

博士論文（要約）

有機半導体の層状単結晶における
バンドフィリング制御と金属絶縁体転移

(Band-filling control and the metal-insulator transition
in layered organic semiconductor single crystals)

糟谷 直孝

東京大学大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

令和3年度
博士論文

有機半導体の層状単結晶における
バンドフィリング制御と金属絶縁体転移

(Band-filling control and the metal-insulator transition
in layered organic semiconductor single crystals)

糟谷 直孝

目次

第 1 章	序論	1
1.1	有機半導体	2
1.2	有機半導体のキャリア輸送	4
1.3	有機半導体へのキャリアドーピング	9
1.4	研究目的と概要	18
第 2 章	イオン性ポリマー誘電体による固体界面キャリア誘起	23
2.1	イオン性ポリマー誘電体	23
2.2	イオン性ポリマー誘電体の評価	24
2.3	ガラス転移とエレクトレット	25
2.4	ルブレ単結晶へのキャリアドーピング	29
2.5	結論	33
第 3 章	量子井戸分子の電気二重層トランジスタ	37
3.1	無機半導体における 2 次元電子系	37
3.2	量子井戸分子 C ₈ -DNBDT	39
3.3	C ₈ -DNBDT 単結晶の EDLT の作製	41
3.4	バックゲートによる電界効果トランジスタ動作	47
3.5	イオン性ポリマー誘電体を用いた固体界面キャリア誘起	49
3.6	サイドゲートによる電気二重層トランジスタ動作	52
3.7	輸送特性の温度依存性	58
3.8	結論	65
第 4 章	(非公開)	69
第 5 章	(非公開)	71
第 6 章	総括	73
参考文献		77

研究発表

87

第 1 章

序論

有機半導体は π 共役分子が凝集した分子性固体である。1 分子の π 軌道は分子面の外側に向けて分布しており、結晶では隣接分子間で互いの π 軌道が重なりあい、キャリア伝導が可能となる。無機物の σ 結合と異なり、有機半導体は van der Waals 力により分子同士が結合しているため、トランスファー積分は室温のエネルギーの 2~3 倍程度に留まっている。これは有機半導体の分子間振動・分子内振動によりトランスファー積分が容易に変調され電荷の局在性が強くなることを意味しており、2000 年代に入るまで有機半導体の輸送現象は熱活性型主体であると考えられてきた [1-5]。しかしながら、特に最近になって多彩な分子設計による高機能化 [6-14] や有機半導体の単結晶作製技術の向上 [15-23] により、キャリア移動度は $10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を越え、また Boltzmann の輸送方程式に則るようなコヒーレントな輸送現象が観測されるようになった [24-31]。こうした成果は、有機半導体結晶においても電子はエネルギーバンドを形成し Bloch 波となっていることを示唆しており、有機半導体に対しても固体物理的な観点から電子物性探索を行えるということを示している [24]。

基底状態がバンド絶縁体ではない電荷移動錯体といった有機化合物と異なり、有機半導体は真性半導体であるため、その電子物性探索にはキャリアドーピングが不可欠である。しかしながら、有機半導体は分子間力のみによって構成されているため、その構造の脆弱さ故に高いキャリア密度と結晶状態の維持を両立することが困難であった。例えば、有機半導体のキャリアドーピング手法としては従来より、無機半導体の原子置換ドーピングに相当するドナー・アクセプタ分子を混合する化学ドーピングが行われてきた。しかしながらこの手法は、ドナー・アクセプタ間のエネルギー準位、化合物の構造、多成分系固体の安定性といったパラメータが噛み合ったときのみ有効である。多くの低分子有機半導体では、キャリアドーピングによる構造乱れに起因し、電子状態の精密制御並びに電子物性探索は困難とされていた。

固体結晶材料における電子相転移である金属絶縁体転移は、理論及び実験の両側面から精力的に研究されてきた。有機半導体結晶においても、20 年に渡り金属絶縁体転移の研究が進められてきたものの、実験的には実証されていない。これは、欠陥の極めて少ない高純度な有機半導体の成膜技術および、高密度キャリアドーピング手法が限定的であったことに起因する。有機半導体単結晶薄膜の印刷技術が革新的な進歩を見せることと相まって、電子相転移の基礎研究の重要性は高まっている。

本研究の目的は、低分子半導体の層状単結晶に対して電界効果によるバンドフィリング制御を行い電子相転移を実現することである。電界効果トランジスタ (Field-effect transistor, FET) 構造による電界効果フィリング制御は、不純物の添加による従来の化学ドーピングと異なり、外因的な構造乱れを誘発し

ない。従って初期状態から存在する不規則ポテンシャルを変化させずにキャリア密度のみを変化させて電子物性探索をすることが可能である。従来の固体誘電体を用いた FET では誘起キャリア密度は最大で $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であるが、有機半導体は単結晶であっても同程度の面密度のギャップ内局在準位を有するため、電子相転移にはより高いキャリア密度が必要である。そこで本研究では、 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上のキャリア密度の誘起を目指し、アニオン及びカチオンのイオン性官能基側鎖を同一主鎖にもつイオン性ポリマー誘電体を用いた FET、そして誘電体にイオン液体を用いた電気二重層トランジスタ (Electric double layer transistor, EDLT) による高密度キャリア誘起を試みた。

1.1 有機半導体

有機半導体は π 共役分子が van der Waals 力により凝集した分子性固体である。 π 共役系分子の HOMO 軌道は分子面外に大きく膨らんでいる。従って分子が凝集した際に分子間の HOMO 軌道の重なりが大きくなり、分子間をキャリアが移動しやすくなる (図 1.1)。これにより有機半導体において導電性が発現する。

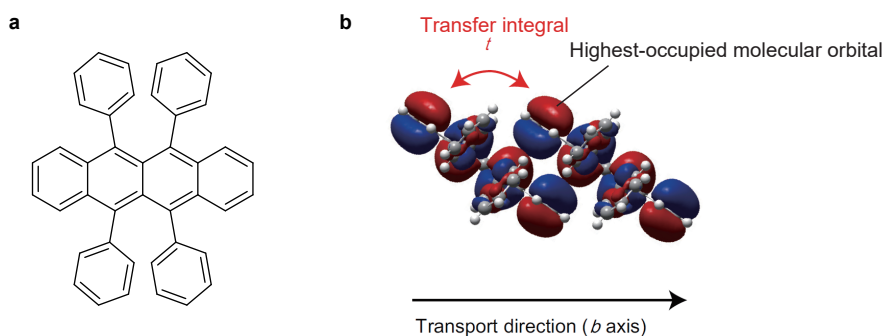


図 1.1 有機半導体ルブレン (a) 構造式。(b) 隣接ルブレン分子間の HOMO の重なり。フェニル基にも軌道の一部が存在するが、隣接分子間で重なり合うのはテトラセン骨格部分の軌道である。

結晶となる低分子有機半導体ではトランスファー積分 (軌道の重なり具合を表すパラメータ) が大きくなり、エネルギーバンドを形成する。低分子半導体の代表例として、ベンゼン環が直線状に 5 つ並んだ分子構造を持つペンタセン (図 1.2(a)) が挙げられる。ペンタセンは価電子帯端が真空準位から -5.0 eV 程度にあり、金の仕事関数 $4.8 \sim 5.0 \text{ eV}$ と一致するため正孔 (ホール) の注入が良く、p 型として駆動させる有機電界効果トランジスタ (Organic field-effect transistor, OFET、以下電界効果トランジスタを FET と表記する) の研究に頻繁に用いられてきた [32–37]。また同じくアセン系化合物であるテトラセンにフェニル基を 4 つ導入したルブレン (図 1.2(b)) は、昇華精製によりペンタセンよりも良質な単結晶薄膜 (厚さ $\sim 1 \mu\text{m}$) が得られやすいことから、2000 年代前半以降に低分子半導体の電子物性研究の主な舞台となった [25, 26, 38–41]。ルブレンは様々な結晶多形が存在する [42]。その中でも現時点での有機半導体の最高移動度 ($\sim 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) が報告されている [43]、Orthorhombic では分子面が Herringbone と呼ばれる配列となり近接分子間のトランスファー積分が最も大きくバンド幅が 0.5 eV 程度となる。このとき Herringbone 構造をしている面内では正孔の有効質量が $0.65 m_0$ となり [29]、単結晶 Si の正孔の有効質量 (重い正孔: $0.5 m_0$, 軽い正孔: $0.16 m_0$) と同程度となる。これがルブレンの移動

度が高い要因である。

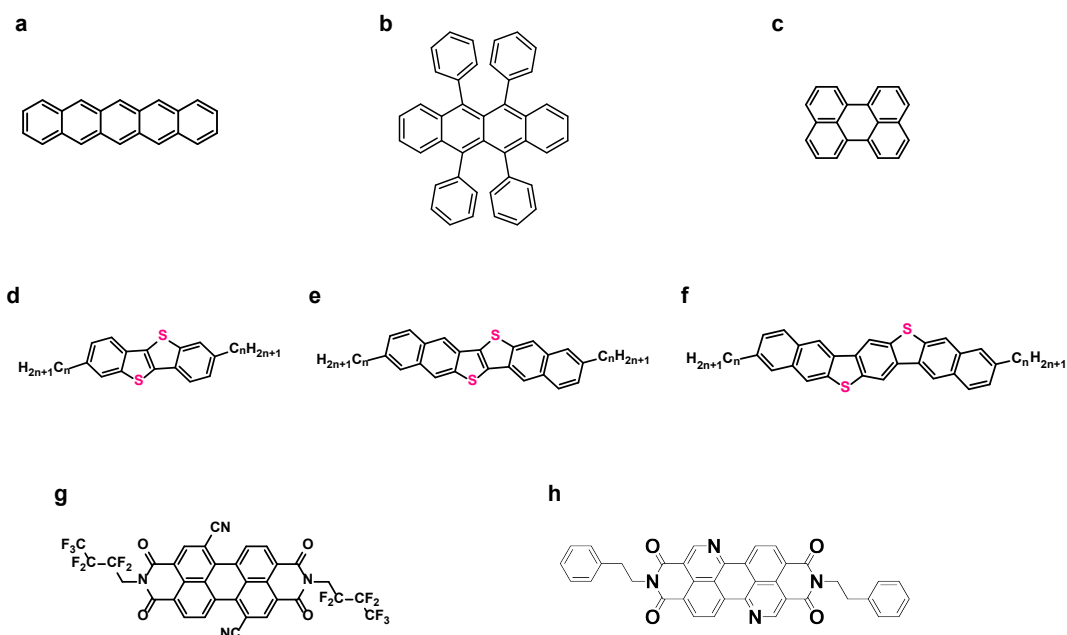


図 1.2 典型的な低分子半導体 (a) ペンタセン。(b) ルブレン。(c) ペリレン。以上 (a-c) の分子は主に物理気相輸送法 (PVT) によって単結晶を作製する。(d) C_n -BTBT。(e) C_n -DNTT。(f) C_n -DNBDT。以上 (d-f) の分子はアルキル鎖を持っており有機溶媒に溶解しやすいため、溶液の塗布により単結晶を作製する。また (a-f) の分子は主に p 型として駆動させることが多い。(g) PDI-FCN2。(h) PhC_2 -BQQDI。(g,h) の分子は主に n 型として駆動させることが多い。

以上紹介したペンタセンやルブレンは、電子物性の研究の場として 2000 年代から現在に至るまで中心であり続けた。一方で、溶媒への溶解性に乏しく昇華精製によってのみ単結晶の作製が可能であるということが、有機半導体のデバイス応用に向けたプロセス開発の課題となっていた。2010 年前後になると、 π 共役系骨格にアルキル鎖を導入することで有機溶媒への高い溶解性をもつようになった有機半導体 (図 1.2(d-f)) が多数開発され [6–14]、有機半導体溶液を基板上に塗布するだけで半導体膜を作製することが可能となった。近年では製膜プロセスの技術向上により、インチサイズの大面積単結晶薄膜も得られるようになった [15–23]。こうした塗布法によって得られた単結晶もルブレン単結晶に劣らない $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を越える移動度が得られており、商用デバイスが要求する速度域 (HF RFID タグ: 13.56 MHz) に達している [44–49]。

低分子半導体の結晶構造に目を向けると、 π 共役系骨格の形状や官能基の形状によって安定構造が異なることが分かる (図 1.3)。このとき、Slipped stack 構造 (図 1.3a) や Slipped π -stack 構造 (図 1.3b) 構造は一方のみのトランスファー積分が大きくなりやすく、従ってキャリア伝導も 1 次元的になりやすい。ただし、ルブレンは例外的に分子長軸方向が図 1.3 の xy 面内にあるため、Slipped π -stack 構造のなかでは比較的 2 次元的である。一方で、Brick wall 構造 (図 1.3c) や Herringbone 構造 (図 1.3d) はトランスファー積分が等方的になりやすく、従ってキャリア伝導は 2 次元的になる。後の章でも詳細に触れるが、本研究で用いる C_8 -DNBDT の単結晶は Herringbone 構造 (図 1.3d) であり、実際トランスファー積分も等方的である。

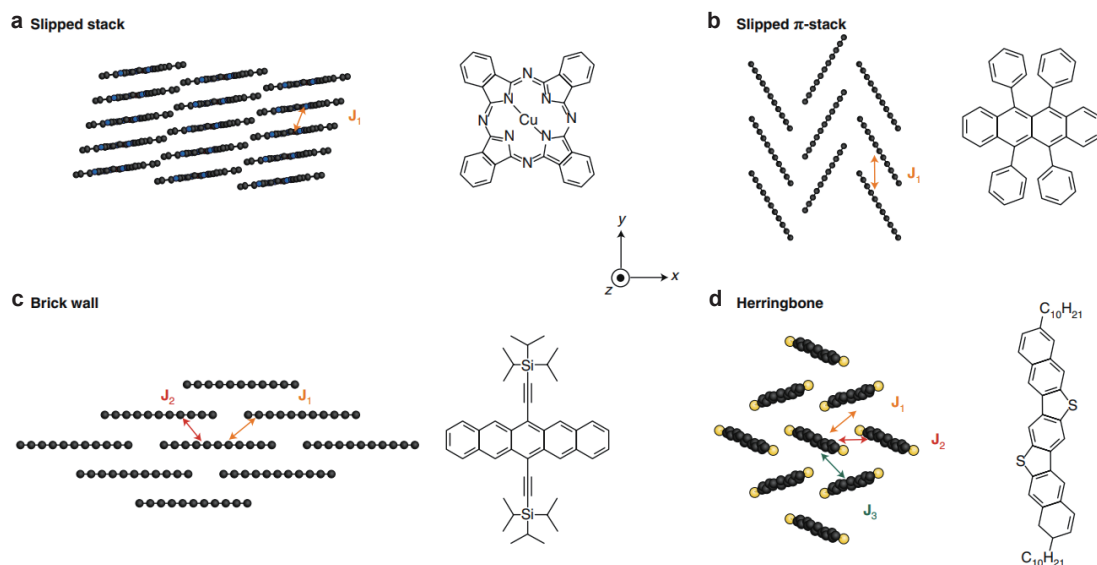


図 1.3 低分子半導体に典型的な構造 (a) Slipped stack 構造。 (b) Slipped π -stack 構造。 (c) Brick wall 構造。 (d) Herringbone 構造。文献 [24] から引用。

1.2 有機半導体のキャリア輸送

2000 年前後までに報告されている有機半導体のキャリア移動度は $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりも小さい値が多く、また冷却に伴い減少していることから、有機半導体のキャリア伝導は熱活性的であると考えられてきた [1–5]。しかしながら、これら小さい移動度を報告している系のほとんどは多結晶であり、結晶粒界におけるキャリアのトラップは無視できない。こうしたトラップ準位間の伝導は Hopping 伝導になるため、従来報告されてきた移動度は熱活性型の挙動を示していたと考えられる。実際、近年報告されている有機半導体の単結晶では、移動度が $\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を越えており、またある程度の低温までは冷却に伴い移動度が上昇していくことが分かっている [26–28, 50–52]。すなわち、低分子半導体の結晶ドメイン内では移動度は高いが、結晶粒界によって律速されるということである。従って有機半導体のキャリア輸送に関する研究とその理解のためには単結晶を用いることが重要である。

2005 年に Takeya ら [25] や Podzorov ら [26] が相次いでルブレンの単結晶における (正常) Hall 効果の観測を報告した (図 1.5)。Hall 効果はキャリアが磁場から Lorentz 力を受けることに起因する。Lorentz 力は結晶波数とベクトルポテンシャルの積で表されるため、Hall 効果の観測は、長らく Hopping 伝導が支配的であると考えられていた有機半導体のキャリアが、単結晶においては結晶波数をもつ Bloch 波として輸送していることを意味している。また近年、ルブレンの単結晶を用いた角度分解紫外光電子分光測定 (ARUPS) によりバンド分散が直接的に観測がなされ、理論とよい一致を示す結果が報告された [29, 30]。これら成果は低分子半導体のような分子が周期的に配列した状況では、キャリアは周期ポテンシャルの影響を受けてバンド理論的に振舞うことを示唆している。ARUPS は表面での光電子のエネルギー減衰に影響されるため、ごく最近開発されたアルキル鎖をもつ低分子半導体群ではバンド分散の直接観測は未報告ではあるが、これら新奇低分子半導体においてもルブレンの単結晶と同程度に高い移動度

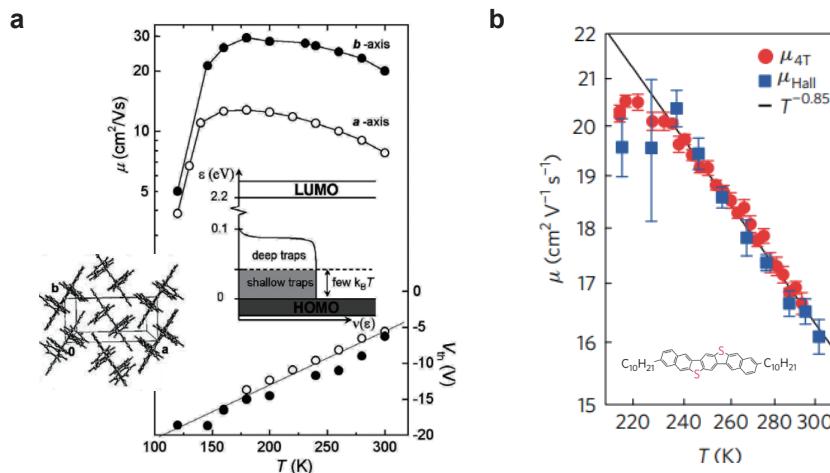


図 1.4 低分子半導体単結晶の移動度の温度依存性 (a) ルブレ単結晶の移動度の温度依存性。a 軸と b 軸は図中の結晶構造の軸に対応している。閾値電圧 V_{th} の温度依存性はバンド端付近のトラップ準位密度のエネルギー依存性に対応している。従って、低温になるほどトラップ準位に捕捉され移動度の温度依存性が変化する。文献 [51] から引用。一部改変した。(b) C_{10} -DNBDT の単結晶における、FET 移動度と Hall 移動度の温度依存性。文献 [28] から引用。一部改変した。

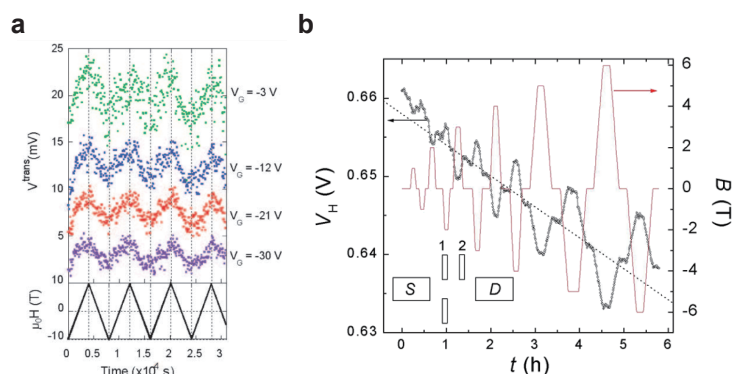


図 1.5 ルブレ単結晶の Hall 効果 (a) Takeya らのゲート変調 Hall 効果の報告。文献 [25] から引用。(b) Podzorov らの Hall 効果の報告。文献 [26] から引用。

であることや Hall 効果の観測等からキャリアが Boltzmann 方程式に則った伝導をしていると考えられる [24]。

前節で触れたように低分子有機半導体ではキャリアの有効質量が $\sim 1 m_0$ 程度になることから、その移動度は単結晶 Si の正孔移動度 (室温で $\sim 500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と同オーダーになると予想される。実際には移動度は単結晶であっても $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーであり、有効質量の大きさから予想される移動度よりも極めて小さい。Boltzmann 方程式の帰結として移動度は $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ と表されるため、キャリア移動度が低い原因は緩和時間にあると考えられる。例えば、ルブレの単結晶で得られた移動度 $\sim 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と有効質量 $0.65 m_0$ を用いると緩和時間 (室温) は $\sim 15 \text{ fs}$ (フェムト秒) 程度であり、キャリアの拡散長は格子定数と同程度となる。これは「有機半導体のキャリアは、結晶ポテンシャルの周期性を担保としたバンド理論に従うキャリアなのか？」という疑問を引き起こし、現在に至るまで

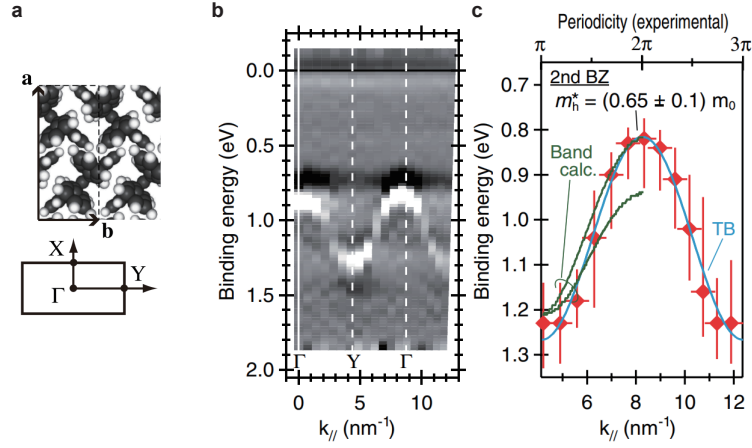


図 1.6 角度分解紫外光電子分光 (ARUPS) によるルブレン単結晶のバンド分散の観測 (a) ルブレンの結晶構造。 (b), (c) 光電子のエネルギーと運動量波数のプロット。 $k_{||}$ は Γ -Y 方向に対応している。文献 [29] から引用。

様々な議論がなされている [53–58]。現象の理解に共通しているのは、分子振動（フォノン）の存在である。すなわち、有機半導体のトランスファー積分が室温のエネルギーの高々数倍程度であることから、室温で励起されたフォノンによって容易にバンド分散が変調されてしまうということである。

有機半導体のバンド計算には強束縛近似（Tight binding approximation）が良く用いられる。これは 1 分子に電荷が局在していると考えたほうが自由電子近似よりも分子性固体の電子状態に適しているからである。そこで強束縛近似のもと、分子振動によるエネルギー状態の補正をみていく。強束縛近似では電子ハミルトニアン（分子が 1 次元上に並んでいるとする）は

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_j \epsilon_j c_j^\dagger c_j + t \sum_j (c_j^\dagger c_{j+1} + c_{j+1}^\dagger c_j) \quad (1.1)$$

である。 c_j^\dagger 、 c_j は生成消滅演算子、 ϵ_j は格子点上の分子のオンサイトエネルギー、 t は隣接分子間のトランスファー積分である。これに高周波数・低周波数の分子振動を考慮すると以下の表式になる。

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_j (\epsilon_j + gX_j) c_j^\dagger c_j + \sum_j \{t + \alpha(u_j - u_{j+1})\} (c_j^\dagger c_{j+1} + c_{j+1}^\dagger c_j) \quad (1.2)$$

第 1 項の gX_j は Holstein 型 (local) の電子-格子相互作用 (electron-phonon coupling, e-ph coupling) [59] といい、 g はカップリングの強さを、 X_j はある振動数のフォノンの振幅である（概して高周波数のフォノンがこの相互作用をする）。このとき g はモード p 、波数 q 、振幅 λ を持つフォノンに対して

$$g = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_p^3(q)}} \frac{\partial \epsilon_j}{\partial \lambda}$$

と表され、オンサイトエネルギーに対する変化量を表している。第 2 項の $\alpha(u_j - u_{j+1})$ は Peierls 型 (nonlocal) の e-ph coupling [59] といい、 α はカップリングの強さを、 $u_j - u_{j+1}$ は隣接分子の相対的な変位を表している。このとき α はモード p 、波数 q 、振幅 λ を持つフォノンに対して

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_p^3(q)}} \frac{\partial t}{\partial \lambda}$$

と表され、トランスファー積分に対する変化量を表している。なお2次元として考えても同様である。これを用いて固有方程式を解くことで分子振動を考慮した固有値が得られる。このとき非対角項（式1.2の第2項）の存在により強束縛近似で得られたバンド端が揺らぎ、Band-tale states と呼ばれるエネルギー準位が生じる（図1.7）[60]。図1.7(c)はルブレン単結晶のHerringbone構造面内（図1.7a）の2次元の状態密度を表している。e-ph coupling を考慮しない場合には明確なバンド端が確認できるが、分子内振動（local e-ph coupling）及び分子間振動（nonlocal e-ph coupling）を考慮すると $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ （ $\sim 120 \text{ meV}$ ）程度のBand-tale statesが生じている。立式の条件は無機物と変わらない一方で、状態密度への大きな変調が生じてしまうのは、トランスファー積分が小さいことが原因である。つまり分子振動の効果は無機物等のフォノン散乱のような面を多分にもつが、有機半導体の場合にはそのバンドへの影響が著しく大きいために有機半導体に特長的な現象として扱われている。上で立式したハミルトニアンを用いて時

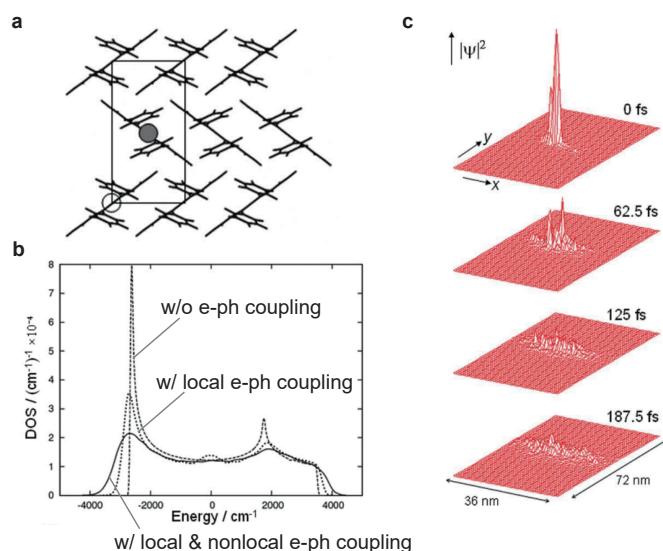


図 1.7 ルブレンを元にしたハミルトニアンの解 (a) ルブレンの結晶構造。(b) ルブレンの状態密度。ここではハミルトニアンに e-ph coupling を考慮しない場合、local e-ph coupling（オンサイトポテンシャルの補正）のみ考慮した場合、nonlocal e-ph coupling まで考慮した場合（非対角項への補正）の3種類を一緒にプロットしている。文献 [60] から引用。(c) ハミルトニアンを用いて時間依存の Schrödinger 方程式を解き、波動関数の時間発展をプロットしたもの。文献 [60] から引用。一部改変した。

間発展の Schrödinger 方程式を解き、波動関数の時間発展によりキャリア拡散を描写すると、結果としてマクロな時間スケール ($\gg 1 \text{ ps}$) では分子振動はトラップ準位として機能し、キャリアを一定時間捕捉してしまう。これがキャリア輸送への分子振動の影響である。これらモデルはギャップ内に存在するトラップ準位の原因は分子振動、すなわち静的なトラップ準位ではなく動的なトラップ準位であることから Dynamic disorder モデル [60] あるいは transient localization モデル [56] と呼ばれる。これらモデルの議論中心は熱励起した分子振動であるため、通常の電子-フォノン散乱と同様に温度低下に伴い移動度は上昇すると予想される。実際に実験結果（図1.4）と定性的に一致している。

以上を纏めると、実験事実として低分子半導体の単結晶では、エネルギーバンドが形成され、結晶波数を持つキャリアが存在することが分かっている。そのキャリア伝導には分子振動が、Boltzmann 方程式

で扱う無機半導体の電子-フォノン散乱以上に影響し、局在化を促す方向に機能することが明らかとなってきたというのが現時点での有機半導体のキャリア輸送の理解である。ここまではキャリアの局在の主な原因は分子振動であった。従ってフォノンが殆ど励起されない低温にすることで、ある程度のキャリアを誘起した状態では有機半導体は縮退電子系になり得る。そこで次に有機半導体へのキャリアドーピング手法に関してみていく。

1.3 有機半導体へのキャリアドーピング

ドナーとアクセプタから構成される電荷移動錯体（有機導体）とは異なり、有機半導体は単一かつ電気的に中性な分子種から構成されるため、基底状態は真性半導体である。従って、有機半導体の電子物性研究にはキャリアドーピングが不可欠である。半導体のキャリアドーピング手法には有機物に限らず一般に、化学ドーピングと電界効果ドーピングが存在する。そこでこれら2種類のキャリアドーピング手法を有機半導体に用いた研究を紹介し、本研究の方向性と比較する。

1.3.1 化学ドーピング

化学ドーピングは、無機物では不純物として異種原子を導入することで、有機物ではドーパント分子を導入することでキャリアを誘起する手法である。特に有機半導体の場合には最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）と最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO）がエネルギー的に近い2分子種を用意すると、両者の間で電荷移動が生じキャリアが発生する（酸化還元反応）。例えば、Akamatuらはペリレンに臭素をドーパントとして添加することで導電性が発現されることを見出した [61]。他にも導電性高分子と呼ばれるポリアセチレンの系では、合成時にハロゲン分子を導入することで両者の間で電荷移動が生じ、ポリアセチレンは導電性を得る [62,63]。また、有機導体と呼ばれる材料群は、ドナー分子とアクセプタ分子の混合溶液に対し電解酸化を行うと、電荷移動後のカチオンとアニオンが組み合わさった塩の状態では結晶が析出する [64,65]。例えばドナー分子であるテトラチアフルバレン（TTF）とアクセプタ分子であるテトラシアノキノジメタン（TCNQ）を混合した系ではTTFの最高被占軌道（HOMO）とTCNQの最低空軌道（LUMO）のエネルギー準位が拮抗しているために容易に電荷移動が起き、全体として金属状態となる [66]。ただし、TTF-TCNQの系は1次元性が強いと、ある温度でPeierls転移が生じ、絶縁体化する [67-69]。この他にもTTF系誘導体やTCNQ

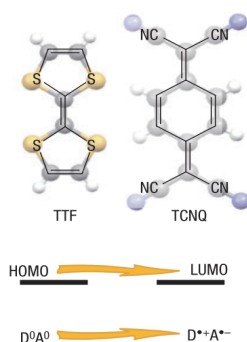


図 1.8 化学ドーピング 代表例としてテトラチアフルバレン（TTF）とテトラシアノキノジメタン（TCNQ）の電荷移動を図示した。文献 [70] から引用。

系誘導体は多彩な電子相が発現することが知られている [65]。このようにごく限られた分子種では化学ドーピングによって金属絶縁体転移や超伝導転移を始めとする電子相転移が発現しており、またこれらは

有機導体として非常に研究が盛んに行われている。上記のような分子種以外にも化学ドーピングを行うことで電子相転移が実現するであろうことは容易に想像できる。しかしながら、化学ドーピングという手法は、特に低分子有機半導体にとっては、ドナー・アクセプタ間のエネルギー準位、化合物の構造、多成分系固体の安定性といったパラメータが噛み合ったときにのみ有効である。多くの低分子有機半導体においては、ドーパント分子の導入は構造乱れを誘発する、あるいは HOMO/LUMO 間のエネルギー差が大きく（一般にドナーの HOMO の方が深いことが多い）電荷移動が満足に起こらないという事情があり、結晶性と高いドーピング量を両立した報告はされていない。低分子半導体はその固体が結晶となり、また分子間の結合エネルギーが室温のエネルギーと拮抗する程度であることから、無機半導体の原子置換に相当するような化学ドーピングは困難である。この理由から考えると、前述した TTF-TCNQ の系はかなり稀有な例である。他の化学ドーピングの例として、ルブレンの単結晶に対し共蒸着法によりアクセプタである塩化鉄 FeCl_3 を導入したという報告がある [71]。この報告では、ドーパント分子の量がルブレンの

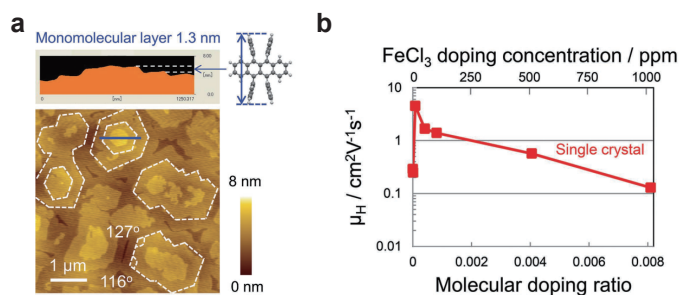


図 1.9 ルブレンへの化学ドーピング (a) ルブレン単結晶を基板として、その上にルブレンとドーパントとしての FeCl_3 を共蒸着し、ドーパントをルブレン結晶中に導入している。(b) Hall 移動度のドーパント濃度依存性。文献 [71] から引用。

結晶構造を乱さない程度までわずかであれば、トラップ準位を電荷が埋めていくトラップフィリング効果によってルブレンの移動度が上昇していることが分かる。他方、ドーパント濃度がある値以上になるとドーパントの導入によるトラップ密度の増加の方がトラップフィリング効果を上回り、移動度が減少に転じている。ドナー・アクセプタ分子が 2 成分系の構造を作る場合にはその結晶化が困難になるが、ドナー単結晶とアクセプタ単結晶を別々に作製し、両者を貼り合わせることで界面での電荷移動を生じさせることは可能である [70]。このドナー・アクセプタの単結晶の貼り合わせにより単結晶ルブレンと単結晶 $\text{F}_x\text{-TCNQ}$ ($x = 0, 2, 4$) の界面で電荷移動させる試みが Morpurgo らのグループによって行われた [72]。しかしながら単結晶ルブレンの HOMO 準位のエネルギーがドーパントより 10^{-1} eV 程度低いことから、金属絶縁体転移を起こすほどのキャリア密度は達成できないという結果であった。

