

有機分子配向制御薄膜の作製と
その電荷輸送機能に関する研究

永松秀一

九州工業大学附属図書館



0010557999

目次

第1章 序論	... 1
1.1 研究背景	... 2
1.2 導電性高分子	... 4
1.3 分子配向制御と薄膜作製	... 14
1.4 本研究の目的	... 16
1.5 本論文の構成	... 17
第2章 有機低分子を用いた分子配向制御薄膜	... 19
2.1 緒言	... 20
2.2 低分子配向制御薄膜の作製と構造評価	... 22
2.2.1 真空蒸着法による薄膜の作製	... 22
2.2.2 X線回折法による分子配向評価	... 25
2.3 低分子配向制御薄膜を用いた FET	... 37
2.3.1 有機電界効果トランジスタ	... 37
2.3.2 6量体オリゴチオフエン薄膜 FET	... 44
2.3.3 7量体オリゴチオフエン薄膜 FET	... 49
2.4 結言	... 54
第3章 導電性高分子を用いた分子配向制御薄膜	... 55
3.1 緒言	... 56
3.2 導電性高分子配向制御薄膜の作製	... 58
3.2.1 摩擦転写法	... 58
3.2.2 摩擦転写法による薄膜の作製および配向評価	... 60

3.3 導電性高分子配向制御薄膜の構造評価	... 71
3.3.1 斜入射 X 線回折法による構造評価	... 71
3.3.2 電子線回折による構造評価	... 92
3.4 導電性高分子配向制御薄膜を用いた FET	... 95
3.4.1 ポリヘキシルチオフェン摩擦転写膜 FET	... 95
3.4.2 ポリドデシルチオフェン摩擦転写膜 FET	... 103
3.5 結言	... 108
第4章 総括	... 109
参考文献	... 112
研究業績	... 117
謝辞	... 127

第 1 章 序論

1.1 研究背景

電子情報技術の最近の進展には目をみはるものがあるが、それは半導体素子の高集積化を中心とする電子デバイスの技術革新に負うところが大きい。そして、記憶・記録システム、表示素子、センサー、オプトエレクトロニクスなど、一連の技術が新しい展開を示し、その流れは近代社会の構図を大きく変えようとしている。

これらの技術の発展の歴史を見ると、そこには新しい機能を有する材料の開発がそのブレークスルーをつかさどってきたとみることができる。シリコンウェハを用いた集積回路から、ガリウム・砒素を用いた素子に代わることにより、演算速度が大幅に向上し、さらに超伝導を用いたジョセフソン素子が次の世代に期待されている。特に最近の技術の壁は、新しい材料にその突破口が求められているものがますます多くなってきているように思われる。

これまでの電子材料の歴史は、集積回路においても、その他の電子・情報システムにおいても無機材料を中心に発展してきたとみることができる。それは無機材料の優れた信頼性が大きなよりどころになっているが、最近の動きとしては、有機材料の多面的な機能性が注目されるようになってきた。^[1-7]

従来、エレクトロニクスの世界では、有機材料は絶縁体として位置づけられ、配線の被覆、ハウジング、配線基板、封止材料、コーディング、フィルム、接着剤、絶縁油など、どちらかといえば補助的な役割を果たしてきた。半導体素子のリソグラフィにおけるレジストは重要なプロセス素材ではあるが、それもデバイス工程におけるプロセスに用いられるだけで素子には残らない。しかし最近では、有機材料、高分子材料の機能に着目し、それを生かした用途が積極的に考えられるようになってきた。

これまで絶縁材料とみなされてきた有機化合物、高分子化合物の、その分子内に π 共役系の広がりも持つ化合物のなかに、電気伝導性を持つものが見出され、多くの低分子有機化合物が半導体から導電体であることがわかってきた。さらに、フタロシアニン、ポリビニルカルバゾールなど、光により導電性を示すものが知られるようになった。これらの有機半導体は、導電性、光導電性などの機能を利用した各種の用途が注目され、実用的な用途開発へと発展するようになった。この種の機能は、太陽電池、電子写真、エレクトロクロミック材料などへと多面的な展開が可能なことに注目すべきである。また、半導体レーザの開発が進むにつれて、長波長、特に 800nm 以上の近赤外域に感度を持つ有機材料が、レーザプリンタ、光ディスク感光媒体などの用途に要請されている。各種の機能を持つ有機化合物は、色素や顔料の範疇に属する化合物、あるいはその延長上に位置づけられるものも多く、 π 電子共役系の広がりのおおきなものが一般的である。

π 電子共役系が一次的に無限につながった共役系高分子化合物は、必ずしも導電性を

示さないで、むしろ絶縁体あるいは半導体的な性質を持っているが、無機半導体と同じように、電子供与性または電子受容性化合物をドーパントとして添加すると導電性を示すようになる。1977年、ポリアセチレンにヨウ素、五フッ化砒素などの電子受容性化合物をドーピングすることにより、p型半導体となり、さらに高いドーピングにより金属導電性を示すことが見出され、これ以来の人工金属 (*Synthetic Metals*) に対する連続的な貢献によって、A.G.McDiarmid 博士、A.J.Heeger 博士、白川英樹博士は 2000 年ノーベル化学賞を受賞した。以来、世論の導電性高分子に対する認知も広がった上、導電性高分子だけでなく有機材料を機能性材料として用いた多くの電子デバイスが、例えば有機発光ダイオード、センサー、高分子電極などの製品が市場に出るまでとなっている。以上、半導体性、導電性、光導電性の機能を有する有機材料は、半導体性、光導電性を示す無機物、例えば Si、Ge、As、Se、Te などと類似の性質を有することが次第に明らかになり、これら無機物にない特徴も期待される。^[10-13]

1.2 導電性高分子

導電性高分子は基本的には π 電子共役系が大きく発達した高分子と云う事ができるが、どのように π 電子系がつながっているのか、C、Hのみから成るのか、N、S、Se、Oを始めとするヘテロ原子を含んでいるのか等により様々な分子構造のものがあり、その性質は基本的には夫々の分子構造により決まるものである。しかしながら、実際には、その分子が固体としてどのように配置しているのか、分子間の距離はどの程度離れているのか、分子は結晶を形成しているのか、乱れた構造となっているのか、またその場合どのような乱れ方をしているのか等の結晶構造、高次構造等を大きく反映する。^[2-6]

このような結晶構造、高次構造、高分子鎖間の相互作用が導電性高分子の電子状態を決めているものであるというのは勿論であるが、キャリアの輸送のし易さ、仕方にも、従って導電特性そのものにも大きな影響を与える。現在のところ、最も重要な結晶構造についても、知見の得られているのはごくわずかであり、あまり理解されていない。

1.2.1 導電性とバンド構造

炭素原子は原子番号が6の元素であり、6個の電子をもっている。その基底状態の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ 、すなわち1s軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に2個の電子が入っている。このうち、共有結合に関係する電子は2sと2p軌道に入っている4個の電子であるが、実際に化合物を作るときには、2s軌道の電子の1つが2p軌道に移動し、 $2s^1 2p^3$ となり、これが sp^3 、 sp^2 、 sp と呼ばれる3種類の混成軌道となって多種多様な化合物を作りあげる。1個のs電子と3個のp電子が sp^3 混成軌道を形成する場合は、4個の等価な電子は正四面体の中心から各頂点の方向に向かって共有結合を作るが、この結合は σ 結合とよばれ、電子はその結合に局在化しているから伝導性は期待できない。

1個の σ 電子と2個の π 電子が作る sp^2 混成軌道は、同一平面上にあって互いに120度の角をなして σ 結合を形成するが、混成に参加しなかった残りの1個の2p電子(π 電子)は隣の sp^2 炭素の π 電子と結合(π 結合)し、炭素-炭素の二重結合ができる。 sp 混成軌道は1個の σ 電子と1個の π 電子からでき、互いに反対方向に σ 結合を作る。混成しない2つの2p電子、すなわち、2つの π 電子は、隣の sp 炭素の2つの π 電子と2つの π 結合を作り、1つの σ 結合と合わせて三重結合を形成する。先に述べたように、導電性が期待できる炭素、いいかえれば、 π 電子をもった炭素を骨格としている必要がある。しかも、分子の中のできるだけ多くの π 電子が隣り合っていることが望ましい。

高分子でもポリエチレンのように絶縁体で導電率が極めて低いのは、結局キャリア密度、すなわち動ける荷電単体が極めて少ないことに由来している。ポリエチレンの中の各炭素原子には1s軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に2個の計6個の電子があるので、全体としては極めて大量にある。しかしそれらは1s軌道の電子のように原子の内部に強く束縛されたり、図1.2-1(a)のように結合に使われ、しかもそれが強固であるため、元の結合の所を離れて自由に動けないことが原因となって低い導電率となっている。すなわち、キャリアとは自由に動ける電荷である。上述の結合は、2s軌道と2p軌道が混成してできた sp^3 混成軌道におさまった4個の電子で形成されており、このような結合を飽和結合あるいは σ 結合と呼び、この関与している電子を σ 電子と呼ぶ。絶縁性高分子では、大量の電子があっても、 σ 電子として結合に使われており、極めて大きなエネルギーを与えなければ取り出して自由に動かせることができない。したがって、室温程度では電子はほとんど動けないので電氣的に絶縁体であり、また可視域程度の波長の光ではエネルギーが不足し、電子をたたき出せない。逆にいえば、このような可視域の光が吸収できず無色ということになる。

ベンゼンは六員環の構造で、1つおきに二重結合をもった形に記述される。この場合の炭素の2s、2p軌道は sp^2 混成軌道を形成し、ここに3個の電子が、そして残りの1個の電子が2 p_z 軌道に残る。すなわち、 sp^2 混成軌道の電子が σ 結合を形成し、2 p_z 軌道の電子同士がいわゆる π 結合を形成することになり、この電子は π 電子と呼ばれる。ベンゼンの構造は図1.2-2(a)のようにも(b)のようにも書け、等価であるが、実際には両者が共鳴し図1.2-2(c)のように書かれている。このように表されていることから明らかなように、 π 電子はどれかの炭素に束縛されているよりも、むしろ自由に結合に沿って動き易いと解釈することができる。すなわち、二重結合あるいは不飽和結合とも呼ばれる結合に寄与している π 電子は非常に遍歴性に富むということができる。

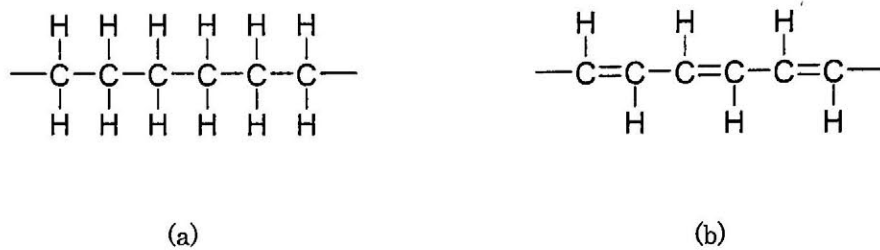


図 1.2-1 (a) ポリエチレン、(b) ポリアセチレン

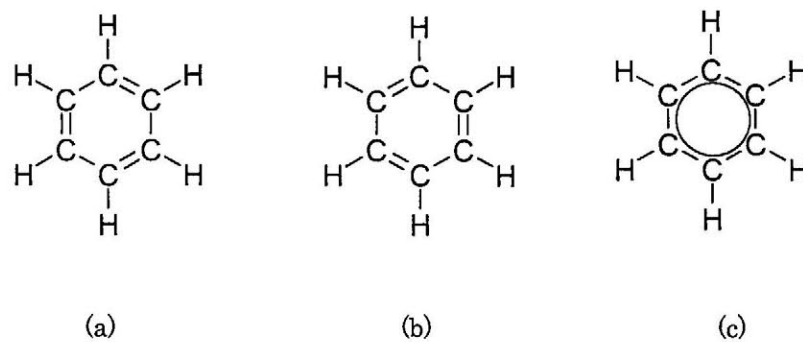


図 1.2-2 ベンゼンの構造

個々の原子がそれぞれ独立で存在している場合、原子内の電子状態は Schrodinger 方程式を解いて得られるが、とびとびのエネルギー状態にあることがわかっている。ところが、原子間の距離が狭まってくると、隣り合う原子の電子状態が重なり始め大きく変化する。図 1.2-3 のように原子間距離の減少に伴い次第に広がり始め、最終的にはその物質の平衡原子間距離(図 1.2-3 では a)に対応した電子状態を取ることになる。この結果、電子の存在できる領域(許容帯)と電子の存在していない領域(禁止帯)が出現するが、電子の存在できるそれぞれの領域(エネルギー範囲)には構成原子数 N だけの電子状態が密に詰まっていることになり、そこに入れる電子の数はスピンを考慮すると $2N$ ということになる。

電子の存在しているエネルギー状態が重なってできたバンド内には電子が詰まっているのに対し、電子の存在していない高いエネルギー状態の重なりから形成されるエネルギーバンドには電子が入っていない。個々の原子内には多数の電子状態があるので、このようなバンドも数多くあるが、通常、電子の詰まっている側は最も高い状態、詰まっていない側は最も低い状態を取り扱えばよく、それぞれ、価電子帯(valence band)、伝導帯(conduction band)と呼ぶ。

価電子帯に電子が完全に詰まっている状態では、電子は身動きが取れないので伝導に寄与できない。したがって、電子で満たされている価電子帯と空の伝導帯がある場合、熱や光といった何らかの手段で電子を価電子帯から伝導帯へ励起してやれば、電子が伝導帯を、正孔が価電子帯を移動し電流が流れることになる。励起に必要なエネルギーは価電子帯の上端と伝導帯の下端のエネルギー間隔、すなわちバンドギャップ(band gap、図 1.2-3 では E_g)となる。量子化学の言葉では、価電子帯、伝導帯をそれぞれ最高被占準位(highest occupied molecular orbital : HOMO)と最低空準位(lowest unoccupied molecular orbital : LUMO)という表現し、電子が HOMO から LUMO へとエネルギーをもらい励起されることにより自由に振舞えるようになると考える。

物質を構成する原子間の電子の波動関数の空間的な形は個々のエネルギー状態により異なり、物質中で隣り合う原子間の距離も一般には方向により異なる。したがって、結果としてできる波動関数の重なりも方向によって大きく異なり、バンド構造自体にも異方性があることになる。電子がどの方向に移動しようとするかによってバンドの幅などが異なることになるため、鎖状の高分子の場合、高分子鎖に沿った方向とそれに垂直な方向とではバンドの様子が大きく異なり、キャリアの移動に大きな方向性が生ずる可能性があることがわかる。

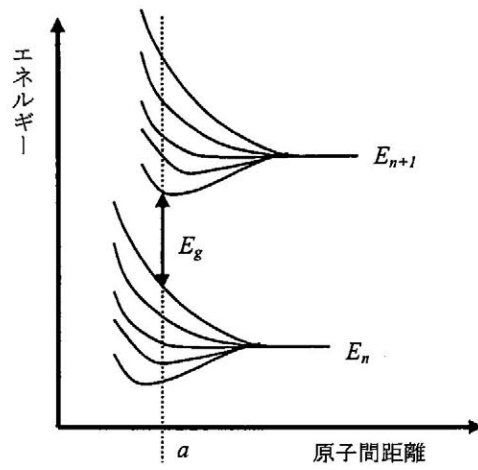


図 1.2-3 原子間距離と電子帯の関係

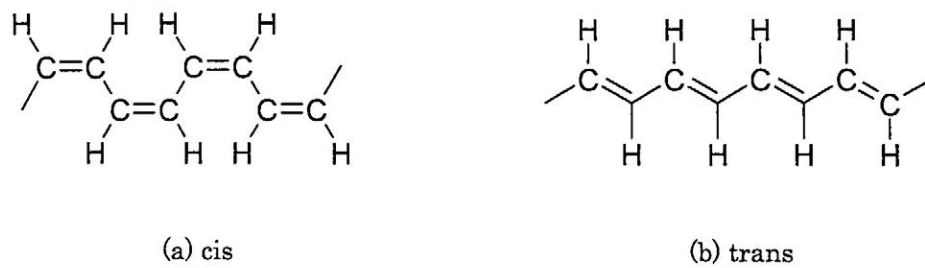


図 1.2-4 ポリアセチレンの構造

一重結合と二重結合が交互に繰り返された共役二重結合を骨格に有する π 共役系高分子は、無機半導体と同様のバンド構造を有しており、導電性や半導体性を顕著に発現する。最も基本的な材料であるポリアセチレンの構造を図 1.2-4 に示す。共役二重結合は σ 結合と π 結合で構成されており、 σ 結合は分子軸方向の sp^2 混成軌道同士の重なりによって形成されており、電子(σ 電子)はその結合の近傍だけに局在化している。これに対して、 π 結合は分子軸に垂直な p_z 軌道同士の重なりにより形成される。このような結合が鎖状に伸びたとき、 π 結合を構成する電子(π 電子)は緩く結合しているため、分子鎖全体に広がり(非局在化)、全体としてバンドを構成する。このときに結合はパリエルス転移によって二量化、すなわち一重結合と二重結合の繰り返し(結合交替)となり、ギャップが生じて半導体となる。結果として π 共役系高分子のバンド構造は p_z 軌道からなる結合性および反結合性 π 分子軌道がそれぞれ集まってできた価電子帯と伝導帯、およびそれらを隔てる禁制帯からなり、図 1.2-5 に示すように無機半導体と同じようなバンド構造を示すことになる。

ポリアセチレンの場合、その電気伝導を理解する上で重要な概念はソリトンである。図 1.2-4 に示した一重結合と二重結合の繰り返し構造の中に、図 1.2-6 に示すような結合交替の不整があるとすると、その左側の部分と右側の部分は等価で縮退しているため、この不整部分は自由に高分子鎖内を動き回ることができる。これが中性ソリトンと呼ばれる。この不整部分にある不対電子を補償するために周辺の π 電子および結合がわずかに変位する。この変位の広がりには炭素原子 14 個程度と考えられており、これがソリトンの大きさを与える。このソリトンはバンドギャップの中央に準位を形成する。このままでは電荷を運ぶことはできないがソリトン近傍にアクセプタ A があると不対電子は A に移り、正に荷電したソリトンが形成される。逆にドナー D があると、負に荷電したソリトンが形成される。これによって分子鎖中を電荷が移動できる。

一方、基底状態が縮退していないポリパラフェニレンやポリチオフェンなどのその他ほとんどの導電性高分子の性質は図 1.2-7 に示す正、負のポーラロンの概念を導入することで説明される。すなわち、例えばポリチオフェンの場合図 1.2-7(a)と(b)の二つの構造が可能であるが、ポリアセチレンの場合と違って、この両者は等価ではなく(縮退していない)、(a)の方がエネルギー的に低く、実際にはこちらが実現している。このポリチオフェンにアクセプタをドーピングした場合高分子主鎖から電子が奪われるので結合の組み替えが起こり、一部(b)の構造ができるが、これはエネルギー的に損なので余り長く続かず、チオフェン環三個ないし四個の所で終わってしまい、その先は元の(a)の構造である。したがって図 1.2-7(c)のように両者が接する部分に π 電子が 1 つ残ることになる。これがポーラロンと呼ばれ正に荷電しているのが正のポーラロンである。これにさらにアクセプタをドーピングするとこの残った電子がアクセプタに移り、主鎖は 2 価に荷電することになる。これがバイポーラロンと呼ばれる(図 1.2-7(d))。この場合は正のバイポーラロンである。一方ドナーをドーピングした場合は負のポーラロンができ、高ドーピングでは負のバイポーラロンとなる。ポ

ーラロン、バイポーラロンともに高分子主鎖上を移動するので電流に寄与することになる。導電性高分子を光励起した場合、まず生成される励起子も周囲の格子を少し歪ませエキシトンポーラロンとして振舞う。また、1つの主鎖上に形成された励起子の電子が隣の主鎖に移った場合、一方の主鎖上に正のポーラロンが、もう一方の主鎖上には負のポーラロンが形成されるが、両者はクーロン力で引き合っておりポーラロンペアとなって振舞うことがある。

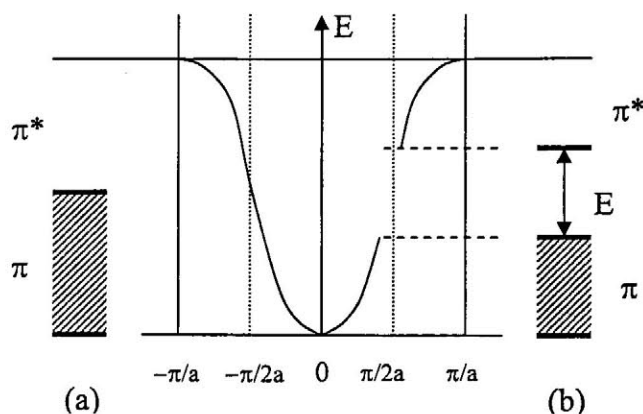


図 1.2-5 導電性高分子のバンド構造、(a)結合交替のない場合、(b)結合交替のある場合

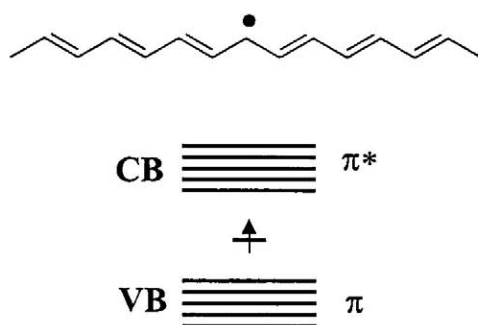
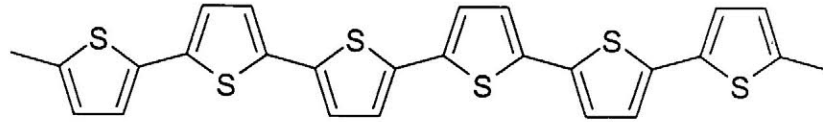
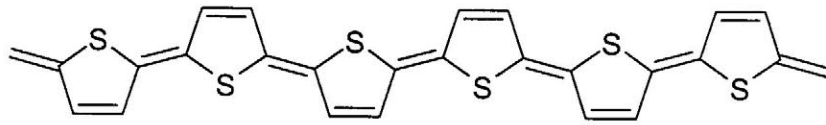


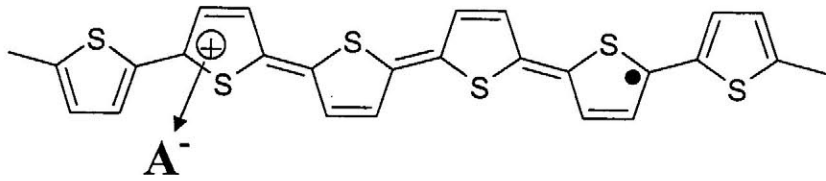
図 1.2-6 中性ソリトンの形成とそのエネルギー準位



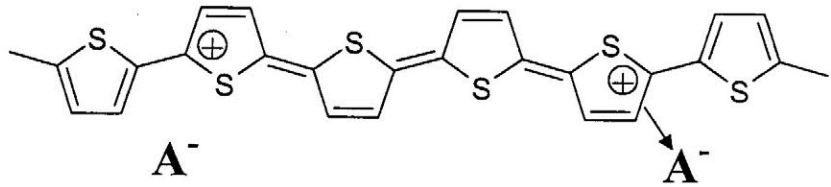
(a) アロマティック



(b) キノイド



(c) ポーラロン



(d) バイポーラロン

図 1.2-7 ポリチオフェンの 2つの構造(a), (b)と(c)ポーラロン、(d)バイポーラロン

1.2.2 導電性高分子の導電機構

導電性高分子は高い導電率を示すが、これは π 電子が非常に動きやすいことに由来している。基本的には物質の導電率(電気伝導度, electrical conductivity) σ はキャリア密度(carrier density)を n 、移動度(mobility)を μ とすれば、電子電荷を e として、

$$\sigma = ne\mu \quad (1.2-1)$$

の関係で与えられる。したがって、物質の導電率はキャリアの密度 n とその移動度 μ で決定されるということになる。 n と μ のうち、物質が絶縁体であるのか、半導体であるのか、金属であるのかを決定しているのは、 n の方である。

有機物質の導電性についての研究は古くからあるが、本格的に行われるようになったのは、TTF-TCNQ 電荷移動錯体の高導電性やドーピングされたポリアセチレンの高導電性が発見されてからである。電荷移動錯体形成は部分的酸化あるいは還元をそれぞれドナーあるいはアクセプタに生じさせるもので、これによって過剰のホール(正孔)あるいは電子を注入することになる。また高分子では主としてドーピングという技法を用いて、 π 電子共役系高分子の母骨格にやはりホールあるいは電子を注入する。以上のような部分的酸化あるいは還元をうけた有機物質の電子状態に対して、電極から大量の電子あるいはホールが注入され、かつ電場を加えられた場合に導電性という応答を引き起こすと考えてよい。このような電子状態は同様に光学的、磁氣的、熱力学的特性などにも特異な影響を及ぼしている。導電性は輸送現象の一つであり、通常は直流電気伝導度によって測られる。

導電性有機材料の導電機構は、材料の構造によって結晶状態におけるエネルギーバンド内の伝導電子移動に基づくものとホッピングによるものに分けて考えられる。

導電性高分子の導電機構としては、

- 分子鎖内：バンド内伝導電子(あるいはホール)移動、荷電ソリトン・ポーラロン移動
- 分子鎖間：電子・ホール・荷電ソリトン・ポーラロンのホッピング

が挙げられる。導電性高分子全体の導電性では、図 1.2-8 のようにその両方における電気抵抗が直列的に効くと考えられるため、両方の機構とも重要である。

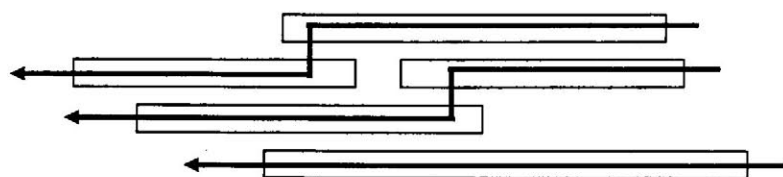


図 1.2-8 導電性高分子における導電経路

1.3 分子配向制御と薄膜作製

前節で述べたように、 π 電子共役系材料の諸物性はひとつの分子の効果の媒質全体での重ねあわせとして発現するので、媒質中の分子の方向をそろえる分子配向制御が重要な課題となる。このように分子機能の幾何学的総和で材料の機能が決定されるという単純な考え方だけでなく、分子間相互作用や高次構造に伴う物性の発現という観点からも、分子配向制御は重要である。^[52-60] 例えば導電性の観点から考えた場合、分子配向制御は2通りの考え方がありえる。一つは、高分子主鎖を無限に長くすることによって、キャリア移動を律速するといわれる分子鎖間のホッピングを低減して分子鎖内移動の高速性を効率よく利用するという考え方である。これは極端に言うと、電極間を一本の高分子主鎖で結ぶことにより高い伝導度を得ようというものである。もう一つは逆に、分子間のパッキング性を高めて、ホッピングの高速化あるいは電子軌道の重なりを大きくすることによって導電性を高めようとするものである。この場合、分子の形状や大きさ、秩序性のあるパッキングとしての結晶性などの種々の要因が影響を与える。分子一個の機能だけでなく結晶性や周期構造などの秩序性が媒質の機能発現に重要となる例としては、電荷移動やエキシトンの形成などがあげられる。

前述の分子配向を全て満たす分子集合形態として単結晶状態が考えられるが、有機単結晶をデバイス化することは非常に困難である。デバイス化の為の材料化技術としては、分子配向制御を行い、しかも薄膜として作製することが重要である。しかし、導電性高分子材料では、単結晶を作製することはもちろん、分子配向を制御した薄膜の作製も容易ではない。導電性高分子で用いられている主な成膜技術としては、適当な有機溶媒に溶解性を示す導電性高分子の溶液を用いて行う、キャスト法あるいはスピコート法、溶融する導電性高分子を用いる溶融法、電気化学的に酸化・還元して薄膜を得る電解重合法、さらに気体放電を利用して解離・電離させラジカル反応から薄膜を得るプラズマ重合法などがある。しかしこれらの成膜法では導電性高分子を分子レベルで配向制御することは困難であり、非常に単純で均質な構造をした薄膜しかえられない。もし、分子レベルで配向制御された薄膜を形成できるならば、導電性高分子が本来有している機能性を十分に活用したデバイスの作製も可能となり、新しい機能を有する素子への応用展開が図られることが期待される。

種々の有機薄膜の作製法の中で分子配向や高次構造の制御性に優れている方法としては、真空蒸着法、有機分子線蒸着(OMBVD)法および Langmuir-Blodgett(LB)法が挙げられる。真空蒸着法および有機分子線蒸着法はドライプロセスの代表的な手法であり、材料を直接薄膜化できる。LB法は水面上に形成された単分子膜を基板に移し取る方法でウェットプロ

セスの代表的な方法である。この方法は単分子の厚さの薄膜を形成できる点で優れている。それぞれの方法に対して用いられる材料には制約があり、材料と作製技術の両方の点から検討することが必要である。これらの薄膜作製法によって分子配向制御を行う場合、高分子材料では不都合となる場合も多い。例えば真空蒸着法では原料の分子が昇華性である必要がある。高分子でそのような昇華性を有する材料としては、ポリジアセチレンなどが挙げられる。しかし実際には低分子化合物のほうが広く検討されている。特に平面状の構造で分子内の π 共役系を有するフタロシアニンやペリレン系の材料が挙げられる。直鎖状分子では、脂肪酸エステルなどがモデル材料として多く検討されているが、近年になってチオフェン系材料が検討されている。また、LB法では原料となる高分子が溶媒に可溶であるとか、あるいは可溶性のモノマーによる薄膜作製後に高分子とすることが必要である。

