Delta I_D$  の周波数に対する依存性。(b) 電流増幅率  $20 \log |H_{21}| = 20 \log |i_d|/|i_g|$  の周波数に対する依存性。電流増幅率が 0 となるときの周波数から、 $f_T = 38$  MHz と見積もられる。

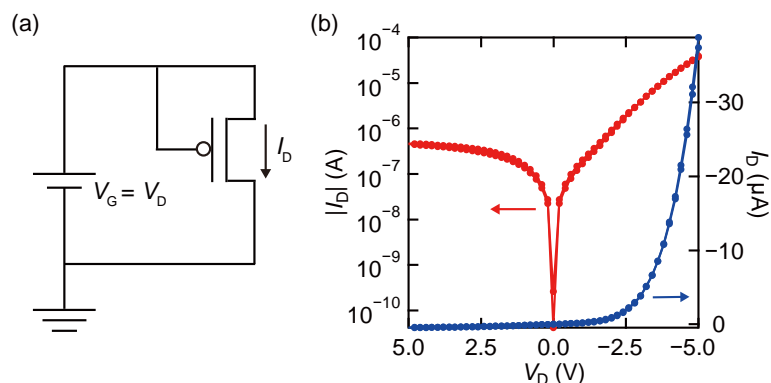


図 5.14 ダイオード接続した OFET の特性. (a) 測定の様式図. (b) ダイオード接続した 2 分子層単結晶 OFET の電流電圧特性.

### 5.3.5 整流特性評価

最後に、ダイオード接続した OFET を用いて整流回路を作製し、前節と同じセットアップを用いて整流周波数の測定を行った。今回の整流周波数の測定は、入力電圧の振幅を 5 V に設定している。

ダイオード接続した OFET の +5 V ~ -5 V での電流電圧特性を図 5.14 に示す。+5 V のときと -5 V の電流  $I_D$  の比として定義される整流比は 86 であり、OFET の特性評価を行ったときよりも駆動電圧が小さいため整流比はそれほど大きくはないものの、整流回路への応用が十分可能な特性が得られていることがわかる。

図 5.15 (a,b) にそれぞれ 1 MHz と 100 MHz の交流電圧を入力したときの整流回路の特性を示す。半波整流回路であるため入力電圧の振幅に対する出力電圧の低下は見られるが、どちらの周波数においても脈動のない良好な直流電圧が得られていることがわかる。入力信号の周波数が 100 kHz のときの値で規格化した出力電圧を周波数に対してプロットし、出力が -3 dB となるときの周波数から整流回路として動作する上限の周波数  $f_{\text{rectify}}$  を見積もると、78 MHz という値が得られた (図 5.16)。

前節において、従来のフォトリソグラフィ手法を用いて作製した 2 分子層単結晶の短チャネル OFET では、8 V の振幅の交流電圧を印加したときの整流周波数の値が 29 MHz であった。本実験では、5 V という小さな振幅の入力電圧にもかかわらず、前節で示したよりも 2 倍以上高い整流周波数が得られていることから、新たに開発したリソグラフィプロセスの有用性が確かめられた。

今回作製した整流回路は、RFID タグのような非接触通信による給電素子への応用が期待される。RFID タグはリーダ・ライタ間の非接触通信によって情報のやり取りを行うことができる IC タグであり、Suica などの交通機関の乗車カードや社員証など幅広い用途に使われている。現在 RFID タグの通信周波数としては 135 kHz, 13.56 MHz, 433 MHz, 900–920 MHz, 2.45 GHz の 5 つの周波数帯が国際規格で定められているが、ソニー (株) の FeliCa など現在普及している RFID タグには 13.56 MHz 帯を利用して通信を行っているものも多い。13.56 MHz 帯の RFID タグの通信ではまず、リーダ/ライタから発信される交流信号はループコイルアンテナの電磁誘導によって RFID タグに伝送される。RFID タグの多くはバッテリーを内蔵していないパッシブ型のタグであるため、RFID タグに伝送された交流信号を整流素



子によって直流電圧に変換することで制御回路に電力を供給している。したがって、RFID タグの無線給電には通信規格の 13.56 MHz で応答するような整流回路が必要とされる。図 5.16 の 13.56 MHz における  $V_{out}$  の値に注目すると、100 kHz のときの出力電圧よりも 10% 程度しか低下していないことから、今回作製した整流素子が RFID タグへの無線給電に十分応用可能な性能を示していることが確かめられた。

筆者はこれまでに、連続エッジキャスト法によって作製した p 型と n 型の単結晶有機半導体を用いて、RFID タグの論理演算のコア部分である図 5.17 のような CMOS 集積回路を開発し、温度センサから読み出したデジタルデータを含む 4 ビットの ID を無線通信によって伝送することに成功している（図 5.18） [153]。このような RFID タグにおいてコアとなる演算処理を行う有機 CMOS 論理回路と、今回作製した 2 分子層単結晶を用いた整流素子を組み合わせることで、実用的な有機 RFID タグの開発が現実には可能なレベルに達していることが明らかとなった。

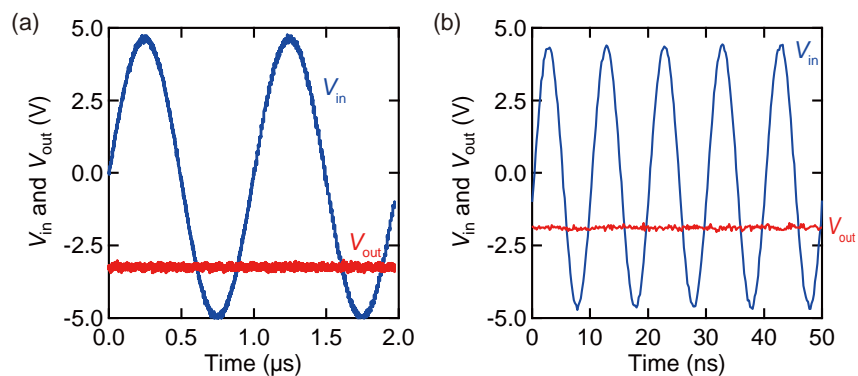


図 5.15 整流回路の入力電圧と出力電圧。(a) 1 MHz と (b) 100 MHz の交流電圧を入力したときの整流特性。どちらの周波数においても脈動のない直流電圧に適切に変換できていることがわかる。

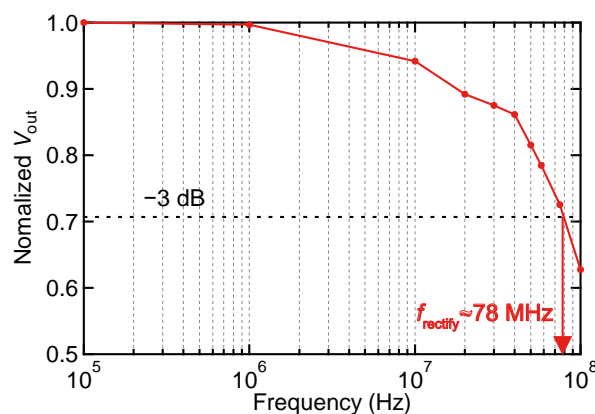


図 5.16 整流周波数の評価。100 kHz のときの値で規格化した出力電圧  $V_{out}$  の周波数依存性。出力が  $-3$  dB となる周波数から整流周波数  $f_{rectify}$  を見積もると、78 MHz という値が得られた。

