

博士論文（要約）

大面積ナノシート転写プロセスを用いた有機単結晶トランジスタ

(Novel large-area nanosheet transfer processes and
high-performance organic single-crystal transistors)

牧田 龍幸

目次

第 1 章	序論	1
1.1	有機トランジスタ	3
1.2	高移動度有機半導体の開発	6
1.3	有機半導体膜の塗布技術	10
1.4	有機薄膜トランジスタ (OTFT) の作製プロセス	13
1.5	本研究の目的と概要	17
第 2 章	有機半導体単結晶薄膜の転写手法	19
2.1	研究背景	19
2.2	フリースタANDING有機半導体単結晶膜の作製	22
2.3	大面積有機半導体単結晶薄膜の転写	26
2.4	(非公開)	40
2.5	(非公開)	41
第 3 章	電極の転写手法	43
3.1	研究背景	43
3.2	真空蒸着法で形成した電極の転写	49
3.3	転写電極で作製した単分子層単結晶 OTFT の特性評価	51
3.4	塗布法で形成した電極の転写	59
3.5	結論	68
第 4 章	(非公開)	69
第 5 章	総括	71
参考文献		73
研究発表		83
謝辞		85

第 1 章

序論

現代社会を支えるあらゆるエレクトロニクスデバイスの中では、“0”と“1”で複雑な論理演算処理を行っており、その内部には、“off”状態と“on”状態の切り替えが可能な性質をもつ半導体が不可欠である。様々なモノをインターネットに繋げて情報収集およびフィードバック、制御を行う Internet of Things (IoT) 社会という概念が提唱されて久しいが、今後の本格的な到来に向けてさらなるエレクトロニクスデバイスの需要が見込まれており、例えばセンシングデバイスは毎年 1 兆個の需要が予測されている。このような中で、エレクトロニクスデバイスには、多種多様な状況で利用可能な機能性・利便性が求められる。その基盤となる半導体材料として近年、現在用いられている Si をはじめとする無機半導体材料と異なる付加価値を持った、有機半導体 (organic semiconductor: OSC) 材料が注目を集めており、盛んに研究・開発が進められている。

有機化合物は炭素を中心とした化合物であり、炭素原子同士が共有結合で結びついた骨格を有する。20 世紀初頭から、所望の機能を示し得る分子構造を設計して合成するということが徐々に可能となり、プラスチックに代表されるように、現代生活に不可欠な物質群となっている。1954 年、赤松・井口・松永らによって、有機化合物の中でも特に、単結合と多重結合が交互に並び、 π 電子が非局在化した系 (π 共役系) をもつ材料は、半導体的な性質を示すことが発見され、有機半導体という概念が提唱された [1]。

有機半導体は、原子同士が強固に結合している無機半導体と異なり、分子同士が van der Waals 力等による弱い相互作用で結びつくことで凝集し、集合体構造を形成している (図 1.1)。van der Waals 相互作用は、無機半導体の結晶を構築する共有結合よりも弱いため、室温付近の比較的低い温度での分離・再構成が可能である。したがって、適切な分子設計を行うことで、電気的特性を維持しつつ一般的な有機溶媒への溶解性を付与することができる。これにより、室温から 150 °C 以下程度の温度、大気下での印刷プロセスによる半導体膜の製膜が可能である。そのため、1000 °C 程度の高温・真空プロセスを必要とする無機半導体デバイスと比較して低コスト・低環境負荷での作製が見込まれ、従来は実現が困難だったフレキシブルディスプレイやウェアラブルデバイスといった、新たな付加価値を持つデバイスへの応用も可能である [2-8]。このように有機半導体は、フレキシブル・プリンテッドエレクトロニクスと称される新産業を創成する革新的な基盤材料となり得る。

一方で、有機半導体の分子間相互作用が弱いことは、複数分子に渡って電荷を輸送する際には不利となる。共有結合で構成される Si のような無機半導体と比較して、有機半導体の分子間相互作用の強さは 10 分の 1 以下であるため、電荷の輸送能力の指標である移動度 (μ) が遠く及ばないのが常識であった [10]。

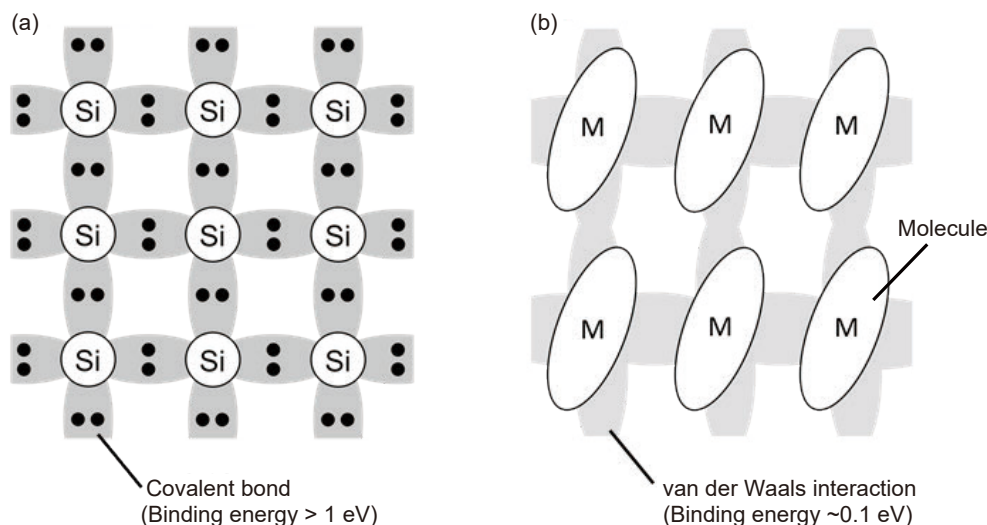


図 1.1 無機半導体と有機半導体の結合様式比較 [9]. (a) 無機半導体の結合様式の模式図. 原子同士が共有結合で結びついている. (b) 有機半導体の結合様式の模式図. 分子同士が弱い van der Waals 相互作用によって凝集している. (文献 [9] より引用.)

しかしながら、2000 年代中頃、分子が規則的に配向した単結晶中において、シリコン等と同様にキャリアが波として非局在化したバンド伝導性が実現されていることが明らかとなった [11,12]. 以降、精力的な材料開発により、溶液プロセスによって得られた低分子 p 型有機半導体単結晶で $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度が数多く報告されている [13–16]. さらに、これまで課題とされてきた n 型有機半導体についても、塗布法により製膜された単結晶でバンド伝導性を実現し、移動度 $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示す材料が最近になって開発された [17,18]. 以上のように、有機半導体は radio-frequency identification (RF-ID) タグのような実用的なデバイスへの応用の一歩手前まで進展しているといえる。

このような物性研究および材料開発とともに、塗布法による大面積結晶性薄膜の製膜技術も目覚ましい発展を遂げてきた。π 共役系骨格を有する有機半導体分子は、塗布時のメニスカス制御によって気液界面で自発的に集合体構造を形成し、巨大な単結晶膜に成長する。最近では、最大で約 100 cm^2 の面積で単結晶性薄膜を得る手法が報告されている [19–22]. このような単結晶薄膜は、大面積ナノシートと呼べるような革新的な材料であり、これを適切に利用するプロセスを開発することで、 30 cm 角の大面積フレキシブルディスプレイに代表されるようなデバイスの社会実装が実現されつつある (図 1.2). 一方で、有機半導体の実デバイス応用においては、集積回路化プロセスの信頼性が十分でないことが課題として挙げられる。一般に、有機薄膜トランジスタ (organic thin-film transistor: OTFT) を始めとする積層デバイスにおいては、各構成層のヘテロ界面の制御が電荷の注入および輸送特性に直結する。界面制御を印刷技術と組み合わせて実現することが求められる有機エレクトロニクスデバイスでは、このことが深刻な課題となる。例えば、溶液プロセスによる半導体膜の塗布時には、下地層に対して十分な溶剤耐性や熱耐久性等の性能が要求される。また、有機半導体の特徴である溶剤可溶性や、半導体膜が厚さ数分子層からなる非常に薄い有機化合物の層であることに起因して、その上部に電極を形成・パターニングする際の溶剤や熱エネルギーによるダメージを受けやすい。

本論文では、このような積層デバイス作製時の制約を軽減するため、前のプロセスで形成した層にダ

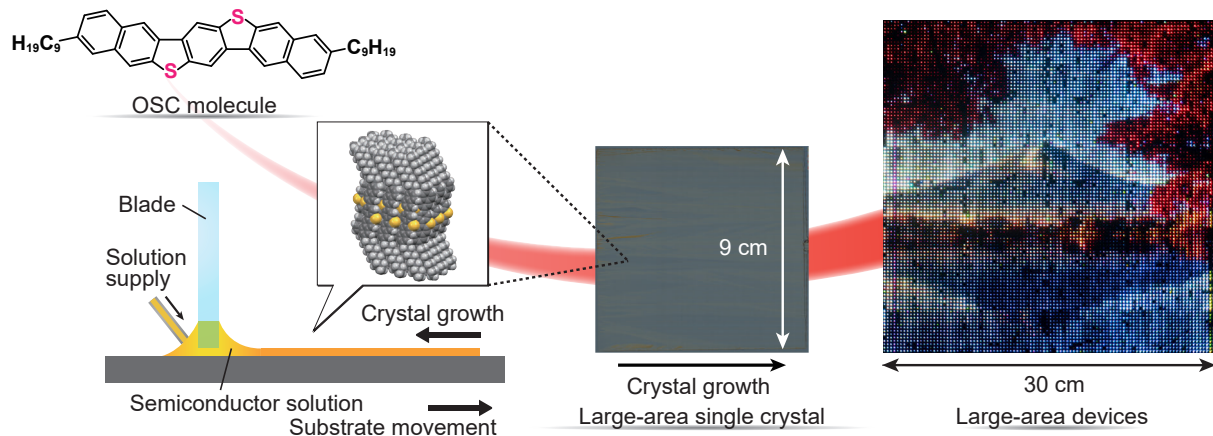


図 1.2 有機半導体分子から大面積デバイスへ. 有機半導体分子が溶液プロセスによる塗布の際に自己組織化し, 単結晶性薄膜を形成する. このような大面積単結晶ナノシートを基盤とするプロセス開発により, 大面積デバイスへの応用が可能となる [22, 23]. (大面積単結晶膜写真は文献 [22] より引用.)

メージを与えずに, 別基板上で作製した半導体層や電極層を転写する手法を開発し, 高性能な単結晶膜を実用的なデバイスに集積化していく上での指針を示すことを目的とした. 本章ではまず, OTFT の基本事項や有機半導体の材料開発について述べた後, 近年の溶液プロセスによる単結晶製膜技術について紹介する. 続いて一般的な OTFT の作製手法について概観し, 内在する課題について言及した後, 本研究の目的とアウトラインを示す.

1.1 有機トランジスタ

有機トランジスタは, 有機半導体を活性層に用いた素子であり, スイッチング機能と信号の増幅機能を持つ. 有機電界効果トランジスタ (organic field-effect transistor: OFET), 中でも特に OTFT が一般的であり, 基本的な構造や動作は無機半導体の MISFET (metal-insulator-semiconductor field-effect transistor) あるいは MOSFET (MISFET の絶縁膜がシリコン酸化物等の酸化物であることが多いため一般にこのように呼ばれる) に類似している. 将来的には半導体層, 絶縁層, 電極といった各構成層を, 高温/高真空なプロセスを用いずに低コストで製造可能であり, 軽量で柔軟といった付加価値も有することから, 次世代のエレクトロニクスデバイスとして注目を集めている [24–28]. OTFT の応用例としては, 2008 年にソニー株式会社が開発したフィルム上の OTFT 駆動フルカラー有機 EL ディスプレイ [29] (図 1.3) や, RF-ID タグ [2, 3] 等が報告されている. OTFT の大きな課題として, デバイスの応答速度を左右するキャリアの移動度 μ が無機半導体に比べて低いということが挙げられてきたが, その改善に向けて材料開発および物性研究の面で開発が進められてきた. 1980 年代中頃, OTFT の移動度が報告され始めた当初は最高でも $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の値であったが [30, 31], 近年は塗布型で移動度 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える材料も数多く報告されている [13–16]. これらの値は Si 単結晶で一般に報告されている $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比較すると依然として低い値であるが, 液晶ディスプレイ (liquid crystal display: LCD) に広く応用されている水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) TFT の移動度 $0.5\text{--}1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えており, 有機半導体材料が示しているキャリア伝導性能は既に実デバイスに十分応用可能なレベルである



図 1.3 2008 年に開発された OTFT 駆動のフルカラー有機 EL ディスプレイ。(文献 [29] より引用.)

といえる [28]. さらに, 物性研究の面から, 分子間振動を抑制する分子設計によって有機半導体の移動度が大幅に向上する可能性があることも示唆されており [32], さらになる発展が期待される.

続いて, OTFT の構造および動作原理について述べる. 本項は文献 [27,33] を参考にまとめたものである. OTFT の主な構成要素は支持基板, ゲート電極, ゲート絶縁膜, 有機半導体層 (活性層), ソース/ドレイン電極 (S/D 電極) であり, 必要に応じてさらに封止層等を積層する. 図 1.4 に一般的な OTFT の構造を示す. ゲート電極が半導体層の下部にある場合をボトムゲート, 上部にある場合をトップゲートといい, ソース/ドレイン電極 (コンタクト電極) が半導体膜下部にある場合をボトムコンタクト, 上部にある場合をトップコンタクトという. これらの組み合わせで, ボトムゲート-トップコンタクト型 (図 1.4 (a)), ボトムゲート-ボトムコンタクト型 (図 1.4 (b)), トップゲート-トップコンタクト型 (図 1.4 (c)), トップゲート-ボトムコンタクト型 (図 1.4 (d)) の 4 種類に区別される.

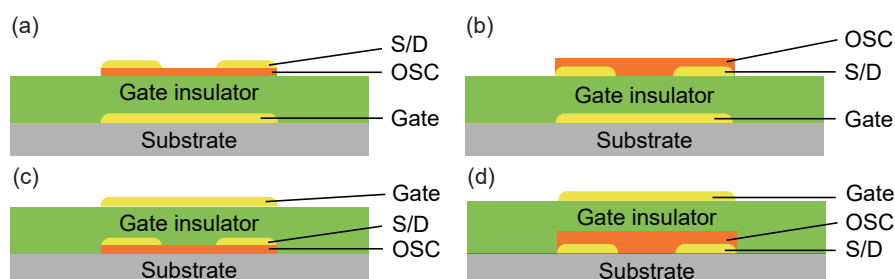


図 1.4 OTFT の構造模式図. (a) ボトムゲート-トップコンタクト型. (b) ボトムゲート-ボトムコンタクト型. (c) トップゲート-トップコンタクト型. (d) トップゲート-ボトムコンタクト型.

基本的な動作原理としては, ゲート電極と半導体でゲート絶縁膜を挟んだ metal-insulator-semiconductor (MIS) 構造のキャパシタに対してゲート-ソース間の電圧 (ゲート電圧 V_G) を印加することにより, ソース電極からキャリアを注入して半導体/絶縁膜界面に蓄積し, ソース/ドレイン電極間にドレイン電圧 V_D を印加することでドレイン電流 I_D を取り出すものである. このとき, キャリアが蓄積される領域をチャンネルと呼ぶ. V_G の印加によってキャリア密度が大きく変調され, チャンネルの伝導度が劇的に変化することから, スイッチングの役割を担うことができる. V_G を用いてチャンネルのキャリア密度をコントロールし, V_D の印加によって I_D を取り出すという点では MOSFET と共通であるが, 有

有機半導体は基本的に不純物を添加していない真性半導体であることに注意が必要である。すなわち、半導体／絶縁膜界面に反転層を形成して電流を流す MOSFET と異なり、OTFT ではもともと絶縁性の半導体膜に対して正電荷あるいは負電荷を蓄積させることで動作させる。以下、図 1.5 を用いて動作原理を説明する。

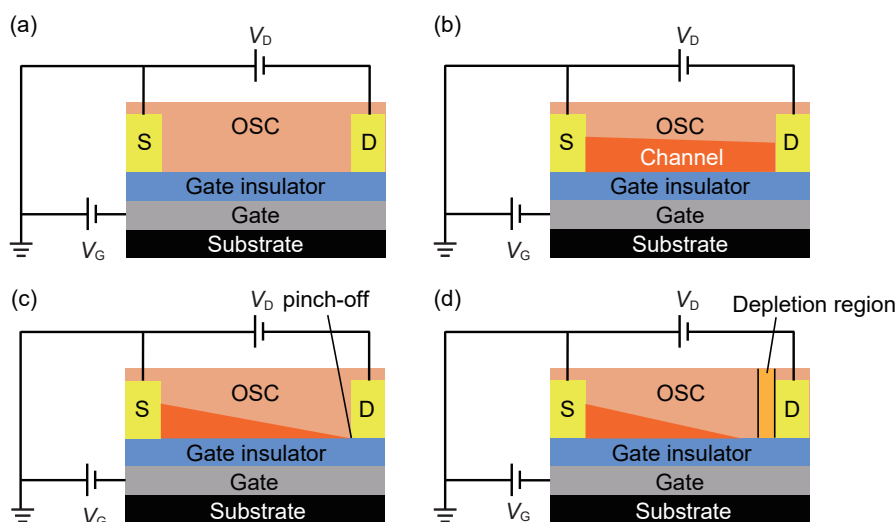


図 1.5 OFET の動作原理. (a) $V_G = 0$ V のとき. (b) 線形領域 ($|V_G| > |V_{th}|$, $|V_D| < |V_G - V_{th}|$). (c) ピンチオフ開始時 ($|V_G| > |V_{th}|$, $|V_D| = |V_G - V_{th}|$). (d) 飽和領域 ($|V_G| > |V_{th}|$, $|V_D| < |V_G - V_{th}|$).

$V_G = 0$ V のときにはチャネルにキャリアが蓄積されていないため、 V_D を印加しても基本的には I_D が流れない (図 1.5 (a)). しだいに $|V_G|$ を大きくしていき、絶縁膜／半導体界面に存在するトラップ等によって決まる閾値電圧 V_{th} を超えると、ソース電極から半導体／絶縁膜界面にキャリアが注入され、 V_D を印加することで I_D を観測することができる。以下では V_G の値を $|V_G| > |V_{th}|$ を満たして一定とし、 V_D の値を変化させたときの I_D に着目する。 $|V_D|$ が $|V_G - V_{th}|$ よりも十分小さい領域では、キャリアがチャネル中に一様に分布しており、チャネル抵抗を一定とみなせる。すなわち、 V_D と I_D の関係がオームの法則にしたがう。この領域を線形領域と呼ぶ (図 1.5 (b)). $|V_D|$ を大きくしていくと、 $V_D = V_G - V_{th}$ のときにドレイン電極とゲート電極間の電位差がなくなり、ドレイン電極近傍のキャリア蓄積層が消滅する、ピンチオフと呼ばれる現象が起きる (図 1.5 (c)). 以降、さらに大きな $|V_D|$ を印加しても、過剰の V_D はドレイン電極とピンチオフ領域間のキャリアが蓄積されていない領域 (空乏領域) の拡大に消費され、実効的にチャネルにかかる電圧が一定となり、 I_D がほとんど変化しなくなる。この領域を飽和領域と呼ぶ (図 1.5 (d)). ただしここでは、チャネル長 L が十分に長く、空乏領域の拡大による実効的なチャネル長の変化は無視できるとしている。トランジスタ特性を測定する際には、 V_D を一定として V_G を変調して得られる、飽和領域、線形領域それぞれについての $I_D - V_G$ 特性 (伝達特性) と、 V_G をいくつかの値で一定として V_D を変調して測定したときの $I_D - V_D$ 特性 (出力特性) を測定する。

1.2 高移動度有機半導体の開発

有機半導体は、正孔をキャリアとする p 型半導体と電子をキャリアとする n 型半導体に大別される。ただし、添加する不純物の種類によって p 型と n 型を作り分けている無機半導体とは異なり、有機半導体は基本的には真性半導体である。すなわち、本質的には、p 型になりやすい、あるいは正孔の輸送に適した材料と、n 型になりやすい、あるいは電子の輸送に適した材料という区別になる。実際に有機半導体において p 型になるか n 型になるかを決定するのは、分子の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) および最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) とキャリアを注入する電極の仕事関数の関係である。材料の HOMO 準位と電極の仕事関数が近い場合、電極から HOMO への正孔の注入が起こりやすく、p 型として動作する。p 型半導体として知られる材料の HOMO 準位は約 -5.0 eV 程度であるため、電極材料としては仕事関数の深い Au 等が使われることが多い。一方で、材料の LUMO 準位と電極の仕事関数が近い場合、電極から電子の注入が起こりやすいため、n 型半導体として動作する。大気安定な n 型半導体として知られる材料の LUMO 準位は約 -4.0 eV 程度であるが、こちらについても現状は電極材料として Au を使うことも多い。電極の材料によって、p 型駆動と n 型駆動の両方が可能であることを報告した例もある。代表的な有機半導体材料である pentacene (図 1.6 (a)) の場合、HOMO は約 -5.0 eV で LUMO は約 -3.2 eV である。電極として仕事関数が 5.1 eV の Au を用いた場合には p 型として動作し、仕事関数が 2.9 eV の Ca を用いた場合には n 型として動作することが報告されている (図 1.6 (b)) [34]。

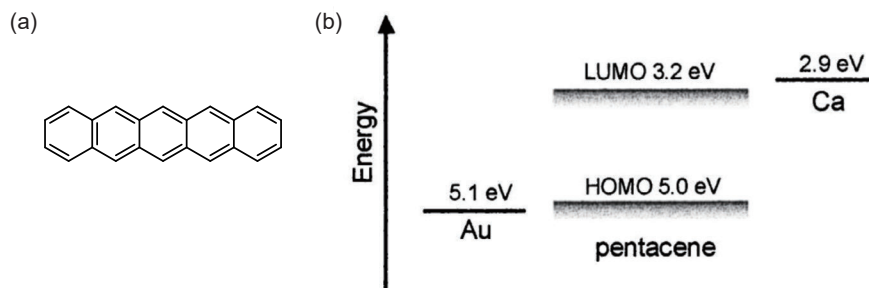


図 1.6 pentacene へのキャリア注入 [34]. (a) pentacene の構造式. (b) pentacene と電極のエネルギーダイアグラム. (文献 [34] より引用.)

以上のようなキャリアによる区別の他に、低分子有機半導体と高分子有機半導体という区別がある。塗布製膜やキャリアドーピングの容易さの観点から高分子材料についても盛んに研究が行われているが [35, 36]、本研究では、配向制御によって結晶性薄膜を得られ、高いキャリア輸送特性を示す低分子有機半導体に主眼を置いた。以下では低分子材料について p 型材料と n 型材料それぞれの変遷を述べる。

1.2.1 p 型有機半導体材料

図 1.7 に典型的な p 型半導体材料の構造式を示す。最も代表的なものとして、複数のベンゼン環が縮環したアセン系化合物の一種である先述の pentacene (図 1.7 (a)) が挙げられる。真空蒸着法による製膜が一般的であり、p 型として駆動するときの移動度として $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が報告されている [37]。有機半導体の物性研究に広く用いられる p 型半導体材料としては、rubrene (図 1.7 (b)) が挙げられる。physical vapor transport (PVT) という手法によって高品質の単結晶を製膜できる。2004 年に移動度の負の温度依存性 [38] および 2005 年に Hall 効果 [11, 12] が観測され、有機半導体結晶中においてもキャリアが分子間に Bloch 波として非局在化したバンド伝導が可能であることが明らかとなった。また、rubrene 単結晶を静電気力によって基板に貼り付けて作製した OTFT の 4 端子測定において得られた $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値は、これまでに報告されている有機半導体の移動度の中でベンチマークとなる値の一つである [39]。

上述の 2 つの材料は、基礎的な物性研究に適した材料ではあるものの、溶解性はほとんどなく、溶液プロセスとの適合性という点では実デバイス応用に適していない。デバイス作製の低コスト化を見据えると溶液プロセスの導入は重要である。これに関して S. K. Park らは、2001 年に J. E. Anthony らが開発した 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene (TIPS-pentacene) (図 1.7 (c)) [40] を用い、低温での溶液プロセスによる製膜とその OTFT 特性について報告した [41]。塗布膜でこれまでに $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度が報告されている [42]。さらに高性能な材料として、ベンゼン環とヘテロ環が縮環したヘテロアセン系化合物についての研究が盛んに行われている [43]。代表的な材料としては、[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (BTBT) 誘導体 (図 1.7 (d)) や dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNNT) 誘導体 (図 1.7 (e)) が挙げられる。アルキル基を導入することで溶解性を向上させ、溶液プロセスとの適合性を付与した材料として、例えば C_8 -BTBT はダブルショットインクジェット法によって製膜した単結晶膜で $16.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という移動度が報告されており [13]、 C_{10} -DNNT についてもトランジスタ特性測定と Hall 効果測定の両方から $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という移動度が報告されている [14]。さらに、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液晶性材料である 2-decyl-7-phenyl-[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (Ph-BTBT-10) (図 1.7 (f)) は、スピコート法によって得られた多結晶膜に $120 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理を加えることでフェニル基同士が向かい合った 2 層構造に転移し、ボトムゲート-トップコンタクト構造で $14.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、ボトムゲート-ボトムコンタクト構造で $13.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値を示すことが報告されている [16]。また、溶解性は低いものの、蒸着膜で高い性能が報告されている材料として 2,9-diphenyldinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DPh-DNNT) (図 1.7 (g)) [44, 45] がある。フレキシブル基板上で 2 V の低電圧駆動で移動度 $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示し、 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ という高温にも耐久性のある OTFT の報告 [46] や、移動度の他にトランジスタの重要な性能指標である接触抵抗として OTFT で現時点で最小の $29 \text{ } \Omega\text{-cm}$ という値が 2019 年に報告されている [47]。

BTBT や DNNT よりもさらに π 共役系を拡張した材料として当研究室で開発した 3,11-didecyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C_{10} -DNBDT-NW) (図 1.7 (h)) は N 字に屈曲した骨格を有しており、これによって分子の回転が抑制されるため、相転移温度が $200 \text{ }^\circ\text{C}$ を

超える高い熱耐久性を示す。溶液プロセスによって作製した単結晶膜は $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度を示し、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱ストレスを加えても移動度が低下しないことが報告されている [15]。さらに最近では、同じく DNBDT 骨格でアルキル側鎖の炭素数を 9 個とした $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ (図 1.7 (i)) が開発された。高い電気的性能と熱耐久性を維持しつつ、 $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$ と比較して 2 倍程度の高い溶解性を有していることで溶液プロセス性が向上している。これにより、塗布法で 10 cm 角近くの大幅面積で単結晶薄膜を製膜可能となり、最高で約 $12.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高移動度を示すことが報告されている [22]。この塗布法については 1.3 節で詳しく後述する。

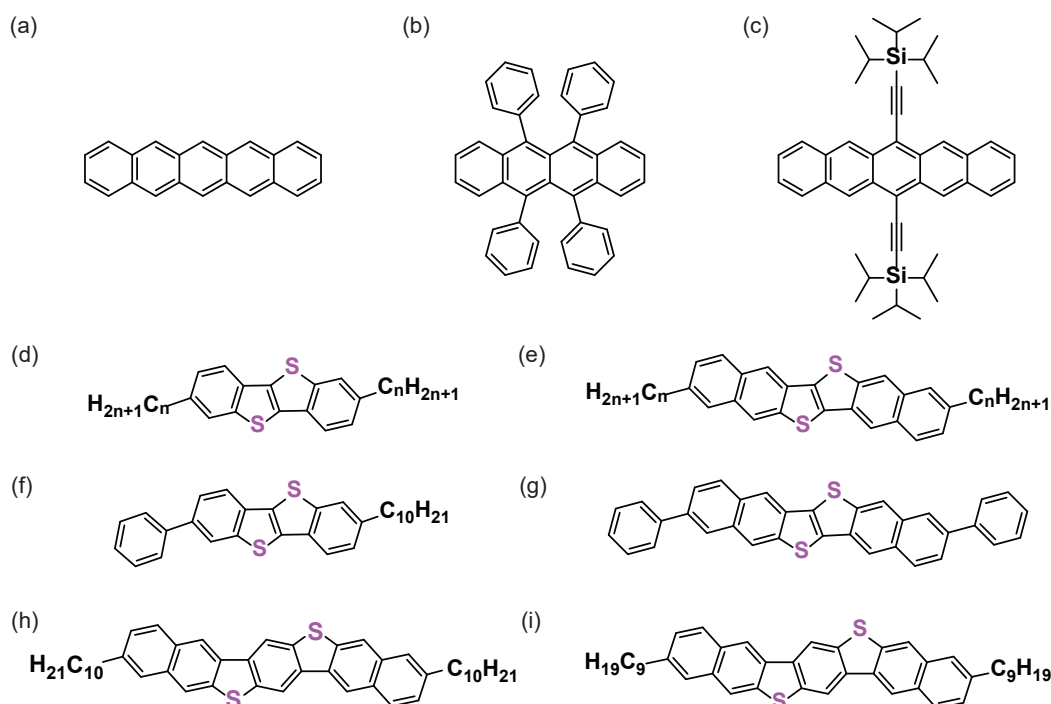


図 1.7 代表的な p 型有機半導体材料の構造式。(a) pentacene. (b) rubrene. (c) TIPS-pentacene. (d) BTBT 誘導体. (e) DNTT 誘導体. (f) Ph-BTBT-10. (g) DPh-DNTT. (h) $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$. (i) $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$.

1.2.2 n 型有機半導体材料

実用的な回路応用を見据えると、n 型有機半導体材料も不可欠である。n 型材料では電極から LUMO 準位への電子注入によって動作する。そのため、多くの n 型材料では大気中で酸素や水によって酸化されやすく、キャリア輸送特性の劣化につながる [48]。このような理由から、有機半導体においては p 型材料と比較して n 型材料の開発が遅れており、報告例が少ない。図 1.8 に代表的な材料の構造式を示す。基本的な設計指針としては、クロロ基やシアノ基等の電子求引性置換基の導入によって LUMO 準位を深くし、 -4.0 eV 程度以下とする方法がとられており、他に、フルオロカーボン系等の置換基の導入により、結晶膜中への酸素や水等の反応種の侵入を困難にするといったことも行われる [49–51]。代表的な n 型材料としては naphthalenediimide (NDI) 誘導体と perylenediimide (PDI) 誘導体があげられる。蒸着膜とし

ては、NDI 誘導体 (図 1.8 (a)) [52] および PDI 誘導体 (図 1.8 (b)) [53] でいずれも $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度を大気下で示すことが報告されている。また、大気安定性だけでなく溶解性も向上させ、溶液プロセスとの適合性がある材料として、*N,N'*-1*H*,1*H*-perfluorobutyldicyanoperylene-carboxy diimide (PDIF-CN₂) (図 1.8 (c)) が開発されており [54], 大気下で $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示すことが報告されている [55]。その他の PDI 誘導体として、側鎖に分岐アルキル鎖を導入した *N,N'*-di((*S*)-1-methylpentyl)-1,7(6)-dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboxyimide) (PDI1MPCN2) (図 1.8 (d)) が、溶液プロセスで作製した膜で $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高い移動度を示すことが報告された [56]。また、fullerene (C₆₀) (図 1.8 (e)) や hexadecafluorocopper phthalocyanine (F₁₆CuPc) (図 1.8 (f)) も代表的な n 型半導体である。C₆₀ は hot wall epitaxy という真空プロセスを用いて製膜した膜で $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度を示すことが報告されているものの、大気安定性に課題がある [57]。一方で、F₁₆CuPc は移動度が $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とそれほど高くないものの [58], 大気安定性が高く、CMOS 論理回路の n 型材料としても用いられている [59]。

これまでに開発されている高移動度 p 型半導体材料では図 1.9 (a) のようなヘリングボーン型と呼ばれる結晶構造を取ることが典型的である一方で、n 型材料については図 1.9 (b) のようなブリックワーク型と呼ばれる結晶構造をとることが多い。これらの構造を比較すると、ブリックワーク型はヘリングボーン型と比較して横方向の分子軌道の重なりが弱いことが見て取れ、このことが n 型材料の移動度向上が難し

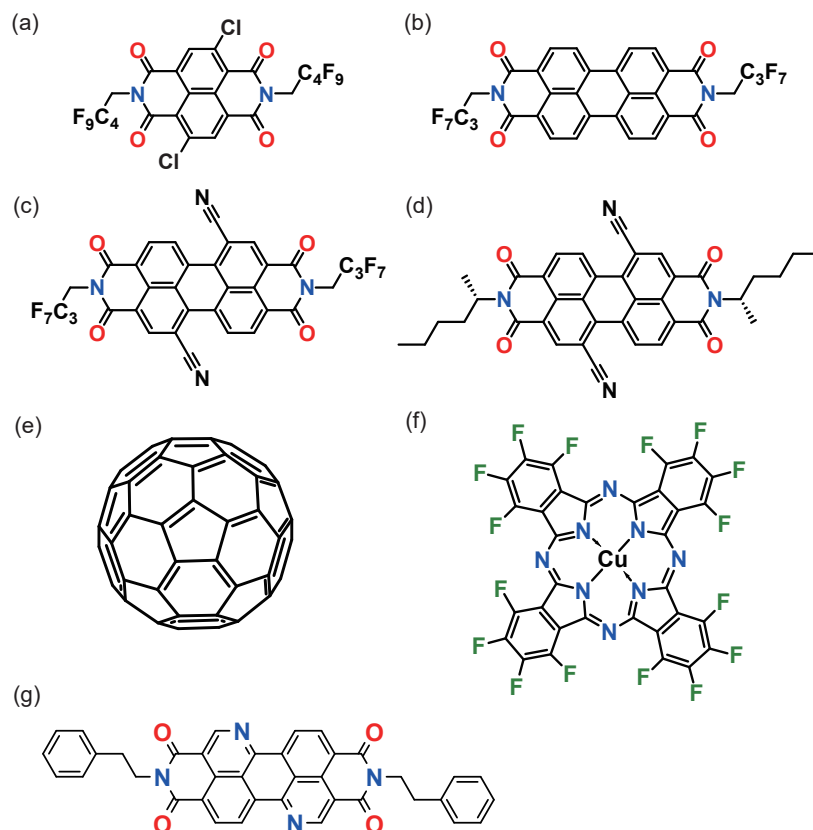


図 1.8 代表的 n 型有機半導体材料の構造式。(a) NDI 誘導体の一種 [52]。(b) PDI 誘導体の一種 [53]。(c) PDIF-CN₂。(d) PDI1MPCN2。(e) C₆₀。(f) F₁₆CuPc。(g) PhC₂-BQQDI。

い一因となっていると考えられる。そこで近年、当研究室で新たに 3,4,9,10-benzo[de]isoquinolino[1,8-gh]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI) 骨格が開発された [17]。BQQDI 骨格は、化学的安定性の向上や分子間の相互作用の増加を志向して、 π 共役骨格中に窒素原子を含んだ構造となっている。フェニルアルキル基を導入した PhC₂-BQQDI (図 1.8 (g)) で、塗布法により製膜した単結晶膜で 3.0 cm² V⁻¹ s⁻¹ という高い移動度を示しており、Hall 効果の観測にも成功している [17,18]。

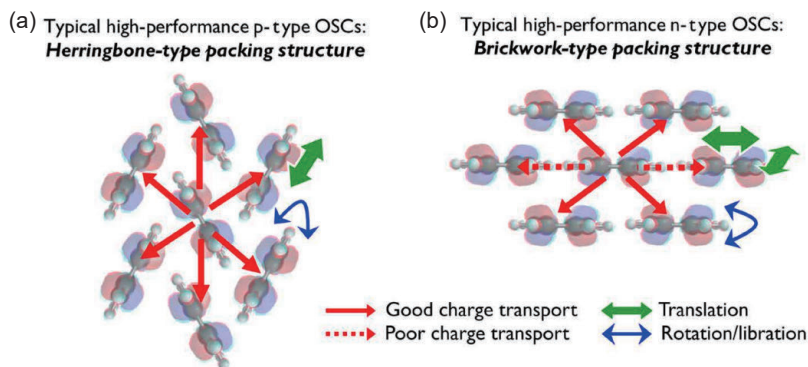


図 1.9 高移動度有機半導体の結晶構造 [17]。典型的な (a) 高性能 p 型有機半導体材料に見られるヘリングボーン構造, および (b) 高性能 n 型有機半導体材料に見られるブリックワーク構造. (文献 [17] より引用.)

