

# 修士論文

高性能有機トランジスタの  
溶液プロセスによる作製を目的とした  
自己組織化単分子膜の改質

平成 26 年 2 月 6 日 提出

指導教員

染谷 隆夫 教授

関谷 毅 准教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻 染谷研究室

37-126424 伊藤篤義



## 目次

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 1. 序論 .....                          | 1  |
| 1.1. 研究背景 .....                      | 1  |
| 1.1.1. 電子デバイスの発展 .....               | 1  |
| 1.1.2. 有機トランジスタの歴史 .....             | 2  |
| 1.1.3. 有機トランジスタの課題 .....             | 4  |
| 1.2. 本研究の目的 .....                    | 5  |
| 1.3. 本論文の構成 .....                    | 5  |
| 2. 有機トランジスタと溶液プロセスの手法 .....          | 6  |
| 2.1. 有機トランジスタ .....                  | 6  |
| 2.1.1. 有機半導体分子 .....                 | 6  |
| 2.1.2. デバイス構造 .....                  | 7  |
| 2.1.3. 動作原理・数値解析 .....               | 8  |
| 2.2. プリンテッドエレクトロニクス .....            | 10 |
| 2.2.1. プリンテッドエレクトロニクス .....          | 10 |
| 2.2.2. 印刷用半導体材料 .....                | 11 |
| 2.2.3. 印刷プロセス .....                  | 12 |
| 2.3. 自己組織化単分子膜 .....                 | 14 |
| 2.3.1. 自己組織化単分子膜とは .....             | 14 |
| 2.3.2. 自己組織化単分子膜の形成機構 .....          | 15 |
| 2.3.3. 自己組織化単分子膜の表面改質手法 .....        | 16 |
| 2.3.4. 真空紫外光による自己組織化単分子膜の改質 .....    | 17 |
| 3. 作製と測定の手法 .....                    | 20 |
| 3.1. 有機トランジスタの作製 .....               | 20 |
| 3.1.1. 真空紫外光露光装置 .....               | 20 |
| 3.1.2. 作製プロセス .....                  | 21 |
| 3.2. 有機トランジスタの測定 .....               | 23 |
| 3.2.1. 電気特性・表面濡れ性 .....              | 23 |
| 3.2.2. 原子間力顕微鏡 (AFM) .....           | 23 |
| 3.2.3. X線光電子分光 (XPS) .....           | 24 |
| 3.2.4. 吸収端近傍 X線吸収微細構造 (NEXAFS) ..... | 24 |
| 4. 蒸着法で作製された有機トランジスタの評価 .....        | 25 |
| 4.1. 自己組織化単分子膜の特性 .....              | 25 |
| 4.1.1. 表面濡れ性の評価 .....                | 25 |

|        |                              |    |
|--------|------------------------------|----|
| 4.1.2. | 絶縁性能の評価.....                 | 26 |
| 4.1.3. | キャパシタンスの評価.....              | 26 |
| 4.1.4. | SAM の表面モルフォロジーの変化 .....      | 28 |
| 4.1.5. | XPS 測定 .....                 | 28 |
| 4.1.6. | NEXAFS 測定 .....              | 29 |
| 4.2.   | 有機トランジスタの特性.....             | 31 |
| 4.2.1. | 伝達特性の変化.....                 | 31 |
| 4.2.2. | 半導体膜の表面モルフォロジーの変化.....       | 33 |
| 4.2.3. | 大気安定性.....                   | 34 |
| 5.     | 塗布法で作製された有機トランジスタの評価.....    | 35 |
| 5.1.   | 塗布法の違いによる性能の変化.....          | 35 |
| 5.1.1. | ドロップキャスト法による成膜.....          | 35 |
| 5.1.2. | スピンコート法による成膜.....            | 37 |
| 5.1.3. | SAM 改質時間依存性.....             | 39 |
| 5.1.4. | 成膜回転数依存性.....                | 40 |
| 5.2.   | 複数の半導体材料の成膜.....             | 41 |
| 5.2.1. | C8-BTBT の成膜 .....            | 41 |
| 6.     | 様々な自己組織化単分子膜の改質.....         | 42 |
| 6.1.   | 様々な改質された SAM の特性.....        | 42 |
| 6.1.1. | 溶液プロセスによる半導体の成膜.....         | 42 |
| 6.1.2. | 絶縁性能の評価.....                 | 44 |
| 6.1.3. | フッ化オクチルホスホン酸に対する XPS 測定..... | 46 |
| 6.2.   | 様々な改質された SAM への半導体の蒸着 .....  | 48 |
| 6.2.1. | 伝達特性の変化.....                 | 49 |
| 7.     | 総括 .....                     | 52 |
| 7.1.   | 本研究のまとめ.....                 | 52 |
| 7.2.   | 今後の課題と展望.....                | 53 |
|        | 実績リスト .....                  | 54 |
|        | 国際学会発表（主著） .....             | 54 |
|        | 国際学会発表（主著以外） .....           | 54 |
|        | 参考文献 .....                   | 54 |
|        | 謝辞 .....                     | 59 |
|        | 付録 .....                     | 62 |
|        | 付録 A: 有機半導体の伝導機構.....        | 62 |
|        | 付録 B: NEXAFS 測定の物理 .....     | 64 |
|        | 付録 C: NEXAFS 測定の基礎理論 .....   | 67 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 付録 D: 波長 350 nm の紫外光の照射..... | 68 |
|------------------------------|----|

# 1. 序論

## 1.1. 研究背景

### 1.1.1. 電子デバイスの発展

1897 年に Joseph John Thomson によって電子の存在が確認されて以来[1]研究され続けた電気産業は、わずか 150 年ほどの間に高度に進化した。特に電流を制御することによって情報の処理を行うエレクトロニクス産業は電気産業の中でも他に類を見ないほど発展した。Thomas Alva Edison が 1883 年に発見したエジソン効果[2]を元にして John Ambrose Fleming が二極管を 1904 年に[3]、Lee De Forest が三極管を 1906 年に[4]それぞれ開発し、それらの真空管の開発によって高度な電流の制御が可能となりエレクトロニクス産業が興った。真空管は黎明期のコンピューター等の多くの機器に用いられたが、消費電力が大きいという問題や素子の寿命が短いという問題があった。これらの真空管の欠点を解消するために様々な素子に関する研究が行われ、最終的に真空管を置き換えたのがトランジスタであった。

1947 年、John Bardeen と Walter Houser Brattain がベル研究所で発見した点接触型トランジスタが現在のトランジスタにつながる最初の研究である[5]。その後 William Bradford Shockley Jr.も研究に加わり、1948 年にはトランジスタが増幅素子として利用できることが示された[6]（三人はこの功績により 1956 年にノーベル物理学賞を受けた）。トランジスタが発見され、いくつかの商品が開発された後しばらくは、歩留まりなどの問題からトランジスタは商業的に使い物にはならないと考えられていた。しかしその後、1955 年に東京通信工業（現：ソニー）が発売した高歩留まりのトランジスタラジオが契機となって一気にトランジスタが真空管に置き換わっていった。さらに、小型化していく中で回路の配線が指数関数的に複雑になるという問題（Tyranny of Numbers）も Jack St. Clair Kilby によって 1958 年に集積回路というアイデアが示されたことで解決した[7]（Kilby はこの功績により 2000 年にノーベル物理学賞を受けた）。その後研究が進み、集積回路技術を応用した初のトランジスタ製 CPU の Intel 4004 が Intel から発表されて以来、現在まで大いに研究が進んできた。トランジスタの製造技術は 1965 年に Intel 設立者の一人である Gordon E. Moore が提唱した[8]Moore の法則にほぼ沿う形で進歩してきている。Moore の法則とは 1.5 年でワンチップ上のトランジスタの数がほぼ 2 倍になるという法則である。ムーアの法則とトランジスタ数の関係を図 1 に示す。例えば Intel 製の CPU に関して考えると、トランジスタ数とそのプロセスルールは 1971 年の Intel 4004 の 2300 個で 10  $\mu\text{m}$  から 2013 年の 62-Core Xeon Phi の 50 億個で 22 nm まで進歩した。現在トランジスタと半導体は CPU に代表される電子産業のみならずインバーターなどの電機産業に進出している他、イメージセンサー、加速度センサー、温度センサーなどのセンシングに用いられることも多い。

これらの半導体素子の多くはシリコンを材料として作られており、他の材料としてもガリウムやゲルマニウム等の無機物が用いられている。このような無機物を用いて作製され

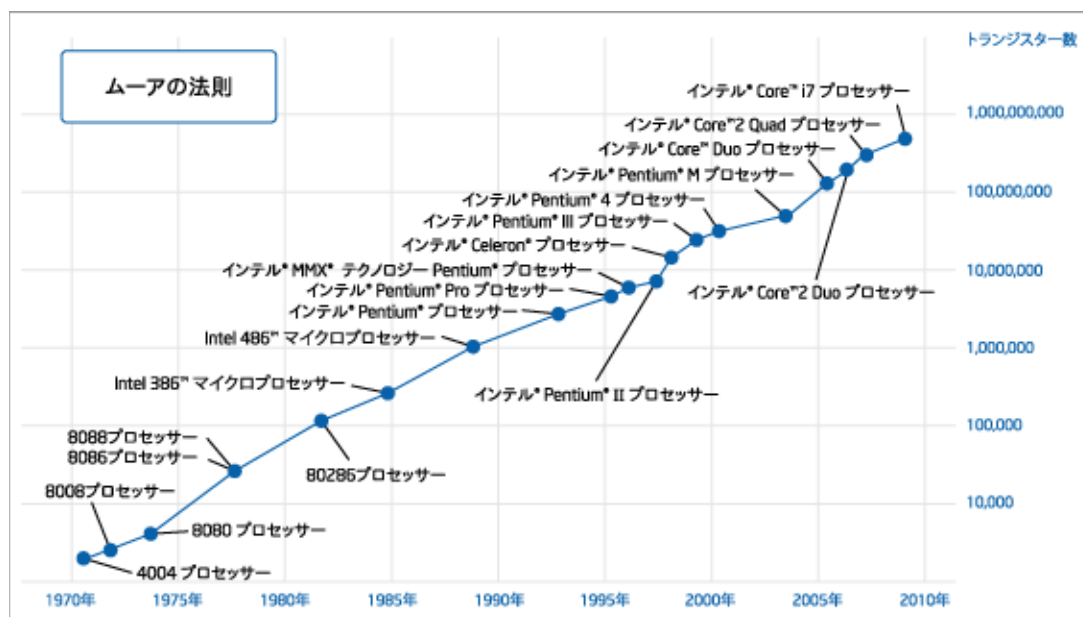


図 1 ムーアの法則とインテルプロセッサのトランジスタ数[2]

たトランジスタは、高い性能が出せる一方で、固く、小さく、高価であるという欠点がある。エレクトロニクスが高度に進化した結果、これらの欠点によって実現できない柔軟で、大面積で、安価に製造できる素子に対する需要が高まりつつある。そのわかり易い例のうちの 하나가ユビキタスコンピューティングである。1991 年、Mark Weiser はユビキタスコンピューティングという概念を提唱した[10]。これはメインフレーム、パーソナルコンピューターに続く第三の概念として考えられており、身の回りで意識せずにコンピューターを利用しているという状況を意味する。このユビキタスコンピューティングを実現するような素子として衣服にセンサーやコンピューターの機能が組み込まれているウェアラブルコンピュータや、部屋中の壁がセンサーで覆われている部屋などが考えられている。これらのいずれも、従来のシリコンを中心としたエレクトロニクスでは実現することができないため、次世代のエレクトロニクスに関する研究が盛んになっている。

### 1.1.2. 有機トランジスタの歴史

有機分子の電気伝導に関する研究の歴史は古く、1940 年ごろから写真の感光材料の研究の延長として始められていた。有機分子の電気伝導の研究では黒鉛が伝導性を持つことに関連して、多環芳香族化合物に対する電気伝導現象が研究の対象となった。研究のはじめには純物質を対象として研究が進められていたが、このころの有機分子は金属に比べて  $10^{10}$  程度も抵抗が高く、注目は集まっていなかった。このころの研究の例としては 1951 年の井口らのアザ芳香族型化合物の電気伝導性に関する研究などが挙げられる[11]。しかし 1954 年に赤松らによって発見されたペリレン臭素錯体が半金属程度の電気伝導性を示した[12] ことから有機分子の電氣的な特性が大きく注目されるようになり機能性有機材料に関する

研究が進められていった。その後 1984 年の工藤らの染料分子の電界効果移動度の測定[13]や、1986 年の肥塚らの有機分子を用いた電界効果トランジスタの報告[14]によって有機トランジスタが本格的に研究され始めた。研究の初め頃には  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [13]程度の値であった移動度も、現在では単結晶のもので  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [15]まで達している。この  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という移動度は現在ディスプレイの駆動などに応用されている a-Si TFT の移動度 (約  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) をはるかに超えているため、実用に向けた研究に期待が集まっている。

以上のような有機半導体に対する関心は、有機半導体の可撓性とその作製プロセスにある。一般に有機材料は、ファンデルワールス力による分子間相互作用によって凝集して結晶を形成する。そのため、結晶中においても格子歪みに対する耐性が高く、薄膜を折り曲げた場合にも結晶崩壊などは発生しにくいという特徴がある。これを活かしてプラスチックフィルム等の基板上に有機半導体を用いたデバイスを作製することで、フレキシブルな素子を作製することができる。現在報告されている最小曲げ半径は  $5 \mu\text{m}$  であり、これは無機まで含めた薄膜トランジスタのなかで最小のものとなっている[16]。

作製プロセスに関しては、二つの主要な利点がある。一つ目は低温でプロセスできるという点である。有機トランジスタのプロセス温度は一般的に室温から  $100^\circ\text{C}$  程度であり、この温度は他種の薄膜トランジスタと比較すると非常に低温である。他の半導体の例を挙げると例えば a-Si 薄膜トランジスタのプロセス温度は一般的には  $300^\circ\text{C}$  以上である。プロセス温度が低いことは、多様な基板上にデバイスを作製することができるという点で有利になる。一般的なプラスチックフィルムの耐熱温度は、 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  であるため (PEN フィルムはガラス転移温度が  $155^\circ\text{C}$ [17])、この基板上に a-Si 薄膜トランジスタを作製することはできない。しかし有機トランジスタはプロセス温度が低いため、プラスチックフィルム上への作製が可能である。このことから、有機トランジスタはフレキシブルデバイスの実現に向けた鍵であると考えられている。

二つ目は、印刷プロセスを利用してデバイスが作製できるという点である。有機分子は有機溶媒に溶解させることができるという特徴があるため、印刷プロセスを利用して様々な基板上にデバイスを作製するというプリンテッドエレクトロニクスを実現する有力な候補として考えられている。現在主流のデバイスであるシリコンのトランジスタでは、作製プロセスに高真空を必要とする等の技術的な課題が存在するため、作製コストを下げることやデバイスを大面積にすることが難しいとされている。しかしプリンテッドエレクトロニクスでは、一般に高真空は必要とされず大気中での処理が可能であるため、大面積に低コストでデバイスを作製できると期待されている。

以上のように有機トランジスタには従来のシリコンのデバイスにはない様々な特徴があるため、多くのアプリケーションに向けた応用が研究されている。その代表的な応用例であるフレキシブルディスプレイの他にも我々のグループはこれまでに、ストレッチャブルディスプレイ[18]、ロボット人工皮膚[19]、シート型スキャナ[20]、超音波イメージングシート[21]、点字ディスプレイ[22]、無線給電シート[23]などを発表した。また、近年埋込み



型センサー等の医療応用に向けて有機トランジスタを応用しようという試みが広がっているが、そのさきがけとして曲げ半径が非常に小さく柔軟性に富む有機トランジスタ[16]や、高温処理によって殺菌が可能な有機トランジスタ[24]を発表している。

### 1.1.3. 有機トランジスタの課題

前述の通り、有機トランジスタが従来のシリコントランジスタと比較して優れている部分は、機械的特性と印刷プロセスの二点である。このうち、機械的特性の部分については研究が進んでおり、現在では1  $\mu\text{m}$  のフィルムの上にデバイスを作製することに成功し、曲率半径も5  $\mu\text{m}$  以下が達成されている。この値は人体埋め込みデバイスまでもが実現できる値であるため、機械的特性については十分研究がなされたと考えられる。他方印刷プロセスによる有機トランジスタの作製にはまだ多くの課題が残されている。

有機トランジスタの性能指標としてよく使われているものに、移動度、駆動電圧、オンオフ比、大気安定性、解像度等がある。商用のデバイスを作製するためには、これらの指標のすべてにおいて同時に良好な水準を達成しなければならない。これらの項目は個別には商用に耐えうるレベルまで改善されている研究はあるが、そのすべてを同時に達成した研究はなされていない。

例えば移動度に関して言えば、材料やプロセスの研究が進む中で値が大きく向上しており、印刷で成膜された半導体膜でもp型で30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  (平均値は16  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) [25], n型で2.5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ [26]が報告されている。しかし前者に関しては駆動電圧が60 Vと非常に高く、後者に関しては大気中では不安定な特性を示すという欠点がある。

デバイスの印刷による作製は多くの研究がなされているが、その大部分で駆動電圧が高いという問題を解決できていない。その理由に、絶縁膜の厚さがある。有機トランジスタでは絶縁膜に高分子材料を用いるのが一般的である。しかし、高分子材料を欠陥なく平坦に作製しようとした場合、100 nm以上の厚さを確保しなければならないとされている。この高分子材料の厚みが原因で、有機トランジスタの低電圧駆動ができなくなっている。低電圧化に向けた研究例では金属酸化膜と自己組織化単分子膜のハイブリッド絶縁膜を用いた極薄絶縁膜がよく知られている[43]。しかしこの表面は疎水性であることが多く、印刷による半導体の作製が困難である。また、親水性の自己組織化単分子膜を用いた場合、全体に半導体のインクが成膜されてしまうので、漏れ電流が抑制できないという課題がある。

以上の印刷プロセスによる低電圧駆動有機トランジスタの作製に関する課題をまとめると

1. 印刷プロセスによって作製された有機トランジスタは一般に駆動電圧が高い。
2. 有機トランジスタの低電圧駆動に用いられている自己組織化単分子膜は一般に表面エネルギーが低いので、その上に半導体膜を印刷することができない。

という二点に集約される。特に低電圧駆動を目指した場合 2.の自己組織化単分子膜の表面エネルギーが低いという部分が主要な課題となる。

## 1.2. 本研究の目的

1.1.3 節で述べたように、印刷プロセスを用いた有機トランジスタの作製と有機トランジスタの低電圧駆動の両立は、有機トランジスタの商業化に向けて極めて重要な課題である。しかし現状では十分に両立されているとは言えない。そこで本研究では低電圧駆動の有機トランジスタに広く用いられている疎水性の絶縁膜（自己組織化単分子膜）の表面を改質し、親水性にすることを目的として実験を行った。この際、自己組織化単分子膜を完全に破壊するのではなく、表面のみを改質することを試みた。これによって自己組織化単分子膜の良好な特性を保持しつつ表面を親水性にすることを狙った。

本研究は以下の様な課題に分割してそれぞれの実験を行った。

1. 自己組織化単分子膜材料に対して真空紫外光によって改質を加え、その改質が自己組織化単分子膜に与える影響を詳しく調べる。また、改質膜が蒸着法によって作製された有機トランジスタの性能に与える影響を見る。
2. 改質された自己組織化単分子膜上への有機半導体膜の印刷プロセスを用いた成膜を行い、その成膜条件の最適化を行う。
3. 種類の異なる複数の自己組織化単分子膜に対して改質を行い、その改質が自己組織化単分子膜に与える影響を調べる。また、その上に印刷プロセスを用いて有機半導体膜を成膜することによって、当改質手法の持つ自己組織化単分子膜全体に対する効果の可能性を示す。

## 1.3. 本論文の構成

本稿は以下の全7章で構成されている。

- 第1章 本研究の背景及び目的について述べる。
- 第2章 有機トランジスタ及び自己組織化単分子膜の基礎知識について述べる。
- 第3章 本研究で用いた材料と有機トランジスタの作製方法について述べる。
- 第4章 自己組織化単分子膜の改質後の特性と改質が蒸着法を用いて作製されたトランジスタに与える影響について述べる。
- 第5章 自己組織化単分子膜上へ有機半導体インクを印刷することによって作製されたトランジスタの特性について述べる。
- 第6章 様々な種類の自己組織化単分子膜に対する改質の可能性について述べる。
- 第7章 本研究のまとめと今後の課題について述べる。

## 2. 有機トランジスタと溶液プロセスの手法

### 2.1. 有機トランジスタ

#### 2.1.1. 有機半導体分子

従来のエレクトロニクスでは半導体材料のほぼ全てがシリコンであり、特殊な用途に向けて III-V 半導体などが使われていた。しかし有機エレクトロニクスでは、候補となりうる半導体分子が無数にあり、また新しい有機半導体分子の合成も容易である。ここでは、有機半導体分子の一般的な分子構造と、その半導体特性の由来や分子構造と伝導型の関係などの電気的特性について概説する。

1.1.2 で述べた通り、有機エレクトロニクスに対する研究は多環系芳香族化合物について研究されてきた。現在でもほぼ全ての有機半導体分子が芳香族化合物に分類される。この理由は、分子上の  $\pi$  電子にある。一般的な有機分子において電子は共有結合によって電子対となってしまうため、伝導性に供与することはない。しかしベンゼン環に特別な安定性が見られるように、多環系芳香族化合物では  $\pi$  電子が非局在化している。この非局在化した  $\pi$  電子が金属における自由電子のような役割を果たし伝導性が確保されていると言える。

また、有機半導体分子で大気安定かつある程度の性能を示す分子は p 型の電気伝導を示すことが多い。これは先述の非局在化した  $\pi$  電子にあると考えられている。非局在化した  $\pi$  電子は分子上に充満している。そのため、伝導に際してはこの非局在化した  $\pi$  電子が流れ出し、分子全体としては負の電荷を帯びて伝導することになる。これはシリコンの半導体の伝導で例えるとアクセプタによって電子が不足してホールがキャリアになっていることに相当する。以上のような理由で、大気中で安定な有機半導体分子の伝導タイプとしては p 型が一般的になっている。実際の p 型有機半導体分子の代表としては図 2 に示す DNTT (a)、ペンタセン (b)、ルブレネン (c)などが挙げられる。

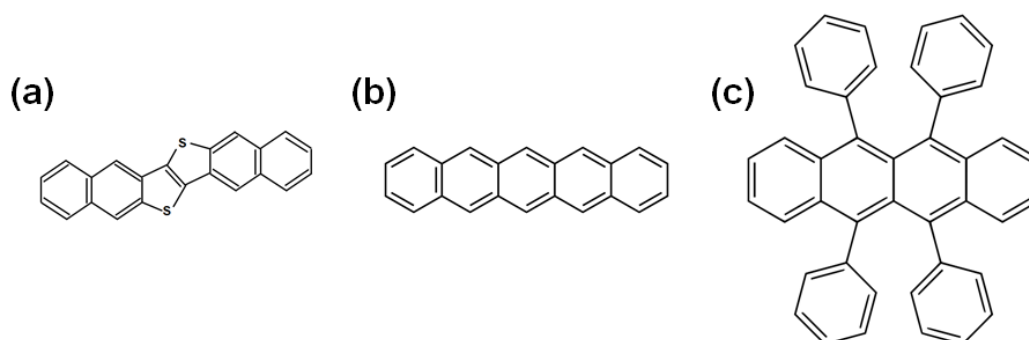


図 2 p 型有機半導体としてよく使用される分子 (a) DNTT (dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene) (b) ペンタセン (c) ルブレネン

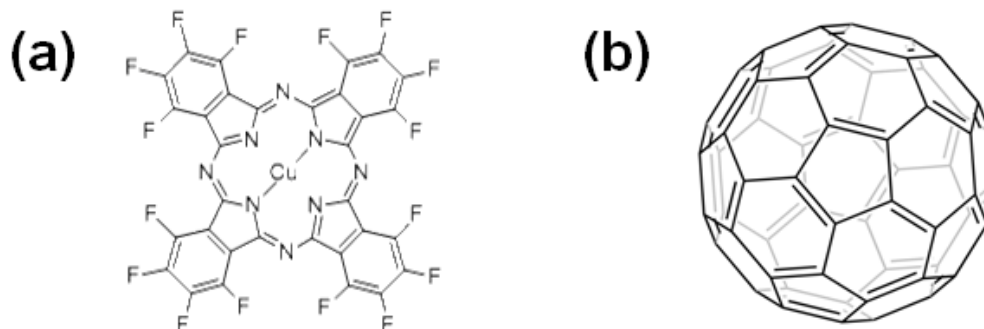


図 3 n 型有機半導体としてよく使用される分子 (a)  $F_{16}CuPc$  ( $F_{16}$  copper phthalocyanine)  
(b) フラーレン

一方、n 型の有機半導体分子の研究も進められており、現在では大気安定な分子も登場している。これらの n 型有機半導体分子は p 型有機半導体分子に比べて非局在化  $\pi$  電子の密度が薄くなるように設計されている。例えば  $F_{16}CuPc$ [27] という分子は n 型の半導体特性を示すが、これはそもそも p 型の半導体特性を示していた  $CuPc$  という分子の末端を F に置換することで、非局在化した  $\pi$  電子を F 原子の周囲に留め、全体としては電子雲が薄くなるように設計されている。しかしこの分子は、電子雲を薄くするために F を置換してしまったため、伝導キャリアもその F の周囲にトラップされてしまって分子全体の移動度が低下するという問題が起きている。そのため、移動度が  $CuPc$  と比較すると落ちている。またフラーレン ( $C_{60}$ ) を n 型半導体分子として使用することも考えられている。フラーレンの場合、分子が球体であるため、電子雲の密度が低い。そのため、n 型の半導体として動作し、しかも移動度が非常に高いことで知られている。しかし、球状の分子は平面の分子と比較して分子の安定性が低いため、一般に大気中で不安定な半導体となっている。

### 2.1.2. デバイス構造

薄膜トランジスタの構造は大きく四種に分けられる。図 4 にその構造を示す。まずゲート電極の位置によりトップゲート構造とボトムゲート構造(インバース構造)に分けられる。次にソースドレイン電極が半導体を挟んでゲート電極の逆側に位置する場合にはスタaggered 構造(staggered structure)、そうでない場合にはコープレーナー構造(coplanar structure)と呼ばれている。この四種にはそれぞれ長所と短所がある。

スタaggered 構造はコープレーナー構造と比較して高電流値が得られ、移動度も高く、コンタクト抵抗が低いというシミュレーション結果[28]が報告されている。この違いは電極からのキャリアの注入のされ方の違いのためである。図 5 に見るように、スタaggered 構造では電流は電極から面の経路で流れこむのに対して、コープレーナー構造では電極の端から流れこむだけになっている。そのため、コープレーナー構造では抵抗値が高くなり、