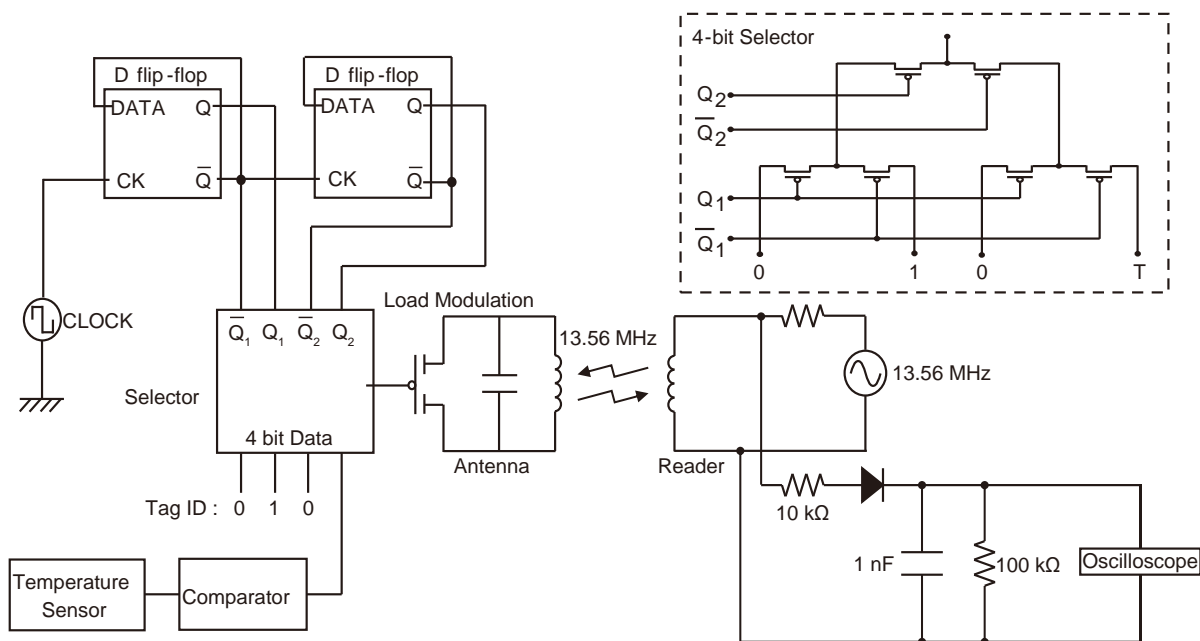
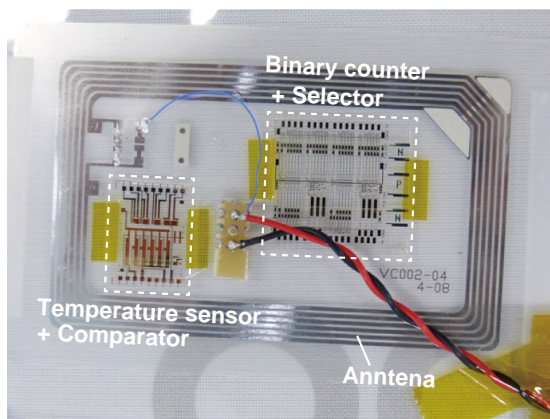


図 5.17 RFID タグとリーダの回路図. 作製した RFID タグは 2 個のバイナリカウンタとセレクタ回路によって、温度データを含む 4 ビットの ID を順に読み出している. セレクタ回路は挿入図のような 6 個の p 型 OFET から構成されている.

(a)



(b)

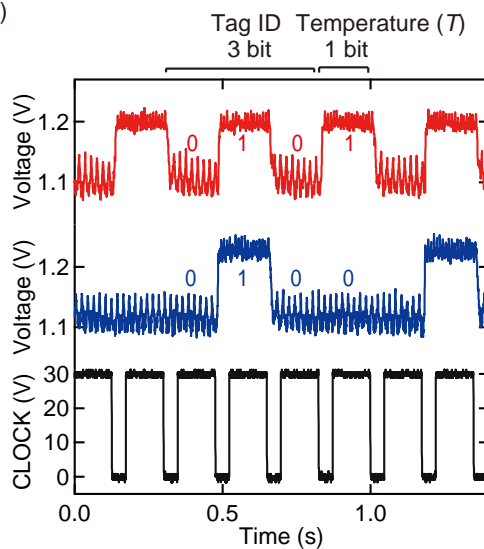


図 5.18 作製した RFID タグによるデジタルデータの無線伝送. (a) 作製した RFID タグの写真. (b) リーダのオシロスコープで読み取った伝送信号. 上段と中段の信号は温度が 50 °C 以上のときと 50 °C 以下のときの伝送信号をそれぞれ示しており、下段はクロックの信号を示している. 4 ビットのデータのうち温度データに相当する最後の 1 ビットが温度によって異なる電圧値をとっていることがわかる.

## 5.4 結論

本研究では、高移動度と低接触抵抗を両立した2分子層の  $C_n$ -DNBDT-NW 単結晶を用いた OFET を作製し、その高周波応答特性を評価した。ドーパント層と電極を有機半導体上でパターンニング可能なフッ素系材料を用いたリフトオフプロセスを新たに開発し、それによってチャンネル長  $1.5\ \mu\text{m}$  の短チャンネルの2分子層単結晶 OFET を作製することに成功した。その結果、作製した短チャンネルの2分子層 OFET において、これまで報告されている OFET の中で最高の  $38\ \text{MHz}$  の遮断周波数を達成し、同デバイスを基に作製した整流素子は  $100\ \text{MHz}$  においても良好な整流特性を示すことが明らかとなった。出力が  $-3\ \text{dB}$  となる整流周波数は  $78\ \text{MHz}$  であり、Felica 帯の RFID タグの通信周波数である  $13.56\ \text{MHz}$  を大きく上回っていることから、今回作製した整流素子は RFID タグへの無線給電が十分可能なレベルに到達していることが実証された。今回作製した2分子層単結晶を用いた整流素子を、塗布型単結晶有機半導体を用いた CMOS 集積回路と組み合わせることによって、低コストな有機 RFID タグの実現が期待される。



## 第 6 章

# 総括

本論文では、 $1\text{ cm}^2$  あたりに 100 兆個以上の有機分子が自己集合することによって形成される巨大な 2 次元単結晶薄膜について、その集合体構造とキャリア伝導特性について理解を深めるとともに、その実用材料としての優位性を明らかにした。面内の周期配列だけではなく、分子層数をも精密に制御した大面積の単結晶有機半導体の作製技術を確立することによって、これまで未解明の部分が多かった 2 次元単結晶有機半導体の構造とキャリア輸送特性に関する体系的な理解が得ることが可能となった。また、FET においてキャリア伝導を担う層と同程度の厚みしか持たない 2 次元単結晶有機半導体は、材料利用効率の観点だけでなく、OFET の高性能化を実現する上で大きな障壁となる接触抵抗を低減するうえでも有用であり、比較的高い動作速度が求められる実用デバイスへの応用が可能であることを見出した。以下で各章で得られた重要な結果について述べる。

