

博士学位論文  
両極性有機薄膜電界効果  
トランジスタに関する研究

平成22年3月

九州工業大学大学院 生命体工学研究科

森田 壮臣

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	研究背景	1
1.2	研究の目的	2
1.3	本論文の構成	3
<b>第 2 章</b>	<b>有機 FET の作製技術と界面，測定技術</b>	<b>4</b>
2.1	緒言	4
2.2	有機分子の電子状態 [5, 6, 7]	4
2.3	有機半導体の導電機構 [8]	6
2.4	有機 FET の動作原理と構造	7
2.4.1	有機 FET の動作原理	7
2.4.2	有機 FET の評価	10
2.4.3	ゲート絶縁膜	11
2.4.4	基板の表面処理	13
2.4.5	p 型有機 FET 材料 [5]	14
2.4.6	n 型有機 FET 材料 [5]	16
2.4.7	薄膜作製法	17
<b>第 3 章</b>	<b>実験手法</b>	<b>21</b>
3.1	緒言	21
3.2	基板処理	21
3.3	電極蒸着	22
3.4	有機薄膜 FET の評価法	23
3.5	紫外可視分光分析	24
3.6	微少角入射 X 線回折	25
<b>第 4 章</b>	<b>自立薄膜転写法 (Floating Film Transfer Method:FTM)</b>	<b>26</b>
4.1	緒言	26
4.2	自立薄膜転写法による P3HT FET の作製と評価	27
4.2.1	自立薄膜転写法	27
4.2.2	FET 特性の測定と結果	29
4.2.3	紫外可視分光分析による分子配向評価	31
4.2.4	GIXD による分子配向評価	32
4.2.5	考察	33

4.3	自立薄膜転写法を用いた F8T2 FET の作製と評価 . . . . .	35
4.4	自立薄膜転写法を用いた PQT FET の作製と評価 . . . . .	37
4.5	自立薄膜転写法を用いた PQT と P3HT FET の異方電導特性 . . . . .	40
4.6	結言 . . . . .	44
<b>第 5 章</b>	<b>アンバイポーラ FET の作製と評価</b>	<b>45</b>
5.1	緒言 . . . . .	45
5.2	自立薄膜転写法によるアンバイポーラ FET の作製 . . . . .	47
5.3	表面処理 . . . . .	49
5.4	LiF 膜厚依存性 . . . . .	51
5.5	トルエンを用いた FTM 薄膜の GIXD 解析 . . . . .	53
5.6	トルエンを用いた FTM 薄膜の AFM 像 . . . . .	54
5.7	トルエンを用いた FTM 薄膜の電気的特性 . . . . .	55
5.8	金/フッ化リチウム電極を用いたアンバイポーラ FET の電気的特性評価 . . . . .	56
5.9	結言 . . . . .	59
<b>第 6 章</b>	<b>統括</b>	<b>61</b>
<b>参考文献</b>		<b>63</b>
6.1	論文 . . . . .	67
6.2	賞 . . . . .	67
6.3	研究経費 . . . . .	68
6.4	国際会議 . . . . .	68
6.5	国内学会 . . . . .	69
6.6	RA など . . . . .	71

# 第1章

## 序論

### 1.1 研究背景

近年、有機半導体は、その軽量性、柔軟性、低環境負荷、低コスト性、大面積デバイス化が可能な理由により、応用研究が加速している。その代表例として有機 EL や有機薄膜太陽電池 (Organic Photo Voltaics :OPV)、有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistors:OFET) などがあげられる。有機半導体や有機絶縁膜は 150 度以下の低温プロセスにより成膜が可能である。そのため、有機の半導体デバイス作製プロセスは大がかりな真空装置を必要としない。また、有機溶媒に対して可溶性を示す材料も合成することが可能なので、塗布や、印刷により、回路を作製することができる。[1, 2]

有機半導体の問題点として、いずれも酸素や熱に弱く、経年劣化も激しい点があげられる。また、そのキャリア移動度が低いことも解決すべき問題である。今後の有機半導体の実用化のためにも、材料合成、薄膜作製技術など多角的な観点から移動度向上のための研究を進めなければならない。有機半導体は、異形状を有する分子の凝集構造から形成されており、その電子輸送特性には異方性がある。よって、アモルファス状態において低い移動しか示さない有機半導体材料であっても、その分子配向制御を行うことによって高い移動度を発揮させることは十分可能である。

一般的なシリコンを用いた FET(Field Effect Transistor) は、シリコンの単結晶に不純物をドーピングして作製される。シリコンを用いて n 型の FET を作製する場合、弱 p ドーピングした基板に空乏層を形成させ、ゲート絶縁膜近傍に形成した反転層を利用する。しかし、この場合、1 つの FET 中に電子、

ホール両方のキャリア輸送特性を同時に作り出すことは難しい。

有機半導体は、1つのFET中に電子、ホール双方のキャリア輸送特性を持たせる事が出来る。これは、有機半導体が持つ優位性であり、新たなデバイスの可能性を示唆している。この "ゲート電圧を切り替えることで、1つのFET中に電子、ホールを選択的に誘起することが出来るトランジスタ" をアンバイポーラトランジスタと呼ぶ。

アンバイポーラトランジスタのうち、1つのFET中にホールが誘起された領域と電子が誘起された領域を同時に持つ事ができるものもある。それらの界面において発光も確認されている [3]。アンバイポーラトランジスタはキャリアを選択的に誘起する事ができ、発光も可能なことから相補型トランジスタや OLED への応用が期待されている。

## 1.2 研究の目的

前節で述べたように、多くの可能性を秘めたアンバイポーラトランジスタであるが、最近になってやっとその特性に関する研究例が増えてはきたものの、まだ研究例は少ない。

以前我々は、電子輸送性材料とホール輸送性材料を混合させ、アンバイポーラ特性を得る実験を行った [4]。その結果、アンバイポーラ特性は得られたものの、キャリア移動度が混合前の材料単体よりも大幅に低下してしまった。これは、材料同士を混合する際、互いに純度を下げたしまい、高い結晶性が得られなかったためと考えられる。そこで、本研究では、キャリア移動度を低下させずに、複数の材料を用いてアンバイポーラ特性を得る方法について検討した。有機半導体材料を混合することで純度が下がるのであれば、各々の材料を層分離することで解決することが出来る。

以前から、Poly(3-hexylthiophene)P3HT と [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM) を用いてアンバイポーラ特性について検討してきた。それらと比較検討するため、本研究でも、P3HT と PCBM を用いる。

現在よく知られている有機薄膜トランジスタの作製方法として、真空蒸着法、スピコート法、ドロップキャスト法、インクジェット法、Langmuir-Blodgett 法などがある。PCBM および P3HT は高分子であるため、熱に弱く真空蒸着法には適さない。また、PCBM と P3HT は、ともに似た溶媒に可溶性を示し、クロロホルムなどに高い可溶性を示すので、積層する際に互いに浸食してしまう。よって、スピコート法、ドロップキャスト法、インクジェット法を用いて積層することが出来ない。

Langmuir-Blodgett 法を用いて有機半導体薄膜を作成する場合，両親媒性分子を添加し薄膜を展開しなければならないため，薄膜の純度が低下してしまい，積層化は可能だが高い移動度を得ることが出来ない。

以上の理由から，高い配向性を持ち，積層化が可能な新たな薄膜の作製方法を見つけなければならなかった。そこで，新たな成膜方法として，自立薄膜転写法 (Floating Film Transfer Method: FTM) を提案する。

### 1.3 本論文の構成

本論文は 6 章から構成される

第 1 章では序論として，本研究の背景および目的について述べる。

第 2 章では有機半導体がトランジスタとして振る舞う仕組みおよび各種測定法とその原理について記述する。導電性高分子の電導機構を説明した後，有機トランジスタを作製するために必要となる表面処理や半導体材料，電極に関して説明を行う。

第 3 章では，具体的な有機トランジスタの作製方法について記述する。また，紫外可視分光分析や微少角入射 X 線回折についても記述する。

第 4 章では自立薄膜転写法について記述する。本研究において，新しい薄膜作製法として自立薄膜転写法 (FTM) を提案する。エチレングリコール上に有機半導体自立膜を作製することにより，従来の方法では不可能であった高分子薄膜の積層化を可能とした。ここでは，その作製方法並びに，薄膜の面内構造についても議論する。半導体特性については，P3HT 以外にも複数の材料について検討したのでそのことについても記述する。

第 5 章では，自立薄膜転写法を用いて作製した積層型のアンバイポーラトランジスタについて記述する。ここでは，その作製方法および半導体特性について主に議論する。

第 6 章では，以上の実験結果から得られた知見についてまとめて統括とする。

## 第2章

# 有機 FET の作製技術と界面，測定技術

### 2.1 緒言

有機トランジスタは半導体材料，電極，基板など数多くの材料から成る．その特性は，半導体材料の特性だけでなく，半導体材料の分子配列や，電極と基板の界面などからも大きく影響を受ける．ここでは，半導体材料がどのようにして導電性や，ホール，電子輸送性を持つのか，またどのような種類があるのかについて記述する．

半導体界面に関しては，シリコン基板の表面処理について，電極と半導体材料との間にオーミックな接触をとるために必要な知識について記述する．

有機 FET の作製方法は数多く存在し，各々の作製方法ごとに薄膜内部の構造が異なる．そこで，微小角入射 X 線回折など，有機薄膜の解析に必要な分析方法についても記述する．

### 2.2 有機分子の電子状態 [5, 6, 7]

有機半導体は，分子中の  $\pi$  電子共役系の広がりによって導電性を持つ．有機半導体は，主に C, H から構成されるが，そのほかにも S や N, Se, O 等のヘテロ分子元素の含有により，その特性は大きく変化する．高分子になると更に，Regioregularity や分子量分散度等も考慮しなければならない．有機半導体の電気的特性は，分子が固体中にどのように配置しているか，分子間にどのくらい距離があるか，その並び方にどのくらい乱れがあるか等，その結晶構造すなわち高次構造により大きく影響を受ける．

すべての原子は，電子を持ち，その電子は s, p, d などの軌道に配置される．炭素原子は，6 つの電子を持つ．基底状態において 1s 軌道に 2 個，2s 軌道に 2 個，2p 軌道に 2 個の電子を持ち， $1s^2, 2s^2, 2p^2$  と記述される．このうち，2s, 2p 軌道に位置する電子のうち，2s 軌道に位置する電子が，2p 軌道に移動することで， $2s^1, 2p^3$  となり， $sp^3, sp^2, sp$  の混成軌道をつくり，多くの化合物を作り上げる．

ポリエチレン（図 2.1）も炭素から構成される分子の一つであるが，導電性を有しない．これは，その電子配置に由来する．ポリエチレンを構成する炭素中の電子のうち，1s 軌道に存在する電子は原子に深くとらえられ，自由に動くことは出来ない．また，2s, 2p 軌道に存在する電子も隣の炭素原子や水素原子との結合に使用されており，自由に動くことが出来ない．このように電子が自由に動くことの出来ない結合を飽和結合または， $\sigma$  結合と呼び， $\sigma$  結合に関与している電子を  $\sigma$  電子と呼ぶ．炭素原子が持つ結合手を 4 本書くことはこのことに起因している．

ポリアセチレンは，ポリエチレンと同じ炭素と水素により構成される分子であるが，これは導電性を有する．これも，その電子配置に由来する．ポリアセチレンは，1 つおきに 2 重結合を持つ形に記される．この場合，炭素の 2s, 2p 軌道に存在する電子のうち 3 つは  $sp^2$  混成軌道を形成し， $\sigma$  結合をとり，残る 1 つの電子は  $2p_z$  軌道に移り， $\pi$  結合を形成する．この電子は  $\pi$  電子と呼ばれる．古典的な単純ヒュッケル近似によるとポリアセチレンの分子長が長くなるにつれ， $\pi$  電子の非局在化が起こり，無限長の分子鎖を持つ場合に金属的な性質を持つと考えられる．しかし，無限長の分子鎖を実際に作製することは不可能なため，実際にはエネルギーギャップを持つ．よって，ポリアセチレンはすべての結合が等しい長さを持つのではなく，より安定な単結合と 2 重結合を繰り返す結合交代構造を持つ．ポリアセチレン等，対称な構造を持ち，結合交代の入れ替えに対して同じエネルギーを持つ系を縮退系と呼ぶ．縮退系においては，図 2.3 のような結合交代を入れ替えた点にソリトンという結合欠陥が安定的に存在できる．縮退系において，ソリトンは中性であるが，電子受容体や電子供与体によりドーピングにより，正電荷，負電荷ソリトンが生成される．この荷電ソリトンは導電キャリアとなって導電性に寄与する．

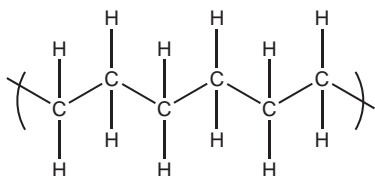


図 2.1: ポリエチレン

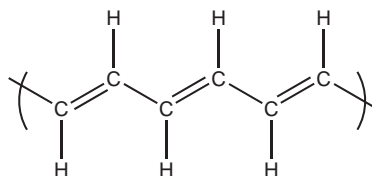


図 2.2: ポリアセチレン

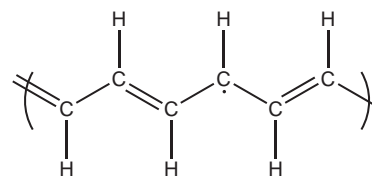


図 2.3: 中性ソリトン



水素原子などのように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 Schrödinger 方程式により得られ，量子的な値をとる．また，原子間距離によっても電子状態は変化し，図 2.4 のように，原子間距離が狭まるにつれ次第に広がり始める．この結果，電子の存在できる領域と存在できない領域が生まれ，これらを許容帯と禁制帯と呼ぶ．高分子においても同様であり，1 つの分子の中で同じ軌道に電子が存在することは出来ないため，同様のことがいえる．基底状態では，図 2.4 の下の方の領域に電子が詰まっており，熱や光などによる励起により電子が上の領域に移動することが出来る．移動した電子や，その抜け殻は，電子やホールとして電導に寄与できる．図 2.4 の下の領域のことを通常は価電子帯 (Valence band)，上の領域のことを伝導帯 (Conduction band)，その間 (図 2.4 の  $E_g$ ) を Band gap と扱う．また，価電子帯の最も高いエネルギーの軌道を Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) と呼び，伝導帯の最も低いエネルギーの軌道を Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) と呼ぶ．

有機トランジスタを構成する上で，HOMO, LUMO の概念は特に重要であり，有機トランジスタ材料を電子輸送性材料として扱うか，ホール輸送性材料として扱うか，また，電極材料を選択する上でも HOMO, LUMO の値を基準に決定する．

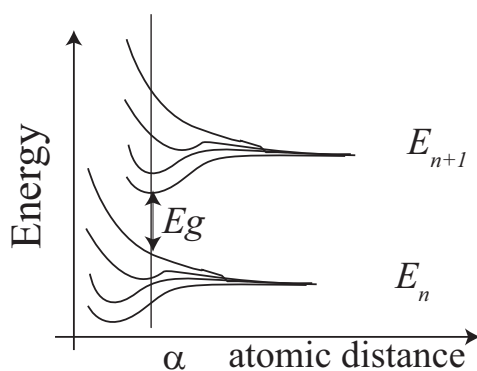


図 2.4: 原子間距離と電子の関係

### 2.3 有機半導体の導電機構 [8]

有機半導体における電荷移動は分子鎖内と分子間の電導に分類できる．分子鎖内において電子は主鎖方向に高速に移動し，結晶状態によっては，分子間にもバンド電導が発生する．しかし，アモル

ファス状態の有機半導体中にはホッピング電導しか発生せず，ホッピング電導は各々の分子に局在化しながら移動していくため，その速度は遅いとされる．

物質の伝導率  $\sigma$  はキャリア密度  $n$  と電荷  $e$  移動度  $\mu$  により規定され，式 (2.1) の関係で示される．よって，高い伝導率を持つ有機半導体を作製しようとする場合，ドーピングや，バンドギャップの調整によりキャリア誘起をしやすいか，結晶性を向上させることで移動度を高める必要がある．

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

## 2.4 有機 FET の動作原理と構造

### 2.4.1 有機 FET の動作原理

有機の FET(OFET) も，図 2.5 のようにシリコン型の FET と同様にゲート，ドレイン，ソースの 3 つの電極から成る．基礎的な OFET はシリコン基板上に成膜を行う．ゲートの役割を果たす高ドーピングのシリコン基板に水蒸気酸化もしくは熱酸化により 300 nm 程度の  $\text{SiO}_2$  絶縁膜を形成する．その上に電極を蒸着法により形成する．そして，有機半導体の成膜を行う．有機溶媒に対して可溶性を示さないペンタセンなどの有機半導体材料については真空蒸着法を用いて成膜する．このとき，真空度と蒸着の速度が電気的特性に大きな影響を及ぼす．クロロホルムなどの有機溶媒に対して可溶性を示す Poly(3-Hexylthiophene)(P3HT) などの材料の場合は，有機溶媒に溶解後成膜する．その成膜法には，スピコート法，インクジェット法，ドロップキャスト法，摩擦転写法，Langmuir-Blodgett 法など数多くの手法が存在する．また，それぞれの成膜方法ごとに，電気的特性や薄膜内の構造に違いがみられる．

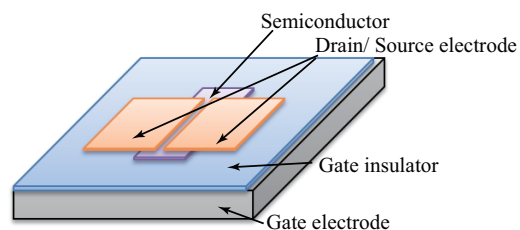


図 2.5: OFET の構造

OFET もシリコン型の FET と同様，ソースを基準にドレインおよびゲートに電圧を印加し，電界誘起する．ここでは FET の出力特性について説明する．ゲート電圧  $V_G$  が，閾電圧  $V_{th}$  よりも十分に大きい場合，図 2.6(b) に示すようにドレイン-ソース間に十分なキャリアが誘起されている．この状態で，ドレイン電圧が 0 から徐々に増加する場合，ドレイン-ソース間電流は線形的に増加する．そして，ドレイン電圧  $V_D$  が， $V_G - V_{th}$  と等しい場合，図 2.6(c) に示すようにドレイン-ソース電流は飽和する．ドレイン電圧  $V_D$  が， $V_G - V_{th}$  より大きくなると，図 2.6(d) に示すようにピンチオフが発生し，それ以上電流は増加しない．伝達特性については，図 2.6(d) の状態で，ゲート電圧  $V_G$  の増加に伴い指数関数的にキャリア密度が増加し，ドレイン-ソース間電流  $I_{DS}$  が増加する．