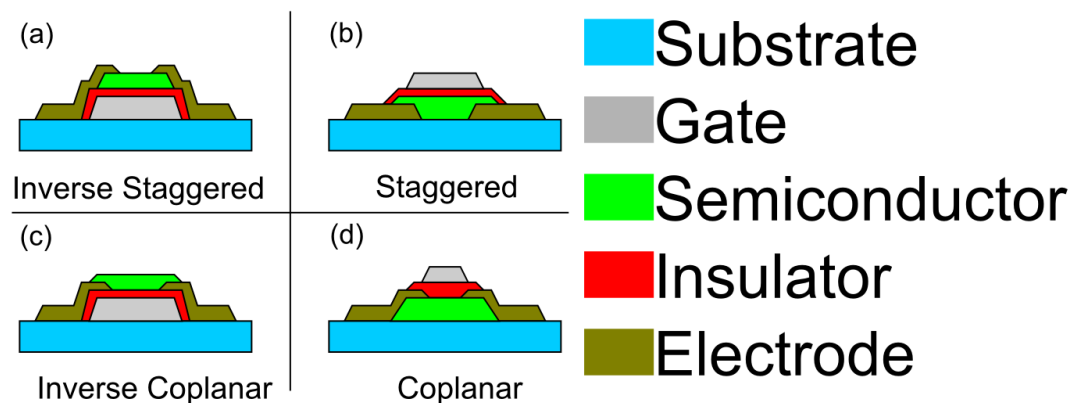


図 4 代表的な薄膜トランジスタの構造 (a) インバーススタガード型 (b) スタガード型 (c) インバースコープレーナー型 (d) コープレーナー型

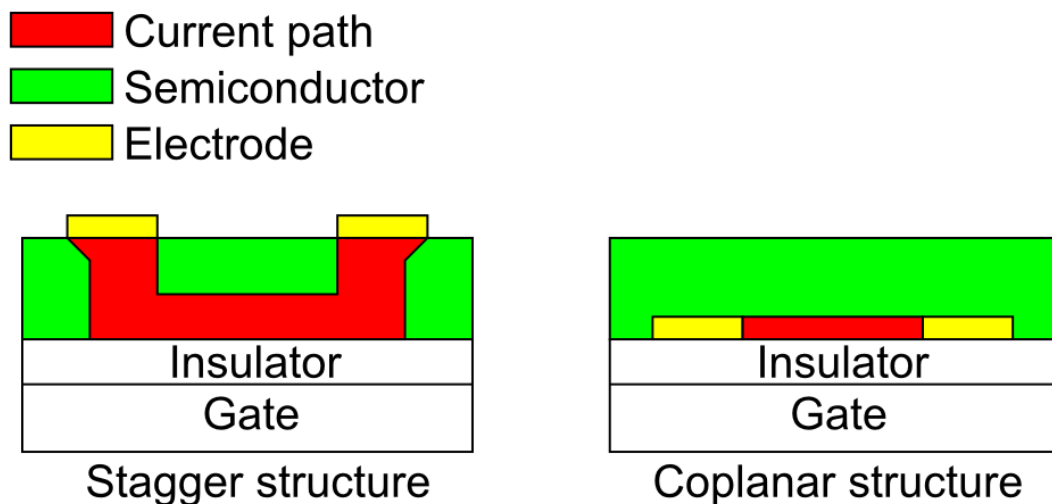


図 5 スタガード構造とコープレーナー構造の電流パスの違い

高い電流値がでないという。このため、半導体層の条件が同じ場合で電界効果移動度に一桁ほどの差が出ている。また一方で、ボトムゲートコープレーナー構造には半導体層成膜前に、全ての電極の成膜過程が終わっているという特徴がある。そのため、半導体層がプロセスによってダメージを受けないという大きな利点を持つ。このようにすべての構造に一長一短があるため、プロセス方法や使用材料によって適切な構造が選択される。

### 2.1.3. 動作原理・数値解析

無機半導体の一般的な MOS-FET におけるチャネルは、少数キャリアによって形成されている。つまり、ゲートに電圧を印加することによって半導体の伝導キャリアを反転させ、その部分の半導体における少数キャリアを表面付近に集めることでソースドレインの部分と同じ極性にして導通させている。一方有機半導体では、多数キャリアによってチャネル

を形成する．有機半導体は無機半導体のように共有結合で結晶を形成しているのではなく，ファンデルワールス力で凝集して結晶を形成している．そのため，結晶欠陥が生じやすく，無機半導体と比較すると圧倒的にトラップ準位が多い．そのため，ゲート電圧を印加しない状態では，キャリアがトラップされてしまい，チャネルが形成されない．そのためゲート電圧を印加することによって電荷を蓄積し，トラップ準位を埋めることによってチャネルを形成する．ゲート電圧がしきい値電圧を超えた時，チャネルが形成されたと考える．このように，チャネル形成の原理は無機半導体と有機半導体で異なるものの，その後のトランジスタの解析に関する取り扱いは，両半導体とも同様に考えることができる．

このため，移動度の解析などに際しては **MOS-FET** で使われている式をそのまま流用して解析している．流れる電流はゲート電圧の印加量によって変化し，具体的な表式は

$$I_D = \mu \frac{W}{L} C \left\{ (V_G - V_{Th}) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right\} \quad (V_D < V_G - V_{Th}) \quad (1)$$

$$I_D = \mu \frac{W}{2L} C (V_G - V_{Th})^2 \quad (V_D > V_G - V_{Th}) \quad (2)$$

である．式(2)では  $V_D$  が小さい時に右边第二項が無視出来るため，ほとんど線形であるとみなされる．そのため，式(2)は線形領域の式と呼ばれる．一方， $V_D$  が十分大きくなると電流の標識は式(3)となり，この式は電流値がドレイン電圧によらず飽和することから飽和領域の式と呼ばれる．

ところで，有機トランジスタは移動度が低く，直接的な移動度の測定を行うことが非常に難しい．そのため，移動度としきい値電圧の具体的な数字は，実験から得られた各種値を式(3)に当てはめて解析することによって得られる電界効果移動度を用いている．式(3)の両辺にルートをとると，

$$\sqrt{I_D} = \sqrt{\mu \frac{W}{2L} C (V_G - V_{Th})} \quad (3)$$

となる．よって横軸に  $V_G$  縦軸に  $\sqrt{I_D}$  をプロットしたグラフを描き，そのグラフの飽和領域における近似直線を

$$y = \alpha x + \beta \quad (4)$$

とすると，電界効果移動度としきい値電圧はそれぞれ

$$\mu = \frac{2L}{CW} \alpha^2, \quad V_{Th} = -\frac{\beta}{\alpha} \quad (5)$$

なお，以上の数値計算は **n** 型の伝導タイプを暗に仮定している．**p** 型のトランジスタにおいては飽和領域における電流値が負であるため，式(3)に関して両辺のルートを取る前に両辺にマイナスを掛けなければならない．しかし，その後の議論ではパラメータの計算には結局近似直線の傾きと切片しか利用していないため，全く同様に計算することができる．本研究においてもこの方法によって移動度としきい値電圧を計算した．

## 2.2. プリンテッドエレクトロニクス

### 2.2.1. プリンテッドエレクトロニクス

プリンテッドエレクトロニクスとはデバイスの作製に印刷技術に応用したエレクトロニクスのことである。ここで指す印刷技術とは露光などの限られた技術ではなく、インクジェット、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷等の一般に広く利用されている印刷機器全般の技術のことである。印刷によるデバイスの作製には様々なメリットが存在するが、とりわけ大面積性と作製コストの点で従来の作製装置に勝っている。

従来のエレクトロニクスを支えてきた半導体製造装置は、プロセスが複雑で、設備が高くて数も多く、スループットが小さいという欠点がある。また、CPU 等に代表されるように非常に高精細な加工ができるものの、有機トランジスタの主要な応用先であると目されている生体追従型センサーや大型ディスプレイなどの用途としては必要以上の精度であるため無駄が生じるとされている。

一方、印刷法によって作製されたデバイスは、動作速度などでは従来のシリコンベースのデバイスに遠く及ばないものの、大面積性と低コストでシリコンのデバイスに勝っている。印刷プロセスを応用する一番の利点はコストが下げられることである。プリンテッドエレクトロニクスに対する研究が進んだ今日、トランジスタを構成する電極、絶縁膜、半導体の全てを印刷の技術を用いて成膜することが可能となっている。そのため最終的には、現在のプリンターのトナーのようにそれぞれの材料を同じ印刷機に導入しておくことで、一台の設備でデバイスを簡単に作製できるようになることが期待されている。

またスループットについても印刷法によるデバイスは有利であると考えられている。現在シリコンベースのデバイスの作製に用いられているプロセスには、超高真空を必要とするプロセスが数多く存在する。真空チャンバーの大型化は非常に難しいため、大面積デバイスの作製に際しては真空プロセスでコストがかかってしまっている。また、露光装置の大きさに限界があることや、デバイスの蒸着などの膜圧やドーズ量の均一性などへの要求が厳しいことから、デバイスを極端に大面積化することは難しい。しかし印刷法によって作製されたデバイスは、単に大気中で印刷を行えば良いので特別な真空は必要としない。また膜厚などに関してもウエハ内における位置に関する依存性は存在しないため、大面積化に対する障害がない。

コスト面は、機能に着目するか面積に着目するかで有利不利が異なる。シリコンベースのデバイスは超微細加工ができるため、ひとつのデバイスにたいする集積度が非常に高い。そのため、チップそのものの値段は高くてもトランジスタ当たりの値段は安くあがる。一方で印刷法による作製は、簡単にデバイスが作製できるものの、シリコンベースのトランジスタほど集積度を上げることができない。そのため、トランジスタ当たりの値段はシリコンベースのデバイスに比べて高くなるものの、面積あたりの値段は大幅に低く押さえることができる。

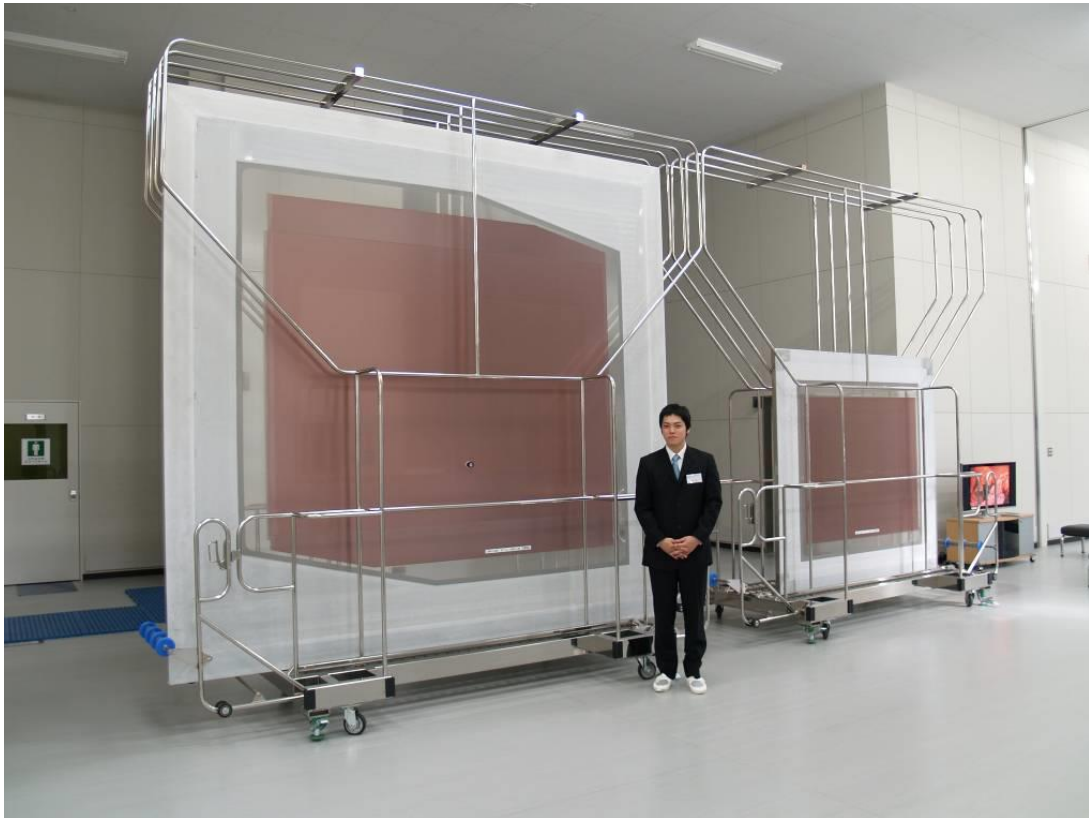


図 6 大面積デバイス作製用スクリーンマスク（東京プロセスサービス株式会社）

以上の大面積へのプロセスの容易さと、低速動作ながらも大面積に作ってもコストを低く抑えられるという特徴から、印刷法を用いて作製されたデバイスは、主に大面積なセンサーやディスプレイなどのヒューマンインタフェースに対する応用が期待されている。

ソニーは SID 2012 (Society for Information Display)で印刷法によって有機 EL ディスプレイを 500 ppi の精度で作製できると発表した[31]。また華南理工大学のグループは、全工程で印刷プロセスを用いて作製した OLED ディスプレイを発表している[32]。他にも、図 6 のような大面積のマスクを用いて印刷法を応用することによってビル一面の大きさのディスプレイを安価に作製したり、家庭用プリンターからアクティブなデバイスを印刷したりできるのではないかと期待されている。

### 2.2.2. 印刷用半導体材料

有機トランジスタは活性層として有機分子を用いているが、一般に有機分子は 2.1.1 で述べたように設計の自由度が高い。そのため、安定性や移動度などの各種性能の向上を目的として、すでに存在する分子に新たな官能基を負荷するということが盛んに研究されている。なかでも、有機トランジスタを用いたデバイスでは半導体層を印刷によって作製することに対して大きな期待が集まっているため、不溶性の高性能有機半導体分子にアルキル



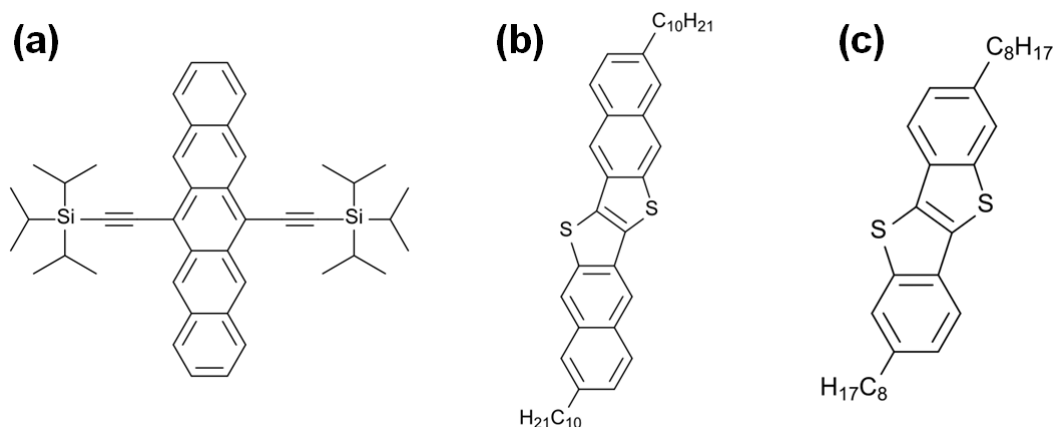


図 7 有機溶媒に対して溶解性を示す各種の p 型有機半導体 (a) TIPS-Pentacene[33] (b) C10-DNTT[34] (c) C8-BTBT[35]

鎖等を付加することで溶媒に対する溶解度をあげるという研究が注目を集めている[35].

図 7 に溶液プロセスが可能な p 型有機半導体の構造式をいくつか示す. それまでであった半導体分子に炭素鎖を修飾することで溶解度をあげたのが(a)のペンタセンに TIPS を付加したものと, (b)の DNTT に炭素数 10 のアルキル鎖を付加したものである. また, (c)の C8-BTBT (2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene) に関しては, BTBT 自体は単独で半導体として使われる例はないが, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> の部分が他の官能基で置き換えられた BTBT 誘導体が盛んに研究されている.

### 2.2.3. 印刷プロセス

低コスト, 大面積なエレクトロニクスの実用化に向けて, 様々な方式の印刷技術がトランジスタの作製にむけて研究されているほか, 新しい印刷技術も提案されている. ここでは, その一部を紹介する.

#### ■スクリーン印刷

スクリーン印刷は孔版印刷の一種であり, 現在はプリント基板のパターンの作製に使われている. スクリーン印刷はペースト状のインクを, スクリーンマスクの穴から押し出すことで基板上に成膜する. 一般的な絵や文字の印刷のためのマスクでは, スクリーンマスクは絹でスクリーンを形成し, 乳剤でパターンを作ることが多い. しかしエレクトロニクスのためのマスクの材料には特殊な金属が使われている. スクリーン印刷の利点には様々な材料に印刷でき, 曲面などにも印刷できることなどが挙げられる. 一方, 欠点としては他の手法に比べて版の耐久力が低いことや, 精密性に劣ること, 粘度の高いペーストを利用するために成膜された膜の厚さが厚くなってしまふことなどが挙げられる. デバイスの作製においては電極をスクリーン印刷によって成膜することが多い. 精密性に劣ると言われているものの, 現在では 10  $\mu\text{m}$  のラインアンドスペースで印刷ができる装置も販売され

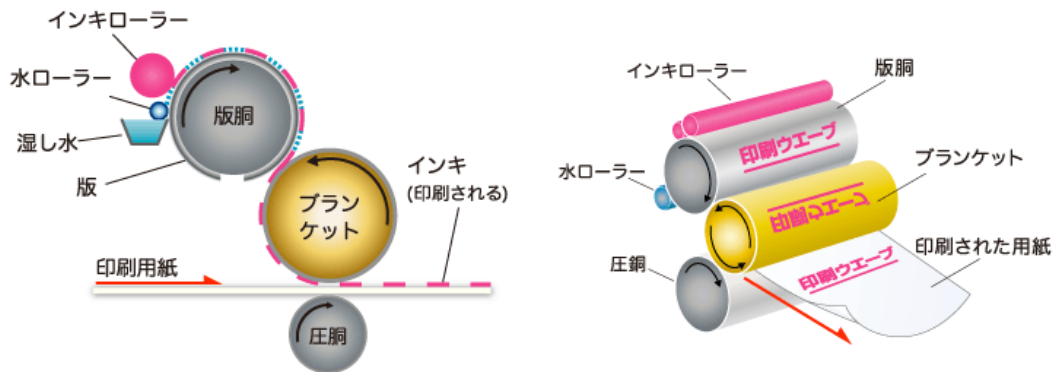


図 8 一般的なオフセット印刷の装置の概要図

(出典：印刷のウェーブ <http://www.wave-inc.co.jp/data/dtp/offset.html>)

始めている[36].

#### ■インクジェット印刷

インクジェット印刷とは、インクを微細な液滴にして基板上に噴きつけることによって印刷を行う技術である。他の印刷方法と比較して、版が必要ないという大きな特徴があるため熱心に研究が進められている。インクジェット印刷ではインクに対する要求が少ないため、様々な材料がインクジェット印刷によって成膜されている。半導体の印刷では特殊なインクジェット印刷を用いて単結晶薄膜を成膜することに成功している[25]ほか、一度の吐出で滴下される液滴の量が 1 fl 以下であるインクジェット装置を用いて、1  $\mu\text{m}$  のラインアンドスペースでソースドレイン電極を成膜した例も報告されている[37].

#### ■オフセット印刷

スクリーン印刷、インクジェット印刷は高精細なパターンが印刷できるものの、スループットがそれほど高くない。印刷手法でスループットが高いのはロール・トゥ・ロール (R2R) によるデバイスの生産であり、様々な研究が R2R のエレクトロニクスへの応用を目的として行われている。R2R にも様々なものがあるが、その代表的なものがオフセット印刷である。図 8 に一般的なオフセット印刷の装置の概要図を示す。以下に印刷手法を解説する。まず露光によって版胴と呼ばれるロールの表面の濡れ性をパターンニングする。次に版胴の親水性の部分に水を、疎水性の部分にインクを付ける。その後、ブランケットと呼ばれるロールにインクのみを転写し、最終的に基板上にインクを転写する。現在オフセット印刷は新聞や雑誌の印刷などの商業用の印刷物で広く使われている。印刷技術のエレクトロニクスへの応用を考えた場合、オフセット印刷の一番の利点は基板にダメージを与えないことである。これは、オフセット印刷は基板にインクを転写する際にロールと基板が接触しないためである。オフセット印刷はスループットもさることながら高精細なパターンが可能であるという特徴がある。実際の応用例としては、このようなオフセット印刷によって 500 ppi の精度で有機 EL の材料を塗り分けたという報告がソニーからなされている

他[31], チャネル長  $5\ \mu\text{m}$  以下のソースゲート電極を印刷したという報告もある[38].

#### ■新規開発印刷手法

これまで紹介した既存の印刷手法の他に, 特に高性能半導体膜の大面積薄膜の成膜を目的として, 従来の技術を応用した様々な印刷手法の開発が行われている. 単純な方法としては基板を傾けて基板上へ液滴を滴下するキャスト法[39]や, 液滴を基板に滴下した後, 基板を回転させるスピncコート法[35]といった単純な方法があるが, これらは非常に簡便なプロセスである一方で, 膜の結晶性の制御が難しいために材料の性能を十分に発揮させることができない. 例えば, 前述のスピncコート法と単結晶半導体膜が成膜できるダブルインクジェット法で, 同じ C8-BTBT という材料の成膜が試みられているが, スピncコート法では  $2\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度が報告されているのに対し, ダブルインクジェット法による膜では  $30\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が報告されている. このように半導体膜は成膜手法によって大きく移動度が変わってしまうため, 高移動度有機半導体膜の印刷を目的として様々な技術が提案されてきている. 半導体の結晶性をコントロールしつつ大面積に印刷することを目的とした溶液供給式エッジキャスト法[40]や, 様々な基板に対して有機半導体膜を転写することによって  $200\ \text{ppi}$  という精度で印刷ができるプッシュコート法[41]などを始めとして, 現在も多くの印刷法が提案されている.

## 2.3. 自己組織化単分子膜

### 2.3.1. 自己組織化単分子膜とは

自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers / SAM) とは, 有機分子が材料表面に化学的に吸着することで形成される単分子膜のことである. 後述するように SAM の成膜は分子の自己集積化作用を応用したものであり, 「自己組織化」という部分はこの特徴を表している. 自己組織化とは, 分子あるいは原子が自律的に秩序を持った構造を作り出す現象のことである. 単純な例としては過飽和溶液の中における結晶の析出などが挙げられ, 最も複雑な例で言えば DNA を元にした生物の細胞の複製なども自己組織化によるものであると考えられている.

SAM の形成に使われる分子を通例 SAM 分子と呼ぶが, SAM の形成に際しては通例液相, あるいは気相中に分散している SAM 分子が材料表面に吸着する. その際 SAM 分子は自己組織化作用によって非常に緻密な膜を形成し, 最終的に材料表面の全体を覆う. そのため SAM を利用することで材料表面全体の物性を変えることができるようになる. 例えば, 表面をアルキル基やフッ化アルキル基などの不活性な分子で皮膜することによって表面エネルギーを小さくすることができ, 防水性や汚汚性などを得ることができる. 逆にアミノ基 ( $-\text{NH}_3$ ) やメルカプト基 ( $-\text{SH}$ ) などの反応性の高い分子などで皮膜することで表面エネルギーを大きくすることができ, これによって表面の反応性を高められるほか, 様々な物質との密着性を向上させることができる.