1.4 本研究の目的

前節までに述べたように、機能性有機材料を用いた薄膜デバイスの高効率化には分子配向制御が不可欠である。分子配向を制御した薄膜の作製は分子機能の効率的な利用を目的としたデバイス応用だけでなく、その分子の本質的な物性の基礎研究という観点からも重要な技術となる。

本研究では、導電性高分子として優れた光・電子機能を示すことが知られているポリチオフェンに着目し、その分子配向制御、電荷輸送機能について検討した。

まずポリチオフェンのモデル材料として、その低分子であるオリゴチオフェンの分子配向について検討した。オリゴチオフェンのような低分子系有機材料においての効率的な電荷輸送を目指した分子配向は、導電性高分子のように電極間を分子鎖で結ぶことは困難であり、分子間距離の短距離化によって電子軌道の重なりを大きくし分子間伝導を高速化する手法がとられる。オリゴチオフェンの配向制御については、これまでにいくつかの報告はあるがそのほとんどが偶数量体オリゴチオフェンについてであり、これまでに奇数量体オリゴチオフェンの配向制御についての報告はまったくない。ここでは、偶数量体と奇数量体、両方のオリゴチオフェンの分子配向について検討した。真空蒸着法によりオリゴチオフェン薄膜を形成しその分子配向評価、電子機能として電界効果型トランジスタを作製し電荷移動度の評価を行った。分子構造の差異からくる分子配向制御性の違いとその電荷輸送機能の関係を検討した。

続いて、ポリチオフェンの中でも、高い電荷移動度を有し広く研究が行われているポリ(3-アルキルチオフェン)の分子配向制御薄膜の作製とその電荷移動度について検討した。このポリ(3-アルキルチオフェン)は可溶性でありながら、薄膜形成時に自己凝集によってある程度結晶化することが知られている。また、その配向薄膜についていくつかの報告はあるが、それらは分子レベルで高分子主鎖を配向させているものではない。ここでは摩擦転写法を用いて、ポリ(3-アルキルチオフェン)薄膜を作製し、その分子配向および薄膜構造を評価した。また、その摩擦転写膜を用いて電界効果型トランジスタを作製し電荷移動度の評価を行った。これにより分子配向制御による、導電性高分子薄膜デバイスの高効率化を検討した。

1.5 本論文の構成

本論文は次の 5 章より構成される。

第 1 章では序論として、本研究を始めるにあたっての研究背景である、導電性高分子の分子配向制御と薄膜作製について述べ、本研究の目的および本論文の構成について言及した。

第 2 章では、導電性高分子ポリチオフェンのモデル材料であるチオフェン低分子を試料とし、その分子構造の差異からくる分子配向制御性について検討した。オリゴチオフェン真空蒸着膜を作製し、真空蒸着時の作製条件によって変化するその構造および分子配向を X 線回折法により評価した。またそれらオリゴチオフェン真空蒸着膜を半導体活性層に用いた電界効果型トランジスタを作製し、分子配向が電荷輸送機能に及ぼす影響について検討した。

第 3 章では、導電性高分子ポリ(3-アルキルチオフェン)を試料とし、その高分子主鎖を一軸配向させた分子配向制御薄膜の作製を試みた。高分子主鎖を一軸配向させる手法として摩擦転写法を適用した。摩擦転写薄膜について、その高分子主鎖の分子配向を偏光光吸収スペクトルから、および薄膜構造を斜入射 X 線回折法を用いて評価した。また摩擦転写膜を半導体活性層に用いた電界効果型トランジスタを作製し、分子配向が電荷輸送機能に及ぼす影響について検討した。

第 4 章では、第 2 章と第 3 章までの各章の結論をまとめて総括とした。

第2章

有機低分子を用いた分子配向制御薄膜

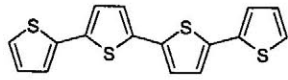
2.1 緒言

導電性高分子の諸物性を理解するにあたりモデル材料として低い重合度の低分子材料が用いられる。低分子材料は高分子に匹敵する π 共役性およびそれによる機能を有しながら、低分子系としての取り扱いやすさや制御性を得ようとするものである。特に重合度 n が単一の低分子の場合、分子量分散に伴う吸収端の裾の広がりなどの問題がなく、構造制御性に優れるという特徴がある。

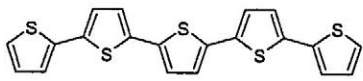
そこでポリチオフェンのモデル材料であるチオフェン低分子 オリゴチオフェン (α -oligothiophene : nT) (図 2.1-1)に着目した。これらオリゴチオフェンについては、Horowitz らによって系統的な研究が行われている。^[11] このオリゴチオフェンでは、重合度 n が 6 程度からバンドギャップの変化が飽和しはじめることから、高分子に近い物性が期待できる。またオリゴチオフェンはその単結晶において正孔移動度が $1\text{cm}^2/\text{Vsec}$ という有機分子としては高い移動度を示すが、デバイス応用においては薄膜であることが望ましい。オリゴチオフェン薄膜の作製法としては真空蒸着法が一般に用いられる。真空蒸着法ではその蒸着条件によってオリゴチオフェンのような直鎖状有機分子の分子配向を容易に制御することが可能である。^[14-20] オリゴチオフェンのような直鎖状 π 共役分子はその共役長が増大することによって、分子集合状態において分子間の相互作用が強くなり結果として分子間パッキングの距離が縮むことにより、その伝導特性であるキャリア移動度が増大することが知られている。Hajlaoui らによってオリゴチオフェンはその分子配向制御薄膜において重合度が 8 の 8 量体オリゴチオフェン (α -octithiophene : $8T$) では正孔移動度が $0.3\text{cm}^2/\text{Vsec}$ と有機薄膜では非常に高い移動度を示すことが報告されている。^[42]

オリゴチオフェンでは系統的な研究が行われているが、それらは重合度が偶数の偶数量体オリゴチオフェン (even-numbered α -oligothiophene) についてである。^[22-45] 重合度が奇数の奇数量体オリゴチオフェン (odd-numbered α -oligothiophene) についてはその合成の難しさから報告例は少なく、また奇数量体オリゴチオフェンである 5 量体オリゴチオフェン (α -quinquethiophene : $5T$) の真空蒸着膜において、そのキャリア移動度が π 共役長の短い 4 量体オリゴチオフェン (α -quarterthiophene : $4T$) の真空蒸着膜のキャリア移動度よりも低い値が報告されており、直鎖状 π 共役分子の π 共役長増加に伴うキャリア移動度の増加がみられないという現象がおきている。^[30] また共役長の長い奇数量体である 7 量体オリゴチオフェン (α -septithiophene : $7T$) については移動度の報告例はまったくない。

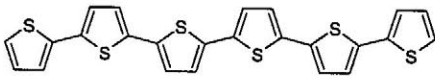
そこで本章では材料として、オリゴチオフェンにおいて最も報告例の多い 6 量体オリゴチオフェン (α -sexithiophene : $6T$) とまったく報告例のない $7T$ を用い、真空蒸着法により分子配向制御薄膜を作製し、偶数量体と奇数量体という分子構造の違いによる、その分子配向と電子機能である移動度について評価し、オリゴチオフェンの系統的な検討をした。



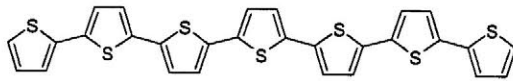
(a) 4 量体 α -quarterthiophene



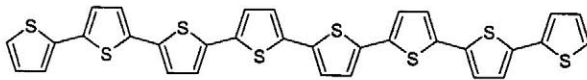
(b) 5 量体 α -quinquethiophene



(c) 6 量体 α -sexithiophene



(d) 7 量体 α -septithiophene



(e) 8 量体 α -octithiophene

図 2.1-1 オリゴチオフエン

2.2 低分子配向制御薄膜の作製と構造評価

2.2.1 真空蒸着法による薄膜の作製

有機薄膜の作製法として低分子の場合、一般に真空蒸着法が用いられる。基本的には石英などの筒にニクロム線またはタングステン線を巻きつけてルツボ(蒸発源)とする。このルツボ中に精製した粉末試料を入れ、金属線に電流を流し、抵抗加熱により試料を蒸発・昇華させる。図 2.2-1 に一般的な真空蒸着装置の構造を示す。

蒸発源において筒の部分の長さに対して、十分に口径が小さい場合は、昇華した分子がルツボ中で飽和状態になってからルツボ口から飛び出すことになる。したがって、加熱によって供給される熱量、すなわち蒸発源の温度によってルツボから飛び出す分子の数を制御できるようになる。

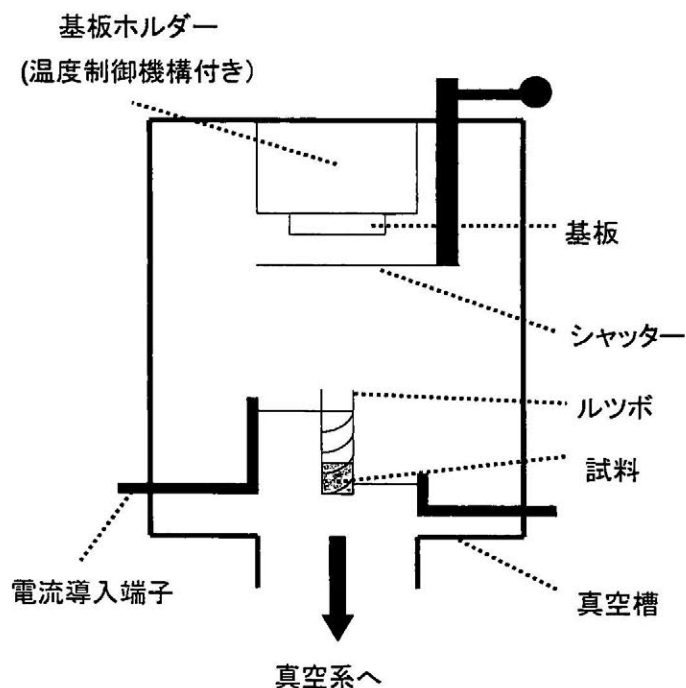


図 2.2-1 真空蒸着装置の構造

一般的に、蒸発速度が速い、すなわち単位面積・単位時間あたりに基板表面に到達する分子の数が多くなる(過飽和度が大)と、分子と基板表面の相互作用よりも分子同士の自己凝集が優先される結果、非晶質膜になる傾向がある。一方、蒸発速度が遅い(過飽和度が小)と、基板表面に到達した分子同士が凝集する前に安定な位置を探して基板表面を拡散することが可能になり、一定の分子配向した薄膜、あるいは結晶性の高い薄膜になる。一方、蒸発速度ばかりではなく、基板温度を制御することで、分子の凝集・結晶化の制御も可能である。真空蒸着時に基板温度を低く保っていると、飛来した分子が基板表面で急冷・固着され、非晶質膜になる傾向がある。逆に、基板温度が高くと、基板表面での分子の表面拡散を加速し、結晶成長が促進される。

ここで、分子形状に着目すると、ペンタセン、オリゴフェニレンやオリゴチオフェンのように直線状の構造(一次元構造)とポルフィリンやフタロシアニンのように平面的構造(二次元構造)を有している場合に分けることができ、それらは、基板表面との相互作用により、薄膜表面に対する分子軸に方向性が発生する(図 2.2-2)。直線分子においては、結晶状態で見られるように、二次元的に分子が平行に並んだ「ラメラ構造」を基本単位として凝集する。しかし、このラメラ中での分子間相互作用はファンデルワールス力による弱い相互作用であるために、基板表面との相互作用との大小関係により、凝集形態が異なる。

基本的に、基板温度が低い場合は、基板表面に対して平行、基板温度が高い場合は垂直な配向をとる。^[14] 薄膜形態としては、前者において分子が互いに平行に並んだ軸(通常はb軸)に沿って結晶成長した針状結晶、後者においては平板状結晶となる。ただし、十分に低い基板温度において飛来した状態のまま凝結され、蒸着膜は非晶質となる。一方、基板表面での拡散が可能であると基板表面の原子列やイオン列に沿って分子が吸着・配向し、エピタキシャル成長する。さらに基板温度が高くなり、分子・基板間の相互作用より大きくなると、分子軸を基板表面に垂直に保った自己凝集を行う。その結果、基板表面には分子が直立した平板状結晶が成長する。

これまで述べてきたように、真空蒸着膜の構造および配向を支配する主なパラメータには、蒸着源温度、蒸着速度、基板温度および基板状態が挙げられ、再現性よく蒸着膜を得るまたは積極的に配向制御をおこなうにはその制御が重要な課題となってくる。

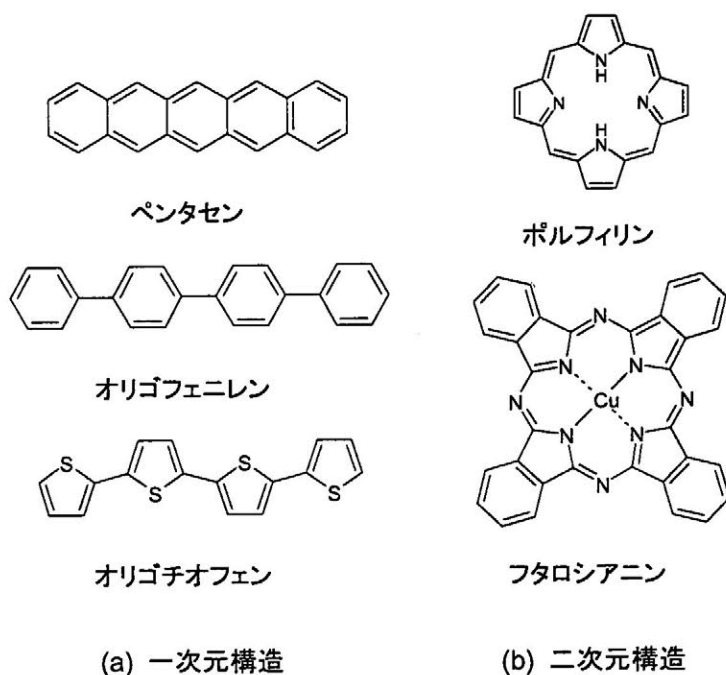


図 2.2-2 直線分子と平面分子

本研究では、蒸着源に石英ルツボを用い、試料であるオリゴチオフエンは産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門の阿澄玲子博士が合成・精製したものを使用した。^[21] 基板にはヘキサメチルジシラザン (1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane : HMDS) によって表面疎水処理を施した酸化膜付きシリコンウェハを用いた。真空蒸着は、真空度： 10^{-6} Torr、蒸着速度：約 $0.3\text{\AA}/\text{sec}$ の条件下で膜厚が約 100nm になるまで蒸着した。真空蒸着時の基板温度を変化させ、それぞれのオリゴチオフエンについて分子配向状態を評価した。

2.2.2 X線回折法による分子配向評価

作製した有機薄膜の分子配向を調べるため、X線回折法を使用した。^[9] X線回折は、有機薄膜の結晶構造や分子配列状態を調べるのに広く用いられている。^[14-21] 薄膜のX線回折のうち一般的に知られているのは、対称反射法 (θ - 2θ 法) である。この方法では、逆格子ベクトル (scattering vector) が基板に垂直方向にある反射だけが観測され、このことを利用して基板上的分子配向の解析が行われている。式 (2.2-1) にBraggの法則を、図2.2-3には、Braggの回折条件を示す。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2-1)$$

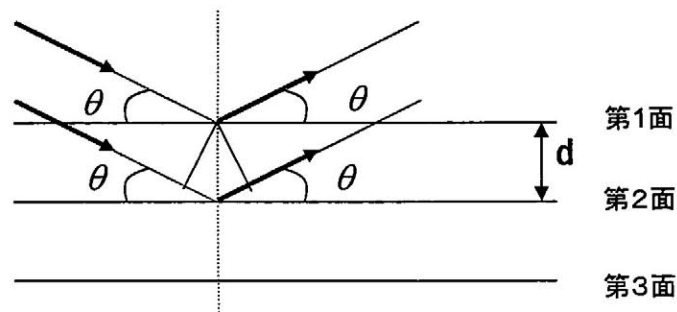


図 2.2-3 Bragg の回折条件

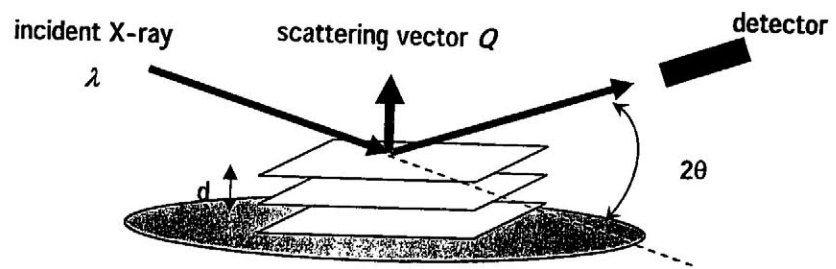


図 2.2-4 X線回折装置の模式図

また、図2.2-4には、X線回折装置の模式図を示す。測定には理学電機RU-300システムを用い、X線にはCuK α 線 (1.54Å, 40kV, 200mA) を用いた。オリゴチオフエン単結晶の結晶構造および格子定数を表2.2-1に示す。また6T単結晶の結晶構造図を図2.2-5に示す。[11]

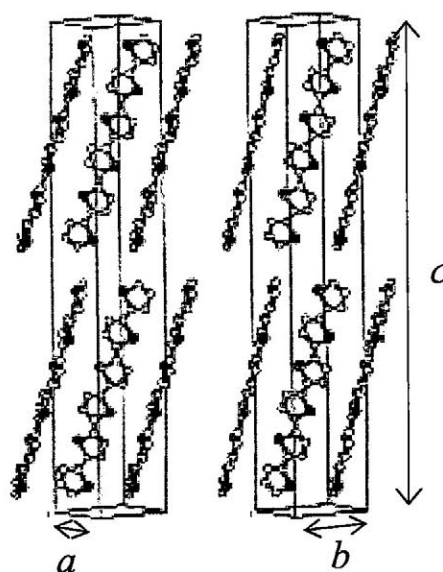


図 2.2-5 6T 単結晶の結晶構造

表 2.2-1 オリゴチオフエン単結晶の格子定数

	結晶構造	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
6T	monoclinic	6.03	7.85	44.71	90	90.8	90
7T	triclinic	5.95	7.76	53.02	91.21	91.89	89.92

まず基板温度 24°Cにおいて真空蒸着された 6T 薄膜の結果について述べる。図 2.2-6 にその X 線回折スペクトルを示す。図から明らかなように高次にわたって周期性を持った反射が見られる。低角の $2\theta=3.7^\circ$ の反射の面間隔は Bragg の回折条件の式 (2.2-1) より

$$d_{002} = 23.85 \text{ \AA}$$

であり、これは 6T 単結晶構造から c 軸(分子軸)周期の反射 ($00l$) に相当するものと考えられる。分子軸方向である ($00l$) ($l=2n$, n は整数) の回折ピークのみが観察され、(kh) の回折ピークがまったく観察されないことから、薄膜中でほとんどの 6T 分子が基板に対して斜立配向していることを示している (図 2.2-7)。また Bragg の式より算出した ($00l$) それぞれの面間隔は

$$\begin{array}{lll} d_{004} = 11.47 \text{ \AA} & d_{006} = 7.55 \text{ \AA} & d_{008} = 5.67 \text{ \AA} \\ d_{0010} = 4.50 \text{ \AA} & d_{0012} = 3.76 \text{ \AA} & d_{0014} = 3.20 \text{ \AA} \end{array}$$

であった。

これらの周期性から算出した面間隔は 45.62 Å であり 6T 単結晶の c 軸の格子定数 44.71 Å に非常に近い値となった。今回の実験で設定した 0.3Å/sec という蒸着速度は基板温度が低温でも十分に基板上に 6T 分子が斜立配向する自己凝集を取り得る速度であり、十分に分子配向制御された 6T 薄膜が作製できることを確認した。また $2\theta=23.6^\circ$ の強い反射は (0012) であり、チオフェン環の繰返し周期に相当するので強い反射を示している。

さらに分子配向を促進させるために真空蒸着時の基板温度を高温に設定し薄膜を作製した。基板温度 120°Cにおいて作製された 6T 薄膜の X 線回折スペクトルを図 2.2-8 に示す。基板温度 24°Cにおいて作製された 6T 薄膜の場合と同様な周期性を持った ($00l$) の回折ピークが観察され、その強度が著しく増強していることがわかる。これは分子が基板に対して斜立配向していることはもちろんその配向性だけでなく結晶性も向上していることを示している。また Bragg の回折条件の式 (2.2-1) から算出したそれぞれの面間隔は

$$\begin{array}{llll} d_{002} = 22.06 \text{ \AA} & d_{004} = 11.25 \text{ \AA} & d_{006} = 7.49 \text{ \AA} & d_{008} = 5.61 \text{ \AA} \\ d_{0010} = 4.48 \text{ \AA} & d_{0012} = 3.73 \text{ \AA} & d_{0014} = 3.20 \text{ \AA} & \end{array}$$

であった。

これらの面間隔は 44.75 Å であり、6T 単結晶の c 軸の格子定数 44.71 Å とほとんど一致している。すなわち基板温度を高温に設定することで単結晶の分子面間隔に近いパッキング構造をもった分子配向制御薄膜を作製できることを確認した。

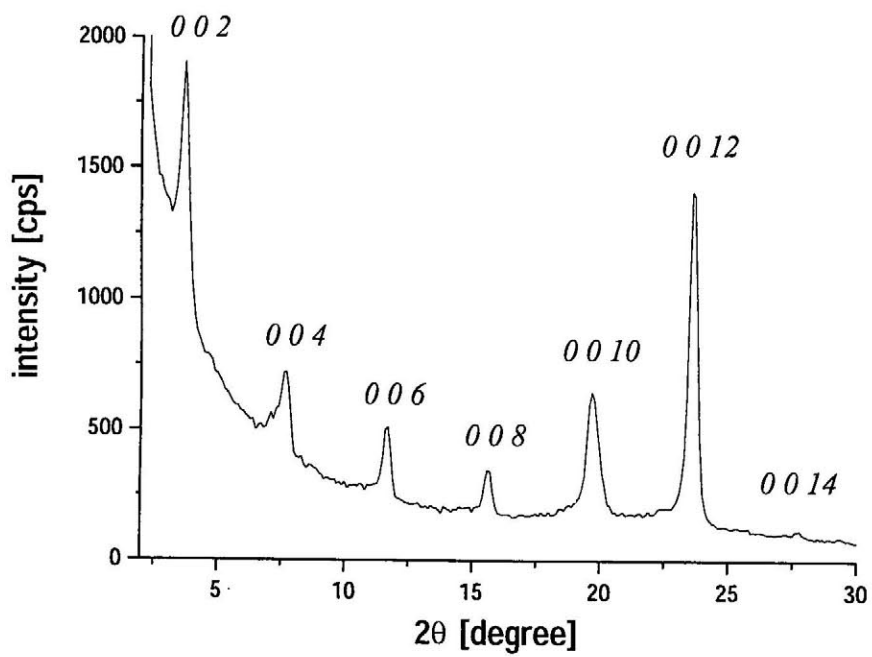


図 2.2-6 基板温度 24°C で作製された 6T 薄膜の X 線回折スペクトル

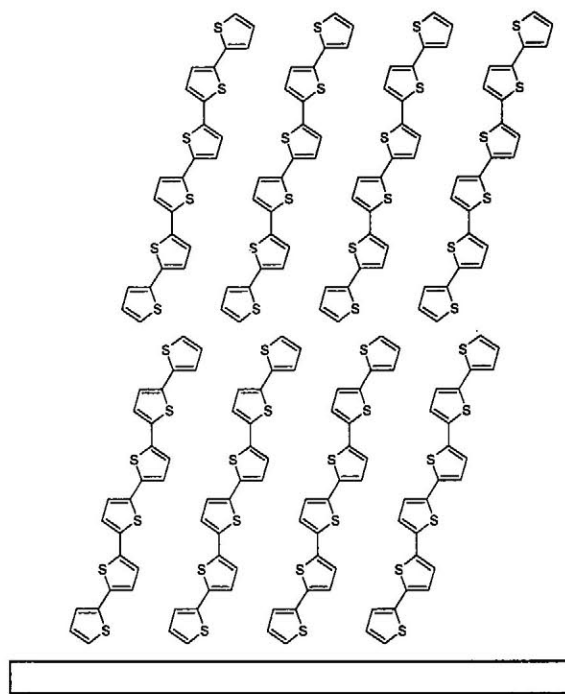


図 2.2-7 6T 薄膜の構造

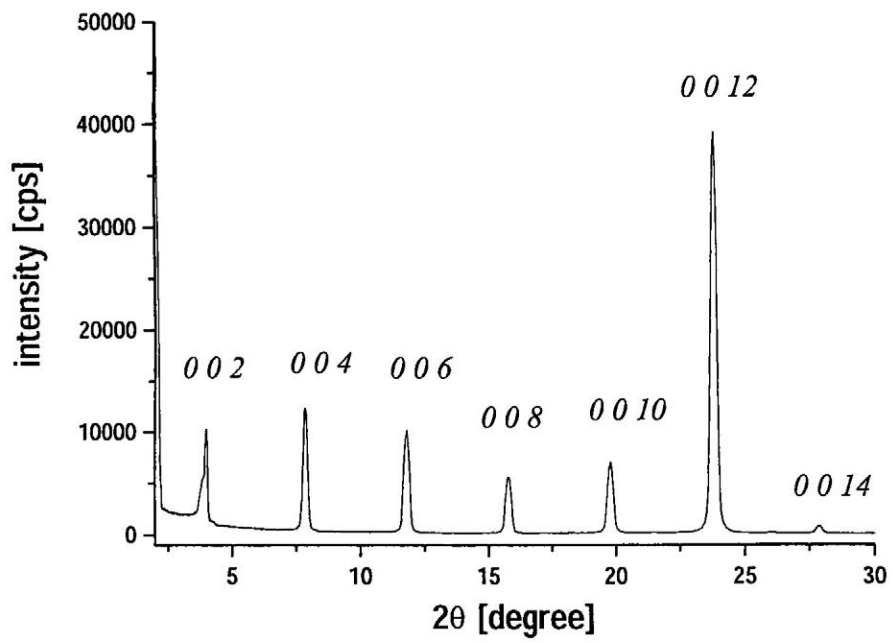


図 2.2-8 基板温度 120°C で作製された 6T 薄膜の X 線回折スペクトル

次にまったくの同条件下（真空度 10^{-6} torr 以下、蒸着速度 $0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ ）において 7T についても同様の実験を行った。

まず基板温度 24°C において作製された 7T 薄膜の X 線回折スペクトルを図 2.2-9 に示す。6T 薄膜の結果と類似した周期性を持った反射と 6T 薄膜には見られなかった反射の 2 種類の回折ピークが観察された。まず初めに周期性を持った一連の反射について考察した。低角の $2\theta=3.2^\circ$ の反射の面間隔は Bragg の回折条件の式 (2.2-1) より

$$d_{002} = 27.59 \text{ \AA}$$

であり、これは 7T 単結晶構造から c 軸(分子軸)周期の反射 (002) に相当するものと考えられる。6T 薄膜と同様に、分子軸である ($00l$) ($l=2n$, n は整数) の回折ピークを示しており、7T 分子が基板に斜立配向していることを示唆する。またそれぞれの面間隔は

$$\begin{array}{llll} d_{004} = 13.58 \text{ \AA} & d_{006} = 9.01 \text{ \AA} & d_{008} = 6.70 \text{ \AA} & d_{0010} = 5.33 \text{ \AA} \\ d_{0012} = 4.47 \text{ \AA} & d_{0014} = 3.79 \text{ \AA} & d_{0016} = 3.32 \text{ \AA} & \end{array}$$

これらの周期性から算出した面間隔は 54.05 \AA であり 7T 単結晶の c 軸の格子定数 53.02 \AA に非常に近い値となった。また 6T 薄膜と同じく $2\theta=23.5^\circ$ にみられる強い反射は面間隔 3.79 \AA のチオフェン環の繰返し周期にあたり 6T では (0012) であったが、この 7T 薄膜では (0014) にあたる。

次に、図中矢印で示してある $2\theta=6.12^\circ$ 、 9.13° および 12.17° に 6T 薄膜では観察されない回折ピークが現れた。この基板温度 24°C において作製した 7T 薄膜では 6T の場合と同じように 7T 分子が基板に対して斜立配向している形態を取りつつ、それとは異なった結晶相が同時に形成されていると推察される。6T などの偶数量体オリゴチオフェン薄膜では、このような結晶相を示すことは確認されておらず、奇数量体オリゴチオフェン特有の結晶相(多形)であるといえる。これは奇数量体のその分子の対称性からくる構造的乱れによるパッキング様式の変化に起因して現れる結晶相であると考えられる。単結晶構造解析において、奇数量体オリゴチオフェンでは分子の両端のチオフェン環の一方が構造的に乱れ、結晶構造欠陥を引き起こす要因となっていることが確認されている。^[21]

Dimitrakopoulos らによって、ペンタセン薄膜中の異なる 2 つの結晶相の混在がキャリア移動度の低下につながるということが既に報告されている。^[30]すなわち、奇数量体オリゴチオフェンにみられるキャリア移動度の低下はこの結晶相の混在によって発現すると推察される。オリゴチオフェン薄膜における移動度の評価を行うためにはこの混在を抑止する必要がある。