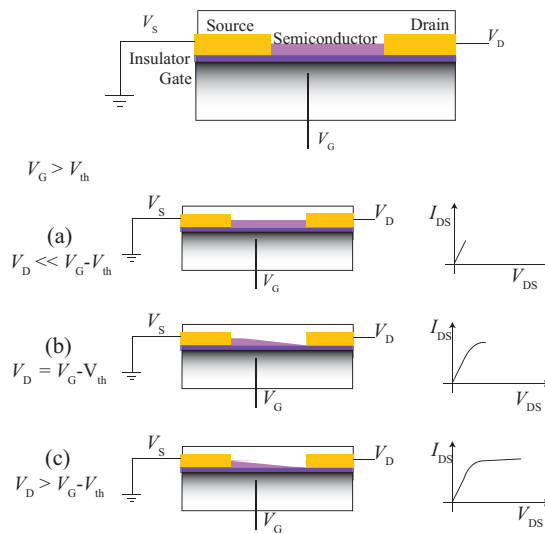


図 2.6: FET の構造 (a) と，ドレイン-ソース間電圧が異なる場合の挙動．(b)  $V_{DS} \ll V_G - V_{th}$ ，(c)  $V_{Dsat} = V_G - V_{th}$ ，(d)  $V_{DS} > V_{Dsat}$ ．

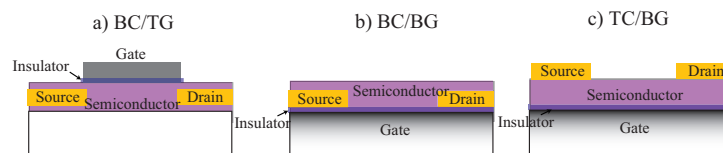


図 2.7: OFET の構造例 (a) ボトムコンタクト/トップゲート型，(b) ボトムコンタクト/ボトムゲート型，(c) トップコンタクト/ボトムゲート型

シリコン基板上に OFET を形成する構造として，図 2.7 の 3 種類が考えられる．図 2.7(a) は，ボトムコンタクト/トップゲート型である．これは，有機絶縁膜やガラス基板の上に電極，有機半導体膜の順で形成し，その上から絶縁膜，ゲート電極を形成する．この手法では基板の選択性は広がるが，ゲート絶縁膜を慎重に選択しなければならず，蒸着可能な材料か，有機半導体層を侵さない材料を選択しなければならない．しかし，poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)(F8BT) など，ボトムコンタクト/トップゲート型でしか安定的に動作しない半導体材料もあるので，この手法も忘れてはならない [9]．図 2.7(b) は，ボトムコンタクト/ボトムゲート型であり，比較的簡単に作製できる．ゲート絶縁膜を持つ強ドーパシリコン基板上に電極を形成し，その上に有機半導体層を形成する．この手法は，電極が基板に密着しているため，電極材料を蒸着する際の回り込みが少なく，シャープな電極を作製できる特徴がある．図 2.7(c) は，トップコンタクト/ボトムゲート型である．この手法もまた，作製が容易であり，ゲート絶縁膜を持つ強ドーパシリコン基板上に有機半導体層を形成し，最後に電極を蒸着する．最後に電極を蒸着することで，凹凸の激しい有機半導体薄膜との間で，より低い接触抵抗を実現できる．

## 2.4.2 有機 FET の評価

一般に有機半導体材料の電荷移動度は，FET を作製してその伝達特性から見積もるか，Time of Flight(TOF) 法を用いて測定される．TOF は，数  $\mu\text{m}$  の厚膜を作製後，金属を蒸着し空乏層を形成する．そしてその空乏層を用いてレーザ照射によりキャリアを誘起し，対極までキャリアが移動するのにかかった時間を測定し，移動度を見積もる．TOF 法を用いるには，半導体の均一な厚膜を作製しなければならず，容易ではない．

FET から移動度を見積もる場合，OFET の伝達特性の直線領域 (式 (2.2)) と飽和領域 (式 (2.3)) から算出出来る．ここで， $W$  はチャンネル幅， $L$  は，チャンネル長， $\mu$  は電界効果移動度， $C_{\text{ins}}$  は絶縁層のキャパシタンス， $V_G$  は，ゲート電圧  $V_{\text{th}}$  は，閾電圧  $V_D$  はドレイン電圧である．

通常，伝達特性のグラフ  $V_G - I_{\text{DS}}$  (図 2.8) のうち，ドレイン電流  $I_{\text{DS}}$  は，指数関数的に上昇する．そこで， $\sqrt{I_{\text{DS}}}$  をとることにより直線に近似できる．その直線の傾きを式 (2.4) に代入し，移動度  $\mu$  を算出する．また，その直線と  $\sqrt{I_{\text{DS}}} = 0$  の交点の  $V_G$  の値を閾電圧とする．

$$\text{直線領域 } I_D = \frac{W}{L} \mu C_{\text{ins}} \left[ (V_G - V_{\text{th}}) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \quad (2.2)$$

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

$$\sqrt{I_D^{\text{sat}}} = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{\text{ins}} (V_G - V_{\text{th}})} \quad (2.4)$$

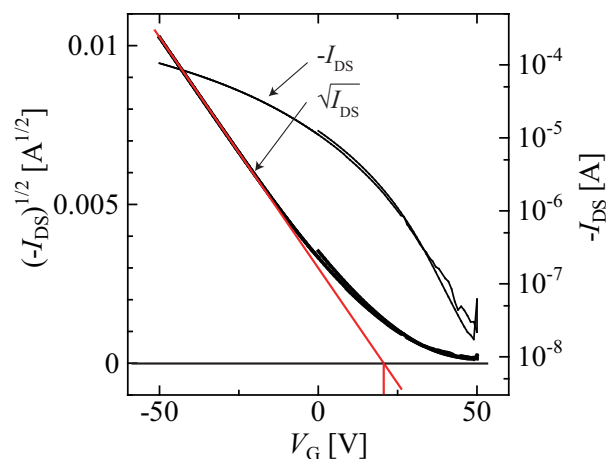


図 2.8: 伝達特性の例

### 2.4.3 ゲート絶縁膜

OFET を構成するゲート絶縁膜は、有機、無機、Self Assembled Monolayer(SAM) の3種類に分類することが出来る。有機薄膜系の絶縁膜には、Polyvinyl alcohol(PVA), Polymethylmethacrylate(PMMA), Polystyrene(PS), や旭硝子の CYTOP, 京セラの PolyImide[CT4112] 等が知られている。それらの誘電的性質を表 2.1 に示す。PVA は、分子鎖に存在するヒドロキシ基のために、親水性が強く、温水に可溶という特徴を持つ。そのため、水に不溶な半導体層の上に絶縁膜を作製する場合などに用いることが出来る。しかし、その親水性故に PVA は含水しやすく、FET 特性に強いヒステリシスを生み出してしまうという欠点を持つ [5]。PS は、ダイポールを打ち消すことが出来るということによく知られており [10]、シリコン絶縁膜の表面に薄く塗布することで表面処理的效果を狙うことも出来る。以前から、フルオロ系のシランカップリング剤で絶縁膜に表面処理を行う事で基板の撥水性を高め、電子トラップを抑えることが出来るという発表がなされていた [5]。最近、旭硝子の CYTOP がその高耐圧性と、フルオロ系のポリマーであることからペンタセンやルブレンの FET 用の絶縁膜として注目を浴びている [11]。

無機系の絶縁膜には  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , などが知られている。それらの誘電的性質を表 2.2 に示す。出来るだけ低いゲート電圧で有機半導体薄膜中にキャリアを誘起するためには、より高い誘電率が必要とされる。キャパシタンスを上げるためには、誘電率のより高い材料を用いるか、ゲート絶縁膜の膜厚を薄くしなければならない。以上の観点から表 2.2 に注目すると、 $\text{TiO}_2$  が比較的高い誘電率を持つことが分かる。しかし、 $\text{TiO}_2$  を用いた場合、漏れ電流が大きすぎて使い物にならない。よって、 $\text{SiO}_2$  が一般的に用いられている。

ゲート絶縁膜の膜厚を薄くし、高いキャパシタンスを得ることで、OFET の低電圧駆動を実現するという考えから、Docosyltrichlorosilane 等の SAM がゲート絶縁膜に用いられている [12]。SAM を用いることで、通常のゲート電圧として 50V 印加していたところを、約 2 V 程度に低下させることが可能となる。

表 2.1: 有機絶縁膜の一覧

Materials	Permittivity K	Thickness (nm)	Capacitance (nF/cm <sup>2</sup> )	Leakage (A/cm <sup>2</sup> )	Ref.
PVA	10	500	17.8	-	[5]
PMMA	3.5	160	19.5	-	[5]
PS	2.6	122	19	$10^{-4} \sim 10^{-7}$	[5]
PVP	6.4	450	7.4	$10^{-7}$	[5]
BCP	2.65	50	47	$10^{-5}$	[5]
CYTOP <sup>TM</sup>	2.1-2.2	430-700	4.4-2.7	$<1\mu\text{A}$	[11]
PI[kyocera]	3.8	540	6.4	1	[13]

表 2.2: 無機絶縁膜の一覧 [5]

Materials	Permittivity K	Thickness (nm)	Capacitance ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	Leakage (A/cm <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> (standard)	3.9	300	0.01	$10^{-7}$
SiO <sub>2</sub> (thin)	3.9	2.1	1.6	0.1
TiO <sub>2</sub>	80	8-12	6-36	High
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	4.8	1.7	$10^{-8}$
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26	5-6	4-5	$<1$

## 2.4.4 基板の表面処理

一般的に、有機半導体の特性を評価するためには、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に電極と導電性薄膜を形成する。SiO<sub>2</sub> に存在するダングリングボンドが表面にヒドロキシ基を形成し、FET を作製した際にチャージキャリアトラップとして働く。これを抑えるために、シランカップリング剤を用いて表面処理を行う。シランカップリング剤には、図 2.9 のように、末端にフルオロ基や、アミノ基、メチル基を持つものが知られている [14]。これらを用いて表面処理を施し、Pentacene と C<sub>60</sub> の FET を作製した場合、表 2.3 に示す特性が得られている [14]。Pentacene は、P 型半導体材料であり、電子吸引性の高いフルオロ基を有するシランカップリング剤によって移動度が向上する。また、反対に N 型半導体材料である C<sub>60</sub> は、フルオロ基を有するシランカップリング剤によって移動度が低下させられている。また、フルオロ基、メチル基、アミノ基の順で FET の閾電圧が正の方向に移動していることがわかる。

pentacene など、低分子系の材料を用い、真空蒸着法を用いて成膜する場合、キャリア移動度や、ON/OFF 比がグレーンの成長度合いにより左右されることが知られている。グレーンの成長および結晶性は、蒸着の速度によっても影響を受けるが、主に基板処理によって向上させられる [15]。

表 2.3: 表面処理剤が Pentacene と C<sub>60</sub> の電気的特性に与える影響 [14]

Surface treatment	Pentacene		C <sub>60</sub>	
	Mobility $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	Threshold Voltage $V_{\text{th}}(\text{V})$	Mobility $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	Threshold Voltage $V_{\text{th}}(\text{V})$
F-SAM	0.2	17	0.005	39
CH <sub>3</sub> -SAM	0.13	5	0.07	37
Untreated	0.086	-11	0.2	18
NH <sub>2</sub> -SAM	0.0024	-11	0.1	5.3



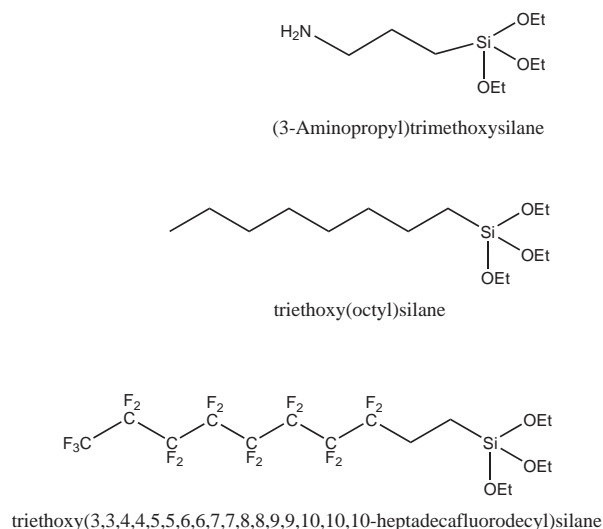


図 2.9: シランカップリング剤

#### 2.4.5 p 型有機 FET 材料 [5]

高い移動度を持つホール輸送性導材料の例を表 (2.4) に示す。ベンゼン環が複数つながった構造を持つアントラセンやテトラセン、ペンタセンは、比較的高いホール移動度を持つ。アントラセンは半導体としての報告があるうちでは最小数のベンゼン環から構成される材料である。アントラセン-テトラセン-ペンタセンと順にベンゼン環の数が増加していくが、この順で HOMO の準位も上昇していく傾向にある。HOMO 準位が上昇するということは、深いイオン化ポテンシャルを持つ金からキャリアの注入を行いやすくなることを示している。アセン系材料は、高い結晶性を示し、それに由来して高い移動度を示すが、反面、高い結晶性を示す材料は、自己凝集性が高く、クロロホルムなどの溶媒に可溶性を示さない。

有機半導体の特徴である “塗布法による大面積デバイスが作製可能である” という点を活かすために、高いホール輸送性を持つペンタセンを有機溶媒に可溶化することが試みられた。その材料が TIPS ペンタセンである。この TIPS ペンタセンは、置換基を持たないペンタセンよりも高い結晶性を有することが X 線回折で調べられている。

古くから導電性高分子材料として調べられてきたのが Poly(3-hexylthiophene) である。これは、regioregularity によってその移動度が大きく変化する。また、その分子量によっても HOMO, LUMO レベルが変化し、分子量分布によっても ON/OFF 比が左右される。

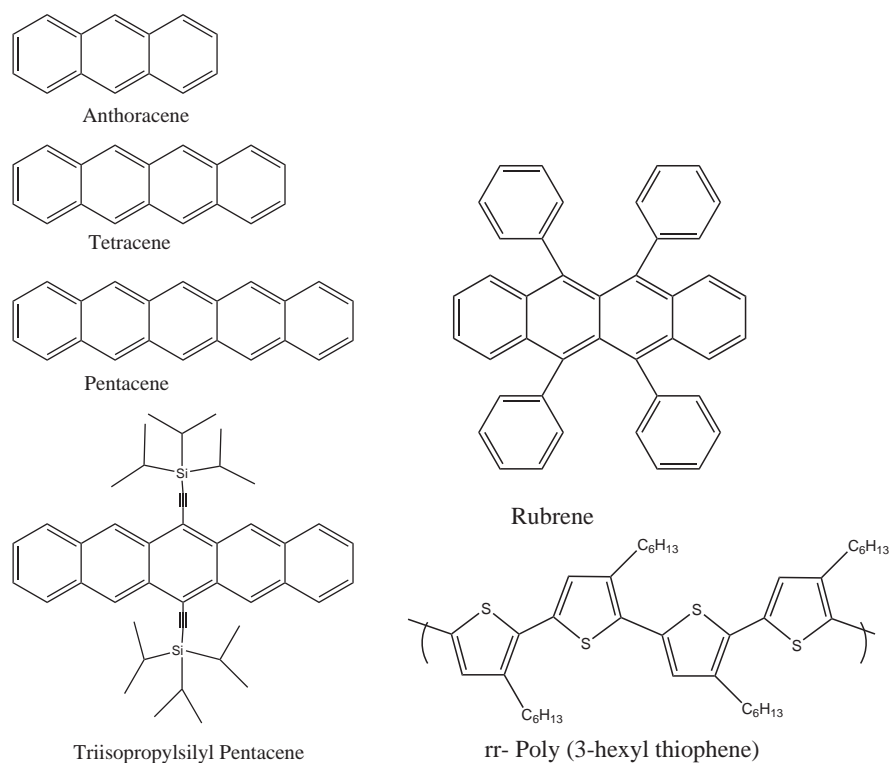


図 2.10: ホール輸送性材料

表 2.4: ホール輸送性材料 [5]

Name	Mobility[cm <sup>2</sup> /Vs]	ON/Off ratio
Anthracene	0.02	10 <sup>4</sup>
Tetracene	0.1	10 <sup>6</sup>
Pentacene	0.6	10 <sup>6</sup>
TIPS Pentacene	0.4	10 <sup>6</sup>
Rubrene	15.4	10 <sup>6</sup>
rr-P3HT	0.12	10 <sup>6</sup>

## 2.4.6 n型有機 FET 材料 [5]

電子輸送性材料の一覧を表 2.5 に示す．電子輸送性材料は，バイポーラトランジスタなどを作製する上で，不可欠な材料であるにもかかわらず，その種類は少ない．その理由は，電子輸送性材料のキャリアとなる電子が，シラノール基によりトラップされるからであるという報告がある．電子輸送性材料は，その LUMO 準位に対し，Ca や Al など不安定な電極を用いて注入を行う．そのため，大気安定性が低いのが現状である．

電子輸送性材料の 1 つに C60 がある．これは，トルエンなどに低い溶解性を示すが，スピコート法による成膜が出来ない．だが，蒸着法により成膜できるので，純度を維持したまま成膜でき，高い移動度を示す．

この C60 の溶解性を向上させた材料が [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM) である．この材料は，その純度や製品ロットにより LUMO 準位が大幅に変化するので，注意が必要である．PCBM は，3.7eV 付近に LUMO を持ち，金との注入障壁は 1.4eV 以下である．また，金との界面に強いダイポールを有するので，実際の注入障壁は更に低下する．

フタロシアニンとは，古来日本から使用されてきた染料の一種である．通常，フタロシアニンはホール輸送性材料として振る舞うが，その側鎖に電子吸引性のフッ素などを付加することにより電子輸送性材料として働くようになる．

そのほかにも，ナフタレンジイミドやペリレンジイミドなども高い電子輸送性を持つ．CN-CF<sub>3</sub>DSB[16] は，当研究室のメンバーによって合成された．これはヒステリシスのない高い電子移動度を持つ．

表 2.5: 電子輸送性材料 [5, 16]

Name	Mobility[cm <sup>2</sup> /Vs]	ON/Off ratio
C60	0.56	10 <sup>8</sup>
PCBM	0.2	1000
phthalocyanine	0.6	10 <sup>6</sup>
TCNQ	0.4	10 <sup>6</sup>
CN-CF <sub>3</sub> DSB[16]	0.07	10 <sup>5</sup>

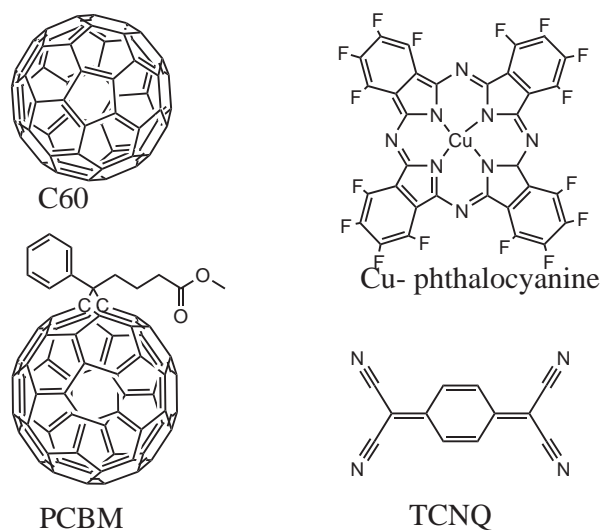


図 2.11: 電子輸送性材料

#### 2.4.7 薄膜作製法

有機導電性材料の薄膜を作製する方法として，真空蒸着法，気相成長法，スピコート法，キャスト法，インクジェット法，roll-to-roll 法，Langmuir-Blodgett 法，摩擦転写法などがある。