1.3 有機半導体膜の塗布技術

以上で述べたような有機半導体材料が実際のデバイスに用いられたときの性能は膜質に大きく左右される。すなわち、材料の進歩に併せて製膜技術の開発も非常に重要である。ここでは特に、塗布法による製膜技術について述べる。

スピコート法は最も基本的な塗布法である。図 1.10 にスピコート法の模式図を示す。基板に有機半導体溶液を滴下して高速で回転させることで、比較的均一な半導体膜の塗布が可能である。数分程度の短時間で完了する簡便な手法であるが、この手法で得られる有機半導体膜の多くが、多結晶質になるという問題がある。材料の性能を最大限に発揮するためには、配向が揃っていてキャリア伝導方向に結晶粒界のない、単結晶性の膜を利用することが望ましい。

この観点から、溶液を保持させることによって形成されるメニスカスを利用した、meniscus guided

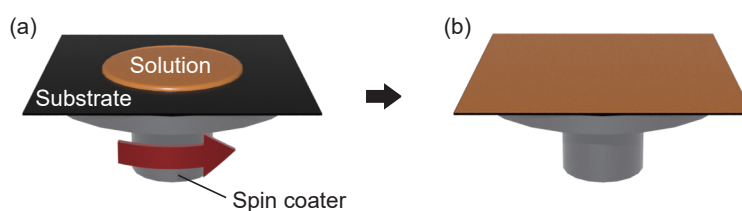


図 1.10 スピコート法の模式図。(a) 基板をスピンコーターにセットし、基板中央に溶液を滴下して高速で回転。(b) 製膜が完了。

coating (MGC) 法 [60] に分類されるような塗布法によって特性の向上や大面積での製膜を目指す取り組みが行われてきた。2011年には G. Giri らが、半導体溶液をブレードに保持して一方向に掃引 (shearing) する solution-shearing 法 (図 1.11 (a)) において、掃引速度によって結晶の格子定数が変化し、電気的特性が向上することを報告している (図 1.11 (b) – (d)) [42]。また、2016年には K. Wu らが、半導体溶液に浸漬した基板を引き上げることで製膜を行う dip-coating 法において、溶媒の種類や溶液濃度、引き上げ速度といったパラメータの重要性を報告している (図 1.11 (e) – (g)) [61]。これらはいずれも、有機半導体分子が溶液から析出する際に自己集合し、配向の揃った結晶膜を得る上で製膜時のパラメータのコントロールが重要であることを示しているが、基板全面にわたって均質な結晶膜を形成して高い移動度を実現するという観点ではまだ十分とはいえない。

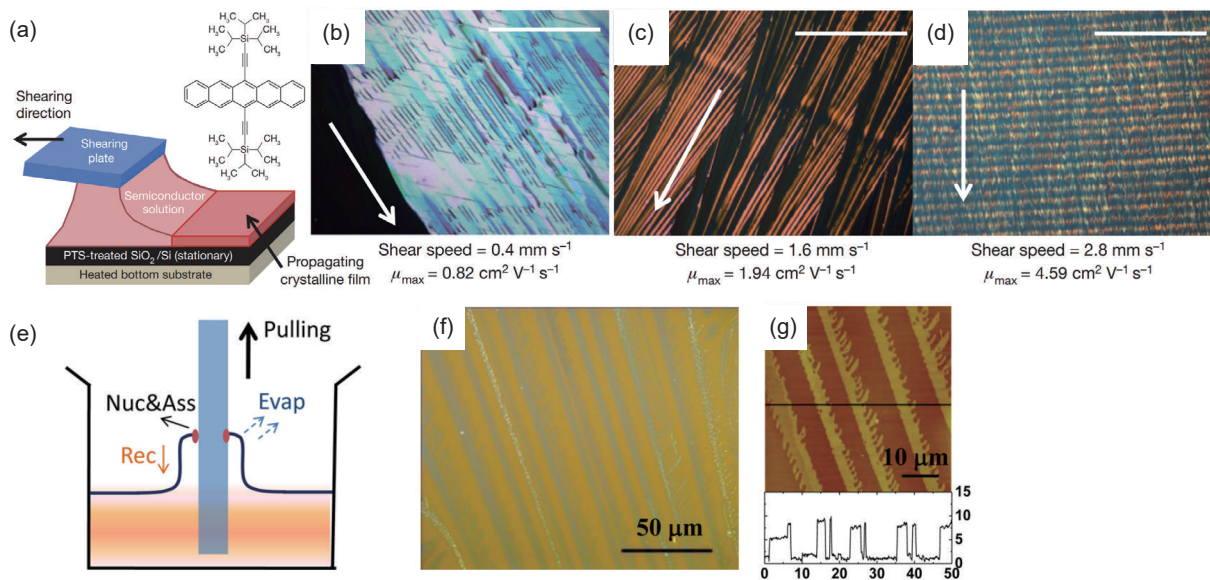


図 1.11 MGC 法に分類される塗布法の例 [42, 61]。 (a) solution-shearing 法の模式図。 (b) – (d) solution-shearing 法で製膜された TIPS-pentacene 薄膜の偏光顕微鏡像。 掃引速度は (b) 0.4 mm s^{-1} , (c) 1.6 mm s^{-1} , (d) 2.8 mm s^{-1} 。 (文献 [42] より引用。) (e) dip-coating 法の模式図。 図中の Nuc&Ass, Rec, Evap はそれぞれ核形成と集合, (溶液の) 後退, 蒸発を表す。 (f), (g) dip-coating 法で製膜された TIPS-pentacene 膜の (f) 光学顕微鏡像, および (g) 原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) 像と断面高さプロファイル (縦軸の単位は nm, 横軸の単位は μm)。 製膜は 1 mm s^{-1} , 溶媒としてオクタンを使用した。 (文献 [61] より引用。)

溶液プロセスによって良質な単結晶膜を得る取り組みとして、当研究室では 2009 年にエッジキャスト (edge-casting) 法が開発された [62]。これは、図 1.12 (a) のように基板上にガラス製のブレードを立てて半導体溶液を滴下することで、溶液の乾燥方向をブレードに向かう方向に制御し、単結晶膜を得る手法である。エッジキャスト法では、ブレードの周囲に形成されるメニスカスの大きさに単結晶膜の面積が決定されるため、得られる膜の面積は 0.5 cm^2 程度であった。次いで 2013 年には、ブレードを基板から $100 \mu\text{m}$ 程度浮かせた高さで固定し、シリンジから一定の速度でブレードに対して半導体溶液を供給し続け、同時に基板を移動させる連続エッジキャスト法を開発した [63] (図 1.12 (b))。これにより、エッジキャスト法と同様に溶液の乾燥方向をブレード方向に制御でき、基板移動によって比較的大きな面積に

渡って単結晶膜を得ることに成功した (図 1.12 (c)). この手法では, 基板移動方向に対しては, 原理的には溶液が供給し続けられる限り塗布可能である一方で, 溶液供給源が一点からのみであるため, 幅方向には 2 cm 程度が限界であり, 得られる膜の面積は最大で 20 cm² 程度であった. 産業応用を考えると, さらなる大面積化は必須である. そこで近年, 専用の装置を開発し, 溶液供給を図 1.12 (d) のようにスリットから行うことで, 9 cm 角の大面積で半導体単結晶膜の製造が可能となった [22] (図 1.12 (e)). これにより得られた C₉-DNBDT-NW の単結晶膜は高い性能を示し, 特に, 結晶成長方向が乱れやすい塗布はじめやブレードの端付近を除いた中心付近の 864 トランジスタでは図 1.12 (f) のように均一な特性で, 移動度として $10.1 \pm 0.73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られた (図 1.12 (g)). 以上のように, 塗布法により製膜可能な単結晶膜は大面積での生産が可能となっている. 近年では, 他の研究グループにおいても blade-coating 法 [20] や bar-coating 法 [64] といった手法で大面積の単結晶性薄膜を得られることが相次いで報告されており, このような単結晶膜による高性能デバイスの実用化が期待される.

また, ここで得られる単結晶膜の特筆すべき点として, 結晶性の基板上に格子をそろえて配列させ, 薄膜結晶を成長させる技術として一般的なエピタキシャル成長とは異なり, 気液界面において良質な単結晶膜を得られているということが挙げられる. さらに, 厚さはわずか 10 nm 程度のオーダーで, 面積方向には 100 cm² という巨大な膜が得られることも特徴であり, 二次元的な単結晶ナノシートといえるものである.

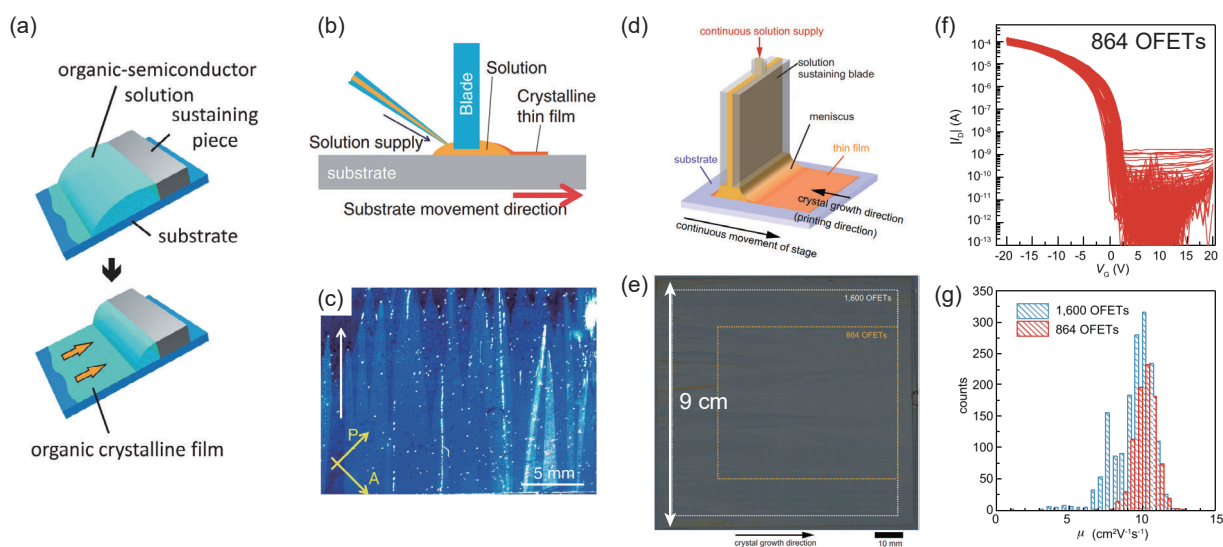


図 1.12 エッジキャスト法および連続エッジキャスト法による単結晶薄膜の製膜 [22, 62, 63]. (a) エッジキャスト法の模式図. 基板の上にガラス製のブレードを設置し, 半導体溶液の乾燥方向を一方に制御することで単結晶薄膜を得ることができる. (文献 [62] より引用.) (b) 連続エッジキャスト法の模式図. ブレードを基板から浮かせて固定し, 溶液を供給しながら基板を移動させることで, 塗布方向に大きな面積の単結晶薄膜を得ることができる. (c) 連続エッジキャスト法によって得られた C₁₀-DNBDT-NW 膜の偏光顕微鏡写真. (文献 [63] より引用.) (d) さらに大面積化のために開発された装置での塗布方法模式図. 溶液がスリットから供給されることで, ブレード幅方向にもスケールアップ可能となった. (e) 得られた 9 cm 角の C₉-DNBDT-NW 膜のレーザー共焦点顕微鏡像. (f) 中心付近の膜で作製した 864 トランジスタの飽和領域の伝達特性. (g) 得られた移動度のヒストグラム. (文献 [22] より引用.)

1.4 有機薄膜トランジスタ (OTFT) の作製プロセス

以上では、OTFT の構成要素の中で最も特徴的である有機半導体材料とその塗布法による製膜技術について述べてきた。本節ではこれらを利用して実際に OTFT を作製する手順について述べる。OTFT の作製方法は目的に応じて多種多様であるが、ここではその中でも、大規模な論理回路応用を目指すため、フォトリソグラフィ技術を利用した作製プロセスに焦点を当て、ボトムゲート-トップコンタクト構造 (図 1.4 (a)) の OTFT 作製を例に述べてそれらに付随する課題について言及する。OTFT に限らず積層デバイスは、下から順番に各構成層を積み上げていく作り方が一般的である。ここでもそれに倣い、基板、ゲート電極、絶縁膜、半導体製膜、ソース/ドレイン電極の順に述べる。

1.4.1 基板

シリコンウエハ上でのプロセスで作製していく MOSFET と異なり、OTFT においては基板選択の自由度が高い。材料の初期評価等においては、作製が簡便であることから熱酸化膜付き doped-Si 基板を用いることも多いが、実際のデバイスを作製する際にはガラス基板のような硬い材料に限定されず、フレキシブルなフィルム基板を用いることができる。これは、OTFT 作製のプロセス温度が全体を通して 200 °C 程度以下と、無機半導体デバイスの場合と比べて低温であるためである。フィルム基板の究極の例としては、2013 年に M. Kaltenbrunner らが、シャドウマスクを用いた電極パターンニングと陽極酸化法によるアルミナゲート絶縁膜形成、真空蒸着による半導体膜形成を用いて、わずか 1.2 μm の非常に薄い polyethylene naphthalate (PEN) 基板上で 3 g m^{-2} という超軽量のフレキシブルデバイスを実現できることを報告している [6]。一方で、フォトリソグラフィと組み合わせた高精細パターンニングと高性能な塗布型半導体膜を利用して高速動作する論理回路に応用することを考えると、プロセス中の熱や溶剤等によりわずかに数マイクロメートルの収縮が起きることが、それぞれの層間の位置ずれという大きな問題につながる。これを解決するための方策としては、プロセス中の収縮がほとんど起きないガラスに対して Polyimide (PI) が結合した基板を利用してデバイス作製を行い、最後に laser lift-off (LLO) [65] と呼ばれる手法によってガラスと PI 間の結合を切断することが挙げられる。これによりガラス基板上での作製とほぼ同様のデバイス作製が可能となるが、一方で高価なレーザー照射装置 (LLO 装置) が必要となる。本研究においては、転写法の開発により基板を熱や溶剤にさらさずにデバイス作製することを可能にし、塗布型半導体膜を用いて食品用ラップ上での OTFT 作製 (2.3.4 項) や PEN 基板上での CMOS 論理回路作製 (学術雑誌に刊行される予定のため非公開) を行った。

1.4.2 ゲート電極

ゲート電極材料の代表例としては Ag や Au, Al 等が挙げられる。形成手法としては、 10^{-4} Pa 程度の真空中で電極材料 (蒸着源) を加熱して気化あるいは昇華させ、蒸着源から一定の距離で設置した基板上に製膜する真空蒸着法が現在のところ主流である。加熱の手法も様々であるが、タングステン等でできたボートに通電し、ジュール熱によって加熱を行う抵抗加熱が代表的である。本論文中でも、真空蒸着法と

表記した場合には特に言及しない限りでは抵抗加熱型である。

上記のように基板全面に製膜された電極のパターニング方法として、フォトリソグラフィについて述べる。フォトリソグラフィは、無機半導体デバイス製造においても広く用いられる一般的なプロセスである。フォトレジストと呼ばれる感光性の材料を成膜し、光を照射（露光）した箇所としていない箇所でパターニングを行う。図 1.13 に概要を示す。まず、目的の電極パターンの形成手法により、フォトレジストを保護層として溶液等によって不要な箇所を除去する「エッチング」とあらかじめフォトレジストのパターンを形成してから電極膜を真空蒸着等で形成し、最後にレジストを除去することで、レジスト上の電極材料を同時に除去する「リフトオフ」に大別できる。さらに、用いるフォトレジストの種類として、露光された箇所が現像時に溶解する「ポジ型」と、露光された箇所が現像時に残る「ネガ型」に区別される。ここではエッチングプロセスを例に手順を述べる。まず、基板上に全面に製膜された電極材料上にフォトレジストをスピコート法等によって塗布する（図 1.13 (a)）。フォトレジストの種類に応じて適切にベイク（プリベイク）を行った後、露光を行う（図 1.13 (b)）。露光の波長は様々であり、代表例としては高圧水銀灯の i 線（波長 $\lambda = 365 \text{ nm}$ ）が挙げられる。短波長であるほど微細なパターニングが可能である。露光時には、使用する光の波長を透過する合成石英のような基材上にクロムのように透過しない材料をパターニングしたフォトマスクを用いてパターンを形成することが一般的である。なお、本研究ではほとんどの実験において、レーザー（ $\lambda = 375 \text{ nm}$ ）によりフォトマスクなしで目的のパターンを直接描画

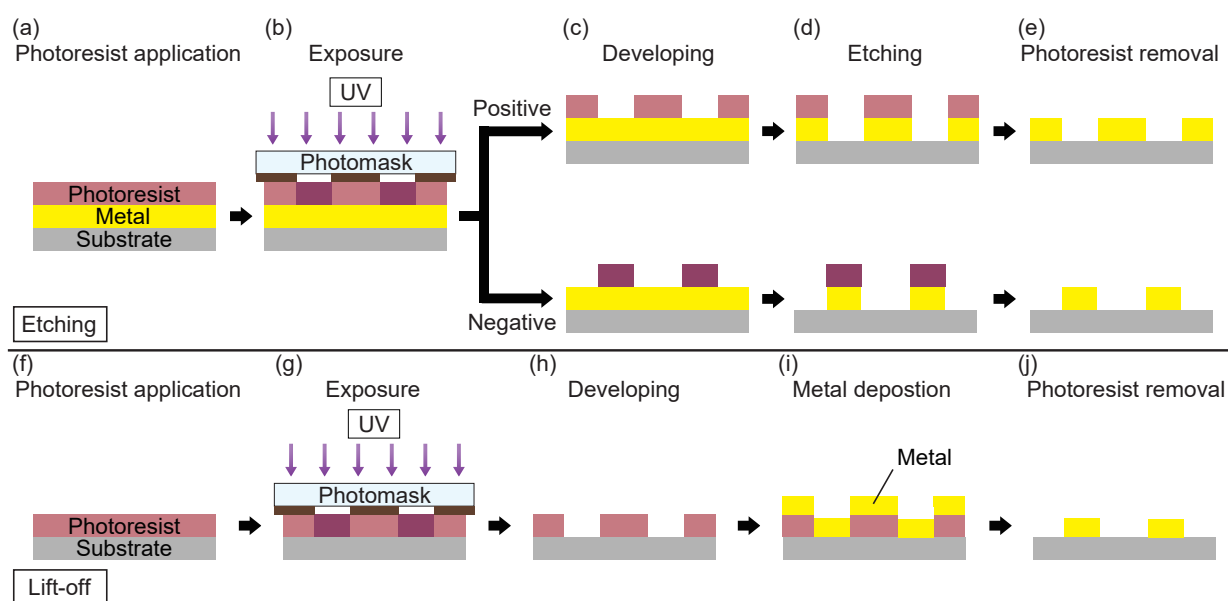


図 1.13 フォトリソグラフィプロセスの模式図。(a) – (e) エッチングプロセスの工程。(a) 金属材料上にフォトレジストを製膜。(b) 露光。フォトマスクを用いてパターンを形成する。(c) 現像。フォトレジストが「ポジ型」か「ネガ型」かによってレジストが残る箇所が異なる。(d) エッチング。金属材料を溶かす溶液に浸漬する。(e) 剥離。(f) – (j) リフトオフプロセスの工程。ここでは「ポジ型」のフォトレジストを用いたリフトオフプロセスについての模式図を示す (f) 基板上にフォトレジストを塗布。(g) 露光。(h) 現像。(i) 金属材料の製膜。(j) レジストの剥離液に浸漬し、レジスト上部の金属材料ごと基板から剥離する。金属材料自体は剥離液に溶解しないため、剥離後に基板に再付着しないように注意する必要がある。

可能なマスクレス露光機を使用した。露光後に必要に応じてベイク（ポストベイク）を行った後、現像液に基板を浸漬する（図 1.13 (c)）。ここで先述のように、「ポジ型」と「ネガ型」によって露光箇所が現像液に溶解する場合と残る場合に分かれる。以降、金属材料を溶解させるエッチング液に浸漬するプロセス（図 1.13 (d)）および剥離液に浸漬してレジストを除去するプロセス（図 1.13 (e)）はそれぞれのレジストで共通である。リフトオフプロセスは、金属を製膜するタイミングが現像後となるだけで、基本的には同様である（図 1.13 (f) – (j)）。

以上でフォトリソグラフィプロセスの概要を述べたが、この工程中では現像液やエッチング液、剥離液といった溶剤を使用する。後のソース／ドレイン電極形成についても同じであるが、下地層のフォトリソグラフィ溶剤への耐性を十分に考慮する必要がある。

1.4.3 絶縁膜

代表的な絶縁膜としては、化学気相蒸着（chemical vapor deposition: CVD）法によって製膜可能な parylene があげられる。CVD ではまず原料となる *p*-xylene 系モノマーの二量体を真空中で 170 °C 程度で加熱して気化させ、さらに 690 °C に加熱してダイマーを開裂させる。これが、目的の基板が設置された室温のチャンバー内に入ることで、ラジカル重合によってポリマー状態となり、基板上に製膜される。溶液を用いず、基板がほとんど加熱されないため、薄いフィルム基板上でのデバイスに用いられる他 [8]、溶剤耐性が比較的高いため、塗布型の電極や半導体と組み合わせて用いられる [66]。

他に、低電圧駆動デバイスを実現するため、一般的な有機絶縁膜よりも比誘電率の大きい酸化アルミニウムも広く用いられている。原子層堆積法（atomic layer deposition: ALD）[21] や、プラズマ酸化処理による非常に薄い膜形成 [67]、陽極酸化法と呼ばれる電気化学的手法 [6, 68] 等、いくつかの製膜方法が知られている。

絶縁膜についても塗布法で製膜できれば、プリントエレクトロニクスのさらなる発展が期待できる。これまでに紫外光あるいは熱で架橋する高分子絶縁膜上に半導体膜を塗布して OTFT を作製した報告例もあるが [69, 70]、次項でも述べるように、絶縁膜に対しては多くの要求があるために全てを満たす材料の開発が難しく、十分に進んでいるとは言えないのが現状である。

1.4.4 半導体層およびソース／ドレイン電極

最後に半導体層およびソース／ドレイン電極について述べる。半導体膜を製膜するための塗布法の詳細については既に 1.3 節で述べた。ここまでで形成した下地層の上に塗布を行う際には、塗布溶媒や塗布時の基板加熱の影響に注意する必要がある。例えば、ある程度溶剤耐性があるとされる高分子絶縁膜でも、実際には塗布溶媒によってわずかに膨潤する可能性がある。半導体／絶縁膜界面はキャリア伝導特性において非常に重要であり、塗布時に取り込まれた溶媒分子等がトラップの原因となり得る。すなわち、半導体塗布溶剤への耐性と熱耐久性、および半導体膜塗布に適した表面エネルギーを有しつつ、良好なキャリア伝導特性を示す界面を形成可能である必要があるといった多くの制約が存在することが、塗布型絶縁膜の開発において本質的に大きな問題となる。これを低減する目的で第 2 章に述べる半導体膜の転写手法を開発した。

トップコンタクト型 OTFT のソース/ドレイン電極としては Au を用いることが一般的である。フォトリソグラフィを用いたパターンニングプロセスは基本的には 1.4.2 項で述べた手順と同様であるが、半導体膜へのダメージに考慮する必要がある。これについての詳細は 3.1.2 項で述べる。本研究においては、半導体上での電極形成に付随する様々な問題を解決するため、第 3 章で真空蒸着法あるいは塗布法で形成した電極それぞれについての転写手法を開発した。

1.5 本研究の目的と概要

本章では、有機半導体を用いたデバイスの中でも OTFT の基本事項について触れ、近年の溶液プロセスによる単結晶製膜技術の発展を紹介し、一般的な OTFT の作製手法について概観した。

近年の物性研究、材料開発、そして二次元的な大面積単結晶膜塗布技術の発展により、有機エレクトロニクスデバイスは実デバイスへの応用を実現可能な水準に達しつつあり、IoT 社会を支える次世代電子デバイスとして期待される。しかしながら、実際のデバイス作製においては集積回路化プロセスの信頼性が未だ十分とはいえない。これは、理想的な性能を引き出すために各構成層のヘテロ界面の制御を印刷技術と組み合わせて実現することが求められる OTFT の本質的な課題であるといえる。

本論文では、このような積層デバイス作製時の問題を低減するため、別基板上で形成した各構成層を統合するための転写手法開発に取り組んだ。全体の概要を図 1.14 に示す。

第 2 章では、半導体/絶縁膜界面および基板の自由度を拡大することを目的とした有機半導体単結晶膜の転写手法について述べる。低分子有機半導体単結晶薄膜表面が疎水性を示すことに着目し、超親水性基板上に塗布した半導体膜を水の滴下のみで転写する簡便な手法を開発した。これにより、有機半導体単結晶のナノシートと呼べるような大面積二次元薄膜を多様な下地の上に貼り付け、一種の“ウエハ”として利用するための基礎の確立を目指した。

(第 2.4 節の内容は、学術雑誌に刊行される予定であるため、非公開とします。)

第 3 章では、良好な電極/半導体界面を得ることを目的とした電極転写手法について述べる。電子デバイスにおいて、電極は半導体と並んで重要な構成要素であり、厚さわずか数分子層の有機半導体薄膜に対してダメージを与えることなく、高精細にパターニングされた電極を形成することが求められる。まず、真空蒸着法によって形成し、フォトリソグラフィによってパターニングを行った電極を、二種類の絶縁性高分子膜を用いて電極フィルム化し、半導体膜上に転写する手法を開発した。これにより、究極に薄い単分子層の膜にさえもダメージを与えずに電極を形成し、エレクトロニクス材料として利用することを目指した。さらに、プリンテッドエレクトロニクスにおいて不可欠な塗布型電極の転写手法についても併せて開発した。

(第 4 章の内容は、学術雑誌に刊行される予定であるため、非公開とします。)

本論文においては、OTFT 製造について先端的なプロセスの開発を中心としているが、実現した転写手法のほぼ全てについて、適用が特定のヘテロ界面のみに限定されず、一般的な薄膜積層デバイス製造に応用可能であり、普遍的かつ汎用的であるといえる。また、将来的に低コスト量産プロセスとなり得るかを確認するため、各章では大面積化についても検証した。さらに、薄膜デバイスの製造だけでなく第 2 章で示すような透過型電子顕微鏡の試料作製をはじめとし、種々の物性測定用の高品質な試料作製手法としても適しており、物性研究の推進も可能にするものである。

第 2 章

有機半導体単結晶薄膜の転写手法

1.3 節で述べたように、有機半導体分子の溶剤可溶性は、わずか数ナノメートル程度の分子から高品質な単結晶ナノシートを簡便な溶液プロセスによって製膜することを可能にし、近年では約 100 cm^2 の面積の巨大な薄膜を得られるようになってきている。しかしながら、将来的に絶縁膜や電極といった他の構成要素にも印刷法を適用した低コスト製造が期待される OTFT においては、このような単結晶製膜に多くの問題を内包している。例えば、半導体材料の溶剤によって溶解・膨潤してしまう材料上での塗布は、結晶成長の阻害や電気的な特性への著しい悪影響を引き起こす可能性がある。また、フッ素系樹脂のように表面エネルギーが低い表面上では溶媒が撥かれて塗布ができない。さらに、塗布時の温度は $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度であり、無機半導体単結晶の製造温度と比較すると低いといえるものの、フレキシブルデバイスでの利用が期待されるフィルム基板としては熱耐久性が低いものや熱膨張率が大きいものが多い。以上のことから、半導体膜塗布下地層の選択肢は大幅に限定される。

このような問題を解決するため、本研究では、別基板上にあらかじめ用意した有機半導体単結晶薄膜の転写手法開発に取り組んだ。塗布法で製膜された有機半導体単結晶薄膜は、面内については π 共役骨格の相互作用により集合しており、面外方向に対してはアルキル鎖のような置換基に由来して疎水性表面を有している。これに着目し、半導体膜塗布基板の表面を超親水性とし、水に浸漬させることで半導体膜の構造を維持したまま基板から剥離することを試みた。この原理を応用することで転写手法を開発し、通常では作製が困難な表面あるいは基板上に p 型半導体を形成し、TFT 特性の評価を行った。さらに、本手法を幅広い半導体材料に対して利用可能にするため、表面に微細な凹凸を形成することで構造的に安定な超親水性ガラス基板を開発し、n 型駆動の TFT 作製にも取り組んだ。

2.1 研究背景

半導体膜のある基板上から目的の基板上に転写するという観点ではこれまでにいくつかの手法が知られている。中でも、有機半導体の物性研究の黎明期から、“flip-crystal” という手法が広く採用されていた [71–74]。これは、物理気相成長法 (physical vapor transport: PVT) で作製した rubrene 等の材料の厚さ数マイクロメートルの結晶を、刷毛等を用いて目的基板上に設置するものである。これによって、気相で成長させた半導体単結晶膜と溶媒に触れていない絶縁膜の間で良好なキャリア伝導界面を実現することができ、多くの重要な物性研究に発展した [11, 39, 74]。例えば B. Blülle らは、フッ素系高分子絶縁膜

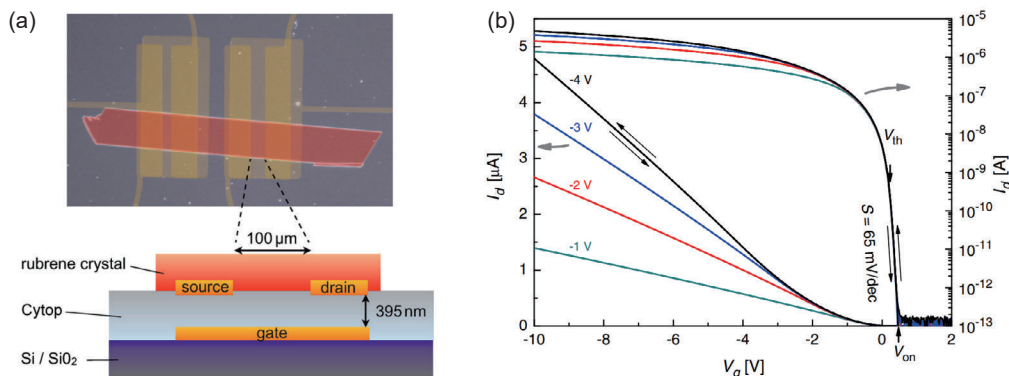


図 2.1 “flip-crystal” 法による理想的な単結晶／絶縁膜の実現 [74]. (a) 単結晶 rubrene を，“flip-crystal” 法によってフッ素系高分子絶縁膜 CYTOP 上に貼り付けた写真およびデバイス構造の模式図. (b) 室温における理論限界に近い急峻な立ち上がりを示すトランジスタ特性. (文献 [74] より引用.)