第 2 章では、vdW 相互作用によって弱く結合する有機半導体の特長を生かした溶液からの結晶成長プロセスによって、分子層数が制御された均一な 2 次元単結晶薄膜を大面積にわたって作製することに取り組んだ。スケーラビリティに優れた溶液プロセスである連続エッジキャスト法を用いて、結晶膜厚と均一性にクリティカルな影響を与える温度と溶解度を最適化することによって、高移動度有機半導体  $C_n$ -DNBDT-NW の 2 次元単結晶薄膜を  $90\text{ mm} \times 90\text{ mm}$  のエリアにわたって作製することに成功した。僅か数 nm の厚みしかない 2 次元単結晶有機半導体は、材料のほとんどが FET のスイッチング機能を担うという究極の材料効率を有しており、大面積に製膜できることを生かした低コストの集積回路への応用に適した材料である。

第 3 章では、分子層レベルで平坦な 1-3 分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶を用いた OFET を作製し、面内方向と面外方向のキャリア伝導特性を詳細に調査した。結晶の厚みを究極まで薄くした 1 分子層の単結晶であっても、分子の周期配列が保たれた面内方向ではキャリアが非局在化したバンド伝導性を示すことが明らかとなった。欠陥や結晶粒界が少ない 2 次元単結晶を作製可能な信頼性の高い手法が確立されたことによって、このような極めて薄い結晶においても本質的なキャリア伝導特性を評価することが初めて可能となった。また、分子層数が精密に制御された 2 分子層と 3 分子層の単結晶を用いて OFET の接触抵抗を評価した結果、僅か 1 分子層の厚みの違いによって接触抵抗が大きく異なることを見出し、真空蒸着法によって電極を形成した 2 分子層単結晶 OFET において、 $47\ \Omega\text{ cm}$  という OFET としては最小クラスの接触抵抗を実現した。この結果は、OFET の高性能化には面内の分子の周期配列だけではなく、分子層数までを含めた 3 次元的な集合体構造をチューニングすることが重要であることを示している。

第4章では、1分子層と2分子層の  $C_8$ -DNBDT-NW 単結晶の構造とキャリア輸送特性に関する議論を行った。1分子層と2分子層単結晶の基板界面での構造を詳細に調査したところ、積層方向に周期性を持たない1分子層では、基板への物理吸着の過程において、結晶を構成する有機半導体分子の形状が一斉に変化することが明らかとなった。一方で、2分子層では積層方向の周期性によって分子変形が抑制されており、1分子層と2分子層ではキャリア伝導に最も寄与する絶縁層界面の構造が異なっていることが判明した。このような構造の違いは両者のキャリア輸送性能の違いとして現れており、2分子層単結晶 OFET では1分子層よりも30–40%程度高い移動度を示すことが分かった。基板への物理吸着過程で集合体構造を形成する分子の形状が変化し、キャリア伝導特性に影響を及ぼすという本研究で観測された現象は、有機半導体がつもつ分子自体の柔らかさに起因したユニークなものであり、分子形状の変化までを含めた異種材料界面の構造を適切に制御するという OFET の高性能化に向けた新たなアプローチを提示するものである。

第5章では第3章と第4章の結果を踏まえて、高移動度と低接触抵抗を両立した2分子層の  $C_n$ -DNBDT-NW 単結晶を用いた OFET を作製し、その高周波応答特性を評価した。その結果、これまで報告されている OFET の中で最高の38 MHzの遮断周波数が得られ、また同デバイスを基に作製したダイオードは78 MHzの交流電圧を直流電圧に変換可能な整流素子として動作することを確認した。これは、物流管理などに広く用いられている RFID タグの通信周波数である13.56 MHzを大きく上回る値であり、今回作製した整流素子は RFID タグへの無線給電が可能である。これまでに筆者らが開発してきた塗布型単結晶有機半導体を用いた CMOS 論理回路と、今回作製した2分子層単結晶を用いた整流素子を組み合わせることによって、低コストな有機 RFID タグの実現が期待される。

現代の電子産業の根幹を支える集積回路を構成する FET にはサブ mm の厚みを有する単結晶シリコンが用いられているが、これからの IoT 社会における多様化するニーズに応えるためには無機半導体とは異なる機能性を備えた新たな半導体材料の開発が不可欠である。本研究で開発した僅か数 nm の厚みからなる2次元単結晶有機半導体は、溶液プロセスによって  $100\text{ cm}^2$  のスケールにわたって均一な結晶薄膜を形成することができるため、大量に安価なデバイスが求められる産業への応用が期待される。2次元単結晶有機半導体を実用デバイスへと応用する上では、面内の分子の周期配列だけでなく、分子層数や個々の有機分子の形状までを考慮に入れた集合体構造を精密に制御することによって、理想的なキャリア輸送性能を引き出す必要がある。したがって、本研究で得られた2次元単結晶有機半導体における集合体構造とキャリア伝導特性に関する知見は、今後 OFET のさらなる高性能化・高機能化を実現する上で重要な指針を与えるものである。

また、今回は高移動度 p 型有機半導体材料の  $C_n$ -DNBDT-NW の2次元単結晶に着目して研究を行ったが、分子設計の自由度を生かして異なる有機半導体材料の2次元単結晶についても研究を進めることの意義は大きい。例えば、高移動度 n 型有機半導体材料の2次元単結晶を大面積にわたって均一に形成することができれば、p 型有機半導体の2次元単結晶と組み合わせることによって低コストの集積回路の開発が期待される。今後、多くの有機半導体材料の2次元単結晶が開発され、その集合体構造とキャリア伝導特性に関する理解が蓄積されることで、OFET を IoT 社会を担う幅広いデバイスへと応用することが現実に可能となるだろう。

## 参考文献

- [1] Y. Shirota & H. Kageyama. Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices. *Chemical Reviews* **107**, 953–1010 (2007).
- [2] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu & D. Zhu. Semiconducting  $\pi$ -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chemical Reviews* **112**, 2208–2267 (2011).
- [3] V. Podzorov *et al.* Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters* **93**, 086602 (2004).
- [4] J. Takeya *et al.* Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters* **90**, 102120 (2007).
- [5] M. Yamagishi. *High-mobility charge transport in  $\pi$ -electron interfaces of organic semiconductors*. Ph.D. thesis, Osaka University (2011).
- [6] W. Shockley. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell System Technical Journal* **28**, 435–489 (1949).
- [7] V. Coropceanu *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews* **107**, 926–952 (2007).
- [8] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang & W. Hu. 25th anniversary article: Key points for high-mobility organic field-effect transistors. *Advanced Materials* **25**, 6158–6183 (2013).
- [9] K. Kudo, M. Yamashina & T. Moriizumi. Field effect measurement of organic dye films. *Japanese Journal of Applied Physics* **23**, 130 (1984).
- [10] T. Hasegawa & J. Takeya. Organic field-effect transistors using single crystals. *Science and Technology of Advanced Materials* **10**, 024314 (2009).
- [11] Y.-Y. Lin, D. Gundlach, S. Nelson & T. N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Letters* **18**, 606–608 (1997).
- [12] H. Klauk *et al.* High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics* **92**, 5259–5263 (2002).
- [13] Y. Kato *et al.* High mobility of pentacene field-effect transistors with polyimide gate dielectric layers. *Applied Physics Letters* **84**, 3789–3791 (2004).
- [14] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers & M. Gershenson. Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters* **95**, 226601 (2005).