真空蒸着は図 2.12 に示すような真空蒸着系を用いて行う。真空蒸着を行うためには，真空チャンバー内の真空度を一定以上に保たなければならない。電極を作製する場合は，電極材料の回り込みなどを考慮し， $6 \times 10^{-6}$  torr 程度にする必要がある。その算定方法は 3.3 章に後述する。真空蒸着系はチャンバー，電流導入端子，真空計，膜厚計，ポンプから成る。ポンプにはターボ分子ポンプとメカポンプがあり，ターボ分子ポンプはメカポンプが減圧した圧力に  $10^{-3}$  Pa 上乘せする。よって，チャンバーの到達真空度はメカポンプの能力に大きく左右される。また，チャンバー内の凹凸が大気中の各種分子を吸着する。そしてその吸着された分子が真空中に離脱し真空度を低減させる要因となる。よって高い真空度を得るためにはチャンバー内の凹凸を出来るだけ減らす必要がある。

ペンタセンなどの有機溶媒に不溶な材料は真空蒸着にて成膜しなければならない。材料を蒸発させるために，るつぼにタングステン線を巻き付けて使用する。また，その温度により蒸発速度を制御することが出来る。一般的に蒸発速度が速いとアモルファス状態の薄膜が出来る傾向にある。一方，ゆっくりとした蒸発を行うと，先に薄膜化した材料と，浮遊している材料がより安定な位置を見つけ，

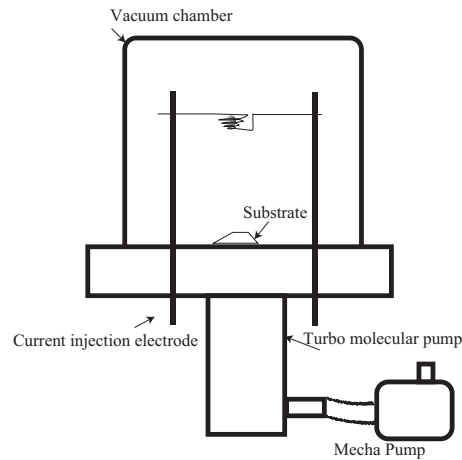


図 2.12: 真空蒸着系

高い結晶性を保ったまま薄膜化する。また，基板の温度コントロールも高結晶性薄膜作製の重要な因子であり，基板温度が低いと，分子が急冷されて即座に固まってしまうが，高い基板温度であれば基板表面で拡散し，より安定な高結晶性薄膜となる [15]。

また，ペンタセンなどの有機溶媒に不溶な材料は，気相成長により単結晶を得ることが出来る (図 2.13)。窒素などの不活性ガスを一定方向にフローさせながらゆっくり加熱すると，ヒーターから少し離れた場所に冷却によって単結晶が成長する。ルブレンなどの単結晶を用いてトランジスタを作製する場合はこの手法で得られた単結晶を用いる。

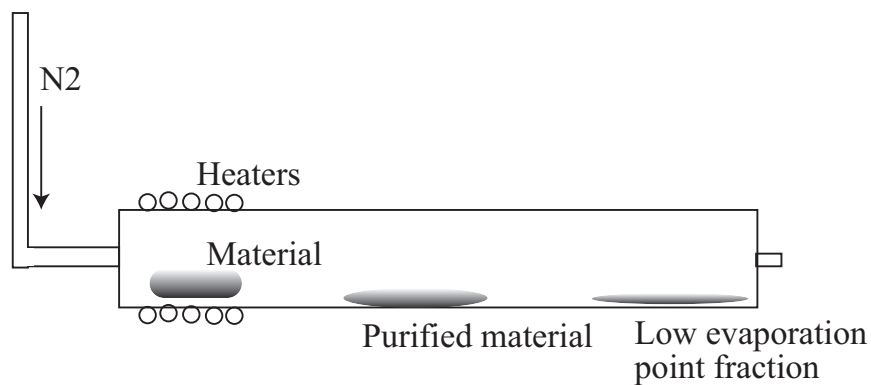


図 2.13: 気相成長法による精製および単結晶作製装置の概略図

導電性高分子材料を用いて OFET を作製する際に主に用いられるのがスピコート法である (図

2.14) . スピンコート法は，回転台の上に基板をのせ，導電性高分子の溶液を滴下後高速で回転させることにより，一様な膜厚の薄膜を得る手法である．P3HT の場合は，1300-1500rpm を用いるが，より高速にすることによって，より薄い膜を得ることが出来る．また，膜厚は溶液の濃度によっても調整が可能である．

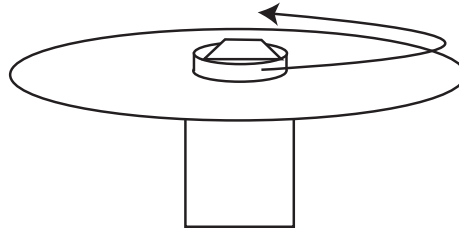


図 2.14: スピンコート法

ドロップキャスト法は，導電性高分子材料の溶液を基板上に滴下し，乾燥させて膜を得る手法である．この手法を用いることで，高い結晶性の薄膜を得ることが出来る．だが，乾燥する速度の調整が難しい上に，乾燥するにつれ残存している溶液の濃度が上がってしまうため，一様な薄膜は得られない．P3HT は，図 2.15 のように，スピンコートではアモルファス状態であってもドロップキャスト法ではファイバー状の構造へと成長する．P3HT のナノファイバーはスピンコート膜に比べ高い移動度を持つが，Off 電流が高いという欠点を持つ．

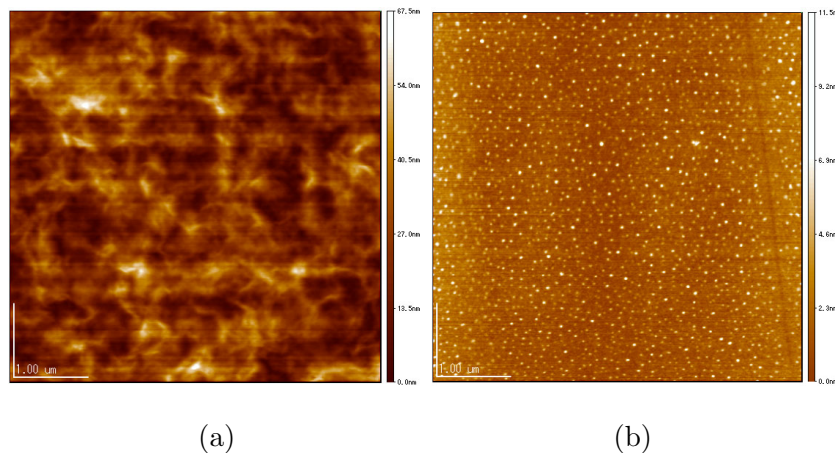


図 2.15: ドロップキャスト P3HT の AFM 像 (a), スピンコート P3HT の AFM 像

摩擦転写法 [17] は，導電性高分子材料のペレットを作製し，基板，ペレットの両方を過熱した状態

でこすり合わせることで高配向性の導電性高分子薄膜を得ることが出来る手法である。

以上，現在知られている薄膜作製法を列挙した．蒸着法や，気相成長法は，低分子材料の薄膜作製には向いており積層化も可能である．しかし，高分子材料を蒸着しようとするとき，蒸発する温度に達する前に分解してしまい，蒸着することが出来ない．

また，スピコートやドロップキャストは，低分子などの有機溶媒に不溶な材料に用いることは出来ない．また，いずれの手法も溶媒を用いているため，P3HT と PCBM のように同じ溶媒に対して可溶性を示す材料を積層することは出来ない．

そこで，新しい積層手法として自立薄膜転写法 (Floating Film Transfer Method:FTM) を考案したので後ほど記述する．

## 第3章

# 実験手法

### 3.1 緒言

ここでは、本研究で行った具体的な基板処理方法や電極蒸着法について記述する。また、OFETの電気的特性の測定法についても記述する。本研究では、有機薄膜内の結晶性を評価するために Grazing Incidence X-ray Diffraction(GIXD) を用いた。ここでは、その手法についても記述する。

### 3.2 基板処理

OFET において、キャリアが実際に誘起、輸送されている領域は基板の界面から数 nm であるとされる。また、電子輸送性材料は誘起された電子を基板に存在するシラノール基によってトラップされることが分かっている。よって、基板処理は OFET を作製する上でかなり重要であるといえる。ここでは、実験に用いた基板処理の方法について記述する。

本研究では、基板として Si/SiO<sub>2</sub> を用いた。前述したとおり、基板表面のダングリングボンドがヒドロキシ基を形成する。シランカップリング剤は、そのヒドロキシ基と反応し、シリコン基板に化学的に吸着する。ただ、ヒドロキシ基を形成していないダングリングボンドや、大気中のゴミも基板表面に吸着している。

まず、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に一様にシランカップリング剤を反応させるために、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に付着している汚れの除去および完全なヒドロキシ基で覆われた表面を作製する。ここでは、Ammonia Peroxide Mixture (APM 法) を用いる。アンモニア水と過酸化水素水、蒸留水を 1:1:5 の割合で混合す



る．そして Si/SiO<sub>2</sub> 基板を浸し，80 度で 1 時間加熱する．1 時間後，基板を取り出してすぐに蒸留水で洗浄し，150 度のホットプレートで加熱し，水分を完全に飛ばす．以上の作業により汚れのない一様なヒドロキシ基を有した Si/SiO<sub>2</sub> 基板が得られた．

次に，疎水化を行う．トルエン中に微量の Octyltrichlorosilane(OTS) を加え APM 処理後の基板を入れ，80 度で 1 時間加熱する．最後に，クロロホルムとトルエンで疎水化に用いた溶液を洗浄し，完成である．

### 3.3 電極蒸着

電極の蒸着は真空中でシャドーマスクを用いて行った．

電極の蒸着を行う際，そのチャンネル長は 20 $\mu$ m なので，蒸着される金属の回り込みが，大幅にチャンネル長に影響してしまう．そこで，その影響を抑えるために，高い真空度が必要となる．ここではその真空度を算出する．

高真空下で物体を加熱すると蒸気となり，真空中に飛び出す．この状態の蒸気は通常，原子であり残留気体に衝突しない限りは一定方向に飛び続ける．しかし，実際には高真空下においても数多くの残存空気が存在しており，ある一定の距離で衝突してしまう．気体分子運動論によると，原子が飛び続けることが出来る距離，平均自由行程  $\lambda$  は，原子半径  $r$ ，平均速度  $v$ ，残存気体分子数  $n$  より

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi r^2 n} \quad (3.1)$$

と規定される (図 3.1) ．

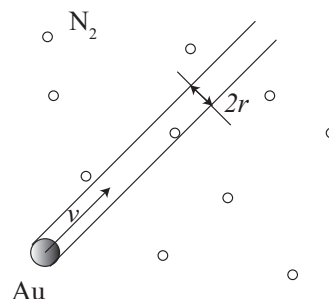


図 3.1: 平均自由行程概念図 (金の半径: $r$ )

平均自由行程とは、50%の原子がぶつからずに進むことが出来る距離であり、シャープな電極を作るために、99%以上の原子が直接基板にあたる真空度を算出する。そこで、金が50mの平均自由行程を持つ事が出来る真空度を算出する。電極と基板の距離は10cmとする。金原子の直径は $3\text{\AA}$ とする式3.1より、

$$n = \frac{1}{\lambda\sqrt{2}\pi r^2} \quad (3.2)$$

$$\simeq 2 \times 10^{17} \quad (3.3)$$

となる。これをmol数に変換し、 $3.3 \times 10^{-7} \text{mol/m}^3$ となる。 $PV = nRE$ より必要な真空度は $8.3 \times 10^{-4} [\text{Pa}] = 6 \times 10^{-6} [\text{torr}]$ となる

### 3.4 有機薄膜FETの評価法

OTS処理を施した基板上に有機薄膜、電極の順に形成したトップコンタクト構造のOFETを図3.2に示すようにセットする。この治具は3素子同時測定のために用いており、全素子のゲート電極を共通にして、各々の素子ごとにドレイン、ソース電極を設けた。

測定は真空下にてKEITHLEY2612ソースメータを用いて行った。測定回路は図3.3の通りで、ソースをコモンにして、計測した。測定速度は $1\text{V}/0.01\text{s}$ であった。

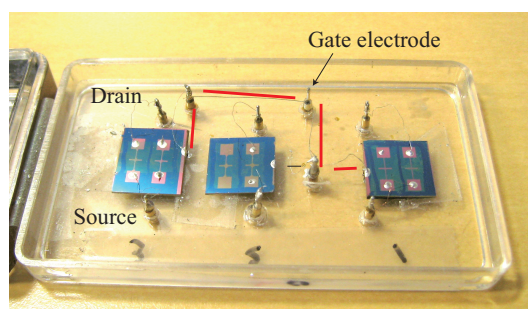


図 3.2: 測定素子

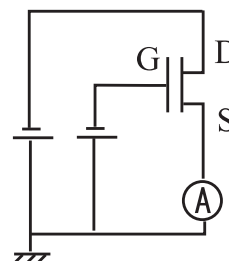


図 3.3: 測定回路

### 3.5 紫外可視分光分析

紫外可視分光分析は，日本分光の V570 を用いた．分光計は図 3.4 に示すような構造により成り立っている．光源から出力された光が，ミラーによって分けられ，試料と標準試料を平行に通過する．そして，最終段階で演算される．

$\pi$  共役系分子のバレンスバンド中に存在する電子は，光を吸収してコンダクションバンドに遷移することが出来る．その吸収波長は図 3.5 に示されるとおり，それぞれの軌道に帰属される．また，HOMO に位置する電子が LUMO に遷移するエネルギーをこの吸収波形から見積もることが出来る．

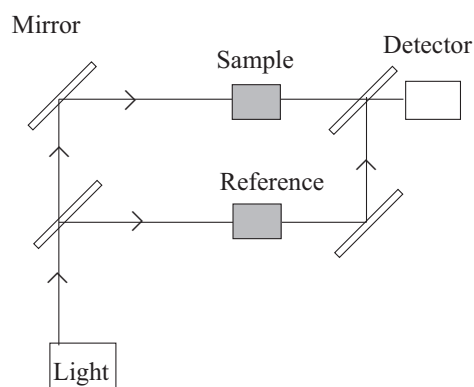


図 3.4: 紫外可視分光分析の模式図

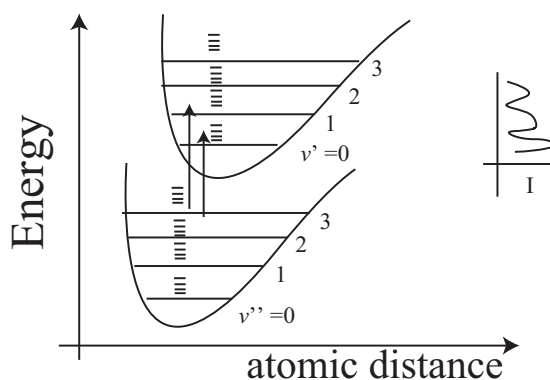


図 3.5: 電子の振動と吸収スペクトル

### 3.6 微少角入射 X 線回折

X 線回折は有機半導体の分子構造を解析するために広く用いられている [18, 19, 20]。FTM 薄膜のように数 10nm しか膜厚がない有機薄膜を通常の X 線によって解析すると、基板からの反射が強すぎて有機薄膜からの反射を覆い隠してしまう。この欠点を補う評価方法として開発されたのが微少角入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD) である [5]。

GIXD 法は X 線を薄膜試料の極低角で入射し、照射面積を増大させるとともに、基板/薄膜間での全反射を利用して高 SN 比で回折パターンを測定する手法である。その概念図を図 3.6 に示す。

GIXD 測定は、Spring-8 のビームライン BL46XU(0.118nm) にて RIGAKU 製の ATX-G 薄膜構造評価専用 X 線回折装置を用いて行った。ATX-G は、in-plane 測定、out of plane 測定が可能で、図 3.6(a) に示す軸を備えている。in-plane, out-of-plane は、それぞれ図 3.6(b) の構造を見積もる事が出来る。今回は、Out-of-Plane として  $2\theta\omega$ , In-plane として  $2\theta\chi/\phi$  の 2 軸を用いた。微少角  $\omega$  で入射された X 線の延長線上から  $2\theta$  の角を基準とする。図 3.6(c) のように入射角と反射角を一定にして測定しなければ、異なる反射を拾ってしまうので、Inplane を測定する場合は  $2\theta\chi$  と同時に  $\phi$  も動かさなければならない。また、Out-of-Plane の場合は入射角を変えてしまうと反射強度が減ってしまうので、入射角は固定したまま  $2\theta$  軸のみ動かす。

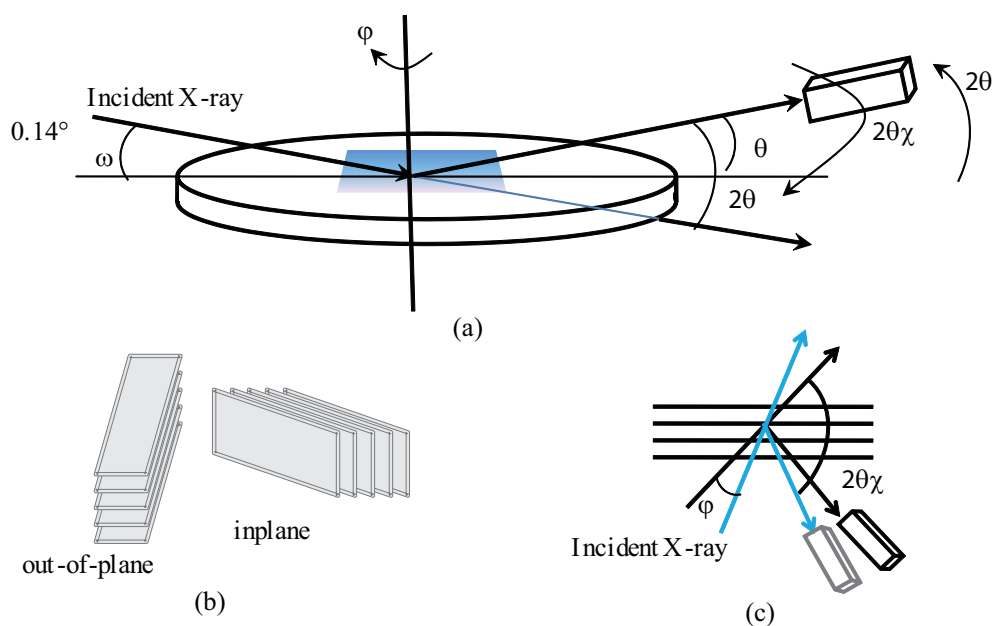


図 3.6: GIXD 法の概念図

## 第4章

# 自立薄膜転写法 (Floating Film Transfer Method:FTM)

### 4.1 緒言

有機トランジスタ材料を基板上に成膜する手法として、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、Langmuir-Blodgett法、などがある。真空蒸着法を用いると、有機溶媒に可溶性を示さない材料を薄膜化することが出来る。また、蒸着温度を調整することで、蒸着速度をコントロールすることが可能で、薄膜のグレインサイズを調整することが出来る。だが、高分子材料が蒸着できないという欠点がある。分子が飛び始める前に分解してしまうためである。スピコート法は、均一な膜厚の薄膜を大面積に成膜できる特徴を持つ。ただし、P3HTとPCBMのように、クロロホルムなどの同じ溶媒に対して可溶性を示す材料を積層することが出来ない。キャスト法は溶液を基板の上に滴下して自然に溶媒が蒸発するのを待って成膜する方法であるため、その膜厚は不均一である。しかし、蒸発速度が遅いため、蒸発するまでの間にナノファイバーが成長し、比較的高い移動度を持つ薄膜を得ることが出来る。この方法もまた、積層化することが出来ない。インクジェット法は、任意の位置に微量な溶液を滴下し、成膜する方法である。この手法もまた、積層化は不可能である。以上の手法の中で唯一積層化が可能な手法としてLangmuir-Blodgett法がある。この手法は導電性高分子と両親媒性分子の混合溶液を水の上に滴下し、単分子膜を得る手法である。ただし、この手法を用いて作製した有機半導体薄膜は両親媒性分子を含有し、純度が下がってしまうため高い移動度を得ること