SAM 分子が欠陥の少ない膜を形成することを活用した応用例が有機トランジスタの絶

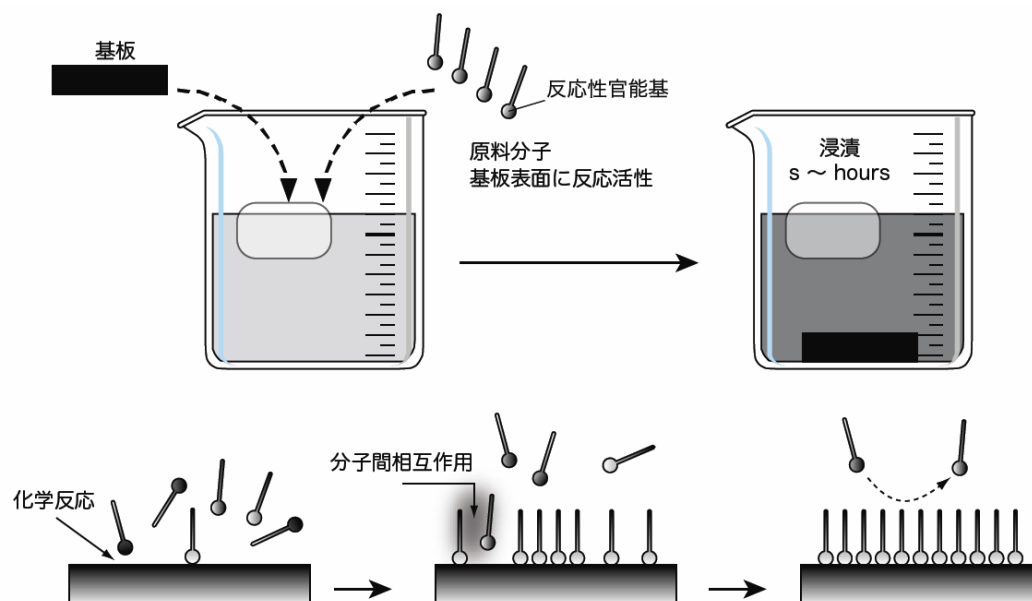


図 9 SAM の浸漬法による成膜過程[48]

縁膜への応用[43]で，SAM による修飾がないトランジスタと比較して漏れ電流を二桁程度低減することに成功している．SAM の修飾によって表面エネルギーを下げ，表面を保護している例として銅表面を保護するという研究があり，SAM の修飾を行うことによって表面の酸化などを防ぐことができるという[44]．この研究は TSV (Through Silicon Via) などへの応用が考えられている[45]．また逆に，表面にアミノ基やメルカプト基等を導入して表面の反応性を高めた例として，ガラス状炭素 (Glassy Carbon) 上へアミノ基及びメルカプト基を導入し，金ナノ粒子をその上に固定した研究[46]などがある．またそのような反応性を変更する用途以外にも，SAM が極薄膜を精密に形成することを利用して SAM をレジストとしてパターンニングに応用した研究[47]などもある．

### 2.3.2. 自己組織化単分子膜の形成機構

SAM は主に浸漬法によって成膜される．浸漬法以外の成膜法としては，抵抗加熱蒸着法に代表される気相成長法も古くから存在する．気相成長法による SAM の成長は溶媒を必要としないため廃液が少ないなどという利点があるが，真空系が必要となるという欠点もある．SAM 分子は常温常圧下においてその多くが液体または固体であるため，気相成長法のためには分子を気化させなければならない．そのため，一般に SAM の気相成長法による成膜では真空装置が必要になり，装置の大型化が難しいという欠点がある．これらの理由から，一般に SAM の成膜には浸漬法が用いられている．そこで本稿でも SAM の形成機構として浸漬法によるものを代表して紹介するが，気相成長法においても溶媒が液体から気体

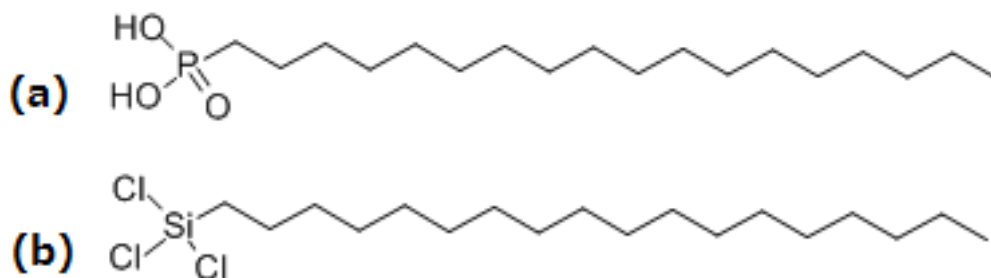


図 10 SAM 分子としてよく用いられている材料 (a) オクタデシルホスホン酸 (b) オクタデシルトリクロロシラン

に変わる以外は本質的に同様の機構で反応が進むと考えられている。

浸漬法による SAM の形成過程を図 9 に示す。SAM 分子は基板と結合する先端基 (head group) と表面の性質を決める末端基 (tail group) によって構成されている。SAM 分子をイソプロパノール等の有機溶媒に溶かした SAM 溶液に、SAM 分子と反応する基板を浸漬すると、SAM 分子の先端基が化学反応によって基板表面に吸着しはじめる。その後、SAM 分子はファンデルワールス力等の分子間相互作用によってお互いに集まり始め、次第に基板の表面全体に吸着していく。この時、表面に基板が見えているよりも、SAM 分子で覆い尽くされている方が熱力学的に安定であるため、SAM 溶液に浸漬された基板の表面はすべて SAM 分子で覆われる。このようにして反応が進み、SAM が形成されると、SAM 分子の先端基と末端基に反応がなければ SAM の上にさらに SAM が形成されることはない。このように、通常 SAM は自己停止型のプロセスであるため、非常に薄い膜（通例 2~3 nm 程度）を形成する場合でも成膜に関する操作を必要としないという特徴がある。

SAM を形成する分子は先端基に親水官能基が、末端基に疎水性の官能基が付いていることが多い。図 10 に代表的な SAM 分子としてオクタデシルホスホン酸とオクタデシルトリクロロシランの構造を示した。(a) に示すオクタデシルホスホン酸では先端基が酸性の構造になっており、この部分が基板と化学結合することによって SAM の形成が行われる。一方 (b) に示されたオクタデシルトリクロロシランでは、トリクロロシランの部分が先端基として働くことで SAM の形成が始まる。末端基に関しては両者ともにアルキル基であるため、表面の性質は似たものになるが、先端基の性質に影響されて SAM の密度などが微妙に異なり、薄膜トランジスタの絶縁膜などに応用した場合性質が異なる場合がある[43]。

### 2.3.3. 自己組織化単分子膜の表面改質手法

SAM を物質の表面に付加することにより、表面の性質を改変できることはよく知られている。また、SAM の成膜後に SAM の表面を改質することによって濡れ性を変えたり、通常の浸漬法のようなプロセスでは SAM の成膜が不可能な官能基で SAM の末端を置換した

表 1 SAM の改質手法とその出力

| 改質手法 | イオン線[49] | 電子線[50] | 中性プラズマ[51] | 真空紫外光[52] |
|------|----------|---------|------------|-----------|
| 出力   | 30 keV   | 1 keV   | 10 eV      | 6.9 eV    |

表 2 種々の化学結合とその結合解離エネルギー (BDE)

| 結合種 | P-O     | C=C     | C-F     | C-H     | C-C     | Si-S    | P-Al    |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| BDE | 6.19 eV | 6.18 eV | 5.07 eV | 4.28 eV | 3.61 eV | 3.03 eV | 2.21 eV |

りすることが可能となる。そのため、近年 SAM の改質に関連して多くの研究がなされている。表 1 に SAM の改質手法とその手法の出力エネルギーを示し、表 2 に種々の化学結合とその結合解離エネルギーを示す。基本的に SAM の改質では、SAM の表面に結合解離エネルギーよりも大きいエネルギーを持つ粒子を当てて結合を破壊するという方法が取られる。直接結合を破壊する以外の手法も幾つか提案されており、例えば SAM に対して影響を持たないグリーンレーザーによって基板の表面を熱することで SAM の脱離を促す方法[53]などが提案されている。

#### 2.3.4. 真空紫外光による自己組織化単分子膜の改質

SAM に直接光を当てることで改質するという方法は 1991 年に Dulcey らによって研究され始めた[54]。光による SAM の改質の研究のはじめごろは、官能基や結合に特有の光との相互作用を利用した改質が多かった。しかし 1997 年に杉村らが Xe エキシマランプを用いて広く一般の有機分子のマイクロパターニングを行う手法を開発した[55]。ここで杉村が使用した光源は波長 172 nm にピークがあるスペクトルをもつ光源であったが、これ以降様々な波長を用いた表面改質が研究されるようになった。特に注目された光が波長 10 nm から 200 nm の真空紫外光と呼ばれる光である。真空紫外光は波長が酸素や窒素の吸収帯よりも短い波長の光の総称で、真空中でなければ光が伝播できないことからこう呼ばれる。この真空紫外光は多くの化学結合の結合解離エネルギーよりも高いエネルギーを持つため、様々な物質の改質に応用できると考えられて研究が進められている。しかし研究が進んだ結果、同じ真空紫外光によるエッチングでも二つの異なるメカニズムによって SAM のエッチングが行われることがわかってきた。SAM 分子に光が吸収されて、その光が SAM 分子の結合を切断するというエッチングプロセスと、真空紫外光が SAM 表面付近の酸素分子と反応して酸素ラジカルを生成し、酸素ラジカルによって SAM 分子の表面を酸化することによって表面の改質を行うというエッチングプロセスが存在する。

SAM には多様な種類があるが、本研究でも使用した末端基がアルキル鎖の SAM についての議論を行う。末端基がアルキル鎖の SAM の表面はほぼポリエチレンのようになっているため、ポリエチレンの紫外線による改質についての議論が適用できると考えられる。い

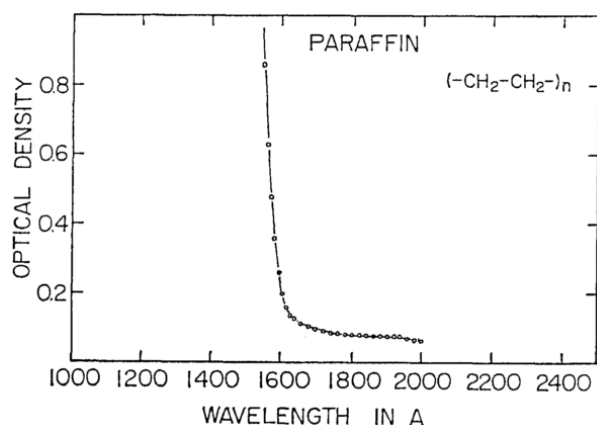


図 11 ポリエチレン（パラフィン）の紫外吸光スペクトル[57]

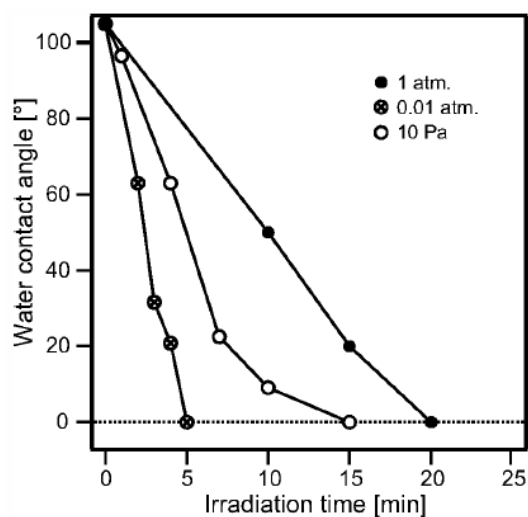


図 12 波長 172 nm の紫外光によるエッチングの気圧依存性[58]

くつかの波長の真空紫外光を用いて様々な炭化水素からなるポリマーを改質した研究があるが[56], この研究では  $7 \times 10^{-4}$  Pa という高真空下においては波長 172 nm の光ではポリエチレン表面は全くエッチングされなかったが, 146 nm 以下の波長の場合はエッチングが進んだと報告がなされている. この差は, ポリエチレンの吸光スペクトルに起因する. ポリエチレンは炭素や水素の  $\sigma$  結合に起因する吸光スペクトルを持ち, 吸収端はおよそ 160 nm であるという報告がある[57]. 図 11 にポリエチレン（パラフィン）の吸光スペクトルを示す. 172 nm の光はポリエチレンにほとんど吸収されないため, C-C 結合を解離するのに必要なエネルギーを持ちながら, 真空下ではポリエチレンをエッチングすることができない. つまり, 照射した紫外光がポリエチレンに吸収されない場合, 分子を構成する結合の結合解離エネルギーに関係なく紫外光が直接結合を断裂することはないということになる. このように, 吸収端よりも波長が短い紫外光を照射した場合, 紫外光は直接 SAM 分子内の結合を破断することによってエッチングをすることが可能となる.

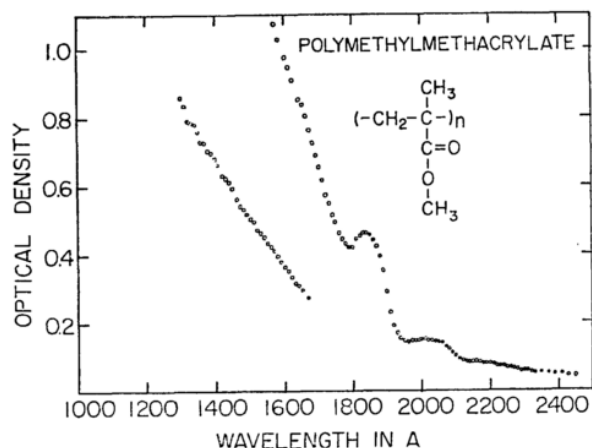


図 13 PMMA の紫外吸光スペクトル[57]

一方で、172 nm の紫外光を用いても、末端基がアルキル鎖の SAM の表面を改質できることが知られている[58]。この紫外光の照射は圧力がコントロールされた状態で行われ、大気雰囲気中 1 気圧、0.01 気圧、10 Pa でサンプル表面から 1 cm 離れた光源からそれぞれエッチングが行われた。結果を図 12 に示す。10 Pa よりも 0.01 気圧 (1013 Pa) でエッチングが進み、1 気圧では 10 Pa でのプロセスよりもエッチングが進まなかった。前述の通り真空下ではエッチングが進まないが、少量の酸素の存在下ではサンプルの表面付近で酸素ラジカルが発生することによってエッチングが行われると考えられている。大量の酸素が存在する場合、紫外光が放出された瞬間から酸素と反応してしまい、表面付近まで紫外光が届かないためエッチングが進まないと考えられている。酸素ラジカルによって SAM 表面が酸化されると、カルボキシ基やヒドロキシ基が表面にできる。しかし表面が完全に酸化されても反応はそこで止まるわけではなく、今度は紫外光によって SAM の表面の結合が切断されるようになる。カルボキシ基などがついた炭素鎖はポリエステルなどの単なる炭素鎖と比較して吸収端の波長が長いため (PMMA の吸光スペクトルを図 13 に示す)、波長 172 nm の紫外光でも直接結合を破断することができるようになる。これが酸素ラジカルによる SAM の表面処理法である。



### 3. 作製と測定の手法

#### 3.1. 有機トランジスタの作製

##### 3.1.1. 真空紫外光露光装置

1.2 で述べたように、実験の目的は真空紫外光を用いた自己組織化単分子膜の改質である。今回は実験のために新しい光源をウシオ電機株式会社と共同で開発した。新しく開発された光源はショートアークフラッシュランプといい、ほぼ点光源とみなせるような放電空間の小さいものである。一般的なフラッシュランプの図を図 14 (a)に示す。フラッシュランプを放物線形状の鏡の焦点部分に置くことで、平行光線を得る。フラッシュランプと鏡の配置を図 14 (b)に示す。この平行光によって、微細な加工ができる。

同様の波長をもつ大面積光源にエキシマランプが存在するが、フラッシュランプとエキシマランプで同条件下（マスクと改質対象基板のギャップが  $50\ \mu\text{m}$ ）で表面加工を行った場合、エキシマランプが  $10\ \mu\text{m}$  の L/S を解像できなかったのに対し、本研究に用いたフラッシュランプでは  $2\ \mu\text{m}$  の L/S の解像に成功している。またエキシマレーザーを利用することで、より高精度な L/S を解像することができると考えられているが、エキシマレーザーは現状で最大  $3\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$  程度の大きさにしか一度に照射することができず、大面積化には莫大

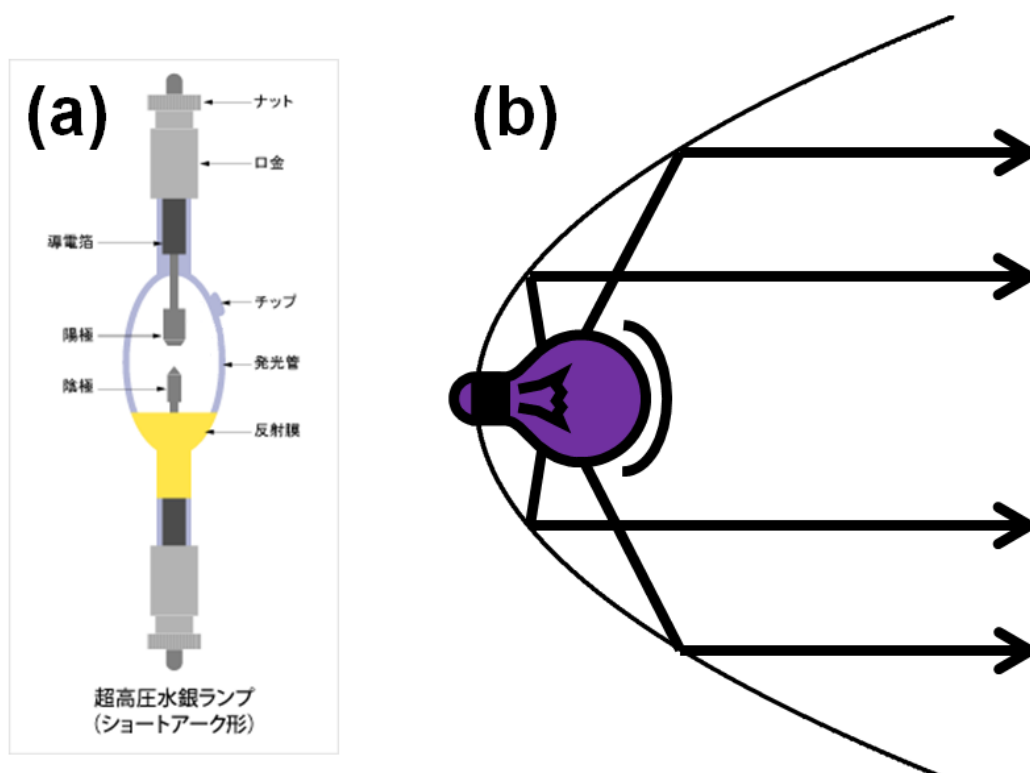


図 14 一般的なフラッシュランプの構造と、実験に使用した光源のシステム (a) 一般的なフラッシュランプの内部の構造[60] (b) フラッシュランプを平行光へ変換する光学系

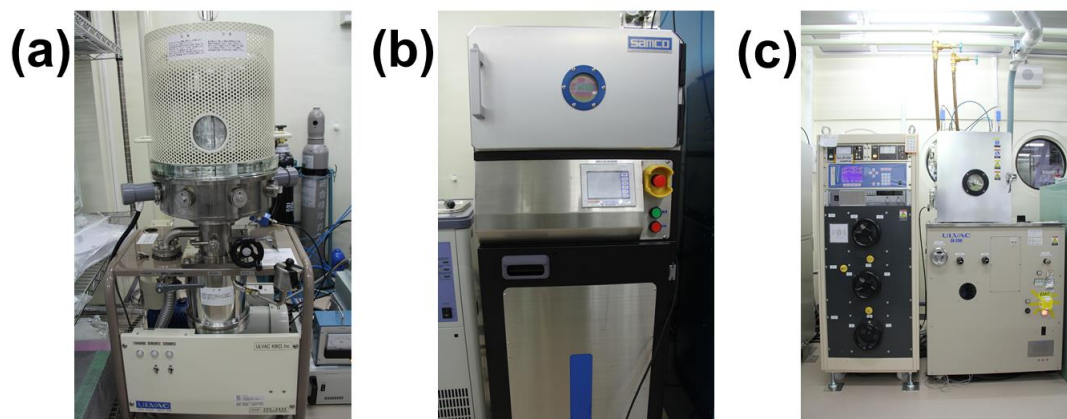


図 15 実験で使用した真空系装置 (a) 真空蒸着機 (VPC-260F / ULVAC) (b) プラズマクリーナー (PC-300 / SAMCO) (c) 真空蒸着機 (EX-200 / ULVAC)

なコストがかかるため、印刷による大面積へのトランジスタの作製には適さないと考えられている。本研究で使用した光源は  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  程度の大きさであるが、これはエキシマレーザー等と比較すると簡単に更なる大型化ができると考えられている。

### 3.1.2. 作製プロセス

今回実験に使用した有機トランジスタは主に蒸着法と浸漬法によって作製した。塗布プロセスによって成膜された半導体膜の評価を目的として、一部の実験で半導体膜を塗布法によって成膜した。以下にトランジスタの作製プロセスについて解説する。

#### ■ 基板

今回、基板は二種類の基板を使用した。一方は  $\text{SiO}_2$  基板で、もう一方は厚さ  $75\text{ }\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (UPILEX 75S, 宇部興産) である。 $\text{SiO}_2$  の表面は非常に平坦であるため、基板の形状がトランジスタの性能に影響を与えにくいとかんがえられる。そのため、複数の材料の比較や塗布法による半導体膜の成膜などの当研究室で用いていない材料を評価する際に使用した。一方、蒸着法によるトランジスタの作製では、上へ作製されたトランジスタとポリイミドフィルム上へ作製されたトランジスタでほぼ特性が変わらない[59]ため、改質後のSAM上へ蒸着法を用いて作製されたトランジスタの特性の変化を見る実験においては、ポリイミドフィルム上へトランジスタを作製した。

#### ■ ゲート電極

ゲート電極として、基板上へシャドーマスクを用いて蒸着されたアルミニウムを用いた。アルミニウムの伝導度は銅などにやや劣るものの、酸化アルミニウムが不動態皮膜を形成するため、酸素プラズマ処理などによって表面に簡単に絶縁膜を成膜できることからアルミニウムをゲート電極として使用している。ゲート電極は図 15 (a)の ULVAC の真空蒸着機を用いてアルミの細線を  $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  程度の真空中でタングステンフィラメントを用いて加

熱蒸着を行うことで約 40 nm 成膜した。

#### ■ ハイブリッド絶縁膜

ゲート絶縁膜にはアルミ酸化膜と SAM のハイブリッド絶縁膜を採用した。アルミ酸化膜は酸素プラズマ処理によってアルミニウム表面に酸化反応を起こすことで形成した。アッシング装置には図 15 (b)の SAMCO のプラズマクリーナーを用いた。プラズマの出力は 300 W で 5 分間処理した。このアルミ酸化膜は SAM の成膜のためのヒドロキシ基を準備する目的で成膜されるが、単独でも絶縁膜としての性能を示す。

SAM の形成は、アッシング処理によって表面の有機物が除去され、かつ表面が活性になっているうちに浸漬法によって成膜した。浸漬法という括りの中でも、SAM 分子によってプロセスが大きく異なることが知られている。本研究では 4 種類の SAM を成膜した。そのそれぞれの成膜法について以下に解説する。

##### 1. オクタデシルホスホン酸

オクタデシルホスホン酸分子をイソプロパノール中に 5 mM の濃度で超音波分散機によって溶解させたものを SAM 溶液とし、基板を SAM 溶液に室温 (25 °C 程度) で浸漬した。16 時間の浸漬後、基板を取り出し、イソプロパノールで洗浄した後にオーブンを 100 °C で 10 分間焼成した。

##### 2. フッ化オクチルホスホン酸

オクタデシルホスホン酸のプロセスと全く同様のプロセスで成膜した。

##### 3. オクタデシルトリクロロシラン

オクタデシルトリクロロシラン分子をトルエン中に 0.45wt% の濃度で溶解させたものを SAM 溶液とし、基板を SAM 溶液にホットプレートで 60 °C に加熱しながら浸漬した。5 分の浸漬後、基板を取り出し、アセトンとイソプロパノールで洗浄した後にオーブンで 60 °C で 10 分間焼成した。

##### 4. ヘキサメチルジシラザン

ヘキサメチルジシラザン分子を基板上へスピンコートによって成膜した。回転数と時間は 500 rpm で 5 秒処理した後に、2000 rpm で 20 秒処理した。その後アセトンとイソプロパノールで洗浄した後にオーブンで 60 °C で 20 分間焼成した。

#### ■ 有機半導体膜

本研究では三種類の有機半導体分子を用いて実験を行った。蒸着法によって成膜した有機半導体膜はゲート電極と同様にシャドーマスクを用いて真空蒸着法によって成膜した。真空度はおよそ  $9 \times 10^{-5}$  Pa 程度とし、蒸着機として図 14 (c)の ULVAC の真空蒸着機を用いた。蒸着によって成膜した有機半導体材料は DNTT を用いた。

また、塗布法によって半導体膜を成膜した実験では、二種類の半導体材料を用いて実験を行った。一方の材料は Merck 社から提供を受けた Lisicon S1200-1499 である。この材料はメシチレンを溶媒とした半導体溶液であり、半導体の成分は非公表となっている。もう一方の材料は C8-BTBT であり、C8-BTBT の分子をクロロホルム中へ 0.4 wt% の濃度で溶解し

たものを使用した。これらの半導体溶液を滴下法，またはスピコート法によって塗布し，大気中室温で放置することによって溶媒を揮発させることによって半導体膜を成膜した。

### ■ ソース・ドレイン電極

ソース・ドレイン電極もアルミ電極と同様にシャドーマスクを用いた真空蒸着法によって成膜した。真空度はおよそ  $9 \times 10^{-5}$  Pa 程度とし，蒸着機として図 15 (c)の ULVAC の真空蒸着機を用いた。材料として金を用いて膜厚はおよそ 80 nm とした。

## 3.2. 有機トランジスタの測定

### 3.2.1. 電気特性・表面濡れ性

有機トランジスタの電気的な特性は半導体パラメータアナライザを用いて(4155C, 4156C / Agilent)測定した。キャパシタンスの測定は LCR メータ(4284A / Agilent)を用いて行った。これらの測定はプローブステーションで行われた。

また，SAM の表面接触角の測定は JIS 規格に従い 2  $\mu$ l の液滴を表面に滴下し，その後真横から顕微鏡 (VHX-200 / Keyence) で観察することで行った。

### 3.2.2. 原子間力顕微鏡 (AFM)

SAM 上へ蒸着によって成膜した有機半導体膜の物理的な差を見るために，半導体膜の表面状態を観測した。観測に用いた装置は原子間力顕微鏡 (AFM) のタッピングモードである。AFM は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の一種であり，試料と探針の間に働く原子間力

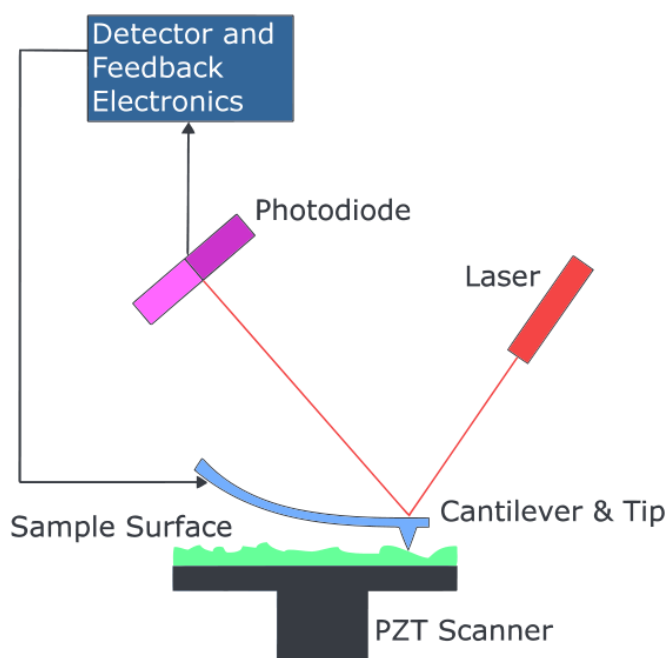


図 16 一般的な AFM の構成[61]

を検出して画像を得るという仕組みになっている。原子間力は全ての物体に働くため、試料の導電性に関係なく表面状態の観測を行うことができる。有機半導体膜は本来絶縁体であるため、AFMのような導電性を利用しない計測が適していると言える。

AFMにはいくつかの計測モードがあるが、今回はタッピングモードと呼ばれる測定原理を用いた。タッピングモードの測定では、圧電素子によってカンチレバーを振動させながら試料表面に周期的に接触させる。探針が試料表面に接近した場合、試料表面と探針間にはたらく原子間力によって探針の振動振幅が抑制される。また、離れた場合は振動振幅が増加する。このような探針の振動振幅を背面に当てたレーザーとその反射を読み出すフォトダイオードによって検出し、その振幅が一定になるように探針の垂直位置を移動させる。一般的なAFMの構成を図16に示した。この垂直位置の変化がそのまま表面の形状を変化に対応しているため、この手法によって高精度に表面の観察を行うことができる。このモードは表面に接触するだけで表面を傷つけることはないため、表面が柔らかい試料でも非破壊的に精確に測定することができる。有機半導体膜は非常に傷つきやすいため、このような非破壊的な検査手法は有機半導体膜の測定に適していると考えられる。

今回測定に使用したAFMはNanoScope IIIa / Veecoである。

### 3.2.3. X線光電子分光 (XPS)

X線光電子分光 (XPS / X-ray Photoelectron Spectroscopy) はX線をサンプル表面に照射し、サンプルから放出される光電子のエネルギーを測定することで、サンプル表面の構成元素と結合状態を調べる手法である。

エネルギー $h\nu$ のX線を照射した時、放出される光電子のエネルギー $E$ は結合エネルギーを $E_B$ とすると

$$E = h\nu - E_B \quad (6)$$

となる。光電子のエネルギーを測定することで、光電子の結合エネルギーを測定することができるが、この結合エネルギーごとの光電子の量を測定する。

### 3.2.4. 吸収端近傍X線吸収微細構造 (NEXAFS)

今回、改質された自己組織化単分子膜の表面状態を検査するためにNEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる軟X線の吸収構造を検査した。NEXAFSは物質表面に軟X線を当てて分子のX線吸収スペクトルを調べることで、分子の結合状態等に関して詳しく調べる手法である。NEXAFSの基礎理論に関する詳細は「付録B: NEXAFS測定の物理」に記した。この実験と結果の解析は共同実験者のLynn Loo教授ら（プリンストン大学）によって行われた。測定はNIST/DOW軟X線物質研究所 (NIST/DOW soft X-ray materials characterization facility) で行われた。