- [15] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu & Y. Iwasa. Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1393 (2005).
- [16] S. C. Mannsfeld, M. L. Tang & Z. Bao. Thin film structure of triisopropylsilylethynyl-functionalized pentacene and tetraceno [2,3-*b*] thiophene from grazing incidence X-Ray diffraction. *Advanced Materials* **23**, 127–131 (2011).
- [17] S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony & D. A. Mourey. High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors. *Applied Physics Letters* **91**, 063514 (2007).
- [18] G. Giri *et al.* Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain. *Nature* **480**, 504 (2011).
- [19] D. Knipp, P. Kumar, A. Völkel & R. Street. Influence of organic gate dielectrics on the performance of pentacene thin film transistors. *Synthetic Metals* **155**, 485–489 (2005).
- [20] H. Minemawari *et al.* Inkjet printing of single-crystal films. *Nature* **475**, 364 (2011).
- [21] T. Uemura *et al.* Band-like transport in solution-crystallized organic transistors. *Current Applied Physics* **12**, S87–S91 (2012).
- [22] T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya & J. Takeya. Very high mobility in solution-processed organic thin-film transistors of highly ordered [1] benzothieno [3,2-*b*] benzothiophene derivatives. *Applied Physics Express* **2**, 111501 (2009).
- [23] H. Iino, T. Usui & J.-i. Hanna. Liquid crystals for organic thin-film transistors. *Nature Communications* **6**, 6828 (2015).
- [24] T. Hamai *et al.* Tunneling and origin of large access resistance in layered-crystal organic transistors. *Physical Review Applied* **8**, 054011 (2017).
- [25] M. J. Kang *et al.* Alkylated dinaphtho [2,3-*b*:2',3'-*f*] thieno [3,2-*b*] thiophenes ( $c_n$ -dntts): Organic semiconductors for high-performance thin-film transistors. *Advanced Materials* **23**, 1222–1225 (2011).
- [26] K. Nakayama *et al.* Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility. *Advanced Materials* **23**, 1626–1629 (2011).
- [27] C. Mitsui *et al.* High-performance solution-processable N-shaped organic semiconducting materials with stabilized crystal phase. *Advanced Materials* **26**, 4546–4551 (2014).
- [28] S. M. Sze. *Semiconductor devices: physics and technology* (John Wiley & sons, 2008).
- [29] B. Anderson & R. Anderson. *Fundamentals of semiconductor devices* (McGraw-Hill, Inc., 2004).
- [30] M. Waldrip, O. D. Jurchescu, D. J. Gundlach & E. G. Bittle. Contact resistance in organic field-effect transistors: Conquering the barrier. *Advanced Functional Materials* (2019).
- [31] A. Cowley & S. Sze. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics* **36**, 3212–3220 (1965).
- [32] T. Takenobu, T. Takahashi, J. Takeya & Y. Iwasa. Effect of metal electrodes on rubrene single-crystal transistors. *Applied Physics Letters* **90**, 013507 (2007).



- 
- [33] S. Z. Bisri, T. Takenobu, T. Takahashi & Y. Iwasa. Electron transport in rubrene single-crystal transistors. *Applied Physics Letters* **96**, 90 (2010).
- [34] C.-H. Kim *et al.* Decoupling the effects of self-assembled monolayers on gold, silver, and copper organic transistor contacts. *Advanced Materials Interfaces* **2**, 1400384 (2015).
- [35] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito & K. Seki. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials* **11**, 605–625 (1999).
- [36] B. K. Sarker & S. I. Khondaker. Thermionic emission and tunneling at carbon nanotube–organic semiconductor interface. *ACS Nano* **6**, 4993–4999 (2012).
- [37] J. Li, W. Ou-Yang & M. Weis. Electric-field enhanced thermionic emission model for carrier injection mechanism of organic field-effect transistors: understanding of contact resistance. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 035101 (2016).
- [38] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg & P. W. Blom. Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers. *Advanced Materials* **17**, 621–625 (2005).
- [39] S. Tatara, Y. Kuzumoto & M. Kitamura. Surface properties of substituted-benzenethiol monolayers on gold and silver: Work function, wettability, and surface tension. *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 03DD02 (2016).
- [40] Z. A. Lampert *et al.* A simple and robust approach to reducing contact resistance in organic transistors. *Nature Communications* **9**, 5130 (2018).
- [41] Y. Mei *et al.* Interface engineering to enhance charge injection and transport in solution-deposited organic transistors. *Organic Electronics* **50**, 100–105 (2017).
- [42] C. G. Tang *et al.* Doped polymer semiconductors with ultrahigh and ultralow work functions for ohmic contacts. *Nature* **539**, 536 (2016).
- [43] J. Meyer *et al.* Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Advanced Materials* **24**, 5408–5427 (2012).
- [44] M. Kano, T. Minari & K. Tsukagoshi. Improvement of subthreshold current transport by contact interface modification in p-type organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters* **94**, 101 (2009).
- [45] P. Darmawan *et al.* Reduction of charge injection barrier by 1-nm contact oxide interlayer in organic field effect transistors. *Applied Physics Letters* **100**, 3 (2012).
- [46] B. Maennig *et al.* Controlled p-type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model. *Physical Review B* **64**, 195208 (2001).
- [47] M. L. Tietze, L. Burtone, M. Riede, B. Lüssem & K. Leo. Fermi level shift and doping efficiency in p-doped small molecule organic semiconductors: a photoelectron spectroscopy and theoretical study. *Physical Review B* **86**, 035320 (2012).
- [48] S. P. Tiwari *et al.* Pentacene organic field-effect transistors with doped electrode-semiconductor contacts. *Organic Electronics* **11**, 860–863 (2010).

- [49] Y. Karpov *et al.* High conductivity in molecularly p-doped diketopyrrolopyrrole-based polymer: The impact of a high dopant strength and good structural order. *Advanced Materials* **28**, 6003–6010 (2016).
- [50] B. Lussem *et al.* Doped organic transistors. *Chemical Reviews* **116**, 13714–13751 (2016).
- [51] T. Minari *et al.* Highly enhanced charge injection in thienoacene-based organic field-effect transistors with chemically doped contact. *Applied Physics Letters* **100**, 59 (2012).
- [52] F. Ante *et al.* Contact doping and ultrathin gate dielectrics for nanoscale organic thin-film transistors. *Small* **7**, 1186–1191 (2011).
- [53] F. Yang *et al.* 2D organic materials for optoelectronic applications. *Advanced Materials* **30**, 1702415 (2018).
- [54] M. Chen, B. Peng, S. Huang & P. K. L. Chan. Understanding the meniscus-guided coating parameters in organic field-effect-transistor fabrications. *Advanced Functional Materials* (2019).
- [55] G. Horowitz. Organic thin film transistors: From theory to real devices. *Journal of Materials Research* **19**, 1946–1962 (2004).
- [56] A. Facchetti, M.-H. Yoon & T. J. Marks. Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics. *Advanced Materials* **17**, 1705–1725 (2005).
- [57] G. S. Tulevski *et al.* Attaching organic semiconductors to gate oxides: in situ assembly of monolayer field effect transistors. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 15048–15050 (2004).
- [58] M. Mottaghi *et al.* Low-operating-voltage organic transistors made of bifunctional self-assembled monolayers. *Advanced Functional Materials* **17**, 597–604 (2007).
- [59] E. C. Smits *et al.* Bottom-up organic integrated circuits. *Nature* **455**, 956 (2008).
- [60] S. G. Mathijssen *et al.* Monolayer coverage and channel length set the mobility in self-assembled monolayer field-effect transistors. *Nature Nanotechnology* **4**, 674 (2009).
- [61] M. Novak *et al.* Low-voltage p-and n-type organic self-assembled monolayer field effect transistors. *Nano Letters* **11**, 156–159 (2010).
- [62] A. Koma. Van der waals epitaxy—a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. *Thin Solid Films* **216**, 72–76 (1992).
- [63] D. He *et al.* Two-dimensional quasi-freestanding molecular crystals for high-performance organic field-effect transistors. *Nature Communications* **5**, 5162 (2014).
- [64] D. He *et al.* A van der waals pn heterojunction with organic/inorganic semiconductors. *Applied Physics Letters* **107**, 183103 (2015).
- [65] B. Wu *et al.* Precise, self-limited epitaxy of ultrathin organic semiconductors and heterojunctions tailored by van der waals interactions. *Nano Letters* **16**, 3754–3759 (2016).
- [66] Y. Zhang *et al.* Probing carrier transport and structure-property relationship of highly ordered organic semiconductors at the two-dimensional limit. *Physical Review Letters* **116**, 016602 (2016).