は出来ない。

以上に述べた既知の手法を用いて高い移動度を持つ積層型トランジスタの作製は不可能である。そこで、新たな手法として、自立薄膜転写法 (Floating Film Transfer Method:F<sub>TM</sub>) を提案する。この手法は、エチレングリコールなどの非水系貧溶媒上に有機半導体の溶液を滴下し、得られた薄膜を用いて FET を作製する方法である。本章では、この手法を用いて作製した導電性高分子薄膜の構造および電気的特性について議論する。

## 4.2 自立薄膜転写法による P3HT FET の作製と評価

### 4.2.1 自立薄膜転写法

F<sub>TM</sub> 法による OFET の作製手順を図 4.1 に示す。ここでは、P3HT を用いて薄膜を作製した。P3HT は、Merck 社の Lisicon SP001 を使用した。Si/SiO<sub>2</sub> 基板は、APM 法により洗浄の後、OTS 処理を施した。

まず、P3HT の 1wt% のクロロホルム溶液を作製する。その溶液を非水系貧溶媒 (エチレングリコール) 上に滴下する。すると、エチレングリコール上に一様な膜厚の P3HT 薄膜が形成される。これを、OTS 処理を施した Si/SiO<sub>2</sub> 基板に転写する。そして、金電極を 40 nm 蒸着し、不要な部分の薄膜を除去する。金電極はチャンネル長、幅それぞれ 20 μm, 2mm である。Si/SiO<sub>2</sub> 基板のキャパシタンスは 10nF/cm<sup>2</sup> である。

エチレングリコール上に形成された薄膜にはクロロホルムなどの溶媒は残存しておらず、薄膜の積層化が可能となる。

図 4.2 に、(a) スピンコート法により作製した薄膜と、(b) 同じ溶液を用いて F<sub>TM</sub> 法を用いて作製した薄膜の写真を示す。どちらも 1wt% の P3HT/クロロホルム溶液から作製された。色の違いは膜厚の違いに起因する。図 4.2 を見て分かる通り、F<sub>TM</sub> 法を用いて作製した薄膜も、スピンコート膜と同様に均一な薄膜になっていることが伺える。

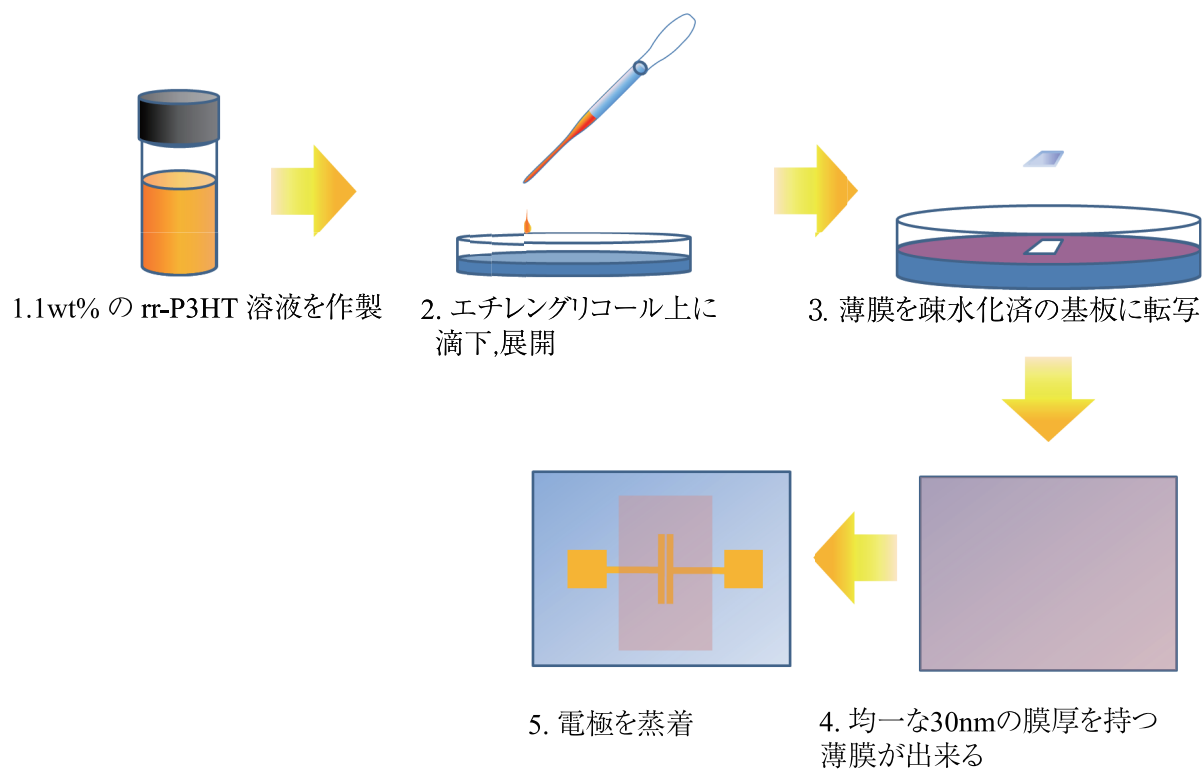


図 4.1: FTM 薄膜の作製手順

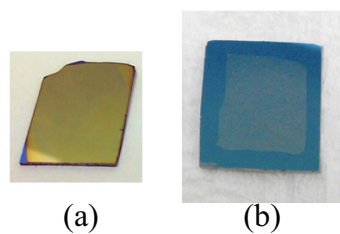


図 4.2: 作製条件による薄膜の違い. (a) スピンコート法により作製した薄膜 (b) 同じ溶液を用いて FTM 法を用いて作製した薄膜

### 4.2.2 FET 特性の測定と結果

図 4.3, 4.4, 4.5 に P3HT/クロロホルム溶液を用いて作製した P3HT FET の出力特性および伝達特性を示す．同一の溶液を用いて FTM 薄膜とスピコート膜を作成すると, 基板との相互作用の影響で膜厚に差が出てしまう．そこで, 同じ膜厚を得るためにスピコート用として 0.2wt% , FTM 用として 1wt% の濃度に調整した．ここでは, とともに約 30nm の膜厚が得られた．測定には KEITHLEY 2612 2-channel source meter を用いた．

図 4.3, 4.4 はそれぞれ, P3HT のスピコート膜, FTM 膜を用いて作製した FET の出力特性である．ゲート-ソース間に 0 から-50V まで 10V 刻みで電圧を印加し, それぞれの電圧においてドレイン-ソース間電圧を 0 から-50V まで往復 1 V 刻みで印加した時のドレイン-ソース間に流れた電流を測定した．横軸はドレイン-ソース間電圧を示し, 縦軸はドレイン-ソース間電流を示す．図 4.3 と 4.4 を比較すると,  $V_{GS} = 50V$  の時の電流値が約 50 倍異なることが分かる．

図 4.5 は, P3HT のスピコート膜, FTM 膜を用いて作製した FET の伝達特性である．移動度は,  $\sqrt{I_{DS}} - V_{GS}$  曲線の飽和領域から見積もった．その結果を表 4.1 に示す．スピコート膜と FTM 膜を比較すると, FTM 膜が移動度で 1 桁, ON/OFF 比で 20 倍高い特性を持つことが分かる

表 4.1: FTM 法とスピコート法により作製した OFET の電気的特性

	$\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$	ON/OFF ratio	$V_{th}[\text{V}]$
FTM	$2.3 \times 10^{-2}$	6100	20
spin-coat	$5.1 \times 10^{-3}$	390	-3



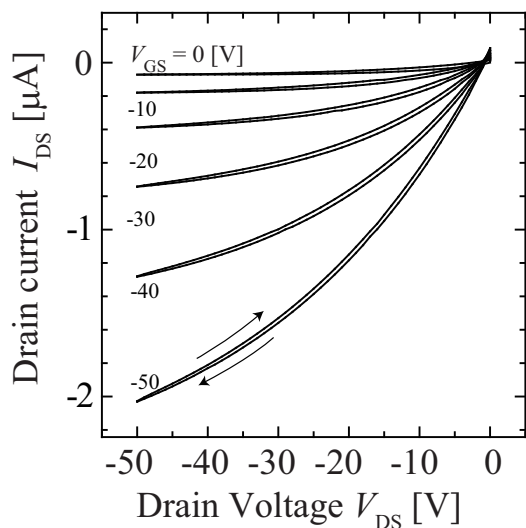


図 4.3: 0.2wt% P3HT/クロロホルム溶液を用いた  
スピンコート薄膜の出力特性

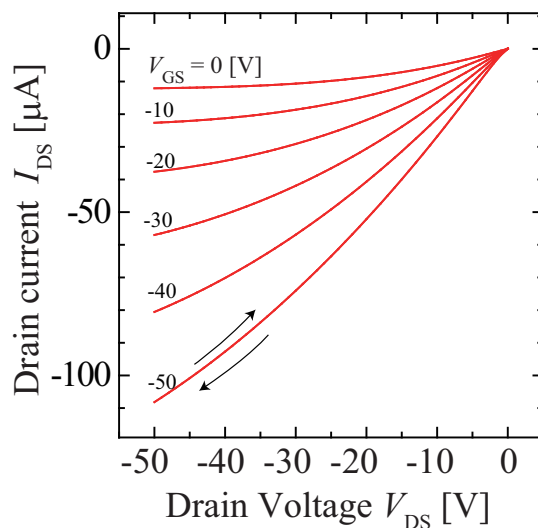


図 4.4: 1wt% P3HT/クロロホルム溶液を用いた  
FTM 薄膜の出力特性

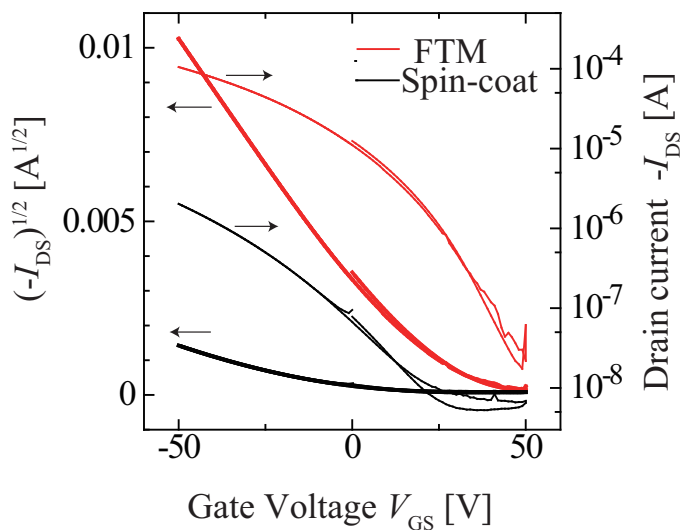


図 4.5: 1wt% P3HT/クロロホルム溶液を用いたスピンコート薄膜とFTM 薄膜の伝達特性.  
 $V_{DS} = -50V$

### 4.2.3 紫外可視分光分析による分子配向評価

図4.6に紫外可視分光分析(UV-Vis.)の結果を示す。有機トランジスタ材料として、同じくP3HTを用い、溶媒としてクロロホルムとトルエンを用いた。図4.6は、上からクロロホルムを用いたFTM薄膜、トルエンを用いたFTM薄膜、トルエンを用いた1500rpmスピコート薄膜、クロロホルムを用いた6000rpmスピコート薄膜、クロロホルムを用いた1500rpmスピコート薄膜である。膜厚は、約30nmである。測定機器として、JASCO V-570を用いた。

その結果、FTM薄膜において振動モードが確認できた。

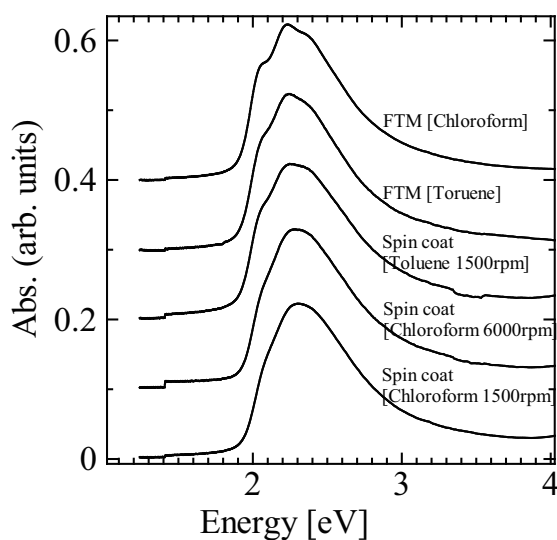


図 4.6: 紫外可視分光分析結果

## 4.2.4 GIXD による分子配向評価

図 4.7 に GIXD プロファイルを示す．GIXD 測定用の試料として，OTS 処理を施した Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に同じ膜厚を持つスピコート膜と FTM 膜を形成した．GIXD の測定は，Spring-8 の BL46XU において RIGAKU 多軸回折計 (ATX-G) を用いて行った．このとき，X 線の波長は，0.118nm で，アッテネータは使用しなかった．

その結果， $q = 3.6 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.73 \text{ nm}$ ) と， $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 0.38 \text{ nm}$ ) にピークが現れた．

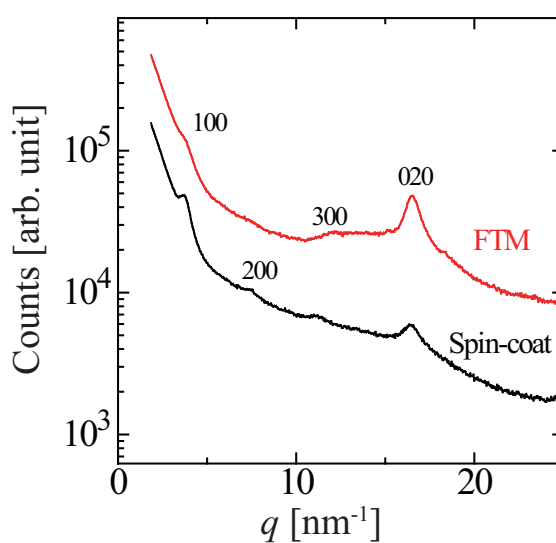


図 4.7: GIXD プロファイル

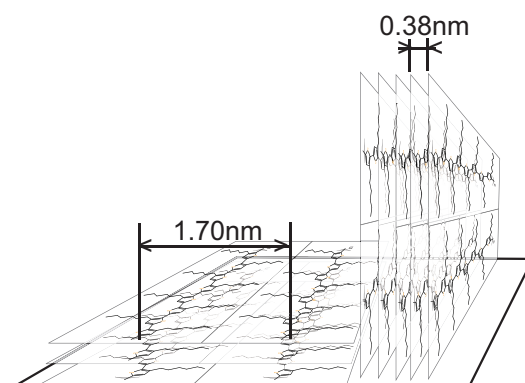


図 4.8: Inplane Scan から見積もることが出来る結晶構造

#### 4.2.5 考察

図 4.3 のスピコート膜の出力特性において一様なヒステリシスが得られた。このヒステリシスは、P3HT 薄膜内に取り残された溶媒が乾燥する際に出来た空隙が原因で発生するとされている [21]。また、FTM 薄膜の出力特性 (図 4.4) においてヒステリシスが確認されなかったことから、FTM 薄膜内部には空隙および転写時に使用したエチレングリコールなどの残存は少ないと考えられる。FTM 薄膜内部に空隙が形成されなかった理由として、溶媒の遅い蒸発速度が考えられる。スピコートの場合、一瞬で溶液を飛ばし切ってしまうために、薄膜内に溶媒が取り残されたまま P3HT が硬化してしまう。FTM の場合は、ゆっくりと薄膜が形成されるので、P3HT が高い結晶性を保持したまま凝集し、空隙が形成されなかったと考えられる。

P3HT は疎水的性質を持つため、OTS 処理を施した基板によく吸着する。また、P3HT、OTS 処理基板ともに疎水的性質を持つため、エチレングリコールは疎水的効果により良くはじかれ、FTM 薄膜表面にも残存しなかったと考えられる。

表 4.1 において、FTM 膜の方がスピコート膜より高い閾値を持つ。一般的に P3HT のナノファイバーを用いた FET においても同様の閾値の上昇が見られる [22, 23, 24]。FTM の場合も、同様の効果により閾値の上昇が発生したと考えられる。

図 4.6 において、FTM 法により作製した薄膜の分光吸収波形にバイブレーションモードが確認できる。この現象は、P3HT の分子鎖内でのエネルギーバンドがより離散的になったことに起因する。すなわち、スピコート薄膜の状態では P3HT の分子は、アモルファス状態に近く、各々の分子に応力が残留した状態のまま固まっており、様々な吸収ピークを持つ。FTM 薄膜では、各々の分子の応力が取り除かれ、より結晶性の高いグレインが成長し、吸収波形にバイブレーションモードが現れたと考えられる。よって、この分光吸収波形から FTM 薄膜において、より高い結晶性が得られたといえる。

分光吸収波形低エネルギー側の立ち上がりからバンドギャップを見積もる事が出来る。ここでは吸収波形を 2 階微分することで、吸収の立ち上がりを強調させた。その波形を図 4.9 に示す。その結果、約 1.95eV 程度のバンドギャップが存在することが読み取られた。また、FTM 薄膜のほうが若干バンドギャップが小さくなっていることが見て取れる。

GIXD プロファイル図 4.7 において、 $q = 3.6 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.73 \text{ nm}$ ) と、 $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 0.38 \text{ nm}$ ) にピークが見られた。Inpalene Scan からは、図 4.8 に示す様な、基板に対して平行に並ぶ  $\pi$  電子系の間隔を見積もる事が出来る。

このうち面間距離 1.73nm に相当するピークは、側鎖を介して位置するチオフェンの主鎖骨格間の距離すなわち基板に対して寝た分子の並びを示し、0.38nm に相当するピークは隣接したチオフェン主鎖骨格同士の  $\pi-\pi$  スタックに起因する距離すなわち基板に対して立った分子の並びを示す。図 4.7 において、スピコート薄膜と FTM 薄膜を比較すると、1.73 nm に相当するピークが FTM 薄膜では減少し、0.38nm の  $\pi-\pi$  スタックに起因するピークが増加している。これは、FTM 薄膜において基板に対して立った分子の並びが増加している事を示し、FTM 法によって  $\pi-\pi$  スタックが促進され、高い結晶性が得られた事が分かる。

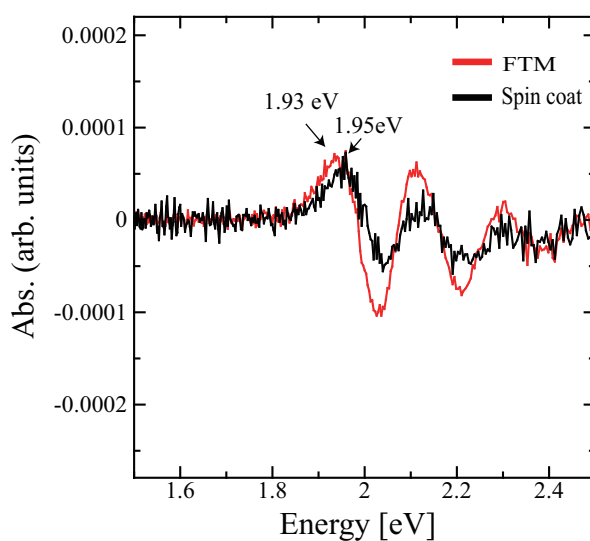


図 4.9: 紫外可視分光分析結果の 2 階微分

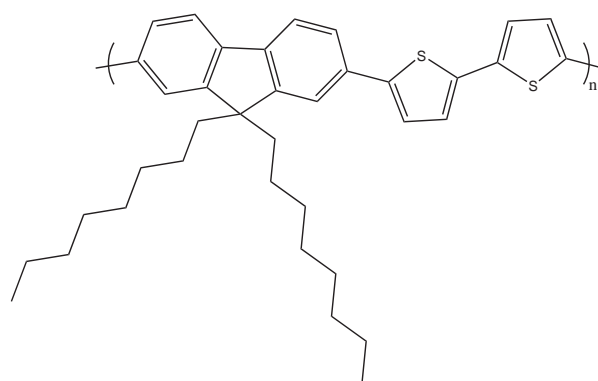
### 4.3 自立薄膜転写法を用いた F8T2 FET の作製と評価

poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) copolymer (F8T2) は、電界発光が可能な FET 材料であり、電界発光トランジスタなどへの応用が期待されている。また、アニールや摩擦転写法によって高い結晶性が得られることで高い移動度を持つ事が期待されている。現在知られている FET としてのホール移動度は摩擦転写膜と、ナノワイヤーでそれぞれ  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度である [25, 26].