## 4. 蒸着法で作製された有機トランジスタの評価

本章では，真空紫外光を用いてオクタデシルホスホン酸の SAM の改質を行い，改質後の SAM の基礎特性を調べた．さらに，その改質後の SAM 上へ有機トランジスタを作製することで，SAM の表面改質が有機トランジスタの性能に与える影響の評価も行った．

今回実験に用いた真空紫外光装置では印加電圧，パルス周波数，照射時間を変更することができた．加えて，装置内部の改造も行うことができたが，本研究では印加電圧とパルス周波数を固定して，照射時間を変更することによって SAM への照射強度をコントロールした．なお，印加電圧は 600 V，パルス周波数は 10 Hz である．

### 4.1. 自己組織化単分子膜の特性

本節では，SAM 上への有機半導体の印刷プロセスによる作製を考えた場合重要となる表面濡れ性の変化と絶縁性能の変化を評価した．また，低 Z 分子（低分子番号の分子のこと）からなる物質の表面状態を詳しく調べるための手法である NEXAFS による測定を行うことによって，改質後の SAM の表面状態を詳しく調べた．

#### 4.1.1. 表面濡れ性の評価

半導体膜の溶液プロセスによる成膜に際して，表面濡れ性は最も重要なパラメータであ

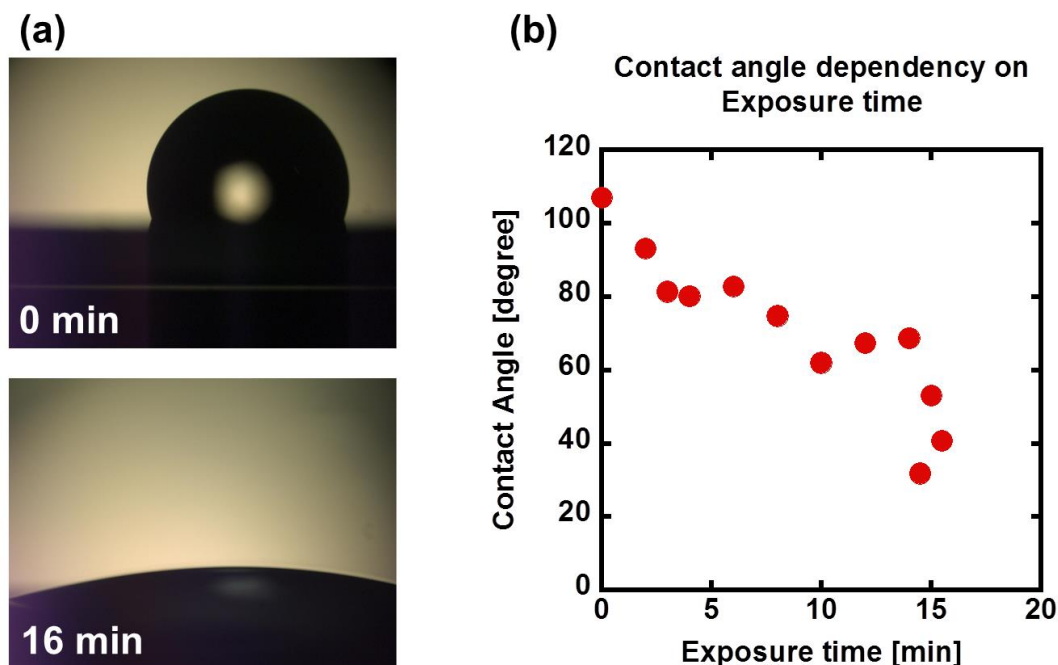


図 17 SAM 上の接触角測定 (a) SAM 上での液滴の様子 (b) 接触角の時間変化  
各照射時間でそれぞれ三回データを取り，その平均値を接触角の代表値とした．

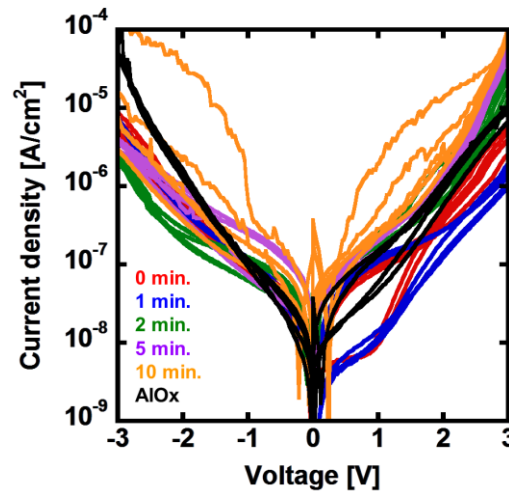


図 18 改質後の SAM の絶縁性能の時間依存性. 各サンプル 5 個のキャパシタについて絶縁性能を測定した.

る. そこで今回, SAM の表面改質を行った直後の SAM の接触角を測定することで, 表面濡れ性を測定した. 接触角の測定には  $\theta/2$  法を用いた. 液滴の写真と測定結果を図 17 に示す. 接触角は照射なし (便宜的に 0 min と表記) の時に最大で, 照射開始後直ちに低下し, およそ 14 分程度の照射で劇的に減少し, 以降液滴は図 17 (a) 下図のようにほとんど一様に広がって接触角の計算をすることが不可能となった. この実験から, SAM を当初の疎水性膜から親水性の膜へと真空紫外光を用いることによって改質することができるということが分かった.

#### 4.1.2. 絶縁性能の評価

SAM を改質し濡れ性を向上させる目的に, SAM を絶縁膜として機能させたままその上に半導体膜を溶液プロセスによって成膜したいというものがある. そのため, SAM の改質による絶縁性能の変化は非常に重要な要素である. 今回, SAM を絶縁膜に用いたトランジスタの通常の駆動電圧である 2 V よりやや大きい範囲で絶縁性能の評価を行った. 実験結果を図 18 に示す. 短時間ではリーク電流はあまりかわらないものの, 10 分の照射では膜が不安定になってリーク電流が大きく増加していることがわかる.

#### 4.1.3. キャパシタンスの評価

絶縁膜に求められる電気特性の中で重要なパラメータのうちの 1 つがキャパシタンスの値である. 2.1.3 項の式(4)を参照すると, キャパシタンスの値でトランジスタの電流値が決まるとされている. このため, シリコンなどでも high-k 材料と呼ばれる高比誘電率の材料を用いたトランジスタの研究が盛んに行われている. SAM の改質を真空紫外光によって行うと, 表面から酸化されてエッチングが進んでいくと考えられていることは 2.3.4 項で既に



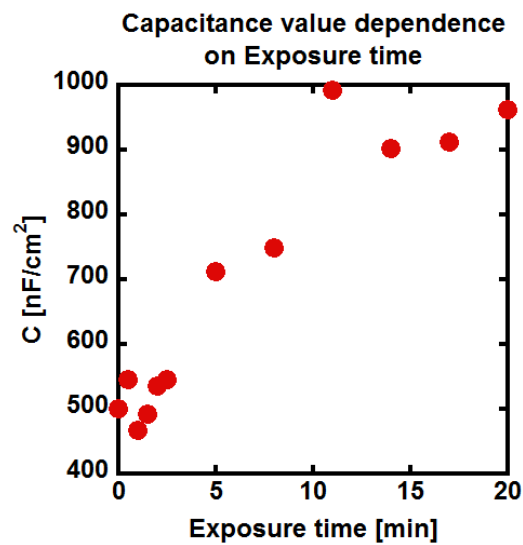


図 19 SAM 膜を用いた絶縁膜のキャパシタンスの時間依存性

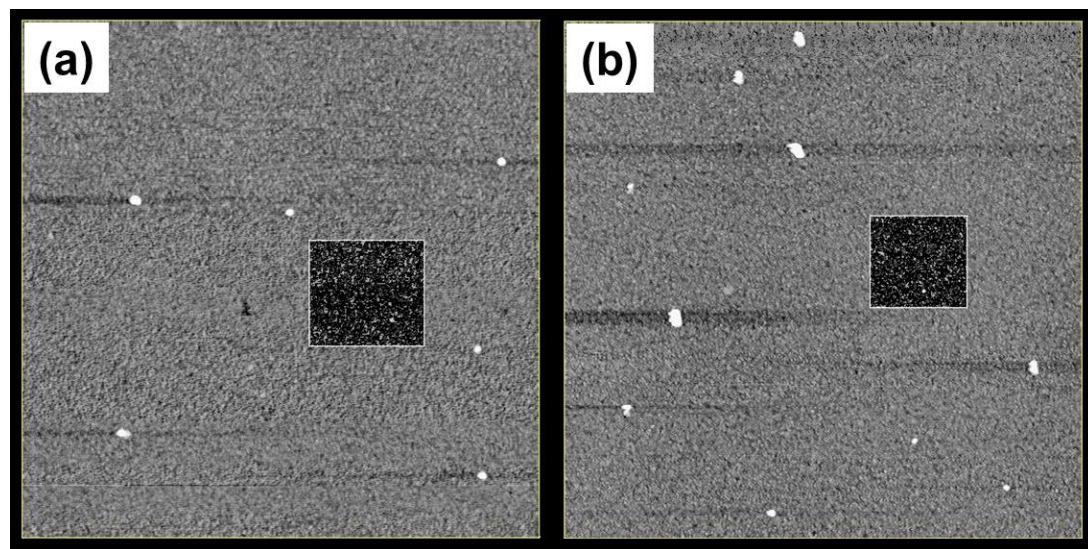


図 20 SAM の表面モルフォロジーの比較. 表面のゴミの影響を取り除くため、四角く囲った部分で表面の RMS 値を比較した. (a) 改質前 (b) 改質後

述べた通りである．このことが正しければ，SAM の厚みは照射時間に応じて減少していくことになる．SAM は表面が酸化されるだけであるから全体の比誘電率は変わらないと仮定すると，SAM の厚みだけが減少していくことになるため，キャパシタンスは照射時間に応じて増加することになる．

キャパシタンスと照明時間の関係を図 19 に示す．予想通りに，照射時間に対してキャパシタンスがほぼ単調に増加している．また，10 分以上の照射ではキャパシタンスの増加量が減っている．これはほぼ全ての SAM が照射によって取り除かれた結果，SAM の下部



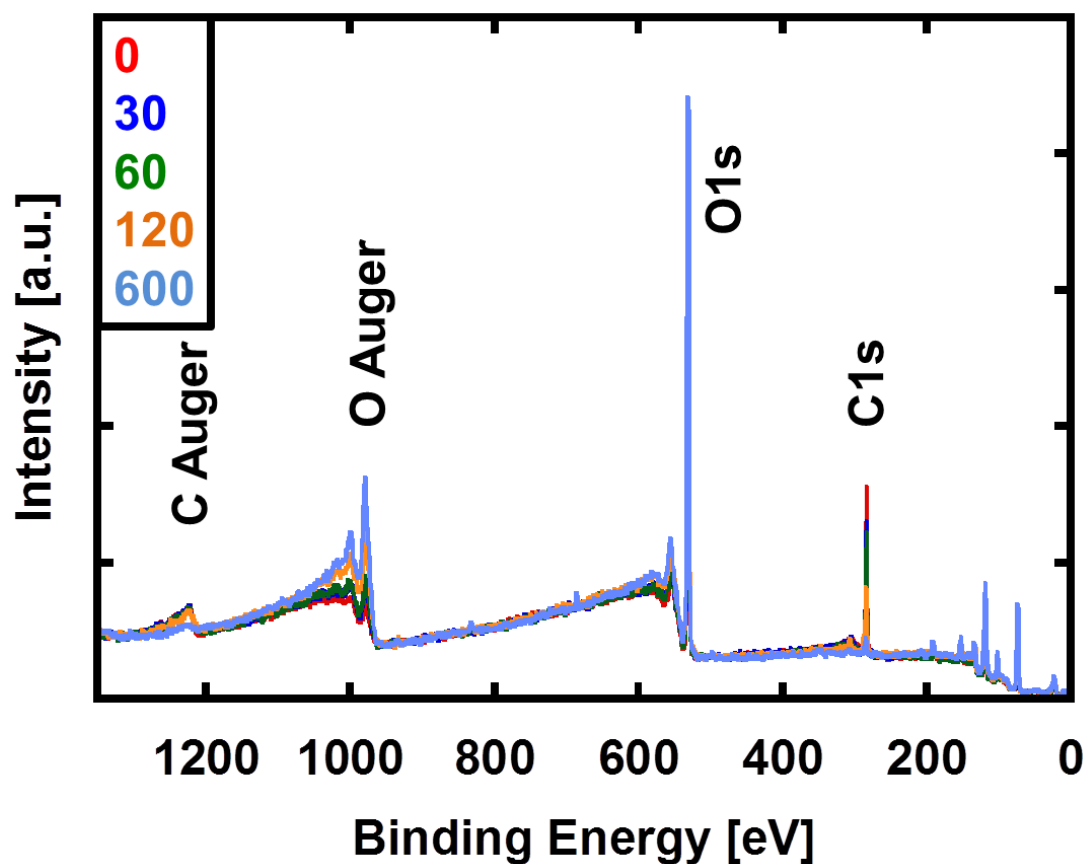


図 21 XPS による表面の分析結果

の酸化アルミニウム層が露出してそれ以上絶縁膜に変化が起きなくなった結果であると考えられる。

#### 4.1.4. SAM の表面モルフォロジーの変化

改質によって SAM の表面に物理的な損壊が起きていないかを調べるため、SAM 表面のモルフォロジーを AFM によって観察した。図 20 に撮影した画像を示す。微細なゴミを除いて表面の粗さを比較するために、四角く囲った領域に対して RMS 値を測定した。改質前の RMS 値は 0.869 nm で、改質後の RMS 値は 0.864 nm であった。このことから、改質の前後で表面が物理的に荒くなるということはないとわかった。

#### 4.1.5. XPS 測定

濡れ性やキャパシタンスの変化が何に起因するのかを調べるために XPS による SAM の表面の解析を行った。XPS で測定したサンプルは未改質のサンプルと、改質時間が 30 秒、60 秒、120 秒、600 秒のサンプルである。

図 21 に XPS の測定結果を示す。ここでは、代表的な線である改質なし（0 秒）のサン

表 3 XPS によって解析した定量値一覧

| 改質時間  | C    | F   | O    | Al   | P   |
|-------|------|-----|------|------|-----|
| 0 秒   | 46.2 | 0.6 | 34.8 | 16.4 | 2.0 |
| 30 秒  | 39.6 | 0.4 | 40.0 | 17.7 | 2.3 |
| 60 秒  | 36.2 | 0.6 | 42.8 | 18.1 | 2.3 |
| 120 秒 | 20.6 | 0.6 | 55.6 | 20.7 | 2.5 |
| 600 秒 | 6.6  | 1.2 | 65.2 | 24.4 | 2.6 |

プルと 600 秒の改質を加えたサンプルを比較する．両者を見比べると，まず C1s の軌道に対するスペクトルが違うことが分かる．結合エネルギー280 eV 付近に存在する C1s のピークは改質後と比較して改質前に高い値を示している．また，改質時間に応じて徐々にピーク値が減少している．このことは，真空紫外光の照射によって C-C 結合，もしくは C-H 結合に与する C 原子が段階的に減少していることを示す．次に気づくのが O1s に対するスペクトルが違うことである．結合エネルギー525 eV 付近のピークがそのスペクトルであるが，見て分かるように改質後のピークは改質前のピークよりも大きくなっている．このことから，真空紫外光の照射によって，わずか 2 nm の厚みの炭素鎖が酸化によって段階的に除去されていることが分かる．

また，今回の XPS の測定から，改質前のサンプルと改質後のサンプルのそれぞれに関して成分構成比を解析した．この成分構成比は全体の元素の総量を 100 とした時の相対的な値である．結果を表 3 に示す．C と O に関してはスペクトルのグラフからわかることと変わらない．すなわち，改質によって炭素鎖が段階的に除去され，表面が酸化されているという事実である．それに加えてリンの部分に着目すると，改質前と改質後で量がほとんど変わっていないことが分かる．これが意味するのは，SAM の末端基がほとんど減っていないということである．つまり，SAM に対する真空紫外光の照射は，SAM の末端基だけを酸化して改質し，SAM からの分子の脱落などを引き起こさないということを意味している．この結果によって，SAM を残しその優れた特性を保持しつつも表面のみを改質できているということが示された．

#### 4.1.6. NEXAFS 測定

XPS の測定では分からない分子の配向などを調べるために，NEXAFS による SAM 分子の表面解析を行った．以下に解説する分子配向などの解析法に関しては，「付録 C: NEXAFS 測定の基礎理論」で詳しく解説している．今回 SAM を酸化アルミニウム上へ成膜し，その後真空紫外光によって改質した．改質条件は改質なし，1 分，2 分，5 分，10 分，20 分である．試料の計測結果を図 22 に示す．最初に，スペクトルが明瞭に計測されている改質なしのデータに着目する．290 eV 付近を境界として二つの目立つピークがあることがわかる．

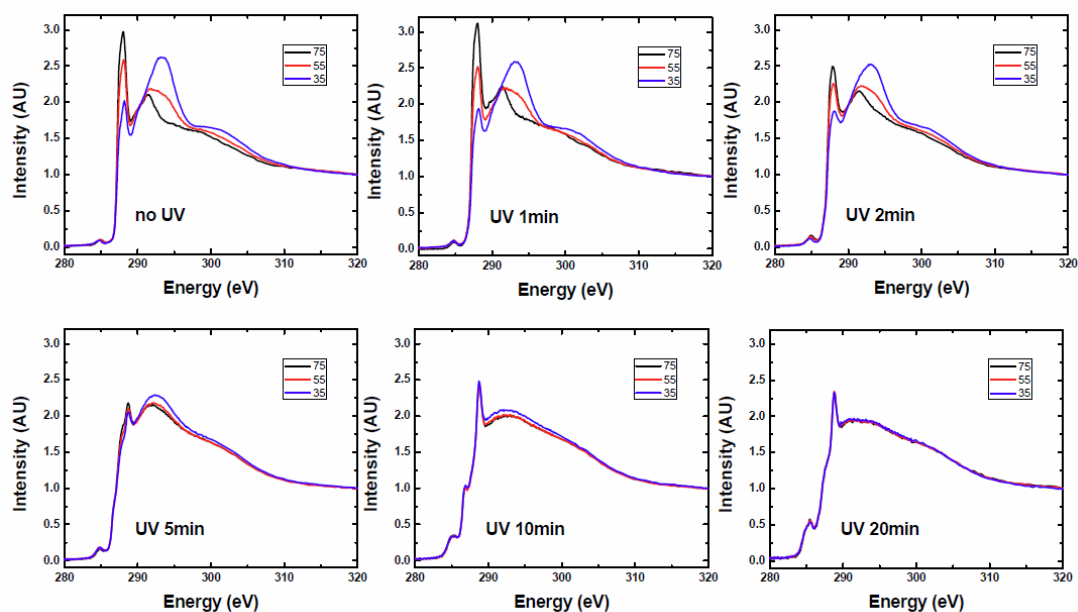


図 22 真空紫外光を 0 分から 20 分間照射した SAM の NEXAFS 測定の結果

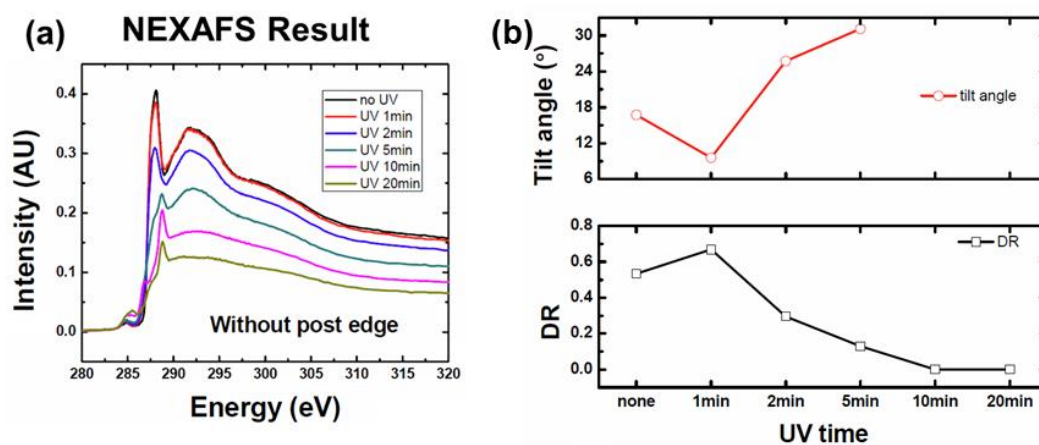


図 23 (a) NEXAFS のスペクトルの重ねあわせ (b) 二色比と、それから計算した SAM の結合角

この二つのピークが炭素鎖（C-C 結合及び C-H 結合）のピークである．290 eV よりも低エネルギーのピークに着目すると，入射角が大きくなるにつれてピーク強度が増加していることから，このピークは C-H 結合のピークであると言える．また，290 eV よりも高エネルギーのピークに着目すると，入射角が大きくなるにつれてピーク強度が減少している．このことから，このピークは C-C 結合であると言える．これら二つのピークは照射時間が長くなるにつれて減少していき，UV 20min のデータでは入射角依存性がなくなっている．これは炭素鎖が無配向であることを意味し，すなわち SAM の炭素鎖がことごとく除去されて

しまったことを示している。

全ての試料のスペクトル（入射角は  $55^\circ$ ）を重ねあわせたものが図 23 (a)である。ここから分かるように、入射角と強度を揃えて照射を行った場合、表面状態に応じてスペクトルの強度を比較することができる。287 eV 程度のエネルギーにピークを持つ結合は C-OH 結合であるが、照射時間が比較的短いものはここにピークを持っている。また、照射が進むとスペクトルがシフトして 289 eV にピークを持つようになるが、このピークは C-H 結合を表している[62]。また、スペクトルの変化から計算した二色比と、二色比から計算した炭素鎖の傾きを図 23 (b)に示す。このように、照射時間が短い時にはほぼ直立しているものの、照射するにつれて傾きが大きくなっていることが分かる。また、10 分以上の照射では表面が無配向になってしまう。これは 10 分以上の照射で炭素鎖がほぼ完全になくなっていることを示している。これらのことを総合すると、照射するにつれて炭素鎖が短くなっていくとともに、炭素鎖が倒れてしまうために絶縁膜の厚さが減少していると言うことができる。これはキャパシタンスの測定結果に一致している。

## 4.2. 有機トランジスタの特性

本節では、改質後の SAM 上へ蒸着法によって作製したトランジスタの性能の評価を行った。この評価では実際に改質した SAM をデバイスに応用した場合に、通常作製される蒸着法によるトランジスタとどのような性能の差がでるかということを調べた。具体的にはトランジスタの基礎的な特性である伝達特性の測定を行った。また、半導体膜の様子を調べるために表面の AFM 像を撮影した。さらに改質によって SAM の絶縁膜としての大気安定性を、改質された SAM 膜上に蒸着によって作製されたトランジスタの移動度の変化を通して評価した。

### 4.2.1. 伝達特性の変化

今回, SAM への改質がトランジスタにどのような影響を与えるかを調べる為に,  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度のデバイスが安定して作製できる条件を用いてデバイスを作製し, その伝達特性の変化を見た。

図 24 に測定結果を示す。図 24 (a) は改質を加えていない SAM 上に作製したトランジスタの伝達特性であり、図 24 (b) はそのトランジスタの出力特性である。このトランジスタの移動度は  $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  で、ON/OFF 比は  $10^5$  程度であった。図 24 (c) は複数の条件で改質を行った SAM 上に作製したトランジスタの伝達特性の違いを並べたものである。ここでは改質時間として改質なし (0 min と表記)、5 分、20 分を選択し、それぞれの性能を比較した。改質時間が増えると共に、オン電流が減少し、オフ電流が増えているのがわかる。また、リーク電流も改質時間が増えるとともに増加していき、デバイスの性能は大きく劣化したことがわかる。図 24 (d) に、更に改質時間を細かく変化させた場合の移動度の変化を示した。無改質のデバイスでは  $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という高い移動度を示している一方で、照射時間

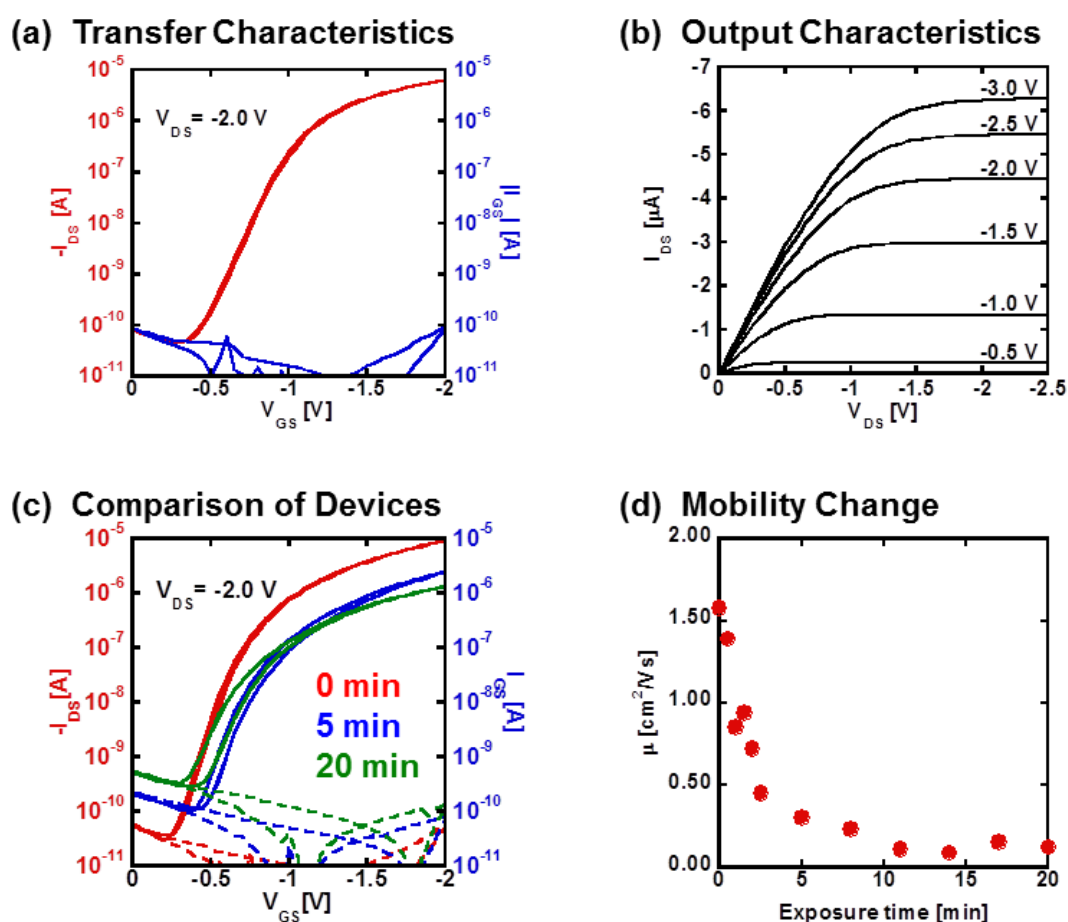


図 24 様々な条件で改質を加えた SAM 上に作製したトランジスタの伝達特性と、そこから計算した移動度 (a) 無改質のトランジスタの伝達特性. 移動度  $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ON/OFF 比  $10^5$ . (b) 同トランジスタの出力特性 (c) SAM 膜に複数の条件で改質を加えて作製したトランジスタの伝達特性の変化 (d) 0 分から 20 分間の改質を加えて作製したトランジスタの、伝達特性から計算した移動度の変化。

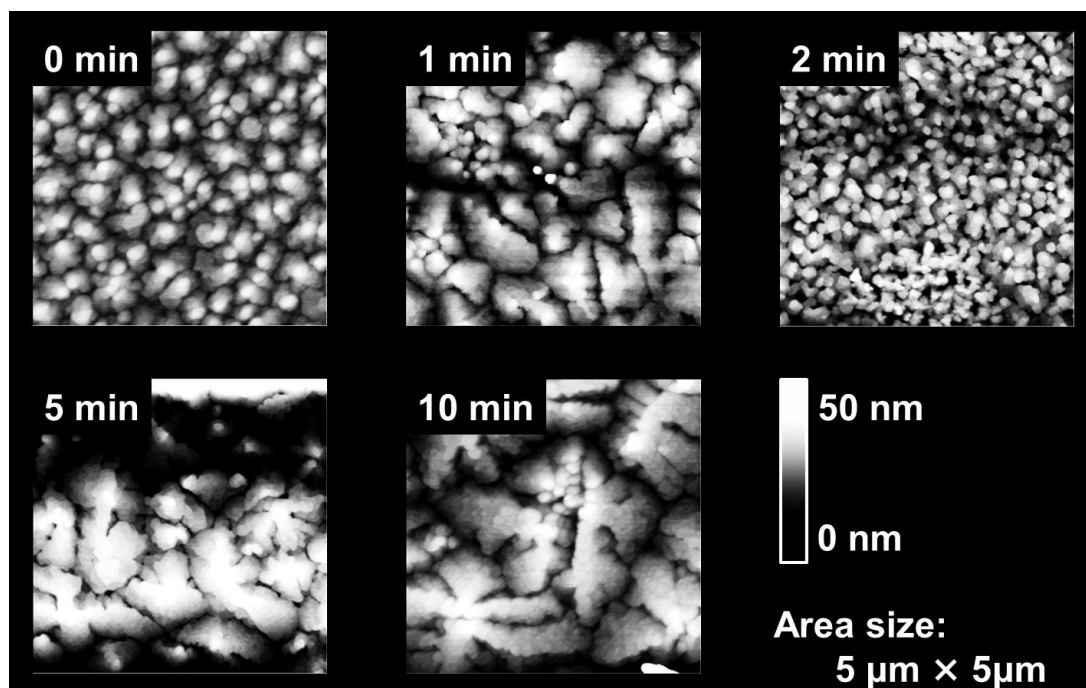


図 25 改質された SAM 上に蒸着によって成膜された半導体膜 (DNTT) の表面モルフォロジーの変化. 各測定において実寸  $5\ \mu\text{m}$  四方の正方形領域で測定を行った.