以上みてきた、低分子半導体における化学ドーピングが困難である理由をまとめると、

- 既に単一分子種で構成された系に対して「後から」ドーパント分子を導入するので、構造的な乱れが誘発しやすい。
- $|E_{\text{Donor,HOMO}}| < |E_{\text{Acceptor,LUMO}}|$ となる分子の組み合わせが限定的である。

となる。何よりも、結晶の格子点上に形を持った分子が存在するということが化学ドーピングを困難なものにしているのである。

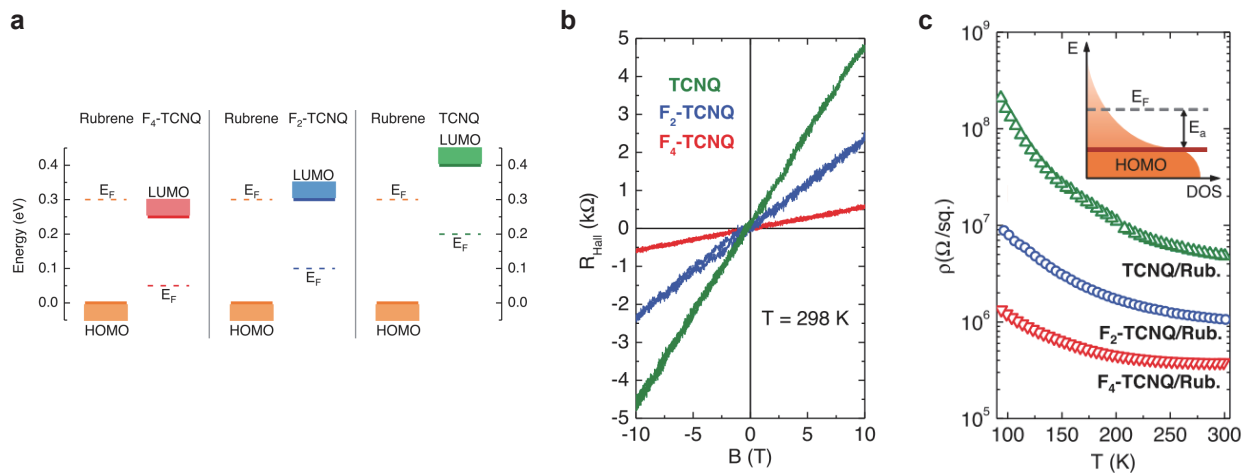


図 1.10 ルブレン単結晶と F_x -TCNQ 単結晶 ($x = 0, 2, 4$) の貼り合わせによる電荷移動 (a) ルブレンの HOMO と F_x -TCNQ の LUMO のエネルギー関係。(b) ルブレン単結晶に F_x -TCNQ 単結晶を貼り合わせた後の Hall 効果。Hall 抵抗 $R_{\text{Hall}} = 5 \text{ k}\Omega$ ($B = 10 \text{ T}$) がキャリア密度 $1.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ に対応する。(c) ルブレン単結晶に F_x -TCNQ 単結晶を貼り合わせた後のシート抵抗率の温度依存性。文献 [72] から引用。

1.3.2 電界効果ドーピング

前節では分子間の電荷移動を利用した化学ドーピングに関して触れ、またこの手法が低分子半導体単結晶の電子物性の開拓には適切ではないことをみた。本節では、もう一つの手法である電界効果ドーピングに関してみていく。

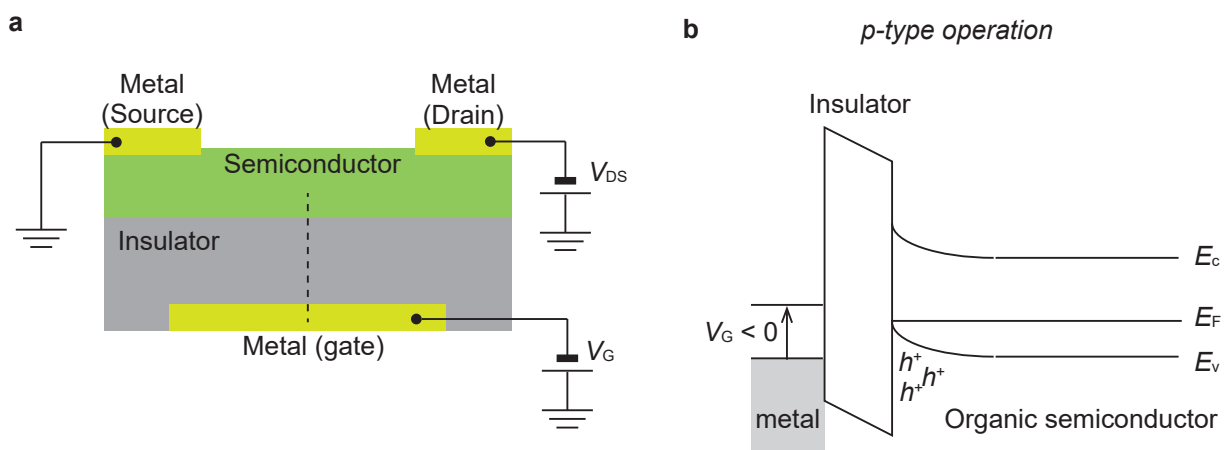


図 1.11 電界効果トランジスタの原理 (a) 電界効果トランジスタの模式図。ここでは有機トランジスタにおいて典型的なトップコンタクト-ボトムゲート型構造を示した。図中の点線は (b) におけるバンド図と対応している。(b) 有機半導体を p 型として駆動させるときのバンド図。ゲート電極に電圧 $V_G < 0$ を印加すると、有機半導体の表面に正孔が堆積する。

電界効果ドーピングは電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor, FET) の構造を作り、キャパ

シタの原理を利用して「電極とみなした」半導体にキャリアを誘起する。ゲート電極に印加する電圧によって半導体に誘起されたキャリア量を変調するため、系の不規則ポテンシャルの度合いを変えずにバンドフィリング制御が可能であり、系そのものの電子状態の探索が可能となる。この手法は静電遮蔽が金属に比べて十分でない半導体に対して行うドーピング手法であるが、誘起されたキャリアは半導体と誘電体界面に蓄積するため、面直方向に量子化された2次元電子系(2次元正孔系)となる。従って、この手法によりフィリング制御を行う対象は主に薄膜や層状化合物である。有機半導体、特に近年開発されたアルキル鎖で置換された低分子半導体単結晶は分子層数が制御された極薄膜であることが多いため、FETを用いた電界効果ドーピングは有効である。ちなみに有機半導体を用いたFETの場合、注入されるキャリアの符号はソース・ドレイン電極の仕事関数に依存している。例えばルブレンをFETのチャンネルとした場合、ソース・ドレイン電極が金の場合には金の仕事関数とルブレンの価電子帯が近いため正孔が、ソース・ドレイン電極がカルシウムの場合にはカルシウムの仕事関数とルブレンの伝導帯が近いため電子が蓄積し得る [73,74]。つまり、例えば、チャンネルをルブレンとしソース・ドレイン電極を金にした場合、ゲート電圧 $V_G < 0$ ではチャンネルに正孔が蓄積しドレイン電流として取り出せるが、 $V_G > 0$ では電子が「蓄積しない」(金からルブレンへ電子の注入が起こらない)のでドレイン電流はほとんど流れない。これは電極とチャンネルがSi-MOEFETのようなホモ接合ではないことが原因である。

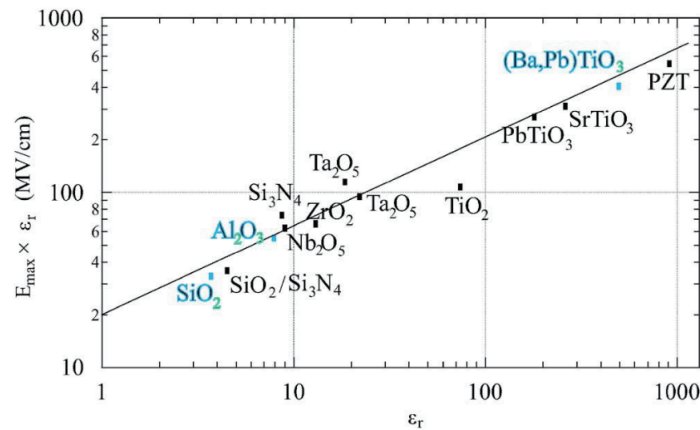


図 1.12 固体誘電体のキャリア誘起能と比誘電率の関係 $\epsilon_r E_{\max} = 18 \text{ MV cm}^{-1}$ が $1.6 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($= 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) に対応する。文献 [75] から引用。

電界効果ドーピングでは誘起されるキャリア密度 n は FET に用いる誘電体層の比誘電率 ϵ_r と絶縁破壊電圧に依存しており

$$en = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} V_{\max} = \epsilon_0 (\epsilon_r E_{\max})$$

と表される。このとき各誘電体の誘起キャリア密度に関する性能は $\epsilon_r E_{\max}$ (MV cm^{-1}) を比較すると分かりやすい。ここで電圧 V_{\max} は誘電体の膜厚で規格化して電界強度 E_{\max} に直してある。図 1.12 は酸化物の比誘電率と耐電圧の積のプロットである。ここで $\epsilon_r E_{\max} = 18 \text{ MV cm}^{-1}$ が $1.6 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($= 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) に対応する。図 1.12 によれば多くの誘電体がおおよそ 100 MV cm^{-1} (キャリア密度換算で $\sim 5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) 程度までキャリアを誘起可能である。(実際には薄膜の緻密さによって絶縁破壊電圧が変動するため、多くの実験では最大誘起キャリア密度はこれよりも小さくなる。) 従って有

有機半導体の単結晶をこれら誘電体の上に成膜することが出来れば、縮退電子系を形成させることが出来ると予想される。有機半導体は格子定数が大きいため、例えば、1分子あたり1電荷に当たる量のキャリアを誘起しようとする $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上のキャリア密度が必要となる。従って、有機半導体の電子物性を広いキャリア密度領域にわたって探索しようとする 10^{14} cm^{-2} 程度を誘起できる誘電体が求められる。

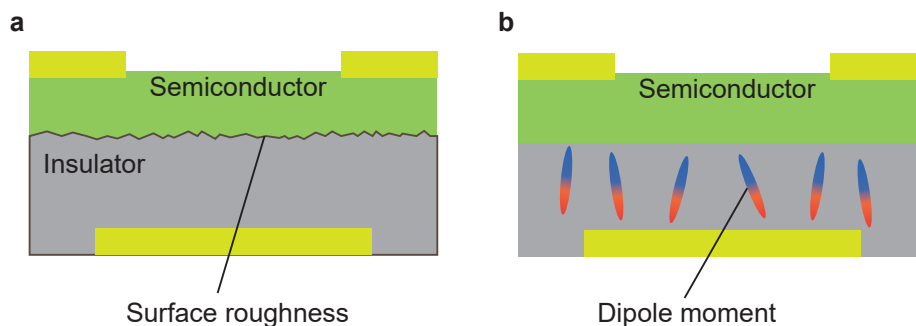


図 1.13 界面のポテンシャル乱れの要因 (a) 界面ラフネス。 (b) 誘電体に存在する双極子モーメント。

ここで、キャリア密度の話から少し逸れるが、誘電体由来のトラップ準位の影響にも触れる。FETは界面デバイスであるから、界面粗さに由来する構造の disorder は結晶の周期ポテンシャルとを乱すため、その電子状態にトラップ準位として影響を及ぼす [76] (図 1.13a)。また、誘電体が大きな双極子モーメントを持つ場合、(特に高分子絶縁膜を用いることの多い有機電界効果トランジスタでは) 基本的にランダムに配向する双極子モーメントによってポテンシャル揺らぎが生じるため、これもギャップ内のトラップ準位となる [77-79] (図 1.13b)。ギャップ内のトラップ状態密度を見積もっている研究はいくつか存在するが、例えば有機電界効果トランジスタの伝導特性の温度依存性 [80] (図 1.14a) やトラップ準位由来の電流のノイズ ($1/f$ ノイズ) 強度の温度依存性 [81] (図 1.14b) から見積もっている結果を見ると、バンド端から数 10 meV 程度の範囲に $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) からエネルギーの対数関数的に減少するようなトラップ準位が存在していることが分かる。エネルギーに関して積分し面内のトラップ準位を見積もると、例えば図 1.14b の $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ では $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度のトラップ準位が存在することが分かる。固体誘電体の誘起キャリア密度は $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であり、無機半導体はこのキャリア密度の範囲で電子相転移が生じることから、無機半導体のトラップ準位密度は小さいと考えられる。従って間接的に、有機半導体は単結晶であっても無機半導体に比べて高いトラップ準位密度を持つ材料であることが分かる。エネルギー的には室温と同程度の範囲に存在しているため(さらにギャップ内部に行くほどトラップ状態密度は減少していくので)室温付近のキャリア輸送はバンド理論的であるが、低温ではトラップ準位に補足され局在することを意味している。従って、有機半導体単結晶において縮退電子系を実現するにはこれらトラップ準位を埋めるキャリアを余計に必要とすることが分かる。

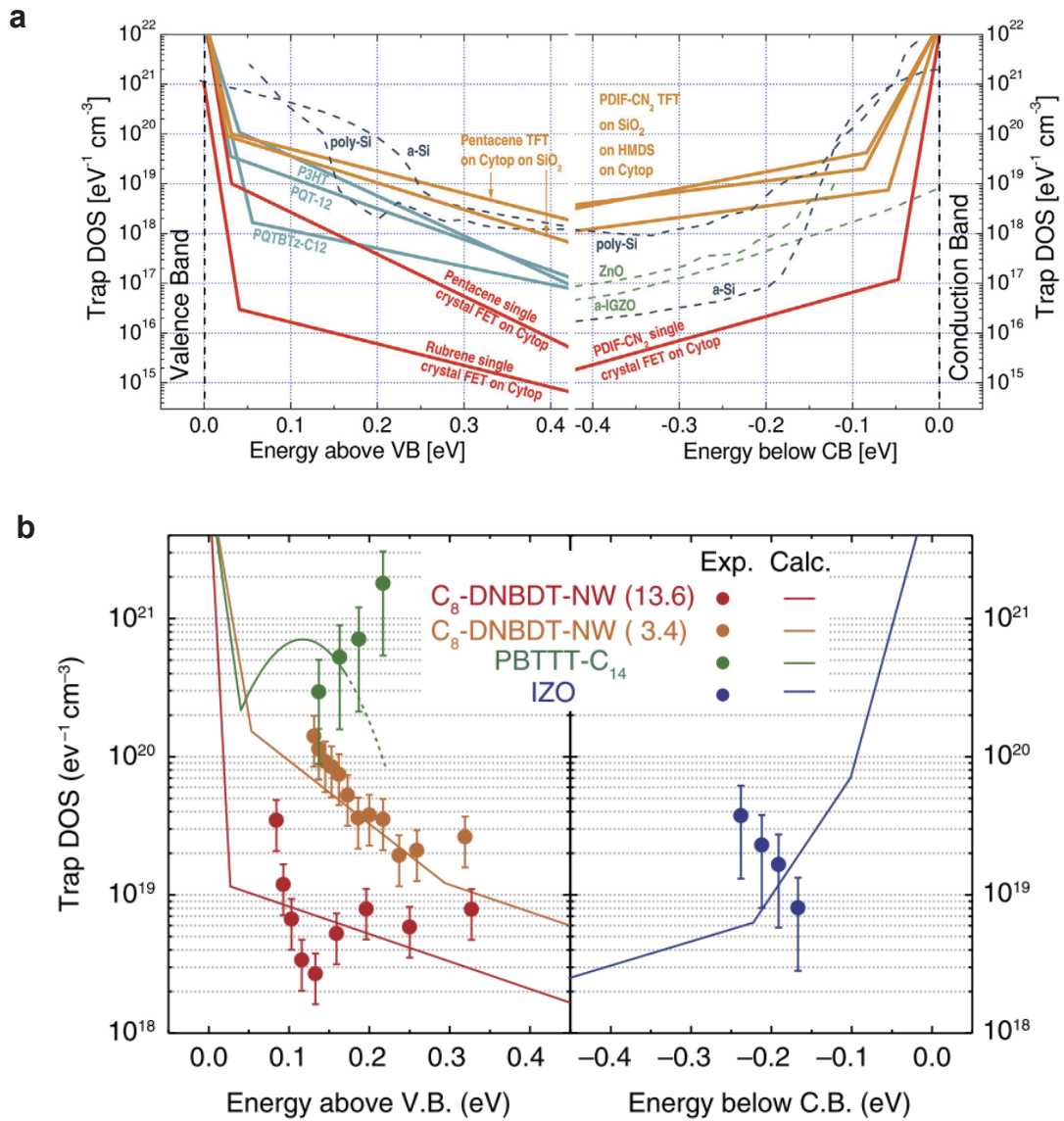


図 1.14 有機半導体のギャップ内トラップ状態密度 (a) フッ素系ポリマー CYTOP® (AGC 社) 上の有機半導体のトラップ密度。文献 [80] から引用。(b) 自己組織化単分子膜 (SAM) の均一性を変えた基板の上に成膜した C_8 -DNBDT 単結晶のトラップ密度。文献 [81] から引用。

1.3.3 電気二重層トランジスタ

近年、 10^{13} cm^{-2} を越えるキャリア密度を実現する手法として電気二重層トランジスタ (Electric double-layer transistor、EDLT) が開発された。EDLT は、通常の電界効果トランジスタにおける固体誘電体を電解質水溶液あるいはイオン液体に代替したものである。近年では印加できる最大電圧（電位窓）の観点からイオン液体が主に用いられている。EDLT ではゲート電圧を印加した際に、アニオンとカチオンが電極/半導体表面に偏って分布するようになり、両表面にそれぞれ電気二重層を形成する。電気二重層の構造にはいくつかモデルが存在する [82] (図 1.15)。例えば、Helmholtz モデルでは固体表面に単一イオンが堆積し、固体表面のキャリアと単純なキャパシタを形成する（電圧降下が線形に生じる）と考える (図 1.15a)。Gouy–Chapman モデル (図 1.15b) あるいは Gouy–Chapman–Sterns モデル (Gouy–Chapman モデルに helmholtz モデルを組合わせたもの) (図 1.15c) では符号の違うイオンが（比率は偏っているものの）混合しており、固体表面からの距離に関して指数関数的に電圧降下が起きていると考える。これらは符号の異なるイオンが分離しきる描像であり、従ってイオンの希薄な電解質水溶液等の系を記述できる。イオン液体のような、アニオンとカチオンの塩のみから系が構成される場合には、Multilayer モデル (図 1.15d) のように、各イオン層のイオン数が分布をもって積層するモデルが実際の系を記述できるとしている。いずれにせよ、電気二重層ではイオンと誘起キャリアとの距離が $\sim 1 \text{ nm}$ 程度しかないため固体誘電体と比較して 1 桁以上大きいキャパシタンスが得られる。これにより $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ のオーダー（すなわち 10^{14} cm^{-2} ）の密度のキャリアを誘起することが可能となる。

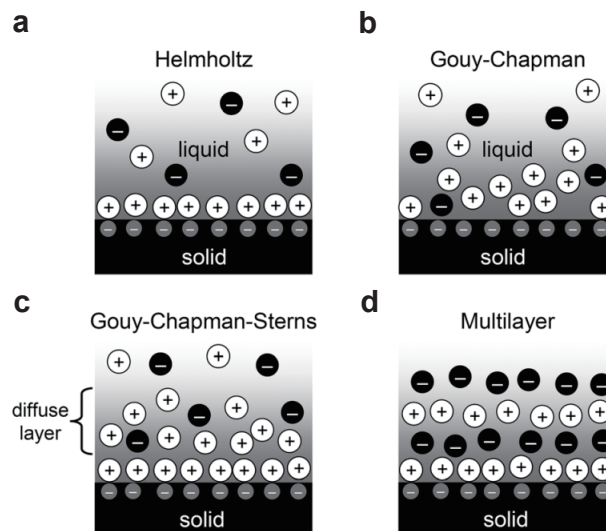


図 1.15 電気二重層の形成モデル (a) Helmholtz モデル。 (b) Gouy–Chapman モデル。 (c) Gouy–Chapman–Sterns モデル。 (d) Multilayer モデル。文献 [82] から引用

この電気二重層 (EDL) を物性研究に利用したのが前述の電気二重層トランジスタ (EDLT) である。最初に EDL をトランジスタに応用したのは Hebard(2007) ら [85] である。Hebard らはアモルファス InO_x を用いた EDLT を作製し、 $n_{\text{Hall}} = 2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度のキャリア密度を誘起し、ほとんど温度に

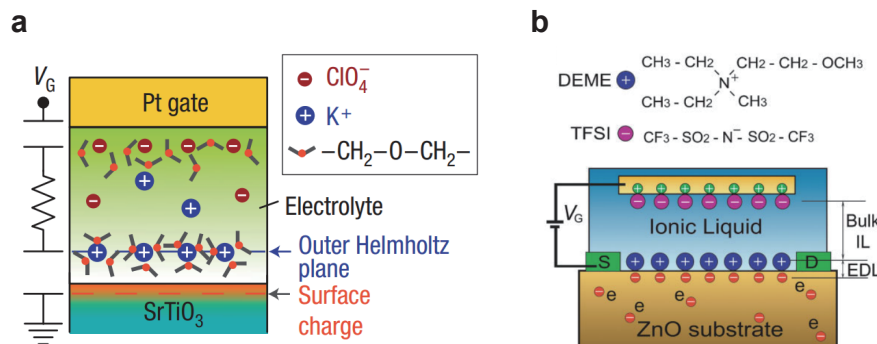


図 1.16 電気二重層トランジスタの模式図 (a) 電解質を用いた電気二重層トランジスタ。文献 [83] から引用。(b) イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ。文献 [84] から引用

依存しないシート抵抗率を得ている。Iwasa(2009)ら [84] は、ZnO の単結晶を用いた EDLT (図 1.16b) を作製し、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ を越えるキャリア密度を達成し、金属絶縁体転移を観測している。これらを皮切りに EDLT を用いた酸化物のバンドフィリング制御が盛んに行われるようになり (図 1.16a), 超伝導転移等も観測されている [83, 86–88] (図 1.17)。また、近年ではグラフェン [89, 90] や遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition metal dichalcogenide, TMD) [91–93] といった層状化合物のフィリング制御にも応用されており、バレートロニクスといった一分野となっている。

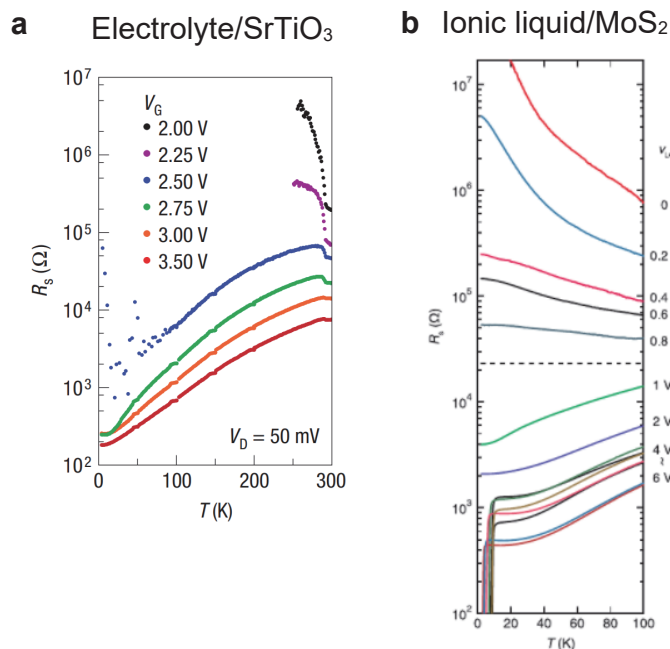


図 1.17 電気二重層トランジスタによるフィリング制御と金属絶縁体転移, 超伝導転移 (a) SrTiO₃ の金属絶縁体転移 (0.4 K にて超伝導転移)。文献 [83] から引用。(b) 遷移金属ダイカルコゲナイドである MoS₂ の金属絶縁体転移, 超伝導転移。文献 [93] から引用。

有機物に対する EDLT を用いたキャリアドーピングの例として、Kato らによる有機導体 BEDT-TTF 塩の研究がある [94, 95]。Kato らは Mott 絶縁体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (通称 κ -Cl

塩)の電子相探索に用いている。 κ -Cl 塩は Mott 転移をした後の金属相においてそのキャリア密度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度と大きいため、EDLT を用いて通常の固体誘電体では達成できない高い密度までキャリア制御をすることはその電子相探索に有効である。

有機半導体に対しても EDLT を用いた高密度キャリアドーピングは試みられてきた [82]。先行研究では低分子半導体としてルブレンの単結晶を用いているものが殆どである。ルブレンの単結晶の場合、無機

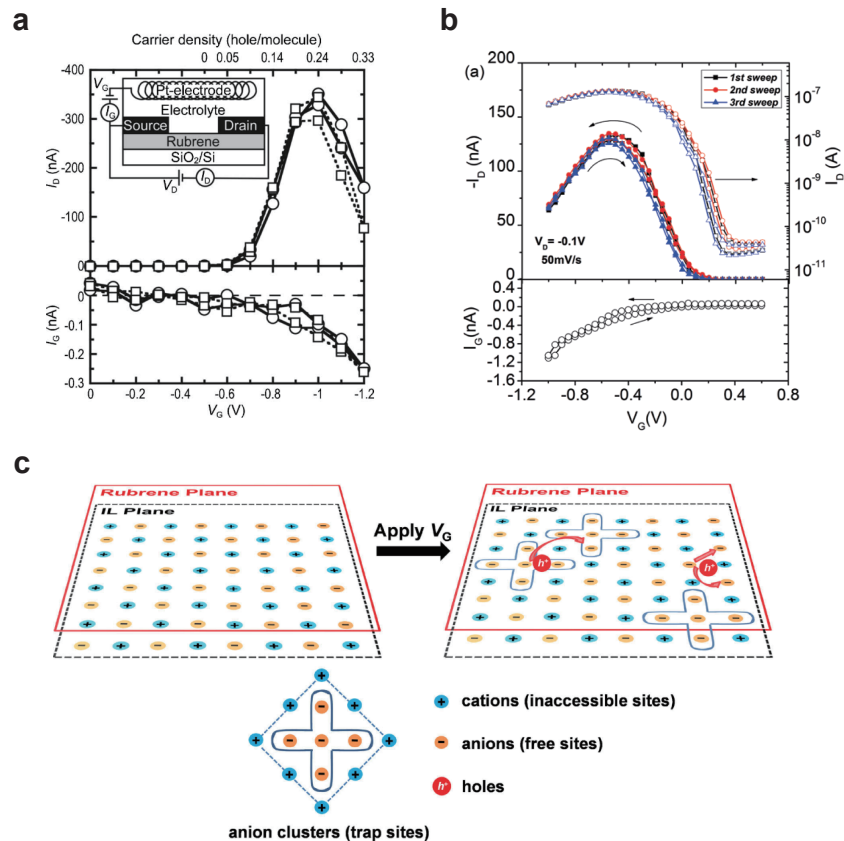


図 1.18 ルブレン単結晶を用いた電気二重層トランジスタにおけるドレイン電流 I_D のゲート電圧 V_G 依存性 (a) Takeya らが報告した伝導特性。文献 [96] から引用。(b) Frisbie らが報告した伝導特性。文献 [97] から引用。(c) 高ゲート電圧下におけるルブレンとイオン液体界面の模式図。アニオンが集中的に存在する「アニオンサイト」にトラップされる。文献 [98] から引用。

半導体と異なる EDLT 特性を示すことが分かっている (図 1.18a,b) [96,97]。ゲート電圧 V_G を印加していくと、ルブレンを流れるドレイン電流が極大値をもつ挙動を示す。ゲート電流がドレイン電流に対して十分小さいことから、ルブレンのチャンネルからゲート電極へのリーク電流によってドレイン電流が減少しているわけではなく、従ってルブレン EDLT 本来の挙動であると考えられる。Frisbie らはルブレン表面に堆積するアニオンが作り出すポテンシャル揺らぎによって、誘起された正孔がトラップされてしまうと考えた (図 1.18c) [98]。もちろん、イオン液体が堆積することによるキャリアトラップは普遍的な現象であり、無機半導体の系でも観測されている [99]。しかしながら、トランスファー積分 (バンド幅) が小さい有機半導体ではこのイオン液体由来のポテンシャル揺らぎは強く影響するようである [100]。実際、EDLT を用いてキャリアを誘起したあとのルブレンのシート抵抗率の温度依存性は絶縁体的であった (図

1.19) [101]。

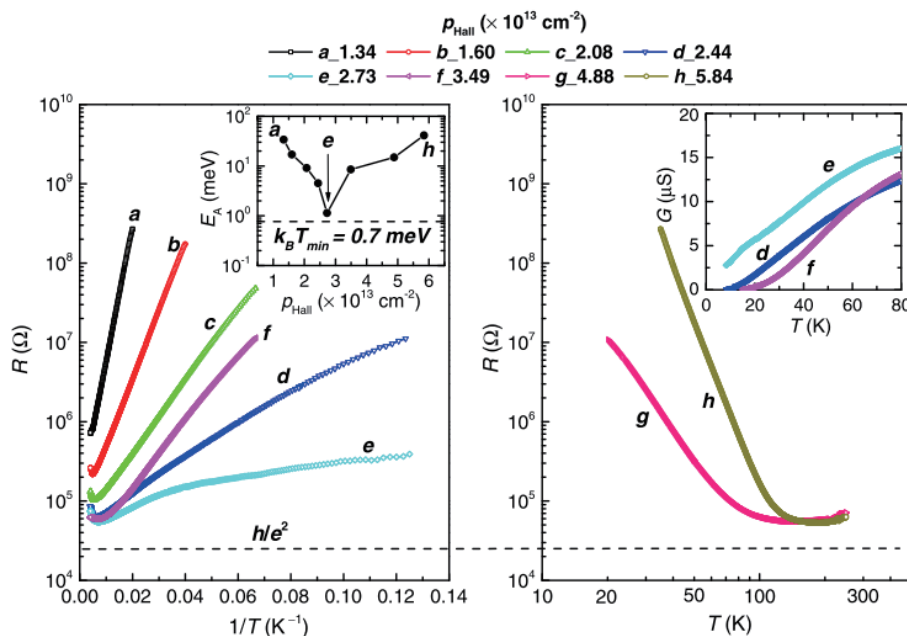


図 1.19 電気二重層トランジスタによるルブレン単結晶のフィリング制御下のシート抵抗率の温度依存性文献 [101] から引用。

ポテンシャル揺らぎによるトラップ準位が問題であるならば、さらにトラップ準位を埋めきる程度に高い密度のキャリアを誘起すれば解決するようになると思われる。ところが、ルブレンの EDLT では高いゲート電圧を印加すると、ラジカルカチオン化したルブレン分子がイオン液体中に溶解する現象が報告されており、高キャリア密度の実現は困難なようである (図 1.20) [102, 103]。以上見てきたように、有機半導体の単結晶に対する高密度キャリアドーピングは、その手法の確立から課題が多い。化学ドーピングが成功しにくいのは、分子間の結合が分子間力によって担われているために、外界からの擾乱に対して構造が脆弱であることが要因である。また電界効果ドーピングにおいては、固体誘電体で誘起可能なキャリア密度は高々 10^{12} - 10^{13} cm^{-2} 程度であり、誘電体由来のギャップ内局在準位と分子振動に由来するギャップ内局在準位の面密度 $\sim 1 \times 10^{13}$ cm^{-2} と同程度であるから、低温になるとほとんどのキャリアがトラップに捕捉され伝導に寄与しなくなる。従って、有機半導体の単結晶において Fermi 縮退を実現するにはこれらトラップ準位を埋めきる必要があるが、従来の固体誘電体では困難である。キャリア密度の観点からはイオン液体を用いる EDLT は有望であるが、従来の報告ではイオンが有機半導体に近接して堆積することによる外因的なトラップ準位の誘起や結晶構造が壊れることから困難であった。

1.4 研究目的と概要

有機半導体の歴史は浅いものの、新規材料開発や結晶作製技術はこの 20 年間で大きく進歩しデバイス応用の研究は盛んに行われている。また、高い精度の実験や分子の柔らかさを考慮し構築された理論から、キャリア伝導機構に対する理解も深くなりつつある。従って、有機半導体の電子物性探索は残された

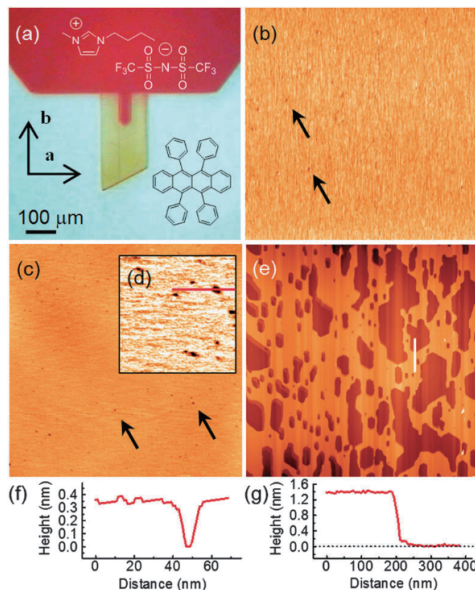


図 1.20 イオン液体中のルブレ表面の AFM 測定 (a) ルブレ表面からイオン液体へ表面分子が溶解し、欠陥が生じている。文献 [102] から引用。

大きな課題である。

Si に代表される無機半導体へのキャリアドーピングは、化学工学・物理工学の粋を結集し獲得した人類史上最も重要な半導体技術である。半導体におけるキャリアドーピングは、現代のエレクトロニクス・インフォマティクスなどの基盤産業を支える欠かすことのできない技術であると同時に、様々な無機材料の電子機能性制御にも役立てられてきた。しかしながら、母原子を異なる原子価を持つドーパント原子で置換するという一般的なキャリアドーピング手法を有機半導体に適応することはできない。これは、前述の通り、ドーパント分子を柔らかい有機結晶へ導入することが困難であることに起因する。一方で、有機半導体（特に結晶）表面に着目すると、無機半導体では不可避のダングリングボンドは本質的に存在しない。これは有機分子内で共有結合が閉じているためである。以上のように有機半導体への高密度のキャリアドーピングを達成するためには、3 次元的なバルク内でのドーピングという従来の概念から着想を変換し、分子のアブラプトな表面における 2 次元的なドーピングに舵を切るべきである。本論文では、いずれも有機半導体の表面を選択的にドーピングする手法に焦点を当て、有機半導体における新規な電子相（金属相・超伝導相など）の探索を行った。