- 
- [67] D. He *et al.* Ultrahigh mobility and efficient charge injection in monolayer organic thin-film transistors on boron nitride. *Science Advances* **3**, e1701186 (2017).
- [68] C. Xu *et al.* A general method for growing two-dimensional crystals of organic semiconductors by “solution epitaxy” . *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 9519–9523 (2016).
- [69] C. Wang *et al.* N-type 2D organic single crystals for high-performance organic field-effect transistors and near-infrared phototransistors. *Advanced Materials* **30**, 1706260 (2018).
- [70] Q. Wang *et al.* Space-confined strategy toward large-area two-dimensional single crystals of molecular materials. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 5339–5342 (2018).
- [71] L. Jiang *et al.* Millimeter-sized molecular monolayer two-dimensional crystals. *Advanced Materials* **23**, 2059–2063 (2011).
- [72] I. Vladimirov *et al.* High-mobility, ultrathin organic semiconducting films realized by surface-mediated crystallization. *Nano Letters* **18**, 9–14 (2017).
- [73] F. Zhang *et al.* Ultrathin film organic transistors: precise control of semiconductor thickness via spin-coating. *Advanced Materials* **25**, 1401–1407 (2013).
- [74] H. Chen *et al.* Solution-processable, low-voltage, and high-performance monolayer field-effect transistors with aqueous stability and high sensitivity. *Advanced Materials* **27**, 2113–2120 (2015).
- [75] L. Li *et al.* Controllable growth and field-effect property of monolayer to multilayer microstripes of an organic semiconductor. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 8807–8809 (2010).
- [76] L. Shan *et al.* Monolayer field-effect transistors of nonplanar organic semiconductors with brickwork arrangement. *Advanced Materials* **27**, 3418–3423 (2015).
- [77] K. Wu *et al.* Controlled growth of ultrathin film of organic semiconductors by balancing the competitive processes in dip-coating for organic transistors. *Langmuir* **32**, 6246–6254 (2016).
- [78] Q. Wang *et al.* 2D single-crystalline molecular semiconductors with precise layer definition achieved by floating-coffee-ring-driven assembly. *Advanced Functional Materials* **26**, 3191–3198 (2016).
- [79] J. Soeda *et al.* Inch-size solution-processed single-crystalline films of high-mobility organic semiconductors. *Applied Physics Express* **6**, 076503 (2013).
- [80] R. Janneck, F. Vercesi, P. Heremans, J. Genoe & C. Rolin. Predictive model for the meniscus-guided coating of high-quality organic single-crystalline thin films. *Advanced Materials* **28**, 8007–8013 (2016).
- [81] B. Peng, Z. Wang & P. K. L. Chan. A simulation-assisted solution-processing method for a large-area, high-performance C<sub>10</sub>-DNTT organic semiconductor crystal. *Journal of Materials Chemistry C* **4**, 8628–8633 (2016).
- [82] X. Gu, L. Shaw, K. Gu, M. F. Toney & Z. Bao. The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers. *Nature Communications* **9**, 1–16 (2018).
- [83] S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta & M. T. Miyahara. Mechanism for stripe pattern formation on hydrophilic surfaces by using convective self-assembly. *Langmuir* **25**, 7287–7295 (2009).

- [84] J. Soeda, T. Okamoto, C. Mitsui & J. Takeya. Stable growth of large-area single crystalline thin films from an organic semiconductor/polymer blend solution for high-mobility organic field-effect transistors. *Organic Electronics* **39**, 127–132 (2016).
- [85] C. Rolin & S. R. Forrest. Diffusion coefficients of fluorescent organic molecules in inert gases. *Applied Physics Letters* **103**, 041911 (2013).
- [86] R. Janneck, P. Heremans, J. Genoe & C. Rolin. Influence of the surface treatment on the solution coating of single-crystalline organic thin-films. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1800147 (2018).
- [87] M. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria *et al.* Gaussian 09, Revision D.01 (2009).
- [88] Z. Ni *et al.* Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Letters* **7**, 2758–2763 (2007).
- [89] J. Tsurumi, Y. Saito & P. Verma. Evaluation of the interlayer interactions of few layers of graphene. *Chemical Physics Letters* **557**, 114–117 (2013).
- [90] E. G. Bittle, J. I. Basham, T. N. Jackson, O. D. Jurchescu & D. J. Gundlach. Mobility overestimation due to gated contacts in organic field-effect transistors. *Nature Communications* **7**, 10908 (2016).
- [91] T. Uemura *et al.* On the extraction of charge carrier mobility in high-mobility organic transistors. *Advanced Materials* **28**, 151–155 (2016).
- [92] I. McCulloch, A. Salleo & M. Chabinyk. Avoid the kinks when measuring mobility. *Science* **352**, 1521–1522 (2016).
- [93] H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus & V. Podzorov. Critical assessment of charge mobility extraction in FETs. *Nature Materials* **17**, 2 (2017).
- [94] Z. Zhang, B. Peng, X. Ji, K. Pei & P. K. L. Chan. Marangoni-effect-assisted bar-coating method for high-quality organic crystals with compressive and tensile strains. *Advanced Functional Materials* **27**, 1703443 (2017).
- [95] K. Nakayama *et al.* High-mobility organic transistors with wet-etch-patterned top electrodes: A novel patterning method for fine-pitch integration of organic devices. *Advanced Materials Interfaces* **1**, 1300124 (2014).
- [96] Z. Zhou *et al.* Inch-scale grain boundary free organic crystals developed by nucleation seed-controlled shearing method. *ACS Applied Materials and interfaces* **10**, 35395–35403 (2018).
- [97] T. Kubo *et al.* Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain. *Nature Communications* **7**, 11156 (2016).
- [98] J. Tsurumi *et al.* Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors. *Nature Physics* **13**, 994 (2017).
- [99] M. Yamagishi *et al.* Free-electron-like hall effect in high-mobility organic thin-film transistors. *Physical Review B* **81**, 161306 (2010).
- [100] T. Uemura *et al.* Temperature dependence of the hall effect in pentacene field-effect transistors:

- 
- Possibility of charge decoherence induced by molecular fluctuations. *Physical Review B* **85**, 035313 (2012).
- [101] K. Sakai *et al.* The emergence of charge coherence in soft molecular organic semiconductors via the suppression of thermal fluctuations. *NPG Asia Materials* **8**, e252 (2016).
- [102] F. Dinelli *et al.* Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors. *Physical Review Letters* **92**, 116802 (2004).
- [103] R. Ruiz, A. Papadimitratos, A. C. Mayer & G. G. Malliaras. Thickness dependence of mobility in pentacene thin-film transistors. *Advanced Materials* **17**, 1795–1798 (2005).
- [104] P. Blake *et al.* Making graphene visible. *Applied Physics Letters* **91**, 063124 (2007).
- [105] J. H. Cho *et al.* Effects of metal penetration into organic semiconductors on the electrical properties of organic thin film transistors. *Applied Physics Letters* **89**, 132101 (2006).
- [106] K. C. Dickey *et al.* Establishing efficient electrical contact to the weak crystals of triethylsilylethynyl anthradithiophene. *Chemistry of Materials* **19**, 5210–5215 (2007).
- [107] K. Ihm, S. Chung, T. H. Kang & S. W. Cheong. Early stages of collapsing pentacene crystal by Au. *Applied Physics Letters* **93**, 141906 (2008).
- [108] Y.-L. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin & J. A. Rogers. Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Applications in plastic electronics. *Applied Physics Letters* **81**, 562–564 (2002).
- [109] Y.-L. Loo *et al.* Soft, conformable electrical contacts for organic semiconductors: High-resolution plastic circuits by lamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**, 10252–10256 (2002).
- [110] J. Zaunseil, K. W. Baldwin & J. A. Rogers. Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination. *Journal of Applied Physics* **93**, 6117–6124 (2003).
- [111] C.-s. Chiang *et al.* Top-gate staggered amorphous silicon thin-film transistors: Series resistance and nitride thickness effects. *Japanese Journal of Applied Physics* **37**, 5914 (1998).
- [112] P. K. L. Chan. The motivation for and challenges to scaling down organic field-effect transistors. *Advanced Electronic Materials* 1900029 (2019).
- [113] D. Braga, M. Ha, W. Xie & C. D. Frisbie. Ultralow contact resistance in electrolyte-gated organic thin film transistors. *Applied Physics Letters* **97**, 245 (2010).
- [114] T. Kanagasekaran, H. Shimotani, R. Shimizu, T. Hitosugi & K. Tanigaki. A new electrode design for ambipolar injection in organic semiconductors. *Nature Communications* **8**, 999 (2017).
- [115] A. Troisi & G. Orlandi. Band structure of the four pentacene polymorphs and effect on the hole mobility at low temperature. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 1849–1856 (2005).
- [116] H. Morisaki *et al.* Large surface relaxation in the organic semiconductor tetracene. *Nature Communications* **5**, 5400 (2014).
- [117] Y. Shi *et al.* Bottom-up growth of n-type monolayer molecular crystals on polymeric substrate

- for optoelectronic device applications. *Nature Communications* **9** (2018).
- [118] 若林裕助. 構造物性物理と X 線回折 (丸善出版, 2018).
- [119] 白澤徹郎. 表面 X 線回折法の新展開. *Journal of the Vacuum Society of Japan* **59**, 26–34 (2016).
- [120] Y. Yacoby *et al.* Direct determination of epitaxial interface structure in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation of GaAs. *Nature Materials* **1**, 99 (2002).
- [121] Y. Wakabayashi, J. Takeya & T. Kimura. Sub-Å resolution electron density analysis of the surface of organic rubrene crystals. *Physical Review Letters* **104**, 066103 (2010).
- [122] A. Narten. Diffraction pattern and structure of noncrystalline BeF<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> at 25 °C. *The Journal of Chemical Physics* **56**, 1905–1909 (1972).
- [123] M. Björck & G. Andersson. GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. *Journal of Applied Crystallography* **40**, 1174–1178 (2007).
- [124] M. Tolan & M. Tolan. X-ray scattering from soft-matter thin films: materials science and basic research (1999).
- [125] T. Shirasawa *et al.* A new pentacene polymorph induced by interaction with a Bi (0001) substrate. *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 6240–6245 (2018).
- [126] P. Giannozzi *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [127] S. Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics* **124**, 034108 (2006).
- [128] 日本 XAFS 研究会. XAFS の基礎と応用 (講談社, 2017).
- [129] J. Stöhr & D. Outka. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Physical Review B* **36**, 7891 (1987).
- [130] K. G. Tirsell & V. P. Karpenko. A general purpose sub-keV X-ray facility at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **291**, 511–517 (1990).
- [131] A. Koster *et al.* deMon2k, Version 5, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2018).
- [132] W. Kutzelnigg, U. Fleischer & M. Schindler. The IGLO-Method: ab-initio calculation and interpretation of NMR chemical shifts and magnetic susceptibilities. In *Deuterium and shift calculation*, 165–262 (Springer, 1990).
- [133] S. Fratini, S. Ciuchi, D. Mayou, G. T. De Laissardière & A. Troisi. A map of high-mobility molecular semiconductors. *Nature Materials* **16**, 998–1002 (2017).
- [134] M. K. Beyer & H. Clausen-Schaumann. Mechanochemistry: the mechanical activation of covalent bonds. *Chemical Reviews* **105**, 2921–2948 (2005).
- [135] D. E. Shaw *et al.* Atomic-level characterization of the structural dynamics of proteins. *Science* **330**, 341–346 (2010).
- [136] H. Klauk. Will we see gigahertz organic transistors? *Advanced Electronic Materials* **4**, 1700474