F8T2 は、当研究室で合成したものを使用した。F8T2 を 1wt% でクロロホルムに溶解し、エチレングリコールの上に滴下し広がった薄膜を、OTS 処理した Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に転写した。その上に電極として金を蒸着した。チャンネル長、幅はそれぞれ 20  $\mu\text{m}$ , 2mm である。このとき、エチレングリコール上の F8T2 薄膜は強靱であり、ピンセットで持ち上げることが出来た。

図 4.11 において、 $V_{\text{DS}}$  の低電圧領域にヒステリシス特性が得られた。これは、低電圧領域においてメモリーとして働いたと考えられ、有機メモリーとしての応用が期待される。

図 4.12 の  $\sqrt{I_{\text{DS}}} - V_{\text{GS}}$  曲線の飽和領域から移動度を見積もると、 $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が得られた。従来の研究 [25, 25] では、配向性 Polyimide 薄膜上で摩擦転写を行った場合において  $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が得られている。しかし、FTM により薄膜を作製すると、人為的に配向を操作することなく  $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が得られている。このことから、FTM は、F8T2 についても高い配向性を与えることが分かった。



F8T2: poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)

図 4.10: F8T2

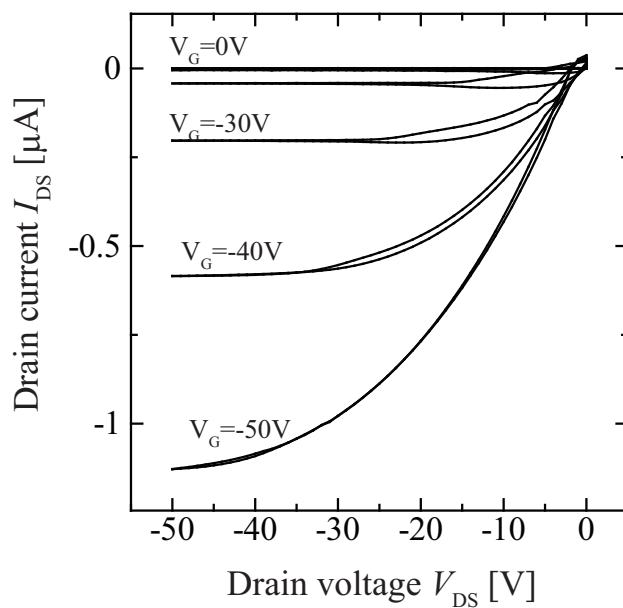


図 4.11: F8T2 FET の出力特性

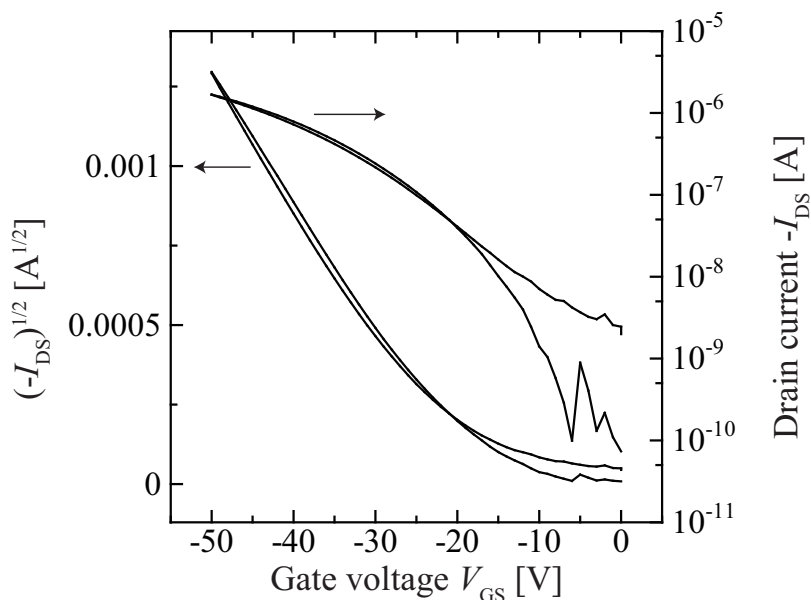


図 4.12: F8T2 FET の伝達特性  $V_{DS} = -50V$

#### 4.4 自立薄膜転写法を用いたPQT FETの作製と評価

poly(3,3''-dialkylquarterthiophene)(PQT)は、長いアルキル基を側鎖に持つことから、高い結晶性と、高い電界移動度が期待されている [27]。ただ、その高い結晶性のため、有機溶媒に対して高い可溶性を示さない。よって、スピコート法による成膜は難しく、ナノ粒子分散液を作製し、スピコートを行わねばならない。だが、ナノ粒子分散液を作製することは容易ではない。また、低濃度の溶液を用いてドロップキャスト法により成膜することも可能であるが、ドロップキャスト法を用いるととてもラフな膜となり、膜厚の調整も難しい。そこで、FTMを用いてPQTの薄いクロロホルム溶液を用いて薄膜の作製を行った。

PQTはF8T2同様、当研究室内で合成したものを使用した。まず、PQT/クロロホルムの1wt%溶液を作製する。そして、60度に加熱し、完全に溶解する。この溶液をエチレングリコール上に滴下し、薄膜化した。次に、この薄膜をOTS処理したシリコン基板に転写し、最後に金電極を蒸着した。金電極のチャンネル長、幅はそれぞれ20  $\mu\text{m}$ , 2mmである。

エチレングリコール上に滴下したPQTは均一な膜厚をもって展開した(図4.13)。偏光板を通して観察したところ、図4.14, 4.15に示すとおり高い配向性を持つ事が分かった。また、配向の向きが同心円状になっている事も分かった。

図4.17の $I_{\text{DS}} - V_{\text{GS}}$ 曲線の線形領域から移動度を見積もると、 $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られた。

従来の研究 [27] では、ナノPQT分散液を用いたスピコート法による約20-50nmの膜厚で $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られている。本研究のFTMにより薄膜を作製すると、ナノ分散液を必要とせず $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られた。このことから、FTMは、低濃度の溶液から高配向性薄膜を作製するために有効であることが分かった。

図4.17の $V_{\text{GS}} - I_{\text{DS}}$ 曲線から見積もると閾電圧は $V_{\text{th}} = -3\text{V}$ である。



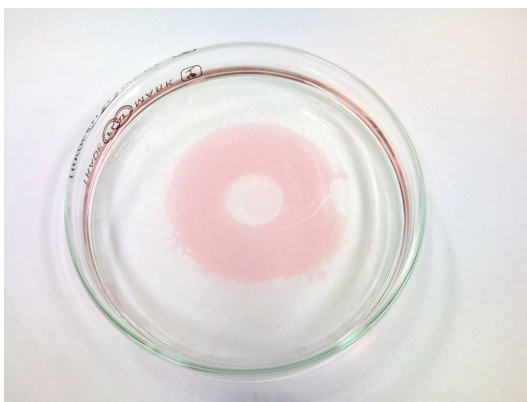


図 4.13: 展開したPQT 薄膜

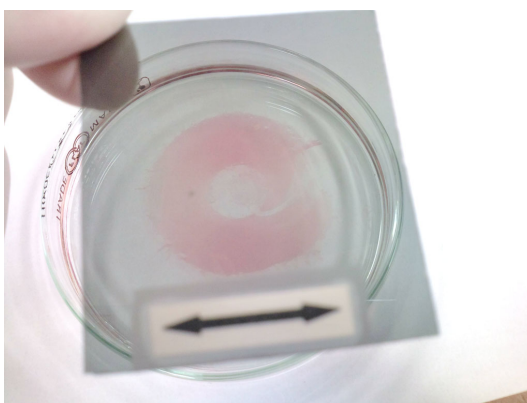


図 4.14: PQT 薄膜の偏向 (平行)

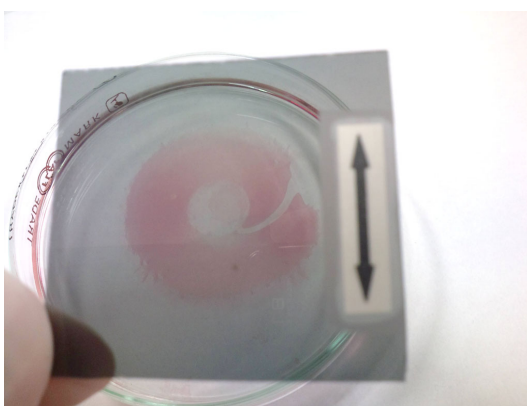


図 4.15: PQT 薄膜の偏向 (垂直)

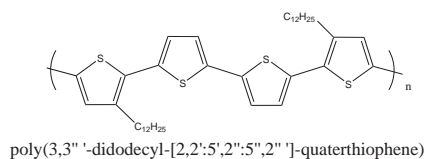


図 4.16: PQT

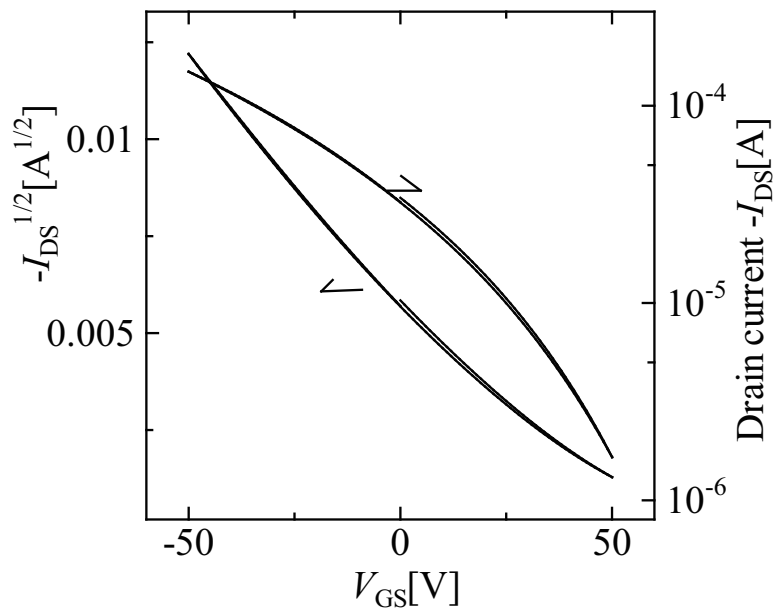


図 4.17: PQT FET の伝達特性  $V_{GS} = -50V$

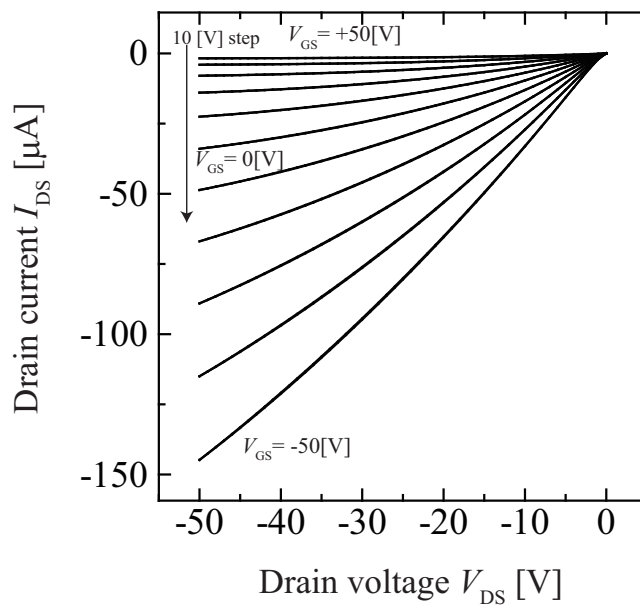


図 4.18: PQT FET の出力特性

## 4.5 自立薄膜転写法を用いたPQTとP3HT FETの異方電導特性

Kinderらの研究例 [28] にみられるように, F8T2 摩擦転写薄膜などの高い配向性を示す薄膜において電気的特性に異方性があることが報告されている. 本研究においても P3HT や PQT などの FTM 薄膜で高い配向性が確認できている. ここでは, その薄膜が持つ電気的異方性について調査を行ったのでそのことについて報告する.

PQT, P3HT とも, 1 wt% のクロロホルム溶液を作成し, エチレングリコール上に滴下, 形成した自立膜を疎水化した Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に転写した. 電極には金を用いた.

自立膜を作成する際, PQT, P3HT ともエチレングリコール表面に滴下した溶液を中心として放射状に薄膜が成長した. 成長した薄膜の透過光を偏光板を用いて確認したところ, 溶液を滴下した点を基準として同心円状に分子が配向している事が確認できた.

日本分光紫外可視分光光度計 (V-570) と偏光プリズムを用いて PQT 配向膜の分光吸収を調べた. その結果を図 4.19 に示す. この図から, PQT 配向膜の分子鎖方向の吸収は垂直方向と比べ, より高い吸収を示し, 低エネルギー側に主な吸収がある事が分かる.

ここで, 図 4.20 のように分子の向きと金電極の向きを定義した. 図 4.21, 図 4.22 に PQT の伝達特性と出力特性を示す. チャネル方向と平行な向きに分子の配向がある場合は, チャネル方向と垂直な向きに分子の配向がある場合に比べ, 高い On 電流を示す事が分かる. 同様に図 4.23, 図 4.24 に示す P3HT の場合も, チャネル方向と平行な向きに分子の配向がある場合, 高い On 電流を示す.

これらの伝達特性から移動度と ON/OFF 比を見積った. その結果を表 4.2 に示す. PQT では, 異方性によって移動度が 2 桁異なった. また, ON/OFF 比も 100 倍以上の差異がみられた. 逆に, P3HT の移動度は 1 桁程度異なったものの ON/OFF 比に差はみられなかった.

以上のことから, FTM 法により作成した薄膜も, 摩擦転写法などの高配向性薄膜と同じく, 分枝鎖方向に高い移動度を示すことがわかった. また, PQT と P3HT を比較すると, より高い配向性を持つ PQT が高い異方性を示すことがわかった.