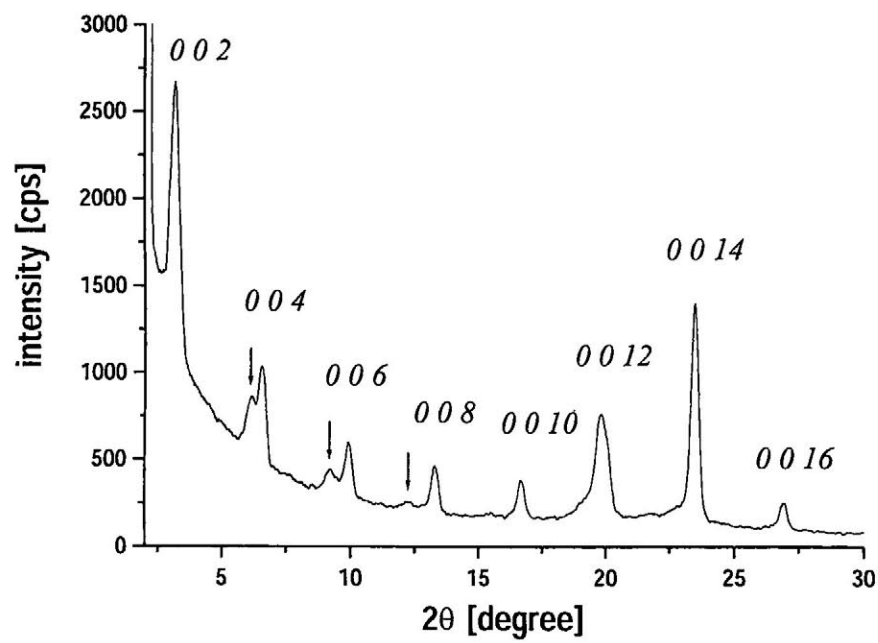


図 2.2-9 基板温度 24°C で作製された 7T 薄膜の X 線回折スペクトル

次にこの結晶構造的乱れを低減させるために、基板温度を高温にして、より結晶性の高い 7T 薄膜を作製した。基板温度を 220°C まで上昇させると 7T 分子は基板に堆積しなかった。これは 7T 分子が基板に到達はするものの基板温度が高温であるために基板からの再脱離が起こっていると思われる。基板温度を 200°C に設定し作製した 7T 薄膜の X 線回折プロファイルを図 2.2-10 に示す。

図からも明らかのように、基板温度を高温にすることで、基板温度 24°C において作製された 7T 薄膜において観察されたもう一つの結晶相の回折がなくなっている、また 6T 薄膜のときと同様に (00*l*) の回折ピークが著しく増強されていることがわかる。このことから基板温度を高温にすることで薄膜中のほとんどの 7T 分子が基板に対して斜立配向していることが示唆される(図 2.2-11)。

Bragg の回折条件の式 (2.2-1) より算出されたそれぞれの面間隔は

$$\begin{array}{llll}
 d_{002} = 27.56 \text{ \AA} & d_{003} = 18.01 \text{ \AA} & d_{004} = 13.58 \text{ \AA} & d_{005} = 10.77 \text{ \AA} \\
 d_{006} = 8.92 \text{ \AA} & d_{008} = 6.70 \text{ \AA} & d_{0010} = 5.33 \text{ \AA} & d_{0012} = 4.43 \text{ \AA} \\
 d_{0014} = 3.79 \text{ \AA} & d_{0015} = 3.54 \text{ \AA} & d_{0016} = 3.22 \text{ \AA} &
 \end{array}$$

であった。これらの周期性から算出した面間隔は 53.77 Å であり 7T 単結晶の *c* 軸の格子定数 53.02 Å に極めて近い値を示した。この 7T 薄膜は高温で作製された 6T 薄膜と同様に単結晶に近いパッキング構造をもった構造的乱れのない分子配向制御された薄膜であることがわかる。

これまで奇数量体オリゴチオフェンでは、その合成の難しさや 5T 薄膜にみられたキャリア移動度などの諸物性の低下などから研究例は少なかった。本実験によって、奇数量体ではその薄膜成長過程において分子構造からくる多形の発現が確認された。また偶数量体と比較して奇数量体はその配向制御性は低い、真空蒸着時の条件を最適化することによって多形の発現を抑制することができ、分子配向制御薄膜が得られることが明らかとなった。

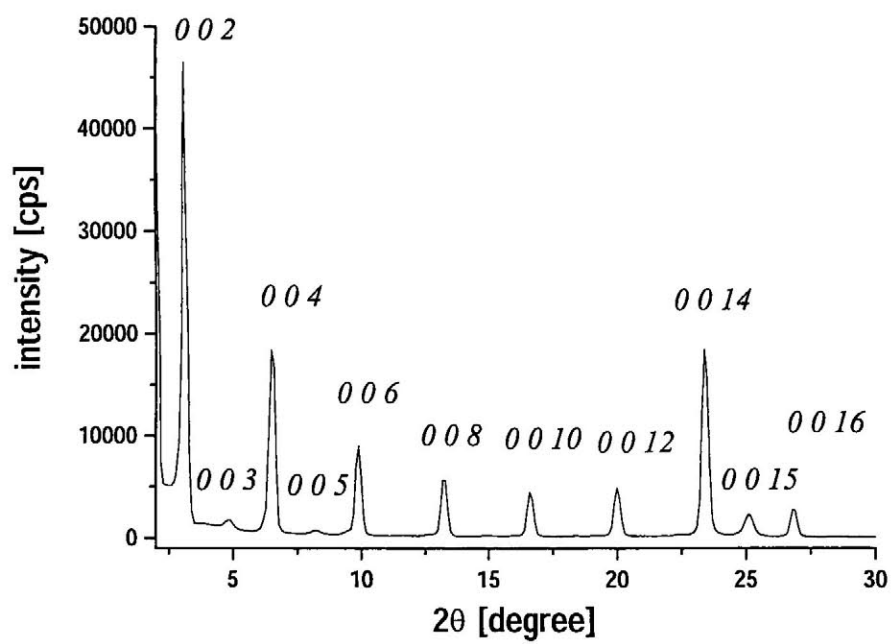


図 2.2-10 基板温度 200°C で作製された 7T 薄膜の X 線回折スペクトル

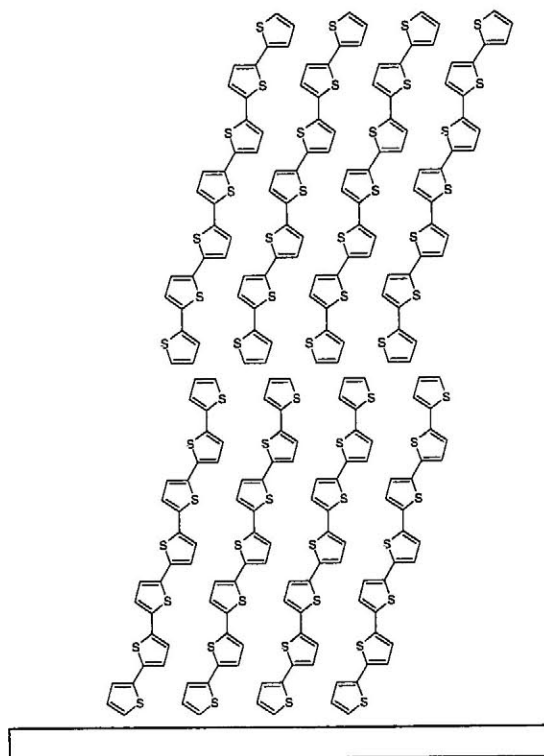


図 2.2-11 7T 薄膜の構造

2.3 低分子配向制御薄膜を用いた FET

2.3.1 有機電界効果トランジスタ

電界効果トランジスタの基礎概念

キャリアに電界を加えると移動し電流が流れる。これをドリフト電流(drift current)という。図 2.3-1 のように、p 型半導体に電界 E を加えた場合について考える。電界方向に対して垂直な断面 S を単位時間に通過する電荷の量は、この断面を流れる電流の値に等しい。すなわち、正孔密度を p 、ドリフト速度を v_{dp} とすると、断面積 S を単位時間に通過する正孔の数は、断面積 S 、長さ v_{dp} の円筒の中に入っている正孔の数 $pv_{dp}S$ に等しい。したがって、断面 S に流れるドリフト電流 I_p および電流密度 J_p は、それぞれ、正孔の電荷を q とし、

$$I_p = qpv_{dp}S = qp\mu_p ES \quad (2.3-1)$$

$$J_p = \frac{I_p}{S} = qp\mu_p E \quad (2.3-2)$$

となる。同様に、電子電流密度 J_n は、電流密度を n 、移動度を μ_n 、電子電荷を $-q$ とおいて、

$$J_n = qn\mu_n E \quad (2.3-3)$$

となる。電子は、電界作用に対して正孔と逆方向に移動するが、電荷が負であるため、電流の向きは正孔と同じである。したがって、電子と正孔によるドリフト電流密度を合計した電流密度 J は、

$$J = J_n + J_p = q(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (2.3-4)$$

となる。

これより、導電率 σ と抵抗率 ρ は、

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E} = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.3-5)$$

となる。

続いて、図 2.3-2 のような固体素子の電気伝導について考える。この固体素子の両端には電極を設けてある。この電極からキャリアの注入がないものとするれば、電極両端の抵抗値 R は、素子母材の抵抗率を ρ 、断面積を S 、長さを L として、

$$R = \rho \frac{L}{S} = \frac{L}{qn\mu S} \quad (2.3-6)$$

となる。ここで、 q は電子電荷、 n は母材のキャリア密度、 μ は移動度である。

式(2.3-6)で R の値は L 、 S 、 n のいずれかを変化しても変わる。したがって外部からの制御信号により、いずれかの値を変えることができれば、素子の中を流れる電流を制御することができる。すなわち、

1. 制御信号の入力によって断面積 S が本来の値より減少するなら、抵抗 R は大きくなり、素子電流は減少する。
2. 制御信号の入力によってキャリア密度 n が本来の値より増加するなら、抵抗 R は小さくなり、素子電流は増加する。この場合、母在中の熱平衡キャリア密度に対し、増加分が大きいほど電流変化も著しい。他方、増加させ得るキャリア密度には限界があるので、母材の抵抗率は大きいほど、すなわち絶縁物に近いほど高い効率が期待できる。

以上の概念を基礎にして考案されたのが電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor:FET) である。^[8]

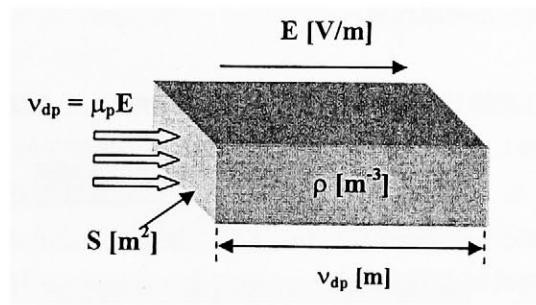


図 2.3-1 ドリフト電流のモデル

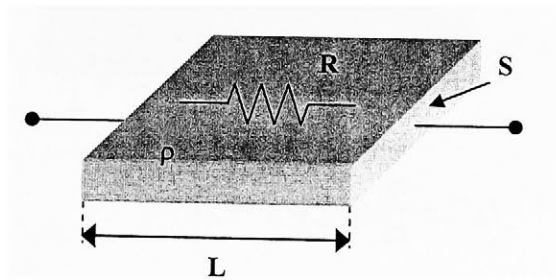


図 2.3-2 固体素子のモデル

有機電界効果トランジスタ

図 2.3-3 に有機電界効果トランジスタ(OFET) の概略図を示す。[4-6] 図 2.3-3(a)は、ゲート絶縁膜上にソースおよびドレイン電極対を形成し、その上部に有機材料を成膜する構造でボトムコンタクト型 FET (bottom-contact type FET) と呼ばれる。(b)は、絶縁膜上に先に有機材料を成膜した後、金属電極を形成する構造でトップコンタクト型 FET (top-contact type FET) と呼ばれる。

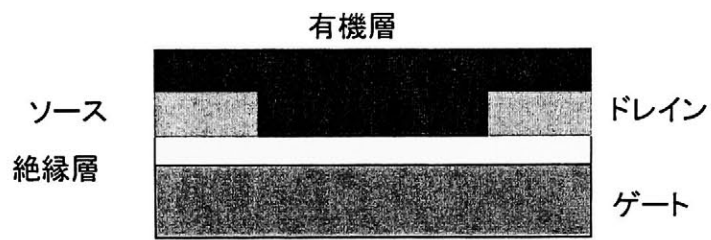
OFET は金属(ゲート)/絶縁体/有機半導体接合 (MIS 接合) と金属(ソース・ドレイン)/有機半導体接合 (MS 接合) を有しており、これらの界面の幾何学的・電子的構造が OFET の特性を決めている。無機半導体のいわゆる金属/絶縁体/半導体 FET (Metal-Insulator-Semiconductor FET: MISFET) と最も異なる点は、反転層を有しないということである。無機材料 MISFET では、活性層と電極が pn 接合を形成し、通常は接合障壁のために電流が流れず、ゲートにバイアスを印加したときに活性層に反転層からなるチャンネルを形成し、電流が流れる仕組みになっている。これに対し、有機 FET における活性層と電極は、ほぼオーミック接合を形成しており、有機半導体/絶縁体界面に形成されるチャンネルの電荷量を変調することにより動作させている。すなわち、ソース・ドレイン間に電流が流れない off 状態は、有機層の高抵抗性を利用している。ゲートに電圧を印加することにより、絶縁体/有機半導体界面にキャリアが蓄積され、電気伝導度が上昇して電流が流れる (on 状態)。

ドレイン電流 I_D の特性を表す式は、直線領域、飽和領域それぞれで

$$\text{直線領域} \quad I_D = \frac{W}{L} \mu C_{ins} \left[(V_G - V_{th}) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \quad (2.3-7)$$

$$\text{飽和領域} \quad I_D^{sat} = \frac{W}{2L} \mu C_{ins} (V_G - V_{th})^2 \quad (2.3-8)$$

で表される。ここで W はチャンネル幅、 L はチャンネル長、 μ は電界効果移動度、 C_{ins} は絶縁層のキャパシタンス、 V_G はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧、 V_D はドレイン電圧である。電界効果移動度を見積もる手続きとしては、直線領域からは、 V_D 一定のもとで、 I_D を V_G の関数としてプロットすることにより、その傾きから移動度 μ が算出される。また飽和領域からは、 I_D^{sat} の平方根を V_G の関数としてプロットすることにより、その傾きから算出される。



(a) bottom-contact type



(b) top-contact type

図 2.3-3 有機 FET の構造模式図

今回作製した OFET の構造はトップコンタクト型である。前述したように有機薄膜の構造は基板との相互作用に強い影響を受けるために、ボトムコンタクト型のように2種類の界面（基板表面と電極表面）が存在すると、分子配向制御を行うことは困難であるためである。図 2.3-4 に今回作製した OFET の構造を示す。基板として膜厚 3000Å の酸化膜 ($C_{ins}=10\text{nF/cm}$) 付 n⁺シリコンウェハを使用した。酸化膜付の高ドープのシリコンウェハは、ゲート電極およびゲート絶縁膜として機能するため、OFET にはよく用いられる。基板は前述の分子配向制御薄膜作製時と同じように HMDS によって表面疎水処理を施している。有機薄膜蒸着後にシャドウマスクを介してソース・ドレイン電極対として金を真空蒸着し、チャンネル幅 5mm、チャンネル長 20 μm の OFET とした。

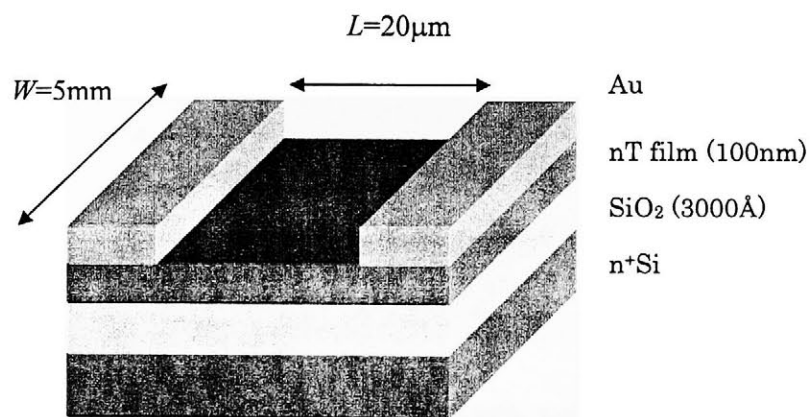


図 2.3-4 作製した OFET の構造模式図

OFET 特性の測定は、遮光、真空 (10^{-6} Torr 以下) 下で、Keithley 社製 6430 ソース・メジャーユニットおよび 2400 ソース・メジャーユニットを用いパーソナルコンピュータを介して電圧の走査、結果の取り込みを行った。図 2.3-5 に測定系の模式図を示す。

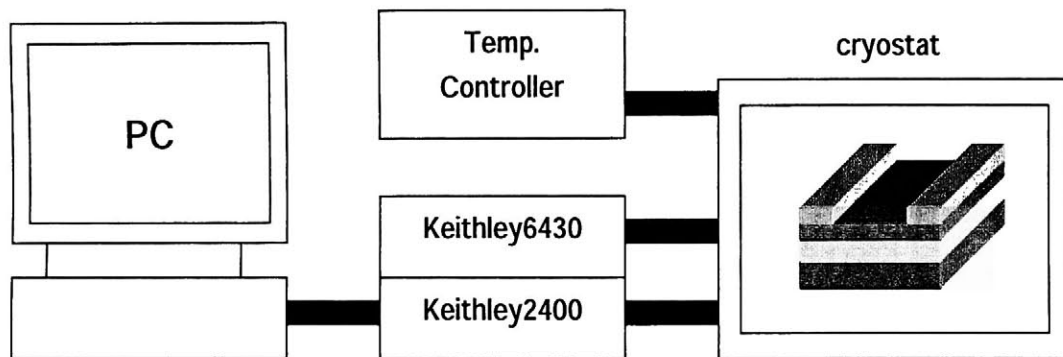


図 2.3-5 測定系

2.3.2 6 量体オリゴチオフェン薄膜 FET

図 2.3-6 に基板温度 24°C において作製された 6T 薄膜を活性層に用いた FET (6T-RT-FET) の温度 300K でのドレイン電流-ドレイン電圧 (I_D - V_D) 特性を示す。低ドレイン電圧下においてドレイン電流は線形的に増加し、高ドレイン電圧下においてドレイン電流は飽和しており、この 6T 薄膜 FET は典型的な MISFET の特性を示した。負のゲート電圧を印加した場合、大きなドレイン電流を得られ、これは活性層である 6T 薄膜内のゲート絶縁膜界面近傍に正のキャリアが蓄積されていることを示す。これにより、6T は正孔伝導性(p 型)半導体であることがわかった。すなわち電気伝導に寄与しているキャリアは正孔である。

図 2.3-7 にこの 6T-RT-FET のドレイン電流-ゲート電圧 (I_D - V_G) 特性を示す。ドレイン電圧-50V において 10^5 程度の非常に高い比を得られた。またゲート電圧 0V におけるドレイン電流値が非常に小さく off 状態であることがわかる。これらのことより、この 6T 薄膜を用いて非常に良好な有機 FET を作製することができた。

飽和領域のドレイン電流の式(2.3-8)から得られる次の関係式から飽和領域における移動度を求めた。

$$\sqrt{I_D^{sat}} = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{ins} (V_G - V_{th})} \quad (2.3-9)$$

ここで $W=5\text{mm}$ 、 $L=20\mu\text{m}$ 、 $C_{ins}=10\text{nF/cm}^2$ である。図 2.3-7 の高ゲート電圧域の傾きより基板温度 24°C において作製された 6T 薄膜の正孔移動度は、 $0.05752\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。この値はこれまで Horowitz らによって報告されている 6T 薄膜の FET 移動度の平均的な値と一致する。[11, 36, 37, 40]

図 2.3-8 に基板温度 120°C において作製された 6T 薄膜を活性層に用いた FET (6T-HT-FET) の温度 300K での I_D - V_D 特性を示す。また図 2.3-9 にその I_D - V_G 特性を示す。前述の 6T-RT-FET と同様に非常に良好な p 型半導体 MISFET の特性を示した。また同ドレイン電圧同ゲート電圧におけるドレイン電流値が 6T-RT-FET に比べ増大していることがわかる。また式(2.3-9)によって求めた飽和領域における正孔移動度は $0.08311\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり(図 2.3-9)、6T 薄膜の移動度としては非常に高い値であった。この移動度の増大は、前述の X 線回折の結果より基板温度を高温にすることで薄膜内の分子配向および結晶性が向上したことにより分子間パッキングの短距離化によって引き起こされたと解釈できる。

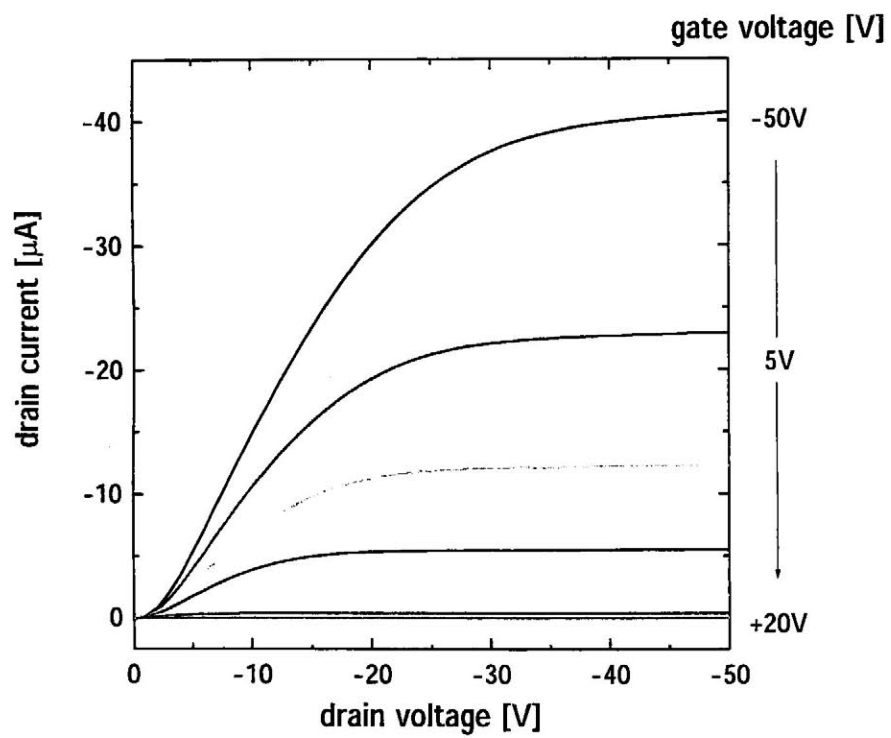


図 2.3-6 基板温度 24°Cにおいて作製された 6T 薄膜の I_D - V_D 特性

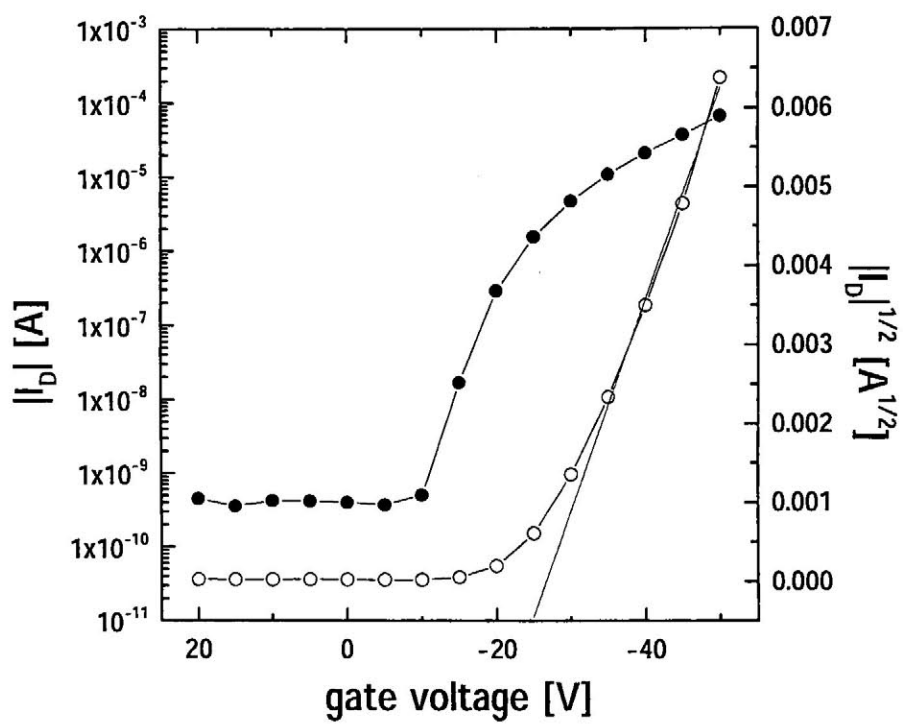


図 2.3-7 基板温度 24°Cにおいて作製された 6T 薄膜の I_D - V_G 特性 ($V_D=-50V$)

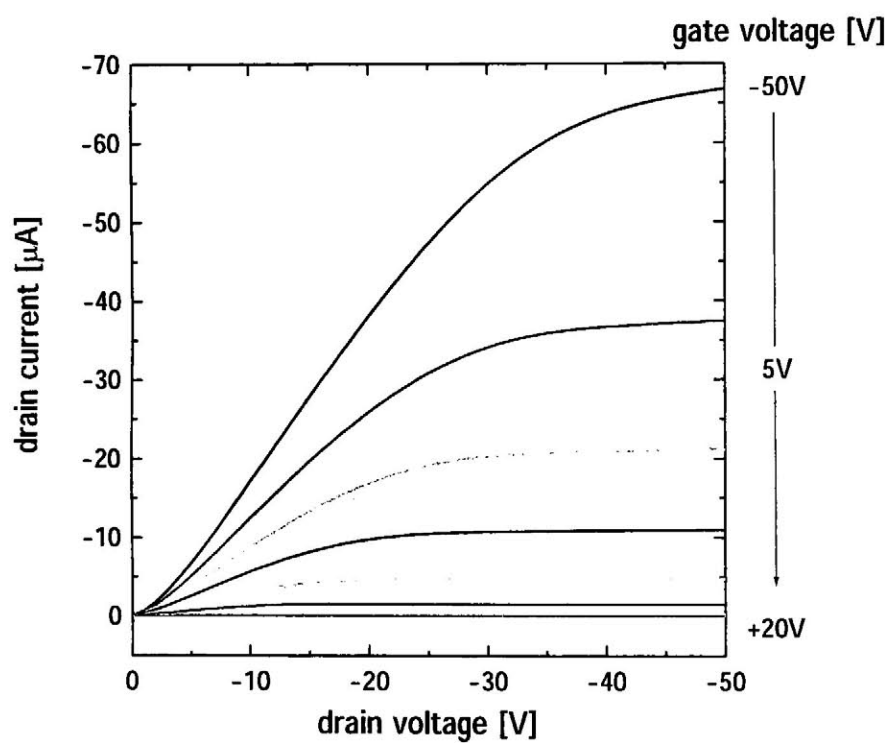


図 2.3-8 基板温度 120°Cにおいて作製された 6T 薄膜の I_D - V_D 特性

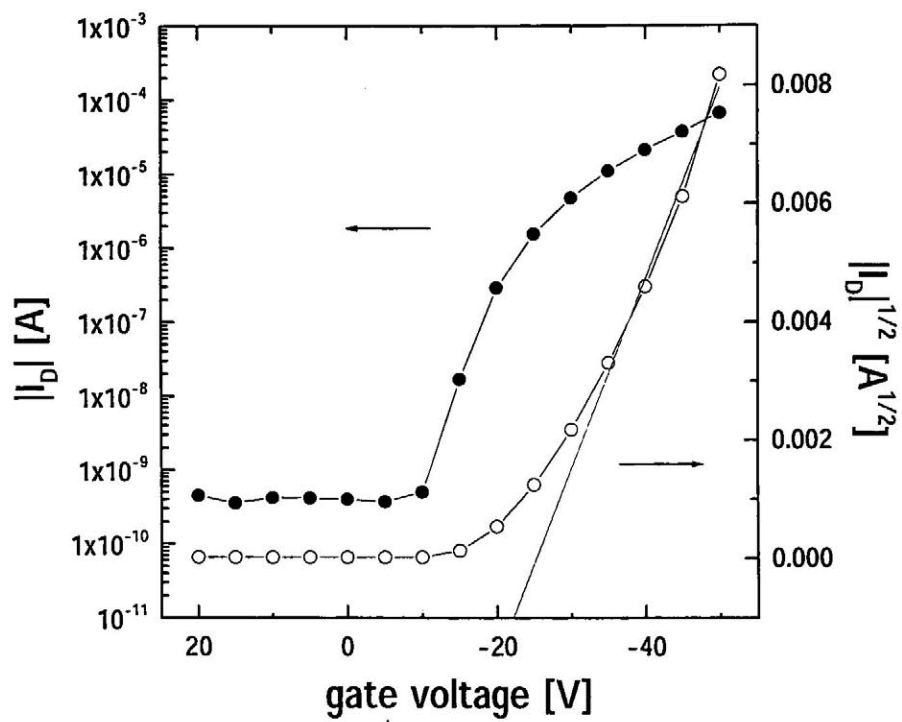


図 2.3-9 基板温度 120°Cにおいて作製された 6T 薄膜の I_D - V_G 特性 ($V_D=-50V$)