が増加するとともに急激にデバイスの特性が劣化していき、10 分以上の照射ではほとんど全てのデバイスで  $0.1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示すに至った. このことから、10 分以上の照射では SAM の炭素鎖がほとんどすべて除去されてしまうと考えられる.

#### 4.2.2. 半導体膜の表面モルフォロジーの変化

作製されたデバイスの性能の変化の原因を探るために、半導体膜の表面状態を AFM によって調べた. その AFM 像を図 25 に示す. 2 分照射のデバイスが例外的であるものの、それ以外では照射時間が増加するとともにグレインサイズが大きくなっていることが分かる. 一般に、多結晶の半導体は粒界でキャリアの移動が制限されていると考えられているため、グレインサイズが大きいと移動度も大きいと考えられている[63]. しかし本実験では全く逆の結果となった. 類似のグレインサイズと移動度の関係は、ペンタセンを用いたトランジスタでは既に報告されている[64]. この報告によれば、表面エネルギー、すなわち濡れ性によって、その上に蒸着される多結晶膜の結晶成長モードが変わるとされている. 濡れ性が高くなると、大きい結晶粒が成長するものの、界面付近に欠陥が多くなり、そのことが移動度の低下を招いていると言われている. このことは、表面の改質によって大きく濡れ性が向上していたという実験結果と一致している.

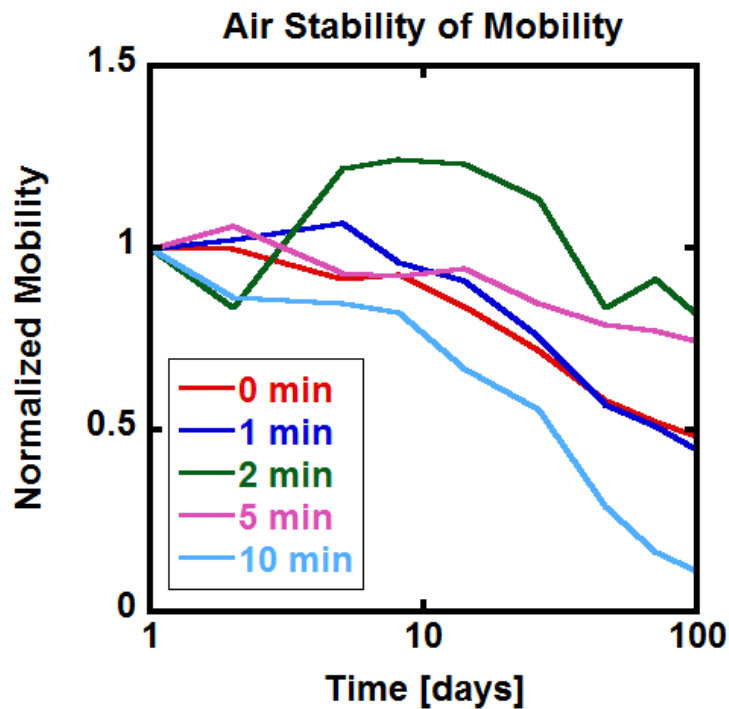


図 26 複数の改質時間の自己組織化単分子膜を絶縁膜に用いたトランジスタの移動度の大気安定性

#### 4.2.3. 大気安定性

自己組織化単分子膜の改質が、有機トランジスタ全体の安定性に対して与える影響を調べるために、複数の改質条件で大気中におけるデバイスの長期安定性を測定した。改質条件として「改質なし、1 分間改質、2 分間改質、5 分間改質、10 分間改質」の 5 条件を選出した。これらのデバイスは改質時間以外すべて同様の条件で作製した。

測定結果を図 26 に示す。なお測定は作製直後をも 0 日として、0 日から 119 日まで繰り返し測定したが、ここでは 1 日から 100 日のデータを掲載している。また、移動度は規格化を行い、全ての条件で 1 日での移動度を 1 として表記している。

測定結果を見ると、改質がないものと改質時間が 1 分のはほとんど同様の劣化の仕方をしている。また、改質時間が 2 分のもものと 5 分のもものでは無改質ものよりもやや移動度が高い値で推移した。これは、最初に改質を行っているため、表面の酸化があまり進まなかったためであると考えられる。さらに、10 分間改質を行った自己組織化単分子膜については、100 日の段階で規格化移動度が 0.1 を下回っている。これは前述の通り自己組織化単分子膜の炭素鎖が大きく破壊され、除去されてしまったことに起因すると考えられる。炭素鎖がすべて除去されてしまった結果、表面にはアルミニウムが露出する形となる。また表面はリンなども露出しており、このような表面と半導体膜の界面は自己組織化単分子膜と半導体膜の界面よりも安定性が低いため、このような結果になったと推測される。



## 5. 塗布法で作製された有機トランジスタの評価

本章では，真空紫外光を用いて改質された SAM 上に有機半導体を溶液プロセスによって成膜した．成膜に際し，ドロップキャスト法とスピncコート法の二種類の異なる方法を試し，それぞれの成膜法によるデバイスの性能を評価した．また，スピncコート法による成膜の最適化も行った．更に，この改質手法が複数の溶媒に対して有効性を持つことを確かめるために，二種類の半導体インクを用いてトランジスタの作製を行い，性能を評価した．

### 5.1. 塗布法の違いによる性能の変化

2.2.3 で述べたように，有機トランジスタのプロセスにおいては様々な手法が提案されているが，本実験では最も簡便に実験を行うことができるドロップキャスト法とスピncコート法の二種類の手法によってデバイスを作製し，それぞれの性能を評価した．

#### 5.1.1. ドロップキャスト法による成膜

まず，改質を行わない SAM と，改質を行った SAM 上で同条件のドロップキャスト法によって半導体インクを成膜した．基板にはポリイミドを使用した．半導体インクは Merck 社の Lisicon S1200-1499 であり，半導体分子は企業秘密であるものの，使用されている溶媒はメシチレンであることがわかっている．実際に塗布を行ったデバイスの写真を図 27 に示

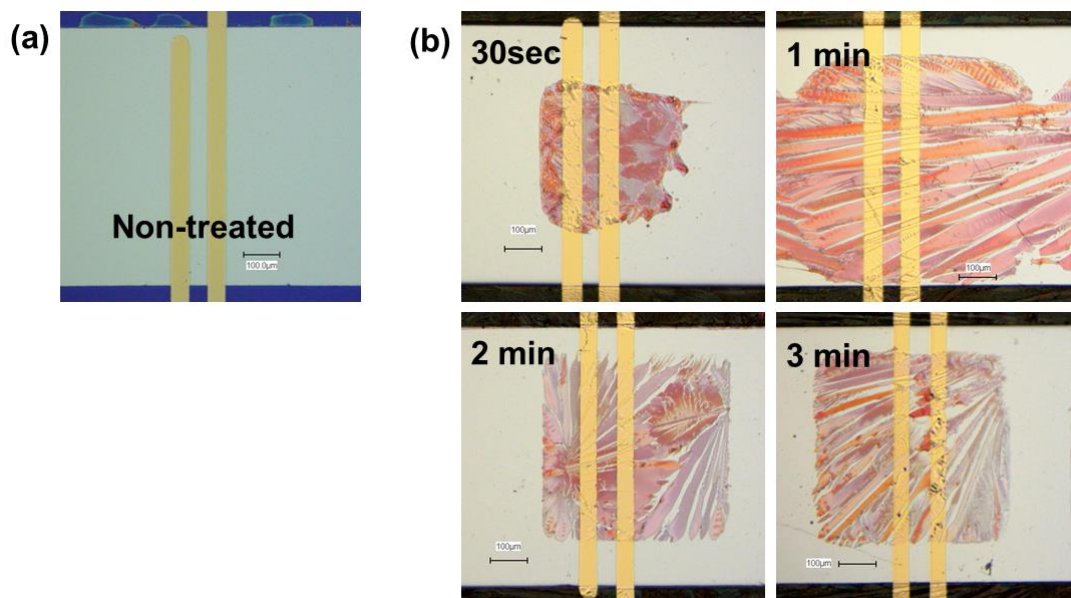


図 27 半導体インクをドロップキャスト法によって成膜した写真 (a) 改質前の SAM 上へ成膜を試みたデバイス図．半導体インクが SAM 上に残らず，成膜することができなかった． (b) 改質後の SAM 上へ成膜を試みたデバイス図．



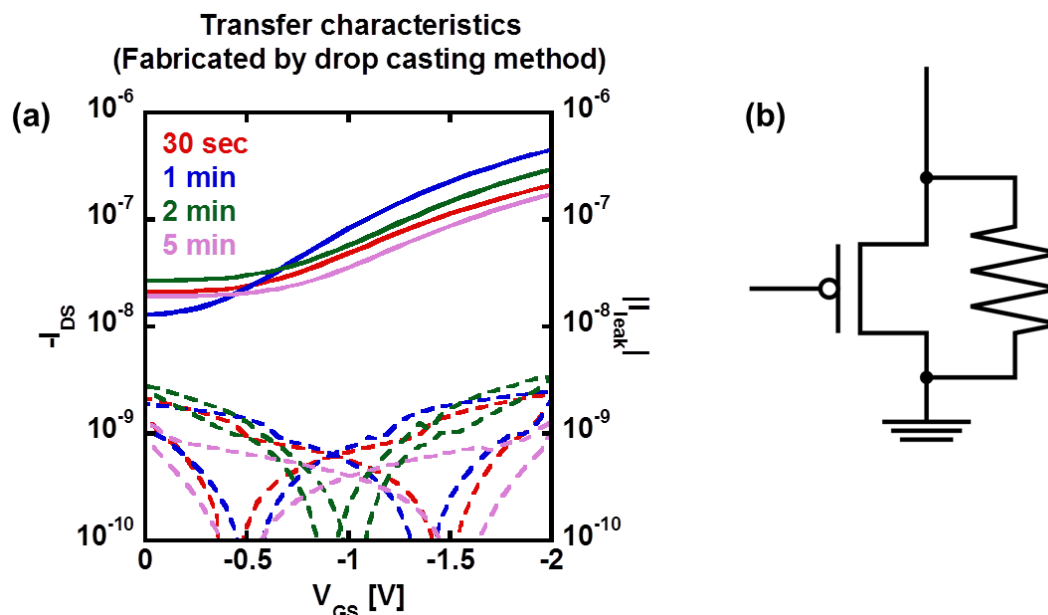


図 28 ドロップキャスト法によってポリイミド基板上へ作製したデバイスの伝達特性とその等価回路 (a) ドロップキャスト法によって成膜したデバイスの伝達特性. 照射時間の条件を 30 秒から 5 分まで変えて実験を行った. (b) そのトランジスタの等価回路

す. 図 27 (a)では半導体インクを改質前の SAM にドロップキャスト法によって塗布したが, SAM 上にインクが残らず半導体を成膜することができなかった. このことから, 改質を行わなければ本実験で使用した SAM 上へ半導体膜を塗布法で成膜することは不可能であると言える. 図 27 (b)は改質後の SAM の上に半導体インクを塗布し, その後大気中で自然乾燥させたデバイスの写真である. 30 秒間の改質では改質が十分でないことが見てとれるが, 1 分以上の改質であれば濡れ性は十分改善していることが分かる.

この写真のデバイスの伝達特性の計測結果を図 28 に示す. 図 28 (a)には実際の計測結果を示した. 半導体膜の形が歪であったりしたため移動度の計算はできなかったが, およそ  $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度だと考えられる. また, ON/OFF 比も 10 程度にとどまり, 良い性能のデバイスを作製することはできなかった. この低い ON/OFF 比は漏れ電流にある. 通常, オフ電流とリーク電流はほぼ一致するが, このデバイスの伝達特性を見るとゲート電圧が 0 V でもドレイン電流はリーク電流と比較して高い値を示している. このことは, 図 28 (b)の等価回路で説明できる. これは, ポリイミド基板上に半導体インクが残ってしまったため, その残った半導体インクが抵抗として働いてしまったためである.

そこで, 基板を疎水性の酸化シリコンに交換し, 同様の実験を行った. 代表として 30 秒の改質を行い, ドロップキャストの条件は全く同じものとした. 実験結果を図 29 に示す. 写真をみると, 成膜された半導体膜の質はあまり変わらないものの, 基板に残留しているインクが少なくなっていることが分かる. 伝達特性も, 少数の例外があるものの, リー

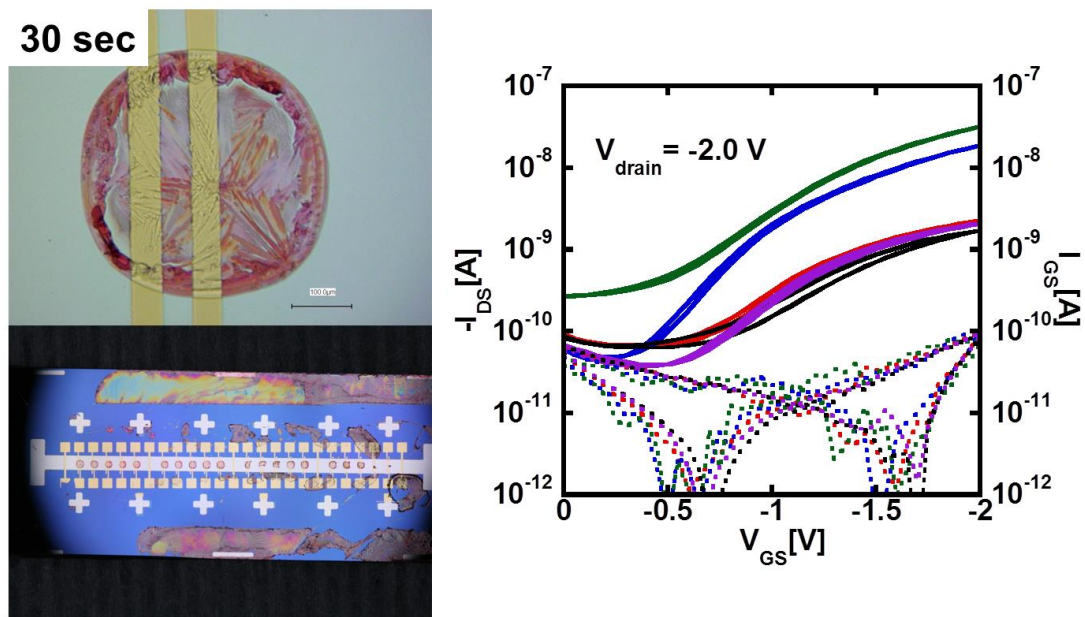


図 29 基板にシリコンを選択したドロップキャスト法による半導体層を持つデバイス．写真をみると，基板上では半導体インクがあまり残っていないことがわかる．また，伝達特性は寄生容量が大きく改善していることがわかるが，移動度は未だに低い水準にあり，最大で  $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である．

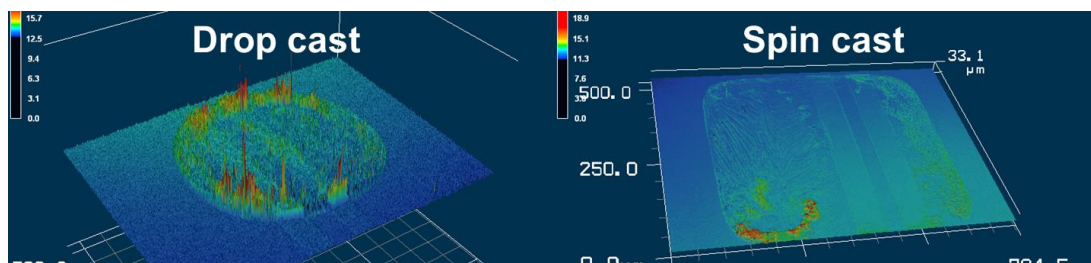


図 30 ドロップキャスト法によって成膜した半導体膜と，スピコート法によって成膜した半導体膜の比較．

ク電流とオフ電流が一致しており，寄生容量が抑制されていることがわかる．

#### 5.1.2. スピコート法による成膜

以上のように，単純なドロップキャスト法によっても半導体膜を成膜することはできたが，膜の不均一性から非常に膜の質が悪いことが問題となった．そこでスピコート法を用いて半導体膜を均一に成膜することを考えた．図 30 にレーザー顕微鏡によって解析した半導体膜の高さ分布の比較を示す．ドロップキャスト法によって成膜された膜は液滴の中央から乾燥が始まり，端に液滴が追いやられることによって半導体膜の端が厚くなり，こ

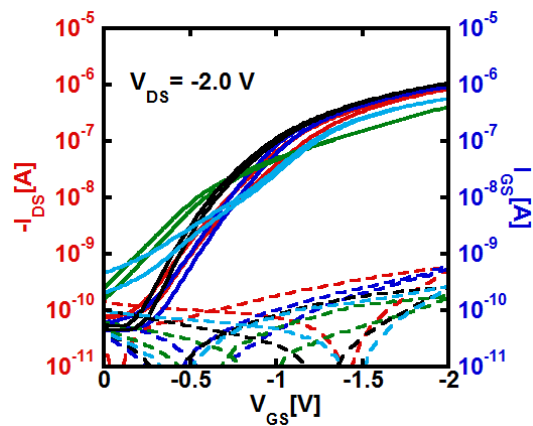


図 31 スピコート法によって成膜したトランジスタの特性

の厚くなった部分が移動度を抑制し、漏れ電流の増加を招いていると考えられる．一方でスピコート法 (1000 RPM, 30 sec) によって成膜した膜は均一な半導体膜が形成されている．なお、スピコート法での成膜では2分間の改質を加えた．

この半導体膜を用いて作製したトランジスタの特性を図 31 に示す．この伝達特性から計算した移動度は最大で  $0.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示したが、これは塗布型半導体の移動度としては比較的高い水準である．

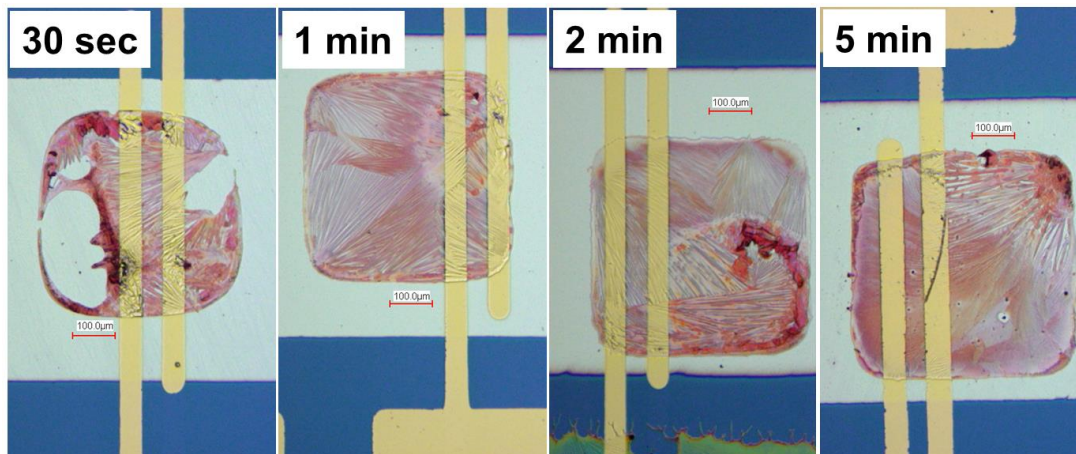


図 32 複数の改質条件の SAM 上にスピncコートによって成膜された半導体膜

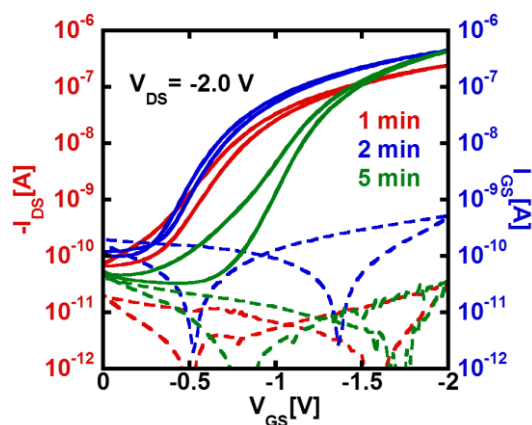


図 33 複数の改質条件の SAM 上のスピncコートによって作製されたトランジスタの伝達特性

### 5.1.3. SAM 改質時間依存性

SAM の改質時間が、スピncコートによって成膜された半導体膜の形状、及びそのデバイスの伝達特性に与える影響を調べた。まず半導体膜の形状に与える影響を調べるため、表面をレーザー顕微鏡で調べた。その写真を図 32 に示した。改質時間が 30 秒のものでは SAM の表面エネルギーが低すぎてスピncコートではうまく成膜できていない様子が観察されている。また、改質時間が 1 分以上の SAM では改質時間によらず半導体膜が見た目にはほぼ等しく成膜されている。このことから、オクタデシルホスホン酸上にメシチレンを溶媒としたインクによって半導体膜を成膜する際には 1 分以上の SAM の改質が必要であることがわかった。

また、図 32 の 1 分、2 分、5 分のデバイスの伝達特性を図 33 に示す。スピncコートによって作製した半導体膜はばらつきが大きいため、この程度の差ではばらつきに収まって

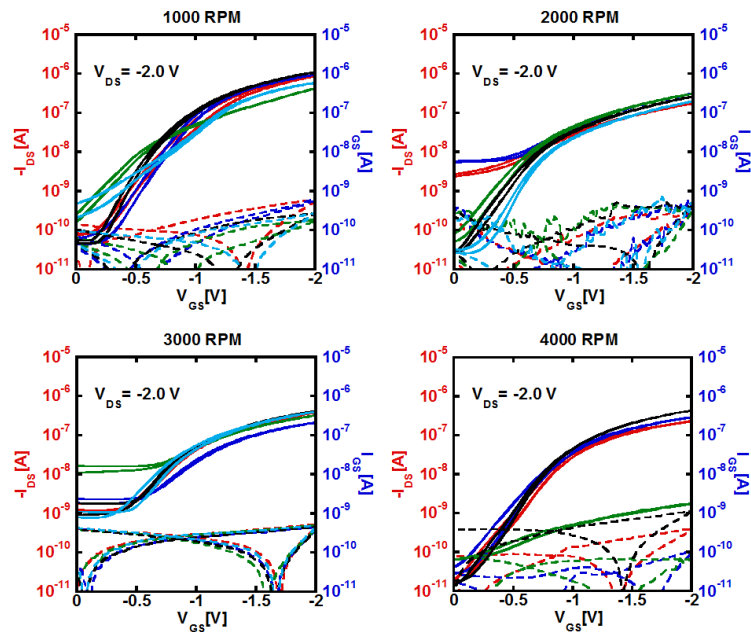


図 34 複数の回転数に対するデバイスの伝達特性

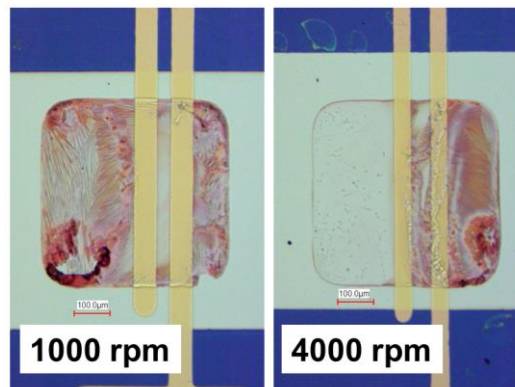


図 35 スピンコート回転速度による半導体膜の違い

いる程度だと考えられる。

以上のことから、蒸着によって作製したトランジスタとは異なり、スピンコートによって作製したトランジスタの特性は改質時には大きな影響を受けないという結論が導き出される。よって、スピンコートによって半導体膜を成膜するに際してはできるだけ SAM にダメージを与えない条件の 1 分の改質で済ませるのが最適であると考えられる。

#### 5.1.4. 成膜回転数依存性

次に、半導体膜を成膜する際の回転数を変えた。結果を図 34 に示す。この結果を見ると、回転数が 1000 rpm のものが最も良好な特性を示している。スピンコートの回転速度に



よる半導体膜の違いを示したレーザー顕微鏡の写真を図 35 に示す. 1000 rpm では均一に成膜できているものの, 4000 rpm では均一性が失われ, 遠心力でインクが中心から離れる方向に溜まり厚さに勾配ができてしまっている. このことから, 今回の条件でのスピncóートの回転速度は 1000 rpm にするのが望ましいと言える.