第 2 章ではまず、アニオン及びカチオンのイオン性官能基側鎖を同一主鎖に持つイオン性ポリマー誘電体を用いて FET を作製し、ルブレ単結晶へのキャリア誘起を試みた。イオン性ポリマー誘電体はイオン液体とは異なり固体であるため、単結晶表面からのルブレ分子の溶解は抑制できると考えられる。

第 3 章では、 π 共役系骨格と絶縁性である直鎖アルキル基を 1 分子に有する 3,11-dioctyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C_8 -DNBDT) の単結晶薄膜に着目した。 C_8 -DNBDT の結晶は Herringbone 構造と呼ばれる *bc* 面内配列が *a* 軸方向に積層していく層状単結晶となる。このときアルキル鎖が π 共役系骨格の結晶構造に従って密に配列するため、誘電体とキャリアが存在する π 共役系伝導層を空間的に隔離する。これにより誘電体由来の不規則ポテンシャルが抑制され、高移動度を損な

わずに高キャリア密度の状態が実現すると予想される。以降第4章, 第5章では C_8 -DNBDT の2分子層単結晶に対するフィリング制御を行っていき, 有機半導体単結晶における縮退電子系の振る舞いについて調査していく。

第 2 章

イオン性ポリマー誘電体による固体界面 キャリア誘起

前章では低分子有機半導体へのキャリアドーピングに関して触れた。分子間力による凝集体である低分子有機半導体の電子相転移には、キャリアドーピングによって結晶構造が大きく乱れないことが重要である。この観点からキャリアドーピングの手法を考えると、化学ドーピングは（特殊なドナー・アクセプタの組合せでない限り）不向きである。電界効果ドーピングは最大キャリア密度が誘電体の性能（誘電率・絶縁破壊電圧）に依存してしまうものの、半導体の構造を乱さないという点において優れている。本研究では電界効果ドーピングの「構造乱れを誘発せずにキャリア注入が可能」という点を活かし、誘電体の材料を検討することで高密度キャリアドーピングすることを目指した。

2.1 イオン性ポリマー誘電体

本研究では広栄化学工業株式会社と共同研究を行い、誘電体材料としてイオン性ポリマー誘電体を開発した。イオン性ポリマー誘電体はカチオン性側鎖とアニオン性側鎖、非イオン性側鎖を「同一主鎖上に」有するポリマーである。イオン性側鎖の電気双極子モーメントが大きいことから、有機半導体界面に大きな電界強度を産み出すことが可能であると期待される。またイオン性側鎖はイオン性分子が主鎖に束縛された構造であるため、有機半導体のバルクへの侵入及びそれに伴う構造乱れの誘発を抑制できると考えられる。

図 2.1 は本研究で用いた 2 種類 (**P1** 及び **P2** と区別する) のイオン性ポリマー誘電体の構造式である。**P1** は poly[tributyl(4-vinylbenzyl) phosphonium-co-(4-vinylbenzenesulfonate)-co-styrene], **P2** は poly(1-[3-(acryloyloxy)propyl]-3-butylimidazolium-co-[3-(acryloyloxy)propane sulfonyl(trifluoromethane sulfonyl)imide]) である。また $x = y$, $x + y + z = 1$ である。イオン性ポリマー誘電体は母体となっているポリマーのガラス転移点 T_g を基準に、導入したイオン性官能基の種類・割合によって T_g が変化する。これはガラス転移という現象が、主鎖間・主鎖-側鎖間・側鎖間の相互作用に依存する緩和現象だからである [104, 105]。例えば、**P1** の母体となっているポリスチレンの T_g は $\sim 100^\circ\text{C}$ であり、ポリスチレンの側鎖をイオン性官能基に置換した **P1** は 167°C である。**P2** の母体であるポリアクリル酸ブチルは $T_g \sim -55^\circ\text{C}$ であるが、イオン性官能基に置換した **P2** は 47°C であ

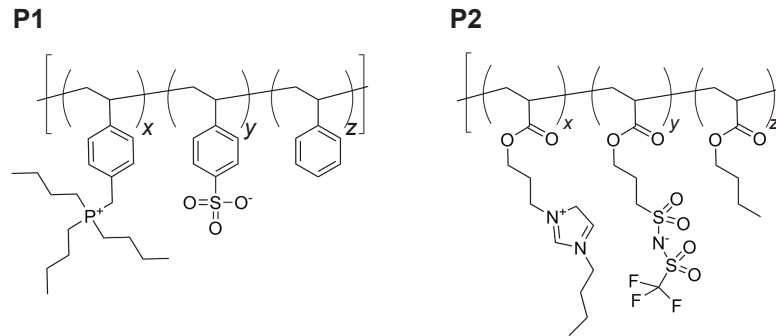


図 2.1 イオン性ポリマー誘電体の構造式 (a) ポリマー **P1** の構造式。ポリスチレンが主骨格である。
(b) ポリマー **P2** の構造式。ポリアクリル酸ブチルが主骨格である。

る。いずれも非イオン性官能基からイオン性官能基に置換することによって T_g が上昇している。これは側鎖間の相互作用が大きくなるためである。イオン性ポリマー誘電体 **P1** 及び **P2** の分子量，ガラス転移点，熱重量分析（5% 重量減少温度）を表 2.1 に示した。

表 2.1 イオン性ポリマー誘電体の分子量・ガラス転移点・5% 重量減少温度

No.	Ionic monomer ratio		GPC		DSC	TG-DTA
	x	M_n	M_w	M_w/M_n	T_g	T_{d5}
P1	0.085	6.6×10^4	1.4×10^5	2.12	167	403
P2	0.5	9.2×10^4	5.0×10^5	5.5	47	285

2.2 イオン性ポリマー誘電体の評価

イオン性ポリマー誘電体を用いた有機 FET の検証の前に，イオン性ポリマー誘電体の誘電特性の評価を行った。用いたポリマーは **P1** である。評価には金/ポリマー膜/金の平行平板キャパシタ構造を用いた。ガラス基板上に金電極を真空蒸着し，その上にポリマー **P1** (γ -Butyrolactone : 2-Methoxyethanol = 6 : 1 wt. の混合溶媒を使用) をスピコートして誘電体層を成膜した。最後にポリマー膜の上に，試料を $\sim -10^\circ\text{C}$ 程度に冷却しながら，金を真空蒸着しキャパシタを完成させた。

イオン性ポリマー誘電体は側鎖の体積が大きく従って立体障害効果が大いので，外部電場に対する誘電応答には熱運動が必要であると予想される。そこで，加熱しながら評価を行うために，図 2.2 のようなヒーターと温度センサー (Pt100) を持つ装置を作製した。なお測定中には図 2.2b の装置の上から箱をかぶせ，表面の放熱を抑えている。キャパシタンスの測定には LCR メータ (日置製) を用いた。実デバイスの測定の前に測定周波数に関してオープン補正・ショート補正を行っている。

図 2.3a は単位面積当たりのキャパシタンスの交流周波数依存性である。なお，用いているポリマー **P1** のガラス転移温度 T_g は 167°C である。 T_g より十分低温では $10^1 - 10^5$ Hz の測定範囲で顕著な周波数依存性は見られなかった。一方で，試料を加熱していき，試料温度が T_g 付近あるいはそれ以上の温度に

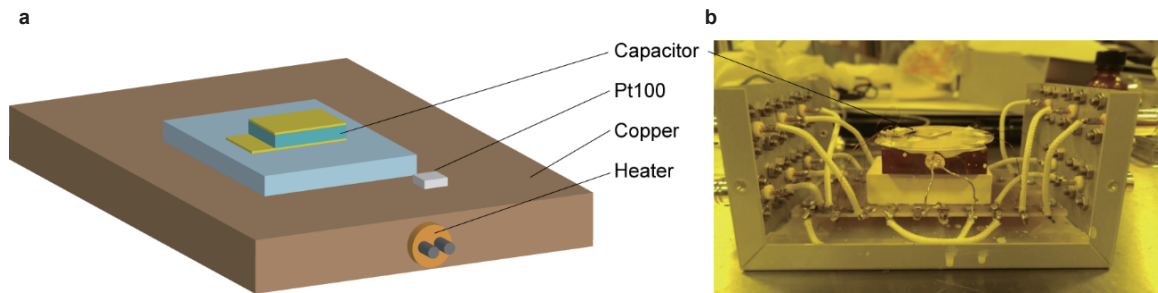


図 2.2 イオン性ポリマー誘電体の評価装置 (a) 試料の温度制御機構。中にヒーターを埋め込んだ銅板の上で試料を加熱する。Pt100 は温度計である。(b) 実際の装置の写真。試料と銅板の間には電気的絶縁性のサファイア板が挟まっている。実際の測定時にはこれに蓋となるケースが覆いかぶさり、放熱による表面の温度低下を抑制している。

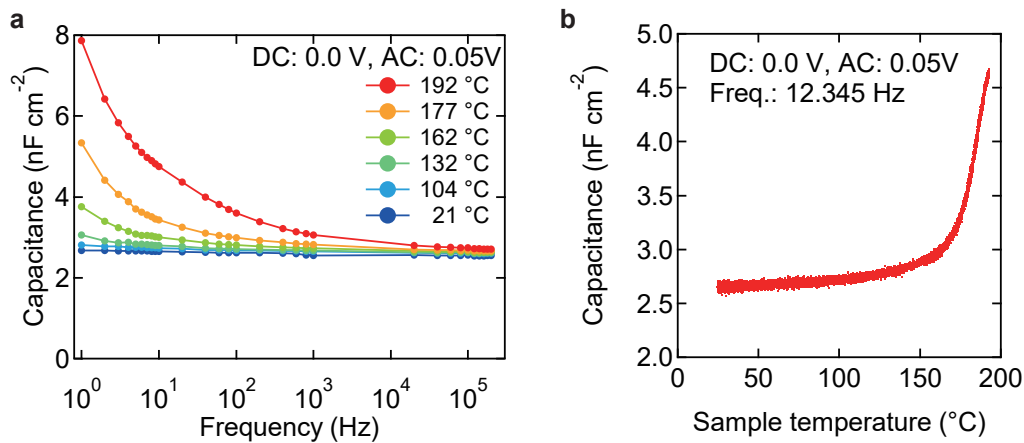


図 2.3 イオン性ポリマー誘電体 **P1** のキャパシタンスの周波数・温度依存性 (a) 各温度で固定した際の周波数依存性。(b) 交流周波数を固定した際のキャパシタンスの温度依存性。

なると周波数依存性が見られるようになった。これはポリマー **P1** の誘電分極にガラス転移が影響している、すなわち外場による側鎖の分子運動には、ガラス転移によって得られる十分なポリマー内部の自由空隙体積が必要であることを示唆している (図 2.4)。実際、交流周波数を固定して試料温度を変化させながらキャパシタンス測定を行うと T_g 付近 (167 °C) 近傍からキャパシタンスの急激な上昇が確認された (図 2.3b)。

2.3 ガラス転移とエレクトレット

前節ではイオン性ポリマー誘電体の誘電応答にはガラス転移が影響を及ぼすことをみた。ガラス転移とはアモルファス固体特有の現象であり、ガラス状態からゴム (液体) 状態 (あるいはその逆) に状態が変わる現象である [104]。実際にポリマーに当てはめて考えると、分子が周囲の分子との相互作用によって束縛されることにより運動が制限、あるいは熱運動によって周囲の分子との相互作用を断ち切ることにより発現する。アモルファスであるから分子間 (主鎖間、側鎖間、主鎖-側鎖間) の相互作用は一定ではなく、ある相互作用の強さを中心とした分布をもつ。従って厳密には相転移ではなく、ある温度周辺で生じ

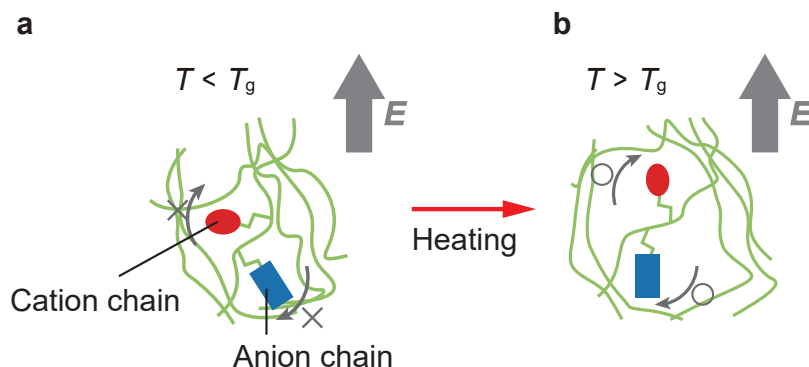


図 2.4 ガラス転移と配向分極の模式図 (a) ガラス転移点 T_g 以下の温度では立体障害により配向分極が出来ない。(b) T_g 以上の温度ではガラス転移により空孔体積が増加するので配向分極が可能となる。

る緩和現象である。

前節で求めたキャパシタンス (たとえば **P1** は $192\text{ }^\circ\text{C} > T_g$, 1 Hz で $\sim 8\text{ nF cm}^{-2}$) はイオン液体のそれ ($\sim 10\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) と比べると極めて小さく、熱酸化シリコン SiO_2 のキャパシタンス ($\epsilon_r \sim 3.9$, 厚さ 100 nm で $\sim 34.5\text{ nF cm}^{-2}$) と同程度かそれ以下である。一方で、同じ周波数でも試料温度が高いほどキャパシタンスも高くなることから、 T_g 以上の温度では十分に遅い交流電場に対して大きなキャパシタンスが応答として得られる可能性がある。すなわちイオン性ポリマー誘電体のイオン性側鎖の運動は極めて「遅い」ということである。本研究の目標はイオン性ポリマー誘電体を用いた有機半導体へのキャリアドーピングであるから、最終的に誘起されたキャリア密度 (電荷密度) を評価できれば良い。ここで、本ポリマーについて予想されるエレクトレットと呼ばれる状態について触れる。イオン性ポリマー誘電体のガラス転移を利用することでエレクトレット状態を作り出すことが可能であると予想される。エレクトレットとは外部電場の存在無しに、自発的かつ半永久的に電場を作り出す物質である。エレクトレットの作製過程では外部電場を用い分極させるのであるが、エレクトレット状態になってしまうと外部電場を反転させても分極の方向は反転しない。これが強誘電体と異なる点である。1920 年前後に M. Eguchi が³、カルナウバ蠟を始めとする天然樹脂を加熱溶融させた後、直流電圧を印加したまま冷却・固化させた際に発見した [106,107]。エレクトレットを作製する手法には、上記のような「液体状態の物質を分極させたまま冷却・固化させる」手法の他にコロナ放電によって表面に電荷を蓄積させる手法 [108] がある。本研究では、イオン性ポリマー誘電体を高温で電圧を印加し、そのまま冷却することで一度エレクトレット化させ、再度加熱させていくときにエレクトレット状態が解けるときの放電電流を測定することで電極に誘起されていた電荷密度を評価した (図 2.5)。

図 2.6a はイオン性ポリマー誘電体 **P1** ($T_g = 167\text{ }^\circ\text{C}$) を用いた平行平板キャパシタに対して、図 2.5 の step 1 及び step 2 のような手順に従いエレクトレット化させた後の再加熱過程 (図 2.5 の step 3) における放電電流の経時変化である。この一連の測定において、充電時 (図 2.5 の step 2) での印加電圧は直流 2.0 V である。今回は印加電圧は全条件において固定パラメータとし、電圧を印加し始める温度を T_{poling} として変数とした。

経時変化 (図 2.6a) を見ると、エレクトレット化させる際の温度によらず、室温付近では放電電流はほ

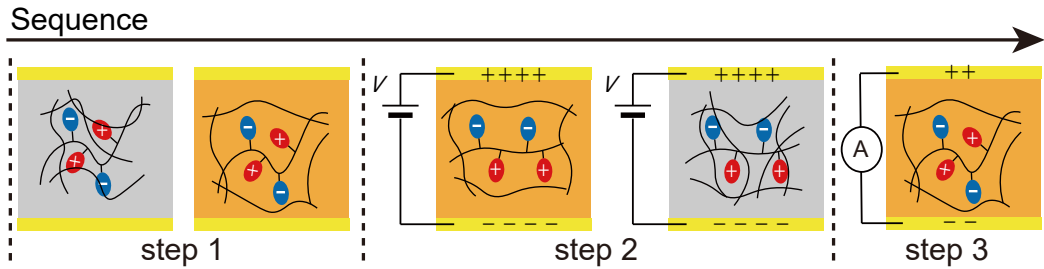


図 2.5 イオン性ポリマー誘電体のエレクトレット化の手順 STEP 1:試料を目標温度まで加熱する。

STEP 2:目標温度に到達したら電圧を印加する。このときの温度を poling 温度 T_{polig} とする。一定時間後、電圧を印加したまま室温（あるいは用いているポリマーの T_g より十分低温）まで冷却する。STEP 3:電圧の印加を止め、再度加熱する。このとき熱による脱分極が生じている場合には放電電流が観測されるので、この電流の経時変化を追跡する。

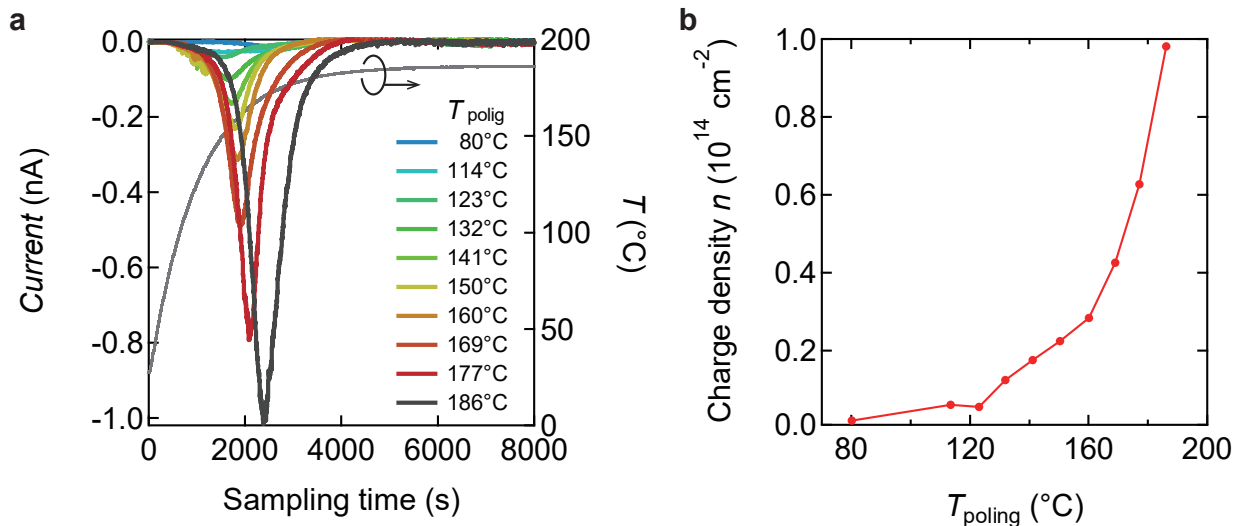


図 2.6 図 2.5 における STEP 3 の電流の経時変化 (a) ポリマー P1 (ガラス転移点 $T_g = 167^\circ\text{C}$) の放電電流の経時変化。 T_{polig} をパラメータとして変化させて同じ測定をしている。(b) 放電電流の時間積分値の T_{polig} 依存性。

とんど観測されなかった。この過程では回路としては電流計のみ接続された状態であるから、通常の常誘電体を用いたキャパシタであればスパイク電流とともに短時間のうちに放電されるはずである。このことから、ポリマー P1 は室温付近においてエレクトレット状態であると示唆される。次に、試料を加熱していくと、試料温度が 100°C 程度を越えたあたりから徐々に放電電流が観測され始めた。これはポリマー P1 の母体となっているポリスチレン（割合として 83%）の T_g と一致している。さらに試料を上げていくと 150°C 付近から急激に放電電流の絶対値が大きくなっていった。これはポリマー P1 のガラス転移由来であると考えられる。また、図 2.5 の step 2 における充電時の温度 T_{polig} が高い程観測される放電電流も大きくなっていることが分かる。このことから、ガラス転移後の温度が高い程、側鎖が配向分極しやすいあるいは配向分極する側鎖密度が増えることが示唆される。

図 2.6b は放電電流の経時変化に対して、時間積分して算出した電極の誘起電荷密度 n の充電温度

T_{poling} 依存性である。すなわち

$$n = \frac{1}{eS} \int I(t) dt$$

である (e は電気素量, S は電極面積, $I(t)$ は放電電流を示す)。誘起電界密度の T_{poling} 依存性はキャパシタンスの温度依存性 (図 2.3b) とよい一致を示しており, ガラス転移点 167°C より高温であるほど大きくなっており, 最大 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($= 16 \mu\text{C cm}^{-2}$) であった。これはイオン液体を用いた電気二重層キャパシタやトランジスタで得られる電荷密度 [109, 110] と同程度である。このことからイオン性ポリマー誘電体は固体でありがなら, イオン液体に匹敵する電荷誘起能があると言える。同様の実験・測定を

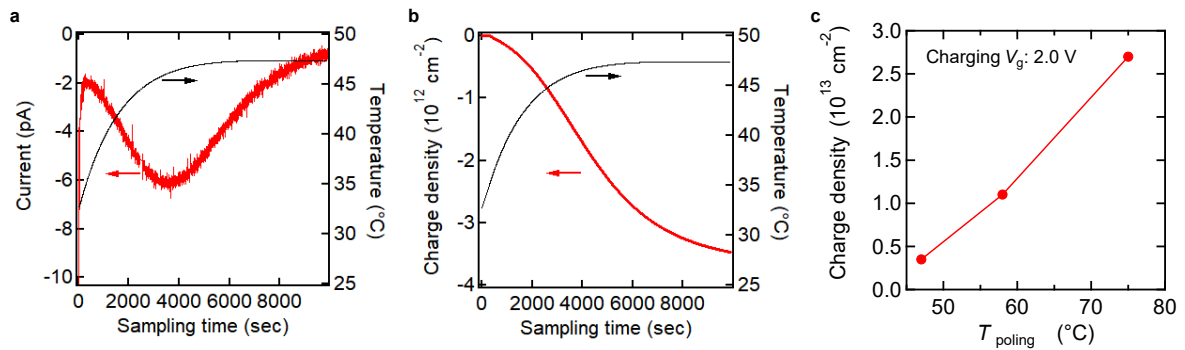


図 2.7 イオン性ポリマー **P2** のエレクトレット性の評価 (a) イオン性ポリマー **P2** (ガラス転移点 $T_g = 47^\circ\text{C}$) の放電電流の経時変化。充電条件は $T_{\text{poling}} = 47^\circ\text{C}$ で電圧は 2.0 V である。(b) 放電電流の時間積分値 $\int_0^t I(\tau) d\tau$ の経時変化 (電気素量と電極面積で規格化し電界密度に直している)。(c) 誘起電荷密度の T_{poling} 依存性。印加電圧は 2.0 V で固定。

ポリマー **P2** に対しても行った (図 2.7)。このポリマーは側鎖が全てイオン性官能基 (アニオンとカチオンが等量) に置換されており, ガラス転移点 T_g は 47°C である。結果としてエレクトレット性を持っており, 誘起電荷密度は印加電圧 2.0 V で $2 - 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度であった。

2.4 ルブレングラフエン単結晶へのキャリアドーピング

前節ではイオン性ポリマー誘電体がガラス転移と電界の協奏的效果により高い電荷密度を誘起できるということが明らかとなった。本節では有機半導体の単結晶に対するキャリアドーピング手法として応用していく。

2.4.1 試料作製

イオン性ポリマー誘電体と組み合わせる有機半導体としてルブレングラフエンの単結晶を採用した。ルブレングラフエンはその結晶作製のしやすさ、移動度の高さ等から有機半導体の実験と理論の両側面において中心となってきた材料である。結晶構造は Orthorhombic の $Cmca$ であり、面内に図の bc 面内に 0.5 eV 程度の幅のバンド幅を持つ。ルブレングラフエンは物理気相輸送法 (Physical Vapor Transport, PVT, 図 2.9) により単結晶を作

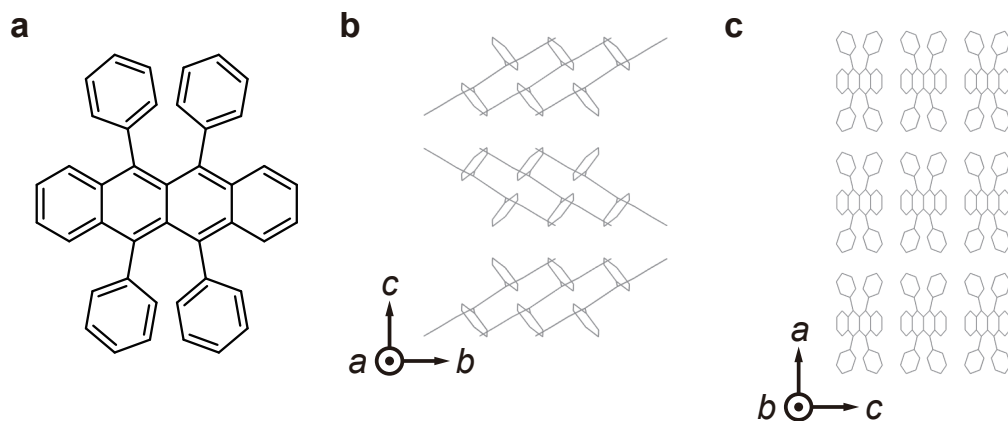


図 2.8 ルブレングラフエンの結晶構造 (Orthorhombic) (a) 構造式。 (b) bc 面内は Herringbone と呼ばれる構造となる。 (c) a 軸方向には Herringbone 層が積層した構造となる。

製し絶縁膜上に最後に貼り合わせることで FET を作製できるので、イオン性ポリマー等の溶媒の影響を受けずに評価に出来るというメリットがある。本研究では Sigma-Aldrich 製のルブレングラフエン (99.99%) を用い、PVT 法によって 3 回精製して得られた単結晶を FET に用いた。今回用いた PVT 装置は結晶析出領域のみの温度を制御できるもので、結晶析出領域前後の温度は線状のヒーターの密度によって決まる。結晶析出領域は 250 °C に設定し、アルゴンガスを 30 mL min⁻¹ の流量で流し続けてルブレングラフエンの単結晶を析出させた。得られたルブレングラフエンが Orthorhombic 構造であることは、Facet から確認した。有効質量が最も小さい b 軸方向を FET のソース・ドレイン電極間の伝導方向に一致するようにイオン性ポリマー誘電体の上に貼り合わせた。

イオン性ポリマーとして図 2.1b の **P2** を用いた。このポリマーはイオン性官能基の割合がカチオン:アニオン:非イオン性官能基 = 0.5 : 0.5 : 0.0 である (つまり非イオン性官能基はない)。また **P2** のガラス転移点 T_g は 47 °C である。ガラス転移点が室温程度に小さいイオン性ポリマー誘電体を選んだのは、イオン性ポリマー誘電体を配向分極させるのにポリマーの T_g 以上の温度が必要であり、その温

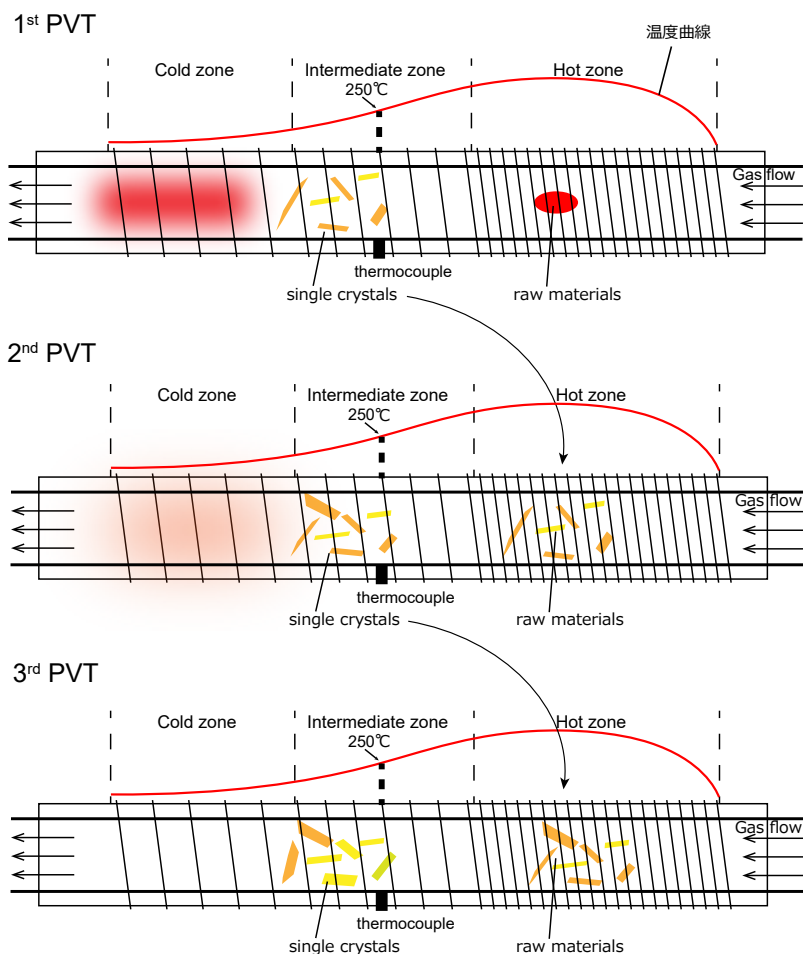


図 2.9 物理気相輸送法 (PVT 法) の模式図基本原理は昇華精製と同じである。なお、ルブレンの酸化を防ぐために雰囲気はアルゴンとしている。

度でのルブレン単結晶の熱劣化を抑制したいからである。ポリマー **P2** は、溶液 (γ -Butyrolactone : 2-Methoxyethanol = 6 : 1 wt. の混合溶媒を使用) をゲート電極付きガラス基板にスピコートすることで成膜した。その後、ソース・ドレイン電極及び voltage probe として金を、試料を -10°C 程度に冷却した状態で、真空蒸着した。これは金の真空蒸着時の輻射熱によるイオン性ポリマーのガラス転移の発生と、それによる金粒子の貫通を防ぐためである。最後に上記 PVT 法により作製したルブレンの単結晶を貼り合わせて FET を完成させた。

2.4.2 ルブレン単結晶へのキャリアドーピング

イオン性ポリマー誘電体 **P2** とルブレン単結晶の界面をもつ FET をクライオスタット (Cryogenic 製) に挿入し、希薄ヘリウムガス下で一連の測定を行った。またイオン性ポリマー誘電体 **P2** (ガラス転移点 $T_g = 47^\circ\text{C}$) を配向分極させる温度と印加電圧は表 2.2 のように設定した。

図 2.12a はルブレン単結晶にキャリアを誘起した後、270 K まで冷却し測定した Hall 効果測定 ($1\ \mu\text{A}$ の直流定電流測定) の結果である。磁場 B に比例する正常 Hall 効果が観測された。ルブレンの表面が溶

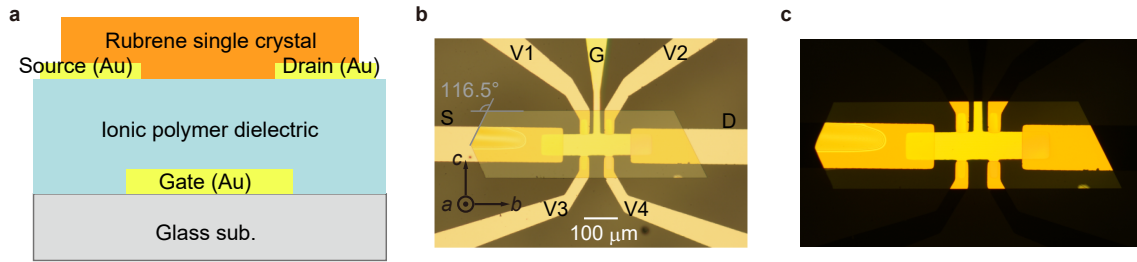


図 2.10 イオン性ポリマーとルブレ単結晶の界面を持つトランジスタ (a) トランジスタの模式図。(b) 実デバイスの写真。ルブレ単結晶の b 軸とソース・ドレイン電極の向きが平行になるようにルブレ単結晶を貼り合わせた。またこのとき界面は図 2.8 の bc 面となっている。(c) デバイスの偏光顕微鏡象。

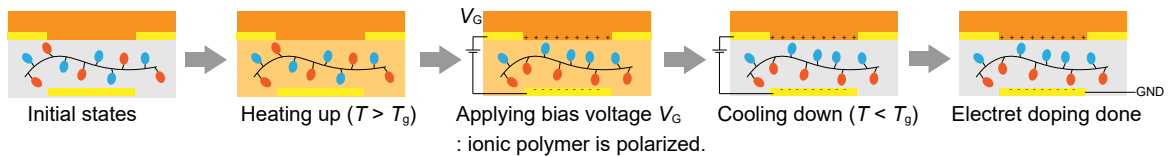


図 2.11 イオン性ポリマーを用いた半導体へのキャリア誘起手順 イオン性ポリマーのガラス転移点 T_g 以上に加熱した状態でゲート電圧 V_G を印加し、イオン性ポリマーを配向分極させる。このとき半導体にキャリアが誘起される。最後にイオン性ポリマーの T_g 以下になるまで冷却する。冷却中は V_G を印加したままである。

表 2.2 イオン性ポリマー誘電体 **P2** の配向分極のための電圧・温度

Gate voltage V_g	T_{poling}
-2.0	330 K (57 °C)
-2.5	330 K (57 °C)
-2.6	330 K (57 °C)
-2.8	330 K (57 °C)

解していた場合には構造乱れとなりキャリアのコヒーレンス性が損なわれるので、明瞭な Hall 効果の観測はイオン性ポリマーがガラス転移し側鎖が配向分極する際のルブレ単結晶の構造乱れが限定的であることを示唆している。図 2.12b は Hall キャリア密度 $n_{\text{Hall}} = 1/(eR_H)$ と Hall 移動度 $\mu_{\text{Hall}} = \sigma_{\text{sheet}} R_H$ 、シート抵抗率 $R_{\text{sheet}} = 1/\sigma_{\text{sheet}}$ のゲート電圧 V_G 依存性である。キャリア密度は印加したゲート電圧 $V_G < 0$ に対して単調に増加していき最大で $\sim 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (1 分子あたり 0.3 電荷に相当) を誘起していることが分かった。これはルブレ単結晶表面に誘起された報告例と比較してもキャリア密度では最大級である。一方で移動度はゲート電圧 $V_G < 0$ に対して 75% 程度まで減少していくことが分かった。これは界面垂直方向の電界強度が高くなるほど表面のラフネスの影響を強く受けるようになるからであると考えられる。しかしながら、キャリア密度の増加の寄与の方が大きいため、結果としてシート抵抗率は $V_G < 0$ に対して単調に減少していき、本実験では $\sim 60 \text{ k}\Omega$ を得た。これは量子化抵抗 h/e^2 ($\sim 25.8 \text{ k}\Omega$) の 2.5 倍程度であり、金属状態に近いことが分かる。