- (2018).
- [137] T. Richards & H. Sirringhaus. Analysis of the contact resistance in staggered, top-gate organic field-effect transistors. *Journal of Applied Physics* **102**, 094510 (2007).
- [138] S. Steudel *et al.* 50 MHz rectifier based on an organic diode. *Nature Materials* **4**, 597 (2005).
- [139] C.-m. Kang *et al.* 1 GHz pentacene diode rectifiers enabled by controlled film deposition on SAM-treated Au anodes. *Advanced Electronic Materials* **2**, 1500282 (2016).
- [140] N. Matsuhisa *et al.* A mechanically durable and flexible organic rectifying diode with a polyethylenimine ethoxylated cathode. *Advanced Electronic Materials* **2**, 1600259 (2016).
- [141] S. G. Higgins, T. Agostinelli, S. Markham, R. Whiteman & H. Sirringhaus. Organic diode rectifiers based on a high-performance conjugated polymer for a near-field energy-harvesting circuit. *Advanced Materials* **29**, 1703782 (2017).
- [142] M. Uno, B.-S. Cha, Y. Kanaoka & J. Takeya. High-speed organic transistors with three-dimensional organic channels and organic rectifiers based on them operating above 20 MHz. *Organic Electronics* **20**, 119–124 (2015).
- [143] T. Matsumoto, W. Ou-Yang, K. Miyake, T. Uemura & J. Takeya. Study of contact resistance of high-mobility organic transistors through comparisons. *Organic Electronics* **14**, 2590–2595 (2013).
- [144] J.-L. Hou *et al.* Reduced contact resistance in top-contact organic field-effect transistors by interface contact doping. *Applied Physics Letters* **108**, 103303 (2016).
- [145] H. Matsui. 電子スピン共鳴法による有機トランジスタの電荷輸送に関する研究. Ph.D. thesis, University of Tokyo (2011).
- [146] B. Kheradmand-Boroujeni *et al.* A pulse-biasing small-signal measurement technique enabling 40 MHz operation of vertical organic transistors. *Scientific Reports* **8**, 7643 (2018).
- [147] M. Kitamura & Y. Arakawa. High current-gain cutoff frequencies above 10 MHz in n-channel C<sub>60</sub> and p-channel pentacene thin-film transistors. *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 01BC01 (2011).
- [148] M. Uno *et al.* High-speed organic single-crystal transistors gated with short-channel air gaps: Efficient hole and electron injection in organic semiconductor crystals. *Organic Electronics* **14**, 1656–1662 (2013).
- [149] T. Uemura *et al.* Split-gate organic field-effect transistors for high-speed operation. *Advanced Materials* **26**, 2983–2988 (2014).
- [150] A. Perinot *et al.* Direct-written polymer field-effect transistors operating at 20 MHz. *Scientific Reports* **6**, 38941 (2016).
- [151] A. Perinot & M. Caironi. Accessing MHz operation at 2 V with field-effect transistors based on printed polymers on plastic. *Advanced Science* **6**, 1801566 (2019).
- [152] J. W. Borchert *et al.* Record static and dynamic performance of flexible organic thin-film transistors. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 38–4 (IEEE, 2018).
- [153] A. Yamamura *et al.* Painting integrated complementary logic circuits for single-crystal or-

---

ganic transistors: A demonstration of a digital wireless communication sensing tag. *Advanced Electronic Materials* **3**, 1600456 (2017).



# 研究発表

## 投稿論文

1. A. Yamamura, H. Matsui, M. Uno, N. Isahaya, Y. Tanaka, M. Kudo, M. Ito, C. Mitsui, T. Okamoto, and J. Takeya, “*Painting Integrated Complementary Logic Circuits for Single-Crystal Organic Transistors: A Demonstration of a Digital Wireless Communication Sensing Tag*” *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600456 (2017).
2. A. Yamamura, S. Watanabe, M. Uno, M. Mitani, C. Mitsui, J. Tsurumi, N. Isahaya, Y. Kanaoka, T. Okamoto, and J. Takeya, “*Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation*” *Sci. Adv.* **4**, eaao5758 (2018).
3. S. Kumagai\*, A. Yamamura\*, S. Watanabe, T. Makita, J. Tsurumi, Y. Y. Lim, T. Wakimoto, N. Isahaya, H. Nozawa, K. Sato, M. Mitani, T. Okamoto, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Scalable fabrication of organic single-crystalline wafers for reproducible TFT arrays*” *Sci. Rep.* **9**, 15897 (2019). (\*equal contribution)
4. A. Yamamura, H. Fujii, H. Ogasawara, D. Nordlund, O. Takahashi, Y. Kishi, H. Ishii, N. Kobayashi, N. Niitsu, B. Blülle, T. Okamoto, Y. Wakabayashi, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Sub-molecular structural relaxation at a physisorbed van der Waals interface with monolayer organic single-crystal semiconductors*” *Commun. Phys.* **3**, 20 (2020).
5. A. Yamamura, T. Sakon, K. Takahira, T. Wakimoto, M. Sasaki, S. Watanabe, and J. Takeya, “*High-Speed Organic Single-Crystal Transistor Responding to Very High Frequency (VHF) Band*” *Adv. Funct. Mater.* 1909501 (2020).

## 第二著者以降の投稿論文

1. M. Uno, N. Isahaya, B.-S. Cha, M. Omori, A. Yamamura, H. Matsui, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kanaoka, M. Ito, and J. Takeya, “*High-Yield, Highly Uniform Solution-Processed Organic Transistors Integrated into Flexible Organic Circuits*” *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600410 (2017).
2. S. Watanabe, H. Sugawara, R. Häusermann, B. Blülle, A. Yamamura, T. Okamoto, and J. Takeya, “*Remarkably low flicker noise in solution-processed organic single crystal tran-*

- sistors*” *Commun. Phys.* **1**, 37 (2018).
3. A.-G. Shulga, A. Yamamura, K. Tsuzuku, R.-M. Dragonam, D.-N. Dirin, S. Watanabe, M.-V. Kovalenko, J. Takeya, and M.-A. Loi, “*Patterned Quantum Dot Photosensitive FETs for Medium Frequency Optoelectronics*” *Adv. Mater. Technol.* **4**, 1900054 (2019).
  4. X. Wei, S. Kumagai, A. Yamamura, K. Tsuzuku, T. Makita, M. Sasaki, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Solution-processed flexible metal oxide thin-film transistors operating beyond 20 MHz*” *Flexible Printed Electron.* **5**, 015003 (2020).
  5. T. Makita, A. Yamamura, J. Tsurumi, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, M. Sasaki, S. Watanabe, J. Takeya, “*Damage-free Metal Electrode Transfer to Monolayer Organic Single Crystalline Thin Films*” *Sci. Rep. in press*.

## 学会発表

### 国際学会

1. A. Yamamura, C. Mitsui, T. Okamoto, and J. Takeya, “*Ultra-low Contact Resistance in Two-Monolayer Organic Single-Crystal Transistors*” International Conference on Solid State Device and Materials (2016). (口頭発表)
2. A. Yamamura, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Uno, and J. Takeya, “*Ultra-low Contact Resistance in Bimolecular-layer Organic Single-Crystal Transistors*” Material Research Society Fall Meeting (2016). (口頭発表)
3. A. Yamamura, H. Fujii, B. Blille, H. Ogasawara, D. Nordlund, T. Okamoto, Y. Wakabayashi, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Band-like transport in two-dimensional monolayer organic field-effect transistors*” Material Research Society Spring Meeting (2018). (ポスター発表)

### 国内学会

1. 山村祥史, 添田淳史, 境駿希, 岸村眞治, 岸柁之, 松井弘之, 宇野真由美, 金岡祐介, 諫早伸明, 柳生慎悟, 三津井親彦, 岡本敏宏, 竹谷純一, “塗布型有機単結晶を用いた CMOS 集積回路” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015). (口頭発表)
2. 山村祥史, 添田淳史, 松井弘之, 三津井親彦, 岡本敏宏, 岸村眞治, 竹谷純一, “p および n 型高移動度有機半導体単結晶薄膜の塗り分け手法の開発” 第 5 回 CSJ 化学フェスタ (2015). (ポスター発表)
3. 山村祥史, Roger Häusermann, 松井弘之, 三津井親彦, 岡本敏宏, 竹谷純一, “2 分子層有機半導体単結晶膜による低接触抵抗トランジスタ” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016). (口頭発表)
4. 山村祥史, 田邊正廣, 宇野真由美, 三津井親彦, 岡本敏宏, 竹谷純一, “2 分子層有機半導体単結晶膜を用いた高速トランジスタ” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016). (口頭発表)
5. 山村祥史, 渡邊峻一郎, 三谷真人, 鶴見淳人, 岡本敏宏, 竹谷純一, “分子層数制御された極薄有機単結