2.3.3 7量体オリゴチオフェン薄膜 FET

図 2.3-10 に基板温度 24°Cにおいて作製された 7T 薄膜を活性層に用いた FET (7T-RT-FET) の温度 300K における I_D - V_D 特性を示す。また図 2.3-11 にその I_D - V_G 特性を示す。この素子も 6T 薄膜と同様に良好な p 型半導体 MISFET 特性を示した。また式 (2.3-9)によって求めた飽和領域における正孔移動度は $0.03328\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった(図 2.3-11)。

直鎖状 π 共役系分子において FET 移動度はその π 共役長の増大に伴って増加することが知られているが、本実験において 7T 薄膜の移動度が 6T 薄膜の移動度よりも減少していることが確認された。これは X 線回折の結果より 7T 薄膜において 2 つの結晶相が混在していることに起因すると推察される。すなわち直鎖状 π 共役分子にみられる共役長増加による分子間相互作用の増強に伴う分子間パッキングの向上が、奇数量体特有の多形によって引き起こされた結晶相の混在によって阻害され移動度が減少したと推察される。

基板温度 200°Cにおいて作製された 7T 薄膜は、X 線回折の結果より分子配向が制御された良質な薄膜であることから、6T 薄膜の移動度との比較によって、単結晶でみられた偶奇効果がキャリア移動に影響するか確認することができる。

図 2.3-12 に基板温度 200°Cにおいて作製された 7T 薄膜を活性層に用いた FET (7T-HT-FET) の温度 300K における I_D - V_D 特性を示す。また図 2.3-13 にその I_D - V_G 特性を示す。この素子もまた同様に良好な p 型半導体 MISFET 特性を示した。またドレイン電流の値が 7T-RT-FET の値よりも非常に高いことがわかる。式 (2.3-9) により求めた飽和領域における正孔移動度は $0.1263\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり(図 2.3-13)、オリゴチオフェン薄膜の移動度としても非常に高い値を示した。また 6T-HT-FET の移動度よりも高い値を示し、直鎖状 π 共役系分子が示す典型的な共役長増大に伴う移動度の増大が観測された。この結果はこの 7T 薄膜において、X 線回折の結果より確認されたように、奇数量体にみられる多形の発現が抑えられ分子配向および結晶性の向上に起因すると推察される。また偶奇効果の影響を受けていないことを確認した。これは偶奇効果による乱れが引き起こされる分子層がキャリア移動とは交差しないことから影響を受けないと推察される。

このように、オリゴチオフェンの真空蒸着膜においては、分子軸が基板に対して斜立配向した薄膜を作製できることを確認した。また分子構造の差異による配向性および結晶性の違いを明らかにするとともに、その薄膜構造の差異がまた電荷輸送機能に影響を及ぼすということを明らかにした。

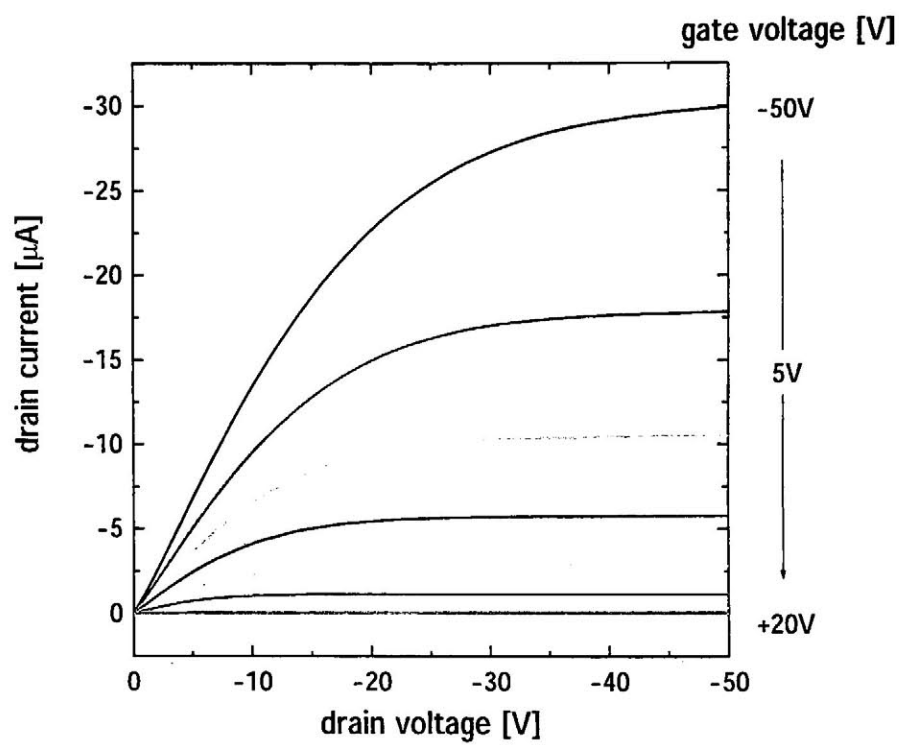


図 2.3-10 基板温度 24°Cにおいて作製された 7T 薄膜の I_D - V_D 特性

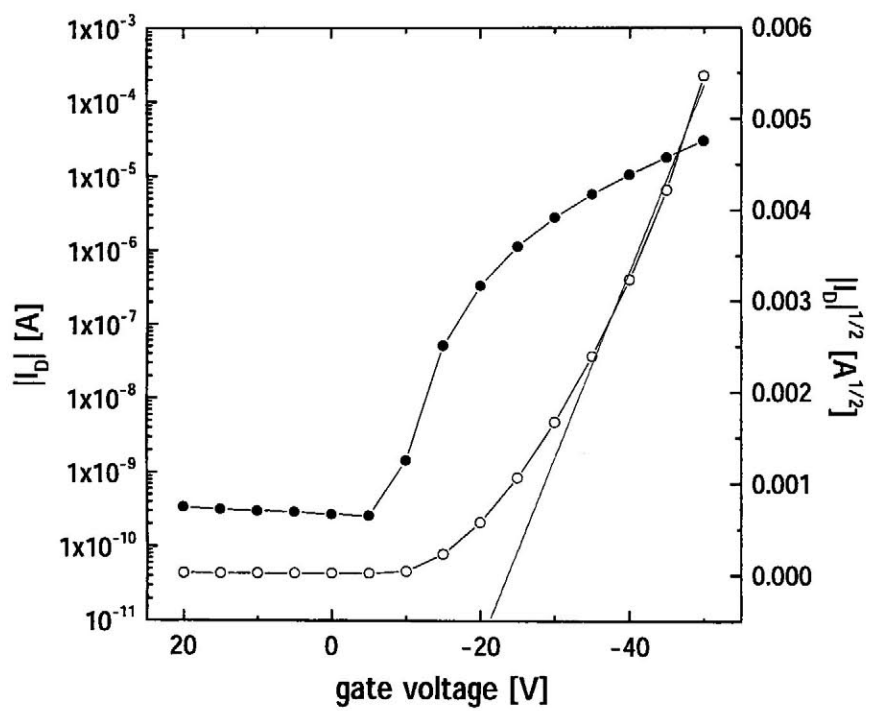


図 2.3-11 基板温度 24°Cにおいて作製された 7T 薄膜の I_D - V_G 特性 ($V_D=-50V$)

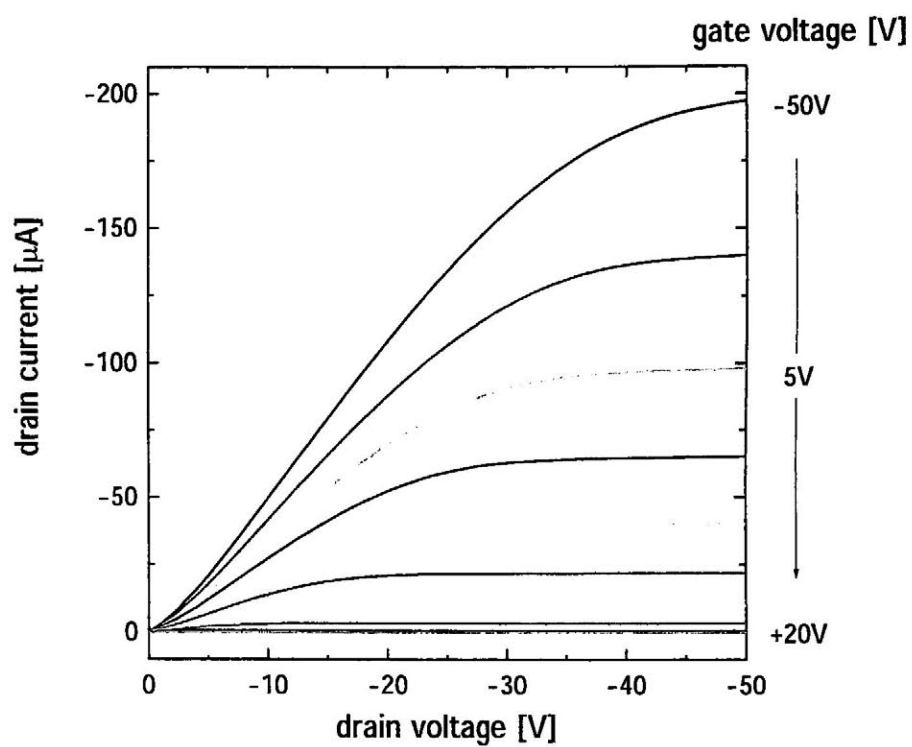


図 2.3-12 基板温度 200°Cにおいて作製された 7T 薄膜の I_D - V_D 特性

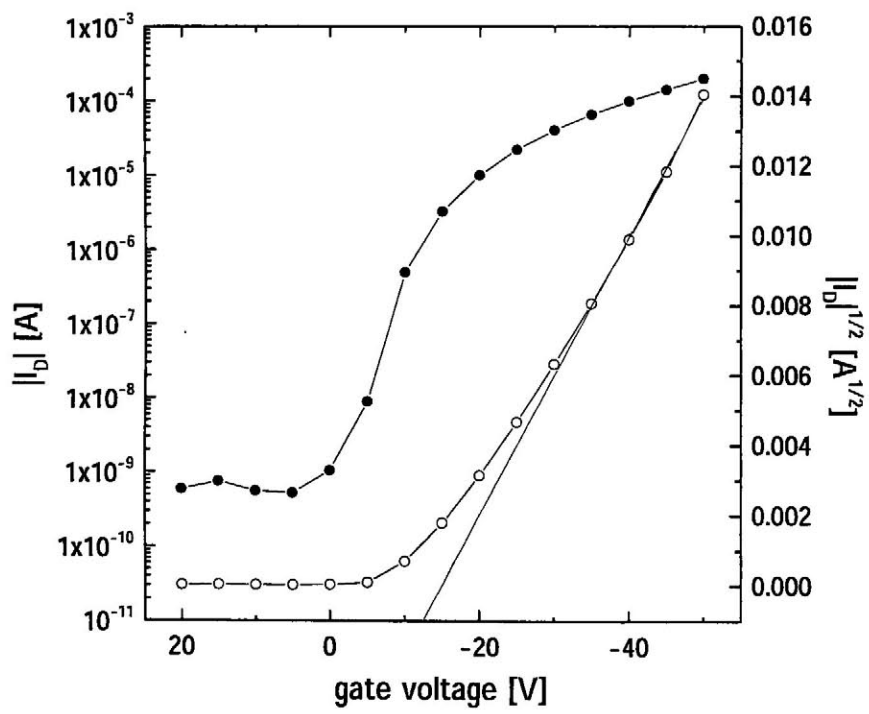


図 2.3-13 基板温度 200°Cにおいて作製された 7T 薄膜の I_D - V_G 特性 ($V_D=-50V$)

2.4 結言

本章においては、ポリチオフェンのモデル材料であるオリゴチオフェンを用いた分子配向制御薄膜の作製とその構造評価およびその薄膜を用いた電界効果型トランジスタを作製し、分子構造の差異および分子配向が電荷輸送機能に与える影響について検討した。ここで本章で得られた知見を要約する。

まず真空蒸着法による薄膜中の有機低分子の分子配向制御および X 線回折法による配向評価について述べた。6 量体オリゴチオフェンの分子配向制御としては、既に報告例もあり真空蒸着時の蒸着速度および基板温度によりその結晶性を制御できることを確認した。蒸着速度 $0.3\text{\AA}/\text{sec}$ 、基板温度室温(24°C)において作製された 6T 薄膜は薄膜中で分子が基板に対して斜立配向していることを確認した。次に蒸着速度は一定で基板温度を高温(120°C)に設定し作製した 6T 薄膜では、同様に薄膜中で分子が斜立配向し、またその結晶性が向上していることを確認した。7 量体オリゴチオフェンについては、これまでまったく報告例がなく本研究が初めての報告となる。6 量体オリゴチオフェンの場合と同様に、蒸着速度 $0.3\text{\AA}/\text{sec}$ 、基板温度室温(24°C)において作製された 7T 薄膜では、薄膜中で偶数量体の場合と同じように、分子が基板に対して斜立配向しているとともに、それとは別の結晶相を有していることを確認した。これは 6 量体と 7 量体の分子構造の差異からくる偶奇効果によると推察する。次に基板温度を高温(200°C)に設定し作製した 7T 薄膜では、分子が基板に対して斜立配向し、基板温度室温において作製した薄膜でみられたもう一つの結晶相はまったく観察されないことを確認した。すなわち奇数量体オリゴチオフェンにみられる偶奇効果(多形の発現)は薄膜作製条件によってその発現を抑止することができることを明らかにした。

次にそれぞれのオリゴチオフェン薄膜について、電界効果型トランジスタを作製しその移動度を比較検討した。基板温度室温において作製された 6T 薄膜 FET ではこれまで報告されているキャリア移動度と同等な値を得た。また基板温度高温において作製された 6T 薄膜においてキャリア移動度は積極的に分子配向制御されたことによって非常に高い値を示した。基板温度室温で作製された 7T 薄膜の移動度は、構造的乱れによって π 共役長の増大にもかかわらず基板温度室温で作製された 6T 薄膜の移動度よりも低い値を示すことを確認した。基板温度高温で作製された 7T 薄膜では構造的乱れがなく、直鎖状 π 共役分子にみられる π 共役長増大に伴う移動度の増加が確認された。

オリゴチオフェンは偶数量体と奇数量体というその分子構造の差異から、薄膜において分子配向制御性やその配向構造までもが異なり、またキャリア移動度がその分子配向によって変化することを明らかにした。

第 3 章

導電性高分子を用いた分子配向制御薄膜

3.1 緒言

前章では導電性高分子のモデル材料としての低分子系の分子配向制御薄膜について述べた。低分子系では分子間のパッキング性を高める分子配向を取ることによって、その電気伝導特性を高めることを確認した。しかし導電性高分子においては分子間のパッキング性は分子構造に由来し、またその方向性を制御することは容易ではない。そこで、導電性高分子の分子配向制御は分子間のパッキングの方向性を制御することよりも、高分子主鎖の方向性をそろえる、高分子主鎖一軸配向が重要となってくる。^[52-60]

ここでは導電性高分子のなかでは比較的移動度も高く非常に報告例の多いポリ(3-アルキルチオフェン) (poly(3-alkylthiophene): P3AT) に着目した。^[83-95] 数多くの導電性高分子の中でも、P3AT は特に注力されている材料といえる。P3AT は有機溶媒に可溶で安定性が高く、高い移動度を示す。この P3AT は、立体構造規則性により物性が異なり、明確に区別されている。立体構造規則性のものを”regioreregular”または”head-to-tail”と呼び、そうでないものを”regiorandom”などと呼ぶ(図 3.1-1)。^[49, 50] head-to-tail P3AT (HT-P3AT) は regiorandom P3AT と比較して 1 桁から 2 桁高いキャリア移動度を示す。^[51] P3AT においては、そのアルキル鎖長、立体構造規則性は分子間の距離、秩序に影響を及ぼし興味深い物性を示す。この P3AT の高分子主鎖を配向させた薄膜は、ラビング法、LB 法を用いて作製されている。^[54-56]

現在のところ導電性高分子の高分子主鎖を一軸に配向させる手法として液晶配向が有力となっている。^[57] 導電性高分子に液晶性を付与し、配向誘起層を導入することにより高分子主鎖一軸配向膜を得ることが出来ている。しかしながら、液晶性を有することが必須となる上、ラビング処理したポリイミド膜のような配向誘起層も必要でありさまざまな制約が出てくる。ゆえに、こういった制約を受けることなく導電性高分子を配向させる手法の創成が重要となる。

そこで本章ではこの立体構造規則性を有したポリ(3-アルキルチオフェン)を用い、不溶不融の高分子の薄膜化に用いられる摩擦転写法を導入することにより、高分子主鎖が一軸に配向した分子配向制御薄膜の作製、その分子配向評価、構造評価および電子機能である移動度の評価を試み、この摩擦転写法の有用性について検討した。

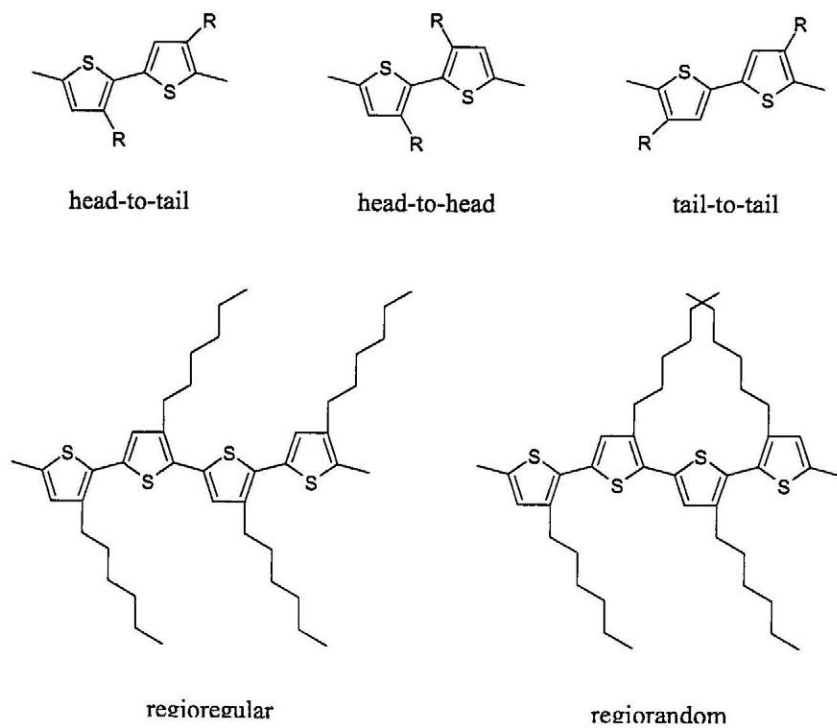


図 3.1-1 ポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造

3.2 導電性高分子配向制御薄膜の作製

3.2.1 摩擦転写法

摩擦転写法は 1991 年に Wittman らによって提唱された。^[61] 摩擦転写とはポリ(四フッ化エチレン) (PTFE) やポリエチレンをガラスや金属などの清浄で平滑な表面に擦り付けたとき、非常に薄い高分子の膜が表面に付着することである。またこの摩擦転写の過程で転写された薄膜中で高分子主鎖が摩擦の方向に沿って高度に一軸配向していることが透過型電子顕微鏡観察(電子線回折)や X 線回折によって確認されている。この場合、摩擦転写時の圧力、掃引速度および基板温度によって得られる高分子薄膜の配向性や均一性が異なる。摩擦転写法の概略図を図 3.2-1 に示す。

この手法は高分子固体から薄膜を作製できることから、不溶不融高分子の薄膜化技術として用いられてきた。これまでに PTFE だけでなくいくつかの高分子が摩擦転写によって薄膜を形成することが可能であることが報告されている。また谷垣らによって σ 共役系高分子ポリシラン (polysilane) について不溶不融高分子だけでなく可溶性高分子にも適用できることが確認されている。さらに不溶不融 π 共役高分子ポリフェニレン (poly(*p*-phenylene)) についてもその配向膜作製法として有用であると報告されている (図 3.2-2)。^[62, 63]

しかしながらこれまで報告されている摩擦転写膜は、数十 nm の幅の筋状の構造を有しているなど膜としての均一性を欠き、その膜単体で電子デバイスの活性層に応用されたという報告はない。このような摩擦転写膜は、液晶分子の配向誘起層や低分子の真空蒸着時の配向誘起基板などテンプレート基板として用いられてきた。^[64-69]

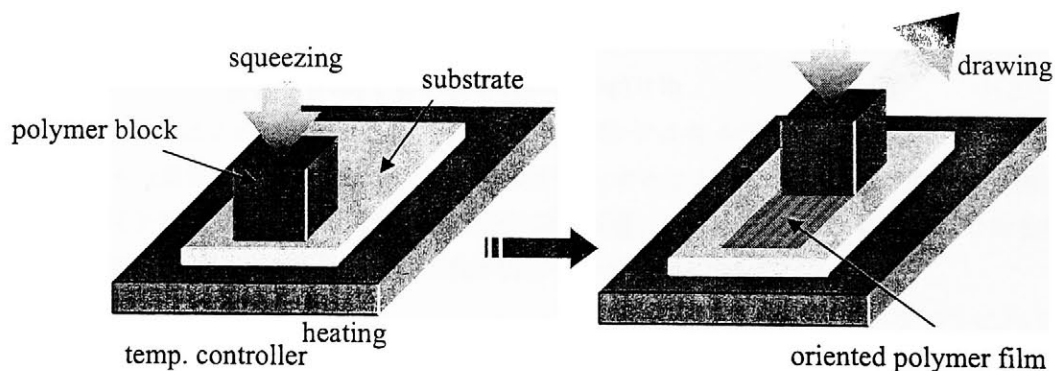
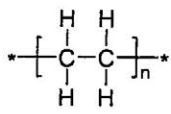
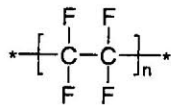


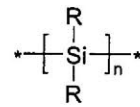
図 3.2-1 摩擦転写法



poly(ethylene)

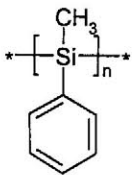


poly(tetrafluoroethylene)

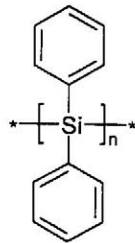


R=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃

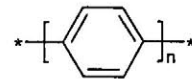
poly(dialkylsilane)



poly(methylphenylsilane)



poly(diphenylsilane)



poly(*p*-phenylene)

图 3.2-2 摩擦転写可能な高分子

3.2.2 摩擦転写法による薄膜の作製および配向評価

本研究では OFET などの電子デバイスに広く用いられている head-to-tail regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT) (図 3.2-3) の 2 種類のアルキル側鎖長の異なる P3AT について、この摩擦転写法により分子配向制御薄膜の作製を試みた。ここで両 P3AT ともに有機溶媒に可溶であり、不溶不融高分子に比べ比較的柔らかい材料であるので摩擦転写によっても均一な膜ができると考えた。

試料として用いた P3HT と P3DDT は head-to-tail 率 98% のものを Aldrich 社から購入し、精製・分留などを行わず使用した。まず摩擦転写には高分子固体が必要であるので、それぞれの P3AT 粉末を錠剤成型機によって、真空中に引きながら 1250kgf/cm² の圧力をかけることによってペレット状に加工した。

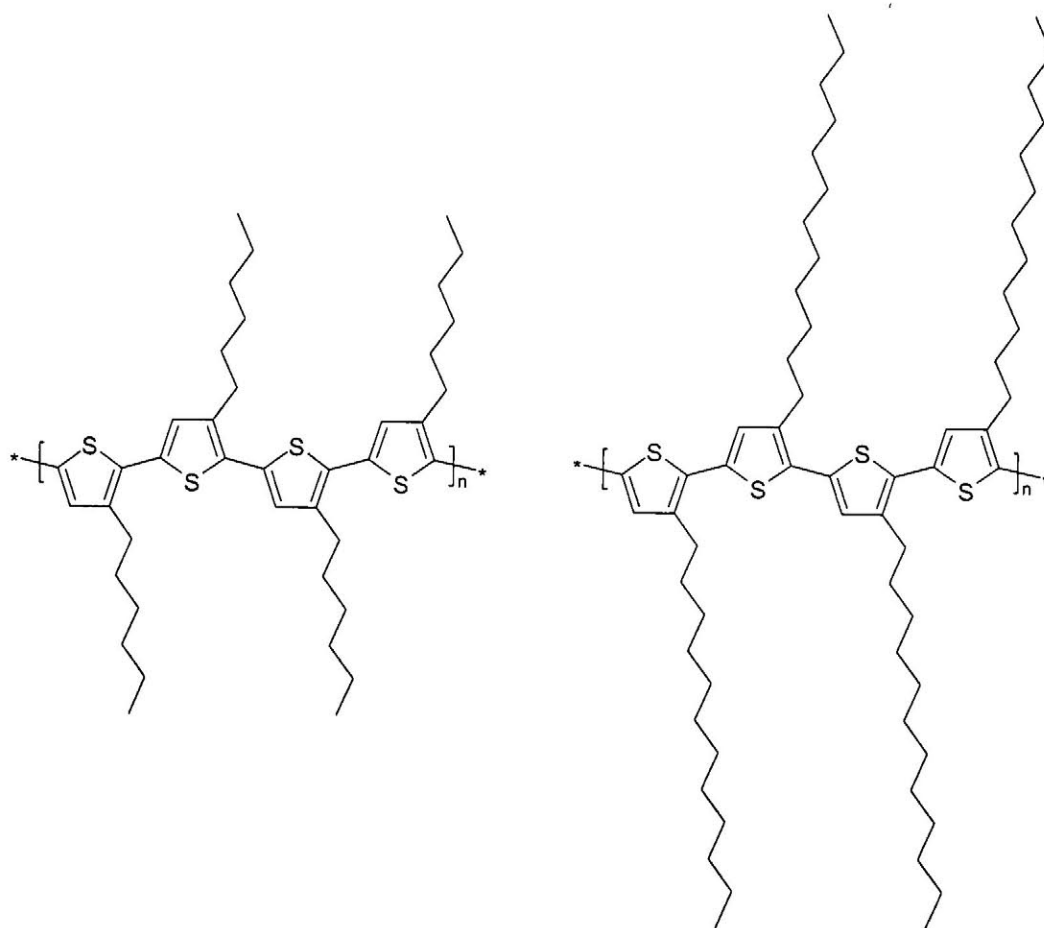
この P3AT ペレットを窒素ガス雰囲気下で基板に圧着掃引することで摩擦転写膜を作製した。摩擦転写膜は摩擦転写時の条件により膜質が著しく異なり、最適な条件を探索する必要がある。そこで本実験においては、圧力を 30kgf/cm²、掃引速度を 1m/min に固定し、基板温度をパラメータとし、偏光光吸収スペクトルより配向状態を評価し、最適条件を決定した。

π 共役系高分子の光吸収において最も強い吸収は π - π^* 遷移の励起子による吸収であると帰属されている。 π - π^* 遷移モーメントは高分子主鎖と平行な方向にあるので偏光光吸収スペクトルは P3AT の配向を評価するのに非常に有効である。また配向度 F は光吸収の二色比 D から以下の式を用いて求めた。

$$F = \frac{D-1}{D+2} \quad (3.2-1)$$

$$D = \frac{A_p}{A_o} \quad (3.2-2)$$

ここで A_p 、 A_o はそれぞれ摩擦転写方向に対して平行、または垂直な偏光における吸光度をあらわしている。配向度 F の値は完全配向である 1 から完全無配向である 0 の間で変化する。偏光光吸収スペクトルは Glan-Thompson 偏光プリズムを用いて、Shimadzu MPS2000 によって測定した (図 3.2-4)。



(a) P3HT

(b) P3DDT

☒ 3.2-3 regioregular poly(3-alkylthiophene)

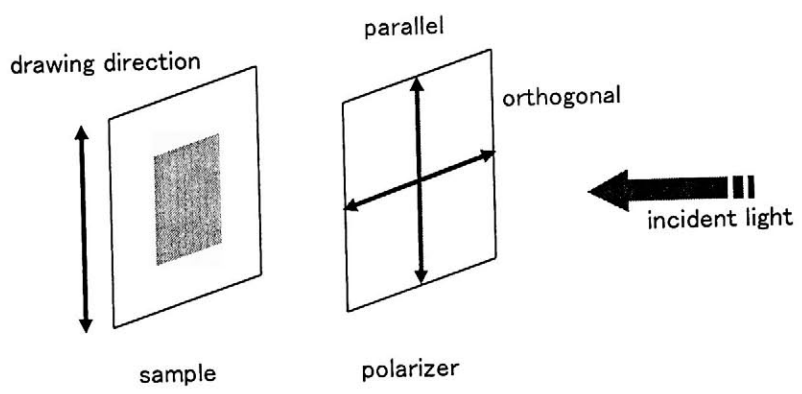


図 3.2-4 偏光光吸収スペクトル測定系

これまでの報告より経験的に摩擦転写時の基板温度は、転写する高分子のガラス転移点付近で最適になることが知られている。そこで P3HT については基板温度を 130℃から 170℃、P3DDT については 80℃から 120℃と変化させ窒素雰囲気下において摩擦転写法により石英基板上に成膜した。