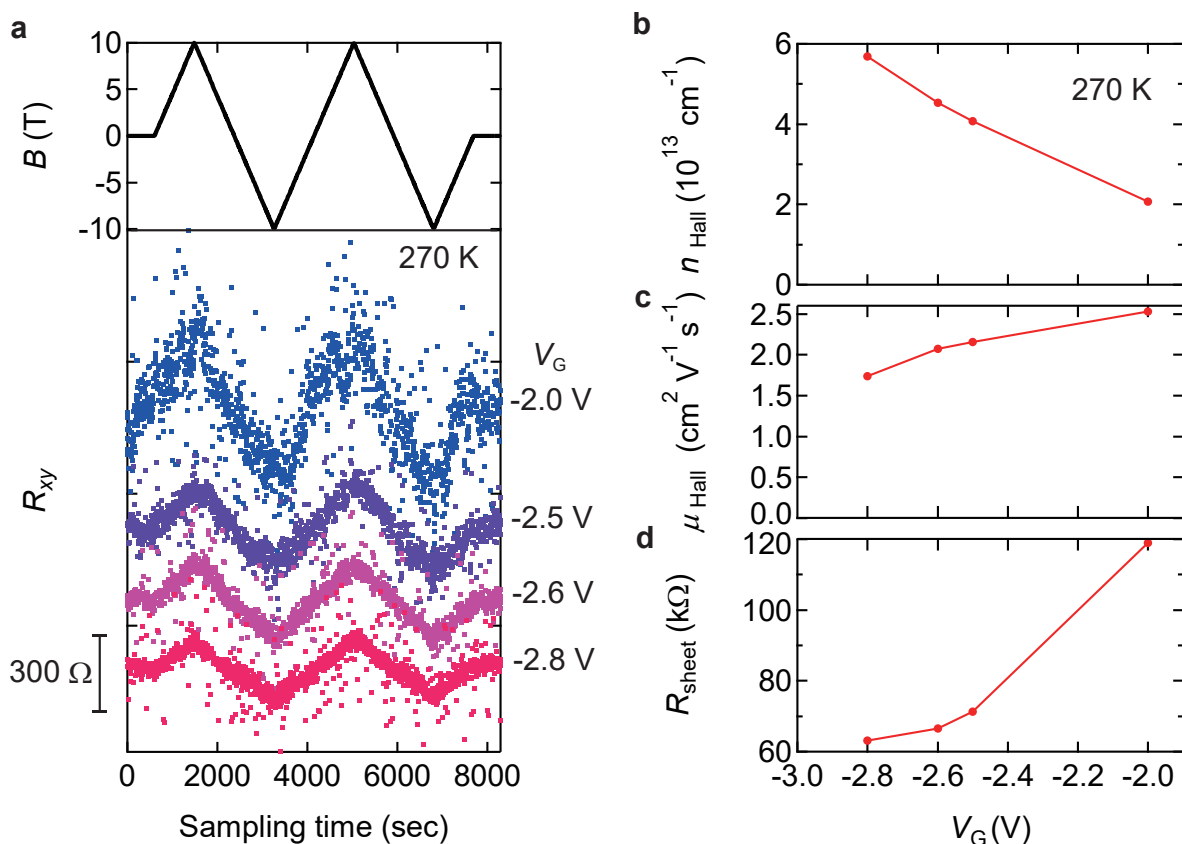


図 2.12 ルブレン単結晶の Hall 効果 (a) イオン性ポリマー誘電体を用いたフィリング制御の後の Hall 効果。(b) Hall キャリア密度 n_{Hall} , (c) Hall 移動度 μ_{Hall} , (d) シート抵抗率 R_{sheet} のゲート電圧 V_G 依存性。

図 2.13 はシート抵抗率 R_{sheet} 及び Hall キャリア密度 n_{Hall} , Hall 移動度 μ_{Hall} の温度依存性である。シート抵抗率は誘起したキャリア密度に依らず熱活性型の温度依存性を示した (図 2.13a)。そこで Arrhenius 型の依存性 ($R_{\text{sheet}} \propto \exp(E_a/k_B T)$, E_a は活性化エネルギー) でフィッティングをしたところ, 室温と同程度の活性化エネルギーが得られた (図 2.13a)。一方で, 測定温度領域 (≥ 220 K) で Hall キャリア密度は一定であった (図 2.13b)。このことから移動度の温度依存性が熱活性的であることが分かる。実際の Hall 移動度の温度依存性も傾向として温度低下に伴い減少する結果となった (図 2.13c)。Hall 効果が明瞭に観測されていることから, 誘起されたキャリアはバンド伝導をしていると考えられる。移動度の熱活性型の挙動は Multiple trap and release モデル [51] によって理解が可能で, トラップ準位に捕捉されている時間がバンド伝導の緩和時間と同程度であるからと考えられる。バンド伝導しているときの緩和時間を τ_{Band} , トラップ準位に捕捉されている時間を τ_{Trap} とすると, $\mu = \mu_0 \frac{\tau_{\text{Band}}}{\tau_{\text{Band}} + \tau_{\text{Trap}}}$ であるから (μ_0 はトラップのないバンド伝導時の移動度), トラップ準位に捕捉されている時間が長い (エネルギー的に深いトラップ準位に捕捉されるか, トラップ密度が多い場合) ときにはバンド内に復帰するキャリアは Boltzmann 分布的になり

$$\mu = \mu_0 \frac{\tau_{\text{Band}}}{\tau_{\text{Band}} + \tau_{\text{Trap}}} \sim \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

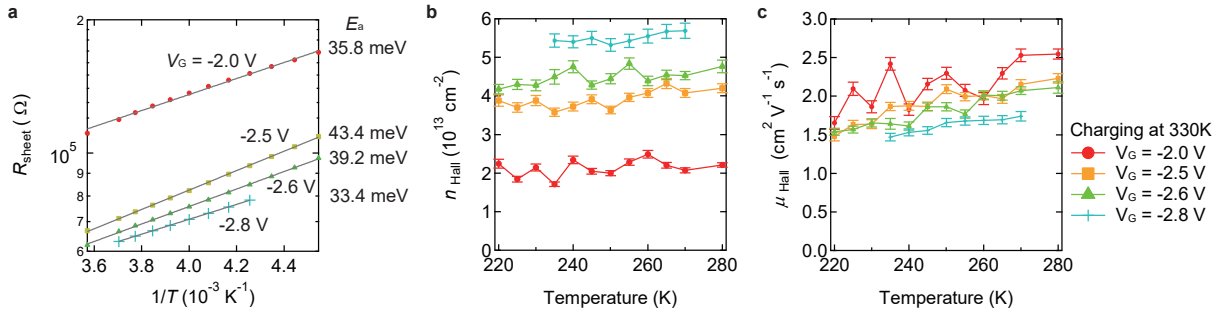


図 2.13 温度依存性 (a) シート抵抗率 R_{sheet} の温度依存性。Arrhenius プロットにしているの横軸は温度の逆数である。(b) Hall キャリア密度 n_{Hall} の温度依存性。マーカー及び色は c と同じ。(c) Hall 移動度 μ_{Hall} の温度依存性。マーカー及び色は b と同じ。

となり熱活性型の挙動になる [51]。このトラップ準位の原因としては構造乱れというよりも、イオン性ポリマー誘電体のイオン性側鎖による不規則ポテンシャルが原因と考えられる。

表 2.3 ルブレン単結晶への誘起キャリア密度のポリマー P2 の膜厚依存性。

No.	Polymer thickness (nm)	Carrier density (cm^{-2})
#1	550	2.0×10^{13}
#2	300	3.8×10^{13}

最後に、イオン性ポリマーの膜厚を変えてルブレン単結晶との界面を持つ FET を作製し、同じ温度・同じゲート電圧で誘起したキャリア密度を表 2.3 にまとめた。イオン性ポリマー誘電体の膜厚と誘起キャリア密度が反比例していることが分かる。このことから、イオン性ポリマー誘電体ではバルクの配向分極が全体の分極に寄与し、イオン液体等の界面での電気二重層とは異なっていることが示唆される。従って、常誘電体と同様に半導体により高密度にキャリアを誘起するには印加する電界強度を大きくすればよいことが分かる。

2.5 結論

本節では、イオン性側鎖を同一主鎖に有するイオン性ポリマー誘電体を用いてルブレン単結晶への高密度キャリア誘起を試みた。

イオン性ポリマー誘電体を用いた平行平板キャパシタを作製し、ポリマーそのものの誘電特性を評価した。イオン性ポリマーのキャパシタンスは試料温度に依存し、特にガラス転移点以上の温度では大きなキャパシタンスが得られることを示した。また、イオン性側鎖の立体障害によって、交流電場への応答が遅いこともわかった。

この側鎖の立体障害とガラス転移を組み合わせることによりエレクトレットと呼ばれる、半永久的に配向分極を保持した状態になることが分かった。エレクトレット状態から熱による脱分極をして常誘電体になる際の放電電流を積算し、電極に誘起した電荷密度を見積もった。その電荷密度はエレクトレットにす

る際の充電時の温度に依存し、ガラス転移点以上で充電（分極）させたときには最大で $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($= 16 \mu\text{C cm}^{-2}$) が得られ、高い電荷誘起能があることを示した。

有機半導体ルブレンの単結晶に対するキャリアドーピングでは明瞭な Hall 効果が観測される程度には構造乱れが限定的であることが分かった。またこの時キャリア密度は最大で $\sim 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (1 分子あたり 0.3 電荷に相当) であり、構造の乱れを抑えたまま高いキャリア密度を実現できることを示した。一方でルブレンの伝導特性の温度依存性から、イオン性ポリマーのイオン性側鎖により新たに系に生じる不規則ポテンシャルがルブレン内のキャリアのトラップ準位として機能することも分かった。このことから、構造乱れだけでなく不規則ポテンシャルを可能な限り抑制する必要があることが明らかとなった。

第 3 章

量子井戸分子の電気二重層トランジスタ

前章では、有機半導体と誘電体の固体/固体界面を利用した高密度キャリアドーピングを試みた。イオン液体のアニオンとカチオンを同一主鎖に官能基として導入することで、固体/固体界面を実現し、イオン液体を用いた時に生じていた有機半導体分子の誘電体中への溶解を克服する狙いであった。実際、ルブレ単結晶に対し、 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (1 分子当たり 0.3 電荷相当) のキャリア密度を誘起することに成功した。一方で、シート抵抗率の温度依存性は依然として絶縁体的であった。これは有機半導体表面に隣接するイオン性官能基が、キャリア誘起と同時に新たな不規則ポテンシャルを誘発しキャリアの局在化を促進してしまうことが原因であると考えられる。有機半導体単結晶表面における縮退した電子系の創出には、不規則ポテンシャルの影響を抑制したまま高いキャリア密度を誘起する必要があることが明らかとなった。これらを踏まえ本章では、誘電体ではなく有機半導体分子の分子設計に着目し、低分子半導体単結晶における縮退電子系の実現を目指した。

3.1 無機半導体における 2 次元電子系

本章における実験結果及び議論に入る前に、無機半導体の 2 次元電子系の例を見る。電界効果トランジスタを用いた 2 次元電子系の舞台としては、Si の MOSFET (metal-oxide-semiconductor FET) が有名である。この系では、トランジスタのチャンネルを p-ドーパ Si に、オーミックコンタクトを n-ドーパ Si にしており、p-ドーパ Si の上に酸化物誘電体を挟んで金属ゲート電極を設置した構造となっている (図 3.1a)。ゲート電界によって p-ドーパ Si に反転層を作り出すと、キャリアとして電子が半導体/誘電体界面に 2 次元的に分布するようになる。これが Si-MOSFET の 2 次元電子ガスである (図 3.1b)。このとき、反転層の電子はフォノン散乱や界面ラフネス散乱、不純物散乱といった散乱を受ける。フォノン散乱はフォノンが励起できない低温で支配的ではなくなり、また界面ラフネス散乱は清浄表面の質を向上させることで抑制することができる。このとき不純物散乱だけはチャンネルが p-ドーパ Si であることから避けることができず、従って低温における移動度を大きくする際の支障となる。

このチャンネル内の不純物に由来する不規則ポテンシャルによる低温での移動度抑制の問題を解決するために、歴史的に次に開発されたのが、Mimura らによる GaAs/Al_xGa_{1-x}As の界面を用いた変調ドーパ 2 次元電子ガスである (図 3.1c) [111]。この系ではキャリアを供給するドナー層とキャリアが存在する GaAs 層が隔離されている (図 3.1d)。この系における不純物散乱は背景不純物散乱と、遠隔イオン化

不純物散乱である [76]。前者は Si-MOSFET のチャネル内不純物の散乱に相当するもので、特に隔離層（スペーサー）としている $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層に拡散したドナー（Si）による散乱である。実際には強く影響を及ぼすのは後者の遠隔イオン化不純物散乱である（ドナー濃度が非常に多いため）。これは厚さ d の隔離層によって 2 次元電子ガスのいる導電面から離れた位置に存在するドナー層による不純物散乱である。遠隔イオン化不純物散乱が支配的である場合の移動度は

$$\mu_{\text{remote}} \sim \frac{8e(k_{\text{F}}d)^3}{\pi\hbar n_{\text{impurity}}^{(2\text{D})}}$$

で表されるため [76]、隔離層を厚くすることで移動度の向上を図ることが出来る。

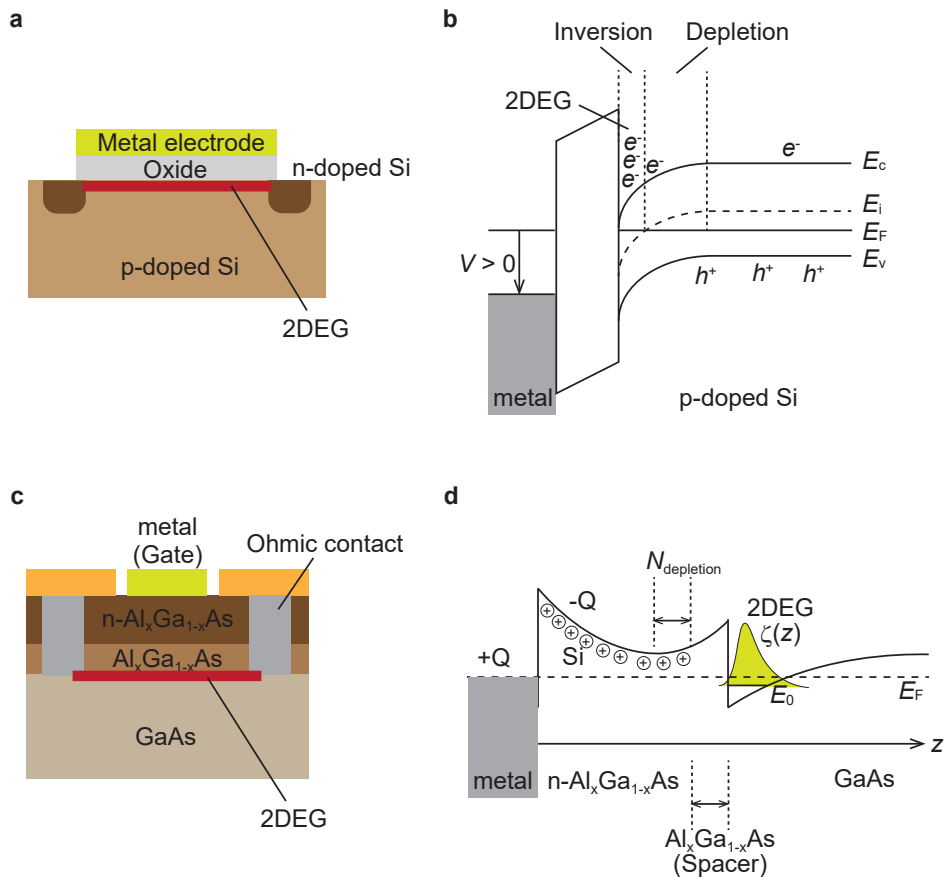


図 3.1 無機半導体の 2 次元電子系 (a) Si-MOSFET の模式図。(b) Si-MOSFET における深さ方向のバンド図。ゲート電極に電圧を印加し、p 型 Si に反転層を作り出すと深さ方向に量子化された電子が蓄積し、2 次元電子ガスとなる。(c) GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の界面を用いた高電子移動度トランジスタ (High-electron-mobility transistor, HEMT) の模式図。(d) HEMT の深さ方向のバンド図。 $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ には Si が添加されており、ドナーとなる。 E_0 は 2 次元電子ガスの z 方向の基底エネルギー。

隔離層を設けてドナー層と 2 次元電子ガスを分離することにより、不純物由来の不規則ポテンシャルを抑制するという考え方を有機電界効果トランジスタにも応用することが出来れば、高密度キャリアドーピングと高移動度（移動度の維持）の両立が可能となると予想される。そこでここからは誘電体の機能性ではなく、有機半導体の機能性に注目していく。

3.2 量子井戸分子 C₈-DNBDT

本研究ではルブレンに替わる材料として低分子半導体 C₈-DNBDT を採用した (図 3.2 a)。この半導体は π 共役骨格の両端にオクチル基が官能基として付いている。これは有機半導体の溶液塗布による結晶形成に向けて、有機溶媒への溶解度を向上させることを狙いとしている。C₈-DNBDT の結晶構造は $P2_1/c$ の単斜晶系であり、 a 軸方向に 1 分子からなる層が積層している構造となっている (図 3.2 c)。 bc 面内は Herringbone と呼ばれる構造となっている (図 3.2 b)。1 分子の HOMO 軌道がカラム方向 (c 軸と平行) の隣接分子 (トランスファー積分 $t_{\text{column}} = 49.2$ meV) と斜め方向の隣接分子 (トランスファー積分 $t_{\text{trans}} = 48.0$ meV) の両方と重なるため、以下の式で表される 2 次元的なバンド分散を持つようになる (図 3.2 d)。

$$E(k_x, k_y) = 2t_{\text{column}} \cos(ck_y) \pm 4t_{\text{trans}} \cos\left(\frac{bk_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ck_y}{2}\right)$$

このとき有効質量は c 軸方向 (カラム方向) が $m_c^* = 1.10m_0$ 、 b 軸方向が $m_b^* = 2.07m_0$ 程度であり、 c

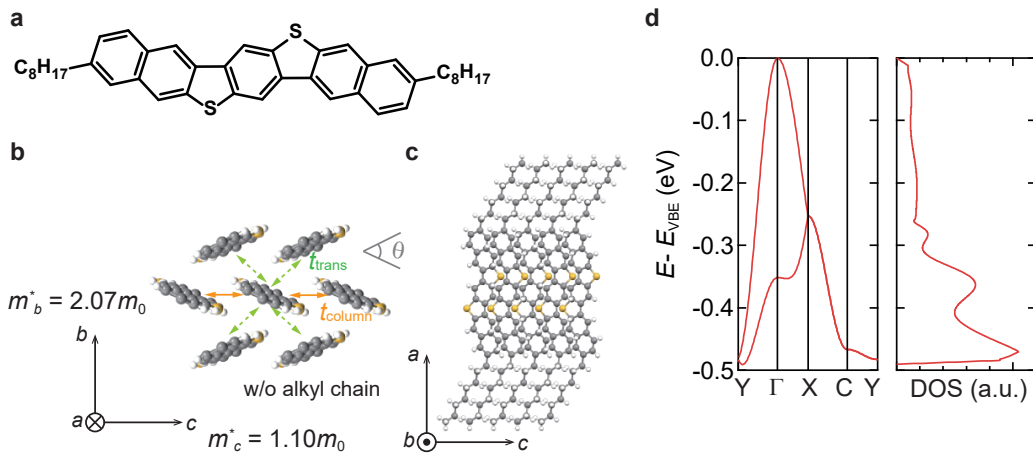


図 3.2 C₈-DNBDT (a) 構造式。(b), (c) 結晶構造。格子定数は $a = 35.62$ Å, $b = 7.87$ Å, $c = 6.11$ Å である。(d) C₈-DNBDT の価電子帯と状態密度。 $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, \pi/b, 0)$, $Y = (0, 0, \pi/c)$, $C = (0, \pi/b, \pi/c)$ である。バンド構造・状態密度の計算には CRYSTAL 17 により、汎関数として B3LYP を、基底関数形として POB-DZVP を用いた。

軸方向の方が 2 倍程度軽い。これは Herringbone 構造をとる有機半導体・有機導体のなかでは比較的等方的な部類に入る。これは隣接分子間の分子 2 面角 (dihedral angle, Herringbone 角ともいう。図 3.2b の角度 θ である。) が 48.96° と小さく、カラム方向・斜め方向のトランスファー積分が同程度になるからである。例えば、この角度が 100° 程度であるような材料群 [112] は、パッキングが 1 次元的になる (π 共役分子面が積層する) ので、トランスファー積分の異方性すなわち有効質量の異方性がより顕著になる。実際にパイエルス転移等の 1 次元的な伝導現象が生じるようになる [112]。

直鎖のオクチル基 (単結晶状態において長さ 0.96 nm) は π 共役骨格の Herringbone 構造に従って配列するため、十分な密度で規則的なオクチル基層を形成し、 π 共役骨格からなるキャリア伝導層を上下に挟んだ構造となる。C₈-DNBDT の 2 分子層単結晶に対して紫外光電子分光 UPS を行い見積もられた

オクチル基の σ 軌道のエネルギーは、 π 共役骨格のエネルギー端（すなわち価電子帯端）より ~ 5 eV 程深い。従ってオクチル基層は絶縁性である。以上から、低分子半導体 C_8 -DNBDT は自己組織化により量子井戸を構築する分子であるといえる。前節で紹介した GaAs を始めとする変調ドープ 2 次元電子ガ

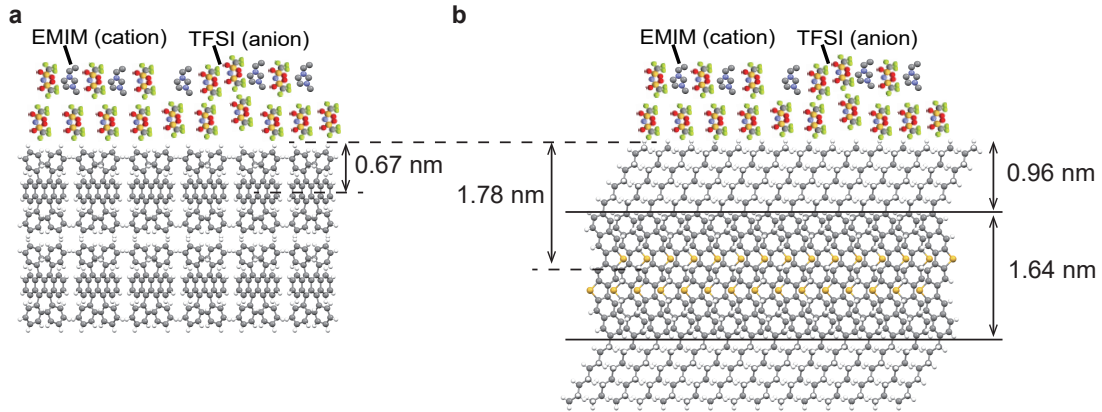


図 3.3 ルブレンと C_8 -DNBDT それぞれの界面の比較 (a) ルブレン。 (b) C_8 -DNBDT。

スの、Si-MOSFET との最たる違いは、ドナー層とキャリア伝導層が隔離していることであった。本研究で用いる C_8 -DNBDT は、それまで有機半導体の電子物性研究の舞台であったルブレンの単結晶とは異なり、アルキル鎖層を隔離層とする量子井戸構造となるため、イオン液体を始めとする誘電体からの不規則ポテンシャルを低減する効果が期待される。ポテンシャル乱れの抑制効果を簡易的に評価する。誘電体表面から距離 d だけ離れたキャリア伝導層におけるポテンシャルの揺らぎ δV は

$$\delta V = \sqrt{\frac{\pi}{3} \frac{n_{\text{dipole}} e p}{d \epsilon}}$$

と表され、 $\delta V \propto 1/\sqrt{d}$ となることが分かる (n_{dipole} は誘電体の双極子密度、 p は双極子モーメントの大きさである) [113,114]。そこで図 3.3 中の距離 $d_{C_8\text{-DNBDT}} = 1.78$ nm, $d_{\text{Rubrene}} = 0.67$ nm を用いると

$$\frac{\delta V_{C_8\text{-DNBDT}}}{\delta V_{\text{Rubrene}}} \sim 0.61$$

となり、確かにアルキル鎖層を誘電体とキャリア伝導層の間に設置することでポテンシャル乱れの抑制効果が得られることが分かる。実際には界面垂直方向の電界強度が増加すると、キャリア密度分布は π 共役骨格の中心ではなく誘電体側に偏ると予想されるが、そのような場合においてもアルキル鎖によって 1 nm 程度隔離されているので、幾らかポテンシャル乱れの抑制効果があると考えられる。

3.3 C₈-DNBDT 単結晶の EDLT の作製

本節では低分子半導体 C₈-DNBDT の単結晶を用いた EDLT を作製し、C₈-DNBDT への高密度キャリアドーピングを試みた。以下ではまず試料作製に関して触れ、その後測定システムに関して説明する。最後に測定結果と考察を行う。

3.3.1 単結晶試料の作製

C₈-DNBDT の単結晶作製は当研究室で開発された連続エッジキャスト法を用いた (図 3.4 a)。この手法は、基板と基板に垂直なブレードの間に形成される半導体溶液のメニスカスを利用するので“Meniscus guided-coat”法と呼ばれる。メニスカスでは溶媒が蒸発していき過飽和状態となっている。このとき基板を一方方向に掃引することで結晶の析出方向が揃い、基板掃引方向と C₈-DNBDT の *c* 軸が一致するような単結晶が得られる。本研究では 2 分子層単結晶が析出する条件で成膜を行った。これは、3 分子層以

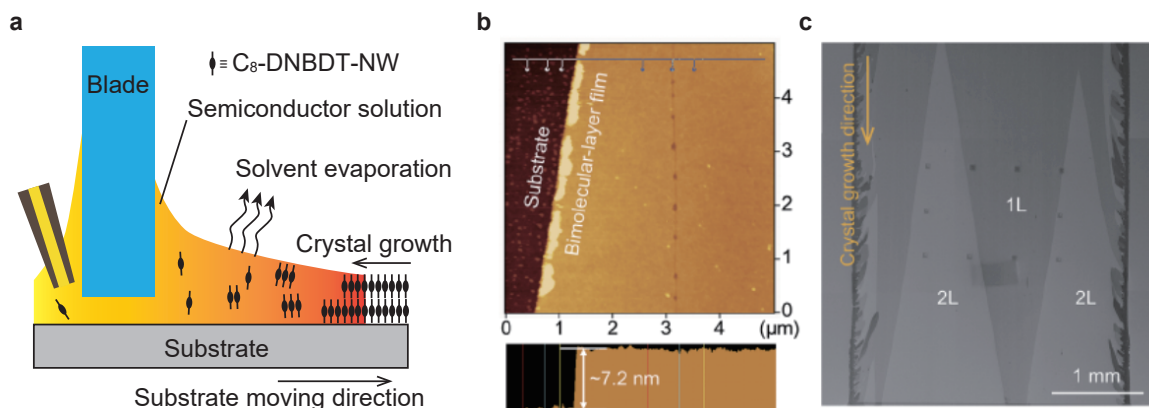


図 3.4 連続エッジキャスト法 (a) 連続エッジキャスト法の模式図。(b) 連続エッジキャスト法により作製した C₈-DNBDT の 2 分子層単結晶の AFM による断面図。文献 [44] より引用。(c) 連続エッジキャスト法により作製した単結晶の全体写真。1L は 1 分子層、2L は 2 分子層単結晶を指している。文献 [44] より引用。

上の単結晶では結晶自身の熱応力によってクラックが生じやすく、また 1 分子層単結晶では電極作製時の真空金属蒸着で電極/半導体界面の著しい劣化とそれによるトランジスタ性能の悪化が起こるためである。そこで今回は物性測定に足る結晶の質が保証できる 2 分子層単結晶を対象とした。なお、分子層数は既に AFM による膜厚と画像による RGB 分布から対応付けがなされており、顕微鏡像から判別が可能である (図 3.5) [115]。連続エッジキャスト法では 1 分子層がまず析出し、次に 2 分子層が析出するので、結晶成長開始点から層数を数えると分子層数の判別ができる。図 3.6 は、C₈-DNBDT を用いた研究に先立って検討していた C₉-DNBDT の 2 分子層薄膜の XRD 測定結果である。2 分子層であるため信号強度は弱い Laue spot が得られており、連続エッジキャスト法により作製したパリレン/PEN 基板上の薄膜が単結晶であることを示している。従って、本研究で用いている薄膜は全て単結晶である。

基板にはポリエチレンナフタレート (PEN、帝人デュポン製) を用いた。PEN は熱膨張率が無機基板の

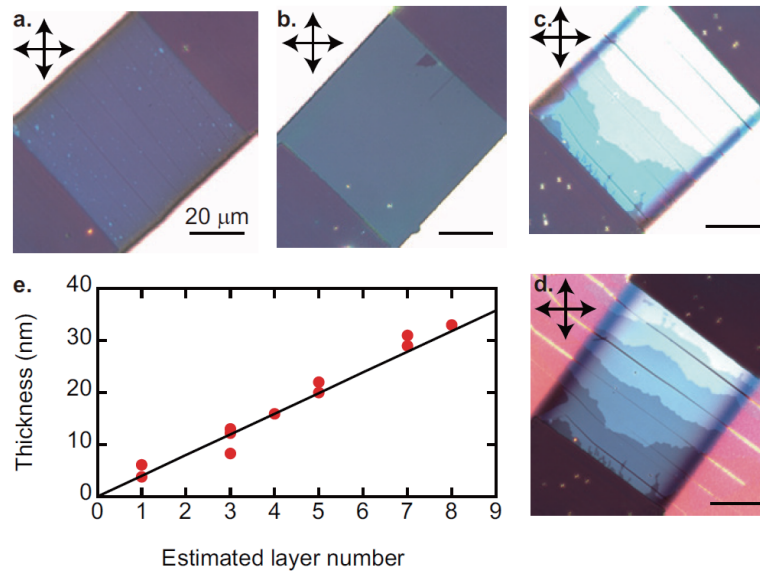


図 3.5 C_{10} -DNBDT の膜厚評価 (a-d) シリコン基板上的 C_{10} -DNBDT の単結晶。(a) は 1 分子層, (b) は 2 分子層, (c), (d) は 3-8 分子層。(e) は画像の RGB 色情報から見積もられた分子層数と AFM による実測値の比較。文献 [115] より引用。

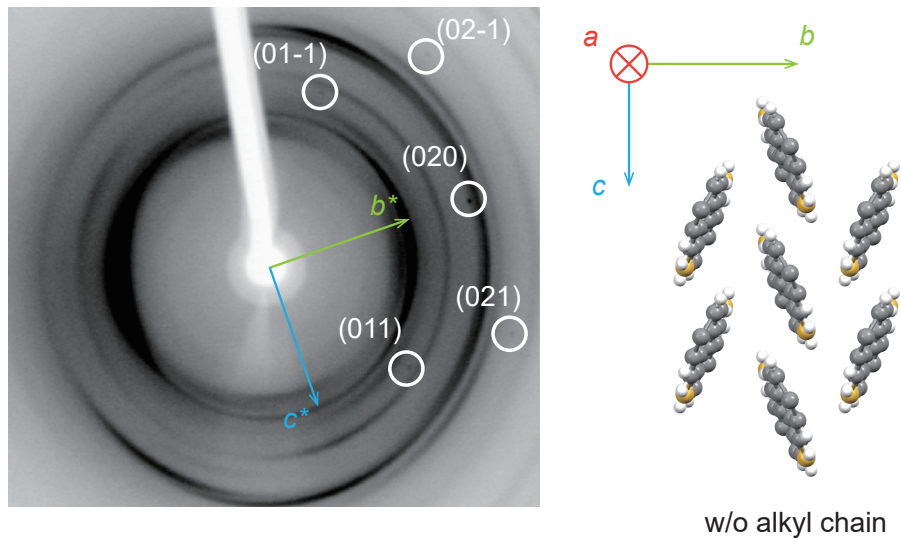


図 3.6 C_9 -DNBDT の XRD 測定 連続エッジキャスト法によりパリレン付き PEN 基板の上に作製した C_9 -DNBDT の 2 分子層薄膜の XRD 測定の結果。黒い同心円状の信号は PEN 基板由来のもの。装置はリガクの R-Axis RAPID II を使用し、Cu $K\alpha$ 線 (波長 $\lambda = 0.154184 \text{ nm}$) を照射した。

それ ($\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) に比べて 1 桁程度大きいいため、低温において熱膨張率の違いによる C_8 -DNBDT 単結晶が割れを抑制することが可能となる。ベアの PEN 基板は表面平滑性が悪いため、表面改質および連続エッジキャスト法による単結晶の成膜性向上のためにパラキシレン系ポリマーであるパリレン diX-SR (日本パリレン) を Chemical vapor deposition (CVD) 法によって 200 nm 程度堆積させた状態で用いた。