表 4.2: 電気的特性

Materials	Direction	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	ON/OFF ratio
PQT	//	$1.5 \times 10^{-3}$	3000
	⊥	$4.4 \times 10^{-5}$	20
P3HT	//	$1.1 \times 10^{-2}$	17
	⊥	$2.2 \times 10^{-3}$	23

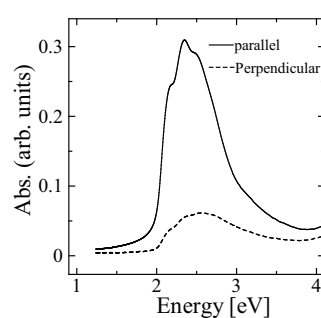


図 4.19: PQT 配向膜の偏向吸収波形

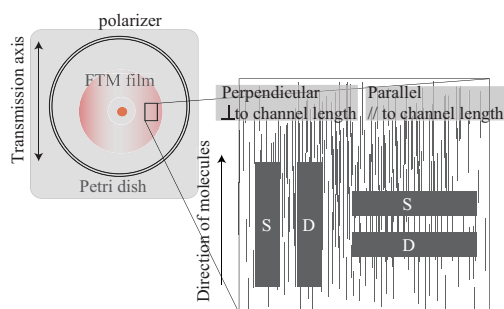


図 4.20: 薄膜の分子鎖と電極の向き

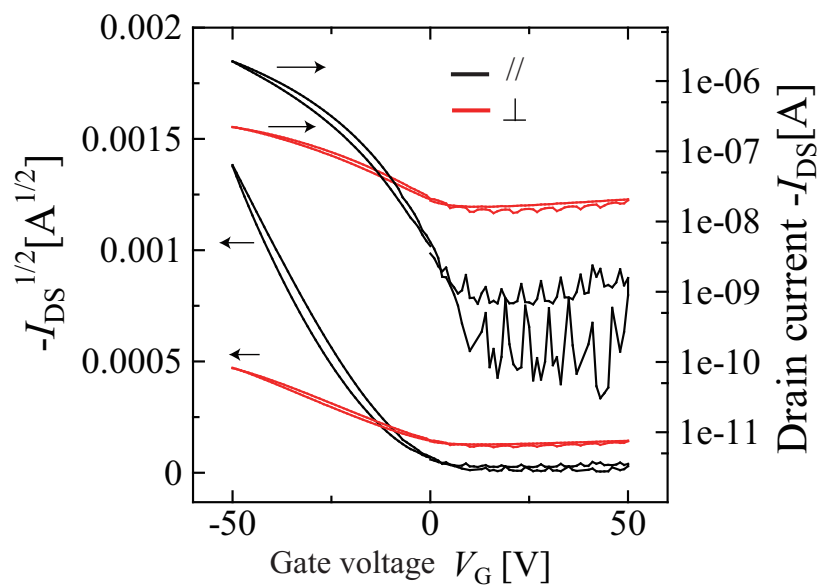


図 4.21: PQT FTM 薄膜の伝達特性

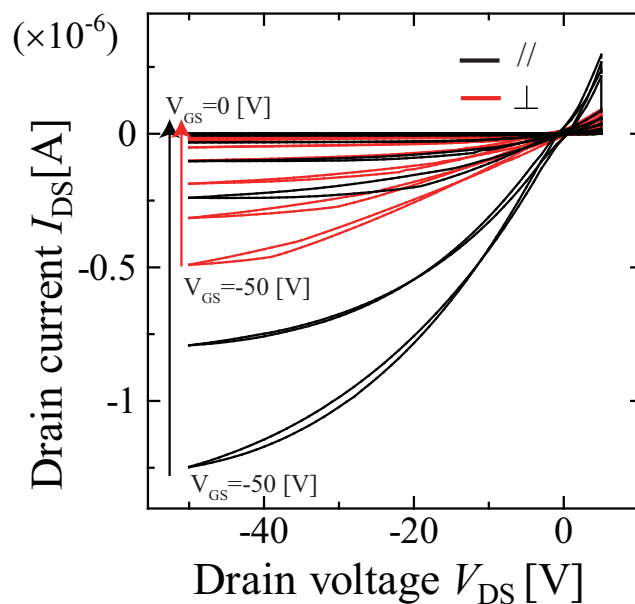


図 4.22: PQT FTM 薄膜の出力特性

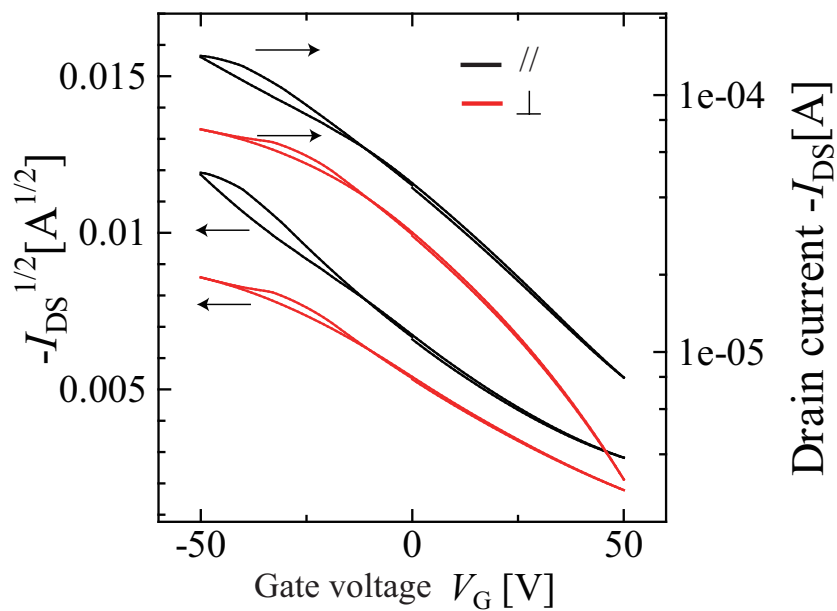


図 4.23: P3HT FTM 薄膜の伝達特性

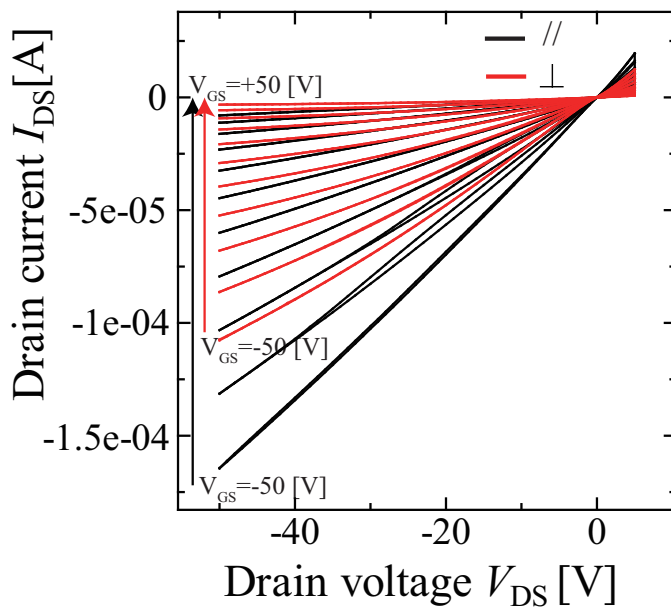


図 4.24: P3HT FTM 薄膜の出力特性

## 4.6 結言

本章においては、非水系の貧溶媒であるエチレングリコール上に有機半導体材料の薄膜を作製し、その薄膜の持つ配向性や電気的特性について検討した。ここで、本章において得られた知見について要約する。

(Floating film Transfer Method)FTM とは貧溶媒上に有機トランジスタ材料の溶液を滴下することにより、自立膜を作製し、その自立膜を利用して OFET を作製する手法である。

P3HT OFET において、FTM を用いた OFET は、スピコート膜と比較してホール移動度が約 1 桁上昇し、ON/OFF 比が約 20 倍になった。これは、P3HT 薄膜の配向性が向上し、薄膜内の残存溶媒が減少したことに起因する。UV-Vis. の結果、FTM を用いることで、P3HT の分子が高い配向性を示し、結晶性が向上したことが分かった。また、GIXD の結果、FTM では P3HT の側鎖を介したスタックが減少し隣接したチオフェン環の  $\pi-\pi$  スタックが増加した。UV-Vis., GIXD 双方とも、P3HT の  $\pi$  電子の広がりを促進する構造を示しており、FTM が高配向性薄膜を作製するために有効であることが分かった。

FTM が、P3HT だけでなく、他の有機導電性材料に対して効果を持つことを確認するために F8T2 と PQT を用いて OFET の作製を行った。その結果、F8T2 では、人為的に配向制御をすることなく簡単に従来の研究例と同等の  $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を持つ薄膜が得られた。また、PQT でも、ナノ粒子分散液を作製しなくても  $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が得られた。

## 第5章

# アンバイポーラ FET の作製と評価

### 5.1 緒言

アンバイポーラトランジスタの作製方法として、混合薄膜 [4, 29]、積層薄膜 [30]、単一材料薄膜 [31]、単結晶 [32] が挙げられる。この中で、最も高い移動度を持つ手法は、ルブレンの単結晶を用いた手法である [32]。電子、ホール移動度はそれぞれ  $\mu_p = 1.8\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_n = 1.1 \times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$  である。比較的高い移動度を持つ単結晶アンバイポーラトランジスタではあるが、単結晶を用いたアンバイポーラトランジスタの作製は容易ではない。まずルブレンを昇華させ、単結晶を作製した後、電極を形成した基板の上に、成長した結晶の1つを移し取らなければならない。この手法では、大量生産は不可能であり、また、フレキシブル性を有することも出来ない。また、単結晶を用いるため、閾電圧や移動度の調整が難しく、電子、ホール輸送性のバランスのとれたアンバイポーラトランジスタを作製することは難しい。

次に高い移動度を持つ手法は、F16CuPc と BP2T の積層膜である [30]。この場合、電子、ホール移動度はそれぞれ  $\mu_p = 0.04\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_n = 0.036\text{cm}^2/\text{Vs}$  である。これは、蒸着法を用いているため、電子、ホール輸送性の調整が容易である。しかし、薄膜の作製に蒸着を用いているため、高分子系の材料を用いることが出来ず、将来の印刷法による OFET の作製には適合しない。

混合膜型でもアンバイポーラ特性を得ることが出来る [4]。P3HT と PCBM を混合し、その比率を変えることで、電子、ホール移動度を任意に調節することが出来る。ただし、その欠点は混合する際に移動度が大幅に低下する点にある。混合前の PCBM が持つ電子移動度は  $1.0 \times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$  (\*Frontier



carbon, PCBM-S nanom spectra 6A000-A) であり, P3HT が持つホール移動度は  $1.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$  (\*Merck, EE97802 MW:37800) であった. だが, 混合することにより, それぞれ  $5.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $2.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$  に低下してしまう. (混合比 PCBM/(P3HT+PCBM)=0.67 の場合).

P3HT や PCBM のキャリア移動度は, その純度に大きく影響される [44, 52]. そこで, PCBM と P3HT を積層化させる事により, キャリアパスを分離させ, より高い移動度を持つアンバイポーラトランジスタを作製する. ここでは, スピンコート法と FTM を併用し, 溶液法で作製可能な積層型アンバイポーラを提案する.

表 5.1: アンバイポーラトランジスタの研究例

	Mixed		Bilayer	Single material	Single crystal
Semiconductor	PCBM ,P3HT[4]	PCBM ,P3HT[29]	F16CuPc ,BP2T[30]	PbPc[31]	Rubrene [32]
Electrode	Au	Al	Au	Au	Ag paste
Electron Mobility	$5.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.036	$8.3 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-2}$
Hole Mobility	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$	0.04	$7.1 \times 10^{-4}$	1.8

Unit of mobility:[ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]

## 5.2 自立薄膜転写法によるアンバイポーラ FET の作製

ここで提案するアンバイポーラトランジスタの構造を図 5.1 に示す。ゲートとして p ドープシリコン基板を用い、 $\text{SiO}_2$  絶縁膜として p ドープシリコン基板に水蒸気酸化を施した。 $\text{SiO}_2$  層の膜厚は 300nm である。その上に PCBM/クロロホルム 1wt% 溶液をスピコートし、電子輸送層とする。その上に電極を蒸着し、最後に FTM により P3HT 層を形成し、ホール輸送層とする。

本手法では、2つのキャリア輸送層の間に電極を挟む構造をとる。そうすることで、各キャリア輸送層に適した電極を配置することが出来る。また、電極の選択により、閾電圧などの調整も可能となる。ここでは、銀、マグネシウムの組み合わせと金、LiF の組み合わせを用いる。

電極を選択する際、電極のイオン化ポテンシャルと半導体の HOMO もしくは LUMO に差があると、接触界面に空乏層が形成され、接触抵抗が上昇するばかりか、電荷の注入が出来なくなってしまふ。そのため、有機半導体材料に適した電極の選択が必要となる。

図 5.2 に PCBM, P3HT, 金, 銀, マグネシウムの各準位を示す。P3HT と PCBM の積層膜を用いてアンバイポーラトランジスタを作製する場合、P3HT の LUMO をホール輸送、PCBM の HOMO を電子輸送に利用する。そこで、マグネシウムを電極に用いることで、PCBM の LUMO に対してオーミックに接合できる。そして、金を用いることで P3HT の HOMO に対してオーミックな接合化できる。しかし、金/マグネシウムおよび銀/マグネシウムの組み合わせでは、アンバイポーラ特性は得られなかった。そこで、図 5.3 の通り、フッ化リチウムと金を用いてアンバイポーラトランジスタの作製を行った。

PCBM は、製造ロットごとに異なる特性を持っていたため、金で電子を注入できるロットや、マグネシウムでしか電子の注入が出来ないロットが存在した。そこで、この問題を解決するためにフッ化リチウムを PCBM/金の界面に蒸着した。すると、ロットごとのばらつきが抑えられ、キャリア注入が可能となった。これは、フッ化リチウムが金属表面の仕事関数を浅くさせる効果を持つことに由来する。本来、PCBM は、3.7eV 付近に LUMO を持ち、金との注入障壁は 1.4eV 程度である。しかし、金との界面に強いダイポールを有するので、実際の注入障壁は低下する。この注入障壁は金蒸着の際の汚れの影響を受けやすい。そこで、フッ化リチウムを金と PCBM の間に薄く蒸着する事で安定的なダイポールを形成させ、金から PCBM への電子注入を促進させた。

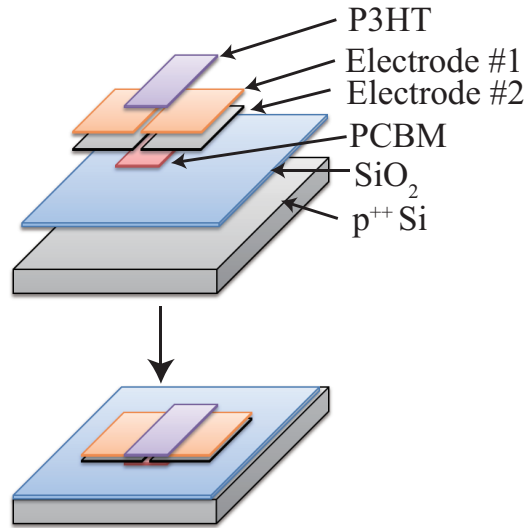


図 5.1: アンバイポーラトランジスタの構造

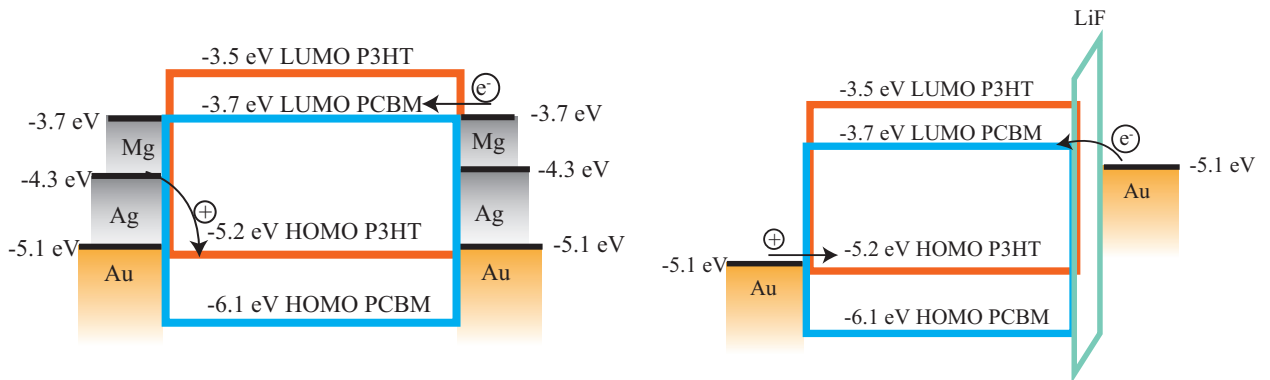


図 5.2: P3HT, PCBM の HOMO, LUMO と金属の仕事関数 [35, 35]

図 5.3: P3HT, PCBM の HOMO, LUMO と LiF, 金の仕事関数 [35, 35]

### 5.3 表面処理

積層型アンバイポーラトランジスタを作製するために、 $\text{SiO}_2$  基板の表面処理剤の選定を行った。ここでは、OFET の表面処理に良く用いられる Octyltrichlorosilane (OTS), Octadecyltrichlorosilane (ODTS), Hexamethyldisilazane (HMDS) の3種類 (図 5.4) について検討した。

$\text{SiO}_2$  基板の表面処理は、まず、親水化、洗浄処理として APM 液にて1時間洗浄後、純水で洗い、120度のホットプレートで加熱乾燥させた。その後、疎水化処理としてトルエンに基板を浸し、ごく微量の表面処理剤を滴下し、80度で1時間加熱した。

素子構造は、表面処理を行った  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上に 0.2wt%/クロロホルム溶液を 6000rpm でスピコートした後、LiF を 1nm、金を 40nm 蒸着した。チャンネル長と幅はそれぞれ  $20\mu\text{m}$ 、 $2\text{mm}$  である。

再現性をとるために、同様の実験を複数回繰り返した。測定の結果を、図 5.5 に示す。OTS 処理した基板が最も高い移動度を持ち、一番上の赤い線で  $8.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、次に高い移動度を示した材料が黒色で示した ODTS で  $4.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$  であった。HMDS のうち最も高い移動度で  $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$  であった。親水基板および未処理の基板では FET 特性を示さなかった。

一般的に長い側鎖を持つシランカップリング剤で表面処理を行う事により高い移動度が発揮できる傾向にある。しかし、今回は ODTS よりも OTS のほうが高い移動度を示した。疎水化処理を行う際に、ODTS を用いるとその長いアルキル鎖のために ODTS が "ろう" の様になってしまい、疎水化後の基板が白色になってしまった。そのため、反応しきれず白色化してしまった部分を綿棒で取り除かなければならなかった。

以上の実験より、OTS を表面処理剤として選択した。

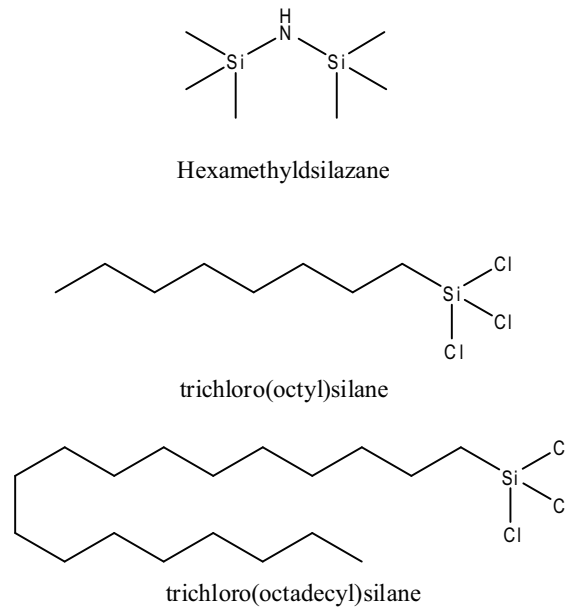


図 5.4: 表面処理剤

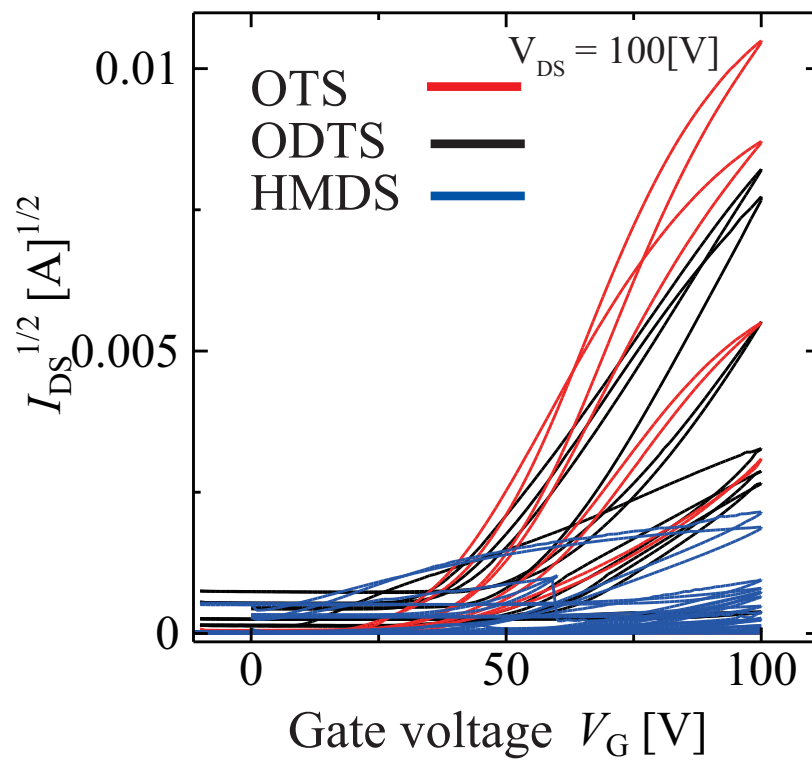


図 5.5: 表面処理が伝達特性に与える影響

## 5.4 LiF 膜厚依存性

PCBM への電子注入を促進させるためにフッ化リチウム (LiF) の膜厚依存性を調べた。基板の構造は前章と同じであり、LiF の膜厚のみを変化させた。表面処理には OTS を用いた。