図 3.2-5 に基板温度 150℃において摩擦転写された P3HT 薄膜の偏光光吸収スペクトルを示す。図からも明らかなように、摩擦転写方向に対してそれぞれ平行および垂直な偏光を入射したときの吸収には大きな違いがあることを確認した。摩擦転写方向に対して平行な偏光を与えたとき、スピコート法などの溶液プロセスによって成膜された P3HT 薄膜の無偏光な光吸収スペクトルにも観察される、560nm に吸収のピークを 524nm および 610nm 付近にも大きな吸収を示した。これは π - π^* 遷移による吸収であり摩擦転写方向に対して平行に高分子主鎖が存在することを示している。一方で、摩擦転写法に対して垂直な偏光を与えたとき、P3HT 摩擦転写膜は、平行な偏光を与えたときに観察された吸収ピークを示さず、485nm 付近だけに吸収ピークを示した。これは π - π^* 遷移モーメントの吸収をまったく示さないことから摩擦転写方向に対して垂直な方向にはこの遷移モーメントが存在せず高分子主鎖がこの垂直な方向には伸びていないことを意味する。偏光光吸収スペクトルの結果より、摩擦転写法によって薄膜化された P3HT は、その高分子主鎖を摩擦転写方向に対して平行に配向させていることがわかった。

図 3.2-6 に各基板温度によって作製された P3HT 摩擦転写膜の摩擦転写方向に対して平行な方向における 560nm の光吸収強度を示す。摩擦転写時の基板温度の上昇と共に吸収強度が減少していることがわかる。すなわち基板温度を上昇させると基板に転写される高分子薄膜の膜厚が薄くなることを意味する。次に図 3.2-7 にそれら P3HT 摩擦転写膜の波長 560nm における配向度 F の作製温度依存性を示す。配向度 F は基板温度上昇と共に完全配向である 1 に近づいていることがわかるが、基板温度 170℃において転写された薄膜は非常に膜厚が薄く、また不均一な部分もみられその膜自体を半導体活性層として用いるには困難であると判断した。

そこで P3HT についての摩擦転写の最適基板温度は膜厚と配向度を考慮し 150℃と決定した。これより P3HT の摩擦転写膜は基板温度 150℃、圧力 30kgf/cm² および掃引速度 1m/min において作製されたものを使用することとした。

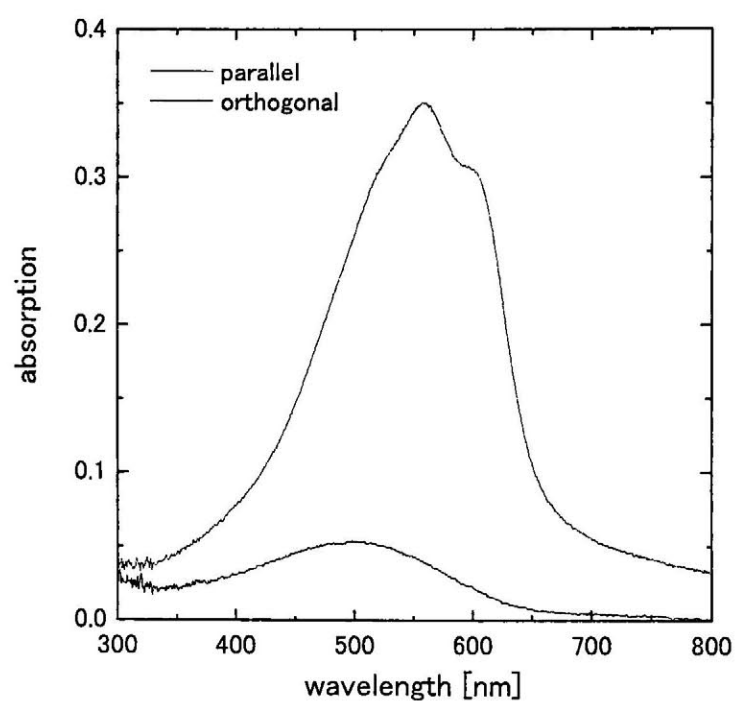


図 3.2-5 基板温度 150°Cにおいて摩擦転写された P3HT の偏光吸収スペクトル

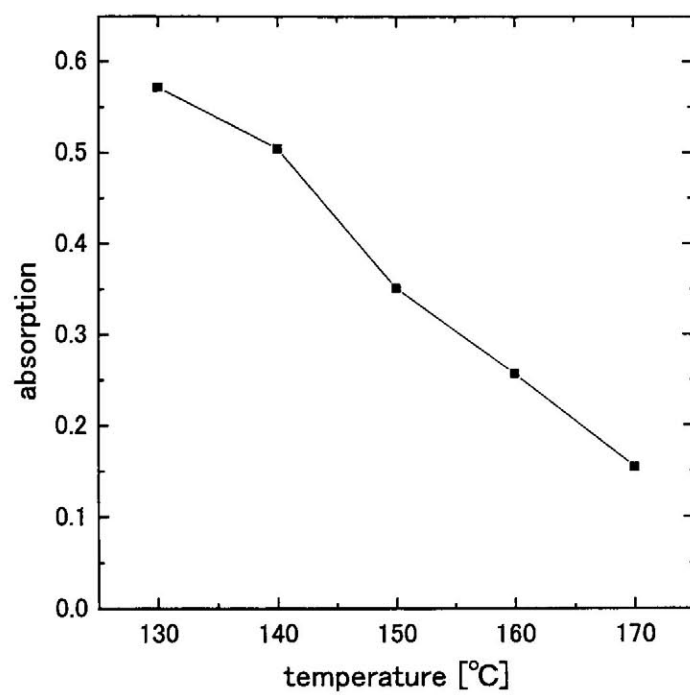


図 3.2-6 P3HT 摩擦転写膜の 560nm における平行方向の吸光度の作製温度依存性

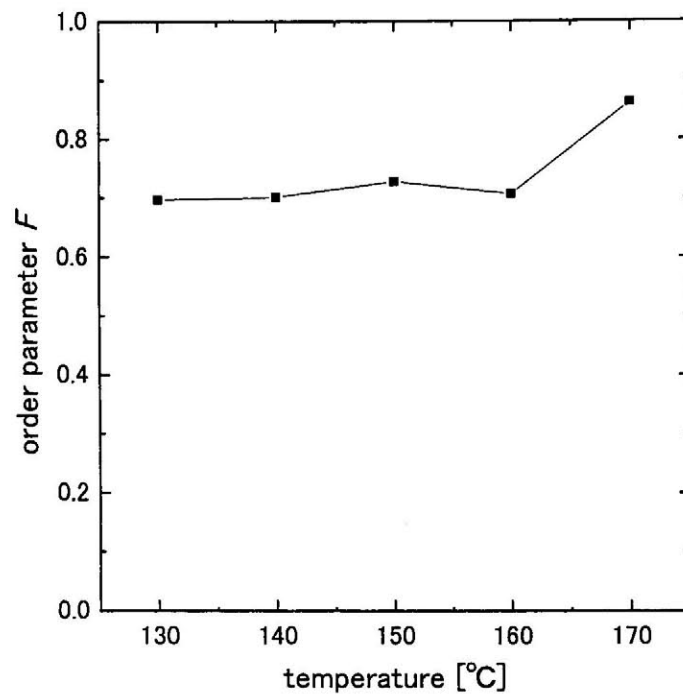


図 3.2-7 P3HT 摩擦転写膜の 560nm における配向度の作製温度依存性

図 3.2-8 に基板温度 100℃において摩擦転写された P3DDT 薄膜の偏光光吸収スペクトルを示す。P3HT 摩擦転写膜と同様に、摩擦転写方向に対して平行な偏光を与えたとき、吸収ピークを 560nm にもち 525nm および 610nm に π - π^* 遷移による吸収を示した。また垂直な偏光を与えたとき、480nm 付近にだけ吸収を示した。これは P3HT 摩擦転写膜と同様に P3DDT 摩擦転写膜も高分子主鎖を摩擦転写方向に対して平行に配向していることに他ならない。

図 3.2-9 に各基板温度において作製された P3DDT 摩擦転写膜の摩擦転写方向に対して平行な方向における 560nm における光吸収強度を示す。P3HT の場合と同様に基板温度の上昇に伴い膜厚の減少がみられる。しかし 130℃においては再び膜厚が増大している。次に図 3.2-10 にそれら P3DDT 摩擦転写膜における配向度 F の作製温度依存性を示す。P3HT の場合と違い 120℃から配向度は減少している。これは 120℃付近から摩擦転写時に基板に無配向膜を形成すようになることを示唆している。実際に基板温度 150℃において作製された摩擦転写膜は厚膜で無配向膜であった。P3HT においても 200℃において作製された摩擦転写膜は無配向膜であった。

そこで P3DDT についての摩擦転写の最適基板温度は膜厚と配向度を考慮し 100℃と決定した。これより P3DDT の摩擦転写膜は基板温度 100℃、圧力 30kgf/cm² および掃引速度 1m/min において作製されたものを使用することとした。また高基板温度時に P3HT にみられた膜の不均一性は P3DDT にはみられず、P3AT の系においては側鎖が長いほうが摩擦転写によって均一な膜を形成できる傾向があると思われる。

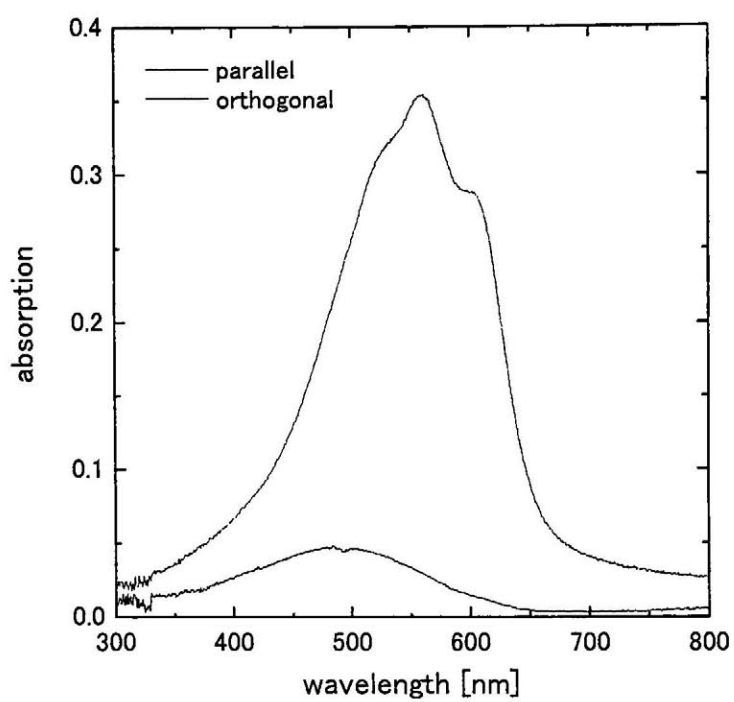


図 3.2-8 基板温度 100°Cにおいて摩擦転写された P3DDT の偏光吸収スペクトル

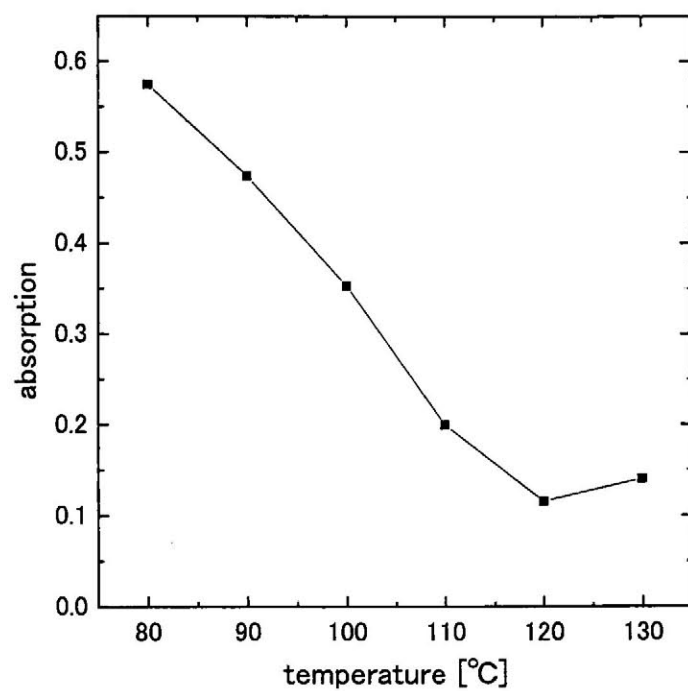


図 3.2-9 P3DDT 摩擦転写膜の 560nm における平行方向の吸光度の作製温度依存性

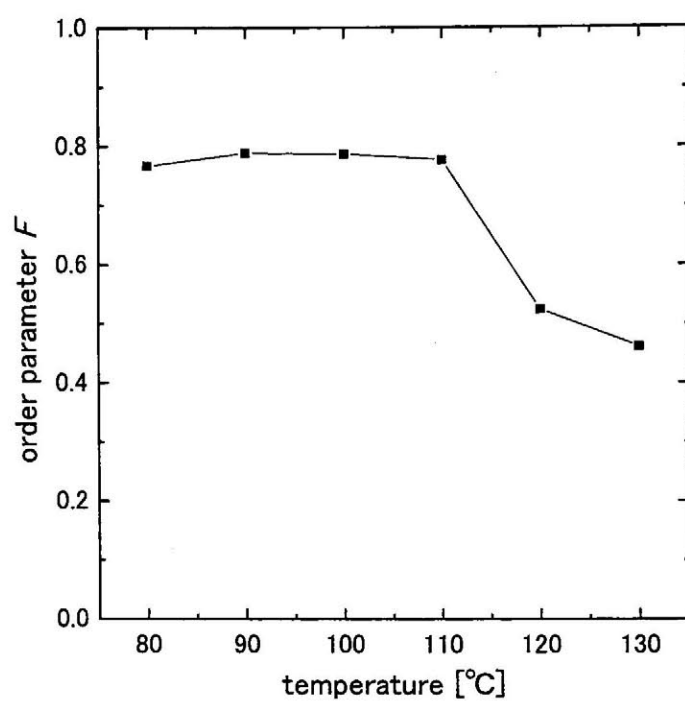


図 3.2-10 P3DDT 摩擦転写膜の 560nm における配向度の作製温度依存性

3.3 導電性高分子配向制御薄膜の構造評価

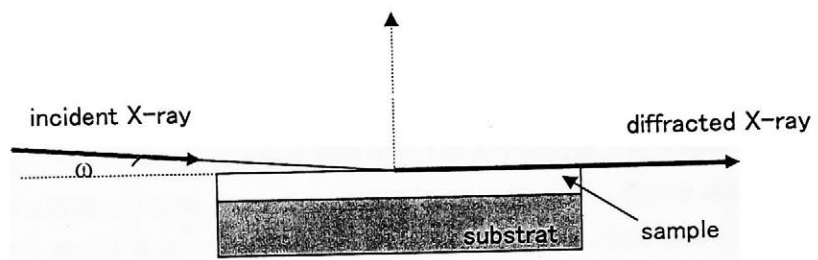
3.3.1 斜入射 X 線回折法による構造評価

摩擦転写膜のような有機超薄膜の構造評価に通常の X 線回折法を適用した場合、下地基板からの強い散乱 X 線がバックグラウンドとなって微量試料からの信号を覆い隠してしまい、その解析または評価自体が非常に困難になってしまうことが多い。この欠点を補う評価法として斜入射 X 線回折法 (Grazing Incidence X-ray Diffraction : GIXD) が開発された。^[79-82]

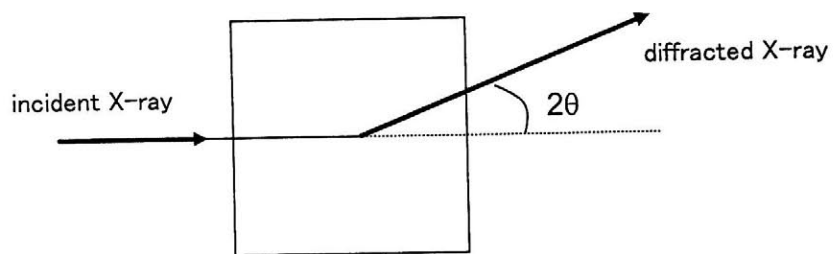
GIXD 法は X 線を薄膜試料に極低角で入射し照射面積を増大させるとともに、基板/薄膜間での X 線全反射現象を利用して高 SN 比で薄膜回折パターンを測定し、基板に吸着した薄膜結晶の高精度格子定数測定、結晶系同定、配向分布評価などの解析が可能である。また通常の X 線回折法では測定困難な面内回折をも評価でき、薄膜凝集構造の解析が行える (図 3.3-1)。

本研究では、シリコン基板上に前述の最適条件によって作製した P3AT 摩擦転写薄膜の面内回折および配向分布を斜入射 X 線回折法により評価した。測定は理学電機株式会社 X 線研究所において薄膜用 X 線回折装置 ATX-G を用い、X 線には CuK α 線 (1.54Å) を用いた。図 3.3-2 に斜入射 X 線回折法の概略図を示す。前節の偏光光吸収スペクトルの結果より、P3AT 高分子主鎖は薄膜面内で一軸に配向しているため、その面内回折において逆格子ベクトル Q の方向は非常に重要となる。この測定において逆格子ベクトル Q と摩擦転写方向との角度を χ と設定する。面内回折測定には χ を常に一定に保ち対称反射法によって評価し、また配向分布測定には 2θ を一定に保ち χ を変化させ回折強度依存性を評価した。

P3AT の結晶構造および格子定数は多くのグループが報告している。^[70-78] P3AT の結晶構造および格子定数を表 3.3-1 に示す。また P3AT の結晶構造を図 3.3-3 に示す。分子間パッキングのアルキル側鎖によって隔てられた方向を a 軸、チオフェン環のパッキングの方向を b 軸とし、高分子主鎖に沿ったチオフェン環の繰返し周期の方向を c 軸とした。



(a) side view



(b) top view

図 3.3-1 斜入射 X 線回折法の概略図

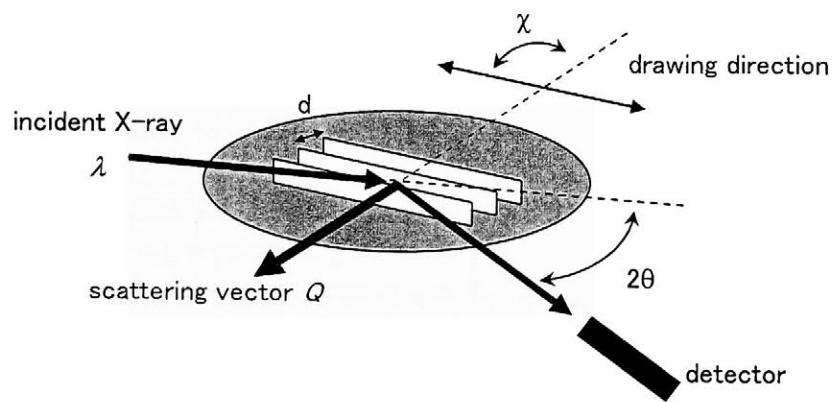


図 3.3-2 斜入射 X 線回折装置の模式図

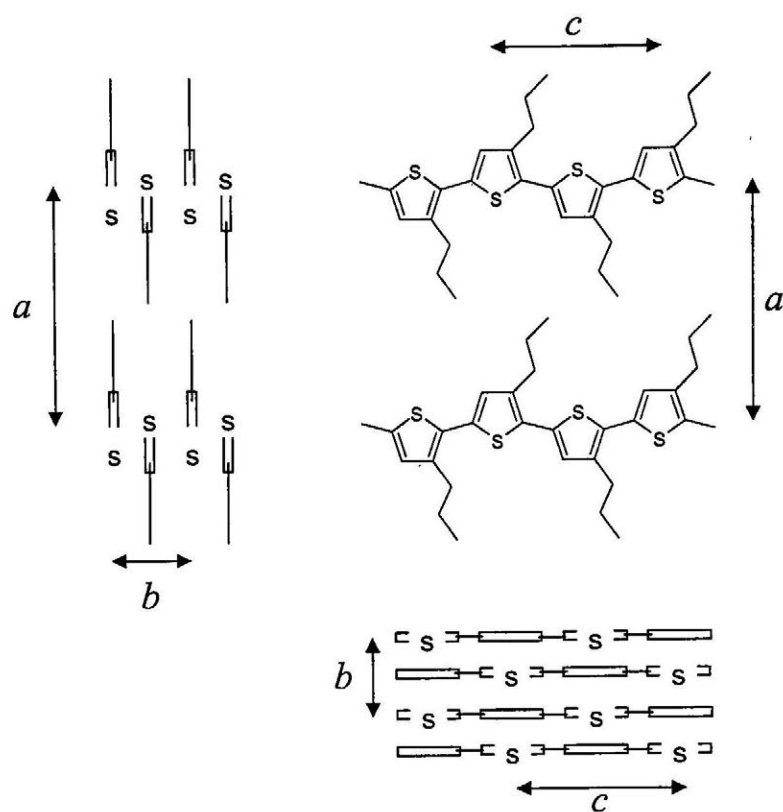


図 3.3-3 P3AT の結晶構造

表 3.3-1 ポリアルキルチオフェンの格子定数

	結晶構造	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
P3HT	orthorhombic	16.63	7.75	7.77	90	90	90
P3DDT	orthorhombic	25.83	7.75	7.77	90	90	90

図 3.3-4 に P3HT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ における面内 X 線回折プロファイルを示す。摩擦転写方向と逆格子ベクトル Q が直交するように設定しており、検出される回折は摩擦転写方向に沿って一軸配向している高分子主鎖の間隔に相当するものである。また図 3.3-5 に P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ における面内 X 線回折プロファイルを示す。これら X 線回折プロファイルにおいて 2 種類の回折が観察された。P3HT と P3DDT の両摩擦転写膜ともに低角に 3 つの回折ピークを示し、 $2\theta=23.4^\circ$ にもう一つの回折ピークを示した。

P3HT 摩擦転写膜の低角の $2\theta=5.1^\circ$ 、 10.2° 、 15.2° にみられる 3 つの回折ピークは同じ回折面の 3 次の反射までをみていると考えられ、Bragg の回折条件の式 (2.2-1) から見積もられた面間隔はそれぞれ、

$$d_{100} = 17.307 \text{ \AA} \quad d_{200} = 8.662 \text{ \AA} \quad d_{300} = 5.822 \text{ \AA}$$

であり、これらの周期性より算出した面間隔は 17.36 \AA であった。

また P3DDT 摩擦転写膜の低角の $2\theta=3.2^\circ$ 、 6.3° 、 9.6° にみられる 3 つの回折ピークの面間隔は Bragg の回折条件の式 (2.2-1) より

$$d_{100} = 27.577 \text{ \AA} \quad d_{200} = 14.012 \text{ \AA} \quad d_{300} = 9.202 \text{ \AA}$$

であり、それらの周期性より算出した面間隔は 27.73 \AA であった。

表 3.3-1 から明らかなように、両摩擦転写膜ともに、低角にみられた回折はアルキル側鎖によって隔てられた a 軸方向の反射であると考えられ、P3AT の側鎖長に依存していることがわかる。一方で $2\theta=23.4^\circ$ にみられる回折ピークは、側鎖長によって変化しておらず、その面間隔が Bragg の回折条件の式 (2.2-1) より

$$d_{020} = 3.79 \text{ \AA}$$

でありチオフェン環のパッキング方向である b 軸の反射であることがえられる。

これらの回折は薄膜の面内回折であるので、両摩擦転写膜ともに a 軸および b 軸が面内に存在し、それぞれアルキル側鎖および π スタッキング方向が面内に存在することを示唆する。ここで P3AT の結晶構造 (図 3.3-3) から a 軸と b 軸は互いに直交しており、また前節の偏光吸収スペクトルの結果より高分子主鎖方向である c 軸は摩擦転写の方向にある。これらのことより P3AT 摩擦転写膜では膜内高分子の 2 種類の配向状態が考えられる。ひとつは高分子主鎖が一軸に配向しアルキル側鎖がその高分子主鎖を隔てるように面内に配向している (図 3.3-6(a))、もうひとつはチオフェン環のパッキングが面内にあるということであ

る (図 3.3-6(b))。ここで一般的に用いられる溶液プロセスによって成膜された P3AT 薄膜と摩擦転写膜とではその面内回折に $(h00)$ と $(0k0)$ 反射の強度大きな違いがあることに注意したい。溶液プロセスによって成膜された P3AT 薄膜ではその面内 X 線回折において $(0k0)$ 反射を極めて強く示す。すなわち大部分が b 軸の反射を示し、図 3.3-6(b)のように配向していることが知られている。一方で、P3AT 摩擦転写膜では $(h00)$ 反射が強い強度を示しており、溶液プロセスからの P3AT 膜とは違う配向状態をとっていることを意味する。つまりアルキル側鎖が面内に存在し図 3.3-6(a)のような配向状態が摩擦転写膜においては支配的であると考えられる。

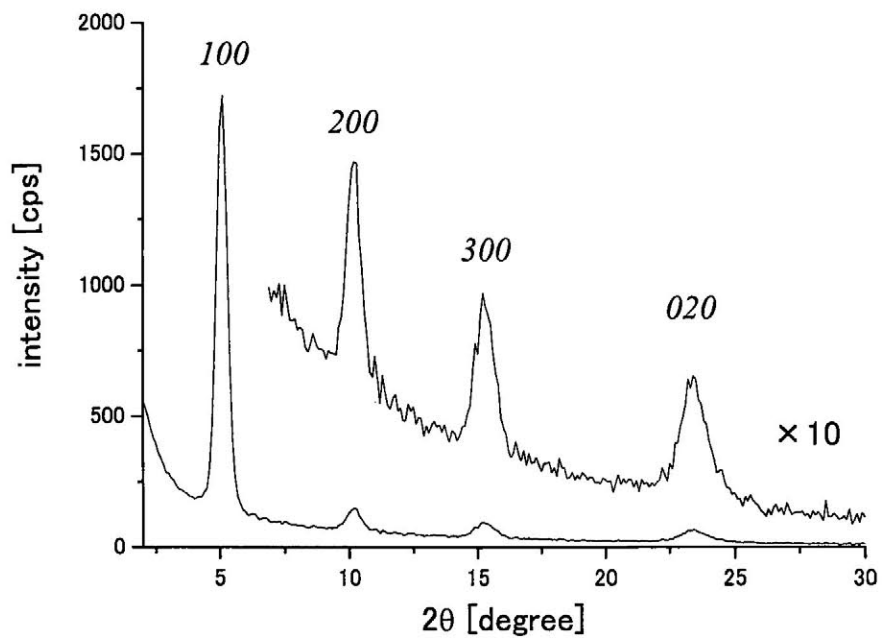


図 3.3-4 P3HT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ における面内 X 線回折プロファイル

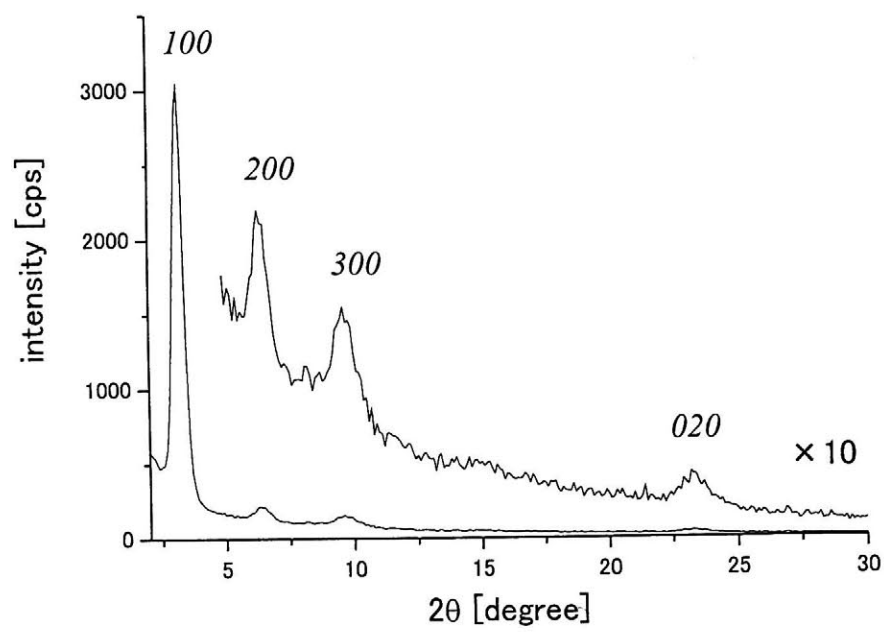
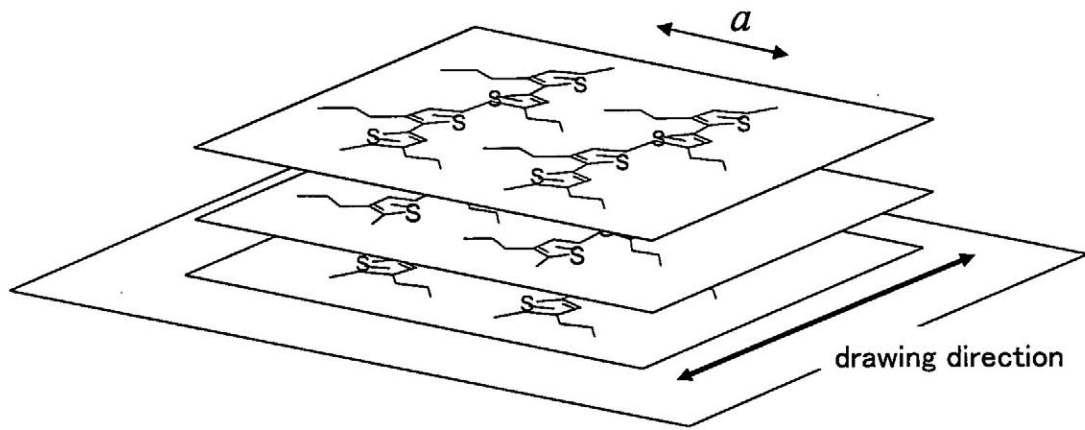
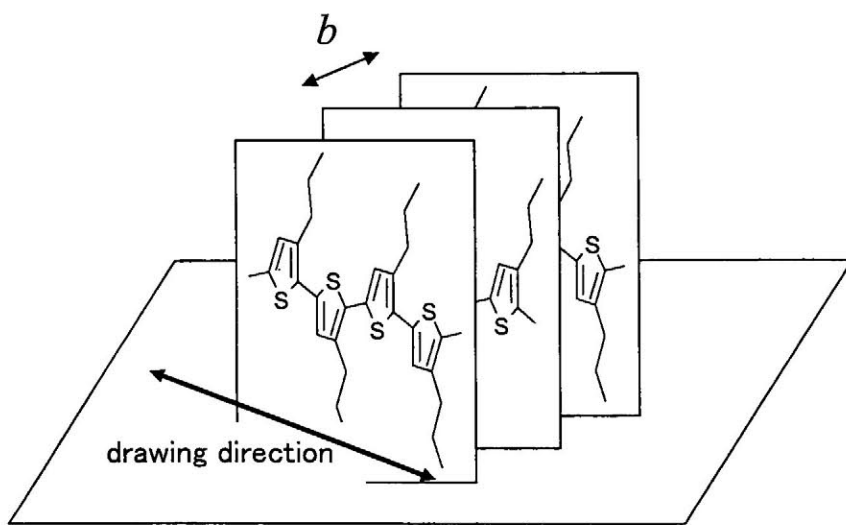