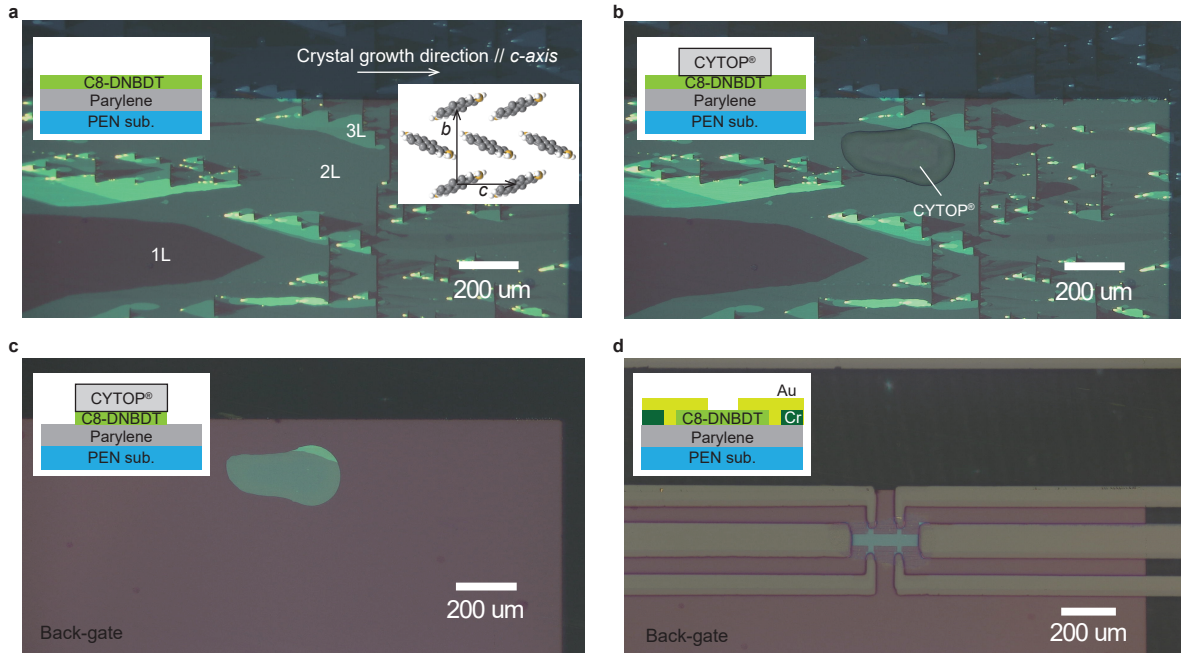


図 3.7 C₈-DNBDT のエッチング (a) 連続エッジキャスト法によりパリレン/PEN 基板上に成膜した C₈-DNBDT の結晶膜。1L:1 分子層, 2L:2 分子層, 3L:3 分子層を表している。結晶成長方向は inset の結晶構造の *c* 軸に対応しており, 従って写真は *bc* 面を見ている。(b) 最終的に残したい結晶領域 (今回は 2 分子層の単結晶ドメイン) 上にフッ素系ポリマー CYTOP® (AGC 製) を滴下し保護層とする。(c) 試料に 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (テトラリン) を滴下し加熱することで, CYTOP® で保護された領域以外の C₈-DNBDT の結晶が溶解する。その後フッ素置換体直鎖アルカン AC-6000 を用いて CYTOP® を剥離する。(d) 電極を蒸着により形成し, YAG レーザーにより半導体を Hall bar 状に加工する。

今回の連続エッジキャスト法では, C₈-DNBDT の 3-Chlorothiophene 溶液 (0.010 wt%, 75 °C) を 0.20 mL/h で供給し, 60 °C の基板を 10 μm/s の速度で掃引しながら単結晶を作製した。パリレン/PEN 基板上に C₈-DNBDT の結晶を成膜した後, 2 分子層単結晶だけを選択し以下のようにエッチングを施した (図 3.7)。ここではフッ素系ポリマーである CYTOP® (AGC 製) を目的の単結晶の上に塗布し, 保護層とした。CYTOP® を室温で真空乾燥させたのち, テトラリン (1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) を試料全体に滴下し, 50 °C で 1 分間放置した。これにより, 「CYTOP® で保護された単結晶」以外の結晶がテトラリンに溶解し, 目的の単結晶のみを基板上に残すことが出来る。アセトニトリルでテトラリンを流しつつ試料を洗浄し, 最後にフッ素置換体直鎖アルカンである 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluorooctane (AC-6000) に浸し (室温), 保護層であった CYTOP® を溶解・剥離をすることでエッチングを完了した。

電極はメタルマスクを試料に乗せて抵抗加熱式の真空金属蒸着機を用いて作製した。C₈-DNBDT へのキャリア注入のよい金をコンタクト電極として用いるが, 金はパリレンとの密着性が悪く, 低温で剥離・割れ等が起こるため測定に支障をきたす。そこで, 事前にパリレンと金との間の密着層としてクロムを 8 nm 程メタルマスク越しに蒸着し, 次に半導体との接触も兼ねた金電極を 50 nm 程蒸着・作製した。

最後に YAG レーザー (Yttrium-Aluminum-Garnet レーザー, 波長 λ = 266 nm) を用いて単結晶を

Hall bar 状に加工した。

3.3.2 イオンゲル薄膜の作製

本研究ではイオン液体として 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TCI 製, 以下 [EMIM][TFSI]) あるいは N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (関東化学製, 以下 [DEME][TFSI]) を用いた。両者はアニオンである [TFSI] は共通しているが, カチオンが異なっており, 従ってガラス転移点も異なる (表 3.1)。イオン

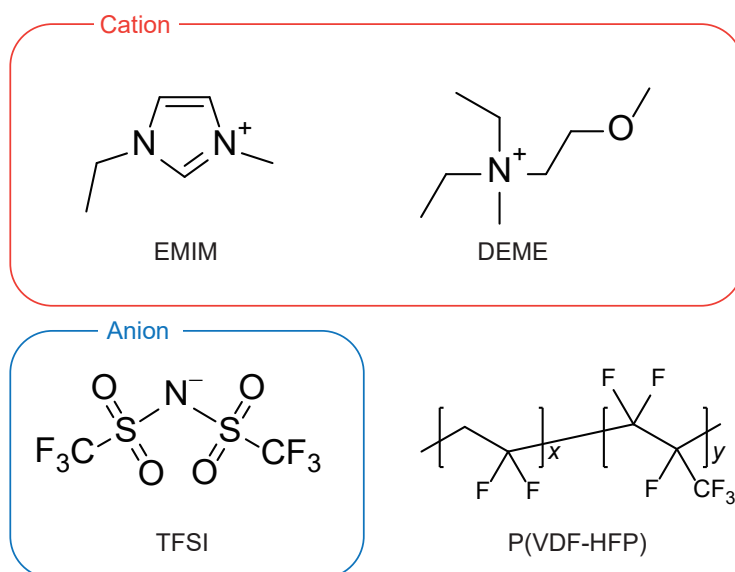


図 3.8 本研究で用いたイオン液体とポリマー 本研究ではカチオンのみ異なる 2 種類のイオン液体, [EMIM][TFSI] 及び [DEME][TFSI] を用いている。またイオンゲルにするためにフッ素系ポリマー P(VDF-HFP) を用いている。

ゲルの作製はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。P(VDF-HFP) (Sigma-Aldrich 製) とイオン液体 (種類問わず) と超脱水アセトニトリルを質量比で 1:2:10 の比率で混合し, 80 °C で一晩加熱することで十分に分散させた。その後, ガラス基板に固定した PEN 基板 (帝人デュポン製, Q-51 型, 厚さ 25 μm 。半導体が成膜されている PEN 基板よりも薄いことに注意。) 上に 80 °C に加熱したイオンゲル「溶液」をスピコート (2000 rpm 30 s のみ) し, 極薄のイオンゲルフィルムを成膜した。スピコート後はアセトニトリルを蒸発させるために 80 °C のホットプレート上で 30 分加熱し, その後室温まで徐冷した。この手法で作製したイオンゲルフィルムは, PEN 基板ごと切り出し, 試料にラミネーションした。

PEN 基板上に作製したのは, 極薄イオンゲルが自立しないために, ハンドリングの際に支持基板が必要となるからである。またイオン液体ないしイオンゲルを直接試料に滴下した場合には, これらの低温での熱収縮により試料の破断が起こる。イオンゲルが PEN 基板に貼りついていること及びイオンゲルが薄膜であることで, 低温におけるゲルの破断等が抑制でき, 4 K 程度の低温まで測定が可能となる。

表 3.1 イオン液体のガラス転移点と融点

Ionic liquid	T_g (K)	T_m (K)	ref.
EMIM TFSI	–	256	[116]
DEME TFSI	182	–	[117]

3.3.3 低温測定系

クライオスタットは Cryogenic 製の超伝導マグネット（最大印加磁場 10 T）付きの、液体ヘリウム槽から試料室へ蒸発したヘリウムガスをフローして冷却する形式のものを用いた。従って試料はヘリウムガスを熱媒体として冷却・加熱される。測定温度は室温から 4 K 程度である。測定試料はサファイア基板上に ApiezonN を用いて接着し熱アンカーとした（図 3.9a,b）。実際にはサンプルロッド先端（図 3.9a）はロッドと同じ無酸素銅製のシールドで覆われた構造となっており、外界からの輻射熱を抑制した系となっている。試料が乗っているサファイア基板上に ApiezonN を用いて搭載した CernoxTM 温度計（東陽テクニカ製。室温から 1.4 K 程度まで校正されている）を用いて試料温度を測定した。CernoxTM 温度計はクライオスタットのサンプルロッド先端にも取り付けられており、試料の測定の前にロッド先端の CernoxTM 温度計と試料の横に設置された CernoxTM 温度計を比較して、PEN 基板上的試料が冷却されていることを確認した。図 3.9c は試料横の温度センサーとサンプルロッドの温度センサーのプロットであり、試料横の温度センサーが示す温度は熱浴になるサンプルロッドの温度と一致していることが分かる。また、試料横の温度センサーの温度は時間に関してサンプルロッドの温度への追従が良いことも分かる（図 3.9d）。EDLT の動作特性はイオン液体に含まれる水分が少ない程よいことが知られている。これは水がイオン液体の運動を妨げ、また電気化学窓（酸化還元反応が起こる電圧）を狭めるからである。そこで一連の測定前に試料に含まれる水分を除くために、クライオスタットに挿入後、真空ポンプで試料室を引きながら室温で 12 時間経過した後に 260 K まで冷却して行った。

試料への電圧・電流印加は Keithley 2636B Source Meter Unit を用いた。この機種は pA オーダーの電流の制御が可能であり、またチャンネルが 2 個あるため、FET の動作（ドレイン電圧とゲート電圧を同時に印加・掃引する）を行いやすい。電圧計には Keysight 34410A Digit Multimeter を用いた。また微小 AC 測定の際には、交流源として Keithley 6221 DC and AC Current Source を用いた。ロックインアンプとして NF 回路 LI5640 Digital Lock-in Amplifier 及び NF 回路 Li-75A Low Noise Preamplifier を用いた。

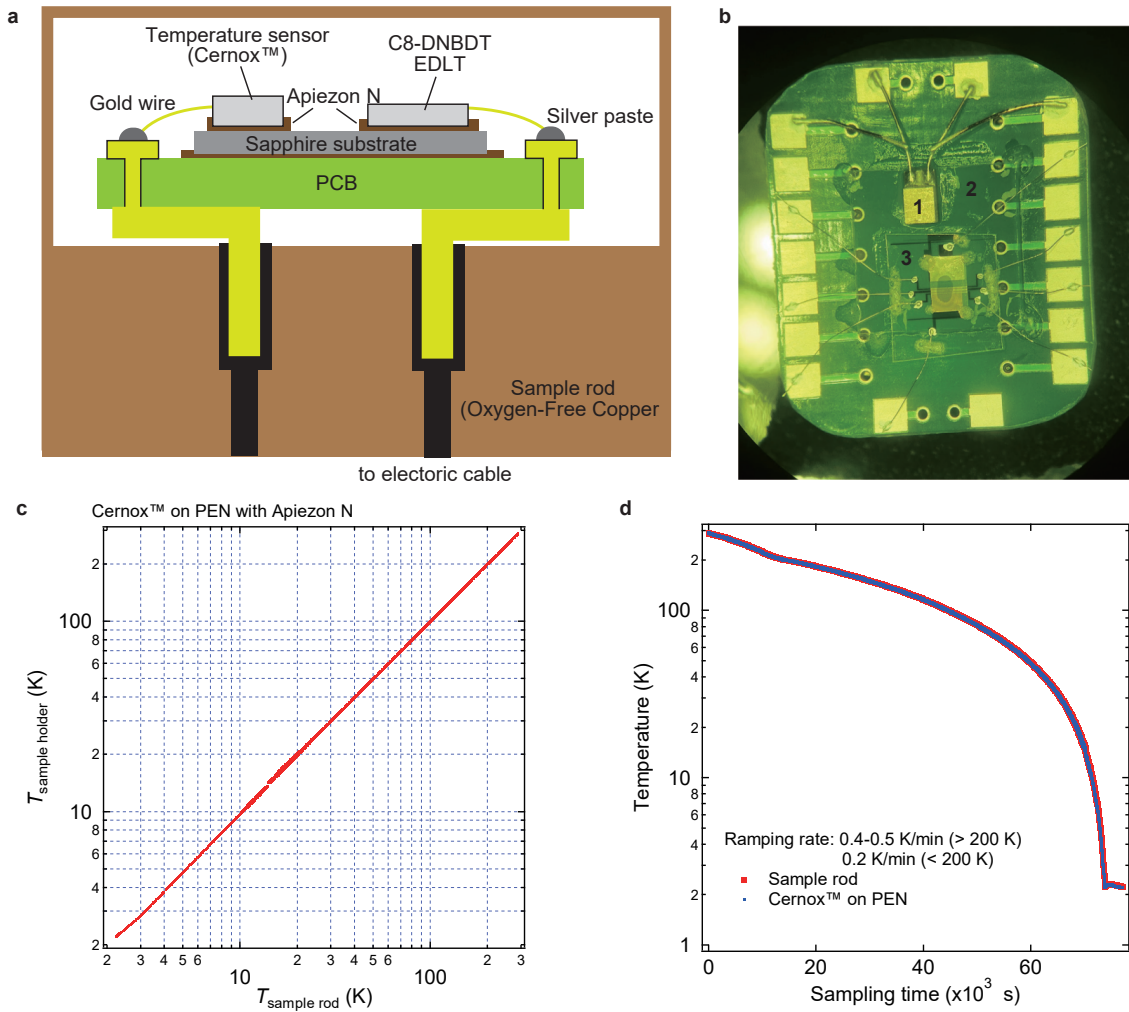


図 3.9 試料とクライオスタットの温度校正 (a) 測定試料の模式図。実際の測定時には Sample rod 先端に無酸素銅で作製したカバーが全体を覆い、外界からの輻射を抑える。(b) 試料の写真。PCB 上にサファイア基板 (図中の 2) を固定し、その上に温度センサー Cernox™ (図中の 1) と試料 (図中の 3) を載せる。それぞれの固定には低温測定用の Apiezon N グリスを用いている。(c) ある Sample rod の温度のときの試料温度のプロット。(d) 試料温度と Sample rod の温度の経時変化。

3.4 バックゲートによる電界効果トランジスタ動作

本研究で作製した試料のうち、いくつかはパリレンの下部に金属バックゲートを設置しており、通常のFETとして動作することが可能である。そこで本研究で作製したC₈-DNBDTの2分子層単結晶の特性を評価し、FET特性の観点から試料の質を議論する。図3.10はバックゲート電圧 V_{BG} 変調によるド

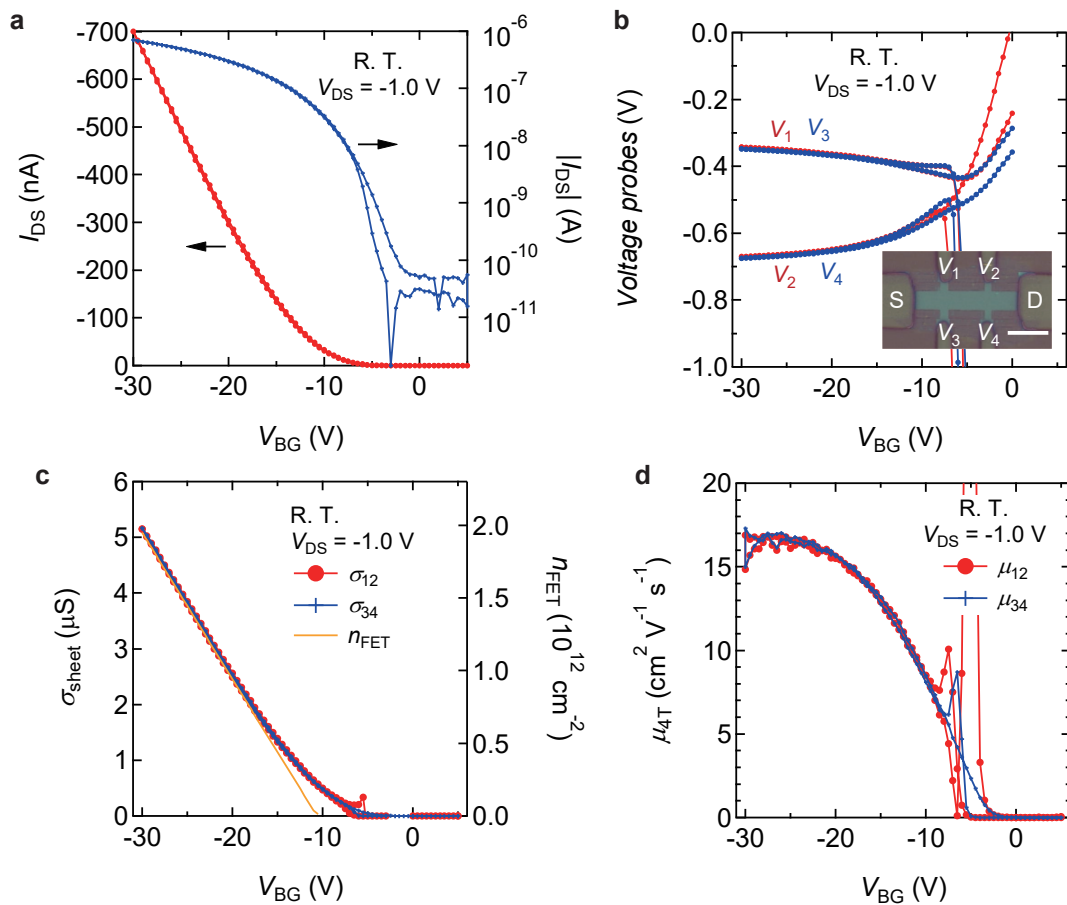


図3.10 室温におけるバックゲート変調の電界効果トランジスタの伝導特性 (a) ドレイン電流 I_{DS} のゲート電圧 V_{BG} 依存性。右縦軸は絶対値の常用対数プロット。 (b) 四端子電位端子のソース（グラウンドに落ちている）に対する電位の V_{BG} 依存性。 (c) 四端子測定によるシート伝導率 σ_{sheet} の V_{BG} 依存性。 n_{FET} (右縦軸) は実効的なキャリア密度 $C_i(V_{BG} - V_{th})$ を表している。 (d) 四端子によるFET移動度 μ_{FET} の V_{BG} 依存性。

レイン電流 I_{DS} , 4端子電位 (V_1, V_2, V_3, V_4) , シート伝導率 σ_{sheet} , 4端子FET移動度 μ_{4T} の特性を表している。ここで用いたゲート絶縁膜（パリレン）の単位面積当たりのキャパシタンス C_i は、別途作製した金/パリレン/金構造のキャパシタを用いてLCRメーターにより測定し、 16.1 nF cm^{-2} (12.345 Hz)であった。負の V_{BG} に応答するヒステリシスのほとんどないドレイン電流が観測された（図3.10a）ことから、バンド端から室温程度のエネルギーより深い位置にはトラップ準位が少ないことが分かる（エネルギー的にギャップ中心方向を深い、バンド端付近を浅いと定義し表現する）。4端子電位の値も V_{BG} に

応答しており、チャンネル部分が導電性を持つと一定値に収束していく挙動となった（図 3.10b）。チャンネルのジオメトリー（ソース・ドレイン電極間の長さ 250 μm , チャンネル幅 46 μm ）と各電極間の距離を考慮すると、ソース電極あるいはドレイン電極におけるそれぞれの接触抵抗は平均して 830 $\Omega\text{ cm}$ 程度であった。これは有機半導体の FET におけるチャンネル抵抗値程に大きくはないが、今後高い密度のキャリアを誘起しチャンネルが低抵抗になったときには無視できない大きさである。補足ではあるが、この FET は「トップコンタクト・ボトムゲート構造」と呼ばれる構造であり、特に今回用いた $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の 2 分子層単結晶の場合にはソース・ドレイン電極が接している分子層とバックゲート絶縁膜界面を有する分子層（＝キャリア伝導層）は別である。従って、ソース・ドレイン電極からキャリア伝導層までは 1 分子層分のアクセス抵抗が発生する。これがこの FET 動作における接触抵抗が小さくならない理由である。一方で、これ以降で扱う EDLT では、ソース・ドレイン電極とキャリア伝導層となる分子層が接している。従って接触抵抗は FET 動作のときよりも小さくなる。とはいえ、接触抵抗、特に今回の系のような Schottky 性の強い電極・半導体界面の場合では低温測定時に接触抵抗が著しく大きくなり、測定に影響を及ぼす。従って、以降の測定では 4 端子による評価を行った。図 3.10c は四端子法により求めたシート伝導率 σ_{sheet} ($= \frac{L_{4T}}{W} \frac{I_{DS}}{V_{4T}}$) である。ここで L_{4T} は voltage probe の端子間距離、 W はチャンネル幅、 V_{4T} は voltage probe の端子間電圧である。対向しているプローブ対が示す 4 端子電圧がほぼ一致していたことから（図 3.10b）、シート伝導率も正確に評価できており、また得られた値も先行研究におけるより界面が平滑な Si 基板（SAM 処理済み）上の $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ のシート伝導率 [44] を再現している。このことからエネルギー的に深い（よりギャップ内部に存在する）トラップ準位の密度は小さいと考えられる。右軸には、キャリア密度 $n_{\text{FET}} = C_i(V_{\text{BG}} - V_{\text{th}})$ の値を示している。ここで V_{th} は閾値電圧を表しており、 $|V_{\text{BG}} - V_{\text{th}}| > 0$ の領域ではバンド伝導をするキャリアが誘起されていることを意味する。実際、先行研究 [28, 44] では $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の Hall 効果から見積もられるキャリア密度と $n_{\text{FET}} = C_i(V_{\text{BG}} - V_{\text{th}})$ が一致しているため、 $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の単結晶は室温付近であれば $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 程度のキャリア密度で十分コヒーレントな系が得られることが分かる。図 3.10d は 4 端子 FET 移動度 μ_{4T} の特性を表している。ここで、 μ_{4T} は、 $\sigma_{\text{sheet}} = n_{\text{FET}} e \mu_{4T}$ より、

$$\mu_{4T} = \frac{1}{C_i} \frac{d\sigma_{\text{sheet}}}{dV_{\text{BG}}}$$

である。最大ゲート電圧印加時の 4 端子 FET 移動度は $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、これは先行研究と同程度に高い。従って、 $V_{\text{BG}} = -30 \text{ V}$ 程度のゲート電圧を印加した際に誘起されるキャリアは十分コヒーレントであるといえる。それよりも小さな V_{BG} のときには、 $|V_{\text{BG}} - V_{\text{th}}| > 0$ の領域であっても移動度は比較的小さい。これは、バンド端付近の浅いトラップ準位に存在するキャリアは室温程度のエネルギーを持つフォノン等との非弾性散乱によってバンド内の非局在準位に遷移できるため、トラップ準位間のみでの伝導よりも高い移動度ではあるが、トラップ準位に捕捉されている時間の分だけ純バンド伝導的な緩和時間をもつキャリアよりも「進行が遅く」なってしまうことが原因と考えられる。

以上、基板平滑層としてパリレンを成膜した PEN 基板上の $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ 単結晶の質をバックゲート変調による FET 動作によって調査した。キャリアを十分な量誘起した状態では先行研究同様の高い移動度を示し、コヒーレントな系が実現する程度に清浄な表面をもつ単結晶であることが分かった。

3.5 イオン性ポリマー誘電体を用いた固体界面キャリア誘起

誘起

C_8 -DNBDT の EDLT の前に、前章で用いたイオン性ポリマー誘電体を C_n -DNBDT の 2 分子層単結晶に用いた場合に、ルブレンの単結晶との違い、特に量子井戸分子のアルキル鎖はポテンシャル乱れの抑制に効果があるのかどうかを見ていく。なお、この実験で用いたのは C_8 -DNBDT ではなく C_9 -DNBDT であるが、アルキル鎖がオクチル基からノニル基になった以外の違いはほとんどない。

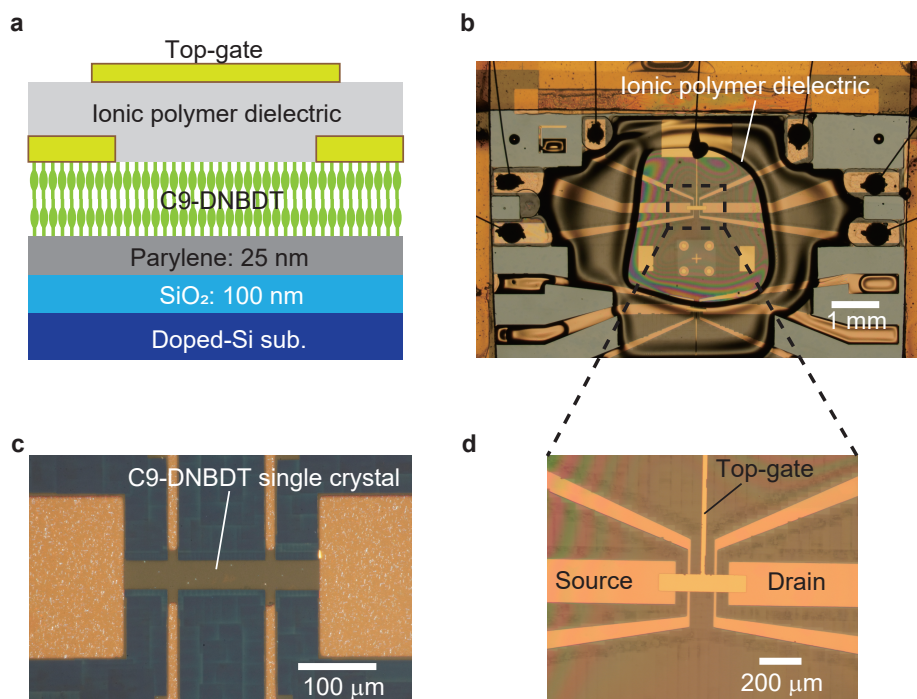


図 3.11 イオン性ポリマーを用いた C_9 -DNBDT のトランジスタ (a) イオン性ポリマーを用いた C_9 -DNBDT のトランジスタの模式図。用いているイオン性ポリマーは前章で扱った **P2**。(b) デバイスの写真。(c) イオン性ポリマー誘電体をスピコートする前の半導体の写真。今回用いているのは C_9 -DNBDT の 2 分子層単結晶。(d) イオン性ポリマー誘電体を成膜し、トップゲートを蒸着した後のチャネル周りの写真。

図 3.11a,b は作製したイオン性ポリマー誘電体と C_9 -DNBDT の界面をもつ FET である。Si 基板 (SiO_2 :100 nm) 上に有機半導体の塗布性を向上のためにパリレンを 25 nm 成膜、その上から C_9 -DNBDT の 2 分子層を連続エッジキャスト法により成膜した。ソース・ドレイン電極, voltage probe として金を真空蒸着した後に YAG レーザーを用いて半導体を Hall bar 状に加工し (図 3.11c), 最後にイオン性ポリマー誘電体をスピコートした。成膜したイオン性ポリマー誘電体の上に半導体のチャネルに対向したトップゲート電極として金を真空蒸着した (図 3.11d)。今回用いたイオン性ポリマー誘電体は、前章のルブレン単結晶へのキャリアドーピングの際に扱った **P2** (ガラス転移点 $T_g = 47^\circ C$, カチオン性側鎖:アニオン性側鎖:非イオン性側鎖 = 0.5 : 0.5 : 0.0 のもの) である。なお、イオン性ポリマー誘電体を溶解さ

せるための溶媒 (γ -Butyrolactone : 2-Methoxyethanol = 6 : 1 wt. の混合溶媒) が, 半導体膜に対して濡れ性が低いため, 液滴が均一に広がらなかった。半導体のチャンネル付近は比較的均一性があるものの, 全体としては厚くなってしまったことに注意されたい。

前章のルブレン単結晶に対するキャリアドーピングと同様に, イオン性ポリマー誘電体をエレクトレット状態にする過程で半導体にキャリア誘起をする。本実験ではクライオスタット内・希薄ヘリウム雰囲気の下で, 330 K (57 °C) にてトップゲート電極に電圧 V_{TG} を印加し, イオン性ポリマー誘電体の配向分極により C_9 -DNBDT の 2 分子層単結晶にキャリアを誘起した。図 3.12 は 330 K で $V_{TG} = -3.5$ V

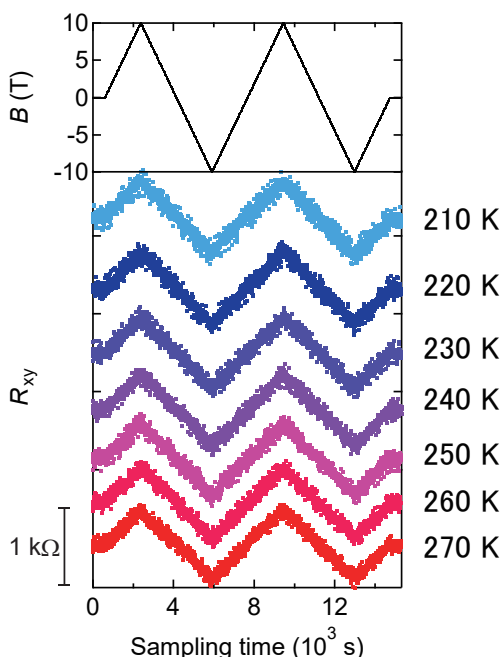


図 3.12 イオン性ポリマー誘電体を用いた C_9 -DNBDT のフィリング制御後の Hall 効果測定 $T_{\text{poling}} = 330$ K で $V_{TG} = -3.5$ V でキャリア誘起し, そのまま冷却後に測定している。10 T で 500Ω の場合, キャリア密度は $1.25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ に対応する。

を印加しキャリアを誘起した後の 270 K 以下の Hall 効果測定 ($1 \mu\text{A}$ の直流定電流測定) の結果である。10 T で $R_{xy} = 450 \Omega$ 程度の明瞭な正常 Hall 効果が観測された。この実験で用いている C_9 -DNBDT の単結晶は 2 分子層であるため, 構造乱れ (表面分子の溶解) が生じていた際にはそれがキャリアのコヒーレンス性に大きく影響する (これは経験則であるが 2 分子層単結晶の場合, 厚さ方向には 2 分子しかないため, 一部が溶解すると全体が急速に溶解する)。従って, イオン性ポリマー誘電体によるキャリア誘起は, イオン性ポリマーのガラス転移を必要とするが, その配向分極時の半導体側の構造乱れは限定的であることが分かる。

図 3.13a はシート伝導率 σ_{sheet} の温度依存性である。ルブレンの単結晶とは異なり, 200 K 程度まで $d\sigma/dT < 0$ の金属的な温度依存性を示している。このとき Hall キャリア密度はほぼ一定であり (図 3.13b), Hall 移動度は冷却に伴いゆるやかに増加していく挙動であった (図 3.13c)。これはルブレンの単結晶とは決定的に異なる挙動である。このことから, C_n -DNBDT の単結晶では直鎖アルキル鎖で構成される絶縁層が厚さが 1 nm 程度しかないものの, π 共役系骨格からなるキャリア伝導層を誘電体から空間

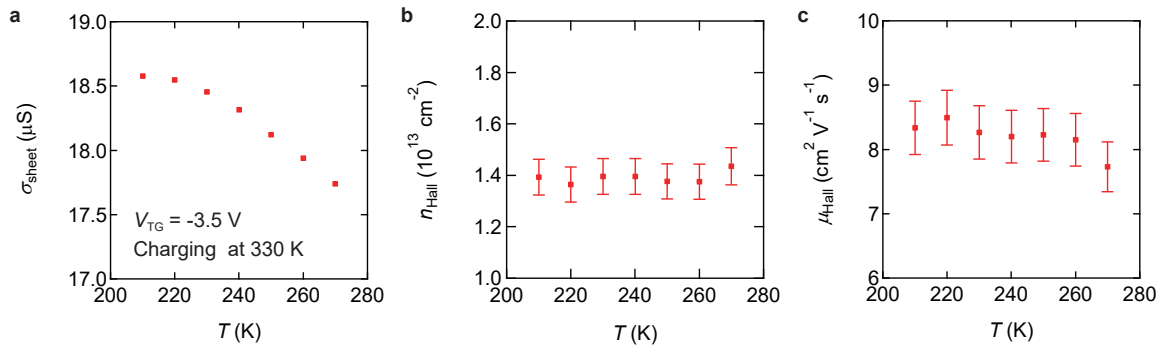


図 3.13 C₉-DNBDT の輸送特性の温度依存性 (a) シート伝導率 σ_{sheet} の温度依存性。 (b) Hall キャリア密度 n_{Hall} の温度依存性。 (c) Hall 移動度 μ_{Hall} の温度依存性。

的に隔離することで不規則ポテンシャルを抑制する働きがあることが示唆される。前章の終わりに触れたように、イオン性ポリマーをより薄膜にすることで同じ電圧でもより高い密度のキャリアを誘起することが可能である。従って、C_n-DNBDT の単結晶に対してもイオン性ポリマーの成膜を工夫し薄膜にできればより多くのキャリア密度が期待される。今回はそれを解決することが出来ず、また、低温でのイオン性ポリマーの熱収縮による電極破損で測定不能が頻発したため、これ以上の検討はせず、イオン液体を用いた検討に移行した。しかしながら、イオン性ポリマーのエレクトレット性を活用した本研究は、例えば室温で電圧の常時印加なしにキャリアを保持するといった需要にはイオン液体以上に適しており、ポリマー側の新しい機能性材料としての価値を見出したことには意義がある。

簡潔な結論として、有機半導体をルブレンから C₉-DNBDT に変更したところ、それまでは見られなかった $d\mu/dT < 0$ の挙動が観測された。これはルブレンと異なり、C₉-DNBDT の単結晶ではキャリア伝導層が直鎖アルキル鎖層からなる厚さ 1 nm 程度の緻密な絶縁層によってイオン性ポリマー誘電体から隔離されており、従って不規則ポテンシャルの影響が抑制されたからであると考えられる。次節以降から、さらなる高キャリア密度を目指して、イオン液体を用いた研究に触れていく。