その結果、図 5.6 の伝達特性が得られた。もっとも移動度が高い順から、1nm ( $8.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ )、Au のみ ( $1.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ )、2nm ( $7.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ )、10nm ( $8.9 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ) の順であった。移動度は図 5.6 の  $\sqrt{I_{\text{DS}}} - V_{\text{GS}}$  曲線の飽和領域から見積もった。

フッ化リチウムの有無と、各種表面処理剤を施した PCBM FET の電気的特性を表 5.2 に示す。表 5.2 から、OTS 処理を施した LiF/Au 電極を有する PCBM FET の移動度が最も高いことが分かる。

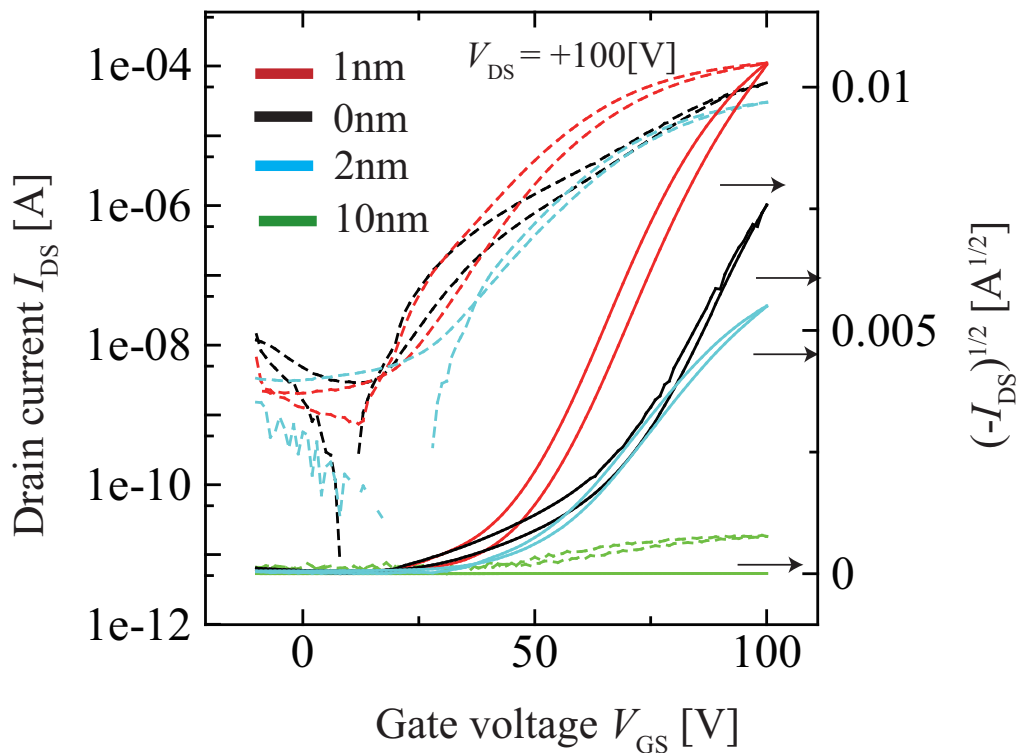


図 5.6: PCBM FET の LiF 膜厚を変化させたときの伝達特性

表 5.2: 表面処理とフッ化リチウムの有無

Device type		Electron mobility	Threshold Voltage	ON/OFF ratio
Treatment	Electrode	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$V_{\text{th}}(\text{V})$	
HMDS	Au	$6.0 \times 10^{-6}$	-	2.3
HMDS	Au/LiF	$1.5 \times 10^{-3}$	35	$1.3 \times 10^2$
OTS	Au	$1.0 \times 10^{-4}$	-9	1.6
<u>OTS</u>	<u>LiF/Au</u>	$8.6 \times 10^{-2}$	40	$1.6 \times 10^5$
ODTS	LiF/Au	$4.6 \times 10^{-2}$	38	$1.5 \times 10^5$

## 5.5 トルエンを用いた FTM 薄膜の GIXD 解析

クロロホルムなどの塩素原子を含む有機溶媒の使用は制限される方向にある．そこで，アンバイポーラトランジスタに用いるの FTM 薄膜の作製には，トルエンを用いる．トルエンを用いて作製した FTM 薄膜の GIXD プロファイルを図 5.7 に示す．面内方向 (inplane) スキャンの結果に注目すると， $q = 3.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.68 \text{ nm}$ ) と， $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 0.38 \text{ nm}$ ) にピークが見られた．また，面外方向 (out of plane) スキャンの結果に注目すると， $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.61 \text{ nm}$ ) にピークが見られた．面内スキャンから得られる情報は，基板と水平方向のスタックである．面外スキャンから得られる情報は，高さ方向のスタックである．面内スキャンの結果， $\pi - \pi$  スタックに起因する反射すなわち，基板に対して立ったチオフェン分子と，側鎖を介したスタックに起因する反射すなわち寝たチオフェン分子が確認された．だが，面外スキャンの結果，側鎖を介したスタックに起因する反射が主に検出された．このことから，トルエンを用いた FTM 薄膜も，クロロホルムで作製した FTM と同様， $\pi - \pi$  スタックに起因する横方向のスタックがメインであることが伺える．

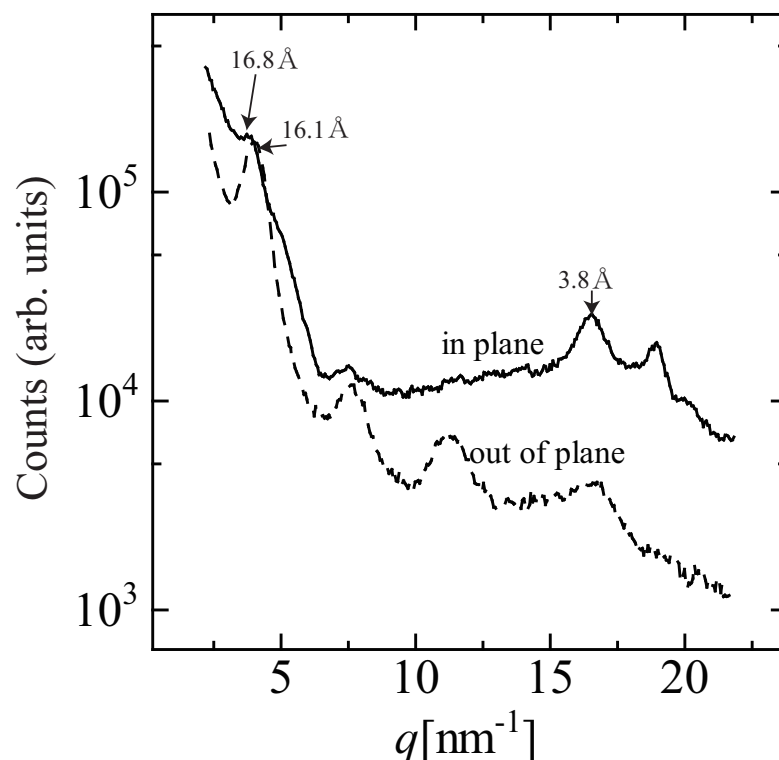


図 5.7: トルエンを用いた FTM 薄膜の GIXD プロファイル



## 5.6 トルエンを用いた FTM 薄膜の AFM 像

トルエンを用いて作製した FTM 薄膜を AFM によって解析したところ、図 5.8 の像が得られた。また、その 1 次元プロファイルを図 5.9 に示す。これらの結果、トルエンを用いて作製した FTM 薄膜は、10nm 程度の厚みを持つ P3HT の小片が鱗状に重なり出来ていることが分かった。

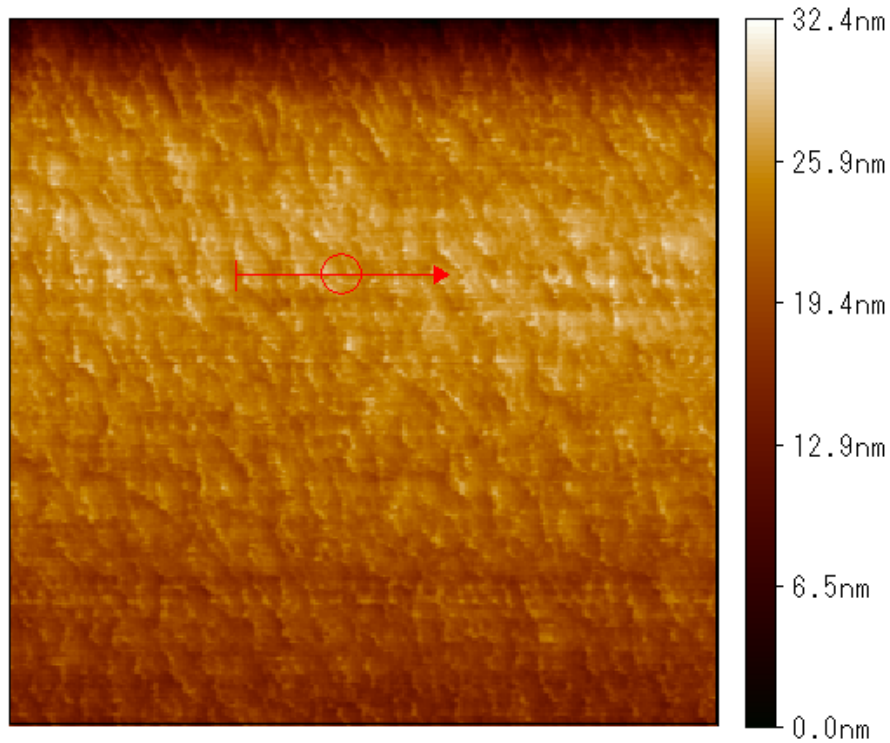


図 5.8: トルエンを用いた FTM 薄膜の AFM 像

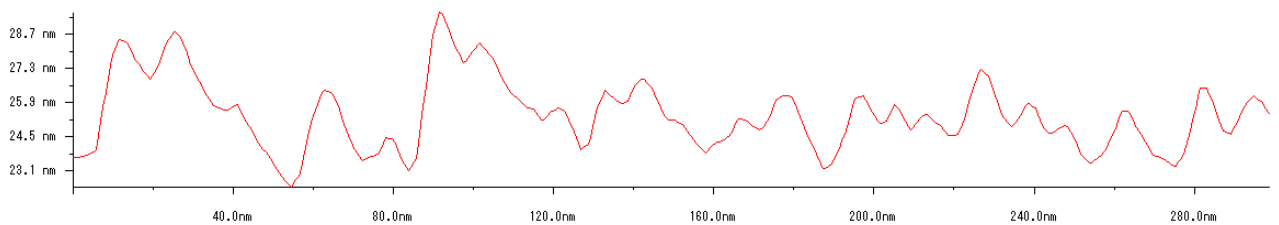


図 5.9: トルエンを用いた FTM 薄膜の AFM 像の 1 次元プロファイル

## 5.7 トルエンを用いた FTM 薄膜の電気的特性

1wt%の P3HT/トルエン溶液で作製した FTM OFET の出力特性と伝達特性を図 5.10, 5.11 に示す. 図 5.11 の  $\sqrt{I_{DS}} - V_{GS}$  曲線の飽和領域から移動度を見積もったところ,  $5.3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$  であった. これは, クロロホルムを用いた P3HT FTM 薄膜には劣るものの, スピンコート膜よりは高い移動度を示した.

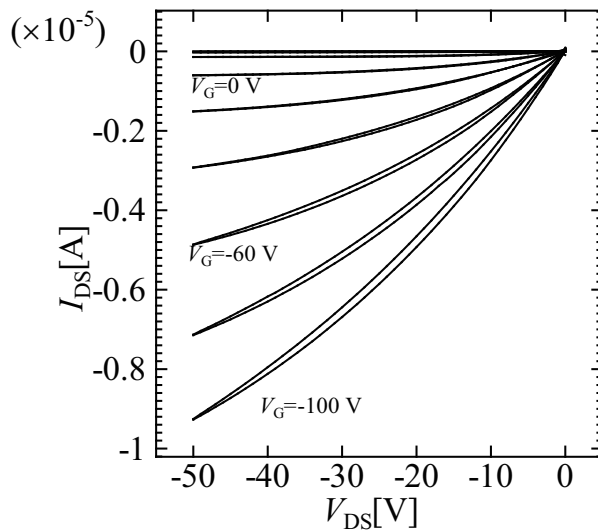


図 5.10: FTM 薄膜の出力特性

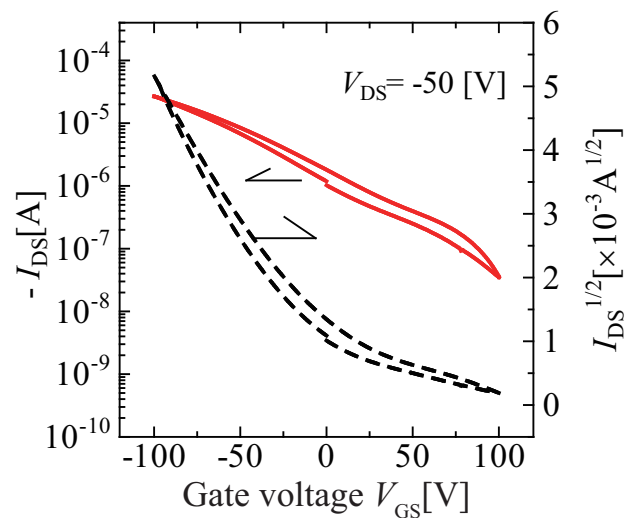


図 5.11: FTM 薄膜の伝達特性

## 5.8 金/フッ化リチウム電極を用いたアンバイポーラ FET の電気的特性評価

金/フッ化リチウム電極を有する PCBM/P3HT アンバイポーラトランジスタを、図 5.12 の構造で作製した。電極のチャンネル長、幅はそれぞれ  $20\mu\text{m}$ 、 $2\text{mm}$  である。

その出力特性を図 5.13、5.14 に示す。また、その伝達特性を図 5.15、図 5.16 に示す。

図 5.13 では、ゲート電圧が負の状態において、ホールの有機誘起が確認できる。しかし、ゲート電圧が 0 になると電子輸送性に起因するカーブが見られる。

図 5.14 では、 $V_{\text{DS}} = V_{\text{GS}}$  の領域にて飽和が見られるが、それを上回るゲート電圧を印加すると飽和が見られなくなる。

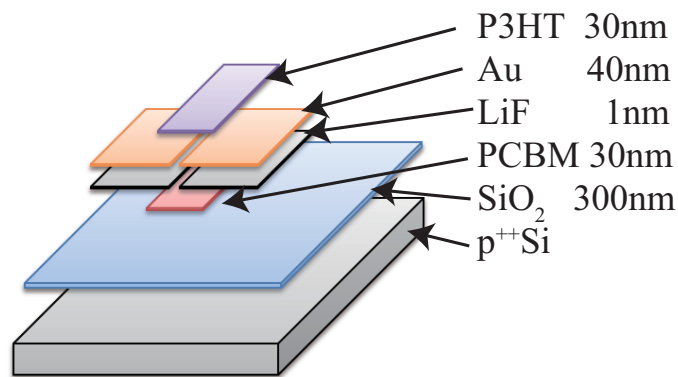


図 5.12: Ambipolar トランジスタの構造

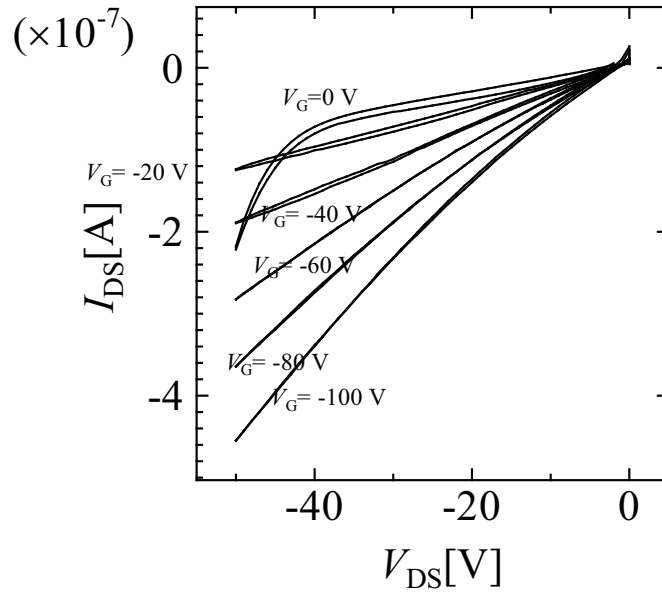


図 5.13: アンバイポーラトランジスタの p 型出力特性

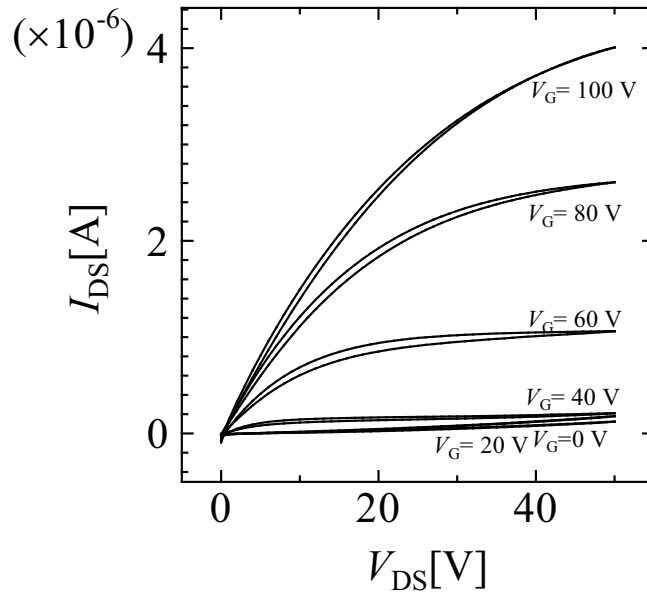


図 5.14: アンバイポーラトランジスタの n 型出力特性

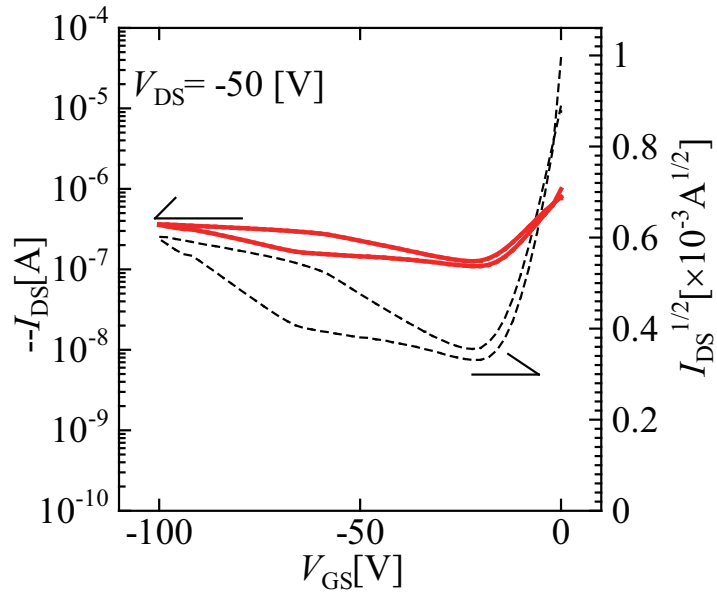


図 5.15: アンバイポーラトランジスタの p 型伝達特性

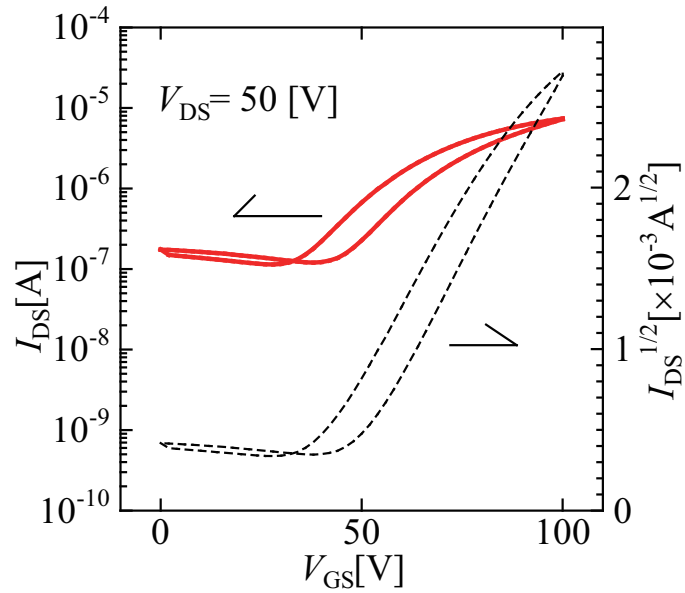


図 5.16: アンバイポーラトランジスタの n 型伝達特性

## 5.9 結言

アンバイポーラ OFET のうち，P3HT FTM 層は，トルエンを溶媒として用いた．この FTM 薄膜は，スピコート薄膜よりも高い移動度を持っていた．この現象は以下のように説明できる．P3HT のスピコート膜は，アモルファス状態で薄膜を形成している．しかし，FTM 薄膜は高結晶性薄膜が重なり合うような形状をとって薄膜を形成している．通常，P3HT は，アモルファス状態において高い移動度を持つ事は出来ない．FTM 薄膜の場合は，アモルファス領域が減少し，高結晶性領域がメジャーになることによってより高い移動度を持つ事が出来たと考えられる．