図 3.3-5 P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ における面内 X 線回折プロファイル



(a)



(b)

図 3.3-6 摩擦転写膜内の 2 種類の配向状態

図 3.3-7 に P3HT 摩擦転写膜の $\chi=0^\circ$ における面内 X 線回折プロファイルを示す。摩擦転写方向と逆格子ベクトル Q が平行になるように設定しており、検出される回折は摩擦転写方向に沿って一軸配向している高分子主鎖の繰返し周期に相当するものである。

P3HT 摩擦転写膜の場合にはまったく回折ピークを示さなかった。 $\chi=90^\circ$ の測定においてみられた a 軸と b 軸の X 線回折を示さないことより、それらの軸が摩擦転写方向にはまったく存在しないことを示唆し、摩擦転写膜は高度に一軸配向した薄膜であることを意味する。しかしながら c 軸方向であるチオフェン環の繰返し周期 ($00l$) の回折もみられなかった。

図 3.3-8 に P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=0^\circ$ における面内 X 線回折プロファイルを示す。ここで P3HT 摩擦転写膜にはみられなかった $2\theta=22.5^\circ$ に回折ピークを示した。前述の P3HT 摩擦転写膜の結果を考慮すると、この回折は a 軸と b 軸による回折ではなく c 軸方向であるチオフェン環の繰返し周期 ($00l$) の回折であると考えられる。この回折ピークは ($00l$) と指数付けられ、Bragg の回折条件の式 (2.2-1) よりその面間隔は

$$d_{002} = 3.94 \text{ \AA}$$

となった。

高分子主鎖の繰返し周期は前述のとおり研究室レベルで観察されたことこれまでになく、今回初めて観察された。これは P3DDT 摩擦転写膜が高度に一軸配向しているとともにその結晶性が高いために高分子主鎖の繰返し周期が観察されたと思われる。

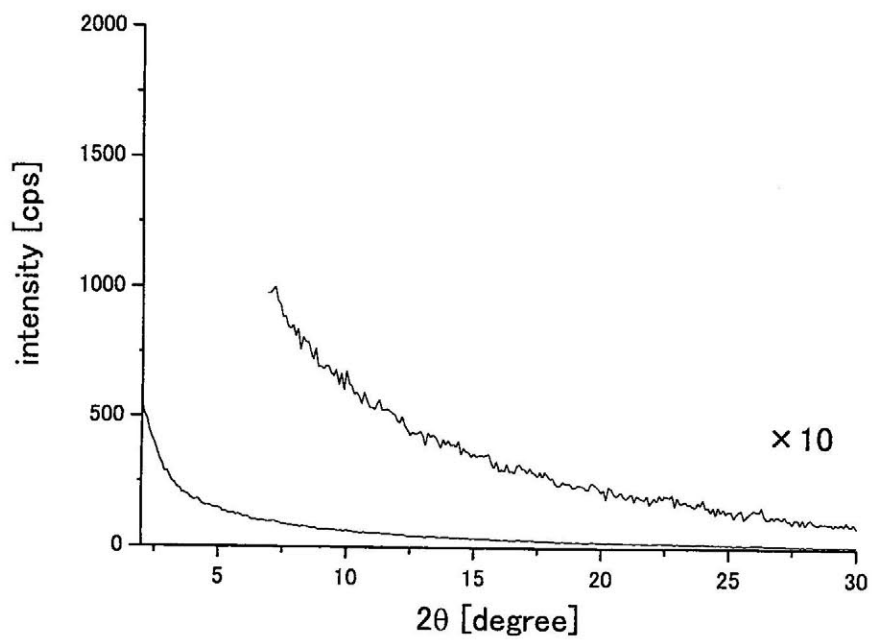


図 3.3-7 P3HT 摩擦転写膜の $\chi=0^\circ$ における面内 X 線回折プロファイル

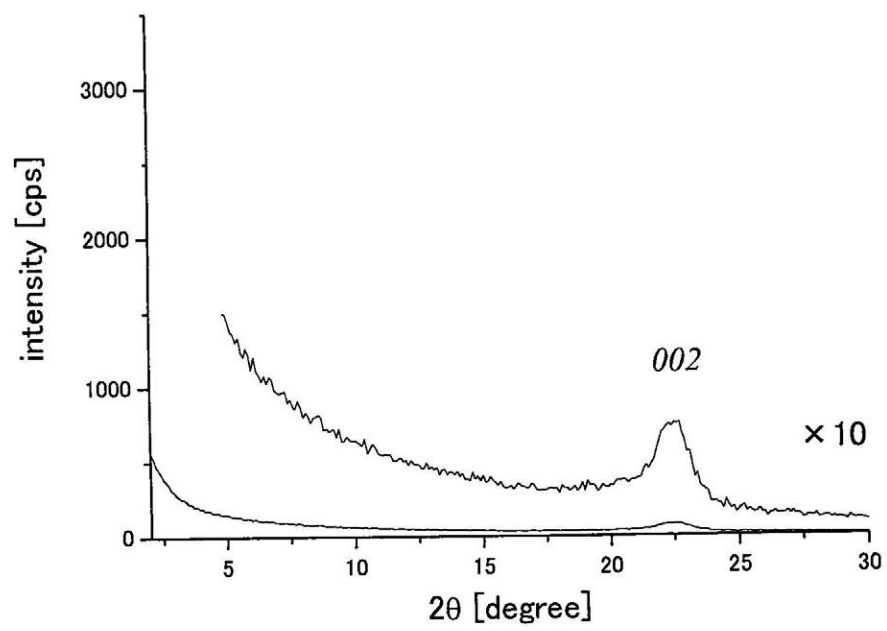


図 3.3-8 P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=0^\circ$ における面内 X 線回折プロファイル

ここで摩擦転写方向と逆格子ベクトルとの角度 χ によって回折プロファイルが大きな差異を示すことに注意したい。ここで面内回折角度である 2θ を固定し、任意の回折面について、その回折強度の角度 χ に対する依存性をとることで回折面の分布、つまり配向分布を決定することができる。

図 3.3-9 に P3HT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ 測定における (100) 反射 ($2\theta=5.1^\circ$) の回折強度の角度 χ 依存性を示す。 $\chi=90^\circ$ を中心に $\pm 10^\circ$ の範囲で回折強度が減衰していることがわかる。すなわち半値幅 10° でこの (100) 回折面が分布していることを示す。図 3.3-10 に P3HT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ 測定における (020) 反射 ($2\theta=23.4^\circ$) の回折強度の角度 χ 依存性を示す。同様にこの (020) 回折面も半値幅 10° で分布していることがわかる。すなわち P3HT 摩擦転写膜において高分子主鎖が摩擦転写方向に沿って 10° 範囲で一軸配向していることを明らかにした (図 3.3-11)。P3HT 摩擦転写膜は高分子一軸配向膜としては極めて高い配向分布であった。

次に図 3.3-12 に P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ 測定における (100) 反射 ($2\theta=3.2^\circ$) の回折強度の角度 χ 依存性を示す。P3DDT 摩擦転写膜においては $\chi=90^\circ$ を中心に $\pm 13^\circ$ の範囲で回折強度が減衰していることがわかる。また図 3.3-13 に P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=90^\circ$ 測定における (020) 反射 ($2\theta=23.4^\circ$) の回折強度の角度 χ 依存性を示す。同様にこの (020) 回折面も半値幅 13° で分布していることがわかる。P3HT 摩擦転写膜と同様に、P3DDT 摩擦転写膜においても高分子主鎖が摩擦転写方向に沿って 13° 範囲で一軸配向していることを明らかにした。P3HT 摩擦転写膜に比べ P3DDT 摩擦転写膜は若干配向分布が大きくなっているが、これは側鎖長増加に伴う緩和の増大によるものと考えられる。

さらに P3DDT 摩擦転写膜においては $\chi=0^\circ$ 測定において高分子主鎖の繰返し周期の回折が観察されているので、図 3.3-14 に P3DDT 摩擦転写膜の $\chi=0^\circ$ 測定における (002) 反射 ($2\theta=22.5^\circ$) の回折強度の角度 χ 依存性を示す。この測定においても $\chi=0^\circ$ を中心に $\pm 13^\circ$ の範囲で (002) 回折面の回折強度が減衰していることがわかる。回折面が直交しているにもかかわらず (100) 反射の配向分布と同じ値を示した。これは P3DDT が摩擦転写膜中において摩擦転写方向に高分子主鎖を配向させているのみならず、その垂直方向にも高分子主鎖を整列させていることを示している (図 3.3-15)。

これらの結果より、P3AT 摩擦転写膜はその膜内において、高分子主鎖を摩擦転写方向に平行に一軸配向させ、アルキル側鎖を膜面内におき、チオフェン環の π スタッキング方向は基板に対して垂直、という 3 次元的に整列した分子配置をとることがわかった (図 3.3-16)。このように摩擦転写法によって作製された P3AT 薄膜は溶液プロセスでは実現できていない高分子配向状態をもち、偏光光吸収スペクトルのような高い面内異方性を示すことを明らかにした。

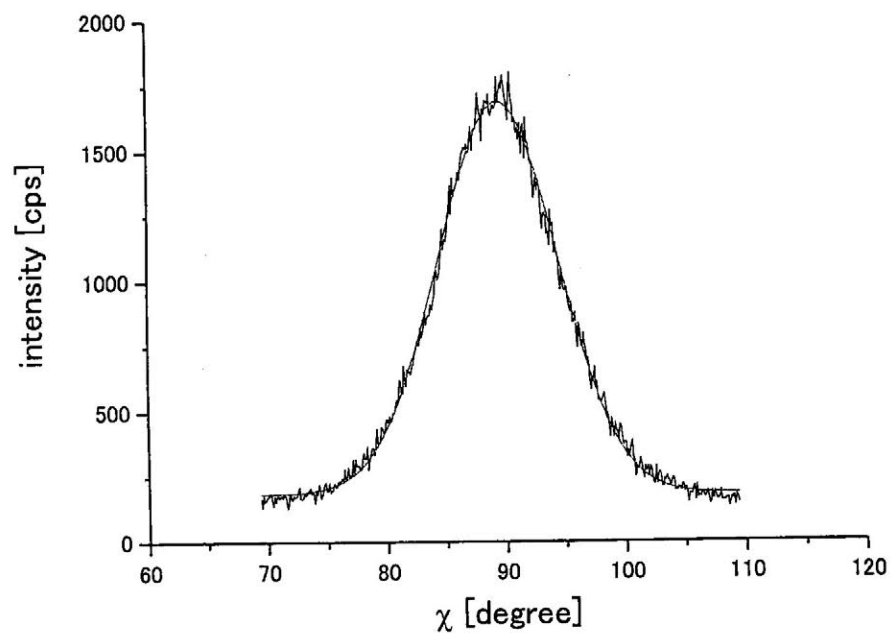


図 3.3-9 P3HT 摩擦転写膜の (100) 回折強度の χ 依存性

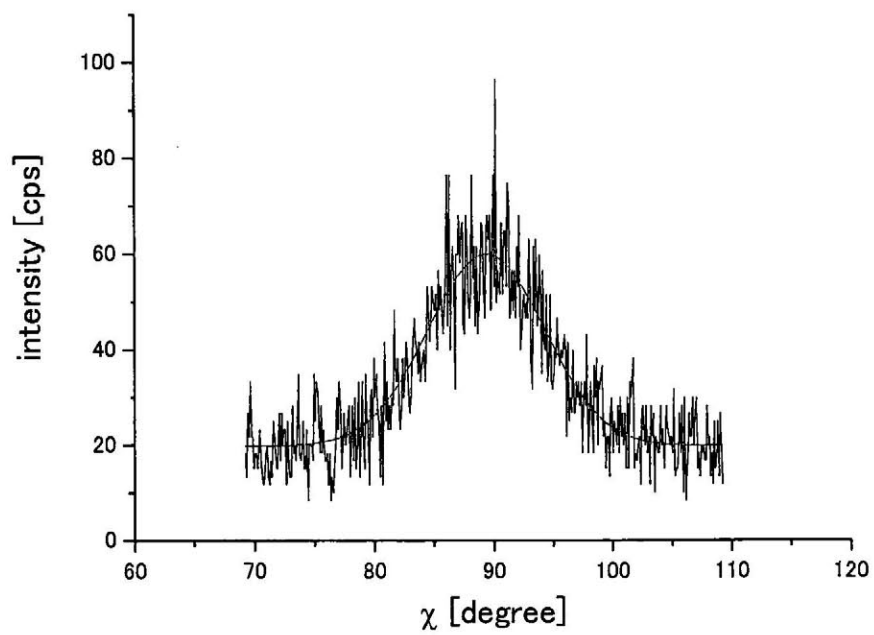


図 3.3-10 P3HT 摩擦転写膜の (020) 回折強度の χ 依存性

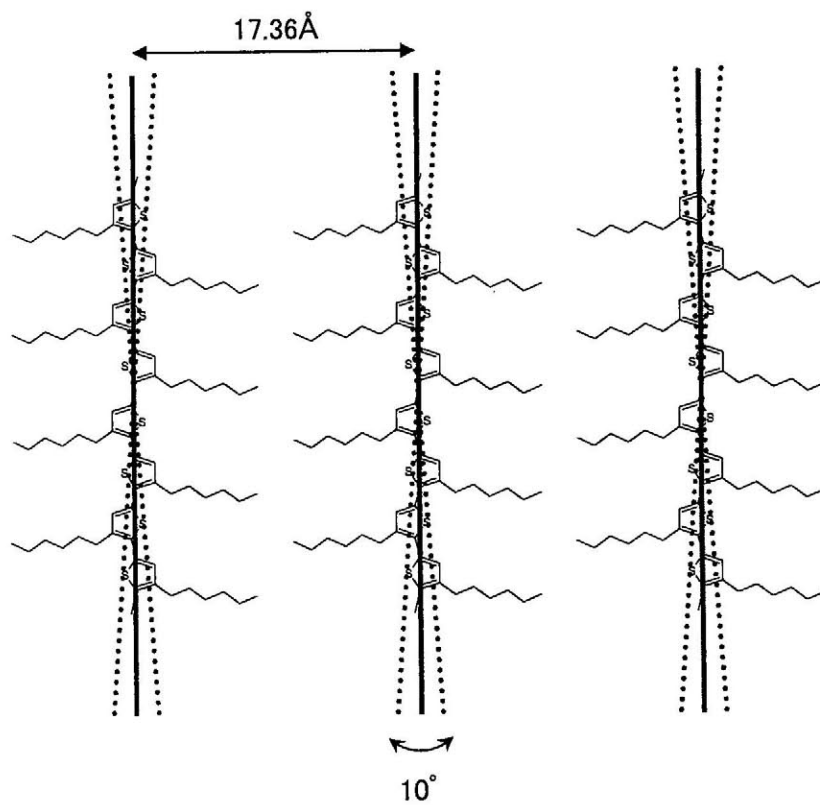


図 3.3-11 P3HT 摩擦転写膜の配向分布

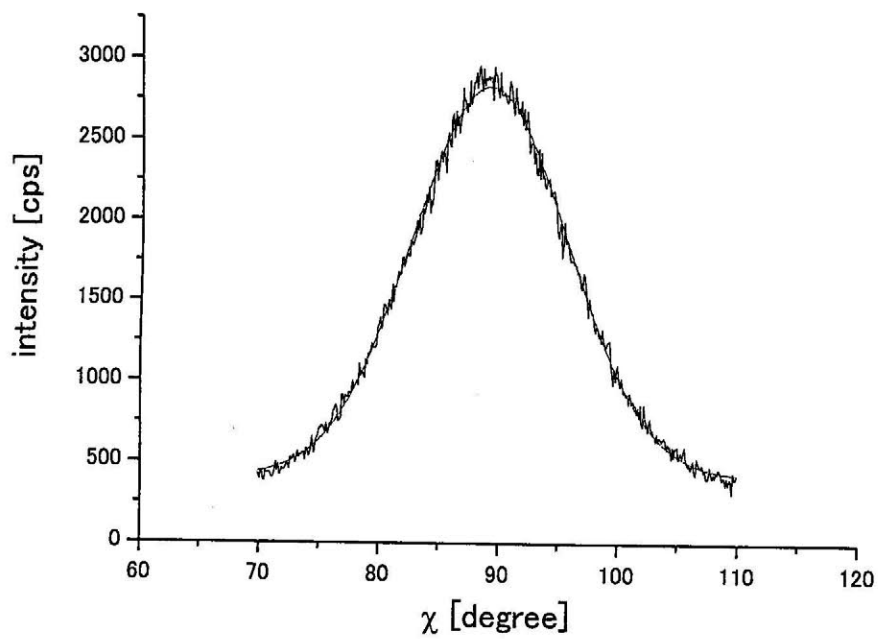


図 3.3-12 P3DDT 摩擦転写膜の (100) 回折強度の χ 依存性

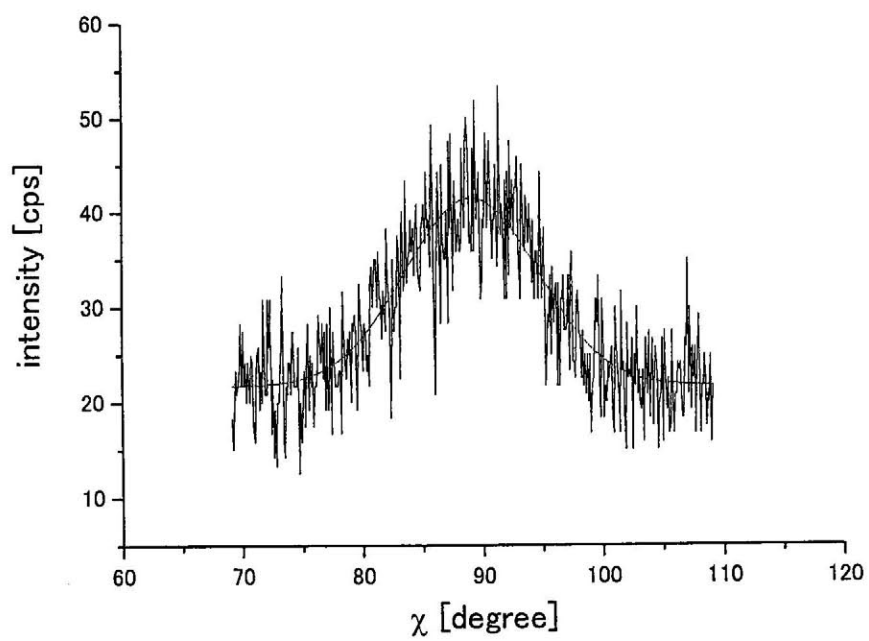


図 3.3-13 P3DDT 摩擦転写膜の (020) 回折強度の χ 依存性

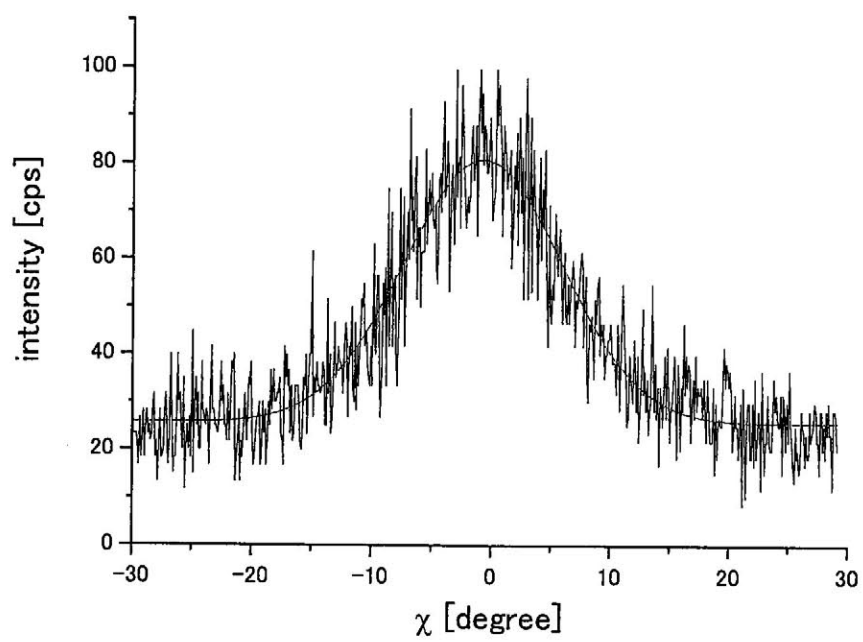


図 3.3-14 P3DDT 摩擦転写膜の (002) 回折強度の χ 依存性

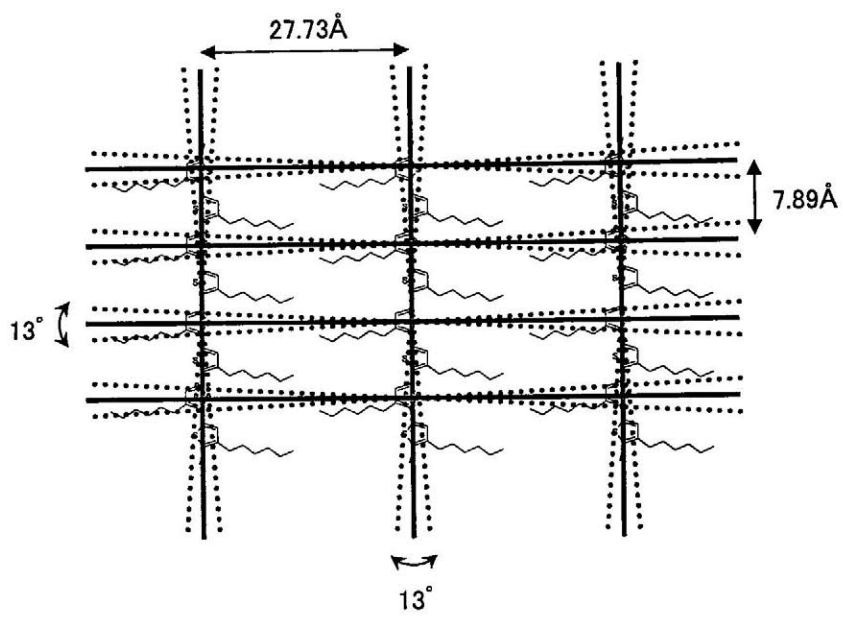


図 3.3-15 P3DDT 摩擦転写膜の配向分布

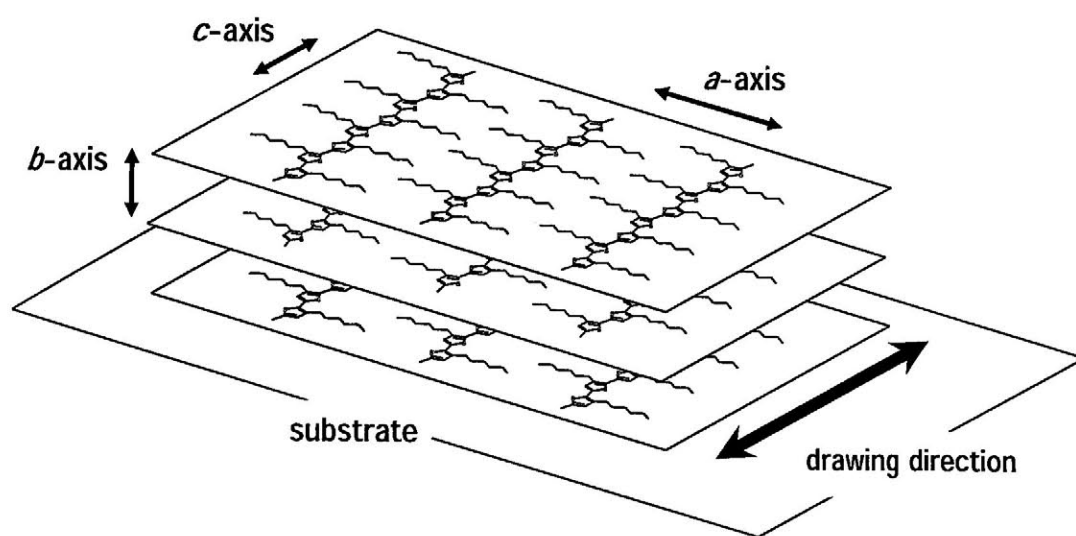


図 3.3-16 P3AT 摩擦転写膜の分子配置模式図

3.1.1 電子線回折による構造評価

次に電子線回折によって P3AT 摩擦転写膜の構造評価を行った。電子線回折と X 線回折との相違点は次のようなものである。まず電子線と物質の相互作用が X 線に比べ非常に大きいことで、その散乱能は 10000 倍にあたる。このため回折パターンを得るために必要な試料すなわち領域は数 μm^2 あるいはビーム径に対応した数 nm^2 からの回折も得ることが可能である。次に 100 kV から 200 kV に加速した高速電子線の波長は 0.02\AA から 0.03\AA であり X 線の波長 1.54\AA よりも短く、その結果、回折パターンの存在するエwald球を平面で近似することができ、得られた回折パターンは逆格子のある面を直接見ていることになり回折パターンの解析を行うには非常に便利である。

図 3.3-17 に P3HT 摩擦転写膜の電子線回折パターンを示す。電子線回折は繊維構造の回折パターンを示している。繊維構造とは、多結晶を構成している結晶粒が 1 つの結晶軸、例えば c 軸に全ての結晶粒がそろっていて、他の a 、 b 軸にはそろっていない構造のことをいい、この c 軸を繊維軸という。この場合、各結晶粒を繊維軸の周囲に回転したことになるから、各逆格子点はそれぞれ円を描き、回折パターンはこの円とエwald球の交点によって与えられる。回折パターンは繊維軸と入射線の間隔によって異なり、両者が垂直なときは、円は 2 点でエwald球と交わり、多くの点からなるパターンを得る。繊維軸が入射線と平行であれば、円はエwald球の上ののり、回折像は入射点を中心とする環となる。図 3.3-17 より明らかなように、電子線回折パターンは環ではなく回折斑点を示しており、子午線に (002) 反射が観測されその周期は 3.9\AA であり、赤道線に (100) 、 (200) 、 (300) 、 (020) 反射が観測された。

図 3.3-18 に P3DDT 摩擦転写膜の電子線回折パターンを示す。電子線回折は P3HT 摩擦転写膜の同様に繊維構造の回折パターンを示しており、P3DDT 摩擦転写膜は一軸配向していることを示している。ここで P3HT 摩擦転写膜との相違点が観測されたことに注意したい。P3DDT 摩擦転写膜の電子線回折パターンには赤道線の (020) 反射が観測されていない。これは面内に b 軸の周期構造がないことを示唆し、P3HT 摩擦転写膜よりも P3DDT 摩擦転写膜が図 3.3-16 に示すような分子配置をとっていると考えられる。

両試料において電子線回折の結果は、前節の X 線回折の結果と非常に整合し、摩擦転写膜内で高分子主鎖が高度に摩擦転写方向と平行に一軸配向し、高分子が 3 次元的に整えられた分子配置をとることを明らかにした。