である CYTOP[®] 上に単結晶の rubrene を貼り付け、半導体／絶縁膜界面のトラップ密度の評価を行った (図 2.1 (a)). その結果、室温での理論限界に迫る急峻な立ち上がりを示すデバイスの作製に成功し、単結晶／フッ素系絶縁膜界面でキャリア伝導を阻害するトラップが非常に少ない理想的な界面であることを明らかにした (図 2.1 (b)). 一方で、このような手法は厚さ数マイクロメートル、大きさ数ミリメートルの単結晶では可能であるが、塗布法で製膜される厚さ約 10 nm、面積 100 cm² 程度の巨大な超薄膜を同様の手法で転写することは現実的とはいえない。

塗布法で製膜した半導体膜を転写、あるいは基板上に写し取る手法に関しても、これまでにいくつか報告例がある。2009 年に Q. Wei らは contact film transfer 法を開発している [75,76]. この手法では、水に可溶性犠牲層を用いている。まず、poly(3-hexylthiophene) (P3HT) のようなポリマー有機半導体を水溶性ポリマーである PEDOT:PSS 上に塗布する (図 2.2 (a)). 得られた基板の上下を反転させ、ポリマー半導体膜が転写先基板に接するように置き、水を滴下する (図 2.2 (b)). これによって犠牲層である PEDOT:PSS が溶解し (図 2.2 (c)), ポリマー半導体膜が転写先に移る (図 2.2 (d)). 2020 年には、B. Peng らも犠牲層を溶解させる転写法を開発している [77]. p 型低分子有機半導体である C₁₀-DNTT の単結晶膜を SiO₂/Si 基板上に製膜し (図 2.3 (a)), フッ素系の保護膜を製膜する (図 2.3 (b)). この保護膜としては、半導体膜にダメージを与えず、この後の水溶液のプロセスにも耐えることが要求される。続いて、フッ酸にこれらを浸漬することで SiO₂ を溶解させ、半導体膜を水溶液上に浮かせる (図 2.3 (c)). なお、フッ酸は無機半導体デバイスのプロセスにおいても重要な役割を担っているが、毒物及び劇物取締法において医薬用外毒物に指定されている試薬であるため、取り扱いに注意が必要である。多量の水を追加してフッ酸を希釈した後 (図 2.3 (d), (e)), 保護膜付き半導体膜を 2-propanol で満たされた容器に移動する。このとき、転写先基板を容器の底に用意しておく (図 2.3 (f)). 2-propanol を蒸発させることで、半導体膜と転写先基板が密着し (図 2.3 (g), (h)), 保護膜を溶解させることで転写が完了する (図 2.3 (i)). 以上の手法はいずれも犠牲層を溶解させる手法であるが、実用的な大面積での転写を考えると、このようなプロセスでは中心部に浸入する溶解液が飽和濃度に近づくにつれて溶解速度および浸透速度が遅くなり、時間がかかる。また、界面に残る犠牲層を完全に除去することは難しく、電気的特性に影響を

及ぼす可能性がある。

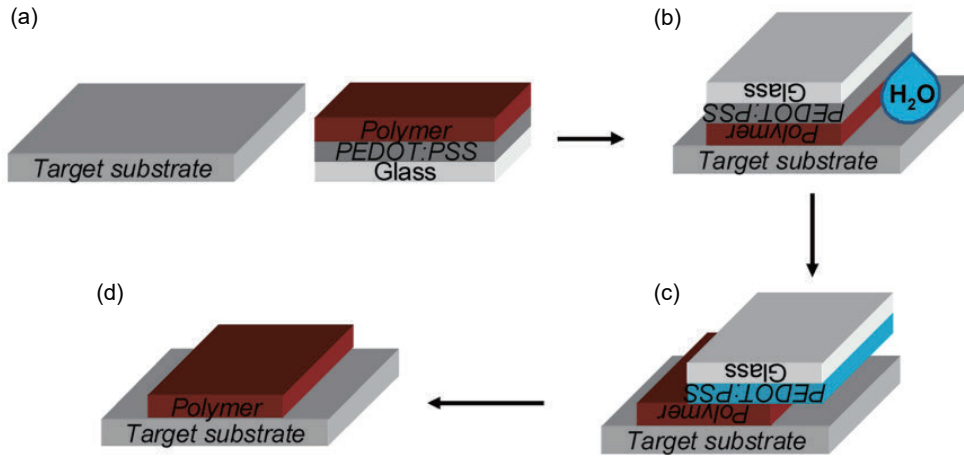


図 2.2 **Contact Film Transfer** 法 [76]. (a) 犠牲層となる PEDOT:PSS 上にポリマー半導体膜を塗布. (b) 転写先基板と半導体膜が接触するように設置して水を滴下. (c) PEDOT:PSS が溶解. (d) 半導体膜の転写が完了. (文献 [76] より引用.)

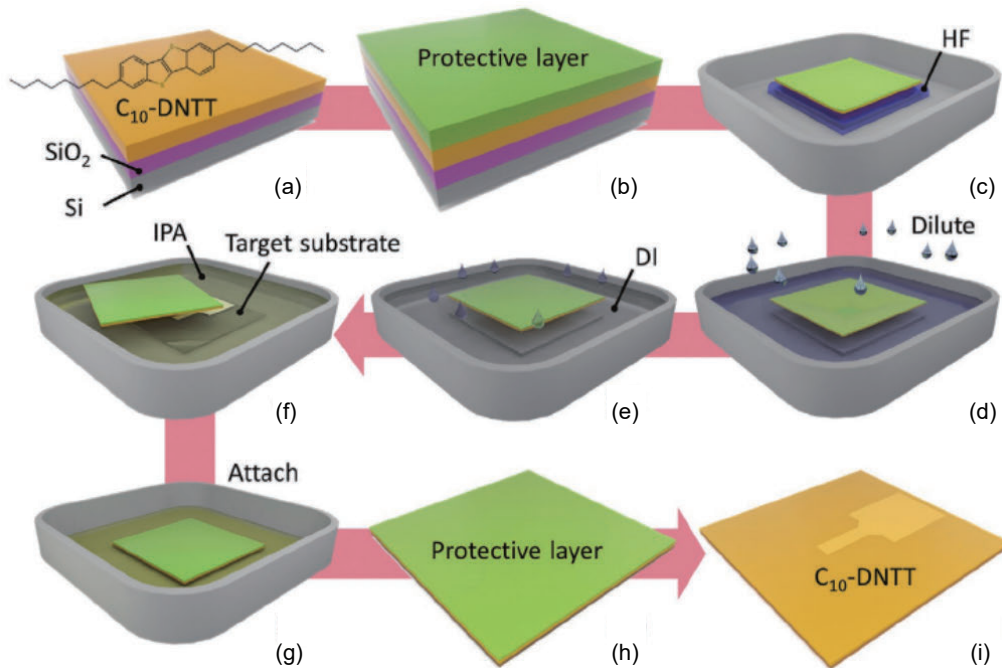


図 2.3 SiO_2 を犠牲層とした転写手法 [77]. (a) SiO_2/Si 基板上に低分子半導体単結晶膜を塗布. (b) 保護層を製膜. (c) フッ酸を滴下. (d), (e) 多量の水で希釈. (f) 転写先基板を下に設置し, 2-propanol で満たした容器に保護膜/半導体膜を移動. (g), (h) 2-propanol の蒸発によって半導体と転写先基板が密着. (i) 保護層を溶解. (文献 [77] より引用.)

2.2 フリースタANDING有機半導体単結晶膜の作製

前節でこれまでに報告されている半導体膜の転写法の例について述べたが、有機半導体材料の実デバイスへの応用を見据えたプロセスとしては、(1) 塗布法によって製膜された厚さわずか数分子層、面積で数センチメートル角スケールという二次元的な半導体膜を転写できること、および(2) 犠牲層の利用時に生じるような問題が発生しないこと、という点が重要である。本研究では、犠牲層を用いずに、大面積単結晶膜を短時間で簡便に転写可能な手法を開発した。本節ではまず、塗布型有機半導体単結晶膜の基板からの剥離手法について述べる。半導体単結晶膜表面が高撥水性を示すことに着目し、超親水性基板上に塗布を行うことで、水に浸漬させるという簡便な手法を用いた基板からの半導体膜の剥離を試みた。

2.2.1 有機半導体薄膜の水面剥離

まず、天然マイカ（株式会社ニラコ）の劈開面上に半導体薄膜の塗布を行った。天然マイカの劈開面は超親水性を示し、原子レベルに平坦であることが知られている。C₉-DNBDT-NW（図 2.4 (a)）を 1.3 節で述べた連続エッジキャスト法を用いて塗布した。半導体溶液として、C₉-DNBDT-NW の 0.02 wt% 3-chlorothiophene 溶液を用い、塗布時の基板温度は 90 °C、基板移動速度は 20 μm s⁻¹ として製膜した。図 2.4 (b) に示す偏光顕微鏡写真から、1 mm² 程度の大きさで配向の揃った単結晶ドメインを有する薄膜の成長に成功していることが確認できる。続いて、図 2.4 (c) のように、超純水で満たしたシャーレに対し、得られた C₉-DNBDT-NW / マイカ基板をゆっくりと浸漬した。その結果、基板から剥離して図 2.4 (d) のように水に浮遊した状態の C₉-DNBDT-NW 膜を得ることに成功した。

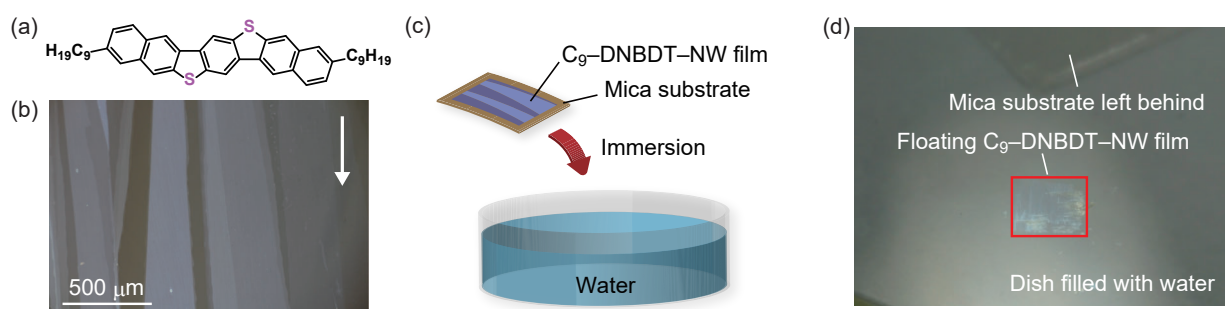


図 2.4 有機半導体単結晶薄膜の水面剥離 [78]. (a) C₉-DNBDT-NW の構造式. (b) 連続エッジキャスト法によりマイカ上に製膜した C₉-DNBDT-NW 薄膜の偏光顕微鏡写真. 矢印は結晶成長方向を示す. (c) 半導体膜/天然マイカ基板を水に浸漬させる様子の模式図. (d) 天然マイカから剥離して水に浮かんでいる C₉-DNBDT-NW 膜の写真.

2.2.2 剥離メカニズムの考察

ここで、剥離メカニズムについて考察する。一般に、塗布型有機半導体材料は、溶解性を付与させるために側鎖にアルキル基、フェニル基といった置換基が導入されていることが多い。単結晶の状態ではそれら

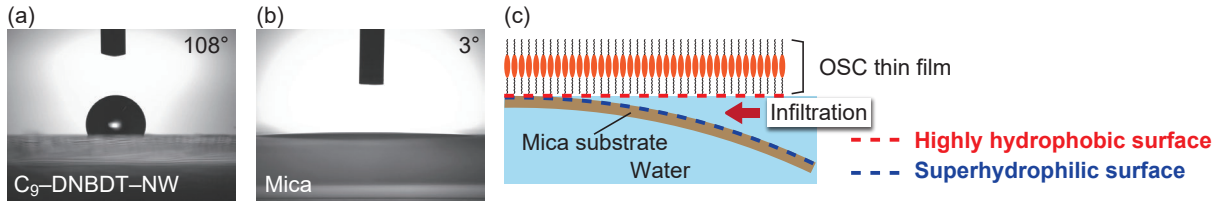


図 2.5 半導体膜剥離のメカニズムの考察 [78]. (a) C_9 -DNBDT-NW, および (b) 天然マイカ表面の水の接触角. (c) 水面剥離の様子の模式図.

が基板に対して立ったような構造をとるため、表面が疎水性となる。本研究で用いた C_9 -DNBDT-NW についても、図 2.5 (a) の写真に示されるように、水の接触角は 108° という高撥水性となっている。一方で、天然マイカ表面は図 2.5 (b) のように超親水性を示すため、図 2.5 (c) のように有機半導体単結晶/天然マイカ基板を水に浸漬すると、高撥水性の半導体膜と超親水性の基板との間に水が二次的に浸入し、疎水性相互作用によって結晶性を維持したまま半導体膜が水に浮かぶ状態となっていると考えられる。続いて、このメカニズムについてさらに定量的な考察を行う。

ある液滴が図 2.6 (a) のように固体基板表面上にあって静止しているとき、各表面張力は Young の式に従って、

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta, \quad (2.1)$$

と表される。ここで、 γ_{SV} と γ_{LV} はそれぞれ基板と液滴の表面張力、 γ_{SL} は基板と液滴間の界面張力、 θ は接触角である。液滴と基板との吸着仕事 W_A は、図 2.6 (b) のように液滴が基板に吸着している状態（終状態）から液滴と基板それぞれの状態（始状態）に戻すための仕事と考え、

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}, \quad (2.2)$$

と書ける。ここで $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ を式 2.1 を用いて書き換えることで、 W_A は、

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta), \quad (2.3)$$

となる。この式は、Young-Dupré の式と呼ばれる広く知られたものである。半導体膜が超親水性基板から剥離する際のエネルギー的な利得も、以上と同様の方法で導くことができる。剥離時の仕事 W_{exf} は、図 2.7 の模式図のような始状態および終状態を仮定することで、

$$W_{\text{exf}} = (2 \times \gamma_{\text{water}} + \gamma_{\text{OSC,sub}}) - (\gamma_{\text{OSC,water}} + \gamma_{\text{sub,water}}), \quad (2.4)$$

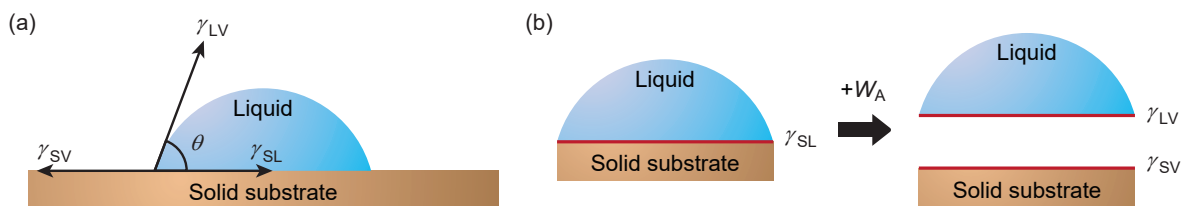


図 2.6 Young-Dupré の式の導出 [78]. (a) 液滴が基板上にあって 3 種類の界面張力が釣り合っている状態の模式図. (b) 液滴と固体表面の吸着仕事 W_A を表す模式図.

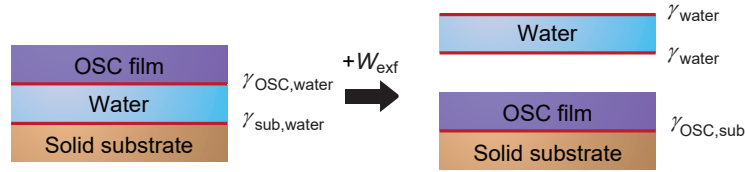


図 2.7 W_{exf} の導出 [78]. 半導体/水/基板構造 (終状態) から水と半導体/基板 (始状態) に戻すために必要な仕事 W_{exf} を表す模式図.

と表すことができる. ここで γ_{water} は水の表面張力, $\gamma_{\text{OSC,sub}}$, $\gamma_{\text{OSC,water}}$, $\gamma_{\text{sub,water}}$ はそれぞれ半導体と基板, 半導体と水, 基板と水の間の界面張力である. 式 2.1 を用いることで, $\gamma_{\text{OSC,water}}$ と $\gamma_{\text{sub,water}}$ は

$$\gamma_{\text{OSC,water}} = \gamma_{\text{OSC}} - \gamma_{\text{water}} \cos \theta_{\text{OSC}}, \quad (2.5)$$

$$\gamma_{\text{sub,water}} = \gamma_{\text{sub}} - \gamma_{\text{water}} \cos \theta_{\text{sub}}, \quad (2.6)$$

と書き換えることができる. ここで, γ_{OSC} , γ_{sub} はそれぞれ半導体膜と基板の表面張力, θ_{OSC} と θ_{sub} は半導体膜と基板表面の水の接触角である. 式 2.5, 2.6 を用いると, 式 2.4 は以下のように変形できる.

$$\begin{aligned} W_{\text{exf}} &= (2 \times \gamma_{\text{water}} + \gamma_{\text{OSC,sub}}) - \{(\gamma_{\text{OSC}} + \gamma_{\text{sub}}) - \gamma_{\text{water}}(\cos \theta_{\text{OSC}} + \cos \theta_{\text{sub}})\} \\ &= \{\gamma_{\text{OSC,sub}} - (\gamma_{\text{OSC}} + \gamma_{\text{sub}})\} + \gamma_{\text{water}}(2 + \cos \theta_{\text{OSC}} + \cos \theta_{\text{sub}}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで, 式 2.7 中の $\gamma_{\text{OSC,sub}} - (\gamma_{\text{OSC}} + \gamma_{\text{sub}})$ は, 半導体膜が基板に吸着する際の物理吸着の効果に由来する項である. 単位面積当たりの物理吸着のエネルギー E_{ad} を導入すると, 式 2.7 は

$$W_{\text{exf}} = -E_{\text{ad}} + \gamma_{\text{water}}(2 + \cos \theta_{\text{OSC}} + \cos \theta_{\text{sub}}), \quad (2.8)$$

となる. 典型的な一分子あたりの物理吸着のエネルギー (ϵ_{ad}) は 0.1 eV 程度のオーダーである [79]. 本研究で使用した C₉-DNBDT-NW についても同程度であると仮定すると, C₉-DNBDT-NW 単結晶の格子定数を用いることで, E_{ad} は 66.5 mJ m⁻² と計算できる. また, 20 °C における水の表面張力 γ_{water} は 72.8 mJ m⁻² であり, θ_{OSC} および θ_{sub} は先述の接触角測定からそれぞれ 108°, 3° と得られている. 以上の値を式 2.8 に代入することで, W_{exf} は 129 mJ m⁻² と求めることができる. すなわち, 半導体膜の表面エネルギーが低く, 水を弾く状態である一方で, θ_{sub} が 0° に近い超親水性状態であることにより, 水が半導体/基板界面に浸入して剥離が起きていると考えられる. 異なる ϵ_{ad} の値を仮定して W_{exf} の θ_{sub} 依存性を計算したプロットを図 2.8 に示す. このグラフをみると, 超親水性基板上に塗布した半導体膜は, どの物理吸着エネルギーを仮定した場合にも $W_{\text{exf}} > 0$ となっており, 水を用いて容易に剥離可能であることがわかる. 実際に, ここで用いた天然マイカの他に, UV/O₃ 処理を施したガラス基板のような超親水性を示す下地層を利用すれば半導体膜を剥離可能であることが確かめられている. 一方で, 一般的に半導体膜を形成する際の下地層としては接触角が 80° から 100° 程度であるが, そのような基板から半導体膜を剥離することは困難であり, 実際にプロットからもそれが示唆されている. 以上のような超親水性基板からの剥離は, 光触媒酸化チタンに代表されるような超親水性表面に付着した有機物が水によって洗い流される “self-cleaning” 現象と類似したものであると考えられる [80–83].

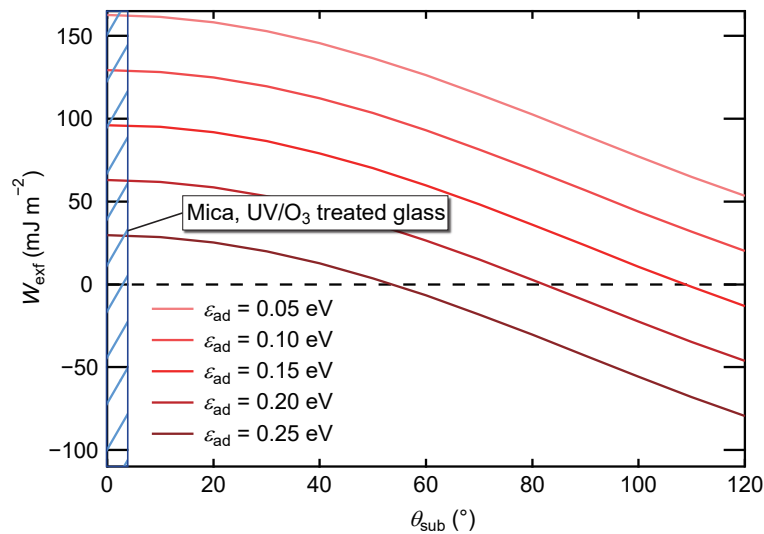


図 2.8 W_{exf} の計算 [78]. 異なる物理吸着エネルギー ϵ_{ad} を仮定した際の仕事 W_{exf} の θ_{sub} 依存性.

2.2.3 透過型電子顕微鏡による結晶性評価

基板から剥離した半導体膜の結晶性を調べるため、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) による観察を行った. 水に浮かんだ $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ 膜は疎水性相互作用によって水面で構造を保ったまま安定に存在するため、TEM グリッドで掬い取ることでフリースタンディング状態の TEM サンプルを容易に作製可能である. TEM 測定は JEM-ARM200F (日本電子株式会社) を用い、室温で行った. 測定時の入射電子の加速電圧は 80 kV とした. 図 2.9 に示す制限視野回折図形から、 $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ のヘリングボーン構造由来の明瞭なスポットが確認できた. 格子定数は $b = 7.97 \text{ \AA}$, $c = 6.19 \text{ \AA}$ と見積もられ、同じ DNBDT 骨格を有する誘導体のバルクの結晶構造の値とほぼ一致した [15,21]. すなわち、基板から剥離した有機半導体膜は分解することなく、移動度 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高品質な単結晶性の膜と同様の構造を維持していることが明らかとなった. 以上のような原理を利用して転写法に応用することで、塗布法によって作製した大面積単結晶ナノシートを様々な基板表面に貼り付けることが可能となり、一種の有機半導体単結晶“ウエハ”として、エレクトロニクスデバイスの基盤となることが期待される.

なお、有機化合物の結晶は電子線に非常に弱いことが多く、概して TEM を用いた観察に困難を伴う. 電子線によるダメージの起源としては、電子線照射箇所の局所的な温度上昇や静電的な帯電等が指摘されている [84]. 有機材料の場合、van der Waals 相互作用による弱い結びつきに由来して電子線による構造破壊が起きやすいことに加え、絶縁性の材料については帯電が大きな問題となる. 本手法で得られるフリースタンディング状態の半導体単結晶膜は、絶縁性の支持層を含んでいないために電子線の影響が軽減できており、さらに厚さ 10 nm 以下程度と薄いため、TEM サンプルとして適したものであると考えられる. したがって、塗布型有機単結晶の構造を簡便に評価するための手法としても有用であると期待できる. 本論文では詳細について触れないが、実際に複数の材料で基板からの剥離および TEM サンプル作製・観察に成功している.

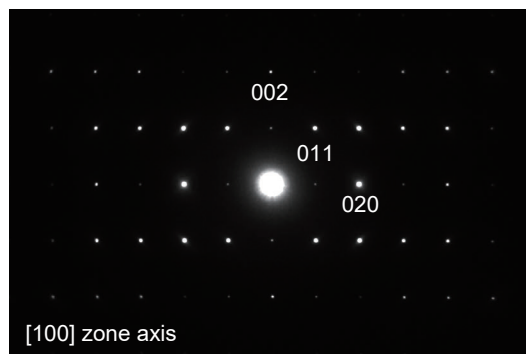


図 2.9 基板から剥離した半導体膜の TEM 観察 [78]. TEM グリッド上に載せた C_9 -DNBDT-NW 膜の制限視野電子回折図形. 観察は室温, 加速電圧 80 kV で行った.

2.3 大面積有機半導体単結晶薄膜の転写

本節では, 前節で得られた知見をもとに開発した半導体単結晶膜の転写手法について述べた後, 転写膜の結晶性の評価および本手法を用いて様々な表面上で OTFT を作製した結果について述べる.

2.3.1 半導体膜の転写手法

開発した転写手法の模式図を図 2.10 (a) に示す. 実際のデバイス作製における信頼性を考慮すると, 前節で用いた天然マイカ基板はマクロなスケールでのひび割れ等の問題があるために適していない. そこでここでは超親水性を示す塗布基板として 15 分間の UV/ O_3 処理を施した厚さ 0.7 mm の EAGLE XG[®] ガラス基板を用いた. 連続エッジキャスト法によって前節と同様にガラス基板上に C_9 -DNBDT-NW 膜を塗布した後, 半導体膜と転写先の基板とが接するように配置した. 両基板の接点付近に超純水を滴下したところ, 有機半導体膜/超親水性ガラス基板界面に水が浸入した. この際, 半導体膜は厚さわずか数分子層分の非常に薄い膜であるため, ガラス基板から剥離すると同時に静電気力によって転写先基板に物理

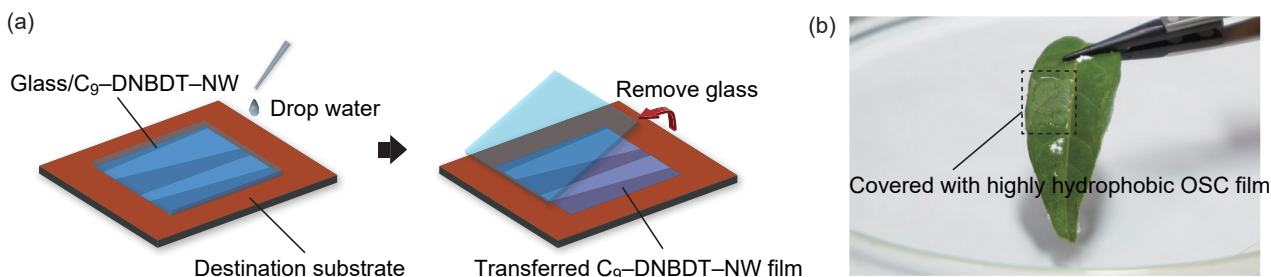


図 2.10 半導体膜の転写手法 [78]. (a) 転写手法の模式図. UV/ O_3 処理が施された EAGLE XG[®] ガラス基板上の半導体膜を転写先基板に触れるように設置して水を滴下した後, 注意深くガラス基板を除去する. (b) 表面に C_9 -DNBDT-NW が転写された葉の写真. 破線四角で囲まれた領域に C_9 -DNBDT-NW 膜があるために水が撥かれている.

吸着する。ガラス基板を除去することで、目的の基板への転写が完了する。水が浸入するプロセスに要する時間は転写膜の面積によっても異なるが、 1 cm^2 程度の転写が完了するまでの時間はわずか数秒であった。以上のような手法により、転写先の基板に対して半導体塗布溶媒が触れることや熱が加わることなく、有機半導体単結晶薄膜を転写することに成功した。通常、転写のようなプロセスではそれに関わる各層の表面エネルギーの制御が非常に重要であるが、本手法は半導体膜とガラスが水によって剥離するため、多様な表面に転写可能である。究極の例として、図 2.10 (b) では、葉の上のように塗布に適さない表面上に 1 cm^2 程度の大きさの半導体膜が転写されており、高撥水性の半導体膜で覆われた箇所が水を弾いている様子を確認できる。

転写された半導体膜の結晶性を評価するため、X線回折 (X-ray diffraction: XRD) 測定を行った。測定サンプルは UV/O₃ 処理を施した EAGLE XG[®] ガラス上に塗布した C₉-DNBDT-NW 膜を、厚さ 30 μm のガラス基板に転写して作製した。測定は R-AXIS RAPID II (株式会社リガク) を用い、線源として CuK α 線 ($\lambda = 1.54187\text{ \AA}$) を用いて室温で行った。得られた回折パターンを図 2.11 に示す。TEM 観察の結果と同様に、ここでもヘリングボーン構造に由来するスポットを確認できる。以上により、本プロセス中に半導体膜の結晶性を乱すことなく転写可能であることが確認できた。

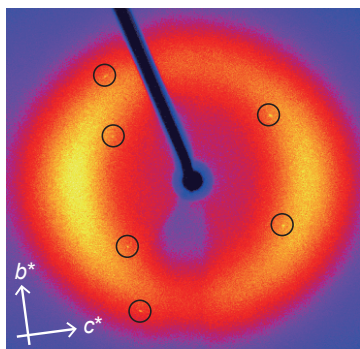


図 2.11 転写膜の XRD 測定 [78]. 30 μm の厚みのガラス基板に転写された半導体膜の X 線回折パターン。

2.3.2 OTFT のキャリア移動度評価

開発した手法を用いて転写された半導体単結晶膜の電気的特性を評価するため、OTFT を作製してトランジスタ特性の評価を行った。まず、線形領域および飽和領域の伝達特性からキャリア移動度を評価する方法について述べる。以下、座標軸を図 2.12 のように定めて導出を進める。ここでは、グラデュアルチャネル近似 (gradual channel approximation: GCA) として知られる、ドレイン電圧 V_D によって生じるチャネル平行方向の電界がゲート電圧 V_G によって生じるチャネル垂直方向の電界に対して十分に小さいという仮定を用いる。

ソース-ドレイン電極間に V_D を印加することで、チャネル中に電位勾配が生じる。チャネル中の位置 x におけるポテンシャルを $V(x)$ とし、絶縁膜/半導体界面のトラップ等によって決まる閾値電圧 V_{th} を用いると、ソース-ゲート電極間に V_G を印加したときに絶縁膜の両側にかかる電位差は $V_G - V_{th} - V(x)$

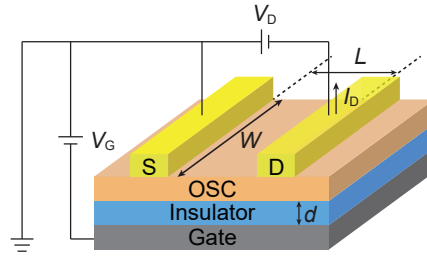


図 2.12 OTFT の模式図. S, D はそれぞれソース電極, ドレイン電極を表し, V_D , V_G , I_D , L , W , d はそれぞれドレイン電圧, ゲート電圧, ドレイン電流, チャンネル長, チャンネル幅, 絶縁膜の厚みを表す.

となる. よって, 位置 x における単位面積あたりの蓄積キャリア量 $Q_i(x)$ は,

$$Q_i(x) = C_i (V_G - V_{th} - V(x)), \quad (2.9)$$

と書ける. C_i は絶縁膜の単位面積当たりのキャパシタンスを表す. 位置 x に流れる電流 $I_D(x)$ は単位時間あたりに仮想断面を通過する電荷量であるので,

$$I_D(x) = Q_i(x)v(x)W, \quad (2.10)$$

と書ける. $v(x)$ は位置 x におけるキャリアのドリフト速度, W はチャンネル幅をそれぞれ表す. ここで, $v(x)$ はキャリア移動度 μ および位置 x における電場 $\varepsilon(x)$ を用いて以下のように書き表せる.

$$v(x) = \mu\varepsilon(x). \quad (2.11)$$

さらに, $\varepsilon(x)$ は

$$\varepsilon(x) = \frac{dV(x)}{dx}, \quad (2.12)$$

と定義される. 以上, 式 2.9, 2.11, 2.12 を式 2.10 に代入することで,

$$I_D(x)dx = \mu WC_i (V_G - V_{th} - V(x)) dV(x), \quad (2.13)$$

という関係式が得られる. 式 2.13 の両辺を $x = 0$ から $x = L$ まで積分すると, 境界条件 $V(0) = 0$, $V(L) = V_D$ から,

$$\int_0^L I_D(x)dx = \int_0^{V_D} \mu WC_i (V_G - V_{th} - V(x)) dV(x), \quad (2.14)$$

と書ける. 定常状態において, $I_D(x)$ は x によらず一定となるため, これを I_D とおいて式 2.14 を計算すると,

$$I_D = \frac{\mu WC_i}{L} V_D \left(V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right), \quad (2.15)$$

となる. 線形領域では, $|V_D| \ll |V_G - V_{th}|$ であるため, 式 2.15 は

$$I_{D,\text{lin}} \approx \frac{\mu WC_i}{L} V_D (V_G - V_{th}), \quad (2.16)$$

と近似できる．式 2.16 を見ると，線形領域では V_D に比例したドレイン電流 $I_{D,\text{lin}}$ が流れることがわかる．この領域で V_D を一定にしたときに得られる $I_{D,\text{lin}}-V_G$ 曲線を線形領域の伝達特性と呼ぶ．GCA の下では μ が V_G に依存しないので，式 2.16 の両辺を V_G で微分して整理すると，

$$\mu_{\text{lin}} = \frac{L}{W} \frac{1}{C_i V_D} \frac{\partial I_{D,\text{lin}}}{\partial V_G}, \quad (2.17)$$

という式が得られる．すなわち，線形領域の移動度 μ_{lin} は，伝達特性の傾きから求めることができる．次に，飽和領域の移動度 μ_{sat} を求める．式 2.15 から， I_D は $V_D = V_G - V_{\text{th}}$ で最大値をとることがわかる．これがピンチオフの開始する電圧である．式 2.15 からは，この電圧を境に I_D が減少していくと予想されるが，実際には 1.1 節で述べたように，さらなる V_D の増加が空乏層の増加に消費されるため，実効的にチャンネルにかかる電圧は $V_G - V_{\text{th}}$ でほぼ一定となる．したがって $V_D = V_G - V_{\text{th}}$ を式 2.15 に代入すると，

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{\mu W C_i}{2L} (V_G - V_{\text{th}})^2, \quad (2.18)$$

と書ける．式 2.18 の両辺の平方根をとると，

$$\sqrt{I_{D,\text{sat}}} = \sqrt{\frac{\mu W C_i}{2L}} (V_G - V_{\text{th}}), \quad (2.19)$$

となる．この領域で V_D を一定にしたときに得られる $\sqrt{I_{D,\text{sat}}}-V_G$ 曲線を飽和領域の伝達特性と呼ぶ．線形領域の場合と同様に式 2.19 の両辺を V_G で微分して整理すると，伝達特性の傾きと飽和領域の移動度 μ_{sat} の関係式が以下のように得られる．

$$\mu_{\text{sat}} = 2 \frac{L}{W} \frac{1}{C_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{D,\text{sat}}}}{\partial V_G} \right)^2. \quad (2.20)$$

以上のようにしてデバイスの応答速度において重要な指標であるキャリア移動度を求める式を導出できた．また，式 2.16, 2.19 から，閾値電圧 V_{th} についても伝達特性の x 切片から求められることがわかる．

ここで，実際の OTFT おいて移動度を求める際の注意点について述べる． $|V_G|$ を増加させていくとき，ある電圧を境に伝達曲線の傾きが緩やかになり，伝達曲線にこぶのような部分 (kink-down) が観測される場合がある (図 2.13) [85]．これは，電極から半導体にキャリアを注入する際の接触抵抗の影響によるものである．接触抵抗とは，金属と有機半導体のヘテロ界面におけるショットキー障壁に由来する項と，絶縁膜界面に注入されたキャリアがキャリア伝導界面に到達するまでのアクセス抵抗の和である．詳細は 3.1.1 項で述べる．T. Uemura らは，接触抵抗の V_G 依存性を調査し， $|V_G|$ が小さい領域ほどキャリアがチャンネルを伝導する際の抵抗よりも接触抵抗が支配的となることを解明した [86]．移動度の導出時に仮定した GCA においては接触抵抗の影響が無視されているため，図 2.13 のような伝達特性が得られたときに $|V_G|$ が小さい領域の傾きから移動度を見積もると，移動度の過大評価につながる．高移動度 OTFT に関する報告の中にはこのような過大評価によって得られた値を用いているものも少なくないため，注意を促す論文が近年相次いで報告されている [85–87]．

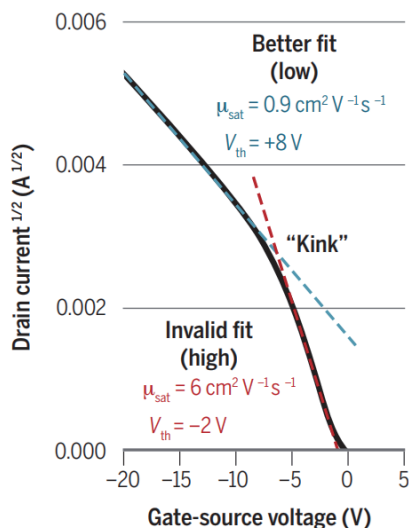


図 2.13 kink-down のある伝達曲線の例。(文献 [85] より引用.)