3.6 サイドゲートによる電気二重層トランジスタ動作

FET 特性から、本研究において、連続エッジキャスト法により作製した C_8 -DNBDT の 2 分子層単結晶は高移動度を示す、コヒーレントな系が実現する程度に清浄な表面を有することが分かった。またイオン性ポリマー誘電体を用いたキャリアドーピングに関する評価から、ルブレン単結晶のような π 共役系が露出した構造の有機半導体とは異なり、 C_8 -DNBDT の単結晶においてアルキル鎖層が誘電体由来のポテンシャル乱れをある程度抑制していることが分かった。そこで次に EDLT を用いた高密度キャリアドーピングにより、量子井戸分子 C_8 -DNBDT のバンドフィリング制御を行っていく。

図 3.14 は 260 K においてサイドゲート電圧 V_{SG} を掃引した際のドレイン電流 I_{DS} 及び、ゲート電流 I_G , 4 端子法により算出したシート伝導率 σ_{sheet} ($= \frac{L_{4T}}{W} \frac{I_{DS}}{V_{4T}}$) の応答を表している。ここで L_{4T} は voltage probe の端子間距離, W はチャネル幅, V_{4T} は voltage probe の端子間電圧である。今回の測定では V_{SG} を 30 秒ごとに 50 mV ずつ変化させて掃引している。 V_{SG} の負方向への掃引に対して I_{DS} が単

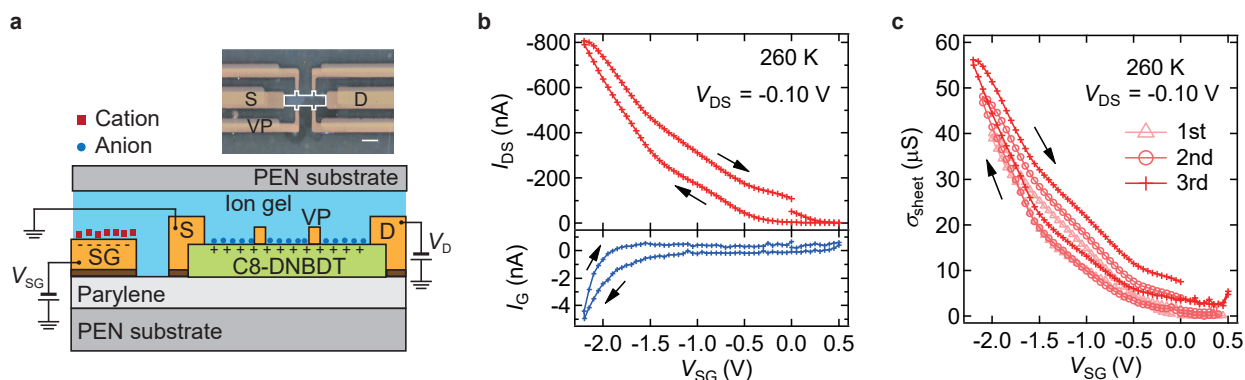


図 3.14 C_8 -DNBDT の電気二重層トランジスタ (a) C_8 -DNBDT の電気二重層トランジスタの模式図。(b) ドレイン電流 I_{DS} 及びゲート電流 I_G のサイドゲート電圧 V_{SG} 依存性。(c) 4 端子法により測定したシート伝導率 σ_{sheet} の V_{SG} 依存性。回を重ねるごとにサイドゲート電圧を少しずつ大きくしている。ゲートの掃引速度は 50 mV/30 s である。なお (b,c) の試料は次図における Sample 2 である。

調に増加していることから、 C_8 -DNBDT 表面に正孔が誘起されていることが分かる。このとき I_{DS} に比べて I_G が十分に小さく、また同一試料の複数回 V_{SG} 掃引に対しても σ_{sheet} が再現していることから、 C_8 -DNBDT 単結晶表面に適切に電気二重層が形成され静電的かつ可逆的にキャリア誘起が生じていることが分かる。掃引の往復において復路 ($V_{SG} = -2.2$ V から $V_{SG} = 0$ V へ向かう方向) の方が往路より大きい I_{DS} となった。これは電界下でのイオン液体の移動速度よりも V_{SG} の掃引速度が速いことが原因であると考えられる。本研究ではイオン液体単体ではなく、P(VDF-HFP) と混合したイオンゲルの状態を利用しているため、イオン伝導度はイオン液体単体と比較して小さい [118]。[EMIM][TFSI] と P(VDF-HFP) の混合系を用いている今回の実験では、[EMIM][TFSI] 単体の融点 (~ 256 K) に近い 260 K でゲーティングを行っているため (これは C_8 -DNBDT のイオン液体への溶解を抑制するため)、各 V_{SG} に対して充電しきる (つまり I_{DS} の増加が時間に関して飽和する) までに 1000 s 程度の

オーダーの時間がかかる（イオン伝導率と電極のジオメトリから計算）。これはゲート電圧の掃引速度とゲート電圧のステップ数の積で見積もられる電圧印加時間よりも遅いため、今回のような復路の方が電流が大きくなるようなヒステリシスに繋がったと考えられる。なお、シート抵抗率・磁気輸送特性の温度依存性の測定では 260 K において十分な時間ゲート電圧を印加してから冷却を開始している。

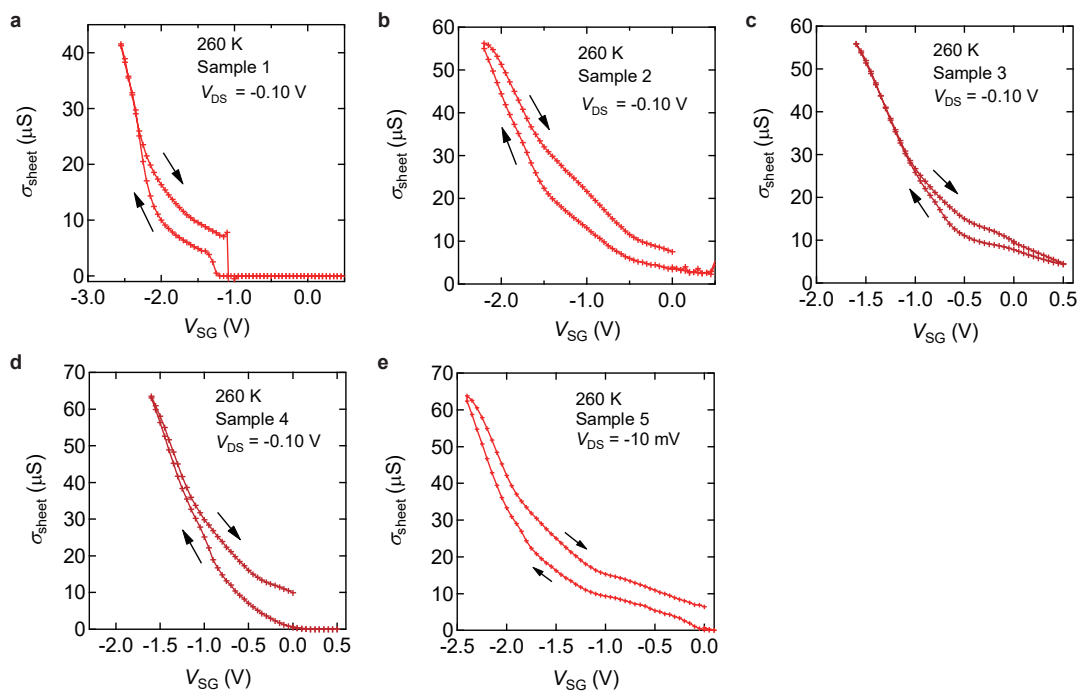


図 3.15 C_8 -DNBDT の EDLT 特性の試料依存性 (a-e) 各試料のシート伝導率 σ_{sheet} のサイドゲート電圧 V_{SG} 依存性。e のみイオン液体は [DEME][TFSI] である。他は [EMIM][TFSI] である。

図 3.15 は試料依存性を表している。ここで、図 3.15 a-d の試料はイオン液体として [EMIM][TFSI] を用いており、図 3.15 e の試料はイオン液体として [DEME][TFSI] を用いている。また、いずれの試料も C_8 -DNBDT の 2 分子層単結晶である。いずれの試料も、駆動ゲート電圧に差異はあるがイオン液体の種類に依らず 50–60 μS 程度のシート伝導率が再現よく得られた。この値は試料を破壊しないゲート電圧の範囲での測定結果であるため、実際には図 3.15 の各試料のゲート電圧を増やすことは可能であり、従ってシート伝導率はより大きくなる可能性がある。以上の試料依存性の結果は、連続エッジキャスト法による C_8 -DNBDT の単結晶の再現性の高さを示すものである。

図 3.16 は 260 K でサイドゲート電圧 V_{SG} を印加し、キャリア誘起した後、180 K まで冷却した後のシート伝導率と Hall 効果の V_{SG} 依存性である。図 3.16 a の 180 K におけるシート伝導率が、同一試料の 260 K におけるゲート掃引で得られたシート伝導率（図 3.15 a）より高いのは、180 K における特性が各ゲート電圧において十分にキャリア誘起がされていることを反映しているため（260 K での特性はゲート掃引速度が速いためにキャリア誘起が十分でないため）である。各 V_{SG} における Hall 効果測定では、いずれも明瞭な正常 Hall 効果が観測された（図 3.16 b）。イオン液体への溶解といった重大な構造乱れはキャリアの局在を引き起こすため、シート伝導率の低下や Hall 効果が観測されないといった状態につながる。従ってゲート電圧に対して単調に変化するシート伝導率や Hall 効果の観測結果は、特に高いゲ

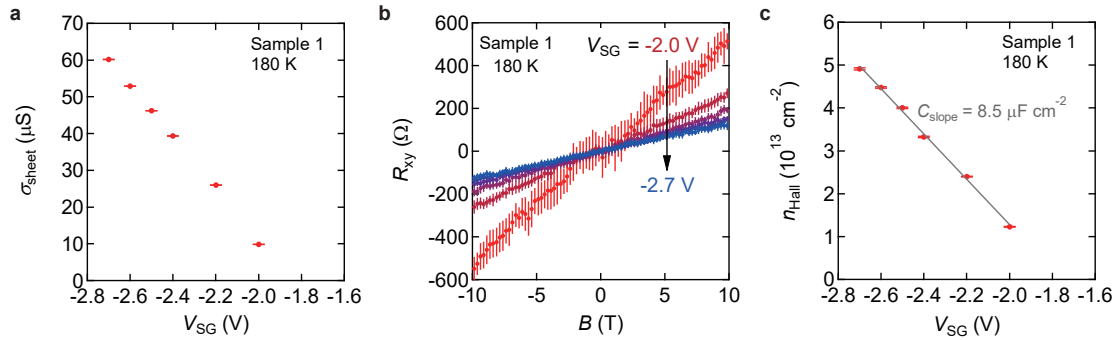


図 3.16 **Sample 1** におけるフィリング制御 (a) 260 K にてフィリング制御を行った後, 180 K まで冷却したときのシート伝導率 σ_{sheet} をサイドゲート電圧 V_{SG} に対してプロットしたもの。 (b) 180 K における Hall 効果測定。 (c) Hall キャリア密度の V_{SG} 依存性。

ト電圧下においても, C_g -DNBDT 単結晶表面の溶解は限定的であり, コヒーレントなキャリアが存在していることを示している。図 3.16 c は, 得られた Hall 抵抗 R_{xy} から Hall 係数 $R_{\text{H}} (= \frac{R_{\text{xy}}}{B})$ を求め, $n_{\text{Hall}} = 1/(eR_{\text{H}})$ として算出した Hall キャリア密度 n_{Hall} の V_{SG} 依存性である。印加した V_{SG} に対して n_{Hall} が線形に増加していることから, その傾きとして C_g -DNBDT とイオン液体界面における電気二重層のキャパシタンス $C_{\text{slope}} = d(en_{\text{Hall}})/dV_{\text{SG}}$ を求めたところ, $8.5 \mu\text{F cm}^{-2}$ であった。これはイオンゲルを用いたキャパシタのキャパシタンス ($\sim 10 \mu\text{F cm}^{-2}$) と同程度である [109]。

ここで 2 次元電子系の量子キャパシタンス (量子静電容量) について触れておく。通常の金属と異なり 2 次元電子系は状態密度が小さいために, 対向する金属電極と同等のキャリア密度を誘起することが出来ない場合がある。このとき全体のキャパシタンス C_{tot} は平行平板キャパシタの表式 (幾何学キャパシタンス) $C_g = \frac{\epsilon}{d}$ (ϵ は誘電率) 単体ではなく, 2 次元電子系の量子キャパシタンス C_q との直列接続で表される [119]。すなわち,

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_q}$$

となる。2 次元電子系は 3 次元系と異なり, 界面垂直の電界を遮蔽しきれない。そこで 2 次元電子系の遮蔽効果を静電容量とみなすことが出来る。これが量子キャパシタンスである。Fermi 縮退した系では量子キャパシタンスは 2 次元系の状態密度 $m^*/(\pi\hbar^2)$ を用いて

$$C_q = e^2 \frac{m^*}{\pi\hbar^2}$$

と表される [119]。この式から分かる通り, グラフェンのような有効質量 m^* が小さい系では $C_q \ll C_g$ となるため, 量子キャパシタンスが支配的となる。本系における C_g -DNBDT の有効質量 $m^* = 1.51m_0$ ($m_b = 2.07m_0$, $m_c = 1.10m_0$ の面内平均) を用いると $C_q \sim 100 \mu\text{F cm}^{-2}$ となる。これはイオン液体の電気二重層で得られるであろう幾何学キャパシタンス [109] よりも大きい。従って, 本系では $\frac{1}{C_{\text{tot}}} \sim \frac{1}{C_g}$ となり, 幾何学キャパシタンスが支配的であると考えられる。

図 3.17 a は各 V_{SG} における Hall 移動度 $\mu_{\text{Hall}} = \sigma_{\text{sheet}} R_{\text{H}}$ である。 $V_{\text{SG}} = -2.0$ V において $\mu_{\text{Hall}} \sim 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と他の V_{SG} と比較して低いものの, それよりも大きなゲート電圧側では $\mu_{\text{Hall}} \sim 7-8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とほぼ一定の値となった。また図 3.17 b の微分移動度ともおおむね一致して

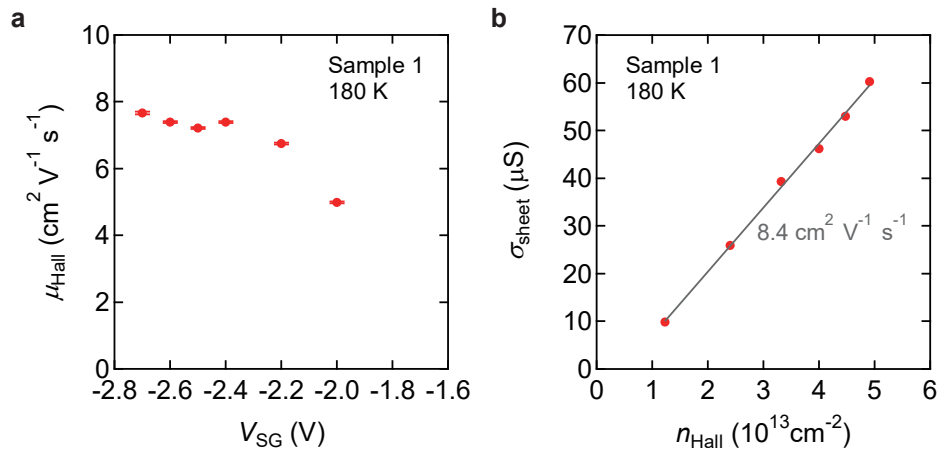


図 3.17 Sample 1 の Hall 移動度 (a) Sample 1 の Hall 移動度 μ_{Hall} のサイドゲート電圧 V_{SG} 依存性。 (b) Sample 1 のシート伝導率 σ_{sheet} の Hall キャリア密度 n_{Hall} 依存性。

いる。この移動度はパリレン上の FET における移動度より低い。先の議論より、EDLT の駆動において構造乱れは限定的であると考えられるので、高キャリア密度下での移動度の低下の原因はキャリアの散乱機構の電界強度依存性（キャリア密度依存性）に由来していると考えられる。一般に、電界効果トランジスタにおける 2 次元電子ガスの移動度は、ある温度において図 3.18 のような電界強度依存性を示す [120]。電界強度はキャパシタンスを乗算することでキャリア密度になるので、横軸はキャリア密度に

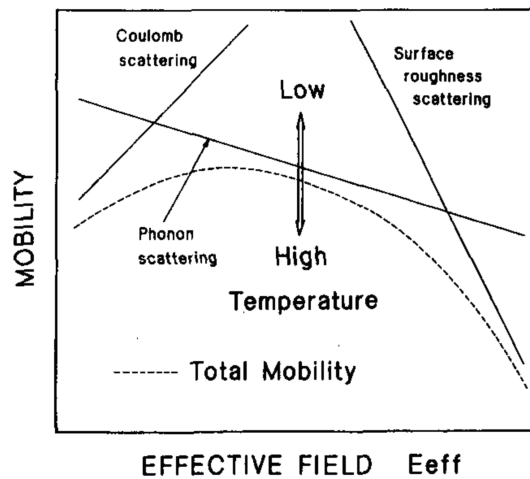


図 3.18 電界効果トランジスタにおける移動度の電界強度依存性 一般的な移動度の垂直電界強度依存性。文献 [120] より引用。

対応する。フォノン散乱は理想的には 2 次元界面垂直電界の $-1/3$ 乗で寄与し、電界強度が高い程、移動度は低下する。また高電界強度下（高キャリア密度下）では界面ラフネス散乱も寄与し始めるため、移動度はさらに単調な減少をする。実際に C_8 -DNBDT の移動度をキャリア密度に対してプロットしたものが図 3.19 である。なお、図 3.19 中の C_9 -DNBDT の結果は前節で触れたイオン性ポリマー誘電体を用いた固体界面キャリアドーピングの結果であるが、 C_8 -DNBDT と C_9 -DNBDT はアルキル鎖の長さ以外

のほとんどが同一であるため、一緒にプロットしている。特に C_8 -DNBDT の単結晶においてバンド伝

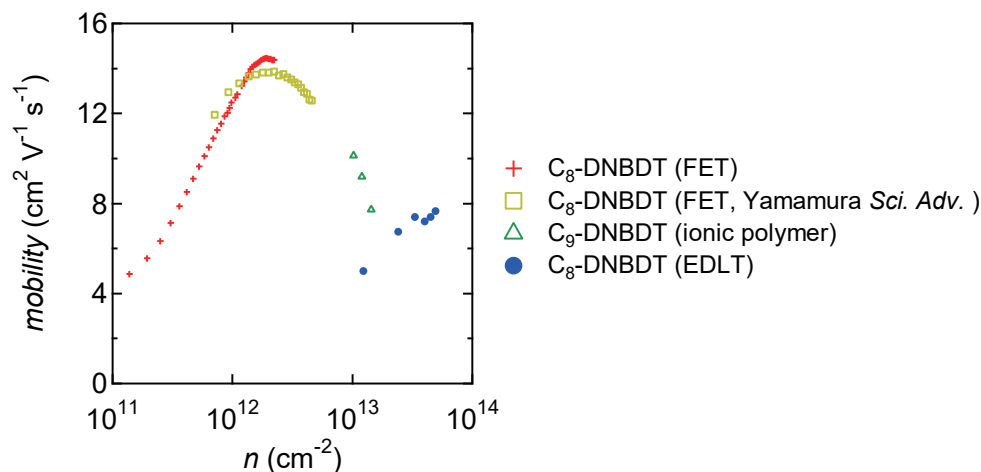


図 3.19 C_8 -DNBDT の電界効果トランジスタにおける移動度のキャリア密度依存性 移動度のキャリア密度依存性。三角形マーカーのみ C_9 -DNBDT の単結晶である。また EDLT のみ Hall 移動度である。また Yamamura Sci. Adv. は文献 [44] である。

導的なキャリアが支配的となる 10^{12} cm^{-2} 以上のキャリア密度領域では、図 3.18 のような一般的な 2 次元電子ガスの移動度-電界強度（キャリア密度）依存性と定性的に一致する。界面ラフネス散乱は無機半導体のようなヘテロ接合における原子レベルの「凹凸」が不規則ポテンシャルとなりキャリアを散乱させる機構である。本系では PEN 基板の平滑性向上及びトランジスタの絶縁膜としてパリレンを堆積させ、その上に C_8 -DNBDT の単結晶を成膜しているが、このパリレンの平滑性は原子レベルで平坦ではない。 C_8 -DNBDT の単結晶は下地であるパリレン表面の凹凸に従って成膜されるために、界面ラフネス散乱もキャリア伝導に影響していると考えられる。しかしながら、後述するが、 C_8 -DNBDT 単結晶において高いキャリア密度下では移動度が温度低下に伴い増加していく挙動が観測されているため、温度依存性の弱い界面ラフネス散乱は室温・高キャリア密度下では支配的ではないと考えられる。

ここで有機 EDLT の場として研究されてきたルブレン単結晶の系と比較する。図 3.20 は Frisbie らから報告されたルブレン単結晶の EDLT の伝導特性である [101]。いくつかのグループからルブレンの EDLT に関する報告が出ているが、本グループが最も大きいシート伝導率を報告している。これら報告では、ゲート電圧 $|V_G|$ ($V_G < 0$) の増加に対してドレイン電流 I_D が極大値を取るような挙動が確認されている (図 3.20 b)。これは高キャリア密度を誘起する程のゲート電圧下において、イオン液体がルブレン表面に近接することによるポテンシャル乱れが移動度の低下 (図 3.20 c,d,e) を引き起こしていることが原因であると考えられている [101]。また Fukui らは高ゲート電圧において、ルブレン単結晶表面の分子ステップからルブレン分子が溶解することを報告している [102, 103]。これらより、ルブレンの分子ステップは溶解の起点となって構造乱れにつながり、またステップ間の平滑な表面では近接したイオン液体によるポテンシャル乱れによりキャリアが局在することが分かる。一方で、本研究で作製した C_8 -DNBDT の単結晶は、チャンネル全体が同一の分子層数であり、またキャリア伝導層となる π 共役骨格は絶縁性の直鎖オクチル基によって保護されている。これによりイオン液体と正孔キャリアが空間的に隔離されるので、垂直高電界強度下での界面ラフネス散乱による移動度低下はあるものの、ルブレンの

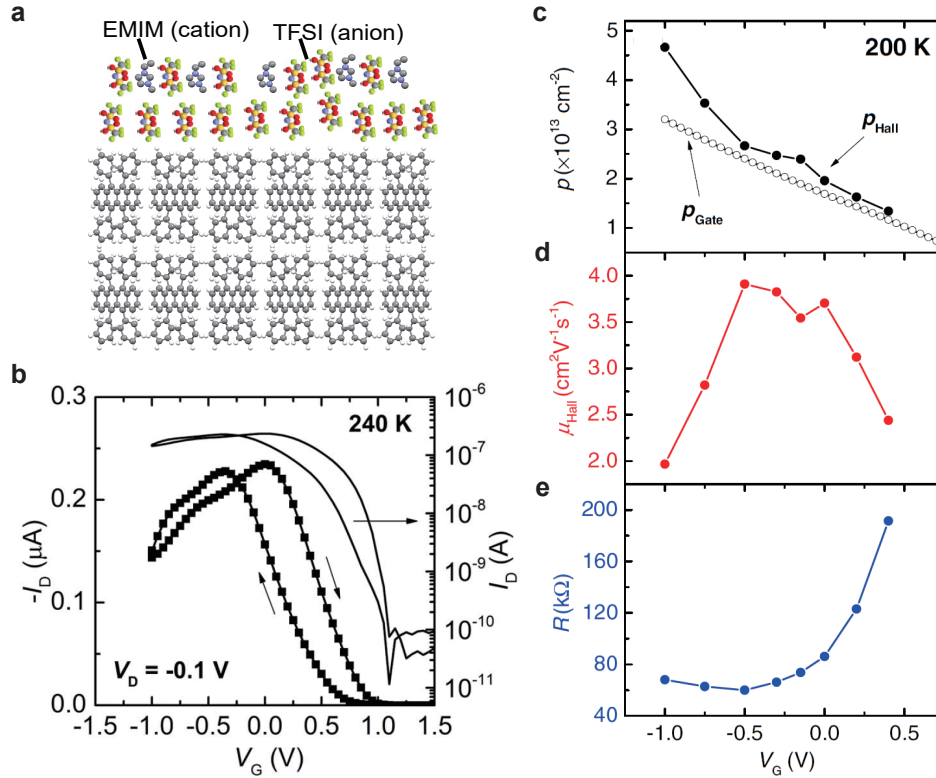


図 3.20 ルブレン単結晶の電気二重層トランジスタ (a) ルブレン単結晶とイオン液体界面の模式図。(b) ドレイン電流 I_D のゲート電圧 V_G 依存性。(c) キャリア密度, (d) Hall 移動度, (e) シート抵抗率の V_G 依存性。なお, キャリア密度は Hall 効果により求めたもの (p_{Hall}) とゲートの変位電流を積算したもの (p_{gate}) をプロットしている。(b)-(e) は文献 [101] から引用。

系のようなキャリア局在は限定的であり, V_{SG} に対し単調に増加するシート伝導率が得られたと考えられる。

ここで得られたシート伝導率の値に関して議論する。本研究の $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ のシート伝導率は, 従来の固体誘電体を用いた FET で得られる $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ シート伝導率 ($\sim 10 \mu\text{S}$) と比較して大きく, 有機半導体のシート伝導率としても高い。一般に, 系が金属的になるにはキャリアの平均自由行程 l_e が格子定数以上となる必要があり, これを Ioffe-Regel 極限, あるいは Mott-Ioffe-Regel 極限 (MIR 極限) という。これをキャリアの Fermi 波数 k_F を用いて表現すると $k_F l \sim 1$ となり, 従って $k_F l > 1$ のとき系は金属的な伝導を示す。2次元系では k_F は $k_F = \sqrt{2\pi n_{2D}}$ と表されるので, $l = v\tau = \frac{\hbar k_F \tau}{m}$ を用いて

$$k_F l = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{\hbar}{e^2} = \sigma \frac{\hbar}{e^2}$$

と表される (σ はシート伝導率)。この $\frac{\hbar}{e^2}$ は量子化抵抗 ($\sim 25.8 \text{ k}\Omega$, フォン・クリッツィング定数とも呼ばれる) であり, その逆数 $\frac{e^2}{\hbar}$ の値は $\sim 38.7 \mu\text{S}$ である。 $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の EDLT で得られたシート伝導率は最大で $\sim 60 \mu\text{S}$ であり, 従って $k_F l > 1$ を満たしている。このことから, 高い V_{SG} のもとは金属状態が実現している可能性がある。そこで次節では, そのシート抵抗率を始めとする磁気輸送特性の温度依存性に関して議論を行う。

3.7 輸送特性の温度依存性

前節において、260 Kにおけるサイドゲート電圧 V_{SG} の掃引により既存の有機 EDLT よりも高いシート伝導率が得られるということが分かった。また量子化抵抗の逆数である e^2/h ($\sim 38.7 \mu S$) 以上のシート伝導率であるということから2次元金属状態が実現している可能性がある。そこで各サイドゲート電圧 V_{SG} を印加し、キャリアを誘起した状態で試料を冷却することでシート抵抗率の温度依存性を評価した。Sample 1 は最も多くサイドゲート電圧 V_{SG} を振ることができた試料であり、議論の中心は Sample

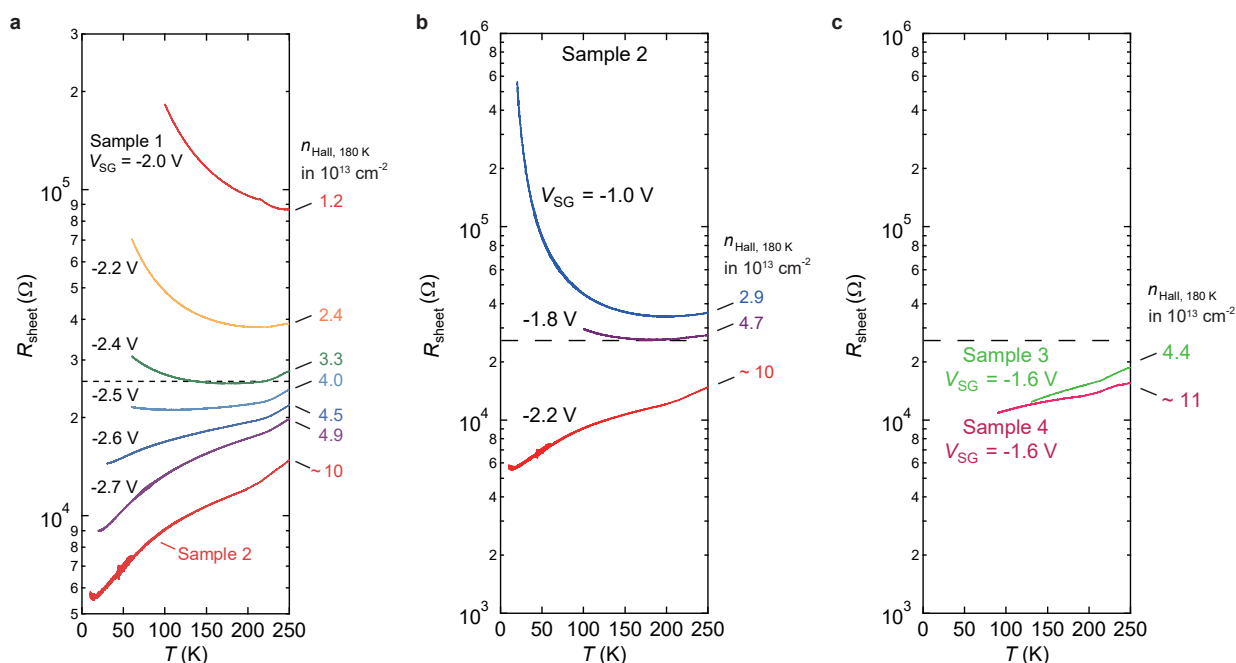


図 3.21 EDLT による C_8 -DNBDT のフィリング制御後のシート抵抗率の温度依存性 (a) Sample 1 のシート抵抗率 R_{sheet} の温度依存性。比較として Sample 2 の Hall キャリア密度 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のものを一緒にプロットしている。(b) Sample 2 の R_{sheet} の温度依存性、(c) Sample 3 及び Sample 4 の R_{sheet} の温度依存性。図中の黒破線は量子化抵抗 h/e^2 を示している。

1 で行うが、最後に同様の議論が他の試料でも可能である（つまり再現する）ことを確認する。図 3.21 a は Sample 1 のシート抵抗率 R_{sheet} の温度依存性である。キャリア密度 n_{Hall} は 180 K における Hall 効果測定により求めた値である。 $n_{Hall} \sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ を境に、 R_{sheet} の温度依存性が異なっていることが分かる。 $n_{Hall} < 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のキャリア密度領域では、 R_{sheet} は量子化抵抗 h/e^2 ($\sim 25.8 \text{ k}\Omega$) よりも大きく、その温度依存性は $\sim 200 \text{ K}$ 以上では $dR_{sheet}/dT > 0$ であるもののそれ以下の温度では $dR_{sheet}/dT < 0$ となり、絶縁体的であった。一方で、 $n_{Hall} > 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のキャリア密度領域では、 $R_{sheet} < h/e^2$ となり、その温度依存性は 20 K 程度の低温まで $dR_{sheet}/dT > 0$ となり金属的であった。いずれのキャリア密度でも見られた 200 K 以上の温度域における $dR_{sheet}/dT > 0$ の挙動は、フォノン散乱が支配的に寄与していると考えられる。実際には、 200 K 以上ではイオン液体が完全に固体になる前であり、同じ温度で長時間 V_{SG} を印加し続けることによる試料の劣化が懸念されたため、Hall 効果測定を

行っていない。従って、200 K 以上での R_{sheet} の挙動については今後詳細な実験が必要である。Sample 2 も V_{SG} を複数の条件で振ることができた試料である (図 3.21 b)。Sample 2 では $V_{\text{SG}} = -1.0$ V, -1.8 V において $R_{\text{sheet}} > h/e^2$, かつ $dR_{\text{sheet}}/dT < 0$ となり絶縁体的であった。一方で, $V_{\text{SG}} = -2.2$ V では $R_{\text{sheet}} < h/e^2$ となり, その温度依存性は $dR_{\text{sheet}}/dT > 0$ となり金属的であった。また Sample 3 および Sample 4 も同様に $R_{\text{sheet}} < h/e^2$ となり, その温度依存性は $dR_{\text{sheet}}/dT > 0$ となり金属的であった (図 3.21 c)。なお, Sample 3 および Sample 4 は冷却途中で試料の電極破損が生じたため, グラフの温度で測定を中止している。

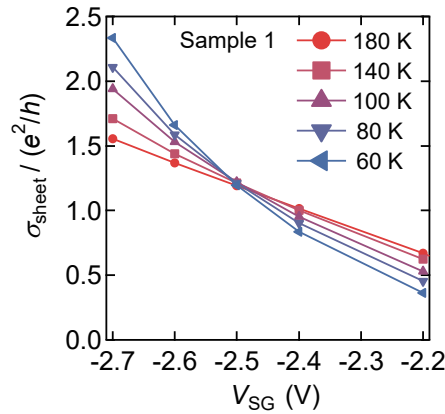


図 3.22 Sample 1 のシート伝導率のサイドゲート電圧・温度依存性 縦軸はシート伝導率 σ_{sheet} を量子化抵抗の逆数 e^2/h ($\sim 38.7 \mu\text{S}$) で規格化した値である。

図 3.22 は V_{SG} を詳細に振ることができた Sample 1 に関して, そのシート伝導率 σ_{sheet} を量子化抵抗の逆数 e^2/h で規格化したプロットである。シート伝導率は $V_{\text{SG}} = -2.5$ V を境に温度依存性が反転しており, このときの $V_{\text{SG}} = -2.5$ V でのシート伝導率は $\sigma_{\text{sheet}} \sim 1.2 e^2/h$ である。これは MIR 極限と一致する値であり, 無機半導体における 2 次元金属絶縁体転移が観測されているときの転移点近傍のシート伝導率とも一致している。従って, $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の EDLT においてキャリア密度 $n_{\text{Hall}} \sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (~ 0.1 電荷/1 分子) を転移キャリア密度とする 2 次元金属絶縁体転移が生じていることが示唆される。