## 5.2. 複数の半導体材料の成膜

真空紫外光による SAM の改質が, メシチレンを溶媒とした有機半導体に対して効果があることは 5.1 で示された. 本節では, この改質手法がメシチレン以外の有機分子を溶媒とした有機半導体に対して効果を持つことを確かめるために, クロロホルムを溶媒として C8-BTBT を溶かした有機半導体インクの成膜を試みた.

### 5.2.1. C8-BTBT の成膜

C8-BTBT インクをスピncóート法によって SAM 膜上へ成膜した. 成膜した半導体膜の写真とそのデバイスの伝達特性を図 36 に示す. 図 36 (a) にスピncóートで成膜した写真を示す. メシチレンの場合は成膜に最低限必要な開室時間は 30 秒程度であったが, 溶媒にクロロホルムを用いた C8-BTBT インクでは 1 分の照射でも照射時間が十分でなく, インクが膜ではなくて島状に固まってしまっているのがわかる. 照射時間が 2 分の場合には透明な C8-BTBT 分子の膜が成膜されている. この半導体層を用いたトランジスタが図 36 (b) の伝達特性である. 移動度は  $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度と良好な値を示した. このことから, 本実験で採用した改質手法は溶媒に対する選択性がないと言える.

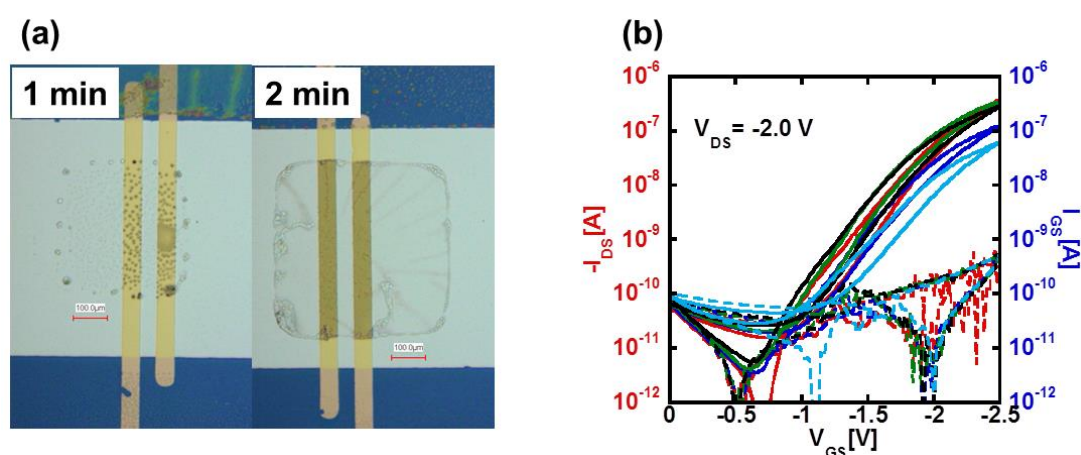


図 36 改質された SAM 上へスピncóート法によって成膜した C8-BTBT の半導体膜 (a) C8-BTBT の半導体膜 (b) 実際に作製したデバイスの伝達特性

## 6. 様々な自己組織化単分子膜の改質

本章では、実験に用いた真空紫外光がオクタデシルホスホン酸以外の一般的な SAM 分子にも効果を持つことを調べる実験を行った。具体的には SAM を酸化シリコン基板上に成長させ、真空紫外光による改質を行い、半導体溶液がパターニングとともにスピコートで成膜できるかを調べた。また、オクタデシルホスホン酸と同一構造のデバイスを作製し、その漏れ電流の変化と伝達特性の変化を観察することで、SAM の真空紫外光に対する反応性を評価した。今回、4 種類の SAM を対象として同様の実験を行ったが、その SAM の種類と成膜方法は既に 3.1.2 に述べたとおりである。

### 6.1. 様々な改質された SAM の特性

本節では SAM の濡れ性及び絶縁性能の評価を行った。濡れ性の変化の評価は、適当な時間の改質を加えた後に Lisicon S1200-1499 を適当な方法で塗布し、表面に残留する時の様子を見るに留め、濡れ性などを用いた系統的な調査を行わなかった。また、溶液プロセスによって成膜した半導体膜を用いたデバイスをそれぞれ作製し、その伝達特性を測定した。また、絶縁性の評価に際してはオクタデシルホスホン酸と全く同様の評価を行った。絶縁性の評価に関しては 6.1.2 で詳しく述べる。

#### 6.1.1. 溶液プロセスによる半導体の成膜

オクタデシルホスホン酸以外の SAM を改質し、濡れ性に変化をもたらすことが可能であるという仮説を確かめるために、溶液プロセスによって様々な SAM 上に半導体を成膜する実験を行った。具体的には、オクタデシルホスホン酸の上に溶液プロセスによって半導体を成膜するために必要な最短改質時間で改質し、それによって濡れ性に変化がない場合はオクタデシルホスホン酸の炭素鎖がすべて除去されると考えられている 15 分間の改質まで改質時間を伸ばした。ここではオクタデシルホスホン酸の改質を除いた 3 種の SAM、すなわちフッ化オクチルホスホン酸、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、オクタデシルトリクロシラン (OTS) の改質の結果を示す。

#### ■フッ化オクチルホスホン酸

図 37 にフッ化オクチルホスホン酸上へ半導体インクの塗布を行った写真と、得られた半導体膜を用いて作製されたデバイスの伝達特性を示す。フッ化オクチルホスホン酸では 2 分間の改質では表面濡れ性が十分に改質しなかった。また、5 分間の改質によっても均一な膜を成膜することはできず、10 分間の改質に至って始めて濡れ性が改善した。これは、炭素鎖に付加されたフッ素によって表面エネルギーが低くなったことが原因であると考えられる。10 分間の照射では SAM の炭素鎖はほとんど切れているとかがえられるため、フッ素がすべて除去された後に表面に半導体インクを塗布することが可能になったとかがえ

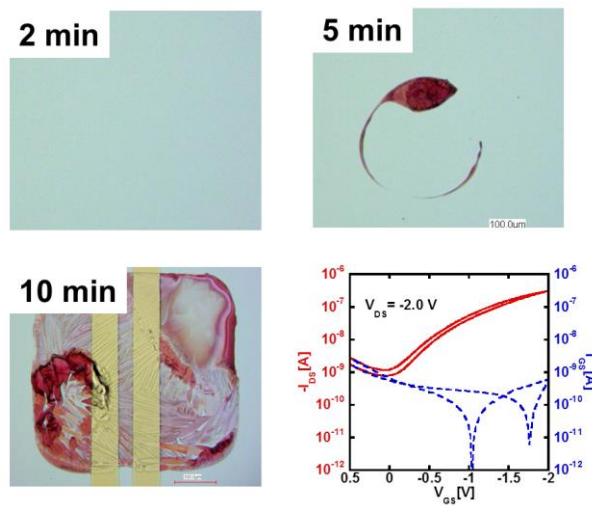


図 37 フッ化オクチルホスホン酸の改質と、得られたデバイスの伝達特性

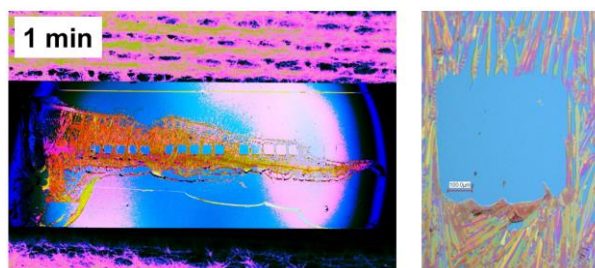


図 38 ヘキサメチルジシラザンの改質と、その表面への半導体膜の成膜

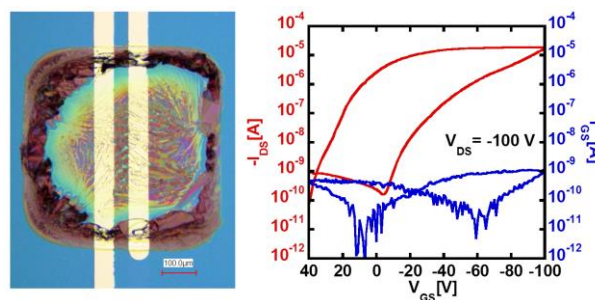


図 39 オクタデシルトリクロロシランの改質と、得られたデバイスの伝達特性

られる．移動度は  $0.013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった．

#### ■ヘキサメチルジシラザン

ヘキサメチルジシラザンはフォトリソグラフィ技術でよく使われる自己組織化単分子膜のうちの 1 つで、レジストと基板の密着性を高めるために使用されている．そのため、ヘキサメチルジシラザンは有機溶媒との親和性が高く、そもそも半導体インクを塗布するこ



とが可能であった．このような SAM を真空紫外光によって改質した結果を図 38 に示す．デバイス全体の写真は表面の様子がよく分かるように色調を加工してあることに注意して欲しい．このデバイスであるが，基板全体に有機半導体膜が成膜されており，真空紫外光を照射した部分はむしろインクを弾くようになり，全体としてネガティブパターンが形成されている．これは，ヘキサメチルジシラザンが真空紫外光によって除去されたことによって，基板の酸化シリコンが露出し，酸化シリコンがインクを弾くことによって形成されたパターンだと考えられる．

#### ■オクタデシルトリクロロシラン

オクタデシルトリクロロシランは自己組織化単分子膜として広く一般に知られており，多くの応用がなされている．この改質結果の写真と，シリコン酸化膜を絶縁膜としたトランジスタの伝達特性を図 39 に示す．移動度は最大で  $0.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度と高い水準を示し，オクタデシルトリクロロシランも改質を加える事で溶液プロセスに適合した絶縁膜になるということがわかった．

#### 6.1.2. 絶縁性能の評価

本項では，様々な SAM の絶縁膜の，改質による絶縁性能の変化を比較する．改質時間はオクタデシルホスホン酸で効果があつた 1 分に揃え，各デバイスは図 40 のキャパシタンスの構造となっている．

まず，オクタデシルホスホン酸とフッ化オクチルホスホン酸のリーク電流の特性を図 41 に示す．図 41 (a) がオクタデシルホスホン酸のリーク電流の特性である．左の特性が改質前，右の特性が改質後である．改質後のリーク電流を見ると，改質前のリーク電流と比較してわずかにリーク電流が増加しているが，桁で変わることはなく変化の量は僅かにとどまっている．図 41 (b) はフッ化オクチルホスホン酸のリーク電流の特性である．これも同様に左に改質前，右に改質後のリーク電流の特性を示している．この特性を見ると，前後でほぼリーク電流の特性は変わっていないことが分かる．むしろ照射によって多少絶縁性能が改善しているようにも見えるが，これは照射によって炭素鎖の傾きが変わったためではないかと推測される．

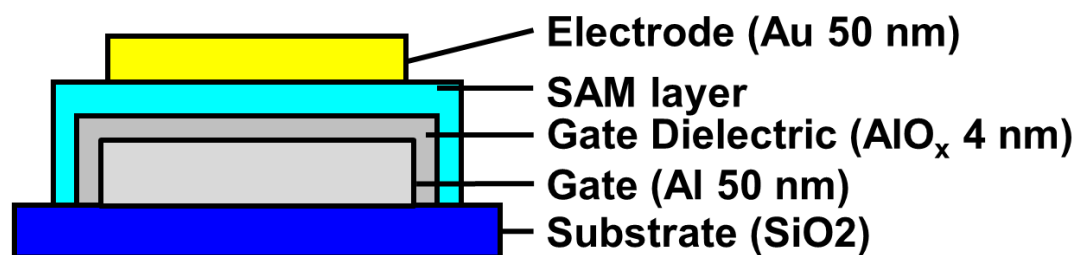


図 40 比較に用いた電極の構造

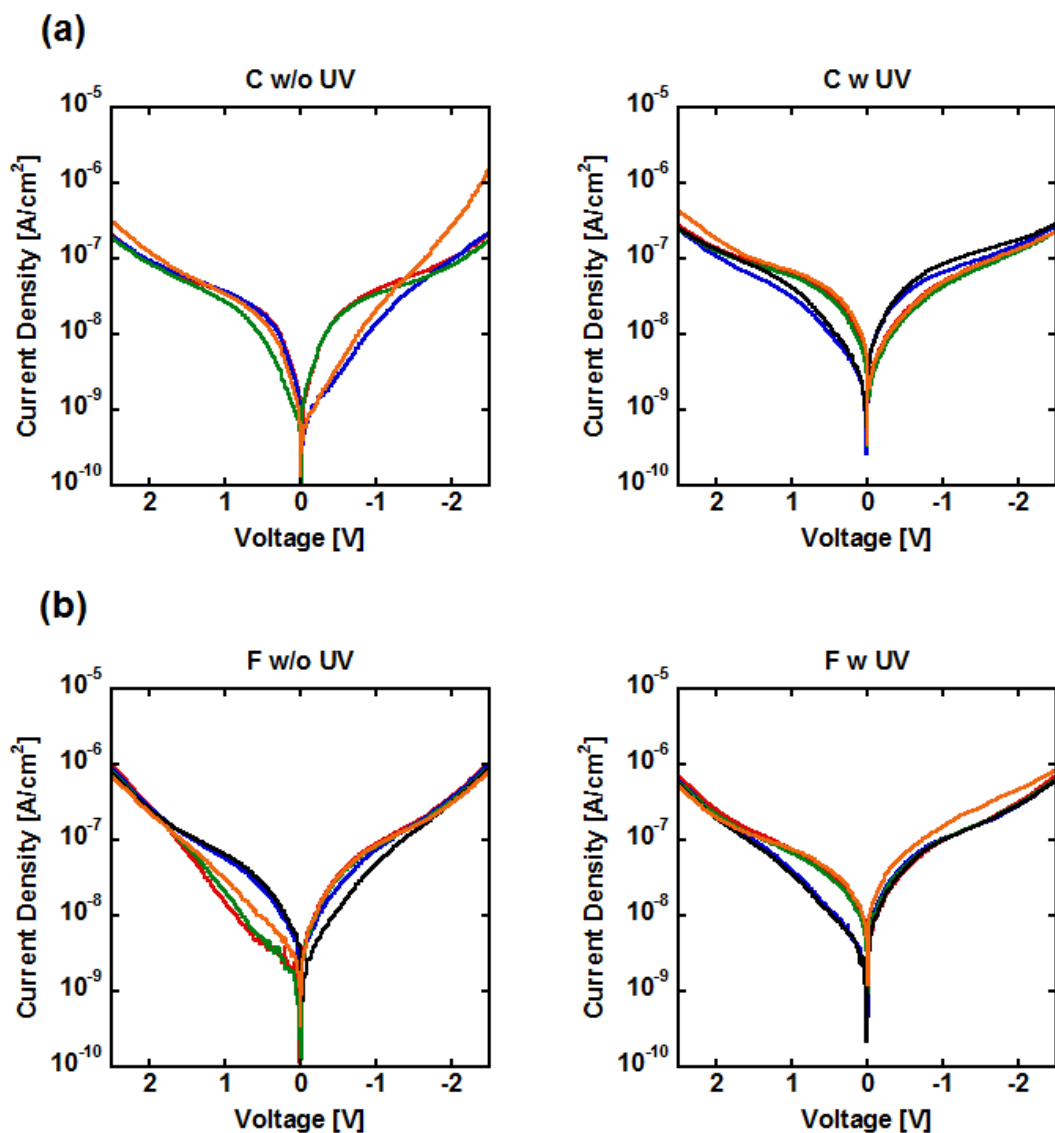


図 41 リーク電流の比較 (a) オクタデシルトリクロロシランのリーク電流 (b) フッ化オクタデシルトリクロロシランのリーク電流

次に、ヘキサメチルジシラザンとオクタデシルトリクロロシランのリーク電流の特性を図 42 に示す。図 42 (a) がヘキサメチルジシラザンのリーク電流の特性である。これも左に改質前、右に改質後のリーク電流の特性を示している。この特性を見ると、フッ化オクタデシルトリクロロシランと同様の傾向を示している。また、図 42 (b) はオクタデシルトリクロロシランのリーク電流の特性であるが、これもフッ化オクタデシルトリクロロシラン及びヘキサメチルジシラザンと同様である。

以上の実験結果から、1 分程度の照射では SAM の炭素鎖にダメージを与えるに至らず、むしろ炭素鎖の傾きが改善していることによって絶縁性能がわずかに向上していると言う

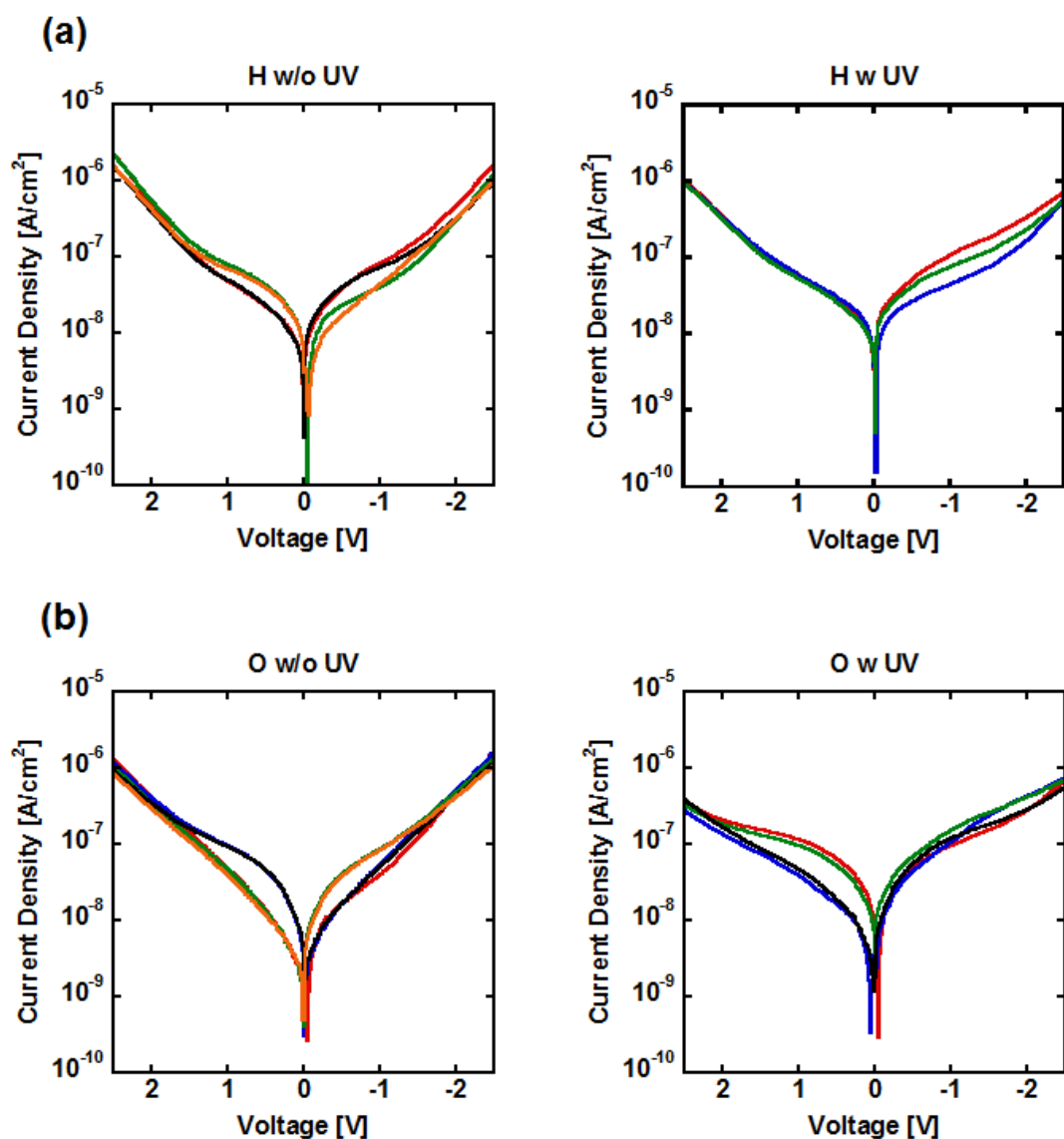


図 42 リーク電流の比較 (a) ヘキサメチルジシラザンのリーク電流 (b) オクタデシルトリクロロシランのリーク電流

ことができる．これは NEXAFS の結果と同一の結果を示している．オクタデシルホスホン酸の場合，1 分の改質では改質がないときよりも SAM の炭素鎖の傾きが垂直に近くなっていた．

### 6.1.3. フッ化オクチルホスホン酸に対する XPS 測定

SAM の種類によって改質機構にどのような違いがあるかを調べる為に，フッ化オクチルホスホン酸に対してもオクタデシルホスホン酸に対して実験を行ったのと同様に XPS による表面解析を行った．オクタデシルトリクロロシランに関しては末端基がオクタデシルホ

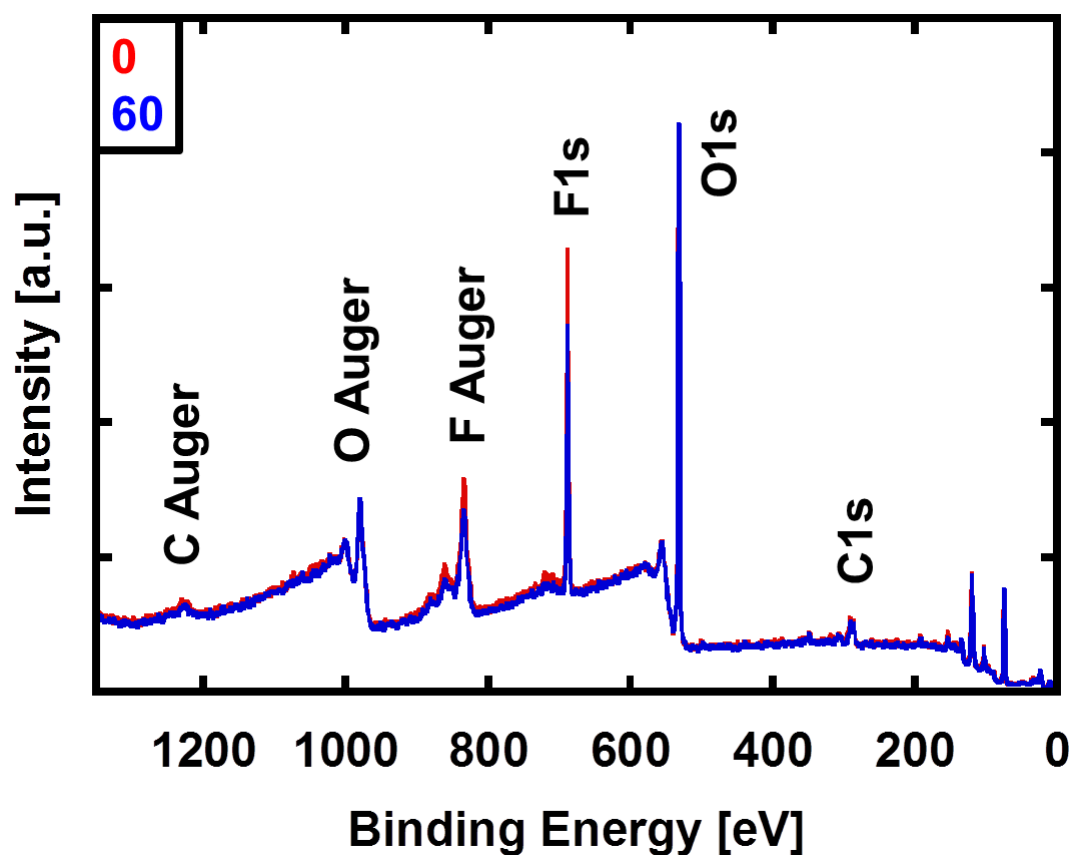


図 43 XPS の測定結果の重ねあわせ．赤い線が改質前のサンプルで，青い線が改質後のサンプルである．

表 4 XPS によって解析した定量値一覧

|     | C    | F    | O    | Al   | P   |
|-----|------|------|------|------|-----|
| 改質前 | 12.0 | 27.6 | 40.0 | 18.9 | 1.6 |
| 改質後 | 12.0 | 23.7 | 43.0 | 19.7 | 1.6 |

スホン酸と同様であるため，改質機構も同様であると考えて除外し，ヘキサメチルジシラザンに関しては SAM 自体が 2 原子程度の厚さの極薄膜であるため，比較ができないと考えて除外した．

図 43 に XPS の測定結果のスペクトルを示す．オクタデシルホスホン酸では改質によって表面の炭素の結合が減少していたが，フッ化オクチルホスホン酸では結合エネルギー 300 eV 付近に存在する C1s のピークは照射前後で変わらない．一方結合エネルギー 700 eV 付近に存在する F1s のピークに着目すると，改質によってピーク強度が減少していることがわかる．それに加えて，結合エネルギー 525 eV 付近の O1s のピークに着目すると，改質によってピーク強度が増加していることが分かる．

表面の XPS スペクトルから計算した定量値の組成を表 4 に示す．これを見ると，炭素の

量が改質の前後で変わってない。また、フッ素が減って酸素が増えたほかは、わずかにアルミの量が増えているだけで、リンの量は変わっていない。

以上の実験結果は、フッ化オクチルホスホン酸の改質では炭素鎖がエッチングされて除去されるのではなく、フッ素が先に酸素と反応してそこが置換される反応が先に起こることを示唆している。このことから、SAM の種類によって改質の行われ方が異なり、SAM の末端基の官能基によってどこからどのように反応が始まるかが異なるということが言える。

## 6.2. 様々な改質された SAM への半導体の蒸着

本節では SAM に対する改質が蒸着膜に与える影響を調べた。溶液プロセスによるデバイスの作製は非常に重要である一方で、改質が SAM に与える影響を評価するにおいては性能のばらつきが大きい溶液プロセスによるデバイスを用いて評価するのではなく、安定した特性を示すデバイスによって評価するのが望ましい。このような事情を踏まえ、研究室で一般的に用いられる DNTT 分子を SAM 膜に蒸着し、それを半導体膜としたデバイスを作製した。そのデバイスを用いて特性を評価することで、改質前後で SAM にどのような影響があるかを調べた。