2.3.3 高撥水性表面での OTFT 作製

2.3.1 項で開発した単結晶膜の転写手法を用いることで、フッ素系高分子絶縁膜のように表面エネルギーが低く、通常は塗布下地として利用が困難な下地層上に単結晶膜を形成することが可能となる。ここではフッ素系高分子 CYTOP[®] を絶縁膜とした OTFT 作製の詳細について述べる。CYTOP はトラップが少ない理想的なキャリア伝導界面を形成することで知られるが [74]、水の接触角の値として 116° を示すほどの高撥水性であり、上に塗布膜を形成することが非常に困難である。本研究では、転写法を利用することで図 2.14 (a) のようなボトムゲート-トップコンタクト型の OTFT を作製した。

厚さ 100 nm の熱酸化膜が付いた *n*-doped Si 基板を acetone, 2-propanol に浸漬し、それぞれ 10 分間ずつ超音波洗浄した。CYTOP CTL-809M (AGC 株式会社) を CT-slov.180 (AGC 株式会社) で重量比 1:10 となるように希釈した溶液を調製した後、500 rpm で 10 秒、次いで 1000 rpm で 30 秒の条件でスピコートし、 50°C で 30 秒、 80°C で 30 分、 150°C で 1 時間加熱した。続いて、 C_9 -DNBDT-NW 膜を UV/ O_3 処理した EAGLE XG[®] 上に連続エッジキャスト法によって先述と同様に塗布して CYTOP 表面に転写し、 80°C で 10 時間真空乾燥を行って溶媒を除去した。この上に、2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F_4 -TCNQ) と 40 nm の Au をメタルマスク越しに真空蒸着した [88]。最後にチャンネルの周囲からの回り込み電流による移動度の過大評価を防ぐため [89]、yttrium-aluminum-garnet (YAG) レーザー (波長 $\lambda = 266$ nm) によって C_9 -DNBDT-NW 膜のドライエッチングを行ってチャンネル部の半導体膜を電氣的に孤立させた。

CYTOP 上に転写された半導体膜をレーザー共焦点顕微鏡で観察したところ、図 2.14 (b) に示すように数ミリメートルの大きさのドメインを持つ半導体膜が 1 cm 角以上の大きさに渡って転写されていることが確認できた。作製した OTFT のトランジスタ特性を図 2.14 (c) – (e) に示す。飽和領域、線形領域共にヒステリシスの小さい良好な特性を示しており、オン状態の電流値 (I_{on}) とオフ状態の電

流値 (I_{off}) の比 ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) は 10^8 以上であった。傾きから算出した移動度は飽和領域 (μ_{sat})、線形領域 (μ_{lin}) とともに $12.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に高い値を示し、24 個の OTFT の平均移動度としても $9.5 \pm 1.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この結果は、同じく DNBDT 誘導体でありアルキル鎖長の異なる C_{10} -DNBDT-NW [15] や C_8 -DNBDT-NW [21] で報告されている値と同程度である。したがって、前述の TEM 観察および X 線観察結果から期待されたように、本手法によって、半導体単結晶膜にほとんどダメージを与えず、材料本来の特性を維持したまま利用可能になったといえる。CYTOP 上に塗布型有機半導体膜を形成する手法として、プッシュコート法による高分子半導体膜の製膜 [90] や CYTOP 上に電極等をあらかじめパターニングしておくことでメニスカスの形状を制御して単結晶膜を塗布する手法 [91] が報告されているが、いずれも一定の制約がある。一方で本手法で開発した転写手法は、あらかじめ塗布下地として理想的な基板上に良質な単結晶膜を形成した後に転写できるため、非常に簡便で制約がほとんど存在しないという特長を有する。

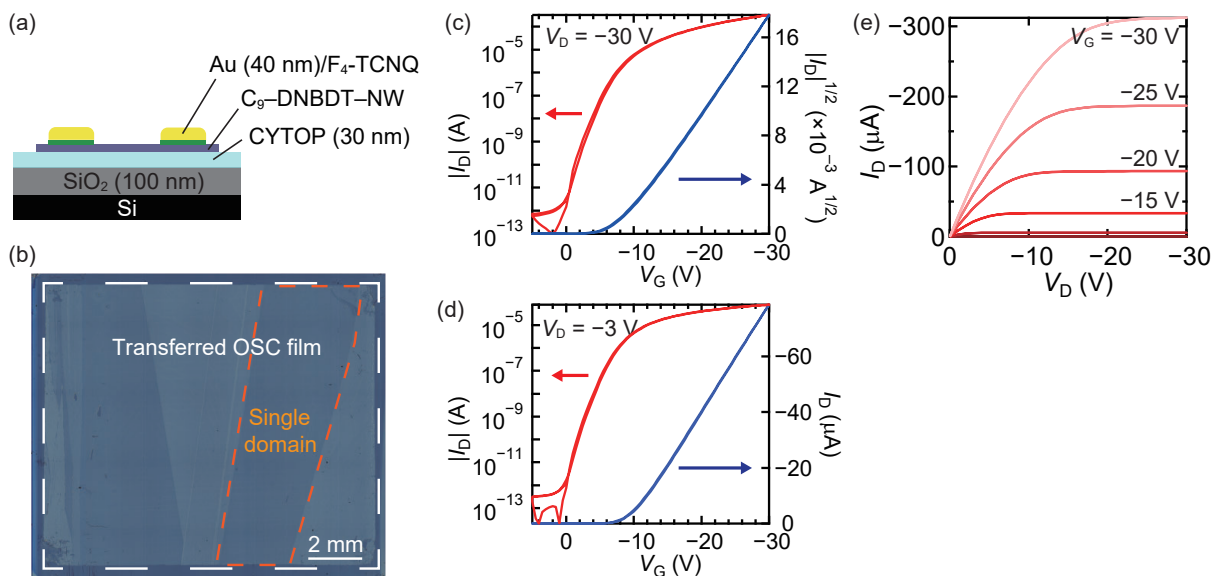


図 2.14 CYTOP 上での OTFT 作製 [78]. (a) 作製した OTFT 構造の模式図. (b) CYTOP 上に転写された C_9 -DNBDT-NW 膜のレーザー共焦点顕微鏡像. (c) OTFT の飽和領域の伝達特性. (d) OTFT の線形領域の伝達特性. (e) OTFT の出力特性. チャンネル長 (L) とチャンネル幅 (W) はそれぞれ $110 \mu\text{m}$, $540 \mu\text{m}$. 移動度の算出の際には絶縁膜の単位面積当たりのキャパシタンスとして capacitance-voltage (C - V) 測定で求めた 21.4 nF cm^{-2} を用いた.

2.3.4 フィルム基板上での OTFT 作製

1.4.1 項で述べたように、印刷技術による低温でのデバイス作製ができる有機半導体は、フィルム基板上に作製した柔らかいエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される。しかしながら、実際にはフィルム基板の耐溶剤性や熱耐久性の問題により、塗布型有機半導体膜との適合性には課題がある。本転写手法を用いることで、このようなフィルム基板上でのデバイス作製も容易となることが期待される。そこで本研究では、フィルム基板の中でも究極的な例として、食品用ラップ上での OTFT を作製を行った。ポリ

エチレンやポリ塩化ビニリデン，ポリ塩化ビニルを主成分とする食品用ラップは，安価ではあるものの，耐熱性や有機溶媒への耐性といった観点から有機半導体デバイスの支持基板としては不適當であると考えられていた。

厚さ 10 μm 程度の食品用ラップを粘着テープでガラス基板に固定し，ゲート電極として Au をメタルマスク越しに真空蒸着した．続いてゲート絶縁膜として，CVD 法によって parylene (diX-SR, 第三化成株式会社) を 200 nm 製膜した．この上に先述と同様に UV/O₃ 処理した EAGLE XG[®] 基板から C₉-DNBDT-NW 膜を転写し，厚さ 40 nm の Au をソース/ドレイン電極としてメタルマスク越しに蒸着した．最後に YAG レーザーで半導体膜のパターニングを行うことにより，図 2.15 (a) のようなボトムゲート-トップコンタクト型の OTFT を作製した．転写された C₉-DNBDT-NW 膜の偏光顕微鏡観察により，図 2.15 (b) のように基板の回転によって一斉に消光する様子が確認できたことから，高い配向性を維持していることが明らかである．トランジスタ特性を図 2.15 (c) - (e) に示す．ここで得られた特性も 13 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度の非常に高い移動度を示し，作製した 25 デバイスの平均としても 11.4 \pm 1.7 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となった．今回作製したような柔らかいデバイスは，図 2.15 (f) の写真のように，曲面に貼り付けて使用するような幅広い用途も期待される．以上の手法と同様の手順で，食品用ラップと同じく耐熱性や溶剤耐性に課題がある polyethylene terephthalate (PET) 基板 (厚さ 25 μm , テイジン[®] テトロン[®] フィルム, 帝人デュポンフィルム株式会社) 上での OTFT 作製についても取り組み，10 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を超える高移動度 OTFT の作製に成功している (図 2.16)．以上のように，高撥水性表面やフレキシブル基板といった多様な下地を選択できることは，今後の有機半導体デバイスの応用可能性を大幅に広げるものであるといえる．

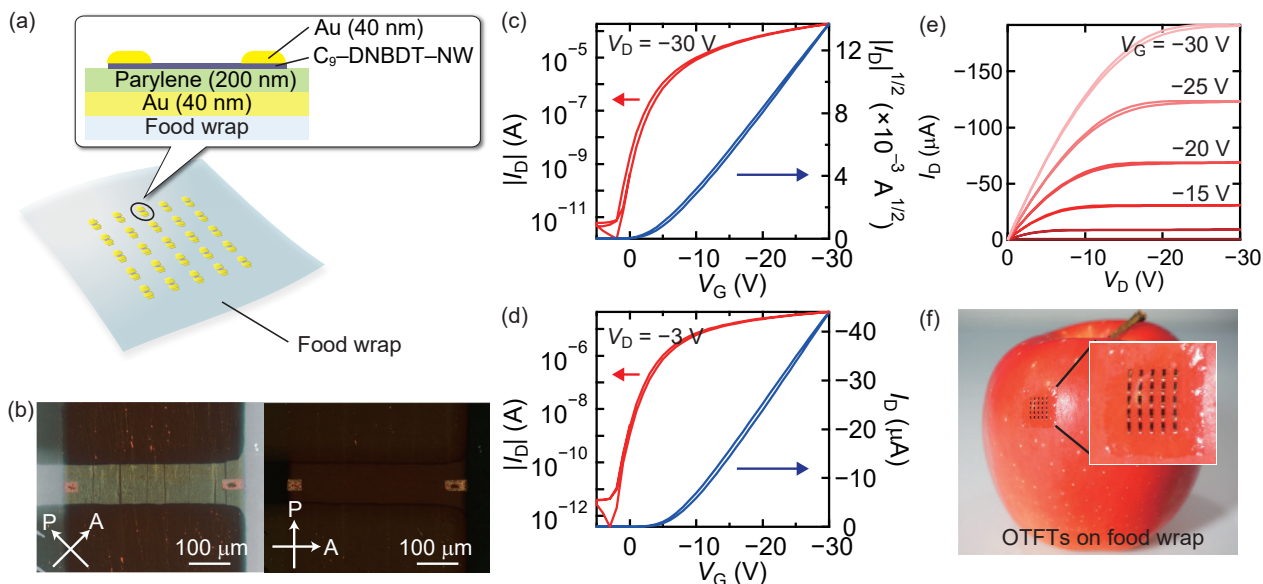


図 2.15 食品用ラップ上での OTFT 作製 [78]. (a) 作製した OTFT 構造の模式図. (b) デバイスの偏光顕微鏡写真. (c) OTFT の飽和領域の伝達特性. (d) OTFT の線形領域の伝達特性. (e) OTFT の出力特性. $L/W = 95 \mu\text{m}/335 \mu\text{m}$. C_i の値としては $C-V$ 測定で求めた 12.9 nF cm^{-2} を用いた. (f) りんご上に貼り付けられた，食品用ラップ上の OTFT アレイの写真.

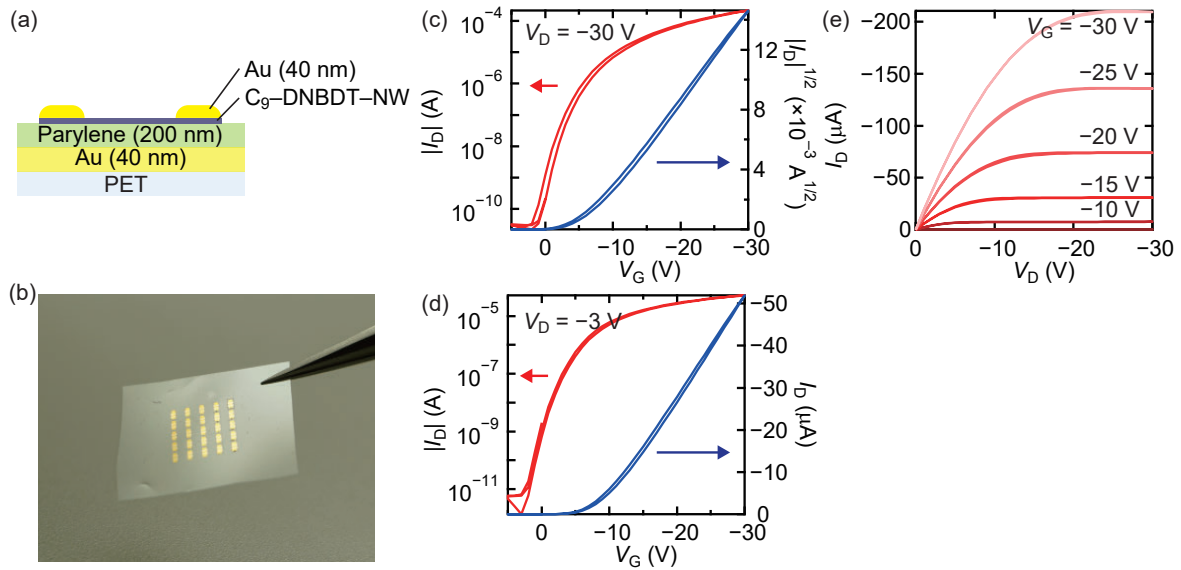


図 2.16 PET 基板上での OTFT 作製 [78]. (a) 作製した OTFT 構造の模式図. (b) デバイスの写真. (c) OTFT の飽和領域の伝達特性. (d) OTFT の線形領域の伝達特性. (e) OTFT の出力特性. $L/W = 75 \mu\text{m}/350 \mu\text{m}$. C_i の値としては $C-V$ 測定で求めた 14.3 nF cm^{-2} を用いた.

2.3.5 大面積での単結晶ナノシート転写

将来的な量産プロセスにおいて本手法を利用する上では、大面積化との適合性が非常に重要である。ここでは、数センチメートル角以上の大きさでの半導体膜転写の検証と特性のばらつきについて述べる。

2.3.3 項と同様に、100 nm の熱酸化膜付き Si 基板を acetone, 2-propanol で超音波洗浄した後、parylene を CVD 法によって 50 nm 製膜した。この上に、UV/O₃ 処理した EAGLE XG[®] 基板から C₉-DNBDT-NW 膜を転写したところ、図 2.17 (a) のように、3 cm × 3 cm の大きさで転写することに成功した。続いて転写膜の特性ばらつきを調べるため、図 2.17 (b) のようにボトムゲート-トップコンタクト型の OTFT アレイをフォトリソグラフィプロセスによって作製した。半導体膜の転写後に、真空オーブンで 80 °C、10 時間の真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、全面に 40 nm の Au を真空蒸着した。ソース/ドレイン電極のパターンを形成するため、半導体膜にダメージを与えないフッ素系ネガ型フォトリソグロフ (OSCoR4001, Orthogonal, Inc.) を利用したフォトリソグラフィを行った [92]。Au 上にレジストをスピコートし、90 °C で 1 分間のプリベイクを行った後、マスクレス露光機 (MLA 150 Maskless Aligner, Heidelberg Instruments) を用いて紫外光 ($\lambda = 375 \text{ nm}$) を照射した。80 °C、5 分間のポストベイク後、Novec[™] 7300 (3M Japan, Ltd.) に浸漬して現像を行った。続いて、Au のエッチング液である AURUM S-50790 (関東化学株式会社) でウェットエッチングを行い、15 分間流水にさらしてエッチング液残渣を取り除いた後、Novec[™] 7100 (3M Japan, Ltd.) と 2-propanol を重量比で 95:5 で混合した溶液に浸漬してレジストを剥離した。最後に、個々の OTFT のチャンネル部の半導体膜を YAG レーザーを利用したドライエッチングプロセスによって電氣的に孤立させた。

作製した 10 × 10 の OTFT アレイの飽和領域の伝達特性を図 2.17 (c) に示す。100 個の OTFT 全て

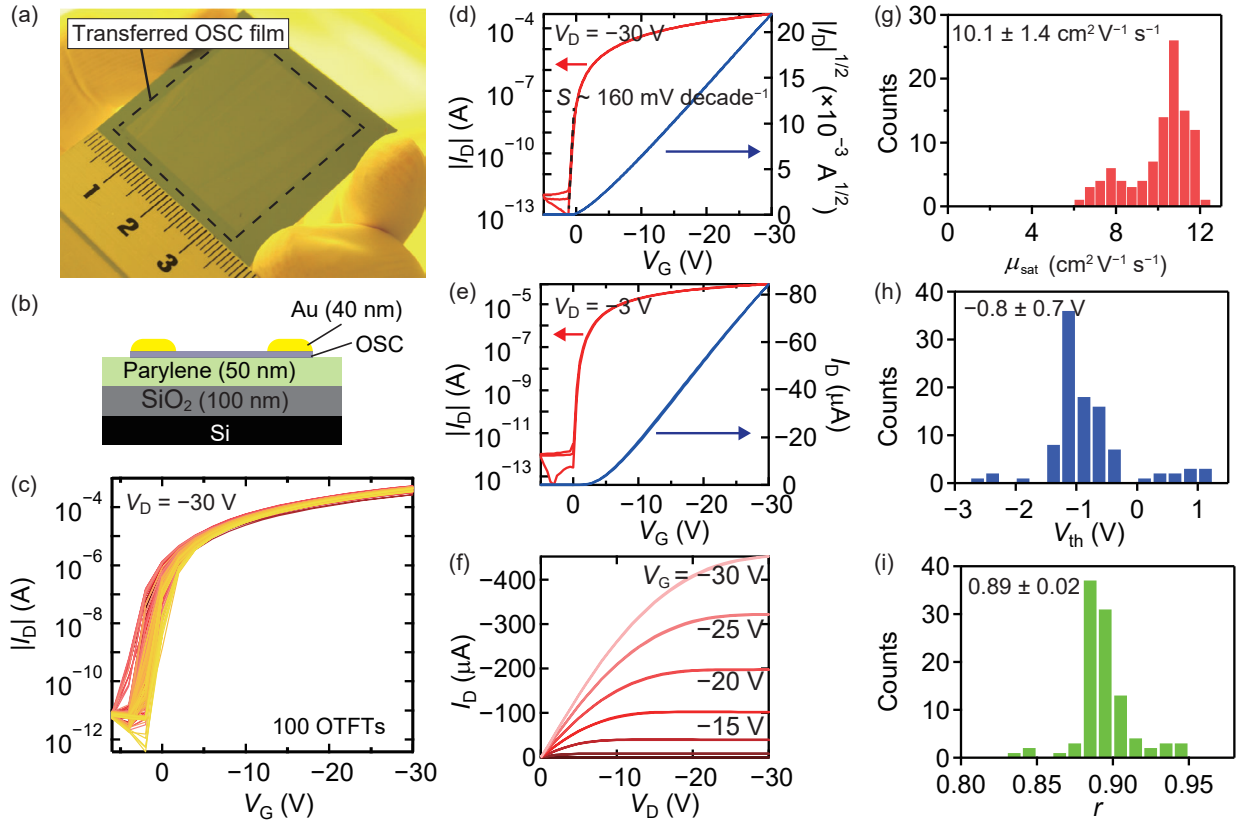


図 2.17 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の大きさで転写された $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ 膜を利用した OTFT アレイ作製 [78]. (a) parylene で覆われた SiO_2/Si 基板上に転写された $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ 膜の写真. (b) 作製したデバイス構造の模式図. (c) 100 個の OTFT の飽和領域の伝達特性. (d) OTFT の飽和領域の伝達特性. (e) OTFT の線形領域の伝達特性. (f) OTFT の出力特性. $L/W = 100 \text{ }\mu\text{m}/500 \text{ }\mu\text{m}$. C_i の値としては $C-V$ 測定で求めた 20.6 nF cm^{-2} を用いた. (g) μ_{sat} , (h) V_{th} , (i) r のヒストグラム.

が動作し、均一な特性を示した. その中の一つについて詳細に測定した結果を図 2.17 (d) – (f) に示す. ほとんどヒステリシスがなく、理想的な特性を示しており、 μ_{sat} , μ_{lin} はそれぞれ $11.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $10.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった. 伝達特性の立ち上がり付近の傾きの逆数である subthreshold swing (S) の値としても $160 \text{ mV decade}^{-1}$ という比較的小さい値を示した. この値については 2.3.6 項で考察する. μ_{sat} , V_{th} および reliability factor (r) についてまとめたヒストグラムを図 2.17 (g) – (i) に示す. reliability factor は, OTFT の移動度の過大評価について警鐘が鳴らされている中で近年 V. Podzorov らによって導入された指標であり,

$$r = \left(\frac{\sqrt{|I_D|^{\text{max}}} - \sqrt{|I_D^0|}}{|V_G|^{\text{max}}} \right)^2 \bigg/ \left(\frac{WC_i}{2L} \mu_{\text{sat}} \right), \quad (2.21)$$

と定義される [93]. ここで, $|I_D|^{\text{max}}$ は最大のゲート電圧 $|V_G|^{\text{max}}$ におけるドレイン電流値, I_D^0 は $V_G = 0 \text{ V}$ におけるドレイン電流値である. 接触抵抗の影響等によってドレイン電流のふるまいが理想的な状態と異なる場合には小さい値となる指標であり, 過大に見積もられた移動度の値に対する真の値を示す一定の目安となるものである. 今回の結果で得られた 0.89 ± 0.02 という値は理想的な特性に近く, 見積もり

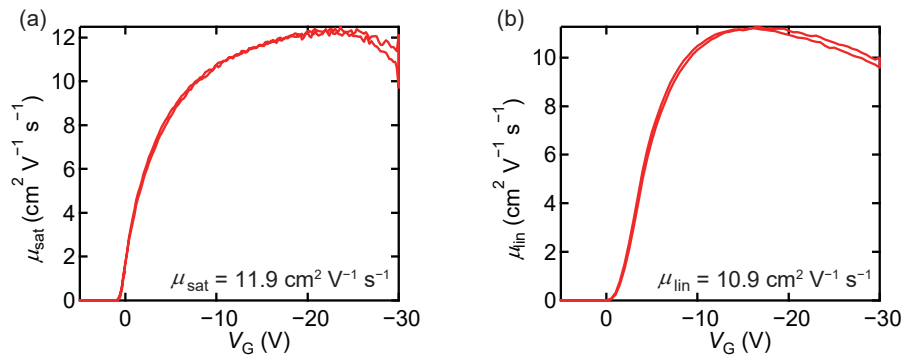


図 2.18 OTFT の移動度の V_G 依存性 [78]. 図 2.17 (d), (e) に示される OTFT 特性から求めた (a) μ_{sat} , (b) μ_{lin} の V_G 依存性.

が適切なものであるといえる. 実際, 図 2.18 に示すように, 移動度の V_G 依存性に “kink-down” が見られないことから, 妥当であることが確認できる [85–87, 93].

ここで, 図 2.17 (g) に示した μ_{sat} のヒストグラムにみられる二峰性について着目する. このばらつきは, TFT が作られているドメインに由来するものと考えられる. 図 2.19 に $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の面積内の複数の単結晶ドメインから作製された 100 個の OTFT のレーザー共焦点顕微鏡像と, 対応する μ_{sat} のマッピングを示す. 多くの場所の移動度が $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えている一方で, 図の右端に $7.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の低い値を示す TFT が集中している. この領域に対応する箇所を図 2.19 (a) で見ると, 赤い点線で囲まれた特定のドメイン内で TFT が作製されていることがわかる. すなわち, 結晶軸の揃った同一ドメイン内では特性が均一であり, ドメインの成長方向の不一致によって二峰性がみられてい

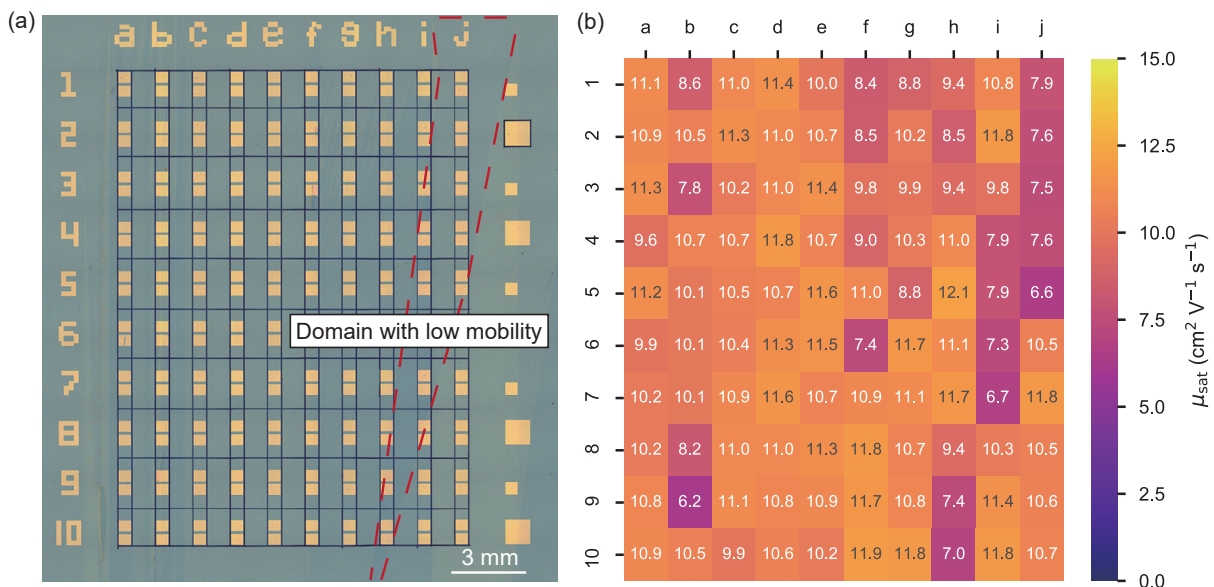


図 2.19 100 個の OTFT の移動度のばらつき [78]. (a) 作製した OTFT のレーザー共焦点顕微鏡像. 移動度が他の領域と比較して低くなっている箇所について, 赤い点線で囲んでいる. (b) μ_{sat} のマッピング.

ると考えられる。従来、半導体膜の塗布はゲート電極由来の凹凸やゲート絶縁膜の表面状態等、結晶成長を阻害し得る要因がある中での製膜が与儀なくされていたが、本転写手法によって、理想的な表面上で成長させた塗布膜を利用することが可能となった。今後、結晶核の制御によって成長方位をさらに揃えるといった塗布手法を改善することで、今回発生したような特性のばらつきを抑制できると考えられる。また、有機半導体単結晶は数分子層からなっており、電気的特性が分子層数に依存する [21]。本研究でのばらつきにはこの影響も内包したものとなっているが、これを排除し、単分子層内で全ての OTFT を作製した場合の均一性については第3章で議論する。

本手法で転写可能な半導体膜の大きさは $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ にとどまらない。図 2.20 に $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ で parylene 上に転写された $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ 膜の写真を示す。この大きさは、現在連続エッジキャスト法で製膜可能な半導体膜で最大である。面積が大きくなるにつれて転写が完了するまでの時間が長くなるが、UV/ O_3 処理された EAGLE XG[®] 基板上から $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ の面積で転写するために要する時間は 15 分間程度である。さらに短時間で効率的に転写するための方策としては、2.4 節で後述する超親水性ガラスの利用が挙げられる。将来的には、転写先の基板あるいは塗布に用いる超親水性基板をフレキシブル基板とし、roll-to-roll プロセスが可能な装置と組み合わせることで、さらに大面積での転写も可能であると考えられる。

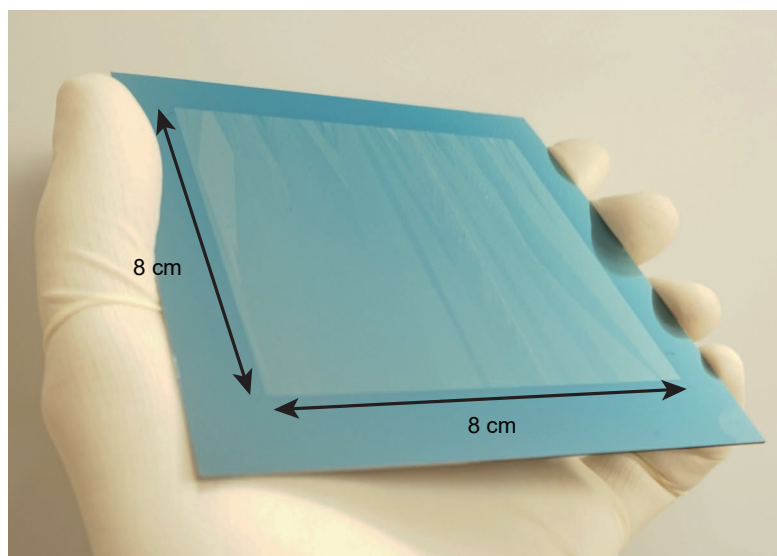


図 2.20 $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ での転写 [78]. parylene で覆われた SiO_2/Si 上に $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ の大きさに転写された $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ 薄膜の写真。

2.3.6 キャリア伝導界面のトラップ密度解析

本項では、parylene 上に $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ を転写して作製した OTFT の特性から、デバイスの動作において非常に重要な、キャリア伝導界面のトラップ密度について議論する。良好なキャリア伝導界面を得るため、絶縁膜表面の自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) 処理 [94–96] や、低分

子有機半導体の溶液に poly(methyl methacrylate) (PMMA) のような絶縁性高分子を添加した混合溶液による製膜を行い，結晶成長時に自発形成される相分離界面を利用する [97, 98] といった取り組みがなされている。

ここでは，トランジスタ特性の subthreshold swing (S) を用いてトラップ密度の評価を行う [74]。 S は V_G が V_{th} よりも小さい領域 (subthreshold region) で I_D を一桁増加させるために必要な V_G であり，

$$S = \left(\frac{\partial \log_{10} |I_D|}{\partial V_G} \right)^{-1}, \quad (2.22)$$

と定義される。 subthreshold region では， V_D と比較して V_G が小さいため，ドレイン電極近傍にピンチオフ領域が形成されている。すなわち，チャンネル中の電荷分布に大きな勾配があり， V_D に依存しない拡散電流が支配的となる。ただしこのとき V_D は $k_B T/q$ (k_B はボルツマン定数， T は温度， q は電気素量) よりも大きくなければならない。この領域での I_D は，

$$I_D \propto \exp \left(\frac{qV_G}{n^* k_B T} \right), \quad (2.23)$$

と表される。ここで n^* は半導体と絶縁膜の界面あるいは半導体のバルク中に存在し，深いエネルギー準位にあるトラップに関係するパラメータである。これを式 2.22 に代入すると，

$$S = \frac{k_B T \ln(10)}{q} n^*, \quad (2.24)$$

となる。また， n^* は

$$n^* = 1 + \frac{C_{sc}}{C_i}, \quad (2.25)$$

と表される。 C_i は絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス， C_{sc} は

$$C_{sc} = q \sqrt{\varepsilon_{sc} D_{bulk}} + q^2 D_{it}, \quad (2.26)$$

と書ける。 ε_{sc} は半導体の誘電率， D_{bulk} および D_{it} はそれぞれバルク中および半導体と絶縁膜の界面のトラップ密度である。トラップが存在しない理想的なトランジスタにおいては C_{sc} が 0 であり，式 2.25 から n^* が 1 となる。すなわちこのとき S が理論的に最小値を取り，295 K では $58.5 \text{ mV decade}^{-1}$ である。ここで， $D_{bulk} = 0$ ，すなわちトラップが全て半導体/絶縁膜界面由来であると仮定した場合，式 2.24, 2.25, 2.26 を用いると， D_{it} の最大値 (D_{it}^{max}) を S を用いて，

$$D_{it}^{max} = \frac{C_i}{q^2} \left(\frac{qS}{k_B T \ln(10)} - 1 \right), \quad (2.27)$$

と見積もることができる。実際の OTFT においては D_{bulk} を求めることが難しく， $D_{bulk} = 0$ という仮定の妥当性については注意が必要であることを 3.3.2 項でも議論するが，以降では同じ DNBDT 誘導体の単結晶膜を用い，移動度， S ， D_{it}^{max} を総合的に見て半導体/絶縁膜界面について考察する。

2.3.5 項で， parylene 上に転写された C₉-DNBDT-NW 膜を用いて作製した TFT の特性から， S の値は室温 (295 K) において $160 \text{ mV decade}^{-1}$ と見積もられた。この値を式 2.27 に代入すると， D_{it}^{max} は $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と計算できる。C₉-DNBDT-NW と同じ DNBDT 骨格を有する C₁₀-DNBDT-NW

表 2.1 移動度, S , D_{it}^{\max} についての比較 [78].

OSC	Insulator	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	S (mV decade^{-1})	D_{it}^{\max} ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$)	Reference
C ₉ -DNBDT-NW	Parylene/SiO ₂	12	0.16	2.1	This work
C ₁₀ -DNBDT-NW	AL-X601 ^a	6.9	0.39	2.2	[70]
C ₁₀ -DNBDT-NW	β -PTS ^b /SiO ₂	13	0.44	14.2	[98]
C ₁₀ -DNBDT-NW	PMMA ^c /SiO ₂	10	0.25	6.9	[98]
C ₁₀ -DNBDT-NW	PhPA ^d /AlO _x	1.1	0.13	83.8	[99]

^afluorinated insulating polymer (AGC Inc.)