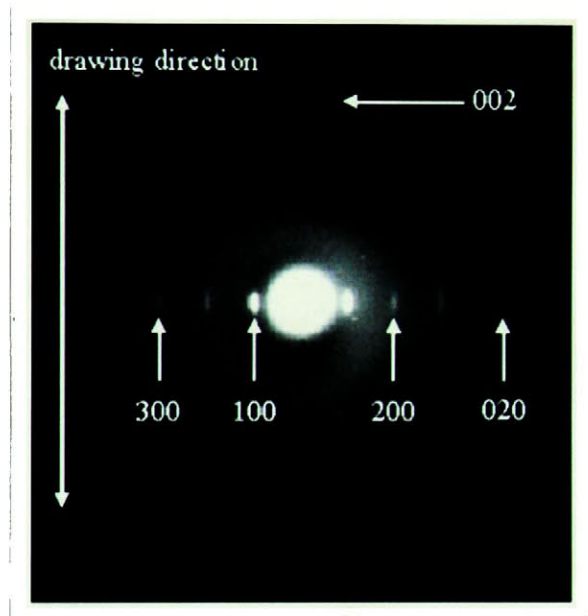


図 3.3-17 P3HT 摩擦転写膜の電子線回折パターン

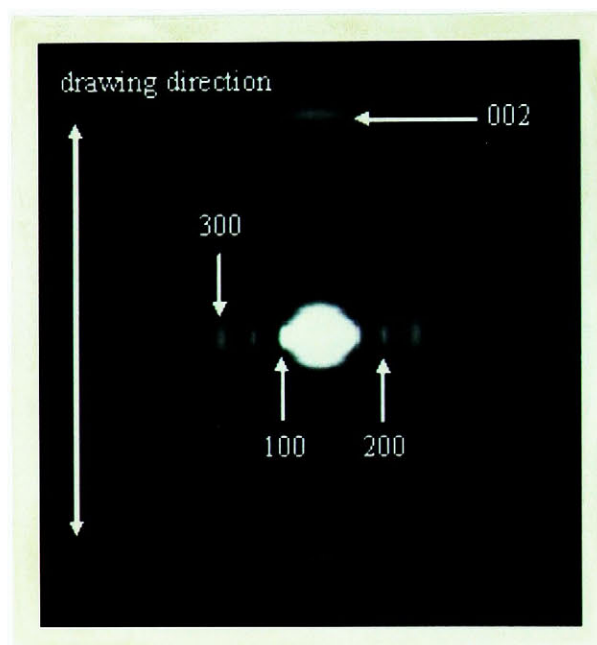


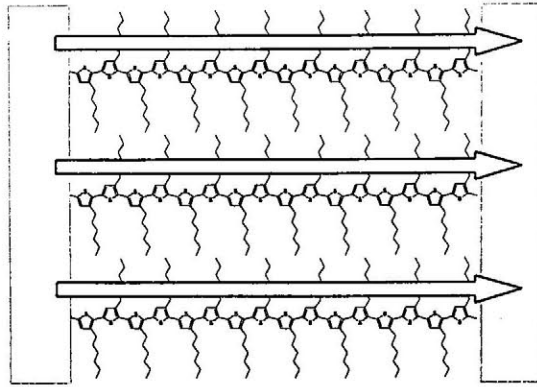
図 3.3-18 P3DDT 摩擦転写膜の電子線回折パターン

3.4 導電性高分子配向制御薄膜を用いた FET

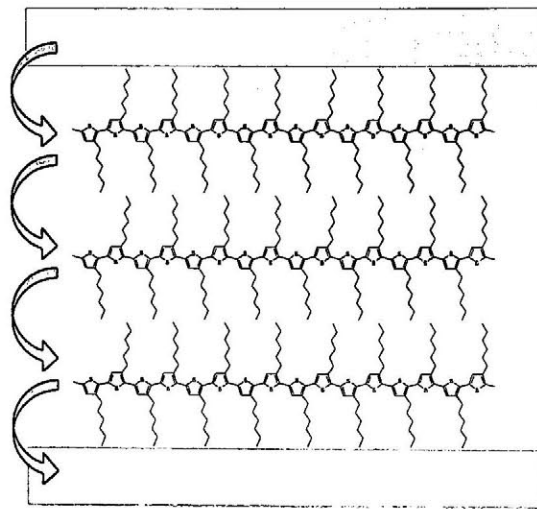
3.4.1 ポリヘキシルチオフェン摩擦転写膜 FET

前節で P3AT 摩擦転写膜は、高分子主鎖が摩擦転写方向に平行に高度に一軸配向し、結晶性の高い薄膜であることを確認した。すなわち P3AT 摩擦転写膜は、第 1 章第 3 節で述べたように、電極間を一本の高分子主鎖で結ぶ、キャリア移動を律速するといわれる分子鎖間のホッピングを低減して分子鎖内のキャリア移動の高速性を効率よく利用する、という考え方を実現できる膜である。さらに図 3.4-1 に示すようにキャリア移動の方向性を分子鎖内、分子鎖間と電極位置を変化させることにより選択することができる。この P3AT 摩擦転写膜を FET の活性層に適用することにより、ソース・ドレイン電極対の配置によりそのキャリアの伝導方向にそった移動度を導き出すことが可能である。¹⁵⁷⁾

今回作製した導電性高分子 FET は、前章で作製したオリゴチオフェン FET と同様にデバイス構造はトップコンタクト型である。基板として膜厚 3000Å の酸化膜付 n+シリコンウェハを使用し、HMDS によって表面処理を施した後、P3HT および P3DDT を各最適条件で摩擦転写し薄膜を形成した。薄膜形成後シャドウマスクを介して金電極対を真空蒸着し、チャンネル幅 5mm、チャンネル長 20μm の OFET とした。このとき同一薄膜においての 2 種類の伝導方向のキャリア移動度を評価するために電極構造は図 3.4-2 のようにした。ソース・ドレイン電極対を選択することで、高分子主鎖に沿った方向のキャリア移動度および高分子主鎖に垂直な方向のキャリア移動度を同一薄膜において評価することができる。OFET 特性の測定は前章と同様に遮光、真空 (10⁻⁶Torr)、基板温度 300K においておこなった。



(a) 分子鎖内



(b) 分子鎖間

図 3.4-1 キャリア移動の方向性

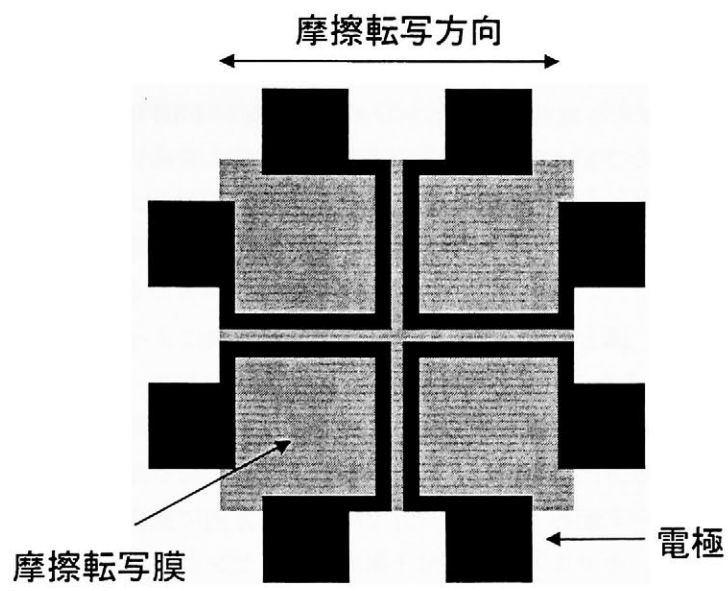


図 3.4-2 電極構造

図 3.4-3 に基板温度 150°C、掃引速度 1m/min、圧力 30kgf/cm²において作製された P3HT 摩擦転写膜を活性層に用いた FET の摩擦転写方向に平行なキャリア伝導方向を持つデバイス (P3HT-FET-p) の I_D-V_D 特性を示す。低ドレイン電圧下においてドレイン電流は線形的に増加し、高ドレイン電圧下においてドレイン電流は飽和しており、この P3HT 摩擦転写膜 FET は典型的な p 型半導体 MISFET の特性を示した。またドレイン電圧・50V において 10³ 程度の on/off 比を示し良好な有機 FET であることがわかる。また式(2.3-9)によって求めた飽和領域における正孔移動度 μ_6^p は $6.2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

図 3.4-4 に同一薄膜上の摩擦転写方向に垂直なキャリア伝導方向を持つデバイス (P3HT-FET-o) の I_D-V_D 特性を示す。P3HT-FET-p と同様に良好な FET 特性を示した。ここで同ドレイン電圧同ゲート電圧におけるドレイン電流値が P3HT-FET-p に比べ減少していることがわかる。このことは摩擦転写方向に垂直な方向のキャリア伝導性能が平行方向に比べ低いことを示唆する。飽和領域から求めた正孔移動度 μ_6^o は $0.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

P3AT 摩擦転写膜は同一膜上においてそのキャリア伝導方向によって正孔移動度が大きく異なることを確認した。またその異方性 μ_6^p/μ_6^o は 10 にもおよび単一膜内でのキャリア移動度の異方性としては非常に高い値を示した。このことは高分子主鎖が一軸配向しているために起因する。摩擦転写方向に平行な方向とは高分子主鎖に沿った方向でありそのキャリア伝導は分子鎖内伝導が支配的であり、一方で摩擦転写方向に垂直な方向とは、高分子主鎖とは垂直方向であり、キャリア伝導は分子鎖間のホッピングが支配的であるとかがえられる。

比較のために一般的なクロロホルム溶液からのスピコート法により形成した P3HT 薄膜を活性層に用いた FET (P3HT-FET) を作製した。その正孔移動度 μ_6^x は $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。これらの正孔移動度の関係は次のようになっていた。

$$\mu_6^o \leq \mu_6^x \leq \mu_6^p$$

高分子主鎖に対して垂直方向のキャリア移動度が一番低く、次にスピコート膜の移動度、高分子主鎖に沿った方向が一番高い移動度を示した。垂直方向ではアルキル側鎖によって隔たれた間隔を分子鎖間ホッピングによってのみ伝導しており、高分子主鎖内を伝導することはなく移動度が低くなっていると考えられる。平行方向ではキャリア伝導が高速であると考えられる高分子主鎖内伝導が支配的であるので一番高い値を示しているといえる。スピコート膜においては、P3HT は溶液プロセスによって成膜されるときその過程で自己

凝集能によってある程度結晶化することが知られているが、結晶領域と非晶領域とが混在しており、さらにその結晶領域は無配向である。^[76,91] つまり分子鎖間ホッピングと高分子主鎖内伝導とが混在しており、その移動度が平行方向（高分子主鎖内伝導）と垂直方向（分子鎖間ホッピング）のあいだに存在しているとかんがえられる（図 3.4-5）。また移動度の増強度 μ_e^p/μ_e^x は 4 であった。これは Sirringhaus らが報告している液晶性高分子の配向による FET 移動度の増強度と同程度の値を示している。^[57] 本実験において、液晶性を有していない高分子においても摩擦転写法によって高分子主鎖を配向させることにより電荷輸送機能が向上することを確認した。

ここで電極間距離に注意する。摩擦転写膜は高度に一軸配向しているとはいえキャリアは電極間を高分子主鎖内伝導のみで移動しているわけではない。今回使用した P3HT は分子量 86000 程度であるので高分子主鎖が直線的に伸びたとしてもせいぜい 200nm 程度である。本実験において使用した電極間距離は 20 μ m であり高分子一本に比べ非常に広い。すなわち高分子主鎖を配向させることによりこのように広い電極間距離でも十分にその分子配向の効果を発現するということがわかる。

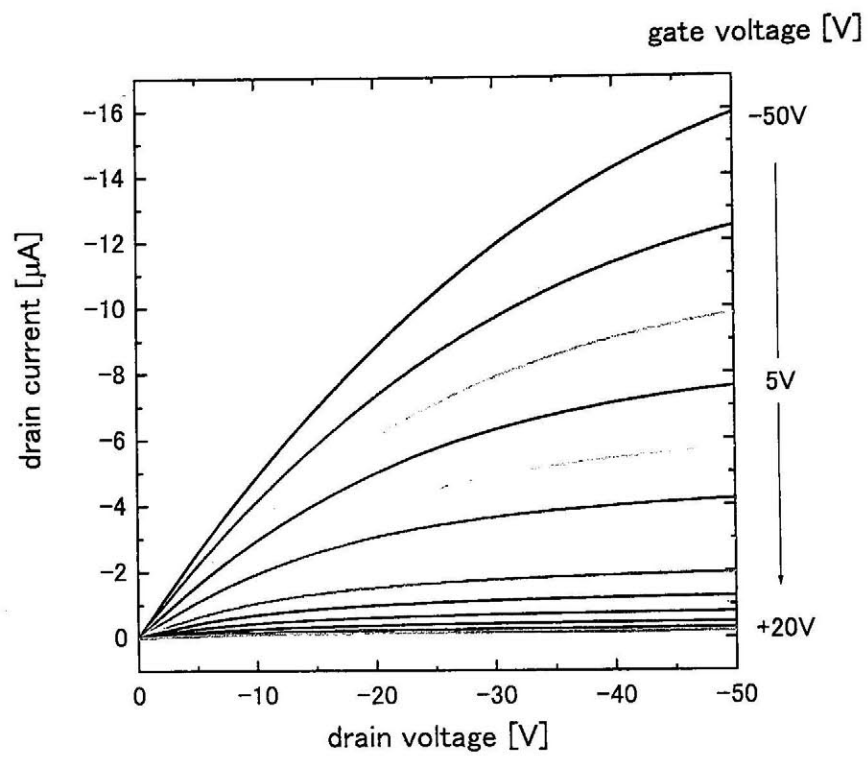


図 3.4-3 P3HT-FET-p の I_D - V_D 特性

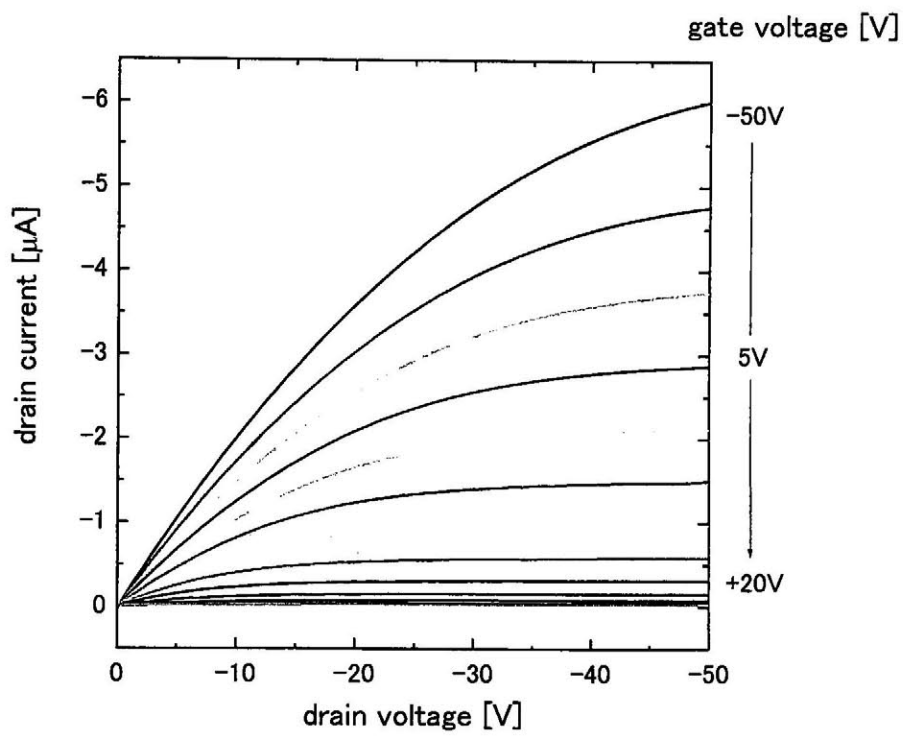
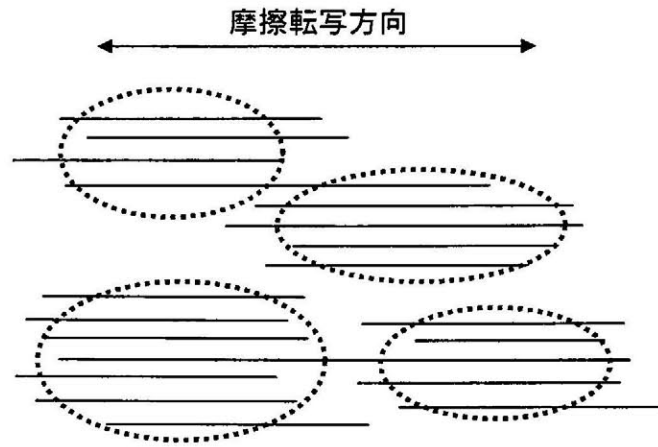
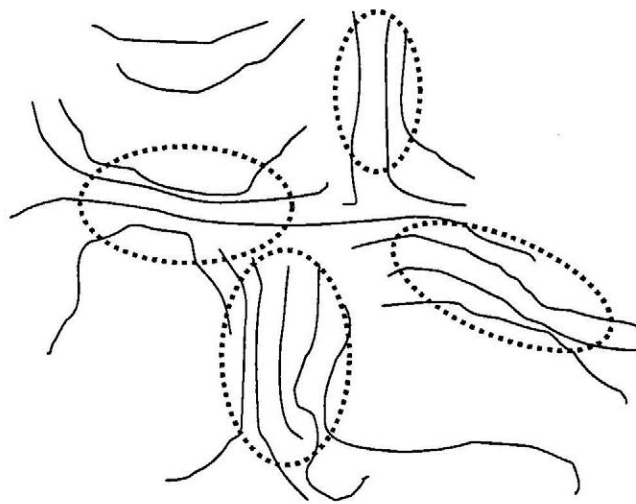


図 3.4-4 P3HT-FET-o の I_D - V_D 特性



(a) 摩擦転写膜



(b) スピコート膜

図 3.4-5 P3HT 薄膜内の領域構造

3.4.2 ポリドデシルチオフェン摩擦転写膜 FET

P3HT-FETと同様にP3DDT摩擦転写膜についても同一構造のFETを作製しそのキャリア伝導特性を評価した。

図3.4-6に基板温度100°C、掃引速度1m/min、圧力30kgf/cm²において作製されたP3DDT摩擦転写膜を活性層に用いたFETの摩擦転写方向に平行なキャリア伝導方向を持つデバイス(P3DDT-FET-p)のI_D-V_D特性を示す。P3HT摩擦転写膜FETと同様に、低ドレイン電圧下においてドレイン電流は線形的に増加し、高ドレイン電圧下においてドレイン電流は飽和しており、このP3DDT摩擦転写膜FETも典型的なp型半導体MISFETの特性を示した。またドレイン電圧・50Vにおいて10³程度のon/off比を示し良好な有機FETであることがわかる。また式(2.3-9)によって求めた飽和領域における正孔移動度 μ_{12}^p は $7.4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

図3.4-7に同一薄膜上の摩擦転写方向に垂直なキャリア伝導方向を持つデバイス(P3DDT-FET-o)のI_D-V_D特性を示す。P3DDT-FET-pと同様に良好なFET特性を示した。ここで、P3HT摩擦転写膜FETと同様に、同ドレイン電圧同ゲート電圧におけるドレイン電流値がP3DDT-FET-pに比べ減少していることがわかる。このことは摩擦転写方向に垂直な方向のキャリア伝導性能が平行方向に比べ低いことを示唆する。飽和領域から求めた正孔移動度 μ_{12}^o は $0.9 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

P3HT摩擦転写膜の場合と同様にP3DDT摩擦転写膜においてもキャリアの伝導方向によってその正孔移動度が大きく異なることを確認した。またその異方性 μ_{12}^p/μ_{12}^o は8であった。前述のP3HT摩擦転写膜の場合と同様に、摩擦転写方向に平行な方向とは高分子主鎖に沿った方向でありそのキャリア伝導は分子鎖内伝導が支配的であり、一方で摩擦転写方向に垂直な方向とは、高分子主鎖とは垂直方向であり、キャリア伝導はアルキル側鎖によって隔たれた分子鎖間のホッピングが支配的であるとかがえられる。

比較のために一般的なクロロホルム溶液からのスピコート法により形成したP3DDT薄膜を活性層に用いたFET(P3DDT-FET)を作製した。その正孔移動度 μ_{12}^x は $0.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。これらの正孔移動度の関係はP3HT薄膜の場合と異なり、次のようになっている。

$$\mu_{12}^x \leq \mu_{12}^o \leq \mu_{12}^p$$

スピコート膜の移動度が一番低く、次に高分子主鎖に対して垂直方向のキャリア移動度、高分子主鎖に沿った方向が一番高い移動度を示した。またそれらの移動度の増強度はそれ

ぞれ、摩擦転写方向に平行なキャリア伝導方向において $\mu_{12}^p/\mu_{12}^x=25$ 、摩擦転写方向に対して垂直なキャリア伝導方向においては $\mu_{12}^p/\mu_{12}^x=3$ であった。両方向において移動度の著しい増強が確認された。ここで P3HT 薄膜の場合とは違う関係を示すことに注意したい。P3HT スピンコート膜においては、高分子が自己凝集能によってある程度結晶化するが、この P3DDT においてはその長いアルキル側鎖によって高分子主鎖間の相互作用が弱まり、その自己凝集能が P3HT に比べ低く、結晶領域が少ないと考えられる (図 3.4-8)。

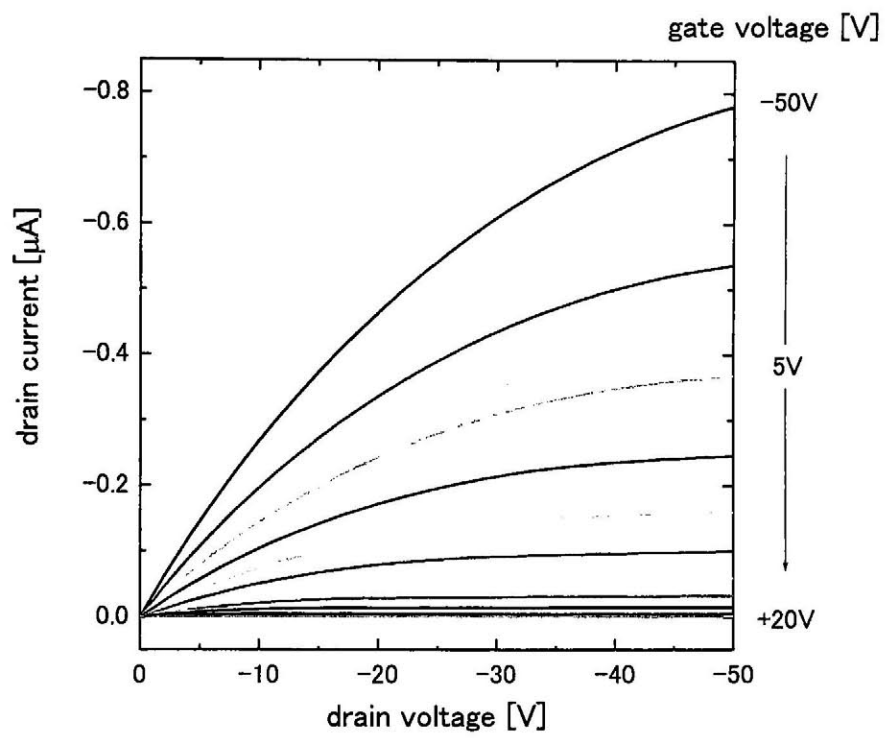


図 3.4-6 P3DDT-FET-p の I_D - V_D 特性

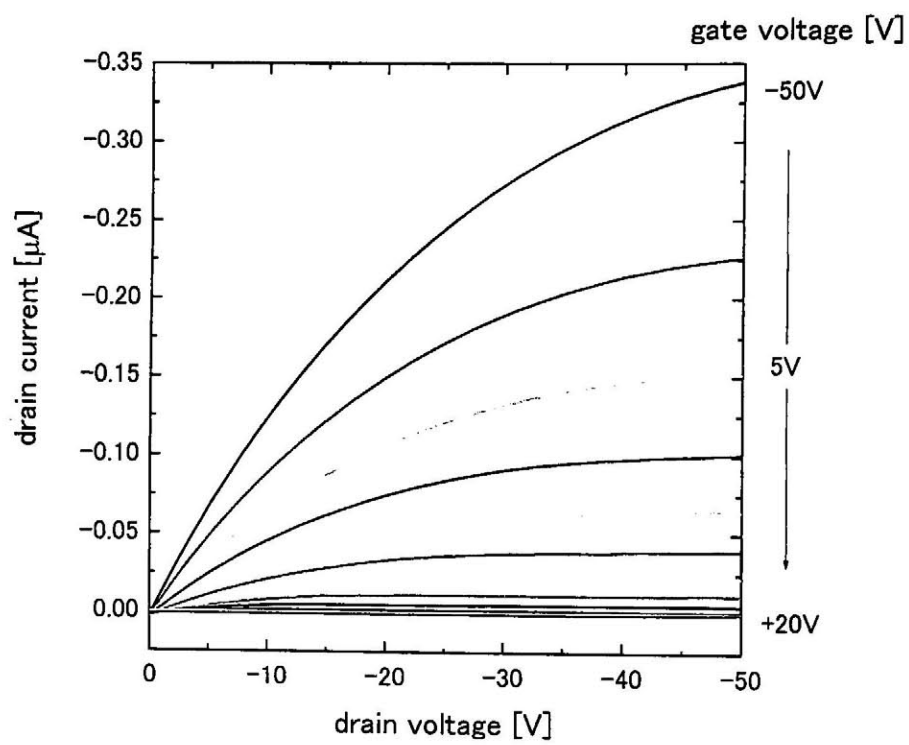
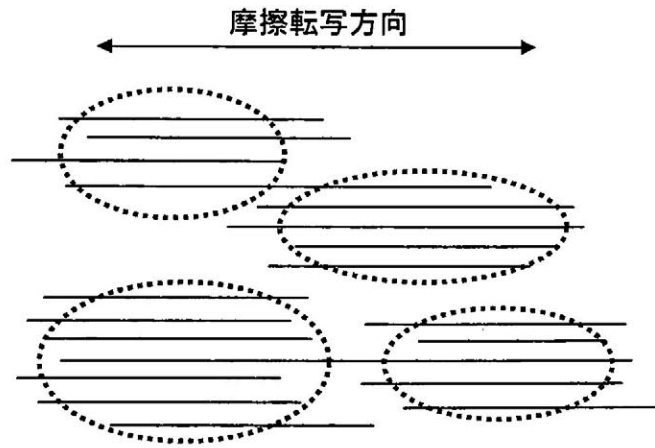
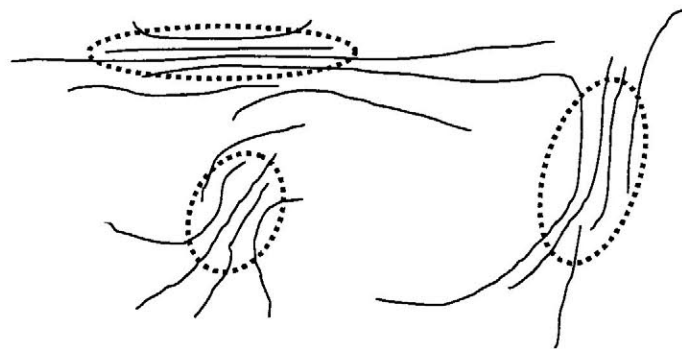


図 3.4-7 P3DDT-FET-o の I_D - V_D 特性



(a) 摩擦転写膜



(b) スピンコート膜

図 3.4-8 P3DDT 薄膜内の領域構造

3.5 結言

本章においては、導電性高分子ポリアルキルチオフェンを用いた分子配向制御薄膜の作製とその構造評価およびその薄膜を用いた電界効果型トランジスタを作製し、高分子主鎖配向が物性に与える影響について検討した。ここで本章で得られた知見を要約する。

まず摩擦転写法による高分子主鎖一軸配向薄膜の作製と偏光光吸収スペクトルによる配向評価について述べた。摩擦転写膜は作製時の基板温度によって膜厚、膜質および配向度を制御できることを確認した。基板温度 150°Cにおいて作製された P3HT 摩擦転写膜はある程度の膜厚と均一性と保ち配向度も十分に高いことから最適基板温度を 150°Cとした。ポリドデシルチオフェン摩擦転写膜も同様に基板温度によって膜厚、膜質および配向度を制御でき、P3DDT の最適基板温度は 100°Cとした。P3AT 摩擦転写膜は非常に高い配向度を示し、高分子主鎖が摩擦転写方向に平行に一軸配向していることを確認した。

次に斜入射 X 線回折および電子線回折によってポリアルキルチオフェン摩擦転写膜の構造評価を行った。斜入射 X 線回折により P3AT 摩擦転写膜はその膜内において、そのアルキル側鎖を面内に配置する分子配向と、 π スタッキングの方向を面内に配置する 2 種類の分子配置をとっていることを確認し、前者のほうが支配的であることもわかった。また研究室レベルの X 線回折において初めて高分子主鎖の繰返し周期の反射を観測した。また電子線回折によってアルキル側鎖の長い P3DDT の方がより 3 次元的な分子配置をとることを確認した。

摩擦転写法は、液晶性や配向誘起層を必要とせず、高分子の一軸配向膜を得る手法として非常に有用でありかつ最も簡便であるといえる。

最後に摩擦転写膜を活性層に用いた電界効果型トランジスタを作製しその伝導特性について検討した。P3HT 摩擦転写膜においては、その高分子主鎖に沿った方向のキャリア移動度が P3HT 無配向膜のキャリア移動度と比較して高い値を示し、また高分子主鎖と垂直方向のキャリア移動度が最も低い値を示した。P3HT 無配向膜ではその自己凝集能によって結晶領域が存在しているが無配向であるので分子鎖内伝導および分子鎖間伝導の中間の値を示したと考えられる。P3DDT 摩擦転写膜においては、そのキャリア移動度は高分子主鎖方向と平行、垂直両方向ともに P3DDT 無配向膜のキャリア移動度と比較して高い値を示した。分子構造からその自己凝集能は P3HT のそれよりも低いと考えられるため無配向膜では非晶領域が多く存在するために最も低いキャリア移動度を示したと考えられる。

分子配向制御することによって、導電性高分子の電荷輸送機能が向上することを確認した。

第4章 総括

本論文では、導電性高分子の中でも優れた電荷輸送機能を示すポリチオフェン系材料に着目し、その分子配向制御薄膜の作製および分子配向形態の解明を試み、また薄膜中の分子配向が電荷輸送機能におよぼす影響について検討した。