このときの平均自由行程を計算し, 格子定数との大きさを比較する。平均自由行程 $l = v\tau = \frac{\hbar k_{\text{F}}\tau}{m}$ はキャリア密度 n と移動度 μ を用いて $l = \frac{\hbar}{e}\mu\sqrt{2\pi n}$ と表される。Sample 1 の値として $V_{\text{SG}} = -2.7$ V の移動度とキャリア密度を用いると, 180 K では $\mu_{\text{Hall}} = 7.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{Hall}} = 4.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であるから $l \sim 9 \text{ \AA}$, 20 K では $\mu_{\text{Hall}} = 18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{Hall}} = 3.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であるから $l \sim 19 \text{ \AA}$ となる。また Sample 2 の値として $V_{\text{SG}} = -2.2$ V の移動度とキャリア密度を用いると, 180 K では $\mu_{\text{Hall}} = 6.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{Hall}} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であるから $l \sim 9.9 \text{ \AA}$, 10 K では $\mu_{\text{Hall}} = 25.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{Hall}} = 4.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であるから $l \sim 27.7 \text{ \AA}$ となる。 $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の 2 次元伝導面内の格子定数は $b = 7.87 \text{ \AA}$, $c = 6.11 \text{ \AA}$ であるから, 180 K では平均自由行程は格子定数より「大きいと同程度」なのに対し, 低温では平均自由行程が格子定数の 4.5 倍程度の大きさとなっており, 確かに金属的な状態 $k_{\text{F}}l > 1$ が実現している。

Abrahams らのスケーリング理論 [121, 122] によれば電子相関のない 2 次元電子系は, 系の不規則ポテンシャルの大きさに依らず絶対零度において系は絶縁体になる (完全局在)。この状態は不規則ポテンシャル

ルが小さいときは系の大きさ L に関して対数関数的に伝導度が減少し、不規則ポテンシャルが大きいときには L に関して指数関数的に伝導度が減少するというものである。有限温度では、非弾性散乱緩和時間により決定される長さ（位相コヒーレンス長という）が有効的な大きさ L となり、温度低下に伴い対数温度関数に従うような伝導度の減少が起こる。これを弱局在効果という。ところが、1994年に Kravchenko

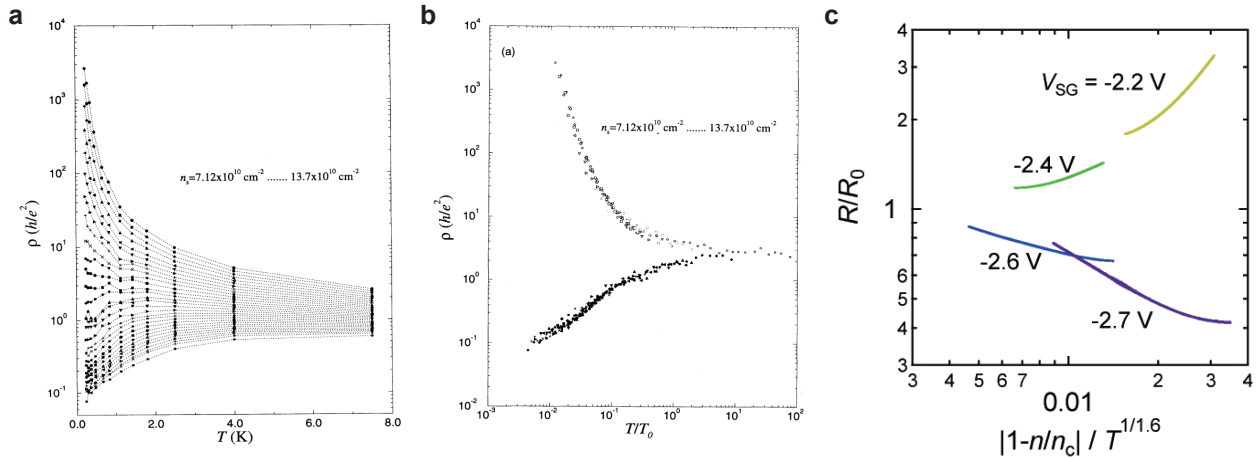


図 3.23 有限温度スケーリング解析 (a) Kravchenko らの Si-MOSFET における反転層のシート抵抗率の温度依存性。(b) a の試料の有限温度スケーリング解析。(a,b) は文献 [123] から引用。(c) は本研究における Sample 1 のシート抵抗率を、温度依存性が見られなかった $V_{SG} = -2.5 \text{ V}$ の値を $R_0 \sim 1/(1.2e^2/h)$, $n_c = 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\nu z = 1.6$ としてスケーリングしたもの。上のブランチが絶縁体相、下のブランチが金属相である。

らにより、電子相関が大きい場合には低温で、かつ磁場が 0 であっても金属状態が実現することが実験的に検証された [123,124]。Kravchenko らは、3次元の金属絶縁体転移の転移点近傍で見られる、絶縁体側からの相関長の発散 $\xi \propto |x - x_c|^{-\nu}$ と金属側からの伝導度の減少 $\sigma \propto (x - x_c)^s$ が Si-MOSFET の反転層における 2次元電子系で生じていることを根拠としている。ここで x はスケーリング変数、 x_c は転移点で、Kravchenko らの Si-MOSFET の系ではゲート電圧により変調したキャリア密度がスケーリング変数である。図 3.23a,b は Kravchenko らの有限温度スケーリング解析 $R/R_0 = F(|V_G - V_{G,0}|/T^{1/\nu z})$ の結果である。ここで得られているユニバーサリティパラメータは $\nu z \sim 1.6$ であり、絶縁体相のブランチ (図 3.23b 内の上のブランチ) と金属相のブランチ (図 3.23b 内の下のブランチ) に分離し、それぞれが一本の曲線上に乗っている。これは 3次元の金属絶縁体転移 (アンダーソン転移) でみられるスケーリング特性と一致する。図 3.23b は本系における有限温度スケーリング解析の結果である。ただし、測定条件、ここでは印加する V_{SG} の数が少ないので、有限温度スケーリング解析を行う本来の手順とは逆順に、多くの 2次元系で報告されている 1.6 を用いてプロットしたものである。より正確なを求める際には金属絶縁体転移点近傍の V_{SG} をより詳細に評価する必要がある。ゲート電圧の条件数が少ないものの、絶縁体相と金属相の 2つのブランチに分離しており、2次元金属絶縁体転移であることを示唆している。注意であるが、2次元金属絶縁体転移そのものに関しては未だ理論的な解決はされておらず、電子相関が比較的大きい場合には 2次元金属絶縁体転移が起こりうるということが半経験的に提唱されているというのが現状である (2次元金属絶縁体転移が起こるとい理論がないわけではない。例えばスケーリング理論の提唱者 Abrahams らのグループ [125,126])。

電子相関の強さは一般に、キャリア間のクーロン相互作用 E_C とキャリアの Fermi エネルギー E_F の比である

$$r_S = \frac{E_C}{E_F} = \frac{n_V m^* e^2}{4\pi\epsilon\hbar^2\sqrt{\pi n_{2D}}}$$

を用いて議論される。ここで n_V はバレー縮絨度、 m^* は有効質量、 ϵ は誘電率である。 r_S が、その定義から、1 より大きい場合には、その系ではクーロン相互作用が無視できないことが分かる。本系において、バレー縮絨度を 1、有効質量として面内平均 $m^* = \sqrt{m_b m_c} = 1.51m_0$ ($m_b = 2.07m_0$, $m_c = 1.10m_0$)、比誘電率として有機半導体で代表的な値 $\epsilon = 3\epsilon_0$ を用いると $n_{\text{Hall}} = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のとき $r_S = 8.5$ 、 $n_{\text{Hall}} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のとき $r_S = 5.4$ 程度となる。2次元金属絶縁体転移が観測されている無機半導体では、GaAs/AlGaAs のヘテロ接合において $r_S = 4-5$ ($m^* = 0.07m_0$, $\epsilon = 12\epsilon_0$) [127], Si-MOSFET の反転層において $r_S = 8$ ($m^* = 0.19m_0$, $\epsilon = 11.7\epsilon_0$) [128], 遷移金属ダイカルコゲナイトである MOS_2 において $r_S = 4$ ($m^* = 0.45m_0$, $\epsilon = 7.3\epsilon_0$) [129] であり、従って本研究の $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の r_S は、2次元金属絶縁体転移が観測されている無機半導体と同程度に電子相関が強いことが示唆されるものである。なお、 $r_S \gg 1$ であるような場合には電子ガスが結晶となる Wigner crystal (WC) になる [130] が、本系では WC になるほどの r_S ではないと考えられる。

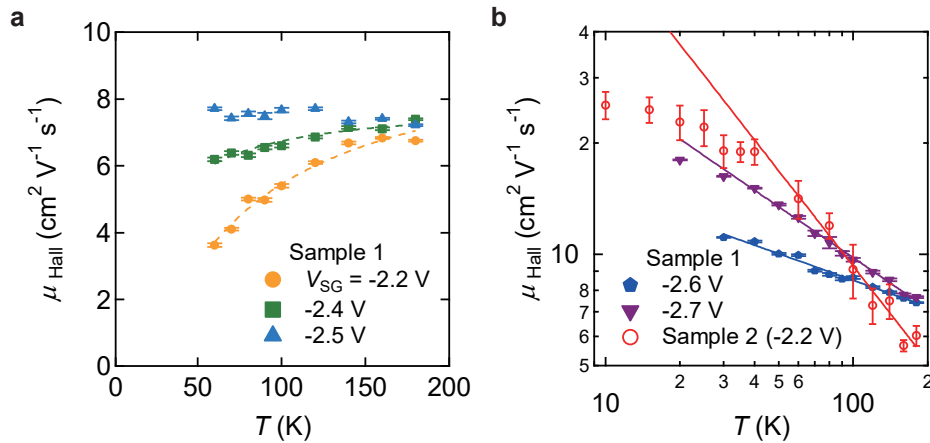


図 3.24 **Sample 1** の Hall 移動度の温度依存性 (a) **Sample 1** の $n_{\text{Hall}} \leq 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の Hall 移動度の温度依存性。 (b) **Sample 1** の $n_{\text{Hall}} > 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の Hall 移動度の温度依存性。 **Sample 2** の $n_{\text{Hall}} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の Hall 移動度の温度依存性もプロットしている。

図 3.24 は V_{SG} を詳細に振った **Sample 1** および **Sample 2** ($V_{\text{SG}} = -2.2 \text{ V}$) の Hall 移動度の温度依存性である。シート抵抗率の温度依存性の評価において絶縁体であったサイドゲート電圧 $V_{\text{SG}} = -2.2 \text{ V}$, -2.4 V の Hall 移動度は温度低下に伴い減少していく熱活性的な挙動となった (図 3.24 a)。そこで Arrhenius 型の関数 $\mu_{\text{Hall}} \propto \exp(-E_a/(k_B T))$ (E_a は活性化エネルギー) を用いてフィッティング (図 3.24 a の破線) をすると、 $V_{\text{SG}} = -2.2 \text{ V}$ ($n_{\text{Hall}} = 2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) のとき $E_a = 2.2 \text{ meV}$, $V_{\text{SG}} = -2.4 \text{ V}$ ($n_{\text{Hall}} = 3.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) のとき $E_a = 0.58 \text{ meV}$ であった。これは依然としてバンド端近傍のギャップ内局在準位が伝導に影響していることを示唆しているが、キャリア密度が大きくなるに伴い活性化エネルギーも減少していることから、あるキャリア密度以上ではギャップ内局在準位は伝導に影響しないと予想される。実際、 $V_{\text{SG}} = -2.5 \text{ V}$ ($n_{\text{Hall}} = 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) のと

きには、少なくとも測定温度領域では、移動度は温度にほとんど依存しない挙動となっている。

シート抵抗率の温度依存性評価から金属状態であることが分かったサイドゲート電圧 $V_{SG} = -2.6$ V, -2.7 V における Hall 移動度は、温度低下に伴い増加していく挙動となった (図 3.24 b)。このとき 40-50 K 以上の高温領域では温度の冪乗則 T^{-q} (ここで $q > 0$) に従っていた (図 3.24 b の実線)。各 V_{SG} (ないし各キャリア密度) における温度の冪の値 q はそれぞれ, $V_{SG} = -2.6$ V ($n_{Hall} = 4.5 \times 10^{13}$ cm $^{-2}$) のとき $q = 0.24$, $V_{SG} = -2.7$ V ($n_{Hall} = 4.9 \times 10^{13}$ cm $^{-2}$) のとき $q = 0.46$ (以上が Sample 1 の結果), Sample 2 において $V_{SG} = -2.2$ V ($n_{Hall} = 1.0 \times 10^{14}$ cm $^{-2}$) のとき $q = 0.86$ となった。温度の冪乗則に従っているとき, その支配的な散乱機構はフォノン散乱や電子-電子散乱といった非弾性散乱である。Tsurumi らは C $_{10}$ -DNBDT の単結晶の FET を用いて電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行い, 電界誘起キャリアのスピン-格子緩和時間 T_1 を見積もった [28]。その結果, C $_{10}$ -DNBDT の単結晶中のバンド伝導しているキャリアのスピン緩和には Elliott-Yafet 機構 (EY 機構, スピン軌道相互作用により, 散乱時に一定確率でスピン緩和が起こる機構) が支配的に寄与し, そのスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性は $T^{-2.85}$ となることが分かった。この結果から予想されるフォノン散乱の温度依存性は $T^{-0.85}$ である。本系の C $_8$ -DNBDT では, キャリア密度が大きい 1×10^{14} cm $^{-2}$ のときに $T^{-0.86}$ となり, Tsurumi らの結果と一致している。一方で, 温度の冪がキャリア密度に依存しており, キャリア密度の増加に伴い冪の絶対値も増加していることも分かった。このような温度の冪がキャリア密度に依存している挙動は Si-MOSFET においても観測されており, Si-MOSFET では電子-電子散乱が影響していると考えられている [131, 132]。従って, 今回のキャリア密度の増加に伴い温度の冪が増加する挙動から, 本系においても非弾性散乱にフォノン散乱だけでなく電子-電子散乱の影響があることが示唆される。一般に, 電子-電子散乱において, 電子間のみ衝突では全運動量の保存則により抵抗に寄与しない。従って例えばデバイ温度以上のウムクラップ過程のような, 電子間のみでは結晶運動量の保存則が成り立たない散乱過程を考慮する必要があることを示唆している。

40-50 K 程度より低温では移動度の温度依存性は温度の冪乗則から外れ, 温度低下に伴う移動度の上昇は鈍化し, ある値に飽和していく挙動が観測された。このことから, 低温領域では主たる散乱機構が T^{-q} の温度依存性をもつ非弾性散乱から温度にほとんど依存しない弾性散乱に移行していることが示唆される。弾性散乱の要因としては, 遠隔イオン化不純物散乱と界面ラフネス散乱が挙げられる [76]。界面ラフネス散乱は, 前節の室温動作の項でも触れたが, C $_8$ -DNBDT の単結晶を成膜するに当たり用いた下地のパリレン絶縁膜の凹凸に由来する不規則ポテンシャルによるものと考えられる。遠隔イオン化不純物散乱は, 例えば GaAs/AlGaAs の変調ドープ系のようにドナー層とキャリア伝導層が空間的に隔離されている場合に, 隔離されたイオン化不純物由来の不規則ポテンシャルが原因で起こる。本研究の C $_8$ -DNBDT 単結晶の EDLT の系では C $_8$ -DNBDT の直鎖オクチル基層によって π 共役系骨格層から隔離されたイオン液体のアニオンが遠隔イオン化不純物散乱の原因になっていると考えられる。遠隔不純物散乱が支配的な場合の移動度はイオン液体との距離 d の 3 乗に比例する。従って C $_8$ -DNBDT よりもアルキル鎖長の長い分子を用いることで, 低温における移動度のさらなる向上が見込める。また C $_8$ -DNBDT の単結晶を成膜する下地をより平滑なものにすることで界面ラフネス散乱が抑制され, これによっても低温における移動度のさらなる向上が見込める。

図 3.25 は Sample 1 の各サイドゲート電圧 V_{SG} と Sample 2 の $V_{SG} = -2.2$ V における Hall キャリア密度 $n_{Hall} = 1/(eR_H)$ の温度依存性を表している。シート抵抗率の温度依存性評価から絶縁体状態で

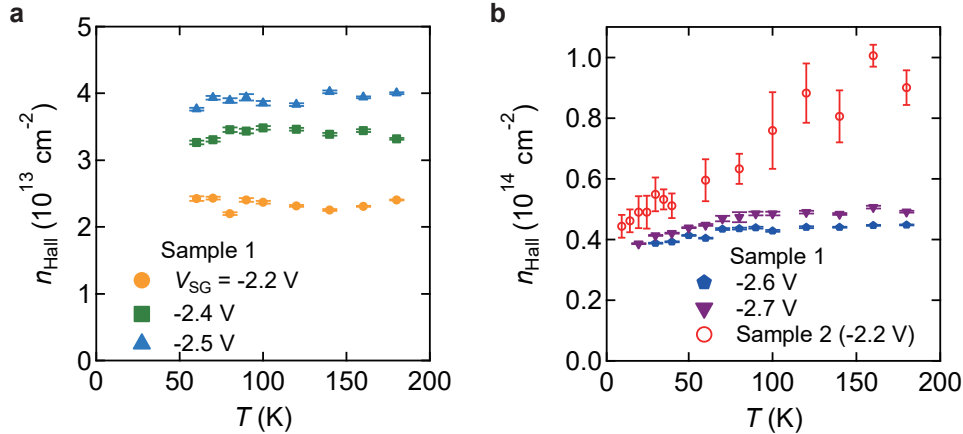


図 3.25 **Sample 1** の Hall キャリア密度 n_{Hall} の温度依存性 (a) **Sample 1** の $n_{\text{Hall},180 \text{ K}} \leq 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の Hall キャリア密度 n_{Hall} の温度依存性。 (b) **Sample 1** の $n_{\text{Hall},180 \text{ K}} > 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の n_{Hall} の温度依存性。 **Sample 2** の $n_{\text{Hall},180 \text{ K}} \leq 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の n_{Hall} の温度依存性もプロットしている。

あった $V_{\text{SG}} = -2.2 \text{ V}$, -2.4 V , -2.5 V では, n_{Hall} は測定温度領域で温度に依存しない挙動であった (図 3.25 a)。一方で, 金属状態であった $V_{\text{SG}} = -2.6 \text{ V}$, -2.7 V (以上 **Sample 1**) では, 80 K 程度からより低温にかけて n_{Hall} が減少していく挙動が見られた (図 3.25 b)。また同様にシート抵抗率の温度依存性が金属的であった **Sample 2** の $V_{\text{SG}} = -2.2 \text{ V}$ においても, データの精度が粗いものの, 100 K 程度からより低温にかけて n_{Hall} が減少していく挙動が見られた (図 3.25 b)。1 電子近似のもとでは, 2 次元電子系の状態密度 $D(E)$ はエネルギーに依存せず一定値 $D(E) = m^*/(\pi\hbar^2)$ となるため, キャリア密度 $n = \int D(E)f(E)dE$ ($f(E)$ は Fermi-Dirac 分布関数, $f(E) = 1/\{1 + \exp(\frac{E-E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T})\}$) は $k_{\text{B}}T$ が Fermi エネルギー E_{F} より小さい低温ではほとんど温度に依存しない。例えばキャリア密度として **Sample 1** の $V_{\text{SG}} = -2.7 \text{ V}$ の値 $n_{\text{Hall}} = 4.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ を用いると, Fermi エネルギーは $E_{\text{F}} = 78.3 \text{ meV}$, 温度に直すと $T_{\text{F}} = 909 \text{ K}$ であるため, 今回の測定温度領域ではキャリア密度はほとんど変化しないと予想される。実際には 80 K 程度より低温からキャリア密度は減少していく温度依存性を見せている。従って, キャリア密度が温度依存性を有する $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の系では 1 電子近似が成り立っておらず, 電子相関を考慮する必要があることを示唆している。

ここまでは詳細にサイドゲート電圧 V_{SG} を振ることができた **Sample 1** および, 高いキャリア密度を誘起した **Sample 2** ($V_{\text{SG}} = -2.2 \text{ V}$) の結果を中心に議論してきた。これら結果は他の試料でも再現している。図 3.26 は **Sample 2,3,4** の Hall 移動度 μ_{Hall} の温度依存性 (**Sample 2**:図 3.26 a, **Sample 3** 及び **4**:図 3.26 b) と Hall キャリア密度 n_{Hall} の温度依存性 (**Sample 2**:図 3.26 c, **Sample 3** 及び **4**:図 3.26 d) である。**Sample 3** 及び **4** は V_{SG} を一条件のみ振ることができた試料であるが, いずれもシート伝導率の温度依存性は金属状態を示すものであり (図 3.21 c), その移動度の温度依存性は **Sample 1** 及び **2** の金属状態時と同様, 温度低下に伴い T^{-q} ($q > 0$) に従って増加する挙動が見られた。**Sample 2** の絶縁体状態のキャリア密度の温度依存性 (図 3.26 c) は **Sample 1** の絶縁体状態のキャリア密度の温度依存性と同様に, 測定温度領域では温度にほとんど依存してはいなかった。**Sample 3** 及び **4** のキャリア密度の温度依存性は測定した温度域では顕著な温度依存性は見られなかった。しかしながら, 温度依存性が見られ

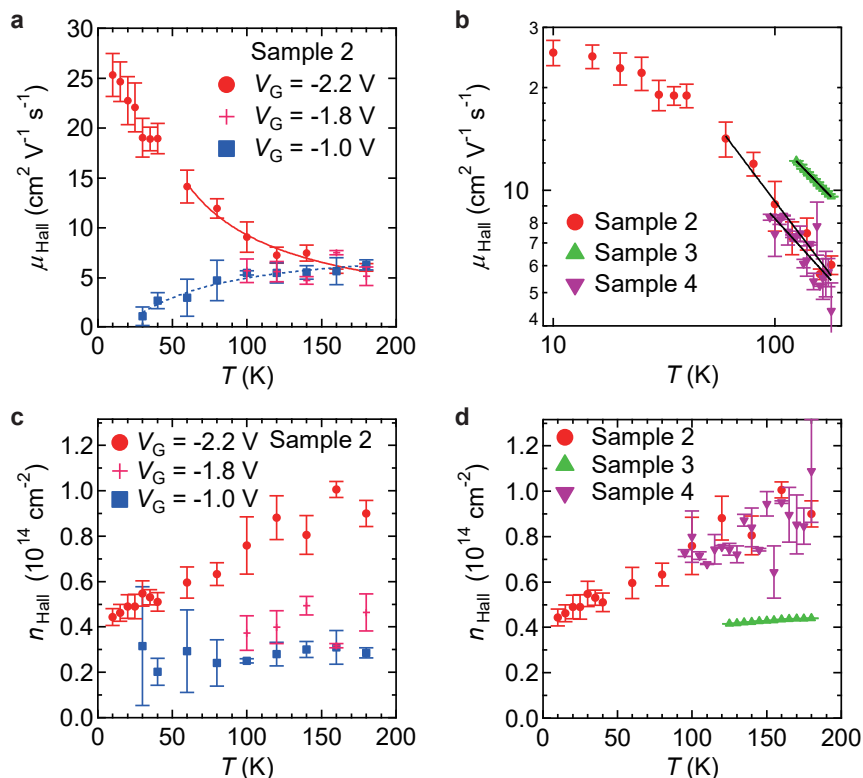


図 3.26 C_8 -DNBDT の Hall 効果の試料依存性 (a) Sample 2 の各サイドゲート電圧 V_{SG} における Hall 移動度 μ_{Hall} の温度依存性。 (b) Sample 3 及び Sample 4 の μ_{Hall} の温度依存性。比較として Sample 2 の $V_{\text{SG}} = -2.2$ V の結果 ($n_{\text{Hall},180\text{ K}} \leq 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) をプロットしている。 (c) Sample 2 の各 V_{SG} における Hall キャリア密度 n_{Hall} の温度依存性。 (d) Sample 3 及び Sample 4 の n_{Hall} の温度依存性。比較として Sample 2 の $V_{\text{SG}} = -2.2$ V の結果 ($n_{\text{Hall},180\text{ K}} \leq 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) をプロットしている。

た sample 1 のキャリア密度では 100 K 以下において顕著に減少していたことから Sample 3 及び 4 も試料を低温で破損させることなく測定ができていた場合には同様の温度依存性が見える可能性がある。

図 3.27 は Fermi 準位 E_{F} の温度依存性を示している。 E_{F} は $n = \int D(E)(1 - f_{\text{FD}})dE$ から求めている。ここで $f_{\text{FD}} = 1 / \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right\}$ は Fermi-Dirac 分布関数である。 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ というキャリア密度のときはバンド端から $E_{\text{F}} = 73 \text{ meV}$ 程度であるが、確かにバンド内に存在している。図 3.27 において、Fermi 準位 E_{F} はキャリア密度の多寡に依らずバンドが変形しない、かつギャップ内にトラップ準位が存在しないという仮定の下で解いたものである。図 3.27 では $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度で既に Fermi 準位はバンド内に存在しており、実際の現象とずれがある。これは実際の系では Dynamic disorder や誘電体由来のトラップ準位がギャップ内に存在しており、それを埋めるのに余計にキャリアが必要となるからであると考えられる。

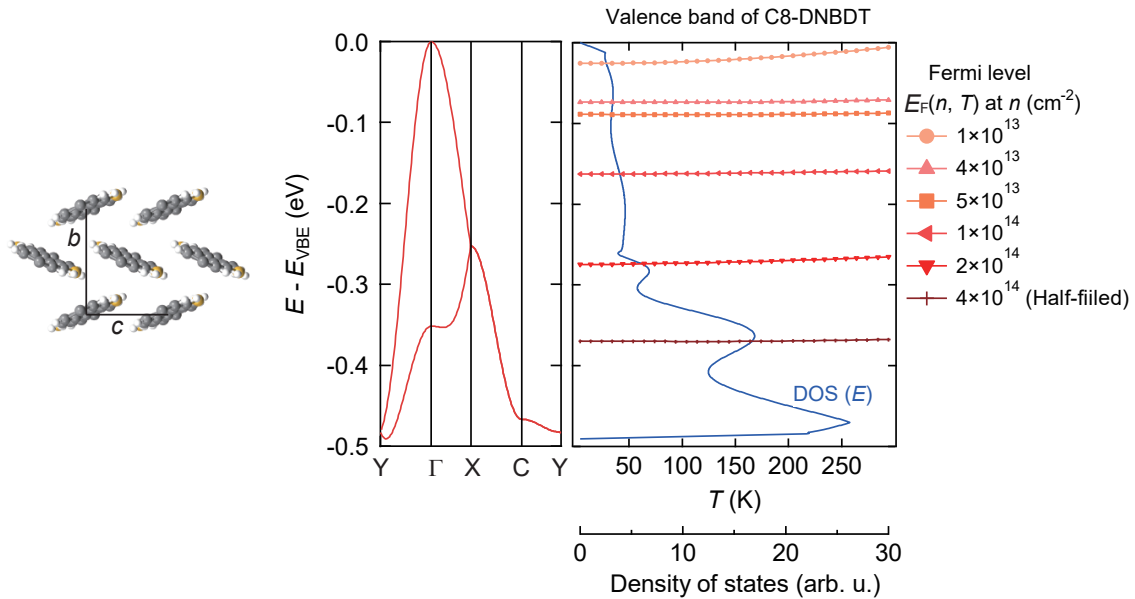


図 3.27 C_8 -DNBDT の化学ポテンシャルの温度依存性 キャリア密度が温度に依存しないと仮定したときに $n = \int D(E)(1 - f_{FD})dE$ から求めた Fermi 準位 E_F の温度依存性。ここで $f_{FD} = 1 / \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right\}$ は Fermi-Dirac 分布関数である。状態密度とバンド図も記載している。バンド図において $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, \pi/b, 0)$, $Y = (0, 0, \pi/c)$, $C = (0, \pi/b, \pi/c)$ である。

3.8 結論

以上、本章では電気二重層トランジスタを用いて C_8 -DNBDT の 2 分子層単結晶に対し、従来の固体電界効果トランジスタ以上のキャリア密度を誘起した状態の輸送現象を議論した。

連続エッジキャスト法により作製した C_8 -DNBDT の 2 分子層単結晶を用いた電気二重層トランジスタを作製し、室温付近で駆動させたところ、従来の固体電界効果トランジスタ以上のシート伝導率が得られた。このとき同一試料に対する複数回のゲート電圧掃引に対してもシート伝導率が再現することから、本系では電気化学的なキャリア誘起ではなく C_8 -DNBDT 表面に電気二重層が形成されたことによる静電的なキャリア誘起であることが分かった。シート伝導率は印加したゲート電圧に対し単調に増加しており、これは現在までに研究がなされてきた有機半導体、ルブレン単結晶の電気二重層トランジスタとは異なる振る舞いである。このことから、 C_8 -DNBDT の π 共役系骨格の両端に位置する直鎖オクチル鎖層が、イオン液体からの不規則ポテンシャルを抑制する隔離層として機能していることが示唆される。これは、本来は印刷法に向けた溶解度向上のための直鎖アルキル基が高キャリア移動度の実現（外界からのポテンシャル乱れによる移動度低下の抑制）に寄与していることを意味しており、材料開発への分子設計指針となる結果である。

電気二重層トランジスタを用いて C_8 -DNBDT 単結晶のキャリア密度を制御し各キャリア密度における輸送特性の温度依存性を評価したところ、キャリア密度が $\sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (~ 1 分子当たり 0.1 電荷) 付近を境に絶縁体的温度依存性から金属的温度依存性へと変化することが分かった。この時のシート

抵抗率は量子化抵抗 h/e^2 と同程度であることから、 C_8 -DNBDT において2次元金属絶縁体転移が生じていることが分かった。このときキャリア密度が $\sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上の領域では Hall 移動度が縮退した電子系特有の温度依存性を示すことが分かった。

以上の輸送特性の温度依存性は EDLT を用いて C_8 -DNBDT 2 分子層単結晶に高いキャリア密度を誘起した場合、縮退した正孔系、すなわち2次元正孔ガスが生じていることを示唆するものである。

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

(非公開)

第5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6章

総括

本研究では、有機半導体の層状単結晶をチャンネルとする固体（イオン性ポリマー誘電体）FETあるいはイオン液体を用いた EDLT を作製し、電界効果によるフィリング制御を試みた。

第2章では、固体界面における高密度キャリア誘起を目指し、イオン性ポリマー誘電体を用いた FET によりルブレンの単結晶へのドーピングを試みた。結果として構造乱れを抑制しつつ $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ （1ルブレン分子当たり 0.3 電荷）に相当する高いキャリア密度を誘起することに成功した。しかしながら、その輸送特性の温度依存性評価から、新たに誘発された不規則ポテンシャルがルブレン表面のキャリアに影響し、高キャリア密度であっても系は半導体のままであることが分かった。このことから有機半導体の電子相転移には構造乱れだけでなく静電ポテンシャル乱れの抑制も重要な課題であることが明らかとなった。

第3章では、これを踏まえ、有機半導体における縮退電子系の実現に向けて誘電体ではなく有機半導体材料のほうに着目した。 π 共役骨格とアルキル直鎖をもつ $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の単結晶は、ルブレン単結晶とはことなり π 共役系骨格からなるキャリア伝導層が緻密なアルキル直鎖層によって挟まれた量子井戸構造をしている。このときアルキル鎖が形成する絶縁層がキャリア伝導層とイオン液体を隔離することによってイオン液体由来の不規則ポテンシャル乱れを抑制し、高移動度と高キャリア密度の両立が可能になるのではないかと考えた。実際に $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ の単結晶に対して電気二重層トランジスタによるバンドフィリング制御を行うと、 10^{13} cm^{-2} から 10^{14} cm^{-2} の高いキャリア密度の誘起と高移動度の維持に成功した。またこのときシート抵抗率、Hall 移動度の温度依存性から $\sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上のキャリア密度で2次元正孔ガスが形成され、2次元金属相が発現することが明らかとなった。これは単一成分からなる有機半導体における初めての金属状態の実証である。

（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。）

（第5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。）

一般的に2次元電子（正孔）ガスは、精密に原子層を制御した向き材料の界面で実現される。本研究では、 π 共役系分子の自発的な集合体形成を利用した溶液プロセスという簡便な手法により、有機半導体の単結晶が量子井戸になることを見出し、実際に2次元正孔ガスを作り出すことに成功した。図 6.1 は無機物の2次元正孔ガスのキャリア密度・移動度のプロット（Chaudhuri *et al.*, *Science* (2019).）に本研究で得られた $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ 単結晶の2次元正孔ガスの値を記載したものである。 $\text{C}_8\text{-DNBDT}$ は有機物であるにも関わらず、無機の2次元正孔ガスと同程度のシート抵抗率であることが分かる。従って、本論

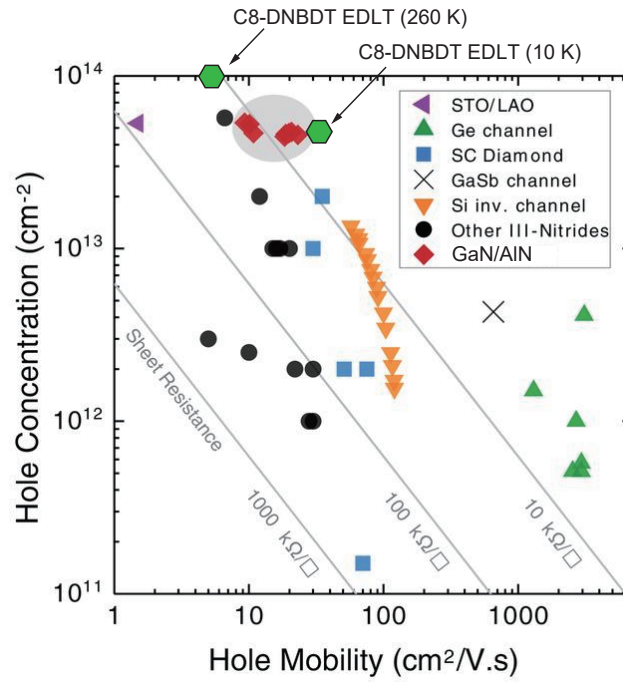


図 6.1 2次元正孔ガスの移動度・キャリア密度比較元の図は文献 [146] から引用した。SrTiO₃/LaAlO₃ (STO/LAO) [147], Ge channels [148–152], Surface conducting (SC) diamond [153–156], Si inversion channel [157], GaSb channels [158], III-nitride [159–165], GaN/AlN [146] である。

この成果は有機半導体の汎用デバイス応用や電子物性研究を発展に貢献するだけでなく、高速電子デバイスや量子エレクトロニクスといった次世代エレクトロニクスの根幹に有機物がなり得ることを示すものである。

参考文献

- [1] Nelson, S., Lin, Y.-Y., Gundlach, D. & Jackson, T. N. Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors. *Applied physics letters* **72**, 1854–1856 (1998).
- [2] Karl, N. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals* **133**, 649–657 (2003).
- [3] Brown, A., Jarrett, C., De Leeuw, D. & Matters, M. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals* **88**, 37–55 (1997).
- [4] Vissenberg, M. & Matters, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B* **57**, 12964 (1998).
- [5] Abou El Ela, A. & Afifi, H. Hopping transport in organic semiconductor system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **40**, 257–259 (1979).
- [6] Ebata, H. *et al.* Highly soluble [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene (btbt) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15732–15733 (2007).
- [7] Mori, T. *et al.* Consecutive thiophene-annulation approach to π -extended thienoacene-based organic semiconductors with [1] benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene (btbt) substructure. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 13900–13913 (2013).
- [8] Takimiya, K., Osaka, I., Mori, T. & Nakano, M. Organic semiconductors based on [1] benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene substructure. *Accounts of Chemical Research* **47**, 1493–1502 (2014).
- [9] Zschieschang, U. *et al.* Dinaphtho [2, 3-b: 2' , 3' -f] thieno [3, 2-b] thiophene (dnnt) thin-film transistors with improved performance and stability. *Organic Electronics* **12**, 1370–1375 (2011).
- [10] Okamoto, T. *et al.* V-shaped organic semiconductors with solution processability, high mobility, and high thermal durability. *Advanced Materials* **25**, 6392–6397 (2013).
- [11] Mitsui, C. *et al.* High-performance solution-processable n-shaped organic semiconducting materials with stabilized crystal phase. *Advanced Materials* **26**, 4546–4551 (2014).
- [12] Okamoto, T. *et al.* Alkyl-substituted selenium-bridged v-shaped organic semiconductors exhibiting high hole mobility and unusual aggregation behavior. *Journal of the American Chemical Society* **142**, 14974–14984 (2020).