^btrimethoxy(2-phenylethyl)silane

^cpoly(methyl methacrylate)

^dphenylphosphonic acid

を用いた先行研究の移動度, S , D_{it}^{\max} とともに, 表 2.1 にまとめる. 絶縁膜の材料が異なるため, 厳密に比較することは難しいが, 本研究では極めて小さい S および D_{it}^{\max} と高移動度を両立できていることが確認できる. この結果から, C₉-DNBDT-NW / parylene 界面において, 転写時の水の影響による大きなトラップの誘起は起きていないと考えられる. また, 絶縁膜上に直接塗布した場合, 通常は有機溶媒による絶縁膜の膨潤等も起こるが, 本手法では絶縁膜が有機溶媒に晒されることがないことも D_{it}^{\max} が小さいことの一因であることが示唆される.

2.3.7 他の転写手法との比較

本項では, これまでに報告されている転写手法を紹介し, 本手法の特徴について述べる. 半導体膜転写手法の代表例を表 2.2 にまとめる. これらの転写法は, 半導体膜を (1) 液面から転写する [100–102] か (2) 固体表面から転写する [76, 77, 103, 104] かの二種類に大別できる. 本研究の転写手法は超親水性の固体表面に製膜を行った後に転写するため, 後者に分類できる. 液面から転写する手法は, まず, 低分子あるいは高分子半導体膜を液面で Langmuir 膜のように製膜する. これを, 原理的には Langmuir–Shaefer のような手法で転写先基板上に写しとる. 液面上において高品質な単結晶膜の大面积での製膜が報告されているものの [100], 将来的な大面积での大量生産プロセスとしての信頼性という観点では, 転写時の再現性に課題がある. 固体表面から転写する手法については, 2.1 節で述べたように, 半導体を溶かさないう溶剤に可溶な犠牲層の上に半導体膜を形成し, 転写時に犠牲層を溶解させる手法 [76, 77] が報告されている. このような手法は, 面積が大きくなるにつれて犠牲層の溶解にかかる時間が長くなるということや, 溶解時の残渣, さらに, そもそも溶剤可溶性を示す有機半導体材料に対してダメージがない溶剤に限られるため, フッ酸のような過激な溶剤を用いる必要も生じるといった問題がある. 一方で本手法は, 基板と半導体の水との親和性の差のみを利用しており, 簡便で大面积化が容易なものであるという点で特筆すべきものであるといえる.

表 2.2 有機半導体膜転写手法の比較 [78].

Method	OSC	Crystallinity	Mobility* ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Area (mm^2)	Reference
Water based transfer	C ₉ -DNBDT-NW	Single crystal	12 (10)	6400	This work
Solution epitaxy	C ₈ -BTBT ^a	Single crystal	11.2 (6.9)	100	[100]
Space-confined self-assembly	C ₆ -DPA ^b	Single crystal	1.44 (0.98)	12	[101]
Compression on ionic liquid	PB16TTT ^c	Aligned film	0.62	100	[102]
Contact film transfer	P3HT ^d	Spin-coated film	0.19 (0.17)	~500	[76]
Elastomeric stamp lamination	PQT-12 ^e	Spin-coated film	0.03	–	[103]
Water exfoliation	PBTTF ^f	Spin-coated film	0.4	–	[104]
SiO ₂ dissolution	C ₁₀ -DNTT ^g	Single crystal	(11.6)	225	[77]
PVT/lamination	rubrene	Single crystal	10 ~ 40	< 10	[11, 39]

*The average mobilities are given in parenthesis if available.

^a2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene

^b2,6-bis(4-hexylphenyl)anthracene

^cpoly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene)

^dpoly(3-hexylthiophene)

^epoly(3,3''-didodecylquarterthiophene)

^fpoly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene)

^g2,9-didecyldinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene

2.4 (非公開)

第2.4節の内容は今後学術雑誌掲載等の形で刊行される予定であるため、非公開とします。

2.5 (非公開)

第 2.5 節の内容は今後学術雑誌掲載等の形で刊行される予定であるため，非公開とします。

第3章

電極の転写手法

第2章の半導体膜転写手法により、従来は半導体膜塗布プロセスとの適合性の問題で実現が困難であったさまざまな素子構造も実現できるようになり、制約が大幅に軽減された。一方で、電子デバイスを動作させるためには、半導体薄膜だけでなく電極層の形成も必須である。電極層の形成においても、半導体薄膜が受けるダメージや電極と半導体の接触不良等がないように十分に配慮する必要がある。多くの場合、電極材料としては金や銀などの金属が用いられ、真空蒸着法のように多大なエネルギーを要するプロセスによって形成される。しかしながら、わずかに数分子層からなる有機半導体超薄膜に対しては、高エネルギーでの金属電極形成が大きな負荷となる。また、高速で動作する半導体デバイスを作製するためには、フォトリソグラフィ等を用いた電極パターニングの微細化が不可欠であるが、ここでもプロセス中に用いる現像液やエッチング液、剥離液といった溶剤が有機半導体膜に与えるダメージについて考慮する必要がある。

このような課題を解決するためにも、電極をあらかじめ別の基板上に作製して半導体層上に転写するというアプローチが有効であると考えられる。これを実現するためには、作製した電極を別基板上から剥離可能にした状態でのパターニングをしつつ、転写後には半導体に対して電氣的に十分に接触させる必要がある。本研究では、静電気力で転写先に吸着可能な薄い高分子膜と、後で溶解可能な厚い高分子膜の組み合わせを用いて、一般的な真空蒸着法、およびプリンテッドエレクトロニクスに不可欠な塗布型電極のそれぞれについて、パターニング後に半導体上に転写する手法を開発した。また、これによって半導体膜にダメージを与えずに電極を形成することが可能となったため、p型有機半導体の単分子層単結晶の電氣的特性を詳細に評価した。

3.1 研究背景

3.1.1 OTFT の接触抵抗

ここではまず、OTFTの動作において、電極から半導体へのキャリア注入の良好さを表す重要な指標である接触抵抗 (R_C) について述べる。2.3.2項では、 R_C の影響を考慮しない場合の移動度 μ の見積もりについて述べたが、実際にRF-IDタグのような高速で動作する必要のある論理回路への応用を見据えた場合には看過できない。 R_C を加味すると、ソース電極からドレイン電極までの抵抗 (R_{total}) は、チャ

ネルの抵抗 (R_{ch}) を用いて,

$$R_{total} \cdot W = R_{ch} \cdot W + R_C \cdot W, \quad (3.1)$$

のように直列に繋がった抵抗の合成抵抗として表せる. なお, ここではチャンネル幅 W を用いて規格化している. ホモ接合界面でキャリア注入が行われている無機半導体の MOSFET とは対照的に, 金属と有機半導体のヘテロ接合界面でのキャリア注入となる OTFT においては, 接触抵抗の値が 4-6 桁程度大きな値となるため, 深刻な問題となる.

線形領域において, R_C が存在するときの実効的な移動度 (μ_{eff}) は材料本来の移動度 (μ_{int}) を用いて,

$$\mu_{eff} = \mu_{int} \cdot \frac{1}{1 + \frac{R_C W}{L} \mu_{int} C_i \left(V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right)}, \quad (3.2)$$

と書ける [105,106]. この式を元に, 様々な μ_{int} , $R_C \cdot W$, チャンネル長 L において μ_{eff} をシミュレーションした結果を図 3.1 に示す [106]. μ_{int} が高いほど, μ_{eff} が大きく影響を受けていることがわかる (図 3.1 (a)). これは R_{ch} が低下するにつれて R_C が相対的に大きくなるためである. また, 高速応答デバイスを作製する上では微細化により寄生容量を小さくする設計が求められるが, L の微細化だけを行っても, R_C の低減を同時に達成しなければ期待した効果が得られない. すなわち, $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えるような高移動度半導体材料の性能を十分に発揮させるためには, R_C の低減が必須である [106].

接触抵抗の主な要因としては, ソース/ドレイン電極と半導体の界面の Schottky 障壁に起因する抵抗 (R_{int}) と電極界面からチャンネルに至るまでの半導体のバルクの抵抗 (ここではアクセス抵抗 R_{acc} と呼ぶ) の二つが挙げられる [107]. 接触抵抗の低減を志向したアプローチは様々である. 例えば, 電極の仕事関数を調節することで, Schottky 障壁を低減させる取り組みが挙げられる. pentafluorobenzene thiol (PFBT) (図 3.2 (a)) に代表される, チオール基を有する分子を Au 等の金属と化学結合させて SAM を形成することで, 双極子モーメントを利用して仕事関数を変化させることができる [108,109]. PFBT を用い

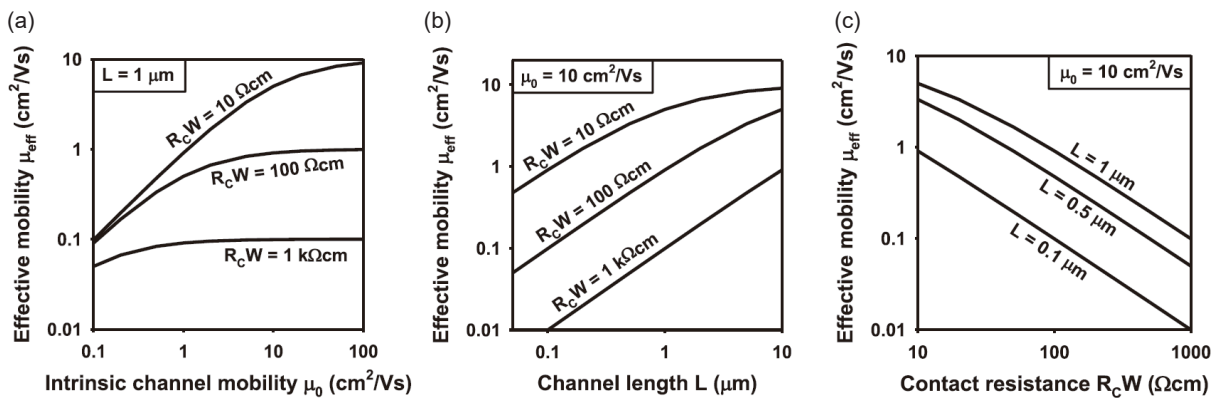


図 3.1 式 3.2 を用いた μ_{eff} のシミュレーション結果 [106]. (a) $L = 1 \mu\text{m}$ において, 各 $R_C \cdot W$ における μ_{int} (図中では μ_0) 依存性. (b) $\mu_{int} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ において, 各 $R_C \cdot W$ における L 依存性. (c) $\mu_{int} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ において, 各 L における $R_C \cdot W$ 依存性. $C_i (V_G - V_{th} - V_D/2)$ は $10^{-6} \text{ A s cm}^{-2}$ としている. (文献 [106] より引用.)

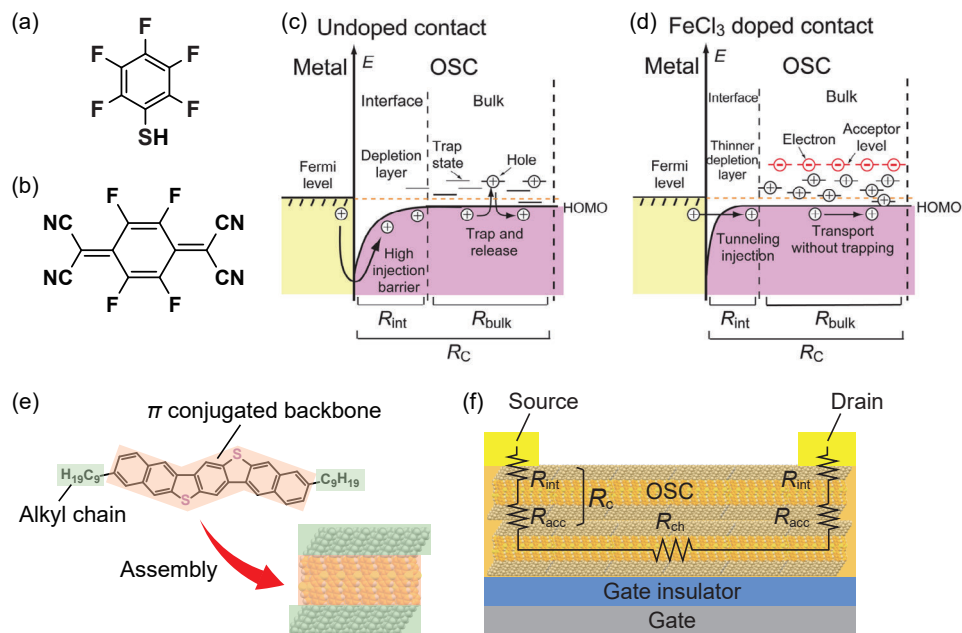


図 3.2 OTFT における接触抵抗の要因. (a) PFBT の構造式. (b) F_4 -TCNQ の構造式. (c), (d) 電極/半導体界面を (c) ドープしていないときと (d) $FeCl_3$ でドープしたときのキャリア注入の模式図. (文献 [113] より引用.) (e) C_9 -DNBDT-NW を例にとったときの, 集合体構造の模式図. キャリア伝導を担う π 共役骨格に対して絶縁性のアルキル鎖が導入されており, 結晶成長時には基板とほぼ垂直に立った状態となる. (f) OTFT における接触抵抗の模式図.

て Au の仕事関数を 5.3 eV 前後に増大させて典型的な p 型半導体の HOMO 準位 (~ -5 eV) [43,110,111] よりも深くすることによって Schottky 障壁が小さくなり, R_{int} の低減が期待できる [47,112].

他に, 特に p 型半導体において, $FeCl_3$ のような Lewis 酸や, F_4 -TCNQ のように深い LUMO 準位を有するアクセプター性分子 (図 3.2 (b)) をソース/ドレイン電極と半導体膜の間に挟むことによるドーピングも行われている [21,113,114]. このアプローチは, 界面のキャリア密度の増大によって, 空乏層の厚みを薄くさせることによる R_{int} の改善の効果とバルク部分のトラップを埋めることによる R_{acc} の改善の効果の両方が期待できる (図 3.2 (c), (d)) [113].

さらに近年では, 塗布型有機半導体単結晶膜を用い, 厚みを精密に制御することで, R_{acc} を低減させる取り組みが行われている [21,114]. 溶液プロセスが可能な有機半導体材料には, 溶解性を付与するため, アルキル鎖のような絶縁性の置換基を導入していることが多い. これらが結晶化する際には, 図 3.2 (e) で C_9 -DNBDT-NW を例に示すように, 基板に対してほぼ垂直に立った構造を取るため, キャリアが電極/半導体界面からチャンネルに到達するために絶縁性の置換基が妨げとなる (図 3.2 (f)). そのため, R_{acc} の低減のためには薄膜化が有効である. 近年では, わずか数分子層 (~ 10 nm) からなる単結晶膜の製膜技術が発展してきており [20,21,115], 究極的には単分子層単結晶膜を利用することで理論上 R_{acc} が最小となり得る [116,117]. ただし, 3.1.2 項で後述するように, 単分子層膜は外部からのダメージに非常に弱いため, 実際の TFT 作製を高い信頼性で行うためには電極の形成手法が重要となる.

図 3.3 に 1999 年から 2019 年までの 20 年間で報告されてきた R_C の中で低い値をまとめたプロットを示す [118]. 2010 年頃まで R_C の値はほぼ一定しており, 低いものでも数十 $k\Omega \cdot cm$ から数百 $k\Omega \cdot cm$ 程度

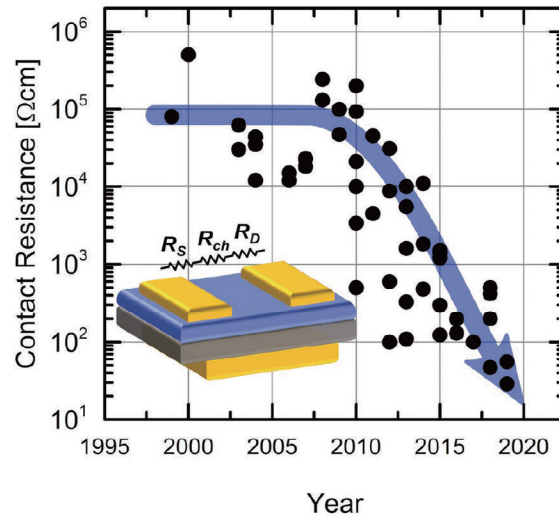


図 3.3 1999 年から 2019 年までの 20 年間の OTFT の接触抵抗の報告値の中で低い値の推移。
(文献 [118] より引用.)

であった。近年では徐々に改善されてきており、現時点では、J. W. Borchert らによる、PFBT 処理した Au 上に DPh-DNTT の蒸着膜を形成したもので $29 \Omega \cdot \text{cm}$ [47]、および A. Yamamura らによる、塗布法で形成した $\text{C}_8\text{-DNBDT-NW}$ の二分子層単結晶膜に $\text{F}_4\text{-TCNQ/Au}$ 膜を蒸着したもので $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度 [21, 114] が報告されている。しかしながら、現在でも $100 \Omega \cdot \text{cm}$ を下回る値の報告は少ないのが実状であり、さらなる低減に向けた研究開発が必要である。

続いて、OTFT の接触抵抗を求める手法の一つとして、本研究で用いた transmission line method (TLM) について述べる。線形領域におけるドレイン電流の式 2.16 を変形すると、 R_{ch} は

$$R_{\text{ch}} = \frac{L}{\mu_{\text{int}} W C_i (V_G - V_{\text{th}})}, \quad (3.3)$$

と表されるので、式 3.1 から、

$$R_{\text{total}} \cdot W = \frac{1}{\mu_{\text{int}} C_i (V_G - V_{\text{th}})} L + R_C \cdot W, \quad (3.4)$$

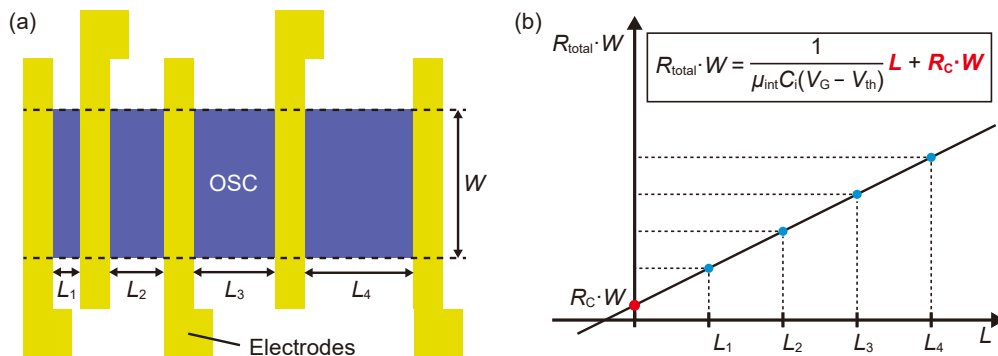


図 3.4 TLM による接触抵抗の見積もり。(a) TLM 評価用デバイスの模式図。(b) TLM プロットの概略図。

と書ける．すなわち，横軸をチャンネル長 L ，縦軸を $R_{\text{total}} \cdot W$ としてプロットしたときの y 切片から $R_C \cdot W$ を見積もることができる．実際には，図 3.4 (a) のように，チャンネル長の異なる OTFT を作製し，それぞれの 2 端子測定によって得られる線形領域の伝達特性から $R_{\text{total}} \cdot W$ を抽出する．これを用いて図 3.4 (b) のような TLM プロットを作製し，回帰直線の y 切片から $R_C \cdot W$ を求める．信頼性の高い TLM プロットを行うためには，各 OTFT のチャンネルに対して十分な均一性が要求される．TLM で見積もることができる接触抵抗の値は，ソース電極側とドレイン電極側の和になっており，それぞれを独立に求めることはできないことにも注意が必要である．一方で，TLM プロットにおいては， x 切片からキャリア注入のしやすさを示す指標であるトランスファー長 L_T を見積もることもでき，静的な特性測定から動的特性を予測することが可能な意義深い手法であるといえる [119, 120]．

3.1.2 半導体膜上での電極形成

1.4 節で述べたように，OTFT の作製時には各構成要素を下から順番に積層するプロセスが一般的である．基本的な構造として 1.1 節で 4 種類の構造を上げたが，ここでは中でもトップコンタクト構造に着目する．ボトムコンタクト構造も広く用いられているが，この場合には電極の段差や電極と基板という異なる表面エネルギーを有する二種類の材料が混在する表面上に半導体膜を形成する必要があるため，塗布法による製膜時に乱れが誘起されやすいことに注意する必要がある．一方で，トップコンタクト構造の場合にも，通常は電極の形成時に半導体膜へのダメージが少なからず生じる [121–123]．A. C. Dürr らは，Diindenoperylene (DIP) の薄膜に様々な条件で Au を真空蒸着し，Au/DIP 界面の形状を TEM，XRD，RBS (Rutherford backscattering spectrometry) を用いて詳細に調査した [122]．図 3.5 (b) – (e) に異なる条件で DIP 上に Au を蒸着した際の界面の断面 TEM 像を示す．基板を -120°C という低

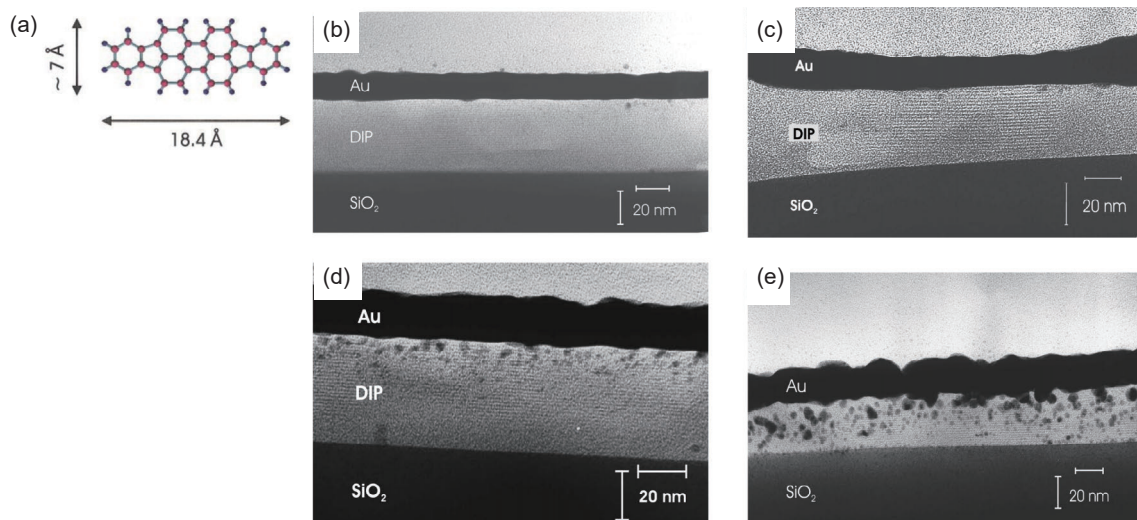


図 3.5 電極の転写手法 [122]．(a) DIP の構造式．(b) 基板温度 (T_{sub}) = -120°C ，蒸着レート (R) = 23 \AA min^{-1} ，(c) $T_{\text{sub}} = -120^\circ\text{C}$ ， $R = 0.35 \text{ \AA min}^{-1}$ ，(d) $T_{\text{sub}} = +70^\circ\text{C}$ ， $R = 23 \text{ \AA min}^{-1}$ ，(e) $T_{\text{sub}} = +70^\circ\text{C}$ ， $R = 0.35 \text{ \AA min}^{-1}$ の条件で Au を蒸着したときの断面 TEM 像．(文献 [122] より引用.)

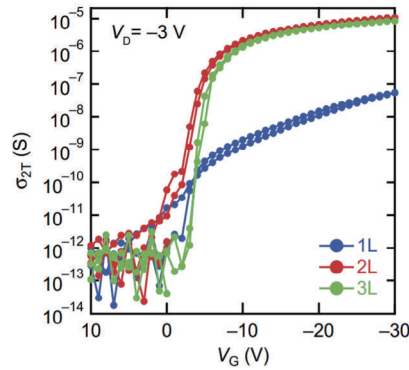


図 3.6 C_8 -DNBDT-NW の分子層数による伝導度の比較 [21]. 単分子層 (1L), 二分子層 (2L), 三分子層 (3L) で作成した OFET の二端子伝導度の比較. 単分子層の特性が他と比較して二桁程度劣化している. (文献 [21] より引用.)

温で冷却した場合には, 金属粒子の拡散が抑えられ, 蒸着レートが速い場合 (23 \AA min^{-1} , 図 3.5 (b)), 遅い場合 ($0.35 \text{ \AA min}^{-1}$, 図 3.5 (c)) 共に Au/DIP 界面が良好に形成できている様子が見られる. 一方で, 基板を $+70 \text{ }^\circ\text{C}$ という高温にした場合 (図 3.5 (d), (e)), 蒸着レートを 23 \AA min^{-1} と速くすることで多少軽減はできているものの (図 3.5 (d)), いずれの場合にも DIP 膜内部に Au が拡散している様子が見られる. 通常は基板温度を室温程度として蒸着するが, この際にも半導体膜中への金属粒子の拡散が少なからず起きていると考えるべきである. この他に, 蒸着時の輻射熱によるダメージも指摘されている [123]. 本研究で対象としている塗布型半導体単結晶膜は非常に薄いため, このような問題はさらに深刻となる. 実際, A. Yamamura らは C_8 -DNBDT-NW の単分子層 (1L), 二分子層 (2L), 三分子層 (3L) 上に F_4 -TCNQ および Au を真空蒸着した場合, 1L の移動度が二桁程度劣化したことを報告している [21]. これについては単分子層の構造の乱れに起因する可能性も指摘されているが [21, 124], 厚さわずか 4 nm 程度の単分子層に対する蒸着時のダメージによる影響が少なからず現れていると考えられる. ここで述べた電極形成時の他に, 電極パターニング時のダメージについても十分に注意する必要がある. フォトリソグラフィによって電極をパターニングする場合には, レジスト, 現像液, エッチング液, 剥離液等の各溶剤に対して半導体膜が溶解するといった劣化の懸念がある.

以上のような困難がある中で, 電極についても転写手法は有用であると考えられる. 半導体膜にダメージを与えずに物性を評価する手法として, PDMS 上に金属電極を形成して半導体膜上に貼り付ける “soft

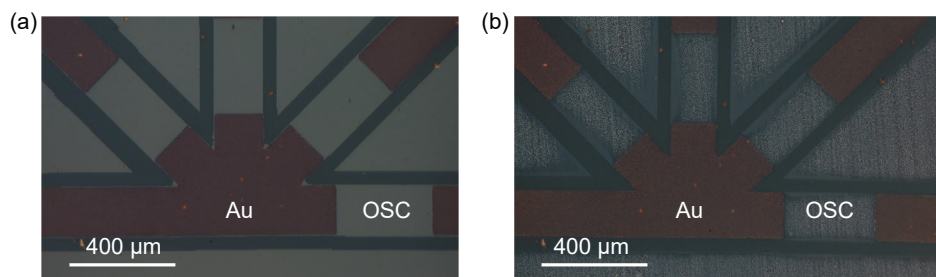


図 3.7 C_8 -DNBDT-NW の単分子層上に soft contact lamination 法によって電極を形成した際のデバイス写真. (a) 作製直後, および (b) 8 週間後のデバイス写真.

contact lamination”法が2000年代はじめに開発されている [125,126]. 最近では, Y. Liu らの研究グループが, フォトリソグラフィによってパターンした電極材料を PDMS に埋め込む手法を開発し, 半導体膜に貼り付ける, あるいは半導体膜を電極上にラミネートして OTFT を駆動させることに成功している [127,128]. このような手法では, パターンされた電極を半導体膜にダメージなく接触させることができ, PDMS の特性を生かして曲面に貼り付くようなデバイスも作製できるが, 一方で, PDMS は熱収縮しやすいことや低分子シロキサンの発生が懸念されることから, 長期間半導体薄膜に接触させることでキャリア伝導に悪影響を与える可能性がある. 詳しい原因についてはまだ明らかになっていないが, C₈-DNBDT-NW の単分子層膜上に PDMS/Au をラミネーションすると, 作製当初はデバイスとして駆動するものの (図 3.7 (a)), 作製したデバイスを 8 週間程度放置すると, 図 3.7 (b) のように, 半導体膜が劣化してトランジスタとして動作しなくなるという現象が確認されている.

3.2 真空蒸着法で形成した電極の転写

前節で述べたように, 有機半導体の薄膜は接触抵抗の低減が期待できる一方で, 電極形成手法の信頼性には課題がある. そこで本研究では, 電極の転写手法を開発した. 剥離層付き基板上で電極をパターンニングし, 後で静電気力によって貼り付く絶縁性高分子薄膜と水溶性の高分子の厚膜を組み合わせて電極フィルム化するというアプローチによって, 真空蒸着法で形成した電極 [129] と塗布型電極 [130] のそれぞれについて取り組んだ. 本節ではまず, 真空蒸着法によって形成した Au 電極の転写手法について詳細に述べる.

真空蒸着法によって形成された電極の転写手法の模式図を図 3.8 (a) に示す. ここでは, 安価で広く用いられている 2 種類の絶縁性高分子を利用した. 一つは絶縁性高分子 poly(methyl methacrylate) (PMMA) で, もう一つは水溶性高分子 polyvinyl alcohol (PVA) である. PMMA を厚さ 100 nm 程度と非常に薄くすることで, 後で半導体膜上に静電気力によって吸着させることを可能にし, 非常に薄い PMMA/Au シートをハンドリング可能にするために, 後で水に容易に溶解する PVA の厚膜 [131–133] を組み合わせた.

厚さ 0.7 mm の EAGLE XG[®] ガラス基板 (Corning Inc.) を UV/O₃ で 15 分間処理し, 表面の有機物の除去および水酸基の生成を行った後, フッ素系で自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) を形成する材料である, triethoxy-1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecylsilane (F-SAM) を入れたマイクロチューブを立てた密閉容器中で 150 °C で 3 時間静置することで, 気相法によって表面に剥離層を形成した. 続いて, 全面に厚さ 40 nm の Au を真空蒸着法によって形成し, フォトリソグラフィプロセスによってソース/ドレイン電極のパターンニングを行った. ポジ型のフォトレジスト, AZ 5214 E (MicroChemicals) を Au 膜の上にスピコートした後, 105 °C のホットプレート上で 1 分間加熱した. マスクレス露光機 (MLA 150 Maskless Aligner, Heidelberg Instruments) を用いて紫外光 ($\lambda = 375$ nm) を照射した後, NMD-3 2.38% (東京応化工業株式会社) および超純水に順に浸漬して現像を行った. 次に, Au のエッチング液である AURUM S-50790 (関東化学株式会社) に浸漬してウェットエッチングを行い, 15 分間流水に浸してエッチング液残渣を取り除いた後, 剥離液としてアセトンを用いてレジストを除去した. 続いて, 平均分子量 120,000 の PMMA (Sigma-Aldrich Co., LLC) の 3 wt% 酢

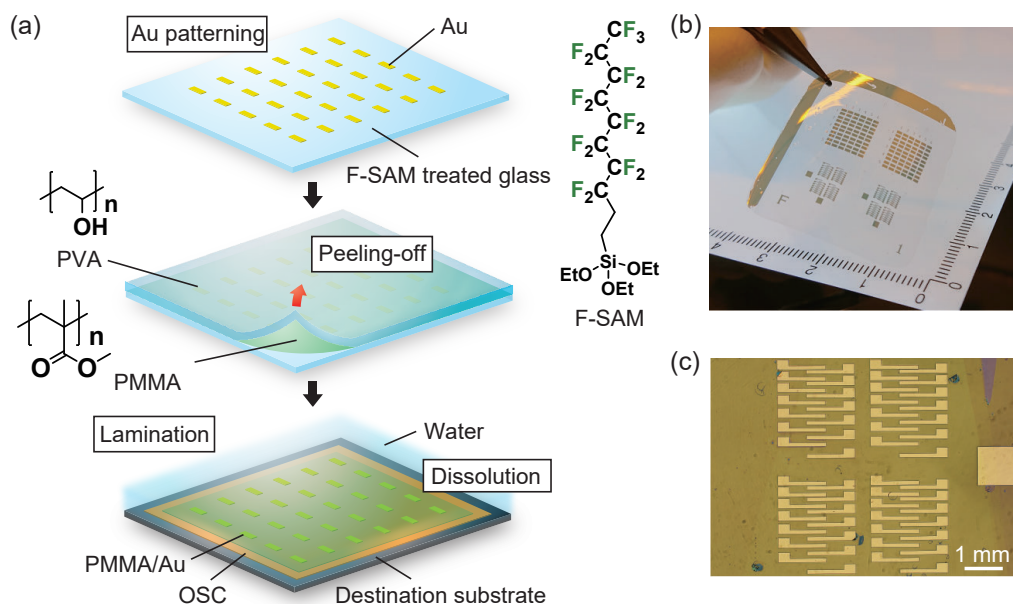


図 3.8 真空蒸着法によって形成された電極の転写手法 [129]. (a) 本手法の模式図. (b) 基板から剥離した後の PVA/PMMA/Au フィルムの写真. (c) 半導体上に転写された電極の顕微鏡写真.

酸ブチル溶液を、パターンされた Au 上に滴下し、1 秒間のスロープで加速し、500 rpm で 5 秒、2000 rpm で 30 秒という条件でスピコートし、100 nm 程度の薄膜を保護膜として形成した。80 °C のホットプレートで 30 分間乾燥させて溶媒を除去した後、室温で PVA を PMMA 上に塗布した。PVA は、ビニルアルコールがケト-エノール互変異性によってアセトアルデヒドに異性化してしまうため、ポリ酢酸ビニルを鹸化することによって得られる。この際の鹸化度と分子量によって、水への溶解性が制御可能である。本研究では後で完全に溶解させる必要があるため、溶解性の高い部分鹸化型のタイプ（平均重合度 1500–1800，鹸化度 78–82 mol%，富士フィルム和光純薬株式会社）を用いた。5 wt% の水溶液を厚さ 30 μm 程度となるように塗布し、50 °C のホットプレートで 2 時間乾燥させた。粘着テープを用いて剥離することで、図 3.8 (b) のような PVA/PMMA/Au フィルムを得ることに成功した。

続いて、電極フィルムを半導体膜上に貼り付ける手順について述べる。半導体膜が塗布された目的の基板に電極フィルムを押し付け、60–80 °C 程度に加温した。これにより、PVA/PMMA フィルムが柔らかくなり、半導体上に貼り付いた状態となる。ここでそのまま室温に戻すと再び電極が剥がれてしまうため、高温状態を維持したまま、水を滴下することによって PVA を溶解させた。この結果、残った PMMA/Au が静電気力によって半導体膜上に吸着した。ここまで要する時間は 1–2 分間程度であった。最後に、完全に PVA を溶解させるため、30 °C に降温して水中で 150 分間程度攪拌した。以上により、図 3.8 (c) の顕微鏡写真に示すように、パターンが崩れることなく転写することに成功した。

本手法はフォトリソグラフィプロセスと組み合わせたものであるため、電極パターンの解像度はフォトリソグラフィの精度まで可能である。図 3.9 (a), (b) に F-SAM 処理されたガラス基板上でパターンニングされた状態の Au 電極（転写前）と半導体上に貼り付けた後で PMMA に覆われた状態の Au 電極（転写後）の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope: SEM）像を示す。SEM 測定は JSM-7800F Prime（日本電子株式会社）を用い、加速電圧は 1.5 kV、室温で観察を行った。また、転写後の電極観察

においては電子線のダメージを軽減するため、表面に厚さ 3 nm の Pt をスパッタした。電極間距離 1 μm でパターンニングされた電極が伸縮することなく転写できていることが確認できる。さらに高精細なフォトリソグラフィプロセスと組み合わせることで 1 μm 以下のチャンネル長の電極の転写についても実現可能であると考えられる。

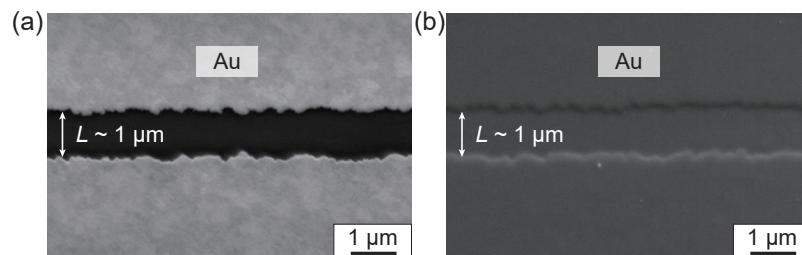


図 3.9 転写可能な電極の解像度 [129]. (a) F-SAM 処理されたガラス基板上で電極間距離 1 μm にパターンニングされた状態の SEM 像. (b) 半導体膜上に PMMA 保護膜とともに転写された電極の SEM 像. 電子線によるダメージを軽減するため、表面に厚さ 3 nm の Pt をスパッタした.