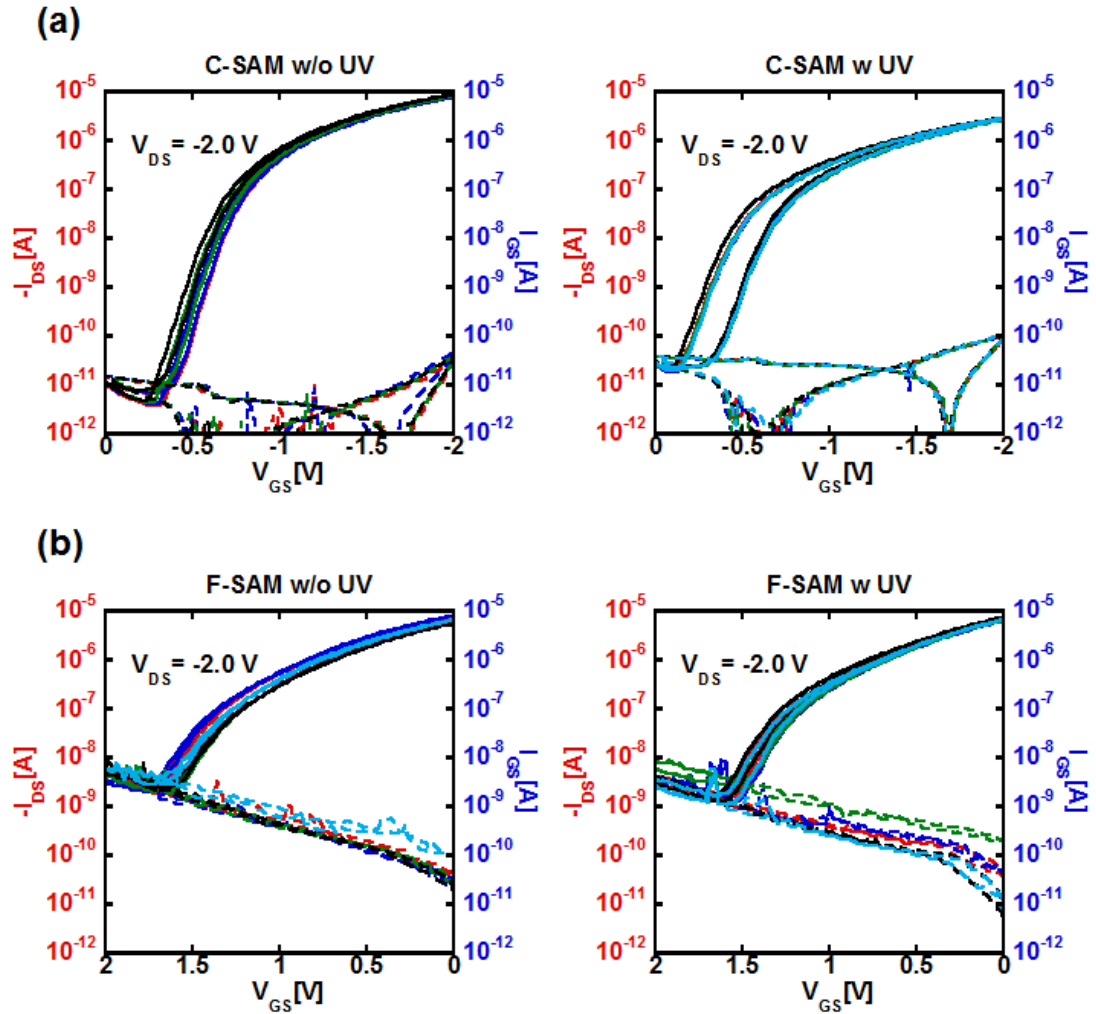


図 44 伝達特性の比較 (a) オクタデシルホスホン酸の伝達特性 (b) フッ化オクチルホスホン酸の伝達特性

#### 6.2.1. 伝達特性の変化

本項では伝達特性による改質後の SAM の性能評価を行う．それぞれ 5 つのトランジスタに関して測定を行った．

まず, オクタデシルホスホン酸とフッ化オクチルホスホン酸の伝達特性を図 44 に示す．図 44 (a) はオクタデシルホスホン酸の伝達特性である．左に示したのが改質前, 右に示したのが改質後の伝達特性であり, 移動度はそれぞれ  $1.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と  $0.29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である．改質の前後で特性を比較すると, 移動度が低下したのはもちろんであるが, リーク電流が増加し, ヒステリシスも増加している．この結果から, 1 分間の改質によってオクタデシルホスホン酸は大きく改質されているということが分かる．

図 44 (b) はフッ化オクチルホスホン酸の伝達特性である．左に示したのが改質前, 右に

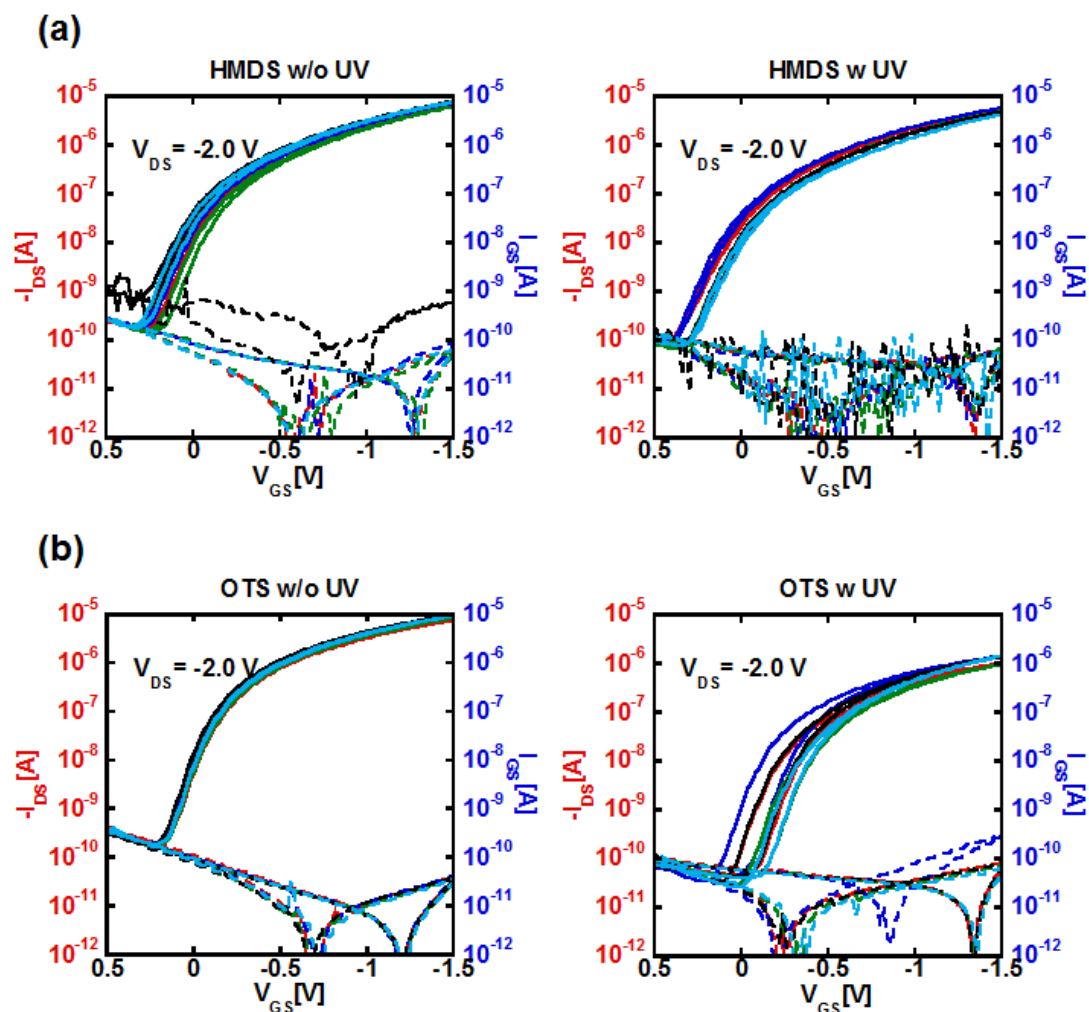


図 45 伝達特性の比較 (a) ヘキサメチルジシラザンの伝達特性 (b) オクタデシルトリクロロシランの伝達特性

示したのが改質後の伝達特性であり、移動度は両者ともに  $0.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である。また、ヒステリシスやリーク電流などをみてもほとんど性能の差が見られない。このことから、1 分間の改質ではフッ化オクチルホスホン酸はほとんど改質することができないということが分かる。これは、アルキル鎖がフッ化されていることによって表面エネルギーが低くなっているためであると考えられる。

次に図 45 にヘキサメチルジシラザンとオクタデシルトリクロロシランの伝達特性を示す。左に示したのが改質前、右に示したのが改質後の伝達特性であり、移動度はそれぞれ  $0.50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と  $0.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である。照射によって移動度はわずかに低下したものの、リーク電流が減少している。このことから、ある程度は改質できているものの、オクタデシルホスホン酸ほど効果的には改質できていないと考えられる。これはヘキサメチルジシラザンの分子にアルキル鎖が存在しないため、短時間の紫外光照射ですぐに改質の飽和を迎える

からであると考えられる。

図 45 (b) にオクタデシルトリクロロシランの伝達特性の変化を示す。左に示したのが改質前、右に示したのが改質後の伝達特性である。移動度はそれぞれ  $1.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と  $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である。また、ヒステリシスも増加し、デバイスのばらつきも増えた。また、漏れ電流も増加している。このことから、改質の効果はオクタデシルホスホン酸の場合と同様に高い。これはオクタデシルトリクロロシランの分子構造がオクタデシルホスホン酸に類似し、炭素鎖が長いために改質を受けやすいことが原因である。



## 7. 総括

### 7.1. 本研究のまとめ

印刷プロセスを用いた有機トランジスタの作製と有機トランジスタの低電圧駆動の両立は、有機トランジスタの商業化に向けて極めて重要な課題であるが、これまで両立するのが難しかった。本研究では、有機トランジスタの低電圧駆動に広く用いられている絶縁膜（自己組織化単分子膜）の表面を疎水性から親水性に改質し、低電圧駆動の有機トランジスタを印刷プロセスによって作製することを可能にした。実験では 2 V の低電圧、100 pA 以下の低リーク電流で駆動しつつ移動度  $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示す有機トランジスタを印刷プロセスによって作製することを実現した。

#### ■自己組織化単分子膜の改質

自己組織化単分子膜は自己組織化作用によって様々な固体の表面に形成される単分子膜の総称で、トランジスタの絶縁膜などに広く応用が研究されている。自己組織化単分子膜には様々な種類が存在するが、今回は代表的な三種（オクタデシルホスホン酸、ヘキサメチルジシラザン、オクタデシルトリクロロシラン）と、その派生分子（フッ化オクチルホスホン酸）に関して真空紫外光による改質を行った。オクタデシルホスホン酸、オクタデシルトリクロロシラン、フッ化オクチルホスホン酸に関しては表面が疎水性から親水性に、ヘキサメチルジシラザンに関しては表面が親水性から疎水性に変化した。

この中で有機トランジスタの絶縁膜としてよく使われているオクタデシルホスホン酸に関しては詳細に調べた。XPS による測定によれば、改質では SAM 分子が根本から減っているのではなく、表面の炭素が改質時間に応じて減っているのだと示唆する結論を得た。また、表面の AFM 像から、表面の炭素は改質領域全体で一様に減少していることも分かった。オクタデシルホスホン酸は長時間の改質までの接触角の変化を測定した。接触角は改質後 15 分程度で急激に低下した。これは、15 分の改質によってオクタデシルホスホン酸の炭素鎖が全て除去されたためであると考えられる。

また、フッ化オクチルホスホン酸に関しても XPS の測定を行った。その結果、オクタデシルホスホン酸とは改質のメカニズムが異なり、炭素鎖に付加されたフッ素原子が酸素原子に置き換わっているという測定結果を得た。この結果から、SAM の末端基によって様々な改質メカニズムによって SAM の改質は進んでいるのだと結論することができる。

#### ■溶液プロセスによる有機トランジスタの作製

今回、改質した自己組織化単分子膜上に溶液プロセスによって半導体膜を成膜することに成功した。このことで低駆動電圧の有機トランジスタを塗布プロセスによって作製することが可能となった。

また成膜に際し、全面に広く半導体膜を成膜するのではなく、自己組織化単分子膜にパターンを持たせて改質することによって、自己組織化単分子膜の表面上に部分的に半導体膜を成膜することが可能となった。この改質では、改質時間をコントロールすることによって自己組織化単分子膜の良い絶縁性を維持したまま表面の濡れ性をコントロールできるということも分かった。このことで、低リーク電流の有機トランジスタを塗布プロセスによって作製することが可能となった。

これらの実験で用いた半導体材料は Merck 社の Lisicon S1200-1499（溶媒はメシチレン）と C8-BTBT 分子（溶媒はクロロホルム）である。無極性溶媒と極性溶媒の両方に対して同様の作製プロセスによる作製が可能であったため、この改質プロセスは半導体インクに用いられている溶媒に対して選択性がないことがわかる。また、複数の自己組織化単分子膜（オクタデシルホスホン酸、フッ化オクチルホスホン酸、ヘキサメチルジシラザン、オクタデシルトリクロロシラン）に対して全て改質の効果が認められた。このことから、自己組織化単分子膜の材料に対しても選択性がなく、改質を加えられることがわかった。

## 7.2. 今後の課題と展望

### ■本研究の課題

本研究は、自己組織化単分子膜を改質しその上に半導体膜を成膜することができるということを示した。しかし、半導体膜の成膜の最適化までは及ばなかった。今後の性能の向上やばらつきの抑制を図るためには、新規半導体成膜手法の適用などを行うことが重要である。また、今回トランジスタの作製で研究を終えたが、トランジスタは最終的に回路等に応用されるべきものである。このため、ばらつきなどの抑制に関する最適化が行われた後には、回路応用に向けた研究も残されている。

### ■今後の展望

本研究によって、低駆動電圧かつ低リーク電流の有機トランジスタが溶液プロセスによって作製できるようになった。今後、高性能半導体膜を SAM 上へ成膜することと、実際にディスプレイ駆動回路等の作製をすることに課題として取り組めるようになった。

## 実績リスト

### 国際学会発表（主著）

- [1] (Poster) Shigeyoshi Ito, Lee Sung Won, Tomoyuki Yokota, Takeyoshi Tokuhara, Hagen Klauk, Ute Zschieschang, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Surface modification of Self-Assembled Monolayers for Organic Transistors”, 2013 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM), PS-10-8, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, (2013).

### 国際学会発表（主著以外）

- [1] (Poster) Tomoyuki Yokota, Yuki Terakawa, Shigeyoshi Ito, Martin Kaltenbrunner, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya, “Ultra Flexible organic pseudo-CMOS circuits with low operation voltage”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 18p-PM6-23, Doshisha University, Kyoto, Japan, (2013).

## 参考文献

- [1] J. J. Thomson, “Cathode Rays”, *Philosophical Magazine*, **44**, 293 (1897).  
[2] T. A. Edison, “Electrical Indicator”, Patent US 307031, (1884).  
[3] J. A. Fleming, “Instrument for Converting Alternating Electric Currents into Continuous Currents”, Patent US 803684, (1904).  
[4] L. De Forest, “Device for Amplifying Feeble Electrical Currents”, Patent US 841387 (1907).  
[5] J. Bardeen and W. H. Brattain, “The Transistor, A Semi-Conductor Triode”, *Phys. Rev.*, **74**, 230 (1948)  
[6] W. Shockley, “Semiconductor Amplifier”, Patent US 2502488, (1950).  
[7] J. S. Kilby, “Modular Electrical Units and Assemblies Thereof”, Patent US 3134049, (1964)  
[8] G. E. Moore, “Cramming More Components onto Integrated Circuits”, *Electronics*, **38**, 114, (1965).  
[9] Intel web page, “マイクロプロセッサを支える最新テクノロジーの世界”,  
<http://japan.intel.com/contents/museum/processor/index.html>, accessed 2013/07/30  
[10] M. Weiser, "The Computer for the 21st Century", *Scientific American*, **265**, 94, (1991).  
[11] H. Inokuchi, “The electrical conductivity of the condensed polynuclear aromatic compounds”,  
*Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 69, (1951).  
[12] H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, “Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex”, *Nature*, **173**, 168, (1954).  
[13] K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, “Field Effect Measurement of Organic Dye Films”,

*Japanese Journal of Applied Physics*, **23**, 130, (1984).

- [14] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, “Macromolecular electronic device: Field - effect transistor with a polythiophene thin film”, *Applied Physics Letters*, **49**, 1210, (1986).
- [15] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, “Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels”, *Applied Physics Letters*, **90**, 102120, (2007).
- [16] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödau, I. Graz, S. B. Gogonea, S. Bauer and T. Someya, “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics”, *Nature*, **499**, 458, (2013).
- [17] Teijin DuPont Films web page “熱的特性 | 製品情報 | 帝人デュポンフィルム株式会社”, <http://www.tejindupontfilms.jp/product/material/netsu.html>, accessed 2013/10/17.
- [18] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata and T. Someya, “Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors”, *Nature Materials*, **8**, 494, (2009).
- [19] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, “A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **101**, 9966, (2004).
- [20] T. Someya, Y. Kato, S. Iba, Y. Noguchi, T. Sekitani, H. Kawaguchi and T. Sakurai, “Integration of Organic FETs With Organic Photodiodes for a Large Area, Flexible, and Lightweight Sheet Image Scanners”, *IEEE Transaction on Electron Devices*, **52**, 2502, (2005).
- [21] Y. Kato, T. Sekitani, Y. Noguchi, T. Yokota, M. Takamiya, T. Sakurai and T. Someya, “Large-Area Flexible Ultrasonic Imaging System With an Organic Transistor Active Matrix”, *IEEE Transaction on Electron Devices*, **57**, 995, (2010).
- [22] Y. Kato, T. Sekitani, M. Takamiya, M. Doi, K. Asaka, T. Sakurai and T. Someya, “Sheet-Type Braille Displays by Integrating Organic Field-Effect Transistors and Polymeric Actuators”, *IEEE Transaction on Electron Devices*, **54**, 995, (2007).
- [23] T. Sekitani, M. Takamiya, Y. Noguchi, S. Nakano, Y. Kato, T. Sakurai and T. Someya, “A large-area wireless power-transmission sheet using printed organic transistors and plastic MEMS switches”, *Nature Materials*, **6**, 413, (2007).
- [24] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y. L. Loo and T. Someya, “Organic transistors with high thermal stability for medical applications”, *Nature Communications*, **3**, 723, (2011).
- [25] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, “Inkjet printing of single-crystal films”, *Nature*, **475**, 364, (2011).
- [26] D. Liu, X. Xu, Y. Su, Z. He, J. Xu and Q. Miao, “Self-Assembled Monolayers of Phosphonic Acids

- with Enhanced Surface Energy for High-Performance Solution-Processed N-Channel Organic Thin-Film Transistors”, *Angewandte Chemie*, **52**, 6222, (2013).
- [27] Z. Bao, A. J. Lovinger and J. Brown, “New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 207, (1998).
- [28] C. H. Shim, F. Maruoka and R. Hattori, “Structural Analysis on Organic Thin-Film Transistor With Device Simulation”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **57**, 195, (2009).
- [29] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers and M. E. Gershenson, “Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors”, *Physical Review Letters*, **95**, 226601, (2005).
- [30] R. S. S. Carrera, S. Atahan, J. Schrier and A. A. Guzik, “Theoretical Characterization of the Air-Stable, High-Mobility Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene Organic Semiconductor”, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2334, (2010).
- [31] M. Ando, T. Imai, R. Yasumatsu, T. Matsumi, M. Tanaka, T. Hirano, and T. Sasaoka, “High-resolution Printing of OLED Displays”, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **43**, 929, (2012).
- [32] Hua Zheng, Yina Zheng, Nanliu Liu, Na Ai, Qing Wang, Sha Wu, Junhong Zhou, Diangang Hu, Shufu Yu, Shaohu Han, Wei Xu, Chan Luo, Yanhong Meng, Zhixiong Jiang, Yawen Chen, Dongyun Li, Fei Huang, Jian Wang, Junbiao Peng and Yong Cao, “All-solution processed polymer light-emitting diode displays”, *Nature Communications*, **4**, 1971, (2013).
- [33] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda and H. Kuwabara, “Alkylated Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]Thieno[3,2-b]Thiophenes ( $C_n$ -DNTTs): Organic Semiconductors for High-Performance Thin-Film Transistors”, *Advanced Materials*, **23**, 1222, (2011).
- [34] C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton and J. E. Anthony, “Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin-Film Transistors”, *Advanced Materials*, **15**, 2009, (2003).
- [35] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui, “Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for high-Performance, Solution-Processed Organic Field Effect Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15732, (2007).
- [36] NEWLONG MACHINE WORKS, LTD web page, “スクリーン印刷機 技術情報”, <http://www.newlong.co.jp/ja/technique/possible001.html>, accessed 2013/11/06.
- [37] T. Yokota, T. Sekitani, Y. Kato, K. Kuribara, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda and T. Someya, “Low-voltage organic transistor with subfemtoliter inkjet source-drain contacts”, *MRS Communications*, **1**, 3, (2011).
- [38] M. Kim, I. K. You, H. Han, S. W. Jung, T. Y. Kim, B. K. Ju and J. B. Koo, “Organic Thin-Film Transistors with Short Channel Length Fabricated by Reverse Offset Printing”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **14**, H333, (2011).
- [39] B. H. Hamadani, D. J. Gundlach, I. McCulloch and M. Heeney, “Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of  $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ”, *Applied Physics Letters*, **91**, 243512,

(2007).

- [40] J. Soeda, T. Uemura, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi and J. Takeya, “Inch-Size Solution-Processed Single-Crystalline Films of High-Mobility Organic Semiconductors”, *Applied Physics Express*, **6**, 076503, (2013).
- [41] M. Ikawa, T. Yamada, H. Matsui, H. Minemawari, J. Tsutsumi, Y. Horii, M. Chikamatsu, R. Azumi, R. Kumai and T. Hasegawa, "Simple push coating of polymer thin-film transistors", *Nature Communications*, **3**, 1176, (2013).
- [42] J. A. Lim, J.-H. Kim, L. Qiu, W. H. Lee, H. S. Lee, D. Kwak, and K. Cho, “Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Based on Semiconductor Nanowires Embedded in Insulating Polymers”, *Advanced Functional Materials*, **20**, 3292, (2010).
- [43] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, “Ultralow-power organic complementary circuits”, *Nature*, **445**, 745, (2007).
- [44] P. Laibinis and G. Whitesides, “Self-Assembled Monolayers of n-alkanethiolates on Copper Are Barrier Films that Protect the Metal against Oxidation by Air”
- [45] L. Qiu, K. Nakahara, A. Ikeda and T. Asano, “Surface Protection of Copper by Self Assembled Monolayer for Low-Temperature Chip Bonding”, *IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration*, 75, (2012).
- [46] G. Liu, E. Luais, and J. J. Gooding, “The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry”, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **27**, 4176, (2011).
- [47] S. Johnson, D. Evans, a G. Davies, E. H. Linfield, and C. Wälti, “The fabrication of embedded co-planar electrodes using a self-assembled monolayer molecular resist”, *Nanotechnology*, **20**, 155304, (2009).
- [48] 杉村 博之, “自己集積化分子膜”, *表面技術*, **61**, 208, (2010)
- [49] A. Rezaee, A. K. A. Aliganga, L. C. Pavelka and S. Mittler, “Control of the average spacing between aligned gold nanoparticles by varying the FIB dose”, *Physical chemistry chemical physics*, **12**, 4104 (2010).
- [50] N. Ballav, S. Schilp and M. Zharnikov, “Electron-Beam Chemical Lithography with Aliphatic Self-Assembled Monolayers”, *Angewandte Chemie*, **120**, 1443, (2008).
- [51] Y. Ishikawa, K. Okumura, T. Ishida and S. Samukawa, “Controllable modification of self-assembled monolayer surface by using N<sub>2</sub> neutral beam process”, *Journal of Applied Physic*, **105**, 094320, (2009).
- [52] S. K. Park, D. A. Mourey, S. Subramanian, J. E. Anthony and T. N. Jackson, “Non-Relief-Pattern Lithography Patterning of Solution Processed Organic Semiconductors”, *Advanced Materials*, **20**, 4145, (2008).
- [53] A Schröter, M. Kalus and N. Hartmann, “Substrate-mediated effects in photothermal patterning of alkanethiol self-assembled monolayers with microfocused continuous-wave lasers”, *Beilstein*

- journal of nanotechnology*, **3**, 65, (2012).
- [54] C. S. Dulcey, J. H. Georger Jr., V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare, J. M. Calvert, “Deep UV photochemistry of chemisorbed monolayers: patterned coplanar molecular assemblies”, *Science*, **252**, 551, (1991).
- [55] H. Sugimura and N. Nakagiri, “Combination of Photo and Atomic Force Microscope Lithographies by Use of an Organosilane Monolayer Resist”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, L968, (1997).
- [56] F. Truica-Marasescu and M. R. Werthimer, “Vacuum Ultraviolet Photolysis of Hydrocarbon Polymers”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **206**, 744, (2005).
- [57] S. Onari, “Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Synthesized Polymer Films”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **26**, 500, (1969).
- [58] H. Sugimura, K. Hayashi, Y. Amano, O. Takai and A. Hozumi, “Friction force microscopy study on photodegradation of organosilane self-assembled monolayers irradiated with a vacuum ultraviolet light at 172 nm”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **19**, 1261, (2001).
- [59] 高谷慎也, 本学工学系研究科 物理工学専攻 平成 21 年度修士論文
- [60] USHIO Inc. web page “超高压水銀ランプ (超高压 UV ランプ) ”,  
[http://www.ushio.co.jp/jp/technology/glossary/glossary\\_ta/super-high\\_pressure\\_mercury\\_lamp.html](http://www.ushio.co.jp/jp/technology/glossary/glossary_ta/super-high_pressure_mercury_lamp.html), accessed 2013/12/05.
- [61] Wikipedia web page “Atomic Force Microscopy”,  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy), accessed 2013/12/05.
- [62] A. Braun, “Carbon speciation in airborne particulate matter with C (1s) NEXAFS spectroscopy”, *Journal of Environmental Monitoring*, **7**, 1059, (2005).
- [63] A. D. Carlo, F. Piacenza, A. Bolognesi, B. Stadlober and H. Maresch, “Influence of grain sizes on the mobility of organic thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, **86**, 263501, (2005).
- [64] S. Y. Yang, K. Shin and C. E. Park, “The Effect of Gate-Dielectric Surface Energy on Pentacene Morphology and Organic Field-Effect Transistor Characteristics”, *Advanced Functional Materials*, **15**, 1806, (2005).