序論では、本研究の研究背景について述べ、導電性高分子の構造および導電性について概説した。また有機分子の分子配向制御の意義、および分子配向制御薄膜作製法の問題点を示すとともに本論文の目的および構成について記した。

第2章では、チオフェン系材料の低分子として用いられるオリゴチオフェンに着目し、真空蒸着法による分子配向制御薄膜の作製を試み、薄膜中の分子配向を X 線回折によって評価した。またそれらオリゴチオフェン薄膜を半導体活性層に用いた電界効果型トランジスタを作製し分子配向と電荷輸送機能との関係について検討した。

まずオリゴチオフェンの中でも広く研究が行われている 6 量体オリゴチオフェンについて真空蒸着時の基板温度によってその分子配向を制御、促進できることを確認し、またそれに伴うキャリア移動度の向上も確認し、分子配向が電荷輸送機能に影響していることを明らかにした。次にこれまでまったく報告例のない 7 量体オリゴチオフェンについて同様の検証を行ったところ、真空蒸着時の基板温度が低いときにおいて、6 量体オリゴチオフェンにはみられなかった特異な分子配向（結晶相）が発現することを確認した。これは分子の対称性からくる構造的乱れに起因すると考えられ、またそのキャリア移動度は 6 量体オリゴチオフェンに比べ低い値を示した。直鎖状 π 共役分子はその共役長が長くなるにつれ分子間相互作用が強まり分子間距離の短距離化によって、そのキャリア移動度が增大することが知られているが、オリゴチオフェンについては、この奇数量体特有の構造的乱れによってその法則から外れる“偶奇効果”が発現することを明らかにした。また真空蒸着時の基板温度が十分に高いときにおいて、その奇数量体特有の分子の対称性からくる特異な分子配向（結晶相）が発現しないことを確認した。さらにそのキャリア移動度は非常に高い値を示し、真空蒸着時の基板温度によって“偶奇効果”を抑制することができることを明らかにした。オリゴチオフェンについては分子配向制御性がチオフェン環の数、偶数量体と奇数量体、という分子構造の差異によって異なることを見出し、また薄膜内の分子配向が大きく電荷輸送機能に影響を及ぼしていることを明らかにした。

第3章では、チオフェン系材料の高分子であるポリチオフェン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)に着目し、摩擦転写法による分子配向制御薄膜の作製を試み、薄膜中の分子配向および構造評価を行った。さらにそれら高分子配向制御薄膜を半導体活性層に用いた電界効果型トランジスタを作製し、高分子主鎖と電荷輸送機能の方向性について検討した。

これまで導電性高分子の高分子主鎖一軸配向薄膜は、液晶性および配向誘起層を利用しなければ得られなかったが、摩擦転写法によってそれらを利用することなく高分子主鎖が面

内に一軸配向した薄膜を得ることが出来ることを確認した。またその配向性は非常に高く、ラビング処理されたポリイミド膜上の液晶性高分子の配向度と遜色ないことを確認した。また構造評価によって摩擦転写膜内で高分子は高分子主鎖を摩擦転写方向に沿って一軸配向させているだけでなくそのアルキル側鎖をも膜内に配向させ、3次元的な分子配置を取ることを明らかにした。またその配向分布はアルキル側鎖の長さによって異なることも確認した。高分子主鎖の繰返し周期を X 線回折および電子線回折によって観測することに成功し、その周期は約 3.9\AA であることを明らかにした。またこれら高分子主鎖の繰返し周期や高次の回折まで観測できたことから、摩擦転写法によって作製された高分子薄膜は結晶性が高いことがわかった。摩擦転写法は、液晶性や配向誘起層を必要とせず、高分子の一軸配向膜を得る手法として非常に有用でありかつ最も簡便な手法であるといえる。高分子摩擦転写薄膜を半導体活性層に用いた電界効果型トランジスタを作製した。作製したデバイスはゲート電圧の印加によってトランジスタとして動作し、摩擦転写法によって薄膜化された π 共役系高分子として初めてその薄膜単体で半導体活性層として機能することを確認した。また高分子摩擦転写膜は、その高分子主鎖に沿った方向のキャリア移動度がその方向とは垂直な方向の移動度よりも高い値を示す、異方的な電荷輸送機能を有することを明らかにした。また溶液プロセスによって作製された高分子薄膜と比較して、高分子摩擦転写膜においてはそのキャリア移動度が向上していることを確認し、高分子薄膜において高分子主鎖を一軸にそろえることによって、その分子鎖内伝導を効率よく利用できていることを実証した。すなわち摩擦転写法は高分子一軸配向膜を得る手法としてだけでなく、半導体活性層として機能する導電性高分子薄膜を作製する手法として、従来の溶液系高分子薄膜作製法と比較して“擦り付ける”という処理のみで薄膜を得ることのできる、最も簡便で簡易な手法であることを見出した。

以上のように、有機分子の持つ機能を効率的に発現させるためには分子配向制御が重要であることを、実例を示しながら明らかにした。第 2 章において得たオリゴチオフェンの分子配向制御は、分子構造の差異による偶奇効果の発現や抑制について検証した重要な成果である。特に、オリゴチオフェンの系統的な研究において唯一行われていなかった 7T 分子の初めての研究例として大きな意味を持ち、有機分子の分子集合体としての効率的な機能発現を目指した分子設計に関する知見を得た。また第 3 章で得たポリアルキルチオフェンの分子配向制御は、高分子主鎖を高度に一軸配向させることによって、分子機能の効率的な利用だけでなく電荷輸送機能の方向性について検討した重要な成果である。また導電性高分子摩擦転写薄膜単体を有機半導体デバイスの活性層に応用できることを実証し、摩擦転写法の新規有機半導体薄膜作製法としての有用性を示した。さらにこれまで導電性高分子の本質的な電荷輸送機能の評価は薄膜内での高分子の分子配置が整えられておらず困難であったが、摩擦転写薄膜のような導電性高分子高次配向膜を利用することによって導電性高分子の本質的な電荷輸送機能について解明することができると期待される。

参考文献

Books

- [1] π 電子系有機固体, 日本化学会, (1998)
- [2] 高分子の物性(2), 高分子学会, (1998)
- [3] 高分子の物理, G. R. Strobl, (1998)
- [4] エレクトロニクス有機材料, 弘岡正明・斎藤省吾, (1991)
- [5] 高分子エレクトロニクス, 吉野勝美・小野田光宣, (1996)
- [6] 導電性高分子のはなし, 吉野勝美, (2001)
- [7] 分子結晶, John D. Wright, (1991)
- [8] 半導体デバイスの物理, 岸野正剛, (1995)
- [9] X線回折要論, 松村源太郎, (1980)
- [10] Organic Electronic Materials, R. Farchioni · G. Grosso (Eds.), (2001)
- [11] Handbook of Oligo- and Polythiophenes, D. Fichou (Ed.), (1999)
- [12] Electronic Materilas: The Oligomer Approach, K. Müllen and G. Wegner (Eds.), (1998)
- [13] Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, H. S. Nalwa (Ed.), (1997)

X-ray Diffraction of Oligothiophenes

- [14] B. Servet, S. Ries, M. Trotel, P. Alnot, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.*, 5, 461, (1993)
- [15] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, *Electrochimica Acta.*, 39, 1339 (1994)
- [16] B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Langorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastave, R. Hajlaoui, P. Lang and F. Garnier, *Chem. Mater.*, 6, 1809 (1994)
- [17] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanza, J. L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mater.*, 7, 1337 (1995)
- [18] Ch. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth.*, 182, 416 (1997)
- [19] A. Sassella, R. Tubino, A. Borghesi, C. Botta, S. Destri, W. Porzio, G. Barbarella, *Synth. Met.*, 101, 538 (1999)
- [20] Denis Fichou, *J. Mater. Chem.*, 10, 571 (2000)
- [21] R. Azumi, M. Goto, K. Honda and M. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 1561 (2003)

Oligomer FET

- [22] G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. Xu and F. Garnier, *Solid State Commun.*, **72**, 381 (1989)
- [23] G. Horowitz, P. Delannoy, *J. Appl. Phys.*, **70**, 469 (1991)
- [24] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, **265**, 1684 (1994)
- [25] F. Charra, M. Lavie, A. Lorin, D. Fichou, *Synth. Met.*, **65**, 13 (1994)
- [26] H. E. Katz, L. Toris, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.*, **7**, 2235 (1995)
- [27] H. E. Katz, A. Dodabalapur, L. Toris, D. Elder, *Chem. Mater.*, **7**, 2238 (1995)
- [28] L. Torsi, A. Dodabalapur, H. E. Katz, *J. Appl. Phys.*, **78**, 1088 (1995)
- [29] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung, H. E. Katz, *Science*, **272**, 1462 (1996)
- [30] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.*, **80**, 2501 (1996)
- [31] R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Garnier, A. Arce-Bouchet, L. Laigre, A. E. Kassmi, F. Demanze and F. Kouki, *Adv Mater.*, **9**, 389 (1997)
- [32] D. Fichou, F. Demanze, G. Horowitz, R. Hajlaoui, M. Constant, F. Garnier, *Synth. Met.*, **85**, 1309 (1997)
- [33] L. Toris, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung, H. E. Katz, *Phys. Rev. B*, **57**, 2271 (1998)
- [34] G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou, A. E. Kassmi, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3202 (1999)
- [35] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Synth. Met.*, **101**, 401 (1999)
- [36] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4456 (2000)
- [37] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, *Adv Mater.*, **12**, 1046 (2000)
- [38] J. H. Schön, Ch. Kloc, D. Fichou, B. Batlogg, *Phys. Rev. B*, **64**, 035209-1 (2001)
- [39] X. M. Hong, H. E. Katz, A. J. Lovinger, B. C. Wang and K. Raghavachari, *Chem. Mater.*, **13**, 4686 (2001)
- [40] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, *Synth. Met.*, **122**, 185 (2001)
- [41] J. H. Schön, Ch. Kloc, S. Berg, T. Siegrist, B. Batlogg, *Organic Electronics*, **2**, 135 (2001)
- [42] M. E. Hajlaoui, F. Garnier, L. Hassine, F. Kouki and H. Bouchriha, *Synth. Metal.*, **129**, 215 (2002)
- [43] A. Bolognesi, A. Di Carlo, P. Lugli, G. Conte, *Synth. Met.*, **138**, 95 (2003)
- [44] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2977 (2003)
- [45] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv Mater.*, **15**, 917 (2003)

- [46] H. Yanagi, Y. Araki, T. Ohara, S. Hotta, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 767 (2003)

Even-Odd Effect

- [47] R. Boese, H-C. Weiss and D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 988 (1999)
[48] V. R. Thalladi, R. Boese and H-C. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 918 (2000)

Polythiophene Synthesis

- [49] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 58, 904 (1993)
[50] T. A. Chen, X. M. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 233 (1995)
[51] R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, 10, 93 (1998)

Oriented Polymer Films

- [52] J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1157 (1990)
[53] P. Dyreklev, M. Berggern, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.*, 7, 43 (1995)
[54] A. Bolognesi, F. Bertini, G. Bajo, A. Provasoli, D. Villa, O. Ahumada, *Thin Solid Films*, 289, 129 (1996)
[55] Guofeng Xu, Zhenan Bao, J. T. Groves, *Langmuir*, 16, 1834 (2000)
[56] A. Bolognesi, C. Botta, M. Martinelli, W. Porzio, *Organic Electronics*, 1, 27 (2000)
[57] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 406 (2000)
[58] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, *Synth. Met.*, 116, 317 (2001)
[59] Karl R. Amundson, B. Joyce Sapjeta, Andrew J. Lovinger, Zhenan Bao, *Thin Solid Films*, 414, 143 (2002)
[60] H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel, H.V. Seggern, *J. Appl. Phys.*, 93, 1636 (2003)

Friction-Transfer Technique

- [61] J. C. Wittman, P. Smith, *Nature*, 352, 414 (1991)
[62] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, K. Ueno, *Polymer*, 36, 2477 (1995)
[63] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 267, 335 (1995)
[64] J. C. Wittman, C. Straupé, S. Meyer, B. Lotz, P. Lang, G. Horowitz, F. Garnier, *Thin Solid Films*, 303, 207 (1997)

- [65] N. Tanigaki, H. Kyotani, M. Wada, A. Kaito, Y. Yoshida, E. M. Han, K. Abe, K. Yase, *Thin Solid Films*, 331, 229 (1998)
- [66] Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, S. Hotta, *Adv. Mater.*, 12, 1587 (2000)
- [67] N. Tanigaki, Y. Yoshida, A. Kaito, K. Yase, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 39, 432 (2001)
- [68] Y. Yoshida, J. P. Ni, N. Tanigaki, K. Yase, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 370, 69 (2001)
- [69] J. Piris, M. G. Debije, N. Stutzmann, A. M. van de Craats, M. D. Watson, K. Müllen, J. M. Warman, *Adv. Mater.*, 15, 1736 (2003)

X-ray Diffraction of Polythiophenes

- [70] K. Tashiro, K. Ono, Y. Minagawa, M. Kobayashi, T. Kawai, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. Part B*, 29, 1223 (1991)
- [71] H. J. Fell, E. J. Samuelsen, J. Als-Nielsen, G. Grübel, J. Mårdalen, *Solid State Communications*, 94, 843 (1995)
- [72] T. J. Prosa, M. J. Winokur, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 29, 3654 (1996)
- [73] K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Kawai, K. Yoshino, *Polymer*, 38, 2867 (1997)
- [74] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, J. Mårdalen, E. Bakken, P. H. J. Carlsen, U. Lienert, *Synth. Met.*, 89, 203 (1997)
- [75] T. Kaniowski, W. Luźny, S. Niziol, J. Sanetra, M. Trznadel, *Synth. Met.*, 92, 7 (1998)
- [76] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Van, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwing, D. M. de Leeuw, *Nature*, 401, 685 (1999)
- [77] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, C. Steinsland, O. Flornes, C. Fagermo, T. M. Seeberg, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, R. Feidenhans'l, S. Ferrer, *Macromolecules*, 33, 3120 (2000)
- [78] S. Pal, A. K. Nandi, *Macromolecules*, 36, 8426 (2003)

Grazing Incidence X-ray Diffraction

- [79] W. C. Marra, P. Eisenberger, A.Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 50, 6927 (1979)
- [80] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber, H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2224 (1987)
- [81] M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *J. Chem. Phys.*, 95, 2854 (1991)
- [82] M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands, S. K. Kumar, *Nature*, 374, 709 (1995)

Polymer FET

- [83] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986)
- [84] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 195 (1988)
- [85] Y. Ohmori, H. Takahashi, K. Muro, M. Uchida, T. Kawai, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L610 (1991)
- [86] K. E. Ziemelis, A. T. Hussain, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. Rühle, G. Wergner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2231 (1991)
- [87] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996)
- [88] M. Kobayashi, H. Takeuchi, *Macromolecules*, **31**, 7273 (1998)
- [89] H. Srringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Synth. Met.*, **102**, 857 (1999)
- [90] Z. Bao, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, **11**, 2607 (1999)
- [91] H. Srringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Synth. Met.*, **111**, 129 (2000)
- [92] S. Scheinert, G. Paasch, M. Schrödner, H. K. Roth, S. Sensfuß, Th. Doll, *J. Appl. Phys.*, **92**, 330 (2002)
- [93] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Srringhaus, R. H. Friend, *Thin Solid Films*, **438**, 279 (2003)
- [94] V. R. Nikitenko, H. Heil, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2480 (2003)
- [95] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2638 (2003)

研究業績

主な発表論文

1. Photocarrier transport in processable regioregular poly(3-alkylthiophene)
Shuichi Nagamatsu, Shyam S. Pandey, Wataru Takashima, Takeshi Endo,
Masahiro Rikukawa, Keiichi Kaneto
Synthetic Metals, 2001, 121, 1563
2. GIXDによるポリチオフェン誘導体の高配向超薄膜の構造評価
永松秀一, 吉田郵司, 谷垣宣孝, 高嶋授, 八瀬清志, 金藤敬一
KEK Proceedings「X線・中性子反射率/散乱法による薄膜・多層膜の構造評価」,
2001, 25, 56
3. Effects of molecular alignment on carrier transport in organic transistors
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
Synthetic Metals, 2003, 137, 923
4. Backbone Arrangement in “Friction-Transferred” Regioregular
Poly(3-alkylthiophene)s
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
Macromolecules, 2003, 36, 5252
5. Polymer field-effect transistors by a drawing method
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
Applied Physics Letters, 2003 (submitted)
6. “Even-odd effect” on odd-numbered α -oligothiophene film
Shuichi Nagamatsu, Keiichi Kaneto, Reiko Azumi, Mutsuyoshi Matsumoto, Yuji
Yoshida, Kiyoshi Yase
Chemistry of Materials, 2003 (submitted)

その他の発表論文

1. Photocarrier Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Studied by the Time of Flight Method
Keiichi Kaneto, Kazuhiko Hatae, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Shyam S. Pandey, Takeshi Endo, Masahiro Rikukawa
Japanese Journal of Applied Physics, 1999, 38, L1188
2. Effect of Synthetic Impurities on Photocarrier Transport in Poly(3-hexylthiophene)
Shyam S. Pandey, Wataru Takashima, Shuichi Nagamatsu, Keiichi Kaneto
IEICE Transactions on Electronics, 2000, E83-C, 1088
3. Dependencies of Field Effect Mobility on Regioregularity and Side Chain Length in Poly(alkylthiophene) Films
W.Y. Lim, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Takeshi Endo, Masahiro Rikukawa, Keiichi Kaneto
IEICE Transactions on Electronics, 2000, E83-C, 1071
4. Mechanism of Photocarrier Generation and Transport in Poly(3-alkylthiophene) Films
Shyam S. Pandey, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto
Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39, 6309
5. Regioregularity vs Regiorandomness: Effect on Photocarrier Transport in Poly(3-alkylthiophene)
Shyam S. Pandey, Wataru Takashima, Shuichi Nagamatsu, Takeshi Endo, Masahiro Rikukawa, Keiichi Kaneto
Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39, L94
6. Dispersivity of carrier transport related with molecular arrangement in regioregular poly(3-alkylthiophene)
Wataru Takashima, Shuichi Nagamatsu, Shyam S. Pandey, Takeshi Endo, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Masahiro Rikukawa, Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
Synthetic Metals, 2001, 119, 563

7. Device Performance of an n-channel Organic Thin-Film Transistor with LiF/Al Bilayer Source and Drain Electrodes
Satoshi Hoshino, Shuichi Nagamatsu, Masayuki Chikamatsu, Masahiro Misaki, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase
Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41, L808
8. 共役高分子/チタニア二層膜の偏光応答光電変換
谷垣宣孝, 吉田郵司, 永松秀一, 桑島修一郎, 八瀬清志
電子情報通信学会技術研究報告, 2002, 102, 13
9. LiF/Al bilayer source and drain electrodes for n-channel organic field-effect transistors
Satoshi Hoshino, Shuichi Nagamatsu, Masayuki Chikamatsu, Masahiro Misaki, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase
Synthetic Metals, 2003, 137, 953
10. Polarization sensitive photoelectric conversion by polymer/titania bilayer
Nobutaka Tanigaki, Shuichiro Kuwajima, Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Kiyoshi Yase
Synthetic Metals, 2003, 137, 1425
11. Organic Field-effect Transistors by a wet-transferring method
Yong-Young Noh, Jang-Joo Kim, Kiyoshi Yase, Shuichi Nagamatsu
Applied Physics Letters, 2003, 83, 1243

国際会議

1. “Organic Devices with Highly Oriented Molecules Prepared by Dry Processes”
Yuji Yoshida, Shuichi Nagamatsu, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Keiichi Kaneto, Kiyoshi Yase
The 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces,
Interfaces and Nanostructures, Nara, Japan, November 2003
2. “FET characteristics of odd-numbered α -oligothiophenes films”
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Reiko Azumi, Mutsuyoshi Matsumoto,
Kiyoshi Yase
Joint Meeting of the 2nd International Symposium on “Future-oriented
Interdisciplinary Materials Science” and the 1st International
Tsukuba-Symposium on “NanoScience”, Tsukuba, Japan, November 2003
3. “Well-ordered Polythiophene FET prepared by friction-transfer technique”
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase
Printing an Intelligent Future Workshop, IMAPS2003, Boston, U.S.A., March
2003
4. “Novel technique for molecular orientation controlled organic devices”
Yuji Yoshida, Shuichi Nagamatsu, Nobutaka Tanigaki, Keiichi Kaneto,
Yong-Young Noh, Jang-Joo Kim, Kiyoshi Yase
Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics
(M&BE2), Tokyo, Japan, March 2003
5. “Molecular Orientation Controlled Films –toward novel organic optoelectronic
devices-“
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
Institute of Materials Research and Engineering (IMRE) and Scientific
Advisory Board (SAB) Workshop 2003, Singapore, January 2003

6. "In-plane Anisotropic Organic Field-Effect Transistors Based on Poly(3-alkylthiophene)s"
Shuichi Nagamatsu, Nobutaka Tanigaki, Yuji Yoshida, Wataru Takashima, Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
 The 5th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan, December 2002

7. "Photoelectric conversion of oriented conjugated-polymers/titanium dioxide"
 Nobutaka Tanigaki, Yuji Yoshida, Shuichi Nagamatsu, Shuichiro Kuwajima, Kiyoshi Yase
 The 5th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan, December 2002

8. "Toward fabrication of pentacene optoelectronic devices by using anisotropic polymer templates"
 Yuji Yoshida, Shuichi Nagamatsu, Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase
 The 5th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan, December 2002

9. "Effects of molecular alignment on carrier transport in organic transistors"
Shuichi Nagamatsu, Nobutaka Tanigaki, Yuji Yoshida, Wataru Takashima, Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2002, Shanghai, China, July 2002

10. "Polarization sensitive photoelectric conversion by polymer/titania bilayer"
 Nobutaka Tanigaki, Shuichiro Kuwajima, Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Kiyoshi Yase
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2002, Shanghai, China, July 2002

11. "Preparation of uniaxially oriented thin films of polyacenes"
 Yuji Yoshida, Shuichi Nagamatsu, Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase
 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2002, Shanghai, China, July 2002

12. "Molecular Three-Dimensional Alignment in Thiophene Derivatives Film"
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
The 5th AIST International Symposium on Photoreaction Control and
Photofunctional Materials, Tsukuba, Japan, March 2002

13. "Photoelectric properties of oriented layers of conjugated polymers on
titanium oxide"
Nobutaka Tanigaki, Yuji Yoshida, Shuichi Nagamatsu, Shuichiro Kuwajima,
Kiyoshi Yase
The 5th AIST International Symposium on Photoreaction Control and
Photofunctional Materials, Tsukuba, Japan, March 2002

14. "Fabrication and characterization of polymer three-dimensional structured
thin films"
Shuichi Nagamatsu, Yuji Yoshida, Nobutaka Tanigaki, Wataru Takashima,
Kiyoshi Yase, Keiichi Kaneto
Korea-Japan Joint Forum (KJF2001) Organic Materilas for Electronics and
Photonics, Seoul, Korea, September 2001

15. "Photoelectric properties of oriented layers of conjugated polymers on
titanium oxide"
Nobutaka Tanigaki, Yuji Yoshida, Shuichiro Kuwajima, Shuichi Nagamatsu,
Kiyoshi Yase
Korea-Japan Joint Forum (KJF2001) Organic Materilas for Electronics and
Photonics, Seoul, Korea, September 2001

16. "Photocarrier transport in processable regioregular poly(3-alkylthiophene)"
Shuichi Nagamatsu, Shyam S. Pandey, Wataru Takashima, Takeshi Endo,
Masahiro Rikukawa, Keiichi Kaneto,
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2000,
Austria, 2000

17. "Photocarrier transport phenomena in polythiophene derivatives"
Shuichi Nagamatsu, Shyam S. Pandey, Wataru Takashima, Masahiro Rikukawa, Keiichi Kaneto
Pusan-Kyeognam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers(9th) and Fibers(7th), Pusan, Korea, 1999

国内会議

1. 「奇数量体オリゴチオフェン薄膜の FET 特性」
永松秀一、吉田郵司、阿澄玲子、松本睦良、八瀬清志、金藤敬一
第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡、2003 年 9 月
2. 「有機半導体の一軸配向膜の作製とその特性評価」
八瀬清志、吉田郵司、永松秀一、谷垣宣孝
第 14 回 MRS シンポジウム、東京、2002 年 12 月
3. 「高分子薄膜における電気伝導特性の分子配向効果」
永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、高嶋授、八瀬清志、金藤敬一
2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会、神奈川、2002 年 3 月
4. 「ポリチオフェン誘導体超薄膜の作製・評価」
永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、高嶋授、八瀬清志、金藤敬一
第 62 回応用物理学会学術講演会、愛知、2001 年 9 月
5. 「多層高分子薄膜の光学特性評価」
永松秀一、高田徳幸、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志、小野田光宣
第 61 回応用物理学会学術講演会、札幌、2000 年 9 月
6. 「ポリアルキルチオフェン薄膜の光伝導機構に関する研究」
永松秀一、S. S. Pandey、高嶋授、金藤敬一
2000 年春季第 47 回応用物理学関係連合講演会、東京、2000 年 3 月
7. 「ポリアルキルチオフェンの TOF 移動度」
永松秀一、S. S. Pandey、高嶋授、金藤敬一
平成 11 年応用物理学会九州支部学術講演会、福岡、1999 年 12 月
8. 「ポリアルキルチオフェン薄膜の熱処理効果と光・電特性に関する研究」
永松秀一、高嶋授、陸川正弘、金藤敬一
第 36 回化学関連支部合同九州大会、福岡、1999 年 7 月

講演会・研究会

1. 「配列制御有機 TFT-面内異方性」
八瀬清志、吉田郵司、永松秀一、谷垣宣孝、金藤敬一、YoungYong Noh、JangJoo Kim
高効率有機デバイス成果報告会、山形、2003年2月
2. 「オリゴチオフェン誘導体薄膜の構造制御と光電子デバイス応用」
吉田郵司、永松秀一、阿澄玲子、谷垣宣孝、松本睦良、八瀬清志、堀田収
高分子学会/印刷・情報記録・表示研究会、大阪、2002年11月
3. 「共役系高分子/チタニア層膜の偏光応答光変換」
谷垣宣孝、吉田郵司、永松秀一、桑島修一郎、八瀬清志
有機エレクトロニクス研究会、東京、2002年10月
4. 「共役系高分子の配向薄膜」
谷垣宣孝、吉田郵司、永松秀一、八瀬清志
第4回 BESTEN 研究会、大阪、2002年6月
5. 「配向制御技術と有機半導体素子：単結晶は必然か？」
吉田郵司、永松秀一、谷垣宣孝、八瀬清志
第126回有機エレクトロニクス材料研究会、東京、2002年5月
6. 「GIXDによるポリチオフェン誘導体の高配向超薄膜の構造評価」
永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、高嶋授、八瀬清志、金藤敬一
PF 研究会「X線・中性子線反射率/散乱法による薄膜・多層膜の構造解析」、つくば、2001年12月

出願特許

1. 「配向共役系高分子とチタン酸化物との積層薄膜素子とそれを用いた偏光検出回路およびその製造方法」
谷垣宣孝、吉田郵司、八瀬清志、桑島修一郎、永松秀一
特願 2001-289073、平成 13 年 9 月 21 日
2. 「電界効果型トランジスタおよびその製造方法」
吉田郵司、永松秀一、谷垣宣孝、八瀬清志
特願 2003-152823、平成 15 年 5 月 29 日

謝辞

本論文は、九州工業大学情報工学研究科 金藤敬一教授（現 九州工業大学大学院生命体工学研究科）の懇切丁寧なるご指導のもとに作製したものであり、種々の御意見、御討論を頂きましたことに心から感謝申し上げます。

九州工業大学 古川昌司教授、浅野種正教授、田中和博教授、産業技術総合研究所 八瀬清志博士には、ご多忙の中にもかかわらず論文の審査を快諾していただき心より謝意を表します。

本研究の遂行にあたり、九州工業大学 高嶋授助手には学部生のころより、科学的思考、研究姿勢など多くのことをご指導くださいましたことに心より感謝いたします。

産業技術総合研究所光技術研究部門副部門長 八瀬清志博士には、私を実習学生として超薄膜グループ(現 分子薄膜グループ)に快く受け入れていただき、心より感謝いたします。

また本研究の軸となる摩擦転写法、導電性高分子の分子配向制御につきまして常に御指導、御助言を頂きました産業技術総合研究所光技術研究部門主任研究員 谷垣宣孝博士(現 デバイス機能化グループ長)には、特に感謝の意に耐えません。

産業技術総合研究所光技術研究部門主任研究員 吉田郵司博士、特別研究員 桑島修一郎博士(現 京都大学)の両氏には、薄膜作製およびX線構造解析につきまして格別なるご指導を賜りましたことに感謝いたします。

また同じく分子薄膜グループに実習学生として在籍している神戸大学大学院自然科学研究科 三崎雅裕君には、日頃より多大なる協力を頂きましたことに心より感謝いたします。

本研究の試料であるオリゴチオフェンを提供して頂いた、産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門主任研究員 阿澄玲子博士、松本睦良博士に感謝いたします。

神戸大学 上田裕清教授には、透過型電子顕微鏡により電子線回折を自ら観察して頂き感謝の意に耐えません。

本研究を行うにあたり、九州工業大学金藤研究室および産業技術総合研究所分子薄膜グループの皆様には日頃より多くのご助力を頂きましたことに心から感謝申し上げます。

最後に、あらゆる面で私を支えてくれた家族に心より感謝いたします。