3.3 転写電極で作製した単分子層単結晶 OTFT の特性評価

上述した転写手法により、電極の真空蒸着時の熱エネルギーやフォトリソグラフィプロセスで用いる溶剤のダメージを半導体膜に与えることなくコンタクト電極を形成可能であると考えられる。ここでは、真空蒸着法で電極を形成した場合には特性が大きく劣化することが報告されている単分子層の単結晶を用いた OTFT の評価を行ったので詳細について述べる。

3.3.1 単分子層単結晶 OTFT の作製

2.3.5 項と同様に、厚さ 100 nm の熱酸化膜付き *n*-doped Si 基板を acetone, 2-propanol で 10 分間ずつ超音波洗浄した後、15 分間の UV/O₃ 処理を施して表面の有機物の除去および水酸基の生成を行った。続いて、trimethoxy(2-phenylethyl)silane (β -PTS) (図 3.10 (a)) を入れたマイクロチューブとともに密閉容器に基板を入れ、120 $^{\circ}\text{C}$ のオープン中に 3 時間静置することで気相法によって SAM を形成した。 β -PTS は表面の接触角が 80 $^{\circ}$ 程度であってその上に直接半導体膜を塗布可能でありつつ、キャリア伝導に適した界面を形成することができる。容器から取り出した後、toluene, 2-propanol でそれぞれ 10 分間ずつ超音波洗浄を行った。次に、C₉-DNBDT-NW の 0.02 wt% 3-chlorothiophene 溶液を用いて連続エッジキャスト法によって単結晶膜の製膜を行った (図 3.10 (b))。ここで、単分子膜を製膜するため、塗布時の基板温度を 84 $^{\circ}\text{C}$ 程度、基板移動速度は 22 $\mu\text{m s}^{-1}$ という、通常よりも低温、高速での塗布を行った。最後に 80 $^{\circ}\text{C}$ の真空オープンで 10 時間乾燥を行い、溶媒を完全に除去した。図 3.10 (c), (d) に製膜した膜の偏光顕微鏡写真を示す。polarizer (P) と analyzer (A) を直交させた状態でサンプルを回転させたところ、半導体膜の配向がこれらと平行あるいは直交した際に写真の範囲内で一斉に消光していることから、非常に配向のそろった大きなドメインの単結晶膜を得られていることが確認できる。AFM 測定を行ったところ、基板と半導体膜との段差は 3.8 nm となっており、C₉-DNBDT-NW の 1 分

子層膜に相当する厚みであることが確認できた (図 3.10 (e), (f)). この上に, 3.2 節で述べたようにして電極を転写し, 図 3.10 (g) のようなボトムゲート-トップコンタクト型の OTFT を作製した. 最後にこれまでと同様に, YAG レーザーによって半導体膜のドライエッチングを行った. なお, ここで比較のため, 単分子層膜上に Au を直接 40 nm 真空蒸着した OTFT についても用意した.

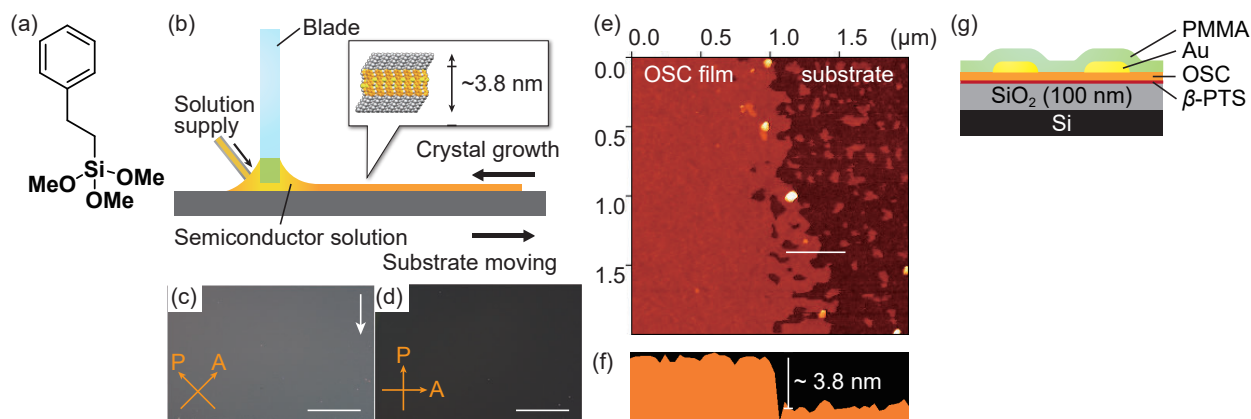


図 3.10 単分子層単結晶 OTFT 作製 [129]. (a) β -PTS の構造式. (b) 連続エッジキャスト法の模式図. (c), (d) 単分子層単結晶膜の偏光顕微鏡写真. 白い矢印は結晶成長方向を表す. スケールバーは 250 μm . (e) AFM 像および (f) 白線部の断面プロファイル. (g) OTFT 構造の模式図.

3.3.2 単分子層単結晶 OTFT のトランジスタ特性評価

トランジスタ特性の測定は, Keithley4200-SCS 半導体パラメータアナライザを用いて大気下, 光遮断下, 室温で行った. 移動度の算出に用いる C_i の値については, SiO_2 の比誘電率 $\epsilon_r = 3.9$ と厚み $d = 100 \text{ nm}$ から計算される理論値である 34.5 nF cm^{-2} を用いた. 得られた特性を図 3.11 に示す. 電極を転写法によって形成した OTFT の飽和領域および線形領域の伝達特性から算出された移動度はそれぞれ $\mu_{\text{sat}} = 12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{lin}} = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった. 一方で真空蒸着法によってコンタクト電極を形成した場合の特性を図 3.11 (a), (b) 中に橙色破線で示しているが, いずれもほとんどトランジスタとして動作していないことがわかる. 単分子層, 二分子層, 三分子層の特性を系統的に比較した先行研究においても [21], 同じく DNBDT 誘導体である C_8 -DNBDT-NW について, 単分子層の方がその他と比較して真空蒸着時のダメージによって特性が劣化していたものの, 二桁程度の移動度の低下にとどまっていた. これは, 電極と半導体の間に 2-3 nm 程度の厚みの F_4 -TCNQ が存在していたことに起因すると考えられる. F_4 -TCNQ がキャリア注入を促進するアクセプター性分子であることに加え [88], 直後の Au 蒸着時の半導体膜へのダメージを和らげるバッファー層として機能していることが示唆される.

本研究で得られた OTFT 特性について他に特筆すべき点として, S が $100 \text{ mV decade}^{-1}$ 程度という非常に急峻な立ち上がりを示していることが挙げられる. これについて, C_{10} -DNBDT-NW 多層膜上に真空蒸着法によってコンタクト電極を形成した先行研究の結果と共に表 3.1 にまとめる. 半導体材料については, C_9 -DNBDT-NW と C_{10} -DNBDT-NW でアルキル鎖の長さが炭素 1 原子分異なるが, この違いによる電気的特性への影響はここではほぼ無視できると考えられる. 2.3.6 項では, バルク中のトラッ

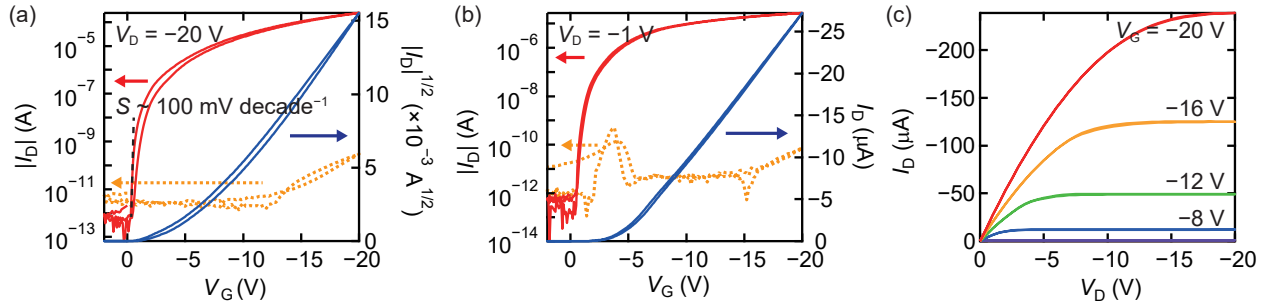


図 3.11 単分子層単結晶 OTFT のトランジスタ特性 [129]. (a) OTFT の飽和領域の伝達特性および (b) 線形領域の伝達特性. 橙色破線は, 電極を真空蒸着法によって直接形成したデバイスの特性を示している. (c) OTFT の出力特性. $L/W = 200 \mu\text{m}/1000 \mu\text{m}$.

ブ密度 (D_{bulk}) が 0 であると仮定して界面のトラップ密度 ($D_{\text{it}}^{\text{max}}$) を算出し, 移動度および S の値とあわせて総合的に考察を行ったが, ここでは絶縁膜が同じである β -PTS/SiO₂ (100 nm) 上での結果について移動度および S を元に議論する. 表 3.1 を見ると, 絶縁膜が同一であるにも関わらず, 本研究の OTFT では非常に小さい S を示していることがわかる. 式 2.27 で, $D_{\text{it}}^{\text{max}}$ を求める場合, S 以外の物理量は全て同じとなり, 半導体/絶縁膜界面のトラップ密度が大きく異なることになるが, それは不自然である. 以上を踏まえると, 実際の OTFT の特性においては D_{bulk} も十分に考慮する必要があるといえる. C₁₀-DNBDT-NW を用いた先行研究では膜厚が単分子層ではないという違いもあるため, さらなる議論については詳細な調査が必要であるが, コンタクト電極を本研究のように転写法で作製することで, 蒸着時の熱的ダメージによって誘起されるバルクのトラップを低減する効果が得られている可能性もあると考えられる.

表 3.1 本転写手法で電極形成したデバイスと真空蒸着法で直接電極を形成したデバイスの S 値の比較.

OSC	Electrode	Insulator	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	S (mV decade^{-1})	Reference
C ₉ -DNBDT-NW (monolayer)	Laminated	β -PTS/SiO ₂ (100 nm)	12	0.10	This work
C ₁₀ -DNBDT-NW (multilayer)	Evaporated	β -PTS/SiO ₂ (100 nm)	13	0.44	[98]

3.3.3 単分子層単結晶 OTFT の接触抵抗評価

単分子層膜は, 原理的に R_{acc} が最小となるため, R_{C} の値が小さくなることが期待できる. これを検証するため, TLM 法による接触抵抗評価を行った. 異なるチャネル長 $L = 10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $60 \mu\text{m}$, $80 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ の TFT を単分子膜上に作製した. $L = 10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$ のデバイスの偏光顕微鏡写真を図 3.12 (a) に示す. 写真中に見える剥離片は, YAG レーザーによって半導体をエッチングする際, 電極とともに転写された PMMA 膜も同時にエッチングされたことによるものであり, 特性へ

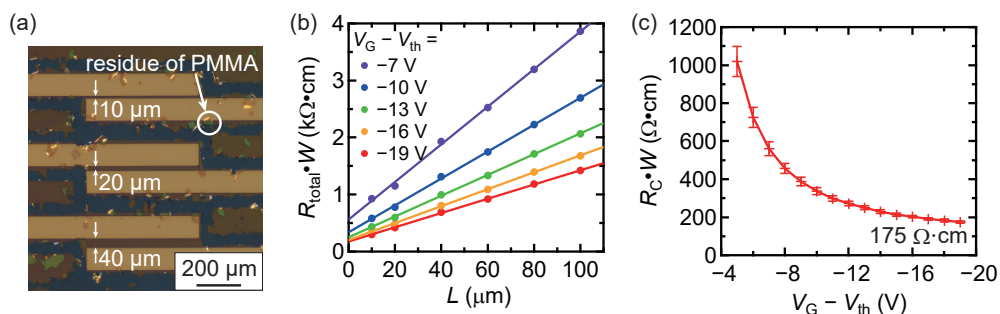


図 3.12 単分子層単結晶 OTFT の接触抵抗評価 [129]. (a) TLM 用デバイスの偏光顕微鏡写真 ($L = 10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $W = 500 \mu\text{m}$). (b) 異なる V_G における TLM プロット. (c) 接触抵抗の V_G 依存性.

の影響はない。それぞれのデバイスについて得られた線形領域の伝達特性から、異なる $V_G - V_{th}$ についてチャンネル幅 W で規格化された抵抗値 $R_{total} \cdot W$ を算出し、 L を横軸とした TLM プロットを図 3.12 (b) に示す。回帰直線の R^2 値は 0.99 以上を示しており、単分子層膜の均一性が確認できる。接触抵抗 $R_C \cdot W$ を $V_G - V_{th}$ に対してプロットしたものを図 3.12 (c) に示す。 $R_C \cdot W$ の値として、 $175 \Omega \cdot \text{cm}$ という非常に小さい値を得ることに成功した。さらなる低減については、 $F_4\text{-TCNQ}$ のようなアクセプター性分子の導入 [21] や、3.4 節で述べる電極の仕事関数の影響を考慮するといった方策が考えられる。

3.3.4 OTFT 特性のばらつき評価

3.3.2 項および 3.3.3 項では、本手法によって単分子層膜にダメージを与えずにコンタクト電極を取り付けることができ、貼り付けるだけで良好な接触が実現できていることが確かめられた。ここでは、この手法によって再現良くこのような電氣的接触を形成できるかどうかについて検証を行った。3.3.1 項と同様にして 100 個の OTFT の作製を行った。図 3.13 (a) に $\beta\text{-PTS}$ で表面処理した SiO_2/Si 基板上に連続エッジキャスト法によって製膜した $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ 膜のレーザー共焦点顕微鏡像を示す。図中で色の異なる箇所が、分子層数の異なるドメインに対応している。白色点線の四角で囲まれた領域は全て単分子層のドメインであり、大きな単分子層膜が得られていることが確認できる。この領域上に電極を貼り付けることで、 10×10 の OTFT アレイを作製した (図 3.13 (b))。100 デバイス全てが動作しており (図 3.13 (c))、線形領域の平均移動度は $9.5 \pm 1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。 μ_{lin} , V_{th} , S , $\log_{10}(I_{on}/I_{off})$ について、図 3.13 (b) に対応するマッピング (図 3.13 (d) - (g)) とヒストグラム (図 3.13 (h) - (k)) をまとめた。これを見ると、90% 近くの OTFT が非常に均質な特性を示していることがわかる。一方で、図 3.13 (b) 中の一部に見られるように、PMMA 膜が破れた箇所の付近で特性が劣化している。これは貼り付け時に気泡が入ったことによる電極/半導体間の空隙の発生によるものか、その空隙に起因して、PVA を溶解させるプロセス中等に電極/半導体界面にキャリア注入を妨げる物質が入ったこと由来すると考えられる。電極/単分子層単結晶界面の本質的な状態に着目するため、PMMA 膜の破れ等に由来して特性が劣化していると考えられる箇所 ($\mu_{lin} < 8.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の箇所) を除いて解析を行うと、 $\mu_{lin} = 9.9 \pm 0.39 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常にばらつきの小さい結果となった。これにより、電極と半導体膜を静電気力のみで接触させただけで、信頼性の高い電極/半導体界面が形成できていることが明

らかとなった。また、1.3 節で、連続エッジキャスト法で大面積に C_9 -DNBDT-NW 膜を製膜し、中心付近の膜で作製した 864 個の TFT について評価した結果として得られた $10.1 \pm 0.73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という先行研究の結果 [22] について触れたが、本研究で得られた特性のばらつきはさらに小さい値であった。これは、単分子層単結晶のみを用いてデバイス作製を行っていることによるものであると考えられ、同一の厚みの有機単結晶が本質的に極めて特性の揃ったものであることを示しているといえる。

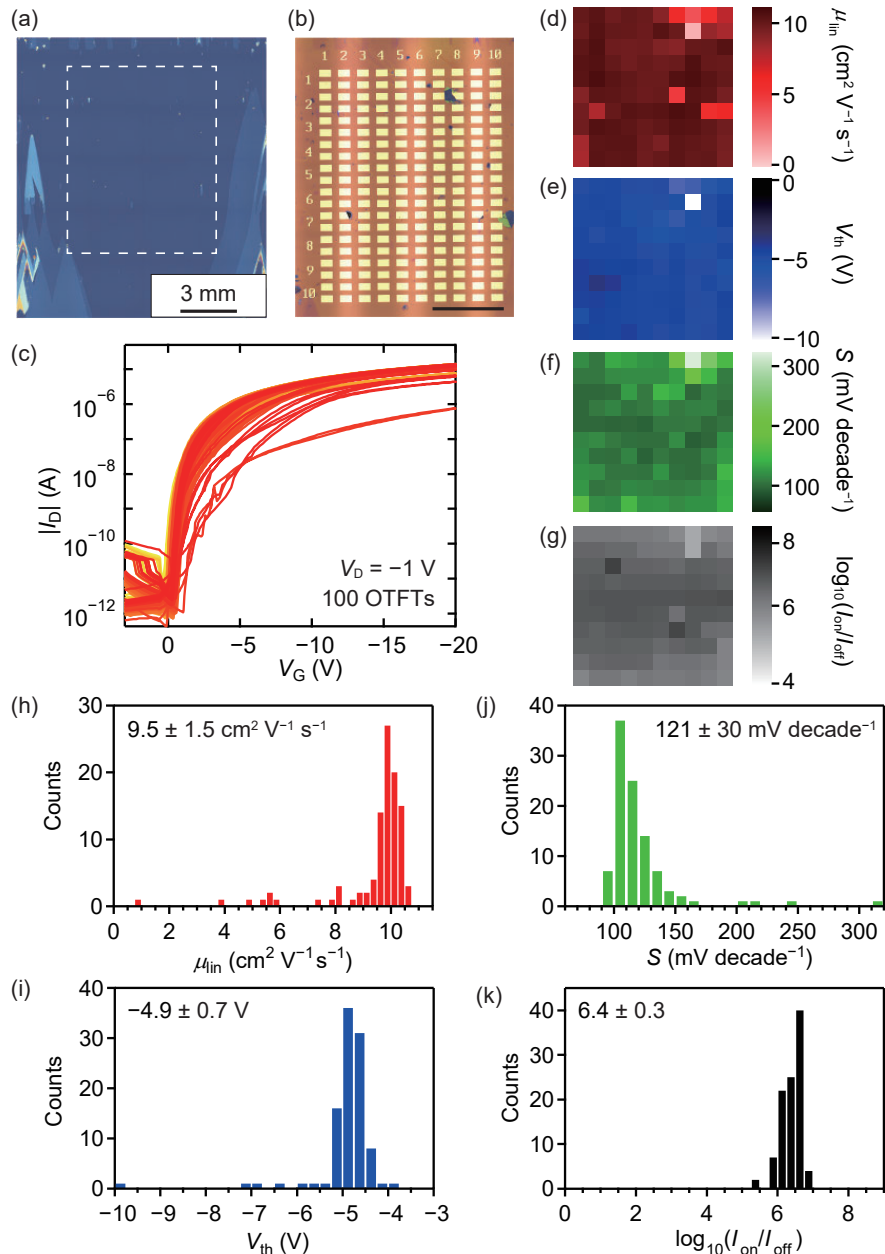


図 3.13 10×10 の単分子層単結晶 OTFT アレイ作製 [129]. (a) C_9 -DNBDT-NW 膜のレーザー共焦点顕微鏡像。図の白色点線の四角内の単分子層ドメインで 10×10 のばらつき測定用デバイスの作製を行った。(b) OTFT アレイのレーザー共焦点顕微鏡像。(スケールバーは 3 mm.) (c) 100 個の OTFT の線形領域の伝達特性。 $L/W = 200 \mu\text{m}/500 \mu\text{m}$. (d) μ_{lin} , (e) V_{th} , (f) S , (g) $\log_{10}(I_{\text{on}}/I_{\text{off}})$ のマッピング。(h) μ_{lin} , (i) V_{th} , (j) S , (k) $\log_{10}(I_{\text{on}}/I_{\text{off}})$ のヒストグラム。

3.3.5 Schottky–Mott 極限と Bardeen 極限

ここで、本手法によって形成できる金属／半導体界面について考察する．金属／半導体界面の特性を表す重要な指標として、Schottky 障壁の高さ ϕ_{SB} が挙げられる [134]．電極の仕事関数を ϕ_{M} ，半導体の電子親和力およびイオン化ポテンシャルをそれぞれ X_{S} ， I_{S} とすると、理想的な金属／半導体界面における電子および正孔の注入での障壁高さ $\phi_{\text{SB,n}}$ ， $\phi_{\text{SB,p}}$ はそれぞれ、

$$\phi_{\text{SB,n}} = \phi_{\text{M}} - X_{\text{S}}, \quad (3.5)$$

$$\phi_{\text{SB,p}} = I_{\text{S}} - \phi_{\text{M}}, \quad (3.6)$$

と予想される．このように ϕ_{SB} が ϕ_{M} で予想できる極限を Schottky–Mott 極限と呼ばれる．しかしながら、現実のほとんどの系ではこれが成り立たない．これは、ギャップ内に存在する準位の影響で、フェルミ準位のピン止め (Fermi-level pinning) が起きるためである．起源については様々な議論がなされているが、これによって ϕ_{SB} が ϕ_{M} に全く依存しなくなる極限は Bardeen 極限と呼ばれる [135]．実際には、その中間の状態となっており、

$$S = \left| \frac{\partial \phi_{\text{SB}}}{\partial \phi_{\text{M}}} \right| \quad (3.7)$$

で定義される S 値と呼ばれるパラメータを用いて評価される．すなわち、 $S = 1$ のときは Schottky–Mott 極限、 $S = 0$ のときは Bardeen 極限となる．Si のような無機半導体においては、表面に存在するダングリングボンド等の影響で多数の界面準位が形成される (図 3.14 (a))．そのため、 S の値も Si で 0.27, GaAs で 0.07 と小さく [136]，Bardeen 極限に近い状態となっていると考えられる．有機半導体は分子結晶であり、一つ一つの分子が共有結合の閉じた状態となっているため、このようなダングリングボンドの影響を考慮する必要がない．2.1 節で述べた “flip-crystal” 法にみられるように、半導体単結晶膜を電極に貼り付けるだけで動作させることができるのも有機半導体材料の本質的な特性であるといえる [71, 72, 137]．一方で、デバイスを作製するときの電極蒸着のようなプロセス等に由来する、disorder-induced gap states (DIGS) も Bardeen 極限に近づく要因と考えられている [138]．3.1.2 項で述べた有機半導体膜上への電極蒸着時の構造乱れもその一例である (図 3.14 (b))．それに対し、本手法のように半導体単結晶膜に電極を転写した場合には、図 3.14 (c) に模式的に示すように、乱れの誘起されていない界面が形成できて

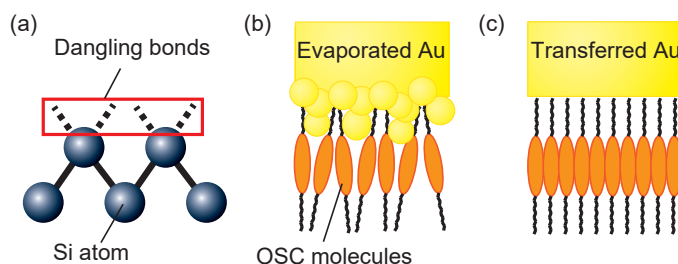


図 3.14 界面状態の模式図 (a) 無機半導体表面の模式図．ダングリングボンド等に由来して多数の界面準位が存在する．(b) 有機半導体膜上に Au のような金属粒子を蒸着した場合の構造乱れの模式図．(c) 有機半導体膜上に電極を転写したときに予想される界面状態の模式図．

いと予想される。これに関して、2018年にY. Liuらが、有機半導体ではないものの、同様にダングリングボンドがない二次元半導体である MoS_2 上に電極を転写することで、原子レベルに平坦な界面を形成できていることを断面TEMで観察している(図3.15(a), (b)) [139]。蒸着で形成した電極および転写で形成した電極でトランジスタをそれぞれ作製したところ、蒸着電極の場合には材料によらずn型として駆動したのに対し(図3.15(c) – (e))、転写電極の場合には材料に依存して動作が異なり、仕事関数の大きいPtを用いた場合にはp型としての駆動が観測された(図3.15(f) – (h))。さらに、 ϕ_{SB} を実験的に見積もったところ、図3.16に示すように、蒸着電極では式3.7で定義される S は0.09という値であったのに対し、転写電極においては仕事関数への依存性がみられ、 $S = 0.96$ という、1に非常に近い値が得られたことから、Schottky–Mott 極限に近い状態を実現できたといえる。さらなる実験的な検証は必要であるが、本研究において得られたAu/ C_9 -DNBDT-NW界面も同様の状態であると考えられ、高仕事関数電極の利用によるSchottky 障壁の低減が期待できる。

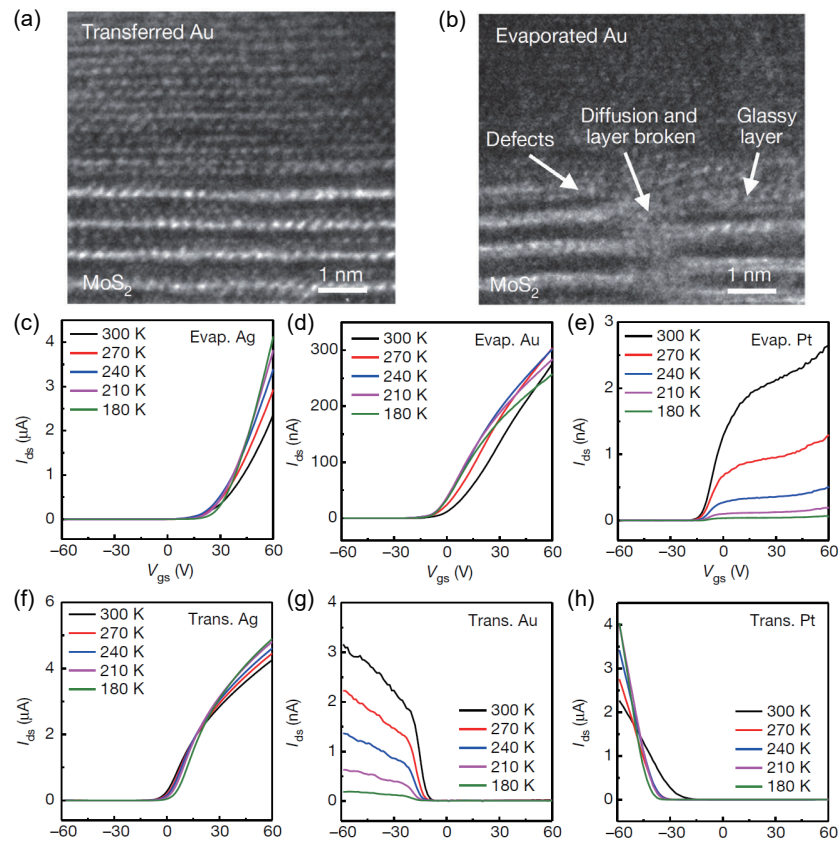


図 3.15 MoS_2 上への電極転写による Schottky–Mott 極限に近い振る舞いの観測 [139]。 (a) 電極を転写した場合および (b) 蒸着した場合の Au/ MoS_2 界面の断面 TEM 像。蒸着で形成した場合には disorder がみられるのに対し、転写した場合にはフラットな界面が形成できていることが確認できる。 (c) Ag, (d) Au, (e) Pt を電子線蒸着により形成した場合のトランジスタ特性。電極の仕事関数によらず n 型として動作しており、フェルミ準位のピン止めが起きていることが示唆される。 (f) Ag, (g) Au, (h) Pt を転写により形成した場合のトランジスタ特性。電極の仕事関数の増加に伴って n 型駆動から p 型駆動へと変化している様子が観測されている。(文献 [139] より引用。)

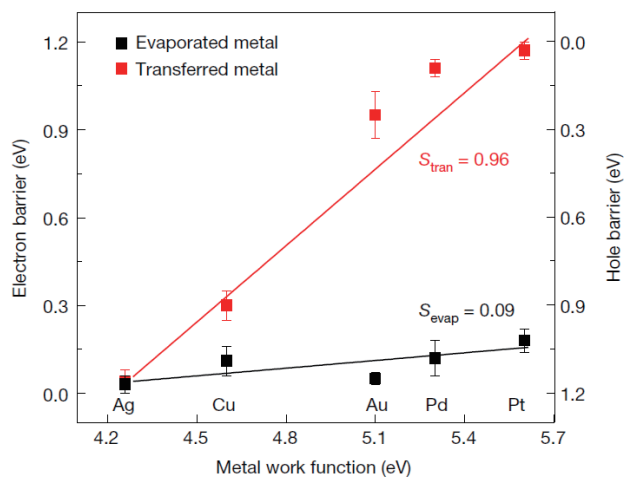


図 3.16 Schottky 障壁高さの見積もり [139]. 蒸着により電極を形成した場合には $S = 0.09$ であったのに対し，転写により電極を形成した場合には $S = 0.96$ と見積もられた．（文献 [139] より引用．）

3.4 塗布法で形成した電極の転写

1.3 節で述べたように、OTFT の構成要素の中で半導体層については塗布法による大面積薄膜を高い信頼性で得ることが可能となってきた。一方で、将来的な低コスト大量生産が期待される有機エレクトロニクスデバイスにおいては、電極形成についても、真空蒸着法のような高真空プロセスはエネルギー消費量や材料利用効率という観点で望ましくない。この点に関して、低コストな塗布法により電極を形成する取り組みも広く行われている [140,141]。塗布型の電極と半導体膜を組み合わせる場合にも、電極インクの溶剤で半導体膜にダメージを与えることや、半導体の表面エネルギーが小さいことに起因して電極インクが撥かれ、均質な電極塗布を半導体上に行うことが困難であるといった制約がある。現状の塗布型電極の報告例のほとんどは半導体の下部に電極を形成するボトムコンタクト型であるが、3.1.2 項でも述べたように、良質な半導体単結晶薄膜を溶液から成長させるという観点からは好ましくない。このような場合にも、電極を形成する基板と半導体膜を成長させる基板を別個に用意して最後に統合することで、多くの制約が解消され、それぞれの構成層についてさらに選択肢を広げることができると考えられる。

本節では、新たに開発した塗布型電極の転写手法の詳細について述べる。3.2 節で開発した転写手法で用いた、剥離層付き基板上で電極をパターンニングし、静電気力で吸着可能な薄い絶縁性高分子層と水溶性高分子層の組み合わせによって転写を行うという基本的な原理は同様に利用しつつ、塗布型電極の中でも無電解金めっき電極を用いることで高仕事関数の電極を作製した。単分子層単結晶膜と組み合わせることで、塗布型電極を用いて作製した中では極めて接触抵抗が低く、良好な特性を示す OTFT を実現した [130]。

3.4.1 無電解金めっき

電極から半導体へのキャリア注入は電子デバイスにおいて常に問題となるが、OTFT においては、MOSFET のようなホモ接合ではなく真性半導体と電極のヘテロ界面においてキャリア注入が起こるため、特に深刻であることは 3.1.1 項で述べた。p 型半導体においては、材料の HOMO と電極の仕事関数のマッチングが鍵となり、p 型半導体の典型的な HOMO 準位は -5 eV 程度であるため [43,110,111]、一般的には Au のように仕事関数の深い材料を真空蒸着法で形成している [142]。一方で塗布型電極としては、現在までのところ Au よりも仕事関数の浅い Ag インクが主流であり [140,141,143]、Au のインクの報告例は少ない [144,145]。HOMO 準位と仕事関数のミスマッチは、接触抵抗の増加につながる。高移動度を得ることができても接触抵抗が大きい場合には短チャネルにおいて実効移動度が大きく低下してしまい、高速応答／高集積デバイスへの応用が望めない [25,146]。そこで本研究では、無電解めっき [147,148] を用いることで Au 電極を作製し、高仕事関数の電極作製を試みた。

無電解めっきは通常の電気めっきと異なり、外部電源を用いずにめっきを施す手法である。無電解めっきは大きくわけて置換めっきと還元めっきの二種類に分類され、還元めっきはさらに非触媒型と自己触媒型に分類される。本研究で用いた自己触媒型還元めっきは、製膜したい金属の塩と還元剤の他に、pH 緩衝剤、浴中の金属イオンを錯化して安定化させるためのクエン酸イオンのような錯化剤等が入っためっき浴の中に基板を浸漬させるという簡便なプロセスである。めっき浴中の還元剤に対して触媒活性を示す金

属粒子が付着した基板を浸漬させると、金属イオンの還元反応が起き、めっき被膜が形成される。すなわち、めっき浴中の金属イオンを M^{m+} 、還元剤を RA とすると、