- [13] Okamoto, T. *et al.* Robust, high-performance n-type organic semiconductors. *Science Advances* **6**, eaaz0632 (2020).
- [14] Inoue, S. *et al.* Effects of substituted alkyl chain length on solution-processable layered organic semiconductor crystals. *Chemistry of Materials* **27**, 3809–3812 (2015).
- [15] Minemawari, H. *et al.* Inkjet printing of single-crystal films. *Nature* **475**, 364–367 (2011).
- [16] Diao, Y., Shaw, L., Bao, Z. & Mannsfeld, S. C. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energy & Environmental Science* **7**, 2145–2159 (2014).
- [17] Soeda, J. *et al.* Inch-size solution-processed single-crystalline films of high-mobility organic semiconductors. *Applied Physics Express* **6**, 076503 (2013).
- [18] Makita, T. *et al.* Spontaneously formed high-performance charge-transport layers of organic single-crystal semiconductors on precisely synthesized insulating polymers. *Applied Physics Letters* **110**, 163302 (2017).
- [19] Kumagai, S. *et al.* Scalable fabrication of organic single-crystalline wafers for reproducible tft arrays. *Scientific Reports* **9**, 1–8 (2019).
- [20] Kumagai, S., Makita, T., Watanabe, S. & Takeya, J. Scalable printing of two-dimensional single crystals of organic semiconductors towards high-end device applications. *Applied Physics Express* (2021).
- [21] Makita, T. *et al.* High-performance, semiconducting membrane composed of ultrathin, single-crystal organic semiconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 80–85 (2020).
- [22] Kitahara, G. *et al.* Meniscus-controlled printing of single-crystal interfaces showing extremely sharp switching transistor operation. *Science Advances* **6**, eabc8847 (2020).
- [23] Arai, S., Inoue, S., Hamai, T., Kumai, R. & Hasegawa, T. Semiconductive single molecular bilayers realized using geometrical frustration. *Advanced Materials* **30**, 1707256 (2018).
- [24] Fratini, S., Nikolka, M., Salleo, A., Schweicher, G. & Sirringhaus, H. Charge transport in high-mobility conjugated polymers and molecular semiconductors. *Nature Materials* **19**, 491–502 (2020).
- [25] Takeya, J., Tsukagoshi, K., Aoyagi, Y., Takenobu, T. & Iwasa, Y. Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1393 (2005).
- [26] Podzorov, V., Menard, E., Rogers, J. & Gershenson, M. Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters* **95**, 226601 (2005).
- [27] Kubo, T. *et al.* Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain. *Nature Communications* **7**, 1–7 (2016).
- [28] Tsurumi, J. *et al.* Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors. *Nature Physics* **13**, 994–998 (2017).
- [29] Machida, S.-i. *et al.* Highest-occupied-molecular-orbital band dispersion of rubrene single crystals as observed by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Physical Review*

-
- Letters* **104**, 156401 (2010).
- [30] Bussolotti, F. *et al.* Hole-phonon coupling effect on the band dispersion of organic molecular semiconductors. *Nature Communications* **8**, 1–7 (2017).
- [31] Sakanoue, T. & Sirringhaus, H. Band-like temperature dependence of mobility in a solution-processed organic semiconductor. *Nature Materials* **9**, 736–740 (2010).
- [32] Minari, T., Nemoto, T. & Isoda, S. Temperature and electric-field dependence of the mobility of a single-grain pentacene field-effect transistor. *Journal of Applied Physics* **99**, 034506 (2006).
- [33] Yasuda, T., Goto, T., Fujita, K. & Tsutsui, T. Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes. *Applied Physics Letters* **85**, 2098–2100 (2004).
- [34] Sekitani, T. *et al.* Bending experiment on pentacene field-effect transistors on plastic films. *Applied Physics Letters* **86**, 073511 (2005).
- [35] Schön, J., Kloc, C. & Batlogg, B. On the intrinsic limits of pentacene field-effect transistors. *Organic Electronics* **1**, 57–64 (2000).
- [36] Panzer, M. J., Newman, C. R. & Frisbie, C. D. Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric. *Applied Physics Letters* **86**, 103503 (2005).
- [37] Baeg, K.-J. *et al.* Organic non-volatile memory based on pentacene field-effect transistors using a polymeric gate electret. *Advanced Materials* **18**, 3179–3183 (2006).
- [38] Okada, Y., Sakai, K., Uemura, T., Nakazawa, Y. & Takeya, J. Charge transport and hall effect in rubrene single-crystal transistors under high pressure. *Physical Review B* **84**, 245308 (2011).
- [39] Podzorov, V., Pudalov, V. & Gershenson, M. Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Applied Physics Letters* **82**, 1739–1741 (2003).
- [40] Stassen, A., De Boer, R., Iosad, N. & Morpurgo, A. Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors. *Applied Physics Letters* **85**, 3899–3901 (2004).
- [41] Goldmann, C. *et al.* Determination of the interface trap density of rubrene single-crystal field-effect transistors and comparison to the bulk trap density. *Journal of Applied Physics* **99**, 034507 (2006).
- [42] Huang, L. *et al.* Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 159–166 (2010).
- [43] Takeya, J. *et al.* Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters* **90**, 102120 (2007).
- [44] Yamamura, A. *et al.* Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation. *Science Advances* **4**, eaao5758 (2018).
- [45] Yamamura, A. *et al.* High-speed organic single-crystal transistor responding to very high frequency band. *Advanced Functional Materials* **30**, 1909501 (2020).
- [46] Sawada, T. *et al.* Correlation between the static and dynamic responses of organic single-crystal

- field-effect transistors. *Nature Communications* **11**, 1–8 (2020).
- [47] Sawatzki, M. F. *et al.* Doped highly crystalline organic films: Toward high-performance organic electronics. *Advanced Science* **8**, 2003519 (2021).
- [48] Borchert, J. W. *et al.* Flexible low-voltage high-frequency organic thin-film transistors. *Science Advances* **6**, eaaz5156 (2020).
- [49] Viola, F. A. *et al.* A 13.56 mhz rectifier based on fully inkjet printed organic diodes. *Advanced Materials* **32**, 2002329 (2020).
- [50] de Boer, R. W. I., Gershenson, M., Morpurgo, A. & Podzorov, V. Organic single-crystal field-effect transistors. *Physica Status Solidi (a)* **201**, 1302–1331 (2004).
- [51] Podzorov, V. *et al.* Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters* **93**, 086602 (2004).
- [52] Yamamura, A. *et al.* Sub-molecular structural relaxation at a physisorbed interface with monolayer organic single-crystal semiconductors. *Communications Physics* **3**, 1–8 (2020).
- [53] Li, Y., Coropceanu, V. & Brédas, J.-L. Nonlocal electron-phonon coupling in organic semiconductor crystals: The role of acoustic lattice vibrations. *The Journal of Chemical Physics* **138**, 204713 (2013).
- [54] Fratini, S., Ciuchi, S., Mayou, D., De Laissardière, G. T. & Troisi, A. A map of high-mobility molecular semiconductors. *Nature Materials* **16**, 998–1002 (2017).
- [55] Ciuchi, S. & Fratini, S. Electronic transport and quantum localization effects in organic semiconductors. *Physical Review B* **86**, 245201 (2012).
- [56] Ciuchi, S., Fratini, S. & Mayou, D. Transient localization in crystalline organic semiconductors. *Physical Review B* **83**, 081202 (2011).
- [57] Ciuchi, S. & Fratini, S. Band dispersion and electronic lifetimes in crystalline organic semiconductors. *Physical Review Letters* **106**, 166403 (2011).
- [58] Girlando, A. *et al.* Peierls and holstein carrier-phonon coupling in crystalline rubrene. *Physical Review B* **82**, 035208 (2010).
- [59] Holstein, T. Theory of transport phenomena in an electron-phonon gas. *Annals of Physics* **29**, 410–535 (1964).
- [60] Troisi, A. Dynamic disorder in molecular semiconductors: Charge transport in two dimensions. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 034702 (2011).
- [61] Akamatu, H., Inokuchi, H. & Matsunaga, Y. Electrical conductivity of the perylene–bromine complex. *Nature* **173**, 168–169 (1954).
- [62] Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters* **39**, 1098 (1977).
- [63] Basescu, N. *et al.* High electrical conductivity in doped polyacetylene. *Nature* **327**, 403–405 (1987).
- [64] Jérôme, D. & Schulz, H.-J. Organic conductors and superconductors. *Advances in Physics* **31**, 299–490 (1982).

-
- [65] Ishiguro, T., Yamaji, K. & Saito, G. Organic conductors. In *Organic Superconductors*, 15–43 (Springer, 1998).
- [66] Cohen, M. J., Coleman, L., Garito, A. & Heeger, A. Electrical conductivity of tetrathiofulvalinium tetracyanoquinodimethan (ttf)(tcnq). *Physical Review B* **10**, 1298 (1974).
- [67] Lee, P. A., Rice, T. & Anderson, P. Fluctuation effects at a peierls transition. *Physical Review Letters* **31**, 462 (1973).
- [68] Kagoshima, S., Anzai, H., Kajimura, K. & Ishiguro, T. Observation of the kohn anomaly and the peierls transition in ttf–tcnq by x-ray scattering. *Journal of the Physical Society of Japan* **39**, 1143–1144 (1975).
- [69] Coleman, L. *et al.* Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid. *Solid State Communications* **12**, 1125–1132 (1973).
- [70] Alves, H., Molinari, A. S., Xie, H. & Morpurgo, A. F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. *Nature Materials* **7**, 574–580 (2008).
- [71] Ohashi, C. *et al.* Hall effect in bulk-doped organic single crystals. *Advanced Materials* **29**, 1605619 (2017).
- [72] Krupskaya, Y., Lezama, I. G. & Morpurgo, A. F. Tuning the charge transfer in fx-tcnq/rubrene single-crystal interfaces. *Advanced Functional Materials* **26**, 2334–2340 (2016).
- [73] Takenobu, T., Takahashi, T., Takeya, J. & Iwasa, Y. Effect of metal electrodes on rubrene single-crystal transistors. *Applied Physics Letters* **90**, 013507 (2007).
- [74] Bisri, S. Z., Takenobu, T., Takahashi, T. & Iwasa, Y. Electron transport in rubrene single-crystal transistors. *Applied Physics Letters* **96**, 90 (2010).
- [75] Hiroshiba, N. *et al.* Rubrene single crystal field-effect transistor with epitaxial ba ti o 3 high-k gate insulator. *Applied Physics Letters* **89**, 152110 (2006).
- [76] Davies, J. H. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction* (Cambridge university press, 1998).
- [77] Matsui, H., Hasegawa, T., Tokura, Y., Hiraoka, M. & Yamada, T. Polaron motional narrowing of electron spin resonance in organic field-effect transistors. *Physical Review Letters* **100**, 126601 (2008).
- [78] Matsui, H., Mishchenko, A. S., Hasegawa, T. *et al.* Distribution of localized states from fine analysis of electron spin resonance spectra in organic transistors. *Physical Review Letters* **104**, 056602 (2010).
- [79] Häusermann, R. & Batlogg, B. Gate bias stress in pentacene field-effect-transistors: Charge trapping in the dielectric or semiconductor. *Applied Physics Letters* **99**, 175 (2011).
- [80] Häusermann, R. *et al.* Device performance and density of trap states of organic and inorganic field-effect transistors. *Organic Electronics* **28**, 306–313 (2016).
- [81] Watanabe, S. *et al.* Remarkably low flicker noise in solution-processed organic single crystal transistors. *Communications Physics* **1**, 1–8 (2018).
- [82] Fujimoto, T. & Awaga, K. Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids.

- Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 8983–9006 (2013).
- [83] Ueno, K. *et al.* Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nature Materials* **7**, 855–858 (2008).
- [84] Yuan, H. *et al.* High-density carrier accumulation in zno field-effect transistors gated by electric double layers of ionic liquids. *Advanced Functional Materials* **19**, 1046–1053 (2009).
- [85] Misra, R., McCarthy, M. & Hebard, A. F. Electric field gating with ionic liquids. *Applied Physics Letters* **90**, 052905 (2007).
- [86] Ueno, K. *et al.* Discovery of superconductivity in ktao 3 by electrostatic carrier doping. *Nature Nanotechnology* **6**, 408–412 (2011).
- [87] Ye, J. *et al.* Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nature Materials* **9**, 125–128 (2010).
- [88] Saito, Y., Kasahara, Y., Ye, J., Iwasa, Y. & Nojima, T. Metallic ground state in an ion-gated two-dimensional superconductor. *Science* **350**, 409–413 (2015).
- [89] Uesugi, E., Goto, H., Eguchi, R., Fujiwara, A. & Kubozono, Y. Electric double-layer capacitance between an ionic liquid and few-layer graphene. *Scientific Reports* **3**, 1–5 (2013).
- [90] Tsuchiya, T., Terabe, K. & Aono, M. In situ and non-volatile bandgap tuning of multilayer graphene oxide in an all-solid-state electric double-layer transistor. *Advanced Materials* **26**, 1087–1091 (2014).
- [91] Shi, W. *et al.* Superconductivity series in transition metal dichalcogenides by ionic gating. *Scientific Reports* **5**, 1–10 (2015).
- [92] Costanzo, D., Jo, S., Berger, H. & Morpurgo, A. F. Gate-induced superconductivity in atomically thin mos 2 crystals. *Nature Nanotechnology* **11**, 339–344 (2016).
- [93] Ye, J. *et al.* Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science* **338**, 1193–1196 (2012).
- [94] Kawasugi, Y. *et al.* Electron–hole doping asymmetry of fermi surface reconstructed in a simple mott insulator. *Nature Communications* **7**, 1–8 (2016).
- [95] Kawasugi, Y. *et al.* Two-dimensional ground-state mapping of a mott-hubbard system in a flexible field-effect device. *Science Advances* **5**, eaav7282 (2019).
- [96] Shimotani, H., Asanuma, H., Takeya, J. & Iwasa, Y. Electrolyte-gated charge accumulation in organic single crystals. *Applied Physics Letters* **89**, 203501 (2006).
- [97] Xie, W. & Frisbie, C. D. Organic electrical double layer transistors based on rubrene single crystals: examining transport at high surface charge densities above 10^{13} cm^{-2} . *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 14360–14368 (2011).
- [98] Xie, W., Liu, F., Shi, S., Ruden, P. P. & Frisbie, C. D. Charge density dependent two-channel conduction in organic electric double layer transistors (edlts). *Advanced Materials* **26**, 2527–2532 (2014).
- [99] Ovchinnikov, D. *et al.* Disorder engineering and conductivity dome in res 2 with electrolyte gating. *Nature Communications* **7**, 1–7 (2016).

-
- [100] Xia, Y., Xie, W., Ruden, P. P. & Frisbie, C. D. Carrier localization on surfaces of organic semiconductors gated with electrolytes. *Physical Review Letters* **105**, 036802 (2010).
- [101] Xie, W., Wang, S., Zhang, X., Leighton, C. & Frisbie, C. D. High conductance 2d transport around the hall mobility peak in electrolyte-gated rubrene crystals. *Physical Review Letters* **113**, 246602 (2014).
- [102] Yokota, Y. *et al.* Structural investigation of ionic liquid/rubrene single crystal interfaces by using frequency-modulation atomic force microscopy. *Chemical Communications* **49**, 10596–10598 (2013).
- [103] Yokota, Y. *et al.* Gradual improvements of charge carrier mobility at ionic liquid/rubrene single crystal interfaces. *Applied Physics Letters* **108**, 083113 (2016).
- [104] Adam, G. & Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 139–146 (1965).
- [105] Forrest, J. A. & Dalnoki-Veress, K. The glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science* **94**, 167–195 (2001).
- [106] EGUCHI, M. Effects of electric force on a permanent electret. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan. 3rd Series* **3**, 110–116 (1921).
- [107] Eguchi, M. Xx. on the permanent electret. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **49**, 178–192 (1925).
- [108] Tsai, P. P., Schreuder-Gibson, H. & Gibson, P. Different electrostatic methods for making electret filters. *Journal of Electrostatics* **54**, 333–341 (2002).
- [109] Lee, K. H. *et al.* “cut and stick” rubbery ion gels as high capacitance gate dielectrics. *Advanced Materials* **24**, 4457–4462 (2012).
- [110] Kawasaki, M. & Iwasa, Y. ‘cut and stick’ion gels. *Nature* **489**, 510–511 (2012).
- [111] Mimura, T., Hiyamizu, S., Fujii, T. & Nanbu, K. A new field-effect transistor with selectively doped gaas/n-alxga1-xas heterojunctions. *Japanese Journal of Applied Physics* **19**, L225 (1980).
- [112] Mori, H., Tanaka, S. & Mori, T. Systematic study of the electronic state in θ -type bedt-ttf organic conductors by changing the electronic correlation. *Physical Review B* **57**, 12023 (1998).
- [113] Minder, N. A. *et al.* Tailoring the molecular structure to suppress extrinsic disorder in organic transistors. *Advanced Materials* **26**, 1254–1260 (2014).
- [114] Richards, T., Bird, M. & Sirringhaus, H. A quantitative analytical model for static dipolar disorder broadening of the density of states at organic heterointerfaces. *The Journal of chemical physics* **128**, 234905 (2008).
- [115] *Charge, Spin, and Phonon in Single-Crystal Organic Semiconductors*. Ph.D. thesis.
- [116] Rotnicki, K. *et al.* Phase transitions, molecular dynamics and structural properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids* **313**, 113535 (2020).
- [117] McCann, D. M., Misek, M., Kamenev, K. V. & Huxley, A. D. Pressure-temperature phase

- diagram of ionic liquid dielectric demerit. *Physics Procedia* **75**, 252–258 (2015).
- [118] Correia, D. *et al.* Molecular relaxation and ionic conductivity of ionic liquids confined in a poly (vinylidene fluoride) polymer matrix: influence of anion and cation type. *Polymer* **171**, 58–69 (2019).
- [119] Luryi, S. Quantum capacitance devices. *Applied Physics Letters* **52**, 501–503 (1988).
- [120] Takagi, S.-i., Toriumi, A., Iwase, M. & Tango, H. On the universality of inversion layer mobility in si mosfet's: Part i-effects of substrate impurity concentration. *IEEE Transactions on Electron Devices* **41**, 2357–2362 (1994).
- [121] Abrahams, E., Anderson, P., Licciardello, D. & Ramakrishnan, T. Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Physical Review Letters* **42**, 673 (1979).
- [122] Anderson, P. W., Thouless, D., Abrahams, E. & Fisher, D. New method for a scaling theory of localization. *Physical Review B* **22**, 3519 (1980).
- [123] Kravchenko, S. *et al.* Scaling of an anomalous metal-insulator transition in a two-dimensional system in silicon at $b=0$. *Physical Review B* **51**, 7038 (1995).
- [124] Kravchenko, S. V., Kravchenko, G., Furneaux, J., Pudalov, V. M. & d' Iorio, M. Possible metal-insulator transition at $b=0$ in two dimensions. *Physical Review B* **50**, 8039 (1994).
- [125] Kravchenko, S. & Sarachik, M. P. Metal-insulator transition in two-dimensional electron systems. *Reports on Progress in Physics* **67**, 1 (2003).
- [126] Dobrosavljević, V., Abrahams, E., Miranda, E. & Chakravarty, S. Scaling theory of two-dimensional metal-insulator transitions. *Physical Review Letters* **79**, 455 (1997).
- [127] Ghosh, A. *et al.* Electron assisted variable range hopping in strongly correlated 2d electron systems. *Physica Status Solidi (b)* **230**, 211–216 (2002).
- [128] Okamoto, T., Hosoya, K., Kawaji, S. & Yagi, A. Spin degree of freedom in a two-dimensional electron liquid. *Physical Review Letters* **82**, 3875 (1999).
- [129] Radisavljevic, B. & Kis, A. Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer mos 2. *Nature Materials* **12**, 815–820 (2013).
- [130] Hossain, M. S. *et al.* Observation of spontaneous ferromagnetism in a two-dimensional electron system. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 32244–32250 (2020).
- [131] Davies, R. & Pepper, M. Electron-electron scattering in silicon inversion layers. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **16**, L353 (1983).
- [132] Kawaguchi, Y. & Kawaji, S. Negative magnetoresistance in anderson localization of si mos inversion layers. *Surface Science* **113**, 505–509 (1982).
- [133] Gor'Kov, L., Larkin, A. I. & Khmel'nitskiĭ. Particle conductivity in a two-dimensional random potential.
- [134] Uren, M., Davies, R., Kaveh, M. & Pepper, M. Magnetic delocalisation of a two-dimensional electron gas and the quantum law of electron-electron scattering. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14**, L395 (1981).

-
- [135] Hikami, S., Larkin, A. I. & Nagaoka, Y. Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system. *Progress of Theoretical Physics* **63**, 707–710 (1980).
- [136] Fukuyama, H. Hall effect in two-dimensional disorderd systems. *Journal of the Physical Society of Japan* **49**, 644–648 (1980).
- [137] Altshuler, B., Khmel’Nitzkii, D., Larkin, A. & Lee, P. Magnetoresistance and hall effect in a disordered two-dimensional electron gas. *Physical Review B* **22**, 5142 (1980).
- [138] Hikami, S. Anderson localization in a nonlinear- σ -model representation. *Physical Review B* **24**, 2671 (1981).
- [139] Altshuler, B. L., Aronov, A. G. & Lee, P. Interaction effects in disordered fermi systems in two dimensions. *Physical Review Letters* **44**, 1288 (1980).
- [140] Fukuyama, H. Effects of interactions on non-metallic behaviors in two-dimensional disordered systems. *Journal of the Physical Society of Japan* **48**, 2169–2170 (1980).
- [141] Kaveh, M. & Mott, N. Electron correlations and logarithmic singularities in density of states and conductivity of disordered two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14**, L183 (1981).
- [142] Uren, M., Davies, R. & Pepper, M. The observation of interaction and localisation effects in a two-dimensional electron gas at low temperatures. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L985 (1980).
- [143] Choi, K., Tsui, D. & Palmateer, S. Electron-electron interactions in gaas-al x ga 1- x as heterostructures. *Physical Review B* **33**, 8216 (1986).
- [144] Akira, I. *Electron Liquids* (Springer, 1998).
- [145] Chen, Z. *et al.* Dual-gate modulation of carrier density and disorder in an oxide two-dimensional electron system. *Nano Letters* **16**, 6130–6136 (2016).
- [146] Chaudhuri, R. *et al.* A polarization-induced 2d hole gas in undoped gallium nitride quantum wells. *Science* **365**, 1454–1457 (2019).
- [147] Lee, H. *et al.* Direct observation of a two-dimensional hole gas at oxide interfaces. *Nature Materials* **17**, 231–236 (2018).
- [148] Myronov, M., Sawano, K., Shiraki, Y., Mouri, T. & Itoh, K. Observation of two-dimensional hole gas with mobility and carrier density exceeding those of two-dimensional electron gas at room temperature in the sige heterostructures. *Applied Physics Letters* **91**, 082108 (2007).
- [149] Myronov, M. *et al.* Extremely high room-temperature two-dimensional hole gas mobility in ge/si 0.33 ge 0.67/si (001) p-type modulation-doped heterostructures. *Applied Physics Letters* **80**, 3117–3119 (2002).
- [150] Morris, R. *et al.* High conductance ge p-channel heterostructures realized by hybrid epitaxial growth. *Semiconductor Science and Technology* **19**, L106 (2004).
- [151] Von Känel, H. *et al.* High mobility sige heterostructures fabricated by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Microelectronic Engineering* **76**, 279–284 (2004).
- [152] König, U. & Schaffler, F. p-type ge-channel modfets with high transconductance grown on si

- substrates. *IEEE Electron Device Letters* **14**, 205–207 (1993).
- [153] Yamaguchi, T. *et al.* Low-temperature transport properties of holes introduced by ionic liquid gating in hydrogen-terminated diamond surfaces. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 074718 (2013).
- [154] Looi, H. J., Jackman, R. B. & Foord, J. S. High carrier mobility in polycrystalline thin film diamond. *Applied Physics Letters* **72**, 353–355 (1998).
- [155] Hayashi, K. *et al.* Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films. *Journal of Applied Physics* **81**, 744–753 (1997).
- [156] Jiang, N. & Ito, T. Electrical properties of surface conductive layers of homoepitaxial diamond films. *Journal of Applied Physics* **85**, 8267–8273 (1999).
- [157] Kaneko, M., Narita, I. & Matsumoto, S. The study on hole mobility in the inversion layer of p-channel mosfet. *IEEE Electron Device Letters* **6**, 575–577 (1985).
- [158] Shin, S., Park, Y., Koo, H., Song, Y. & Song, J. Gasb/ingaas 2-dimensional hole gas grown on inp substrate for iii-v cmos applications. *Current Applied Physics* **17**, 1005–1008 (2017).
- [159] Chu, R., Cao, Y., Chen, M., Li, R. & Zehnder, D. An experimental demonstration of gan cmos technology. *IEEE Electron Device Letters* **37**, 269–271 (2016).
- [160] Zhang, K., Sumiya, M., Liao, M., Koide, Y. & Sang, L. P-channel ingan/gan heterostructure metal-oxide-semiconductor field effect transistor based on polarization-induced two-dimensional hole gas. *Scientific Reports* **6**, 1–7 (2016).
- [161] Hahn, H. *et al.* P-channel enhancement and depletion mode gan-based hfets with quaternary backbarriers. *IEEE Transactions on Electron Devices* **60**, 3005–3011 (2013).
- [162] Reuters, B. *et al.* Fabrication of p-channel heterostructure field effect transistors with polarization-induced two-dimensional hole gases at metal–polar gan/alingan interfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 175103 (2014).
- [163] Shatalov, M. *et al.* Gan/algan p-channel inverted heterostructure jfet. *IEEE Electron Device Letters* **23**, 452–454 (2002).
- [164] Li, G. *et al.* Polarization-induced gan-on-insulator e/d mode p-channel heterostructure fets. *IEEE Electron Device Letters* **34**, 852–854 (2013).
- [165] Nakajima, A. *et al.* Generation and transportation mechanisms for two-dimensional hole gases in gan/algan/gan double heterostructures. *Journal of Applied Physics* **115**, 153707 (2014).

研究発表

投稿論文

1. Naotaka Kasuya, Satoru Imaizumi, Sylvain Lectard, Hiroyuki Matsui, Shun Watanabe, and Jun Takeya, “High carrier density, electrostatic doping in organic single crystal semiconductors using electret polymers” *Applied Physics Express* **12**, 071001 (2019). (“Spotlights 2019”に選出)
2. Naotaka Kasuya, Junto Tsurumi, Toshihiro Okamoto, Shun Watanabe, and Jun Takeya, “Two-dimensional hole gas in organic semiconductors” *Nature Materials* **20**, 1401–1406 (2021). (Featured by Mario Caironi “A solution for two-dimensional hole gases” *Nature Materials* ‘News and Views’ **20**, 1311–1312 (2021).)

第二著者以降の投稿論文

1. Shinya Kohno, Yu Yamashita, Naotaka Kasuya, Tsubasa Mikie, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Jun Takeya, and Shun Watanabe, “Controlled steric selectivity in molecular doping towards closest-packed supramolecular conductors” *Communications Materials* **1**, 79 (2020).
2. Hiroyuki ishii, Naotaka Kasuya, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose, Shohei Kumagai, Shun Watanabe, and Jun Takeya, “Gate induced modulation of electronic states in monolayer organic field-effect transistors” *Applied Physics Letters* **119**, 223301 (2021).

学会発表

国際学会

1. Naotaka Kasuya, Satoru Imaizumi, Shun Watanabe, and Jun Takeya, “High carrier density electro static doping in organic semiconductors with novel electret polymers” CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectronics, CEMS (Japan) (2019). (poster)
2. Naotaka Kasuya, Junto Tsurumi, Toshihiro Okamoto, Shun Watanabe, and Jun Takeya, “Two-dimensional hole gas in organic single-crystal semiconductors” Materials Research

Meeting 2021, Pacifico Yokohama (Japan) (2021). (poster)

国内学会

1. 糟谷直孝, 今泉暁, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “エレクトレットを用いた単結晶有機半導体への高密度キャリアドーピング” 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス (2018). (口頭発表)
2. 糟谷直孝, 今泉暁, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “エレクトレットを用いた単結晶ルブレンへの高密度キャリアドーピングと低温キャリア輸送” 日本物理学会 2018 年秋季大会, 同志社大学京田辺キャンパス (2018). (口頭発表)
3. 糟谷直孝, 今泉暁, Sylvain Lectard, 松井弘之, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “エレクトレットポリマーによる有機半導体単結晶への高密度キャリアドーピング” 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス (2019). (口頭発表)
4. 糟谷直孝, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “電気二重層トランジスタを用いた有機半導体単結晶薄膜における 2 次元ホールガスの形成と低温キャリア輸送” 日本物理学会 2020 年秋季大会, オンライン (2020). (口頭発表)
5. 糟谷直孝, 鶴見淳人, 岡本敏宏, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, “有機半導体単結晶における 2 次元ホールガス形成とキャリア輸送特性” 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン (2021). (口頭発表)

受賞

1. 第 1 回高密度共役若手会ポスター賞, 2021 年 7 月
2. 第 43 回応用物理学会論文奨励賞, 2021 年 8 月
3. 第 51 回応用物理学会講演奨励賞, 2021 年 11 月

謝辞

本博士論文は、筆者が東京大学大学院新領域創成科学研究科で行った研究成果を纏めたものです。

指導教官である竹谷純一教授，岡本敏宏准教授には、東京大学工学部応用化学科在籍時から6年間に渡り、始終暖かいご指導を頂きました。日ごろの研究に対する姿勢から、測定技術、成果の詳細な議論に至るまで様々なものを学ばせていただきました。深くお礼申し上げます。

本論文の副査をしていただいた有馬孝尚教授，岩佐義宏教授，原田慈久教授には、鋭いご指摘，ご助言を頂き，深く感謝致します。また岩佐義宏教授には東京大学 統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT) にて様々なコースワークの折にお世話になりました。心より感謝しております。また有馬孝尚教授には同プログラムにおける副指導教員として，博士前期課程在籍時から物性論に関するご指導をいただきました。ここに感謝申し上げます。

渡邊峻一郎准教授には、東京大学工学部応用化学科在籍時から6年間に渡り、始終暖かいご指導を頂きました。装置の使い方から測定データの解釈に至るまで一からご指導いただきました。また論文執筆においても成果物のまとめ方から表現に至るまで細かくご指導いただきました。心より感謝しております。

高柳英明特任教授には、量子デバイスとしての2次元電子系に関する詳細な議論をしていただきました。大変感謝しております。

物性研究所 勝本信吾教授，遠藤彰助教，中村壮智助教には、2次元電子系の基礎理論に関する詳細な議論をしていただきました。ここに感謝申し上げます。

広栄化学工業株式会社の今泉暁氏，Sylvain Lectard 氏には、共同研究においてイオン性ポリマー誘電体の評価及び議論から、適切な新奇ポリマーを設計・開発して頂きました。深く感謝しております。

佐々木真理助教，黒澤忠法助教には、日常の議論を通じて化学の観点からの様々な示唆を頂き，大変感謝しております。

熊谷翔平特任助教には、日ごろ研究を進める中で、多岐に渡る議論をしていただきました。日ごろの有機半導体に限らない多岐に渡る材料科学の議論は私の視野を広げてくださいました。心より感謝しております。

鶴見淳人博士には、有機半導体の物性研究に適切なデバイスの作製から、測定、データの解析に至るまで、熱心にご指導いただきました。特に日ごろの物理に関する議論によって、有機半導体のキャリア輸送に関する重要な知見を得られました。深く感謝しております。

山下侑特任研究員には、東京大学工学部応用化学科在籍時，まだ研究室に配属されて間もない頃から，研究室の作法や研究の進め方等に関してご指導いただきました。特にイオン性ポリマーのデバイス作製及び評価に関して，適切な指示をしてくださいました。心より感謝しております。

山村祥史博士には、東京大学工学部応用化学科在籍時から日ごろの研究生活においてお世話になりました。特に電界効果トランジスタの作製から評価に至る細かいご指導は、自身の測定技術の基盤となっております。大変感謝しております。

牧田龍幸博士には、東京大学工学部応用化学科在籍時から日ごろの研究生活においてお世話になりました。特に電界効果トランジスタの作製における低分子単結晶の塗布における絶縁膜の影響に関する深い知見が得られました。深く感謝しております。

本研究室の先輩及び後輩、スタッフの方々、またパイクリスタル株式会社の脇本貴裕氏、野沢汎氏、佐藤香代子氏、横井啓氏には研究を進めるに当たって、様々な面でお世話になりました。東京大学工学部応用化学科在籍時から同級生である沢辺千鶴氏、博士後期課程から同級生となった Hardy Martial David 氏には、日ごろの熱心な姿から多くの刺激を受け、励みとなりました。大変感謝しております。

最後に研究生活を常に支えてくれた家族に感謝します。本当に有難うございました。