## 謝辞

本研究は著者が東京大学大学院工学系研究科在学中に、同大学工学部電気電子工学科所属の染谷隆夫教授の指導のもとに行ったものです。本研究を進めていく上で、様々な方から大変多くのご支援、ご協力を賜りました。この場をお借りして感謝の言葉を申し上げます。

染谷隆夫教授には、研究の進め方などに関してミーティング等を通じて多くのアドバイスをいただきました。特にミーティングでは、問題点に鋭い指摘をくださり、また、研究生活を送る上での基本的な考え方についても多く示唆して下さいました。また、卒論発表や輪講発表などの対外的な発表の時には、必ずスライドの内容を細かく見てくださりました。この経験で内容を分かりやすく伝えるということの大切さを学びました。また、その分かりやすく伝えるという技術も入った時よりも上達したような気がします。ご多忙の中、このような丁寧なご指導をいただきましたこと、心より感謝申し上げます。

関谷毅准教授には、実験環境などを整えていただいただけでなく、実験の進め方についてとても多くの助言を頂きました。先生から頂いた助言は、先輩などからもらったアドバイスよりも対局的なものが多く、実験を進めていく指針となって研究の方向を大まかに指し示して下さいました。先生から頂く助言は膨大な数の資料を読んできたことを伺わせるものがあり、その研究に対する姿勢から実際に研究を進める上で大切であろうものを数限りなく学びました。お忙しい中このような丁寧なご指導をくださりましたこと、深く御礼申し上げます。

横田知之助教には、学部四年の時からずっと直接的な実験監督者としてお世話になりました。入って以来常に最上級生で（今は教員！）誰よりも実験をやっていてとてもお忙しいそうであるにも関わらず、様々な実験のノウハウを教えて頂いた他に、折々に実験の進め方の相談にも乗って頂きました。また、実験と関係ない部分でも親しく付きあわせて頂き、本当に楽しかったです。その仕事に関する優秀さもさることながら、とてもこまやかな優しさでいろんなことを気にかけていらっしゃったのが印象に残っています。この研究室の穏やかな優しい雰囲気は、横田さんのお陰で形成されていたのだと思います。一緒に仕事ができ嬉しかったです。本当にありがとうございました。

ウシオ電機株式会社の大和田樹志氏には、本研究の要である真空紫外光露光装置に関して様々なアドバイスを頂きました。実験を始めた当初は光源に関する知識も乏しかったため、今思うと見当外れな質問もたくさんしてしまいましたが、その都度丁寧に答えて頂きました。また、**SAM**に関する鋭い質問もたくさんして頂きましたが、それで却って自分自身の**SAM**の理解があやふやだった部分などが浮き彫りになって勉強になりました。このように深い議論を同等の目線でかわさっていただきましたこと、深く感謝しております。

技術員である小泉真里さん、雪田和歌子さん、立花勇太郎さんには、深い知識からくるアドバイスを頂きました。特に小泉さんは豊富な研究者としてのキャリアでなんでもたち



どころにこなしてしまうのがすごいと思いました。また、雪田さんにはお手すきの時などに話し相手になっていただき、研究で疲れているときなどに大変リラックスさせていただきました。それ以外にも蒸着を手伝っていただいたり、実験器具をお借りさせていただいたりしました。立花さんは真空装置に関する深い知識を事あるごとに見せて頂き、技術者の凄さの片鱗を感じさせて下さいました。心より感謝しております。

外国人研究員である Yi Ying Zhao さん、Martin Kaltenbrunner さん、Lee Sung Won さん、Jonathan Reeder さんには、休憩中の雑談やミーティングでの質疑応答などを通して語学や様々な考え方などを学ばせて頂きました。英語が苦手なのであまり積極的に話したりできなかったのですが、それでも彼等とのコミュニケーションの中で徐々に喋れるようになっていき、意思疎通は図れるようになりました。感謝いたします。

研究室の先輩である栗原一徳さん、加藤裕さん、平田郁恵さん、Amir Reuveny さん、徳原健富さん、三浦淳さんには、実験装置の実際の扱い方など、様々な場面で丁寧な指導をしていただきました。深く感謝申し上げます。栗原一徳さんには複雑怪奇な NEXAFS のデータの解析などをするにあたって、様々なアドバイスを頂きました。また、9月の学会では私が不慣れで戸惑っているところを、経験豊富な栗原さんに丁寧に案内していただきました。平田郁恵さんにも、NEXAFS のデータの読み方を教えて頂きました。徳原健富さんには、スクリーン印刷法による回路作製手順を教えていただきました。また、学部生の時には蒸着機の操作方法などを直接指導して頂きました。心より御礼申し上げます。

同期である武直矢さん、寺川雄貴さん、松久直司さんとは、同じ立場にいる学生として、ともに輪講や修論に苦しんだり、一緒に休憩時間をとったりと、楽しい時間を過ごさせていただきました。特に松久さんは同期の中では実験に一番熱心に取り組んでいて、その姿勢からたくさんを学びました。彼が研究室に残ってくれば、この先も研究室は安泰だと思います。また、寺川さんと武さんは就職活動をともにこなすことで、自分では気づかない多くのことに気づかせてくださりました。それぞれ納得の行く就活ができたと思いますが、これは皆がお互いに助け合えたからだだと思います。同期の皆様方に深く感謝申し上げます。

後輩である北之迫浩輝さん、志立鍊さん、平井宏光さん、依田玲央奈さん、李元領さん、Pollawat Prisawong さん、Suksmandhira Harimurti さん、Cheng Dongkai さん、甚野裕明さん、山本直人さん、Luangprasert Philipda さんには、実験を指導していく中で新しく自分の間違っている部分などにも気づくことが出来ました。適当で不義理なことをされたりする時には腹の立つこともありましたが、それ以上に楽しい思い出が多かったです。研究室生活に欠かせない思い出ができたと思います。ありがとうございました。

秘書の鷹野怜美さん、田代陽子さん、松岡一代さん、山崎祥子さん、千葉めぐみさん、三浦真帆さん、酒井真理さんには、事務手続きを始めとした様々なサポートによって、快適な研究室生活を支えて頂きました。心より感謝申し上げます。

また、様々なことがあった学生生活中に直接的であれ間接的であれ私を支えてくれた多

くの人に感謝の意を表します。特に、直接の関係はございませんが、釘宮理恵さんには辛いことも多かった在学中、一貫して元気をもらい続けました。大学生活は高校までとは生活などが大きく変わり、大変なことが多く、一時期は塞ぎがちにもなりましたが、釘宮さんの朗らかな様子に接する度に、挫けずに頑張ろうと思い直し、成長を続けて修士論文を書き上げるまでに至りました。釘宮さんにはいくら言葉を並べても、感謝の意を表しきれません。本当にありがとうございました。

最後になりますが、私の研究に協力してくださった皆様、学生生活を支えて下さった友人、ここまで育ててくださった家族の全員に、改めて深くお礼を申し上げます。

2014 年 2 月 伊藤篤義

## 付録

### 付録 A: 有機半導体の伝導機構

熱心な研究の結果、有機半導体の移動度は大きく向上した。これは高移動度有機半導体分子が開発されてきたからであるが、このような分子設計は未だに直感や経験に頼る部分が多い。これはキャリア輸送に関する統一的な理論が完成されていないということに問題がある。有機半導体中のキャリアがどのような伝導機構によって半導体中を伝導するのかは未だに完全には理解されていない。しかし、単純なモデル化による説明がうまく当てはまる場合もあり、研究の進んでいるシリコントランジスタの理論やその解析手法などを応用することによって、伝導機構のおおまかな姿は理解され始めてきていると言える。

現在の高移動度（電界効果移動度が  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上のトランジスタ）多結晶有機半導体の電気伝導は、シリコンのトランジスタでも使われているバンド伝導による説明と結晶粒界におけるトラップの説明の組み合わせによって理解されている。移動度が低い場合には、アモルファスシリコンの伝導理論としてもよく知られているホッピング伝導による説明も組み合わせて考えられる場合がある。

シリコントランジスタの伝導機構としてよく知られるバンド理論では、エネルギーバンド中をキャリアが伝導するという説明がなされている。このエネルギーバンドは周期的な原子（または分子）の配列によって隣り合う原子の分子軌道が重なることで生じるエネルギー

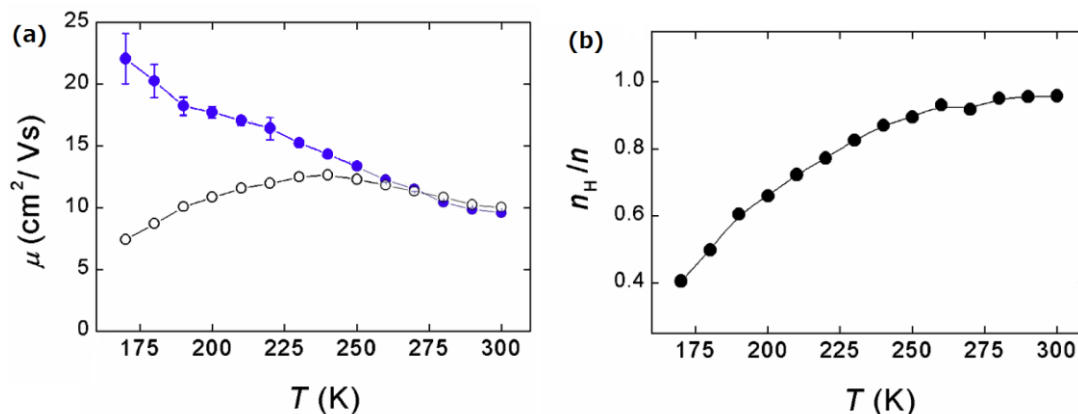


図 46 ルブレン単結晶半導体の移動度とホールキャリア密度の温度依存性[29]。温度が下がるにつれて移動度が向上しているため、有機半導体中のキャリアがバンド伝導をしていることを示している。(a) 移動度の温度依存性。色のついたものがホール移動度で、色のないものが電界効果移動度である。250 K 程度までは両者が一致しているが、さらに低温になると電界効果移動度は下がる。(b) 全体のキャリア密度に対するホールキャリア密度の比。250 K までは比はほぼ 1 であるが、さらに低温になるとホールキャリア密度が低下していることがわかる。この結果から、(a)の電界効果移動度の低下は温度が下がるにつれてホールキャリア密度が低下したことが原因であると考えられる。

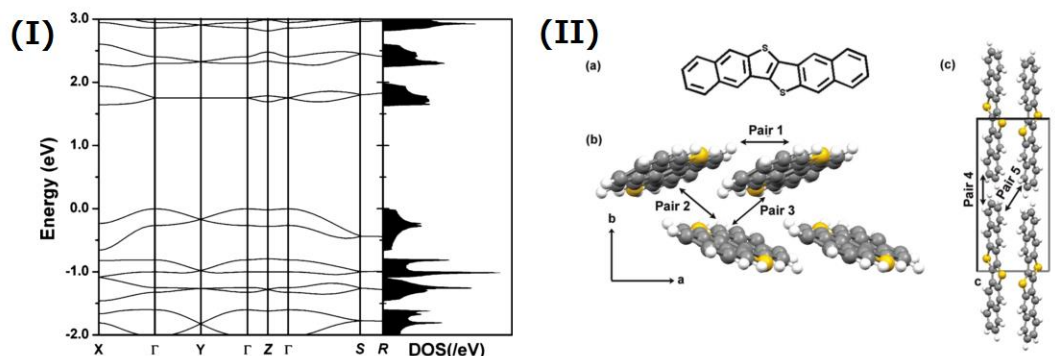


図 47 DNTT のエネルギーバンドの構造と結晶構造. (I) 理論計算によって求められた DNTT のバンド構造と、それに対応する状態密度. 価電子帯端は  $\Gamma$  点に存在する. (II) DNTT の結晶構造. (a) DNTT の分子構造. (b)  $ab$  平面における結晶構造. (c)  $bc$  平面における結晶構造. 格子定数はそれぞれ  $a = 6.187 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.662 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.21 \text{ \AA}$ .

ギーと端数の分散関係のことである. 有機半導体が研究され始めた当初は移動度が非常に低かったため, 有機半導体中ではバンド伝導は起きていないと考えられていた. しかし研究が進んで単結晶の有機半導体などが成膜できるようになると, 有機半導体中でもバンド伝導が起こっていることを示唆する実験結果が報告されるようになってきた. 図 46 にルブレ単結晶の有機トランジスタの移動度の温度依存性を示す. (a)の図の青い曲線に示されているように, 温度が下がるにつれてホール移動度が向上している. これはバンド伝導をしているキャリアに特有の現象である. バンド伝導では熱による格子振動が抑制されることによって散乱が減少し, 移動度が向上していると考えられているため, 温度に対して負の相関を持つと考えられている.

また, 単結晶の有機トランジスタだけではなく, 多結晶の有機トランジスタにおいてもバンド伝導は重要な役割を果たすと考えられている. そのため通常多結晶薄膜として使われる半導体材料に対してもバンド構造の理論的な解析が行われている. 代表的な例として, 大気安定かつ高移動度の材料として知られる DNTT 分子に対する理論計算が報告されている[30]. 図 47 に DNTT のエネルギーバンドの構造と結晶構造を示す. 結晶中の分子が等価ではないため, 様々なバンドができている. また, このバンドの計算から  $\Gamma$  点におけるホールの有効質量が計算されている. 有効質量には異方性があり,  $a+0.050c$  軸沿いに  $1.89m_0$ ,  $c-0.046a$  軸沿いに  $5.28m_0$  という値を示している ( $m_0$  はいずれも静止した自由電子の質量).

このような有機半導体のバンド構造は, 有機分子の電気的な特性に由来する. 分子間における反応を論じる為に提唱されたフロンティア軌道理論では, 電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道を HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), 電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道を LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) と呼び, この二つの軌道が分子間の反応に関係しているとされている. この HOMO と LUMO は, 無機系のトランジスタの理論で言う価電子帯と伝導帯に相当する役割を担っている.

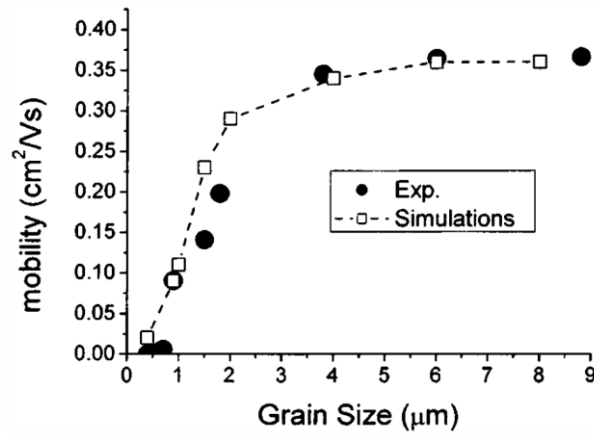


図 48 理論値から計算された移動度と測定から計算によって得られた移動度のグレインサイズに対する依存性

単独でこのような構造を持つ分子が集まることで分子軌道が重なり、バンド構造が生じると考えられている。

多結晶の有機半導体層でも、結晶粒の内部ではこのようなバンドライクな伝導が起きていると考えられている。しかし、多結晶の場合はこのバンド伝導の他に結晶粒界においてキャリアがトラップされる。そしてトラップされたキャリアは熱励起によって違う結晶粒へ入るのに必要なエネルギーを得ると考えられている。このようなモデルを考慮した移動度の理論値が、ペンタセンを半導体に用いた有機トランジスタの実験結果とよく合致することが報告されている[63]。その報告で電界効果移動度の計算に用いられている理論式を、以下に示す。

$$\mu_{eff} = \mu \frac{1}{1 + n\beta \exp\left(\frac{qV_B}{kT}\right)} \quad (7)$$

ここで  $\mu$  は結晶粒内の移動度、 $n$  はチャンネルにおける結晶粒界の数、 $\beta$  はチャンネル長と結晶粒界の大きさの比、 $V_B$  は結晶粒界のポテンシャル障壁を表す。理論値と実際の測定から計算された電界効果移動度の比較を図 48 に示す。グレインサイズが大きくなるにつれて移動度が向上していくが、ある程度までグレインサイズが大きくなると結晶粒内における移動度がチャンネル抵抗を決定するようになる。

以上に述べたように、現在使われるようになってきた高移動度有機半導体の伝導機構は主としてバンド伝導によるキャリアの移動が主であり、結晶粒界ではホッピング伝導のように熱励起によってキャリアにエネルギーが与えられて結晶粒界を伝導していると考えられている。

## 付録 B: NEXAFS 測定の物理

本研究では、改質した SAM の性質を調べるために、NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption

Fine Structure)という X 線吸収微細構造 (XAFS / X-ray Absorption Fine Structure) の一種を計測した。NEXAFS の計測は、共同実験者の Lynn Loo 教授らによって行われた。

XAFS は様々なエネルギーの X 線の照射に対する吸収量のスペクトルのことである。物質の表面に X 線を照射すると、そのエネルギーによって吸収量に変化が現れる。この変化を解析することによって、物質の吸収スペクトルの局所構造が決定される。X 線の照射エネルギーが電子の基底状態を上回ると、直ちに吸収量が増加するが、この点を吸収端と呼ぶ。XAFS は照射するエネルギーによって呼ばれ方が異なるが、吸収端の近くでの解析を XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) または NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。XANES 以上のエネルギーでの解析を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶが、この二つの解析を分けるエネルギーは、原子間に電子の波が一波長程度存在するエネルギーである。基底状態からこの境界までのエネルギー幅は 50eV 程度であり、したがって NEXAFS は基底状態から 50eV 程度までの範囲を、EXAFS はそれ以上の範囲の X 線を用いて微細構造を計測している。この XAFS を用いることで

- 近接原子間距離
- 原子対に対する振動構造（調和振動，非調和振動，ポテンシャル分布）
- 近接原子に対する分布関数
- ボンド間の角度

を調べることができる。NEXAFS は XAFS の中でも特に軽元素分子（水素，炭素，窒素，酸素，フッ素などからなる有機分子のこと）の表面電子構造を明らかにするために開発された。NEXAFS は K 吸収端を通じて特定の原子種を選択し、分子内の結合や外部分子との結合を調べる。NEXAFS では

- 分子内の特定の結合（C-C，C=C，C-H など）の存在の検知
- 分子内結合の長さの計測
- 表面または固体中の分子や末端基の方向の計測

などを行うことができる。

NEXAFS の測定は、試料の表面に X 線を照射することによって行う。試料の表面に X 線を、エネルギーを上げながら照射すると、内殻電子の結合エネルギー付近で吸収係数が急激に上昇する。これ以上のエネルギーでは光電効果によって光電子が放出される。最も直接的に X 線の吸収を観測する方法が、この光電子を観測する方法である。しかしこの光電子はイオン化ポテンシャル以上のエネルギーでは自由なエネルギーをとるため、結合状態に対応したエネルギーなどのエネルギー構造までを観測することができない。そこで、NEXAFS の測定では、発生した蛍光 X 線と、オージェ電子の測定を行っている。

蛍光 X 線もオージェ電子も、二次脱励起に伴って放出されるエネルギーによって引き起こされる。最初に X 線が K 殻 s 軌道に存在する電子を励起して光電子として放出させる。これによって内殻正孔が発生するが、この内殻正孔は L 殻の最低準位軌道に存在する電子が脱励起プロセスによって速やかに埋めるため、非常に短い時間で崩壊する。この内殻正

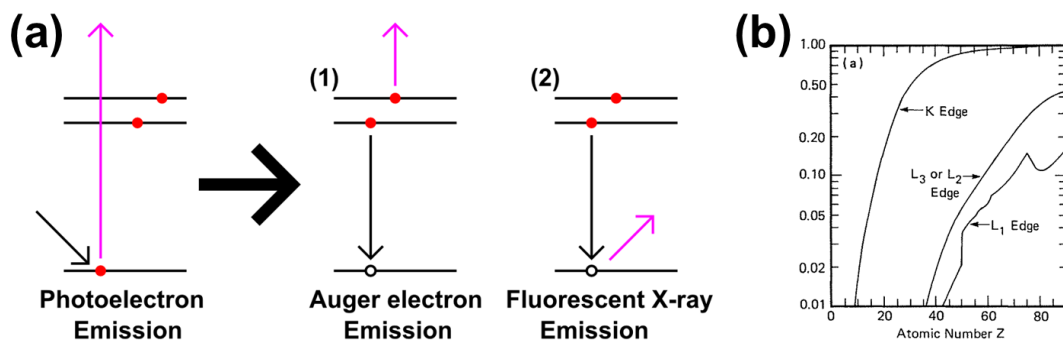


図 49 二種類の脱励起過程とその放出割合 (a) オージェ電子の放出過程と蛍光 X 線の放出のメカニズムの図解 (b) 蛍光収率の原子番号  $Z$  による変化

孔の崩壊とともに、 $K$  殻  $s$  軌道と  $L$  殻最低準位軌道のエネルギー差に対応するエネルギーが放出される。このエネルギーの放出が直接 X 線として観測されたものが蛍光 X 線（または特性 X 線）であり、このエネルギーが他の軌道に存在する電子に作用して自己電離することによって放出される電子がオージェ電子である。この二種類の脱励起過程を図 49 (a) に図示した。この二つの粒子は等しいエネルギーをもつはずであるが、電子はクーロン力に影響されるためオージェ電子のほうが低いエネルギーを持つ。

蛍光 X 線の放出とオージェ電子の放出は競合過程であり、どちらかの放出が必ず生じる。そのため、蛍光収率を  $\omega_f$ 、オージェ電子収率を  $\omega_a$  とした時、

$$\omega_f + \omega_a = 1 \quad (8)$$

という関係が成立する。この収率の割合は原子番号  $Z$  によって決まっている。図 49 (b) に各原子番号における蛍光収率を示した。例えば炭素  $C$  などでは蛍光収率は 2 % に満たないが、原子番号 32 あたりでオージェ電子収率と蛍光収率が等しくなり、それ以上では蛍光 X 線の放射が支配的になっている。そのため、低  $Z$  分子の微細吸収構造の観測を目的とした NEXAFS 測定では、主に電子の放出を観測している。

電子の放出の検出手法には二種類ある。全電子収量法 (Total Electron Yield / TEY) と部分電子収量法 (Partial Electron Yield / PEY) がある。全電子収量法では光電子とオージェ電子の両方を検出し、部分電子収量法ではエネルギーによってその二つの電子をわけて検出する。部分電子収量法は表面敏感であり表面から数 10 nm 程度にまでしか感度がないため、薄膜や単分子膜などの測定に有利である。

測定方法の理論は確立されているものの、測定には軟 X 線の照射を利用するため、加速器などが必要となる。そのため、測定器具は一般化された商用の器具があるわけではなく、それぞれの要素器具を組み合わせる測定が行われている。一般に、全電子収量法による検出では電子増倍管を用いて電流を検出する方法や、表面近傍のグリッドを通じてガスのイオン化を引き起こす方法によって行われ、部分電子収量法では電子エネルギー解析器など

を用いて電子の検出が行われている。

NEXAFS の測定では、純粋な吸収構造の他に、吸収量の角度依存性なども調べられる。これは X 線の照射方向を変えることでその依存性を見て、それによって配向角などを調べるという手法である。

以上のような原理で、NEXAFS は電子状態を計測し、その電子状態の吸光スペクトルから

- 分子内の特定の結合 (C-C, C=C, C-H など) の存在の検知
  - 分子内結合の長さの計測
  - 表面または固体中の分子や末端基の方向の計測
- などを行っている。

## 付録 C: NEXAFS 測定の基礎理論

今回の NEXAFS の測定は分子内の結合状態の変化などを詳細に観測するのが目的であったため、部分電子収量法を用いて K 端近傍の構造の測定を行った。機器の調整を行って、今回は表面 2 nm の分子から放出されるオージェ電子のみに対して感度を持つようにした。今回研究に使用した SAM の膜厚はおよそ 2 nm であるから、SAM の背景に存在する基板はほとんど測定結果に影響しないと考えられる。SAM 中の分子の全体としての優先配向は C-H 結合の  $1s$  から  $\sigma^*$  への遷移に関係する積分強度の、X 線入射角 ( $75^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $35^\circ$ ) に応じた変化によって定量的に見積もることができる。

以下にこの優先配向の分析の概略を述べる。X 線の入射角によってスペクトルの強度分布が変わることを捉えるために、基板に対して垂直に成長した炭素鎖を考える。この炭素鎖の炭素には水素が結合しているため、基板に対して  $90^\circ$  の方向に C-C 結合が存在し、 $0^\circ$  の方向に C-H 結合が存在することになる。このような試料に対して垂直方向、及び水平方向からの X 線の入射させた場合の、炭素鎖と X 線の相互作用について考える。図 50 に以

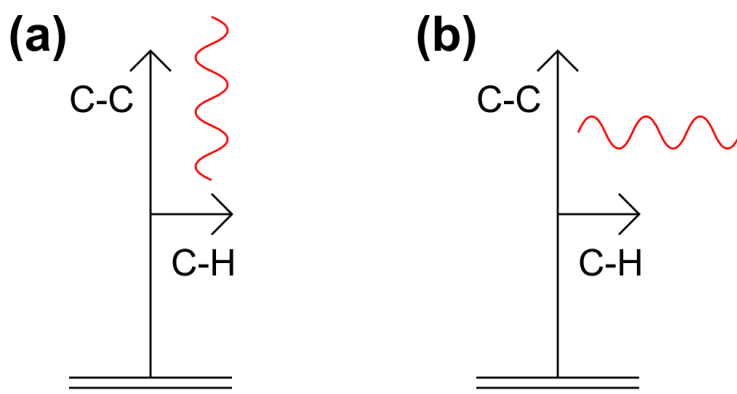


図 50 基板から垂直に伸びた炭素鎖に異なる方向から入射する X 線の模式図 (a) 入射角  $90^\circ$  での入射 (b) 入射角  $0^\circ$  での入射



上のような状況を模式的に表したものを示す．図 50 (a)は入射角  $90^\circ$  で X 線が入射した状況を示すが，このような状況では X 線は C-H 結合と強く相互作用を起こし，電子の放出量が多くなるが，反対に C-C 結合とは相互作用を起こさず，それほど電子を放出しない．翻って図 50 (b)は入射角が  $0^\circ$  の状況であるが，図 50 (a)と全く反対の事が起こる．

この X 線入射角に応じたスペクトルの変化を用いて，二色比という量を計算することができる．二色比は以下のように定義される．

$$DR = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)} \quad (9)$$

ただし，ここで  $I$  は入射角に応じたスペクトル強度である．SAM が基板に対して完全に直立している場合は 1 となり，完全に横たわっている場合は -1 となる．この DR の値から SAM の傾き角を算出した．

#### 付録 D: 波長 350 nm の紫外光の照射

通常の紫外光と本実験で使用した真空紫外光の間で，SAM に与える効果に違いがあるということを確認するために，350 nm の紫外光を SAM に照射し，その特性の変化を見た．この実験では変化を確認するために，15 分という十分長い時間 SAM の表面に紫外光を照射した．結果を図 51 に示す．トランジスタは共に 2 V で駆動された．グラフを見ると，赤い線と青い線はほとんど重なっている．これは 350 nm の光を照射した絶縁膜でも，デバイスのばらつき以上の差が生じていないことを示唆している．それぞれ 10 個のトランジスタを計測した．移動度の平均は改質前のものが  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，改質後のものが  $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であったが，

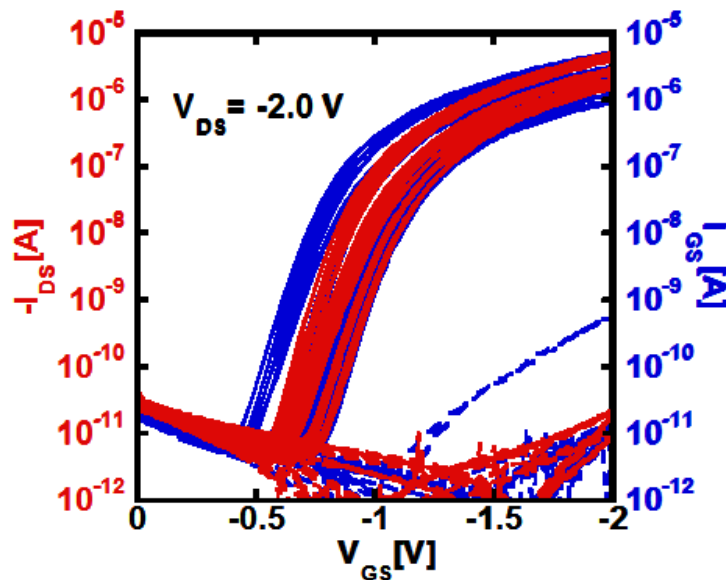


図 51 通常の紫外光（波長 350 nm）を SAM 表面に照射したデバイスと照射していないデバイスの特性の比較．赤が照射されたデバイス，青は未照射のデバイス．

移動度の数値を見てもばらつき以上の差は生じていないと結論付けることができる.