と表される反応により金属膜が堆積していく (m, n は自然数)。めっきできる金属としては Cu, Ni, Au 等が代表的である。一方で還元剤としては、例えば金めっきにおいてはテトラヒドロホウ酸塩 (BH_4^{-}) 等が用いられる。また、還元剤の酸化反応に対する触媒活性を持つ核の選択も反応の進行に大きく影響する [148]。核となった金属粒子がめっき被膜に覆われた後は、めっき被膜自体が触媒として作用するため金属の析出反応 (3.8) が進んで厚膜を形成可能であるが、消耗していく金属イオンや還元剤の補充や、酸化反応 (3.9) を適切に進行させるための pH の調整といっためっき浴の管理が重要である。無電解めっきは電気めっきと異なり、めっきされる素材自体の導電性が不要であることが利点である。本研究においては塗布法によって形成した銀ナノ粒子を触媒とし、ガラス基板上で無電解金めっきを行った。

3.4.2 無電解金めっき電極の転写手法

前述のように、無電解めっきにおいてはめっきされる素材の導電性が要求されず、また、反応は還元剤の触媒活性を示す核がある箇所においてのみ起こる。そこで本手法においては、塗布法によって製膜可能な銀ナノ粒子を導電性が出ないほどに薄くパターンニングしてめっき液に浸すことで、銀ナノ粒子が存在する箇所のみ金めっきを施した。これによって主に (1) フォトリソグラフィ等を用いない金めっき電極の簡便なパターンニングが可能、(2) 電極と半導体の接触面において仕事関数の浅い Ag ではなく p 型半導体材料の HOMO 準位に近い仕事関数を有する Au 電極が支配的になる、という 2 つの効果が期待できる。以下に詳細について述べる。

最初に、塗布型電極のパターンニングを行った。図 3.17 (a) – (d) に模式的に示す。希釈した銀インクを親撥パターンニング [143] によって塗布した後、形成された“疎”な状態の銀ナノ粒子を触媒として無電解金めっき [70, 149] を行って電極とした。厚さ 0.7 mm の EAGLE XG[®] ガラスを基板として用意し、フッ素系高分子 CYTOP CTL-809M (AGC 株式会社) を CT-slov.180 (AGC 株式会社) で重量比 1:30 となるように希釈した溶液を滴下して 500 rpm で 10 秒、次いで 1000 rpm で 40 秒の条件でスピニングした後、50 °C で 30 秒、80 °C で 15 分、130 °C で 40 分間加熱した。これにより、厚さ 10 nm 程度の非常に薄い CYTOP 膜を得た。親液部と撥液部をパターンニングするため、CYTOP 膜に対して平行光の真空紫外光 (vacuum ultraviolet: VUV) をフォトマスク越しに照射した (図 3.17 (a))。平行光 VUV 光源としては SUS1001 (ウシオ電機株式会社) を使い、専用に設計・製造された装置内で N_2 雰囲気下で照射した。VUV は波長 200 nm 以下の紫外線を指し、通常の UV/O₃ 処理に用いられる波長 200–300 nm の深紫外光 (deep ultraviolet: DUV) よりもさらに短波長である。CYTOP は可視光および紫外光の広い範囲に対してほぼ透明であるが、VUV を吸収して分解される。これにより、VUV が照射された箇所の CYTOP のみが分解され、親液/撥液パターンニングが形成できるが、この状態では後で親液部から電極を剥離することが困難となる。そこで引き続き、VUV 照射箇所に F-SAM 処理を行った。これまでの SAM 処理と同様に、F-SAM を入れたマイクロチューブと CYTOP がパターンされた EAGLE XG[®]

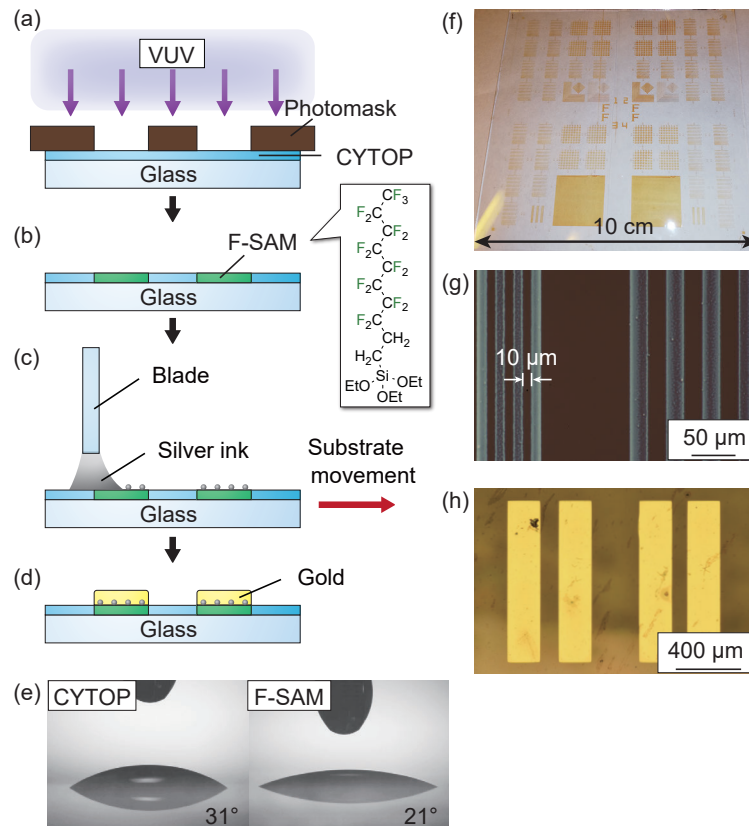


図 3.17 塗布型電極のパターニング [130]. (a) – (d) 塗布型電極のパターニング手法の模式図. (a) EAGLE XG[®] ガラス上に CYTOP を塗布し、フォトマスク越しに平行光 VUV を照射. (b) 気相法による F-SAM 処理により、VUV 照射箇所にも F-SAM を形成. (c) 希釈した銀ナノ粒子インクを塗布. (d) 銀ナノ粒子を触媒とした金めっき膜形成. (e) VUV 照射および F-SAM 処理後の非照射箇所 (CYTOP) および照射箇所 (F-SAM) での *n*-オクタンの接触角測定. (f) 10 cm 角基板上で F-SAM 形成箇所にも形成された銀ナノ粒子の写真. (g) 銀ナノ粒子膜の光学顕微鏡写真. (h) 無電解金めっきにより形成された電極の光学顕微鏡写真.

ガラス基板を密閉容器に入れ、120 °C のオーブン内に 3 時間静置することで気相法による処理を行った (図 3.17 (b)). F-SAM の選択的な形成を確認するため、接触角測定を行った (図 3.17 (e)). ここで、接触角測定溶媒としては、後の銀ナノ粒子インクの希釈溶媒である *n*-オクタンを使用した. フォトマスクで覆われていた箇所については、VUV 照射後も 31° を示し、照射前の接触角と一致したことから、CYTOP がダメージを受けていないことがわかる. 一方で、VUV が照射された箇所については 21° となっており、VUV 照射によって CYTOP が分解されて水酸基が生成された箇所に、F-SAM 膜が形成されていることが確認できる. これら二種類の表面は、接触角が異なることから親液/撥液パターニングに利用できるのみならず、いずれもフッ素系で表面エネルギーが低いことから剥離層として機能することが期待される. 続いて、ブレードコート法によって銀ナノ粒子インクの塗布を行った (図 3.17 (c)). 銀ナノ粒子インク (L-Ag1T, 株式会社アルバック) を *n*-オクタンで 50 倍希釈 (重量比) して 40 μL 滴下し、基板を 50 °C に加熱しながら基板から 20 μm の高さで固定したガラスブレードを 1 mm s⁻¹ のスピードで掃引して塗布した. 銀ナノ粒子の保護基を除去するため、150 °C で 2 時間焼結した. これにより、図

3.17 (f) のように 10 cm × 10 cm の基板上で銀ナノ粒子インクを F-SAM 上にのみ形成することに成功した。図 3.17 (g) に顕微鏡写真を示す。解像度については、ライン (L) /スペース (S) 10 μm 程度を達成することに成功した。なお、平行光 VUV による親液/撥液パターニングは数マイクロメートル程度の微細な解像度で実現できているため、銀ナノ粒子インクの粘度や表面張力といった物性値を適切に制御することにより、さらに高解像度な電極パターニングも可能であると考えられる。

この時点では銀ナノ粒子同士が“疎”な状態となっており、導電性を示さない。ここで、これらの粒子を触媒として無電解金めっきを施した。pH 7.5、液温 65 $^{\circ}\text{C}$ になるように調節した金めっき液 (PRECIOUSFAB ACG3000, 日本エレクトロプレATING・エンジニアーズ株式会社) に基板を浸漬した。反応中は攪拌子を用いて濃度が均一となるようにした。めっき被膜の“ふくれ”を抑制するため、150 秒間浸漬した後に 150 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレートで 10 分間加熱することで内部応力を緩和させ、室温冷却後に再度 150 秒間浸漬させることでめっき被膜を成長させた。図 3.17 (h) に示す光学顕微鏡写真を見ると、金属光沢がみられ、電極として利用可能な Au / 銀ナノ粒子膜の形成に成功していることが確認できた。

続いて、以上により作製した電極を転写用フィルムとするため、3.2 節と同様に薄い高分子絶縁膜と厚い水溶性高分子のハイブリッド膜を用いた (図 3.18 (a))。まず、電極上に CVD 法によって厚さ 1 μm の parylene を製膜し、続いて、厚さ 30 μm 程度の PVA を塗布した。ここでも 3.2 節と同様に、水溶性の高い部分鹼化型 PVA の 5 wt% 水溶液を用いた。50 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間乾燥した後、粘着テープで剥離することで、金めっき電極のフィルムを作製することに成功した。図 3.18 (b) に剥離された電極の F-SAM と接していた面、すなわち後で半導体と接する面の AFM 測定を行った結果を示す。表面粗さ (R_q) は 0.52 nm と見積もられ、非常に平坦であることが明らかとなった。電極上面 (parylene と接している側) は、インクの塗布時に見られる現象として知られる“コーヒーリング効果” [150] による膜厚のマクロな不均一性や、銀ナノ粒子および金めっきによるミクロな凹凸が生じることが懸念される。半導体膜に接する面の粗さはキャリア注入において大きな影響を与えるが、本研究では極めて平坦な電極下面を利用することで、塗布法に付随する問題を回避できると考えられる。

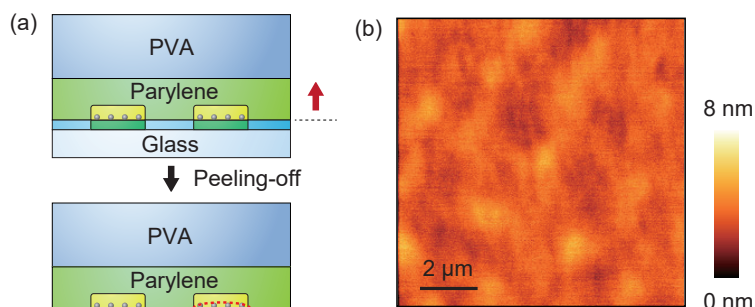


図 3.18 電極フィルムの作製 [130]. (a) 電極フィルム作製手順の模式図. (b) 電極の F-SAM と接していた側 (図 (a) 中の赤点線で囲まれた領域) の AFM 像.

3.4.3 光電子収量分光による無電解金めっき電極の仕事関数評価

本手法においては、銀ナノ粒子インクを敢えて希釈して塗布し、“疎”な状態としたところに Au 膜を無電解めっきによって被膜することにより導電性を付与した。このような電極の仕事関数を調べるため、光電子収量分光 (photoelectron yield spectroscopy: PYS) を用いて測定を行った。まず、PYS の測定原理について述べる。物質に一定以上のエネルギーを持った光を照射することで、光電効果により光電子が放出される。PYS では、サンプルと検出器の間に電圧を印加しつつ、照射する光のエネルギー $h\nu$ (h はプランク定数、 ν は振動数) を掃引することで、光電子の放出を電流として観測し、その立ち上がりから仕事関数を測定することができる。あらかじめサンプルの代わりにフォトダイオードを接続した測定で得られる入射光子数を用いてサンプルの電流値を規格化したパラメータを光電子収量 (Y) と定義すると、 $h\nu$ および測定する物質の仕事関数 W_F との間に、

$$Y \propto (h\nu - W_F)^n \quad (3.10)$$

という関係が成り立つ。 n は材料の種類に依存する値であり、金属の場合は 2 であることが知られている。解析においては $Y^{1/2}$ を $h\nu$ に対してプロットし、直線でフィッティングすることで W_F が見積もられる [151]。

PYS 測定で得られた $Y^{1/2}$ をプロットした結果を図 3.19 に示す。測定には PYS-202 (住友重機械工業株式会社) を用い、真空下で行った。この結果、 W_F は約 5.2 eV と見積もられた。Au および Ag の W_F の文献値はそれぞれ 5.1 eV, 4.3 eV であることから [142]、無電解金めっきにより成長させた Au 膜が支配的であることが明らかとなった。これは、疎な状態の銀ナノ粒子を核として金めっき膜が形成されたことで、作製した電極の面において Au の占める割合が支配的となった効果であると考えられる。

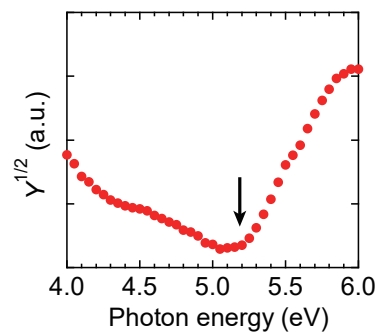


図 3.19 無電解金めっき電極の PYS 測定 [130]。光電子収量のスペクトル。図中黒矢印は測定によって見積もられた仕事関数の位置を示す。

3.4.4 塗布型電極を用いた単分子層単結晶 OTFT の作製

前述のようにして得られた無電解金めっき電極は、p 型半導体へのキャリア注入に適していると考えられる。本研究においても、C₉-DNBDT-NW の単分子層単結晶膜上に電極を転写し、OTFT 特性の評価を行った。

3.3.1 項と同様に、厚さ 100 nm の熱酸化膜付き *n*-doped Si 基板上に β -PTS を形成し、 C_9 -DNBDT-NW の 0.02 wt% の 3-chlorothiophene 溶液を用いて連続エッジキャスト法によって単結晶膜の製膜を行った後、80 °C の真空オーブンで 10 時間乾燥を行った。図 3.20 (a), (b) に製膜した膜の偏光顕微鏡写真を示す。ここでもドメインの色の差は半導体膜の分子層数の違いに由来しているが、図 3.20 (a) 中の橙色破線で囲まれた箇所は単分子層膜に相当し、一齐に消光している様子から単結晶膜の製膜に成功していることが確認できる。この上に、3.2 節と同様に電極を転写し、図 3.20 (c) のような OTFT を作製した。なお、ここでは静電気力による吸着を担う絶縁性薄膜として、3.2 節で用いた PMMA の代わりに parylene を用いているが、今回も PVA 溶解後には parylene の静電気力によって半導体膜上に吸着している様子が確認できた。最後に、YAG レーザーによる半導体膜パターニングを行い、OTFT 作製を完了した。

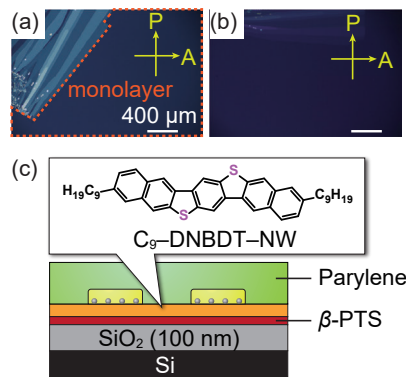


図 3.20 単分子層単結晶 OTFT の作製 [130]. (a), (b) 単分子層単結晶膜の偏光顕微鏡写真。橙色破線で囲まれた領域は単分子層ドメインを表す。(c) 作製した OTFT 構造の模式図。

3.4.5 単分子層単結晶 OTFT のトランジスタ特性評価

トランジスタ特性の測定はこれまでと同様に、Keithley4200-SCS 半導体パラメータアナライザを用いて大気下、光遮断下、室温で行った。 C_i は、 SiO_2 の比誘電率 $\epsilon_r = 3.9$ と厚み $d = 100$ nm から計算される理論値である 34.5 nF cm^{-2} を用いて移動度を見積もった。得られた特性を図 3.21 (a) – (c) に示す。ヒステリシスの小さい良好な特性を示しており、飽和領域および線形領域の移動度はそれぞれ $\mu_{sat} = 13$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $\mu_{lin} = 12$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ であった。この値はこれまでに見てきた C_9 -DNBDT-NW の特性や他の DNBDT 誘導体材料で得られる結果 [21, 22] に匹敵していることから、今回の塗布型電極転写手法においても、単分子層という究極に薄い有機単結晶膜にダメージを与えることなくコンタクト電極を形成できていることが確認できる。

電極の仕事関数がキャリア注入に与える効果を検証するため、TLM 法を用いて R_C の評価を行った。チャンネル長 $L = 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180$ μm の TFT を単分子膜上に作製した。3.3.3 項と同様に、それぞれの TFT の線形領域の伝達特性から $R_{total} \cdot W$ を算出して作製した TLM プロットを図 3.21 (d) に示し、接触抵抗 $R_C \cdot W$ の $V_G - V_{th}$ 依存性を図 3.21 (e) に示す。その結果、 $R_C \cdot W$ は、 120 $\Omega \cdot cm$ 程度と見積もられた。これは、3.3.3 項で得られた値よりも小さく、蒸着法によって形成された

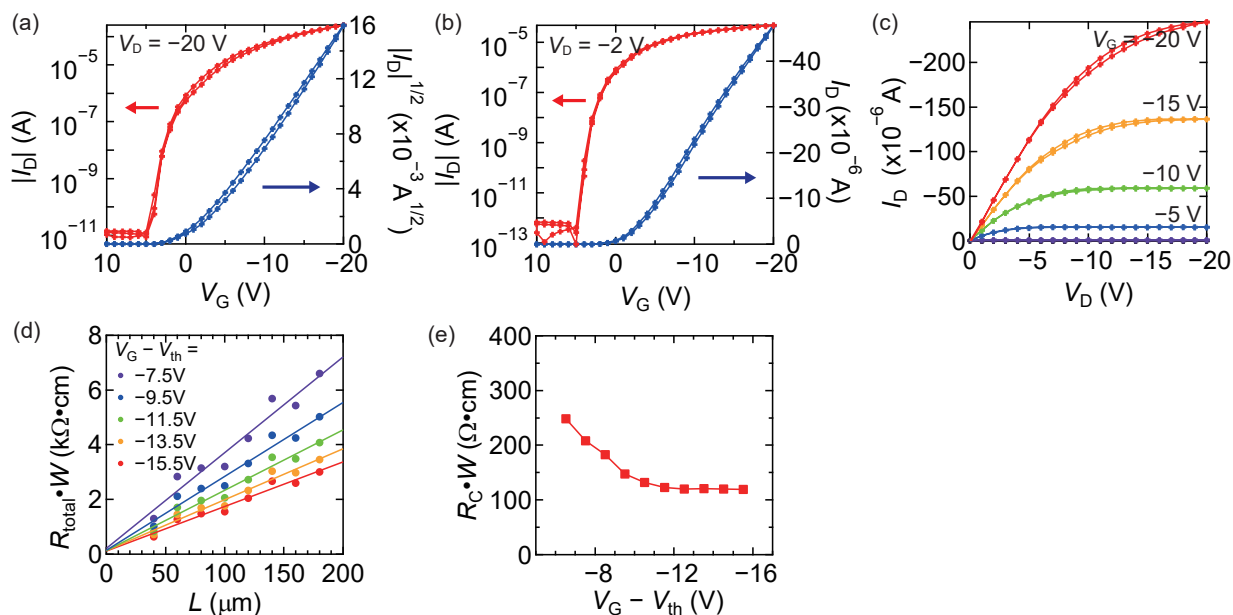


図 3.21 無電解金めっき電極を用いた単分子層単結晶 TFT の評価 [130]. (a) OTFT の飽和領域の伝達特性および (b) 線形領域の伝達特性. (c) OTFT の出力特性. $L/W = 100 \mu m/315 \mu m$. (d) 異なる V_G における TLM プロット. (e) 接触抵抗の V_G 依存性.

デバイスを含めても、これまで報告されている OTFT の中で非常に低い接触抵抗であるといえる [118].

以上で得られた結果について議論するため、表 3.2 に塗布型電極でこれまでに報告されている μ_{sat} , μ_{lin} , および $R_C \cdot W$ をまとめる. 電極を塗布法で作製したデバイスはその多くがボトムコンタクト (BC) 型, すなわちソース/ドレイン電極を半導体膜の下側に形成することが多い. これは, 半導体膜上に電極を塗布することが困難なためである. 電極インクとして, 水系のグラファイトコロイドインク [152] や, 金ナノコロイドインク [144] というものも開発されているが, 有機半導体膜表面はアルキル鎖のような疎水性置換基の影響で表面が高撥水性であるために均質な塗布が難しい. 一方で, 有機溶媒に分散させたタイプの導電性インクを溶剤可溶性のある半導体膜にダメージを与えずに塗布することは困難である [70, 149]. BC 型構造の場合にはそのような導電性インク塗布時の問題を回避できるという利点があるが, 半導体膜を塗布する際に問題が生じる可能性がある. 基板と電極との段差の影響に加え, 電極塗布時の“コーヒーリング効果” [150] 由来の不均一な表面となっている場合, 良質な半導体膜の形成が困難である. この問題は, 特に本研究で使用しているような厚さ数分子層の極薄有機半導体膜を製膜する場合に顕著となる. 本研究では, 極めて高性能なトップコンタクト (TC) 型構造の TFT を作製することに成功した. 特に, 接触抵抗に関して, 120 $\Omega \cdot cm$ という値は先行研究と比較して一桁以上小さい値である. 接触抵抗の影響が小さいことは, μ_{sat} と μ_{lin} の差が小さいことから確認できる. BC 型の場合には, 電極表面を MoO_3 [145, 153] や $lisicon^{\text{®}}$ M001 [69, 154], 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) [155], PFBT [156, 157] といったキャリア注入を促進する材料で修飾し, 接触抵抗を低減させるアプローチが一般的である. 一方で本研究ではそのようなキャリア注入層なしで非常に低い接触抵抗を実現できた. その理由としては, (1) 理論上 R_{acc} が最小となる単分子層膜に対してダメージを与えずに利用できたこと, (2) 無電解金めっき電極の深い仕事関数が C_9 -DNBDT-NW の HOMO 準位 (-5.2 eV 程度) と近かつ

たこと、(3) 平坦な半導体単結晶膜上に平坦な電極面 (図 3.18 (b)) を貼り付けることで、良好な密着が得られたことが考えられる。すなわち、無電解金めっきと転写手法の組み合わせは、高性能なプリントドエレクトロニクスデバイスを実現する上での鍵となり得るものであるといえる。今回は塗布プロセスにより形成した電極と半導体膜のコンタクトを得ることに重点を置いて開発を行い、ゲート電極および絶縁膜としては SiO₂/Si 基板を使用した。将来的にこれを塗布型電極および他の絶縁膜に置き換えることは十分に可能である。例えば、第2章の半導体膜転写手法と組み合わせ、塗布型ボトムゲート電極上に絶縁膜および半導体膜を形成し、本手法でトップコンタクト電極を転写することで、ボトムゲート-トップコンタクト構造を作製することができる。単分子層膜のように究極に薄い半導体膜を用いてボトムゲート-トップコンタクト構造のような Staggered 型と呼ばれる構造を作製することで、高速応答可能なデバイスへの展開も考えられる [114].

表 3.2 塗布型電極で得られている移動度および接触抵抗の比較 [130].

Electrode	Configuration	OSC Material	$\mu_{\text{sat}}/\mu_{\text{lin}}$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	$R_{\text{C}} \cdot W$ (k Ω ·cm)	Reference
Ag + electroless-plated Au	TC	C ₉ -DNBDT-NW	13/12	0.12	This work
Pt + electroless-plated Au	TC	C ₁₀ -DNNTT ^a	6.0/-	3	[149]
Au-Xi colloid + electroless-plated Au	TC	C ₁₀ -DNBDT-NW	6.9/2.3	-	[70]
Au	BC	C ₈ -BTBT ^b	7.9/-	-	[144]
MoO ₃ /Au	BC	C ₈ -BTBT	1.5/-	1.5	[153]
MoO ₃ /Au	BC	C ₈ -BTBT	13.1/-	3.8	[145]
lisicon [®] M001/Ag	BC	lisicon [®] S1200	1.5/-	1.83	[154]
lisicon [®] M001/Ag	BC	lisicon [®] S1200	1.0/-	3.0	[69]
PFBT/Ag	BC	DTBDT-C ₆ ^c	0.8/-	-	[156]
PFBT/Ag	BC	TIPS CFP ^d	0.05/-	-	[158]
Ag	BC	PDVT-10 ^e	1.5/-	-	[159]
TCNQ/Ag	BC	pentacene	0.57/-	40	[155]
PFBT/Ag	BC	pentacene	0.11/-	4.1 × 10 ³	[157]

^a2,9-didecyldinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene

^b2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene

^c2,7-dihexyldithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene

^dtriisopropylsilylethynyl cata-fluoro-pentacene

^epoly[2,5-bis(alkyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4(2*H*,5*H*)-dione-*alt*-5,5'-di(thiophene-2-yl)-2,2'-(*E*)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)thiophene]

3.4.6 n 型 OTFT の作製

有機半導体デバイスを論理回路に応用するためには、n 型の OTFT も不可欠である。今回の塗布型電極転写手法においては、半導体材料として幅広い材料を利用可能であるため、n 型 OTFT の作製にも取り組んだ。ここでは、PhC₂-BQQDI [17] を用い、ボトムゲート-トップコンタクト型の OTFT 作製を行った。

これまでと同様に、厚さ 100 nm の熱酸化膜付き *n*-doped Si 基板を acetone, 2-propanol で 10 分間ずつ超音波洗浄した後、UV/O₃ 処理を 15 分間行い、フッ素系の絶縁性高分子である AL-X601 (AGC 株式会社) の製膜を行った。希釈溶剤として propylene glycol 1-monomethyl ether 2-acetate (PGMEA) を用い、AL-X601:PGMEA が重量比で 1:3 となるように調整した溶液で 500 rpm で 10 秒、4000 rpm で 60 秒となるようにスピコートした。次に、180 °C のホットプレート上で 30 分間熱処理を行うことで、AL-X601 を熱架橋した。PhC₂-BQQDI の単結晶膜は、0.015 wt% の 1-methylnaphthalene 溶液を用いて連続エッジキャスト法によって製膜した。溶媒残渣は 100 °C で 10 時間真空乾燥を行って除去した。以降、電極の転写および YAG レーザーによるエッチングはこれまでと同様に行った (図 3.22 (a), (b))。

トランジスタ特性は Keithley4200-SCS 半導体パラメータアナライザを用いて大気下、光遮断下、室温で測定し、 C_i は、15.2 nF cm⁻² を用いて移動度を見積もった。得られたトランジスタ特性を図 3.22 (c) - (e) に示す。 $\mu_{\text{sat}} = 1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{lin}} = 0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値を示しており、比較的良好な *n* 型 TFT の動作を確認できたことから、本手法は *n* 型単結晶 TFT 作製にも応用可能であるといえる。PhC₂-BQQDI についてこれまでに報告されている値 [17] よりは少し低い値となっているが、これについては、塗布条件の最適化によって PhC₂-BQQDI についてもさらに薄膜を得ることや、*n* 型の注入に適した仕事関数を有する塗布型電極の利用、あるいはキャリア注入層の導入といったアプローチによって改善が見込まれる。

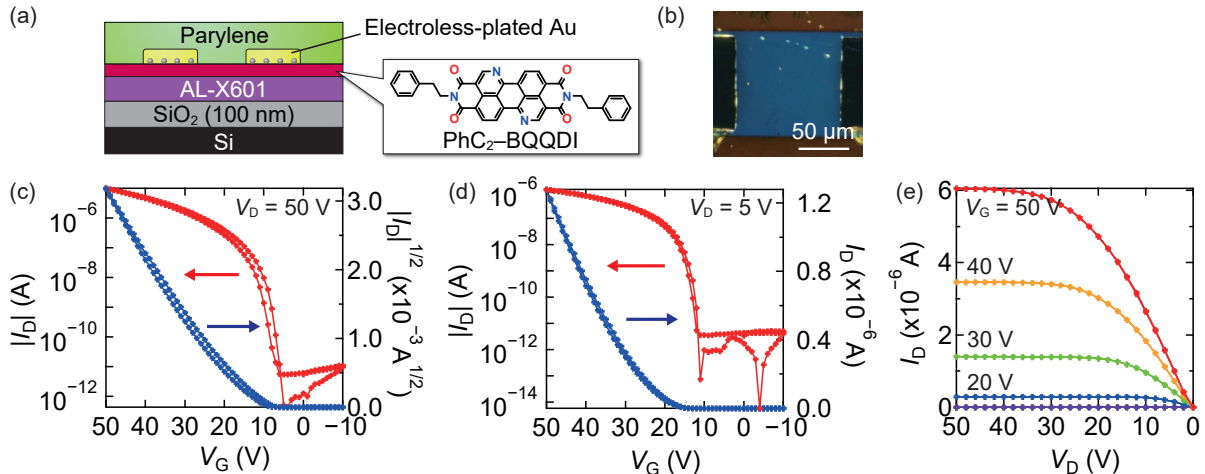


図 3.22 無電解金めっき電極を用いた *n* 型単結晶 TFT [130]. (a) 作製したデバイス構造の模式図. (b) 作製したデバイスの偏光顕微鏡写真. (c) OTFT の飽和領域の伝達特性および (d) 線形領域の伝達特性. (e) OTFT の出力特性. $L/W = 100 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$.