- 晶を用いた高速トランジスタ”第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018). (口頭発表)
6. 山村祥史, 渡邊峻一郎, 三谷真人, 鶴見淳人, 岡本敏宏, 竹谷純一, “分子層数制御された極薄有機半導体単結晶トランジスタの接触抵抗と動的デバイス特性評価” 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018). (口頭発表)
  7. 山村祥史, 藤井宏昌, 小笠原寛人, Dennis Nordlund, 高橋修, 季子祐太郎, 石井宏幸, 小林伸彦, 新津直幸, Balthasar Bille, 岡本敏宏, 若林裕助, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “塗布型有機半導体単分子層単結晶の構造変化とキャリア伝導” 日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018). (口頭発表)
  8. 山村祥史, 左近崇晃, 佐々木真理, 渡邊峻一郎, 岡本敏宏, 竹谷純一, “ダメージフリーリソグラフィを用いた高速有機単結晶トランジスタ” 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (2019). (口頭発表)
  9. 山村祥史, 藤井宏昌, 小笠原寛人, Dennis Nordlund, 高橋修, 季子祐太郎, 石井宏幸, 小林伸彦, 新津直幸, 岡本敏宏, 若林裕助, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “単分子層有機半導体単結晶の構造変化とキャリア輸送特性” 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019). (口頭発表)

## 受賞

1. 応用物理学会講演奨励賞, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月.



# 謝辞

本論文は筆者が東京大学新領域創成科学研究科竹谷・岡本研究室に所属する間に行った研究の成果についてまとめたものです。

竹谷純一教授には日頃の研究活動を通じて暖かいご指導と、多くの研究発表の機会をいただきました。学部4年生のときからの6年間の研究生生活を通じて様々な学びを得ることができました。心より感謝いたします。

岡本敏宏准教授には日々の研究生生活を送る上で親身にサポートいただくとともに、本研究を遂行するにあたって材料化学の立場から貴重なアドバイスをいただきました。深く感謝申し上げます。

本論文の副査をしていただいた、東北大学 若林裕助教授、筑波大学 小林伸彦教授、東京大学 植村卓史教授、東京大学 貴田徳明准教授には本論文の執筆にあたり多くのご指摘、ご助言をいただきました。とくに、第4章の1分子層単結晶の構造解析についてはX線反射率の測定と解析、理論計算から論文執筆に至るまで、若林裕助教授と小林伸彦教授に全面的にサポートいただきました。深く感謝申し上げます。

渡邊峻一郎特任准教授には修士課程と博士課程の研究において、実験計画から測定データの解釈に至るまで多くのご助言をいただきました。また、研究発表や論文執筆に際して大変手厚いご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

熊谷翔平特任助教には日頃の議論を通じて研究に関する多くの示唆をいただきました。また、第2章の大面積2次元単結晶の作製に関する論文執筆は熊谷翔平特任助教が主導して行ったものです。深く感謝申し上げます。

佐々木真理助教、黒澤忠法助教には研究室の環境を整えていただくとともに、日々の研究生生活を送る上で多くのサポートをいただきました。深く感謝いたします。

山形大学 松井弘之准教授には本研究室に在籍されていた2年間にわたって研究に関するご指導をいただきました。特に第5章におけるRFIDタグの有機CMOS回路の試作と無線通信の実験では、回路の基礎的な知識から実験に至るまで懇切丁寧に教えていただき、論文執筆に至るまで多くのご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

本研究で用いた有機半導体材料の $C_n$ -DNBDT-NWの合成と基礎的な物性評価については、本研究室に所属されていた三津井親彦博士と三谷真人博士が中心となって行ったものです。お二方の協力なしには本研究を遂行することはできませんでした。深く感謝申し上げます。

本研究で用いた連続エッジキャスト法は、竹谷研究室に所属されていた添田淳史博士からご教授いただいたものです。この手法によって本論文の主題である2次元単結晶有機半導体を開発することができました。心より感謝申し上げます。

本研究室に在籍されていた物質・材料研究機構 研究員の鶴見淳人博士，山下侑博士には，日頃の議論を通じて多くの示唆をいただくとともに，本論文の執筆にあたって多くのご指摘とご助言をいただきました。深く感謝いたします。

第2章の Raman 分光測定は株式会社堀場テクノサービス分析技術センターのご協力によって行うことができました。装置利用と測定に関してご尽力いただきました沼田朋子研究員に感謝申し上げます。電子顕微鏡を用いた測定は，文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて行いました。本学大学院工学系研究科総合研究機構の中村一彦氏，保志一氏には測定設備の利用と技術面でのご指導をいただきました。深く感謝いたします。また，大面積の2次元単結晶有機半導体の作製にあたり，パイクリスタル株式会社 脇本貴裕氏，佐藤香代子氏，野沢汎氏に多くのご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

第3章で用いたソフトラミネーション法による1分子層単結晶 OFET の特性評価は，Balthasar Blülle 博士と共同で行いました。また，4端子法による接触抵抗の解析手法の一部は竹谷研究室に所属されていた Roger Häusermann 博士にご教授いただきました。心より感謝申し上げます。

第4章の2次元単結晶有機半導体の構造に関する研究は，多くの方との共同研究の成果をまとめたものです。X線反射率測定とデータ解析は，東北大学若林研究室の藤井宏昌氏が中心となって進めたものです。X線反射率測定によって得られた電子密度分布から分子形状を推定する際の理論計算については，筑波大学小林研究室に在籍されていた季子祐太郎氏にご協力いただきました。1分子層単結晶の構造最適化とバンド分散の計算については，本研究室特任研究員の新津直幸博士と筑波大学小林研究室石井宏幸助教にご協力いただきました。X線吸収スペクトルの測定とデータ解析については SLAC 国立加速器研究所小笠原寛人博士，Dennis Nordlund 博士の下で実施したものです。X線吸収スペクトルの理論計算にあたって，広島大学高橋修准教授に親身にご協力いただきました。皆様のご尽力なしには本研究を成し遂げることはできませんでした。心よりお礼申し上げます。

第5章で実施した OFET ダイオードの作製と高周波特性の測定は大阪府立産業技術総合研究所主任研究員の宇野真由美博士，金岡祐介氏，パイクリスタル株式会社 諫早伸明氏の協力のもとで行うことができました。本章の後半部分で用いたリフトオフによる電極作製プロセスの開発と高周波特性の評価は，本研究室に所属してされていた左近崇晃氏と共同で進めたものであり，デバイス作製にあたって高比良佳代氏に技術的なサポートをいただきました。また，RFID タグの有機 CMOS 回路の作製にあたり，パイクリスタル株式会社 伊藤政隆氏，田中有紀氏には回路設計の面でご協力いただきました。深く感謝いたします。

竹谷研究室のスタッフ，先輩の方々には研究を進めるにあたって大変お世話になりました。本研究室に所属されていた佐々木柁之博士，境駿希氏には研究室に入った当初，実験から解析に至るまで多くのご指導を頂きました。研究室の同期や後輩の皆様には日ごろの研究生活を送るうえで多くのサポートと刺激をいただきました。特に，博士課程学生の牧田龍幸氏，糟谷直孝氏には日頃のディスカッションを通じて多くの示唆をいただきました。心より感謝いたします。

最後に，日ごろの研究生活を支えてくれた家族に心から感謝します。

2020年2月14日

山村 祥史