3.5 結論

本章では、別基板上でパターニングされた電極の転写手法を開発した。半導体膜上に静電気力によって吸着させることを可能にする薄い高分子絶縁性薄膜と、水に可溶なハンドリング層としての PVA 厚膜を組み合わせることにより、真空蒸着法により形成した電極と塗布法により形成した無電解金めっき電極の両方について、転写法を開発することに成功した。

真空蒸着法によって形成した Au 電極については、フォトリソグラフィプロセスと組み合わせることが可能であり、1 μm という短いチャネル長の電極対をプロセス中に伸縮させることなく半導体上に形成することに成功した。なお、ここでの電極の吸着は薄い PMMA 保護膜の静電気力のみ由来しているため、保護膜の材料は PMMA に限定されず、封止膜などの機能性薄膜等を用いることも可能であると考えられる。転写時には真空蒸着時の熱的なエネルギーやプロセスで用いる溶媒等による外的なダメージに弱い半導体層に対してもほとんどダメージを与えない。その結果、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の高移動度と $175 \Omega \cdot \text{cm}$ という低い接触抵抗を示す高性能な単分子層単結晶 OTFT の作製に成功した。これにより、究極に薄い単分子層でさえもエレクトロニクス材料として利用可能となった。さらに、単分子層膜を用いて 100 個の OTFT を作製した結果、特性のばらつきが非常に小さく、同一膜厚の単結晶膜の特性が本質的に極めて均一であることも明らかとなった。

塗布型電極については、無電解金めっき電極の転写手法を開発した。平行光の VUV 照射による銀ナノ粒子のパターニングと無電解金めっきを併用することで、10 μm の解像度でパターニングされた塗布型電極を得られた。これを用いて作製した $\text{C}_9\text{-DNBDT-NW}$ の単分子層 OTFT は、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高い移動度と $120 \Omega \cdot \text{cm}$ という塗布型電極では極めて低い接触抵抗を示した。これは、単分子層という究極に薄い半導体膜にダメージを与えずに転写できたことに加え、金めっき電極が約 5.2 eV という p 型半導体の HOMO 準位に近い深い仕事関数を有していること、そして電極の平坦な面を半導体との接触面に利用できたことに起因していると考えられる。さらに、n 型 TFT の動作にも成功したことから、将来的には塗布型電極を用いた大面積 CMOS 論理回路への応用が期待される。

第 4 章

(非公開)

第 4 章の内容は今後学術雑誌掲載等の形で刊行される予定であるため、非公開とします。

第5章

総括

急速に発展する Internet of Things (IoT) 社会においては膨大な数のエレクトロニクスデバイスが必要である。有機半導体は、近年の材料開発および物性研究からのアプローチによって高いキャリア輸送特性、大気安定性を示す材料が開発されている。また、製膜技術の発達によって、厚さ方向にわずか数分子層、面内方向には数センチメートルという極めて二次元的な単結晶ナノシートを得ることも可能となっている。このことから、有機半導体は次世代エレクトロニクスの基盤材料としての利用が十分に期待できるといえる。

一方で、実際のデバイス作製においては、多数の課題が顕在化する。良好な特性を示すデバイスを実現するためには、構成する各層のヘテロ界面の制御が非常に重要であるが、多くの場合、印刷技術による製膜と理想的な界面の構築を同時に実現することが困難である。積層デバイスは下層から順に各構成層を積み上げていくことが一般的であるが、この際には常に下地層への影響に配慮する必要があり、利用可能な材料およびプロセスに対して厳しい制限がある。

本研究では、転写手法を開発することで、各層の形成を行う界面と実際にデバイス中で形成される界面を分離し、このような実デバイス作製時の課題を解決することを目的とした。

第2章では、有機半導体単結晶膜の転写手法を開発した。単結晶薄膜表面が高撥水性であることを利用し、水のみを用いた簡便な手法の開発に取り組んだ。まず、超親水性基板上に塗布した C_9 -DNBDT-NW 膜が水への浸漬によって、基板から剥離することを見出し、TEM 観察によって単結晶性が維持されていることを確認した。続いて、これを利用して別基板上に転写する手法を開発した。実際に C_9 -DNBDT-NW を用いてフッ素系高分子を絶縁膜とした OTFT や食品用ラップを基板とした OTFT を作製し、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高移動度を得ることに成功した。この手法は、大面積単結晶薄膜の取得に適した理想的な塗布基板上で形成した半導体膜を一種の“ウエハ”のように扱い、多様な下地の上に貼り付けて利用するための足掛かりとなった。

(第2.4節の内容は、学術雑誌に刊行される予定であるため、非公開とします。)

なお、基板からの半導体膜の剥離手法は、支持基板を必要としない極薄の TEM 試料を作製する手法としても適している。有機半導体の塗布膜は非常に薄いため、構造解析が困難であることも多いが、本手法を利用することで簡便に評価を行うことが可能となると考えられる。また、本転写手法のメカニズムは、基板の超親水性と有機膜の疎水性によるものであった。すなわち、低分子半導体単結晶膜に限定されず、幅広い薄膜に適用できる可能性がある。実際に、超親水性基板上に高分子半導体膜や高分子絶縁膜といっ

た他の材料を製膜して同様に転写可能であることを確認しており、半導体／絶縁膜界面以外の形成にも応用可能であると期待される。

第3章では、真空蒸着法および塗布法で形成された電極の転写手法を開発した。電極膜を半導体膜上に静電気力によって吸着させることを可能にする薄い高分子絶縁性薄膜と、水溶性高分子であるPVAの厚膜を組み合わせることで、ハンドリング可能な電極フィルムを作製し、真空蒸着法により形成したAu電極と塗布法により形成した無電解金めっき電極の両方について、転写法を開発することに成功した。van der Waals力のような弱い相互作用によって集合体構造を形成している有機半導体材料は、本質的に外的な要因によるダメージを受けやすいが、本手法によって、わずか単分子層という究極に薄い半導体膜にもダメージを与えずに、移動度として $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の高い値を示す OTFT の作製に成功した。また、TLMで接触抵抗を評価したところ、真空蒸着で形成したAu電極で $175 \Omega \cdot \text{cm}$ 、無電解金めっき電極で $120 \Omega \cdot \text{cm}$ という低い値が得られた。この要因としては、単分子層膜という原理的に R_{acc} が最小となる膜を利用できたこと他に、半導体膜への乱れを誘起せずに理想的な電極／半導体界面を転写法によって形成できたことが考えられる。さらに、真空蒸着で形成したAu電極で100個の単分子層単結晶 OTFT を作製した結果、非常にばらつきの小さい結果が得られ、同一膜厚の単結晶膜の特性が本質的に極めて均一であることも明らかとなった。無電解金めっき電極の転写法を用いることで、n型TFTの動作も確認できたことから、プリントエレクトロニクスデバイスの発展にもつながると期待される。

(第4章の内容は、学術雑誌に刊行される予定であるため、非公開とします。)

本論文では、OTFT作製におけるヘテロ界面形成を中心に述べてきたが、それぞれの原理および手法は他にも幅広く応用できるものである。実際に、従来は試料作製自体が困難であった物性測定や新奇半導体材料および絶縁膜材料の評価が容易となった。これにより、さらなる基礎物性研究および材料開発を加速できるという点でも意義があるといえる。同時に、デバイス応用研究としてはさらなる高集積CMOS論理回路や多様なセンシングデバイス等への発展が期待される。本研究は、有機半導体が次世代エレクトロニクスデバイスにおける重要な基盤材料となる端緒を開くものである。

参考文献

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi & Y. Matsunaga. Electrical conductivity of the perylene–bromine complex. *Nature* **173**, 168–169 (1954).
- [2] E. Cantatore *et al.* A 13.56-MHz RFID system based on organic transponders. *IEEE J. Solid-State Circuits* **42**, 84–92 (2006).
- [3] K. Myny *et al.* Organic RFID transponder chip with data rate compatible with electronic product coding. *Org. Electron.* **11**, 1176–1179 (2010).
- [4] G. H. Gelinck *et al.* Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nat. Mater.* **3**, 106–110 (2004).
- [5] T. Sekitani *et al.* Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors. *Nat. Mater.* **8**, 494–499 (2009).
- [6] M. Kaltenbrunner *et al.* An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature* **499**, 458 (2013).
- [7] X. Ren *et al.* A low-operating-power and flexible active-matrix organic-transistor temperature-sensor array. *Adv. Mater.* **28**, 4832–4838 (2016).
- [8] M. Sugiyama *et al.* An ultraflexible organic differential amplifier for recording electrocardiograms. *Nat. Electron.* **2**, 351–360 (2019).
- [9] M. Yamagishi. *High-mobility charge transport in π -electron interfaces of organic semiconductors*. Ph.D. thesis, Osaka University (2011).
- [10] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport & Y. Roichman. Charge transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: a tutorial review. *Adv. Mater.* **21**, 2741–2761 (2009).
- [11] V. Podzorov, E. Menard, J. Rogers & M. Gershenson. Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226601 (2005).
- [12] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu & Y. Iwasa. Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1393 (2005).
- [13] H. Minemawari *et al.* Inkjet printing of single-crystal films. *Nature* **475**, 364 (2011).
- [14] K. Nakayama *et al.* Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility. *Adv. Mater.* **23**, 1626–1629 (2011).
- [15] C. Mitsui *et al.* High-performance solution-processable N-shaped organic semiconducting ma-

- terials with stabilized crystal phase. *Adv. Mater.* **26**, 4546–4551 (2014).
- [16] H. Iino, T. Usui & J.-i. Hanna. Liquid crystals for organic thin-film transistors. *Nat. Commun.* **6**, 6828 (2015).
- [17] T. Okamoto *et al.* Robust, high-performance n-type organic semiconductors. *Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020).
- [18] S. Kumagai *et al.* Coherent electron transport in air-stable, printed single-crystal organic semiconductor and application to megahertz transistors. *Adv. Mater.* **32**, 2003245 (2020).
- [19] 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. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1703443 (2017).
- [20] S. Arai, S. Inoue, T. Hamai, R. Kumai & T. Hasegawa. Semiconductive single molecular bilayers realized using geometrical frustration. *Adv. Mater.* **30**, 1707256 (2018).
- [21] A. Yamamura *et al.* Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation. *Sci. Adv.* **4**, eaao5758 (2018).
- [22] S. Kumagai *et al.* Scalable fabrication of organic single-crystalline wafers for reproducible TFT arrays. *Sci. Rep.* **9**, 15897 (2019).
- [23] T. Makita *et al.* A 900 cm² active-matrix display composed of 60,000 organic thin film transistors. *in preparation*.
- [24] S. R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **428**, 911–918 (2004).
- [25] H. Sirringhaus. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **17**, 2411–2425 (2005).
- [26] Z. Bao & J. Locklin. *Organic field-effect transistors* (CRC press, 2007).
- [27] H. Klauk. Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2643–2666 (2010).
- [28] H. Sirringhaus. 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon. *Adv. Mater.* **26**, 1319–1335 (2014).
- [29] I. Yagi *et al.* A flexible full-color AMOLED display driven by OTFTs. *J. Soc. Inf. Disp.* **16**, 15–20 (2008).
- [30] K. Kudo, M. Yamashina & T. Moriizumi. Field effect measurement of organic dye films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 130–130 (1984).
- [31] A. Tsumura, H. Koezuka & T. Ando. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210–1212 (1986).
- [32] J. Tsurumi *et al.* Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors. *Nat. Phys.* **13**, 994–998 (2017).
- [33] 安達千波矢. 有機半導体のデバイス物性 (株式会社講談社, 2012).
- [34] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita & T. Tsutsui. Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2098–2100 (2004).
- [35] I. McCulloch *et al.* Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mo-

- bility. *Nat. Mater.* **5**, 328–333 (2006).
- [36] K. Zhao, H. U. Khan, R. Li, Y. Su & A. Amassian. Entanglement of conjugated polymer chains influences molecular self-assembly and carrier transport. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 6024–6035 (2013).
- [37] H. Klauk *et al.* High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.* **92**, 5259–5263 (2002).
- [38] V. Podzorov *et al.* Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2004).
- [39] J. Takeya *et al.* Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- [40] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton & S. R. Parkin. Functionalized pentacene: improved electronic properties from control of solid-state order. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9482–9483 (2001).
- [41] 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. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063514 (2007).
- [42] G. Giri *et al.* Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain. *Nature* **480**, 504–508 (2011).
- [43] K. Takimiya, I. Osaka, T. Mori & M. Nakano. Organic semiconductors based on [1]benzothieno [3,2-*b*][1]benzothiophene substructure. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1493–1502 (2014).
- [44] K. Niimi, M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka & K. Takimiya. General synthesis of dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNTT) derivatives. *Org. Lett.* **13**, 3430–3433 (2011).
- [45] M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya & A. Nakao. Diphenyl derivatives of dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene: Organic semiconductors for thermally stable thin-film transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 2331–2336 (2013).
- [46] T. Yokota *et al.* Flexible low-voltage organic transistors with high thermal stability at 250 °C. *Adv. Mater.* **25**, 3639–3644 (2013).
- [47] J. W. Borchert *et al.* Small contact resistance and high-frequency operation of flexible low-voltage inverted coplanar organic transistors. *Nat. Commun.* **10**, 1119 (2019).
- [48] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski & T. J. Marks. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. materials design for ambient stability of n-type charge transport. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15259–15278 (2007).
- [49] C. R. Newman *et al.* Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors. *Chem. Mater.* **16**, 4436–4451 (2004).
- [50] H. Usta, A. Facchetti & T. J. Marks. *n*-Channel semiconductor materials design for organic complementary circuits. *Acc. Chem. Res.* **44**, 501–510 (2011).
- [51] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang & W. Hu. 25th anniversary article: key points for high-mobility organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **25**, 6158–6183 (2013).

- [52] J. H. Oh *et al.* High-performance air-stable n-type organic transistors based on core-chlorinated naphthalene tetracarboxylic diimides. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2148–2156 (2010).
- [53] R. Schmidt *et al.* High-performance air-stable n-channel organic thin film transistors based on halogenated perylene bisimide semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6215–6228 (2009).
- [54] B. A. Jones *et al.* High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximides). *Angew. Chem.* **116**, 6523–6526 (2004).
- [55] J. Soeda *et al.* High electron mobility in air for *N,N'*-1*H*,1*H*-perfluorobutyldicyanoperylene carboxydi-imide solution-crystallized thin-film transistors on hydrophobic surfaces. *Adv. Mater.* **23**, 3681–3685 (2011).
- [56] I. Vladimirov *et al.* High-mobility, ultrathin organic semiconducting films realized by surface-mediated crystallization. *Nano Lett.* **18**, 9–14 (2018).
- [57] T. D. Anthopoulos *et al.* High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C₆₀ fullerene films. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 213504 (2006).
- [58] Z. Bao, A. J. Lovinger & J. Brown. New air-stable n-channel organic thin film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 207–208 (1998).
- [59] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk & T. Someya. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat. Mater.* **9**, 1015–1022 (2010).
- [60] Z. Lu *et al.* Meniscus-guided coating of organic crystalline thin films for high-performance organic field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* **8**, 9133–9146 (2020).
- [61] 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).
- [62] 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. *Appl. Phys. Express* **2**, 111501 (2009).
- [63] J. Soeda *et al.* Inch-size solution-processed single-crystalline films of high-mobility organic semiconductors. *Appl. Phys. Express* **6**, 076503 (2013).
- [64] Z. Zhou *et al.* Inch-scale grain boundary free organic crystals developed by nucleation seed-controlled shearing method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 35395–35403 (2018).
- [65] J. Bian *et al.* Experimental study of laser lift-off of ultra-thin polyimide film for flexible electronics. *Sci. China Technol. Sci.* **62**, 233–242 (2019).
- [66] J. Kwon *et al.* Three-dimensional, inkjet-printed organic transistors and integrated circuits with 100% yield, high uniformity, and long-term stability. *ACS Nano* **10**, 10324–10330 (2016).
- [67] U. Zschieschang, V. P. Bader & H. Klauk. Below-one-volt organic thin-film transistors with large on/off current ratios. *Org. Electron.* **49**, 179–186 (2017).
- [68] T. Sawada *et al.* Low-voltage complementary inverters using solution-processed, high-mobility organic single-crystal transistors fabricated by polymer-blend printing. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 033301 (2020).
- [69] K. Fukuda *et al.* Fully-printed high-performance organic thin-film transistors and circuitry on

- one-micron-thick polymer films. *Nat. Commun.* **5**, 4147 (2014).
- [70] S. Sakai *et al.* All solution-processed organic single-crystal transistors with high mobility and low-voltage operation. *Org. Electron.* **22**, 1–4 (2015).
- [71] R. De Boer, T. Klapwijk & A. Morpurgo. Field-effect transistors on tetracene single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4345–4347 (2003).
- [72] J. Takeya *et al.* Field-induced charge transport at the surface of pentacene single crystals: A method to study charge dynamics of two-dimensional electron systems in organic crystals. *J. Appl. Phys.* **94**, 5800–5804 (2003).
- [73] V. Podzorov, V. Pudalov & M. Gershenson. Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1739–1741 (2003).
- [74] B. Blülle, R. Häusermann & B. Batlogg. Approaching the trap-free limit in organic single-crystal field-effect transistors. *Phys. Rev. Appl.* **1**, 034006 (2014).
- [75] Q. Wei, K. Tajima & K. Hashimoto. Bilayer ambipolar organic thin-film transistors and inverters prepared by the contact-film-transfer method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1865–1868 (2009).
- [76] Q. Wei, S. Miyanishi, K. Tajima & K. Hashimoto. Enhanced charge transport in polymer thin-film transistors prepared by contact film transfer method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2660–2666 (2009).
- [77] B. Peng *et al.* A transfer method for high-mobility, bias-stable, and flexible organic field-effect transistors. *Adv. Mater. Technol.* **5**, 2000169 (2020).
- [78] T. Makita *et al.* High-performance, semiconducting membrane composed of ultrathin, single-crystal organic semiconductors. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117**, 80–85 (2020).
- [79] C. T. Campbell & J. R. Sellers. Enthalpies and entropies of adsorption on well-defined oxide surfaces: Experimental measurements. *Chem. Rev.* **113**, 4106–4135 (2013).
- [80] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg & A. Heller. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J. Mater. Res.* **10**, 2842–2848 (1995).
- [81] R. Wang *et al.* Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **388**, 431 (1997).
- [82] R. Blossey. Self-cleaning surfaces – virtual realities. *Nat. Mater.* **2**, 301 (2003).
- [83] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair & S. Ramakrishna. A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **21**, 16304–16322 (2011).
- [84] R. Egerton, P. Li & M. Malac. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399–409 (2004).
- [85] I. McCulloch, A. Salleo & M. Chabynyc. Avoid the kinks when measuring mobility. *Science* **352**, 1521–1522 (2016).
- [86] T. Uemura *et al.* On the extraction of charge carrier mobility in high-mobility organic transistors. *Adv. Mater.* **28**, 151–155 (2016).
- [87] 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. *Nat. Commun.* **7**,

- 10908 (2016).
- [88] J. Soeda *et al.* Solution-crystallized organic field-effect transistors with charge-acceptor layers: High-mobility and low-threshold-voltage operation in air. *Adv. Mater.* **23**, 3309–3314 (2011).
- [89] K. Pei, M. Chen, Z. Zhou, H. Li & P. K. L. Chan. Overestimation of carrier mobility in organic thin film transistors due to unaccounted fringe currents. *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 379–388 (2019).
- [90] M. Ikawa *et al.* Simple push coating of polymer thin-film transistors. *Nat. Commun.* **3**, 1176 (2012).
- [91] G. Kitahara *et al.* Meniscus-controlled printing of single-crystal interfaces showing extremely sharp switching transistor operation. *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020).
- [92] 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. *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1300124 (2014).
- [93] H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus & V. Podzorov. Critical assessment of charge mobility extraction in FETs. *Nat. Mater.* **17**, 2–7 (2018).
- [94] Y.-Y. Lin, D. Gundlach, S. F. Nelson & T. N. Jackson. Pentacene-based organic thin-film transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* **44**, 1325–1331 (1997).
- [95] S. Kobayashi *et al.* Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors. *Nat. Mater.* **3**, 317–322 (2004).
- [96] T. Yokota *et al.* A few-layer molecular film on polymer substrates to enhance the performance of organic devices. *Nature Nanotechnol.* **13**, 139–144 (2018).
- [97] C. Liu, Y. Li, T. Minari, K. Takimiya & K. Tsukagoshi. Forming semiconductor/dielectric double layers by one-step spin-coating for enhancing the performance of organic field-effect transistors. *Org. Electron.* **13**, 1146–1151 (2012).
- [98] T. Makita *et al.* Spontaneously formed high-performance charge-transport layers of organic single-crystal semiconductors on precisely synthesized insulating polymers. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 163302 (2017).
- [99] J. Tsurumi *et al.* Solution-processed single-crystalline organic transistors on patterned ultrathin gate insulators. *Org. Electron.* **15**, 1184–1188 (2014).
- [100] C. Xu *et al.* A general method for growing two-dimensional crystals of organic semiconductors by “solution epitaxy”. *Angew. Chem.* **128**, 9671–9675 (2016).
- [101] Q. Wang *et al.* Space-confined strategy toward large-area two-dimensional single crystals of molecular materials. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 5339–5342 (2018).
- [102] J. Soeda *et al.* Highly oriented polymer semiconductor films compressed at the surface of ionic liquids for high-performance polymeric organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **26**, 6430–6435 (2014).
- [103] M. L. Chabynyc *et al.* Lamination method for the study of interfaces in polymeric thin film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13928–13929 (2004).

-
- [104] M. J. Lee *et al.* Anisotropy of charge transport in a uniaxially aligned and chain-extended, high-mobility, conjugated polymer semiconductor. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 932–940 (2011).
- [105] M. Marinkovic, D. Belaine, V. Wagner & D. Knipp. On the origin of contact resistances of organic thin film transistors. *Adv. Mater.* **24**, 4005–4009 (2012).
- [106] H. Klauk. Will we see gigahertz organic transistors? *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700474 (2018).
- [107] T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi & H. Ito. Charge injection process in organic field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053508 (2007).
- [108] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg & P. W. Blom. Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 621–625 (2005).
- [109] Y. Kuzumoto & M. Kitamura. Work function of gold surfaces modified using substituted benzenethiols: Reaction time dependence and thermal stability. *Appl. Phys. Express* **7**, 035701 (2014).
- [110] T. Okamoto. Next-generation organic semiconductors driven by bent-shaped π -electron cores. *Polym. J.* **51**, 825–833 (2019).
- [111] T. Okamoto *et al.* Bent-shaped p-type small-molecule organic semiconductors: A molecular design strategy for next-generation practical applications. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 9083–9096 (2020).
- [112] Z. A. Lamport *et al.* A simple and robust approach to reducing contact resistance in organic transistors. *Nat. Commun.* **9**, 1–8 (2018).
- [113] T. Minari *et al.* Highly enhanced charge injection in thienoacene-based organic field-effect transistors with chemically doped contact. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 59 (2012).
- [114] A. Yamamura *et al.* High-speed organic single-crystal transistor responding to very high frequency band. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909501 (2020).
- [115] B. Peng, S. Huang, Z. Zhou & P. K. L. Chan. Solution-processed monolayer organic crystals for high-performance field-effect transistors and ultrasensitive gas sensors. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700999 (2017).
- [116] L. Jiang *et al.* Realizing low-voltage operating crystalline monolayer organic field-effect transistors with a low contact resistance. *J. Mater. Chem. C* **7**, 3436–3442 (2019).
- [117] B. Peng, H. Y. Lau, M. Chen & P. K. Chan. Realization of ohmic-contact and velocity saturation in organic field-effect transistors by crystallized monolayer. *arXiv preprint arXiv:1908.01032* (2019).
- [118] M. Waldrip, O. D. Jurchescu, D. J. Gundlach & E. G. Bittle. Contact resistance in organic field-effect transistors: Conquering the barrier. *Adv. Funct. Mater.* 1904576 (2019).
- [119] F. Ante *et al.* Contact resistance and megahertz operation of aggressively scaled organic transistors. *Small* **8**, 73–79 (2012).
- [120] T. Sawada *et al.* Correlation between the static and dynamic responses of organic single-crystal field-effect transistors. *Nat. Commun.* **11**, 4839 (2020).
- [121] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen & H. Dosch. Morphology and thermal

- stability of metal contacts on crystalline organic thin films. *Adv. Mater.* **14**, 961–963 (2002).
- [122] A. Dürr *et al.* Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films. *J. Appl. Phys.* **93**, 5201–5209 (2003).
- [123] Q. Tang *et al.* Micrometer- and nanometer-sized organic single-crystalline transistors. *Adv. Mater.* **20**, 2947–2951 (2008).
- [124] A. Yamamura *et al.* Sub-molecular structural relaxation at a physisorbed interface with monolayer organic single-crystal semiconductors. *Commun. Phys.* **3**, 20 (2020).
- [125] Y.-L. Loo *et al.* Soft, conformable electrical contacts for organic semiconductors: High-resolution plastic circuits by lamination. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 10252–10256 (2002).
- [126] J. Zaumseil, K. W. Baldwin & J. A. Rogers. Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination. *J. Appl. Phys.* **93**, 6117–6124 (2003).
- [127] X. Zhao, Y. Tong, Q. Tang & Y. Liu. Wafer-scale coplanar electrodes for 3D conformal organic single-crystal circuits. *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500239 (2015).
- [128] N. Cui *et al.* A photolithographic stretchable transparent electrode for an all-solution-processed fully transparent conformal organic transistor array. *J. Mater. Chem. C* **7**, 5385–5393 (2019).
- [129] T. Makita *et al.* Damage-free metal electrode transfer to monolayer organic single crystalline thin films. *Sci. Rep.* **10**, 4702 (2020).
- [130] T. Makita *et al.* Electroless-plated gold contacts for high-performance, low contact resistance organic thin film transistors. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003977 (2020).
- [131] C. D. Schaper. Patterned transfer of metallic thin film nanostructures by water-soluble polymer templates. *Nano Lett.* **3**, 1305–1309 (2003).
- [132] C. D. Schaper & A. Miahnahri. Polyvinyl alcohol templates for low cost, high resolution, complex printing. *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 3323–3326 (2004).
- [133] A. Miyamoto *et al.* Inflammation-free, gas-permeable, lightweight, stretchable on-skin electronics with nanomeshes. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 907 (2017).
- [134] R. T. Tung. The physics and chemistry of the schottky barrier height. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011304 (2014).
- [135] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Phys. Rev.* **71**, 717 (1947).
- [136] A. Cowley & S. Sze. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *J. Appl. Phys.* **36**, 3212–3220 (1965).
- [137] V. C. Sundar *et al.* Elastomeric transistor stamps: reversible probing of charge transport in organic crystals. *Science* **303**, 1644–1646 (2004).
- [138] H. Hasegawa & H. Ohno. Unified disorder induced gap state model for insulator–semiconductor and metal–semiconductor interfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 1130–1138 (1986).
- [139] Y. Liu *et al.* Approaching the Schottky–Mott limit in van der Waals metal–semiconductor junctions. *Nature* **557**, 696–700 (2018).

-
- [140] K. Fukuda & T. Someya. Recent progress in the development of printed thin-film transistors and circuits with high-resolution printing technology. *Adv. Mater.* **29**, 1602736 (2017).
- [141] H. Matsui, Y. Takeda & S. Tokito. Flexible and printed organic transistors: From materials to integrated circuits. *Org. Electron.* **75**, 105432 (2019).
- [142] H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *J. Appl. Phys.* **48**, 4729–4733 (1977).
- [143] T. Yamada *et al.* Nanoparticle chemisorption printing technique for conductive silver patterning with submicron resolution. *Nat. Commun.* **7**, 11402 (2016).
- [144] T. Minari *et al.* Room-temperature printing of organic thin-film transistors with π -junction gold nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 4886–4892 (2014).
- [145] X. Liu *et al.* Homogeneous dewetting on large-scale microdroplet arrays for solution-processed electronics. *NPG Asia Mater.* **9**, e409 (2017).
- [146] H. Sirringhaus. Reliability of organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **21**, 3859–3873 (2009).
- [147] G. O. Mallory & J. B. Hajdu. *Electroless plating: fundamentals and applications* (Cambridge University Press, 1990).
- [148] 電気鍍金研究会 (ed.) 現代めっき教本 (日刊工業新聞社, 2011).
- [149] M. Ito, T. Uemura, J. Soeda & J. Takeya. High-performance solution-processed organic transistors with electroless-plated electrodes. *Org. Electron.* **14**, 2144–2147 (2013).
- [150] R. D. Deegan *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829 (1997).
- [151] H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama & N. Ueno. *Electronic processes in organic electronics*, vol. 209 (Springer, 2015).
- [152] H. Yi, Y. Chen, K. Czelen & V. Podzorov. Vacuum lamination approach to fabrication of high-performance single-crystal organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **23**, 5807–5811 (2011).
- [153] X. Liu *et al.* Spontaneous patterning of high-resolution electronics via parallel vacuum ultraviolet. *Adv. Mater.* **28**, 6568–6573 (2016).
- [154] K. Fukuda, Y. Takeda, M. Mizukami, D. Kumaki & S. Tokito. Fully solution-processed flexible organic thin film transistor arrays with high mobility and exceptional uniformity. *Sci. Rep.* **4**, 3947 (2014).
- [155] D. Ji *et al.* Silver mirror reaction for organic electronics: towards high-performance organic field-effect transistors and circuits. *J. Mater. Chem. C* **2**, 4142–4146 (2014).
- [156] R. Shiwaku *et al.* Printed organic inverter circuits with ultralow operating voltages. *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600557 (2017).
- [157] K. Aoshima, S. Arai, K. Fukuhara, T. Yamada & T. Hasegawa. Surface modification of printed silver electrodes for efficient carrier injection in organic thin-film transistors. *Org. Electron.* **41**, 137–142 (2017).
- [158] H.-Y. Tseng, B. Purushothaman, J. Anthony & V. Subramanian. High-speed organic transis-

- tors fabricated using a novel hybrid-printing technique. *Org. Electron.* **12**, 1120–1125 (2011).
- [159] D. Ji *et al.* “Regioselective deposition” method to pattern silver electrodes facilely and efficiently with high resolution: Towards all-solution-processed, high-performance, bottom-contacted, flexible, polymer-based electronics. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3783–3789 (2014).

研究発表

投稿論文

1. T. Makita, M. Sasaki, T. Annaka, M. Sasaki, H. Matsui, C. Mitsui, S. Kumagai, S. Watanabe, T. Hayakawa, T. Okamoto, and J. Takeya, “*Spontaneously formed high-performance charge-transport layers of organic single-crystal semiconductors on precisely synthesized insulating polymers*” *Appl. Phys. Lett.* **110**, 163302 (2017).
2. T. Makita, S. Kumagai, A. Kumamoto, M. Mitani, J. Tsurumi, R. Hakamatani, M. Sasaki, T. Okamoto, Y. Ikuhara, S. Watanabe, and J. Takeya, “*High-performance, semiconducting membrane composed of ultrathin, single-crystal organic semiconductors*” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117**, 80 (2020).
3. T. Makita, A. Yamamura, J. Tsurumi, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, M. Sasaki, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Damage-free Metal Electrode Transfer to Monolayer Organic Single Crystalline Thin Films*” *Sci. Rep.* **10**, 4702 (2020).
4. T. Makita, R. Nakamura, M. Sasaki, S. Kumagai, T. Okamoto, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Electroless-Plated Gold Contacts for High-Performance, Low Contact Resistance Organic Thin Film Transistors*” *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003977 (2020).

第二著者以降の投稿論文

1. S. Kumagai, H. Murakami, K. Tsuzuku, T. Makita, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Solution-processed organic-inorganic hybrid CMOS inverter exhibiting a high gain reaching 890*” *Org. Electron.* **48**, 127 (2017).
2. K. Ariga, T. Makita, M. Ito, T. Mori, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Review of advanced sensor devices employing nanoarchitectonics concepts*”, *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 2014 (2019).
3. S. Kumagai, A. Yamamura, 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).

4. X. Wei, S. Kumagai, K. Tsuzuku, A. Yamamura, T. Makita, M. Sasaki, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Solution-processed flexible metal-oxide thin-film transistors operating beyond 20 MHz*”, *Flex. Print. Electron.* **5**, 015003 (2020).
5. T. Sawada, T. Makita, A. Yamamura, M. Sasaki, Y. Yoshimura, T. Hayakawa, T. Okamoto, S. Watanabe, S. Kumagai and J. Takeya, “*Low-voltage complementary inverters using solution-processed, high-mobility organic single-crystal transistors fabricated by polymer-blend printing*”, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 033301 (2020).

学会発表

国際学会

1. T. Makita, S. Kumagai, M. Mitani, J. Tsurumi, R. Hakamatani, M. Sasaki, T. Okamoto, S. Watanabe, and J. Takeya, “*Transfer Technique of Solution-Processed Membrane Composed of Single-Crystal Organic Semiconductors.*” 2019 MRS Fall Meeting (2019). (Oral)

国内学会

1. 牧田龍幸, 岸柁之, 安中辰朗, 佐々木真理, 松井弘之, 三津井親彦, 早川晃鏡, 岡本敏宏, 竹谷純一, “*分子量制御された有機半導体単結晶/PMMA 薄膜間の相分離界面におけるキャリア伝導*” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016). (ポスター発表)
2. 牧田龍幸, 佐々木柁之, 安中辰朗, 佐々木真理, 松井弘之, 三津井親彦, 早川晃鏡, 岡本敏宏, 竹谷純一, “*塗布法で得られる有機半導体単結晶/PMMA 薄膜間の相分離界面における高移動度キャリア伝導*” 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (2016). (ポスター発表)
3. 牧田龍幸, 熊谷翔平, 都竹康太郎, 佐々木真理, 渡邊峻一郎, 早川晃鏡, 岡本敏宏, 竹谷純一, “*自発的に形成される有機半導体単結晶/ポリマー界面の有機無機ハイブリッド CMOS インバータへの応*” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017). (口頭発表)
4. 牧田龍幸, 熊谷翔平, 佐々木真理, 渡邊峻一郎, 岡本敏宏, 竹谷純一, “*塗布型有機半導体単結晶薄膜の高撥水性基板への転写と電界効果トランジスタへの応用*” 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (2019). (口頭発表)
5. 牧田龍幸, 熊谷翔平, 佐々木真理, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “*転写法により作製した高性能極薄有機単結晶トランジスタ*” 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019). (口頭発表)
6. 牧田龍幸, 山村祥史, 鶴見淳人, 熊谷翔平, 黒澤忠法, 佐々木真理, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “*転写法を用いた有機単結晶トランジスタ作製*” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (2020). (口頭発表)
7. 牧田龍幸, 中村良平, 佐々木真理, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “*無電解金めっき電極を用いた高性能有機薄膜トランジスタ*” 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 (2020). (口頭発表)

謝辞

本論文は筆者が東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻竹谷・岡本・渡邊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、学部4年生のときからの6年間の研究活動の中で温かいご指導をいただき、様々な学びを得ることができました。また、思いついたことをすぐに検証できる素晴らしい研究環境を整えていただき、多くのことに挑戦することができました。心より感謝申し上げます。

岡本敏宏准教授には、研究活動の中で材料化学的な視点から貴重なアドバイスをいただきました。また、特に研究活動初期に有機合成実験の実施の機会をいただいたことは、その後の研究活動において材料の本質を考える素地となりました。深く感謝申し上げます。

渡邊峻一郎准教授には、日々の研究活動において、研究計画の策定や実験データの解釈において多くのアドバイスをいただき、議論を通じて多くの学びを得ることができました。また、特に研究発表や論文執筆に際して大変親身なご指導を賜りました。深謝申し上げます。

本論文の副査をしていただいた大阪大学 関谷毅教授、東京大学 内藤昌信准教授、東京大学 杉本宜昭准教授には多くのご指摘、ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

東京大学 幾原雄一教授、熊本明仁卓越研究員には、有機半導体単結晶膜のTEM観察を通じて大変貴重なご助言と技術面でのご指導を手厚くしていただきました。特に、第2章の半導体膜転写手法の開発に関して、重要な示唆をいただきました。心より御礼申し上げます。

佐々木真理助教には、日頃の研究生生活を送る上で多くのサポートをいただくとともに、卒業論文から博士論文にいたるまでの執筆に関して懇切丁寧なご指導をいただきました。心より感謝申し上げます。

熊谷翔平特任助教には、日々の研究に関する議論の中で、多くの示唆をいただきました。また、論文執筆に際しても手厚くご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

黒澤忠法助教には、特に高分子材料の物性に関して多くのアドバイスをいただくとともに、日々の研究生生活のサポートをいただきました。心より感謝申し上げます。

当研究室に在籍されていたパイクリスタル株式会社の鶴見淳人博士、物質・材料研究機構の山下侑博士には、6年間を通して日々の研究活動において、データの解釈や解析方法についての議論を通じて多くのご助言をいただきました。深謝いたします。

当研究室に在籍されていた佐々木柁之博士には、学部の4年生からの4年間にわたり、親身なご指導をいただくとともに、研究を楽しむ姿勢を学ぶことができました。心より感謝申し上げます。

当研究室に在籍されていた山村祥史博士には、学部の4年生からの5年間において、特に有機トランジスタのデバイス物性に関して数多くのご助言をいただきました。深謝申し上げます。

当研究室に在籍されていた井川光弘博士には、研究活動を通じて多くの示唆をいただき、特に PDMS スタンプの物性に関して多くのご助言をいただきました。深く感謝いたします。

第 2 章の後半部分の超親水性ナノすりガラスの開発は、当研究室の二宮陽真氏と共同で進めたものです。心より感謝いたします。

第 3 章の後半部分の塗布型電極転写手法の開発にあたっては、当研究室に在籍されていた中村良平氏にご協力いただきました。心より感謝いたします。

第 4 章の μ STP 法の開発にあたっては、当研究室の臼井大登氏にご協力いただきました。今後のご活躍を祈念すると共に、心より感謝いたします。

第 4 章の μ STP 法用の装置の開発にあたっては、Machine Design House 足立秀喜氏にご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

パイクリスタル株式会社の皆様には、日々の研究の遂行にあたって多くのご支援をいただきました。特に、大面積単結晶膜を用いた実験に関して、佐藤香代子氏、脇本貴裕氏、デバイス作製プロセスに関して諫早伸明氏、野沢汎氏、回路設計に関して田邊正廣氏、無電解めっきに関して松本孝典氏、学部 4 年生から修士課程までの同期でもある都竹康太郎氏には、多大なご協力をいただきました。重ねて御礼申し上げます。

同期の韋瀟竹氏には、3 年間の研究生生活を通じ、熱心な姿から多くの刺激を受け、励みとなりました。また、議論を通じて多くの示唆をいただき、特に第 4 章で用いたドライフィルムレジストに関連した開発に関して多くのご協力もいただきました。深く感謝いたします。

当研究室のスタッフ、先輩方、同期や後輩の皆様には大変お世話になりました。高比良佳代氏、金澤美樹氏、田嶋陽子氏には日々の実験において数多くのご支援をいただき、スムーズに研究を進めることができました。また、渡辺和誉博士、博士課程学生の糟谷直孝氏、Yu Craig 氏、沢辺千鶴氏、修士課程学生の澤田大輝氏には日頃の議論を通じて多くの示唆や刺激をいただきました。6 年間の研究室生活では他にも多くの皆様にお世話になりました。皆様のおかげで充実した研究生生活を送ることができました。全ての皆様に心より感謝申し上げます。

最後になりましたが、研究生生活を支えてくれた家族に心から感謝いたします。長い学生生活を精神面、資金面ともにサポートしていただきました。本当にありがとうございました。

2021 年 2 月 4 日

牧田 龍幸