図 5.13, 5.13 に示すアンバイポーラトランジスタの出力特性において，ヒステリシス特性が得られたこれは，ダイポールの緩和により起こったと推察される．

表 5.3 に，本研究のアンバイポーラトランジスタの特性と，以前我々が行った研究の移動度および閾電圧を示し，比較する．Present Study と示した行に表している値は本研究の値である．アンバイポーラトランジスタの持つホール移動度と電子移動度およびそれぞれの閾電圧を示す．その横にホール輸送性材料である P3HT と電子輸送性材料である PCBM の単一材料で測定したときの移動度および閾値を示す．

その下の行に示されている Bilayer(Spincoat) は，以前我々が行った実験であり，PCBM をスピコートした直後，エタノールをスピコートし保護膜を形成．その保護膜が乾かないうちに P3HT 層をスピコートした．

その下に示されている Mixture も，以前我々が行った実験であり，PCBM と P3HT の混合溶液を作製し，これをスピコートすることでアンバイポーラトランジスタを作製した．

Bilayer, Mixture とともに Pristine material の状態から大幅に移動度が低下しているのに対し，本研究では移動度の低下を抑制することが出来ていることが分かる．また，Present study におけるアンバイポーラトランジスタのホール輸送性の閾電圧が，45-47[V] と高い．これは，P3HT FTM 薄膜の OFF 抵抗が低く，また，閾電圧も高いことに由来する．P3HT FTM 薄膜の作製方法を工夫することにより，更により特性を持つアンバイポーラトランジスタを作製することが出来る．

表 5.3: 以前の研究との比較

Studies		Ambipolar		Pristine material	
		Hole	Electron	P3HT (Hole)	PCBM (Electron)
Present study	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$3.3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-2}$
	$V_{\text{th}}$	45 ~ 47	29	10	40
Bilayer[37, 38] (Spin coat)	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$3.6 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-2}$
	$V_{\text{th}}$	-28	26	-16	59
Mixture[39]	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$5.0 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$
	$V_{\text{th}}$	-12	10	6	22

## 第6章

# 統括

本研究をにより得られた知見を以下に記述する。

PCBMを用いてFETを作製する際に、ロットや純度、真空チャンバー内の汚染度合いによってキャリア注入できるときと出来ないときがあった。たとえば99%のPCBMを用いて金電極でキャリア注入を行おうとすると全く注入できず絶縁的性質を示した。しかし、同じ成膜条件で、金属をマグネシウムに変えるとキャリア注入が出来た。また、99.5%のPCBMを用いた場合には金電極で十分キャリアの注入が出来た。PCBMのLUMOと金のイオン化ポテンシャルの間には1.2eVもの注入障壁があるが、PCBMの強力なダイポールがこの注入障壁を低下させ、キャリアの注入を可能にした。ただ、低純度のPCBMについては、十分なダイポールが形成されず、広い空乏層が形成され、キャリア注入が行われなかったと考えられる。また、フッ化リチウムを用いた場合には、どのグレードのPCBMについても注入が出来た。これは、フッ化リチウムが金属のイオン化ポテンシャルを低下させたとともに、PCBMとの間で強力なダイポールを形成し、注入を可能にしたと考えられる。

本研究で得られた最も大きい成果としてはFTM法の完成にある。蒸着法では高分子の成膜が不可能であり、スピンコートなどの溶液法では積層化が出来なかった。本研究により、高分子の高配向性薄膜を積層することが可能になった。本研究で用いた手法は、エチレングリコール上に導電性高分子溶液を滴下することで、高配向性薄膜を作製することが出来る。また、結晶性が高いため、基板に転写する際に必要な部分だけ容易に切り取ることが出来る。また、この薄膜は、とても平坦であり、単層では色の濃淡を判別することは出来ない。本手法で高い結晶性が得られた理由として、有機半導体が疎水的性質を有していることが挙げられる。エチレングリコールは親水的な性質を持っているため、



これらが反発し合い、エチレングリコールに対して垂直に立った状態で薄膜が形成されていったと推察される。また、流れ配向もその要因と考えられる。

スピコート薄膜よりもFTM薄膜の方がヒステリシスもなく高い移動度を持った理由についても、その疎水性が挙げられる。FTMの場合は基板、薄膜とも疎水的性質を有しているため、エチレングリコールが素子に取り残されることはなかった。また、クロロホルムの蒸発速度もゆっくりであったので結晶性が向上した。溶媒が取り残されることにより発生するヒステリシスも見受けられなかった。FTMは、ドロップキャストが持つ高結晶性とLB法が持つ平滑性を兼ね備えた手法であるといえる。

最後に、FTMの応用としてアンバイポーラトランジスタを作製した。この実験では、環境を配慮し、P3HTの溶媒としてトルエンを用いた。通常、トルエンを用いたP3HTのスピコート膜では高い移動度が得られないが、本研究においてはスピコート膜と同等の特性が得られた。このことにより、FTMは、スピコートで成膜が難しい半導体に対しても有効であるといえる。更に、PQTなどの有機溶媒にあまり溶けない材料を用いた場合にも高い移動度を示した事もFTMが有効であることを示している。

アンバイポーラ特性については、P3HT薄膜の閾電圧が正方向に上昇してしまい、完全にOFFになる領域が現れないままON領域同士が重なってしまったことに起因する。これはFTMのみが持つ問題ではない。FTMを用いることにより導電性高分子は高い配向性を示す。P3HTナノファイバーなどの高い結晶性を持つ薄膜においても同様の閾電圧が上昇する報告がなされている。このOFF電流がとれなかった問題については、電極との接触界面やFTM薄膜のさらなる工夫が必要であると考えられる。

## 参考文献

- [1] S. R. Forrest: Nature 428 (2004) 911-918.
- [2] 野本和正, 八木巖, 勝原真央, 平井暢一, 野田真, 安田亮一, 森脇俊貴, 牛倉真一, 湯本昭「有機トランジスタ駆動フレキシブル有機 EL ディスプレイ」第 45 回応用物理学会スクール 次世代ディスプレイエレクトロニクス技術 2009 p55
- [3] S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta, and Y. Iwasa: Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1728.
- [4] M. Shibao, T. Morita, W. Takashima, K. Kaneto :Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L595.
- [5] Zhenan Bao, Jason Locklin: Organic Field Effect Transistors, CRC Press, pp236-237
- [6] Ioannis Kymissis, Organic Field Effect Transistors. Theory, Fabrication and Characterization., Springer 2009
- [7] 谷垣俊昭, 光・物質・生命と反応, 丸善, 1998
- [8] 東京電機大学, 半導体工学, 東京電機大学出版局, 2004
- [9] J. Zaumseil, C. L. Donley, J. Kim, R. H. Friend, and H. Sirringhaus: Adv. Mater. 18 (2006) 2708.
- [10] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen:Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 102103.
- [11] W. L. Kalb, T. Mathis, S. Haas, A. F. Stassen, and B. Batlogg: Appl. Phys. Lett. 90(2007)092104.
- [12] Y. D. Park, D. H. Kim, Y. Jang, M. Hwang:Appl. Phys. Lett. 87(2005) 243509

- [13] S. Iba, T. Sekitani, Y. Kato, T. Someya, H. Kawaguchi, M. Takamiya, S. Takagi, and T. Sakurai: Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 023509.
- [14] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa: nature mat. 3(2004)317.
- [15] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrester: Appl. Phys. Lett. 81(2002)268.
- [16] S. Nagamatsu, T. Moriguchi, T. Nagase, S. Oku, K. Kuramoto, W. Takashima, T. Okauchi, K. Mizoguchi, S. Hayase, and K. Kaneto: Appl. Phys. Express 2 (2009) 101502.
- [17] S. Nagamatsu, W. Takashima, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, K. Omote and K. Kaneto: Macromolecules 36 (2003) 5252.
- [18] J. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J. Travers and Adam Pron: Synth. Metals 156 (2006) 815.
- [19] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, and Michael F. Toney: Macromol. 38 (2005) 3312.
- [20] H. G. O. Sandberg, G. L. Frey, M. N. Shkunov, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, M. M. Nielsen and C. Kumpf: Langmuir 18 (2002) 10176.
- [21] S. L. Miller and P. J. McWhorter: J. Appl. Phys. 72 (1992) 5999.
- [22] R. Gonzalez and N. J. Pinto: Synth. Metals 151 (2005) 275-278.
- [23] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses and A. J. Heeger: Synth. Metals 146 (2004) 127.
- [24] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf and D. Neher: Adv. Funct. Mater. 8 (2004) 757.
- [25] L. Kinder, J. Kanicki and P. Petroff: Synth. Met. 146 (2004) 181.
- [26] S. P. Li, C. J. Newsome, D. M. Russell, T. Kugler and M. Ishida: Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 062101.

- [27] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu and S. Gardner: *Adv. Mater.* 17 (2005) 1141.
- [28] L. Kinder, J. Kanicki and P. Petroff: *Synth. Metals* 146 (2004) 181.
- [29] S. Cho, J. Yuen, J. Kim, K. Lee, and A. J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 153505.
- [30] H. Wang, J. Wang, X. Yan, J. Shi, H. Tian, Y. Geng, and D. Yan: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 133508.
- [31] T. Yasuda and T. Tsutsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) L595.
- [32] T. Takahashi, J. Takeya, Y. Iwasa and T. Takenobu: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 033505.
- [33] J. A. Merlo and C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19169.
- [34] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo and M. Rikukawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L872.
- [35] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch and S. Sensfuss: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 85 (2005) 13
- [36] E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf & T. M. Klapwijk: *Nature Mater.* 2 (2003) 678
- [37] K. Kaneto, M. Yano, M. Shibao, T. Morita, and W. Takashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 1736.
- [38] T. Morita, W. Takashima, and K. Kaneto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L125.
- [39] M. Shibao, T. Morita, W. Takashima, and K. Kaneto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L123.
- [40] H. Sirringhaus, 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, P. Herwig and D. M. Leeuw: *Nature* 401 (1999) 685.
- [41] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, and D. Neher: *Adv. Funct. Mater* 14 (2004) 757.

- [42] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger: *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6137.
- [43] Y. Fu, C. Lin and F. Tsai: *Org. Electron.* 10 (2009) 883.
- [44] J. A. Merlo and C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19169.
- [45] J. F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, and H. Sirringhaus: *Chem. Mater.* 16 (2004) 4772.
- [46] S. Nagamatsu, W. Takashima, and K. Kaneto: *Macromol.* 36 (2003) 5252.
- [47] T. Morita, V. Singh, S. Nagamatsu, S. Oku, W. Takashima, and K. Kaneto: will be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*
- [48] S. Greco, M. Roggenbuck, A. Optiz, W. Brütting: *Org. Electron.* 7 (2006) 276.
- [49] H. L. Cheng, W. Lin and F. Wu: *Appl. Phys.* 94 (2009) 223302.
- [50] S. Greco, M. Roggenbuck, A. Opitz, W. Brütting: *Org. Electron.* 7 (2006) 276.
- [51] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong: *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6729
- [52] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo and M. Rikukawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L872.
- [53] S. Greco, M. Roggenbuck, A. Optiz, W. Brütting: *Org. Electron.* 7 (2006) 276.
- [54] L. L. Chua: *Nature* 434(2005) 194.

## 研究業績

### 6.1 論文

1. T. Morita, W. Takashima, and K. Kaneto, Characteristics of field effect transistors based on fullerene derivatives: Jpn. J. Appl. Phys, 46 (2007) L256.
2. T. Morita, V. Singh, S. Nagamatsu, S. Oku, W. Takashima, and K. Kaneto, Ambipolar Characteristics of Solution Processed Bilayer Field Effect Transistors based on Poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivatives.: 2008 MRS Fall Meeting Symposium H proceedings. Vol. 1115 H05 pp.43.
3. T. Morita, V. Singh, S. Nagamatsu, S. Oku, W. Takashima, and K. Kaneto, Enhancement of transport characteristics in Poly(3-hexylthiophene) films deposited with Direct Film Transfer Method: Appl. Phys. Express 2 (2009) 111502.
4. T. Morita, V. Singh, S. Nagamatsu, S. Oku, W. Takashima, and K. Kaneto, Characteristics of Ambipolar Field Effect Transistors based on Bilayer of Poly(3-hexylthiophene) and Fullerene derivative Films: Jpn. J. Appl. Phys, 出版予定

### 6.2 賞

1. 森田壮臣, 奥慎也, Singh Vipul, 永松秀一, 高嶋授, 金藤敬一, フラーレン誘導体とポリチオフェンの新規薄膜作製法とアンバイポーラトランジスタ特性, 第46回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2009年7月11日

### 6.3 研究経費

1. 2007年度 博士後期支援経費: 森田壮臣, 有機薄膜トランジスタの積層化による革新機能の探索  
2007年7月5日
2. 池谷科学技術振興財団単年度: 森田壮臣, 直接薄膜転写法を用いた導電性高分子電子デバイスの  
信頼性向上 2009年4月1日

### 6.4 国際会議

1. Takeomi Morita, Masayuki Tanaka, Wataru Takashima, and Keiichi Kaneto, ポスター発表,  
Characteristics of Organic FET using fullerene derivatives, The International Conference on  
Science and Technology of Syntheric Metals, ダブリン アイルランド, July2-7 2006 .
2. Takeomi Morita, Masayuki Tanaka, Wataru Takashima, and Keiichi Kaneto, ポスター発  
表, Characteristics of Bilayer Field Effect Transistors in Poly(3-hexylthiophene) and Fullerene  
Derivatives Fabricated by Solution Process , Fourth International Conference on Molecular and  
Bioelectronics, 東京大学, Mar.14-16 2007.
3. Takeomi Morita, Masayuki Tanaka, Wataru Takashima, and Keiichi Kaneto, ポスター  
発表, Characteristics and Light Illumination Effects of Field Effect Transistors in Poly(3-  
hexylthiophene) and Fullerene Derivative (PCBM) Composite Films, International Symposium  
on Compound Semiconductors, 京都大学, Oct.15-18 2007.
4. Takeomi Morita, Shinya Oku, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto, ポス  
ター発表, Ambipolar Characteristics of Solution Processed Bilayer Field Effect Transistors,  
MRS Fall meeting, Boston United States, Dec. 1-5 2008.
5. Takeomi Morita, Shinya Oku, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto, ポス  
ター発表, Ambipolar Field Effect Transistors with Solution Processed Bilayer Structure, 18th  
Iketani Conference, 淡路島, Oct.21-23 2008.

6. Takeomi Morita, Shinya Oku, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto, ポスター発表, Ambipolar characteristics of field effect transistors based on Poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative bilayer films, Fifth international conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 宮崎, Mar. 15-18 2009.
7. Takeomi Morita, Shinya Oku, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto, ポスター発表, Large Carrier Mobility in Poly(3-hexylthiophene) FET Fabricated by Direct Film Transfer Method, Lenne French, 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, Renne French, Oct. 25-31 2009.
8. Takeomi Morita, Shinya Oku, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto, ポスター発表, Morphology and Large Field Effect Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Film Fabricated by a New Direct Film Transfer Method, 2009 MRS Fall Meeting, Boston United States, Nov. 30 - Dec. 4 2009.
9. Takeomi Morita, Shinya Oku, Shuichi Nagamatsu, Wataru Takashima, Keiichi Kaneto, 口頭発表, Large Field Effect Mobility of Poly (3-hexylthiophene) Film Fabricated by a New Floating Film Transfer Method, India- Japan Workshop On Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation, New Delhi India, Dec. 17-20 2009.

## 6.5 国内学会

1. 森田壮臣, 矢野 誠, 岡内辰夫, 高嶋 授, 金藤敬一, オリゴチオフェン誘導体の電気的特性, 武蔵工大, 2006年3月26日.
2. 森田壮臣, 高嶋 授, 金藤敬一, 新規な有機半導体による FET 特性, 北九州国際会議場, 2006年7月8日.
3. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 溶液プロセスを用いた積層型 FET の電気的特性, 秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会, 北海道工大, 2007年9月4 - 8日.



4. 森田 壮臣, 高嶋 授, 金藤 敬一, ポリヘキシルチオフェンとフラレン誘導体複合膜のキャリアー輸送特性, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大, 2007 年 9 月 19 - 21 日.
5. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 溶液プロセスを用いた積層型 FET のアンバイポーラ特性, 春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 2008 年 3 月 27 - 30 日.
6. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 溶液プロセスを用いた積層型 FET のアンバイポーラ特性, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2008 年 7 月 5 日
7. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 溶液プロセスを用いた積層型 FET の構造評価, 秋季 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 2 - 5 日.
8. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 溶液プロセスを用いた積層型 FET のアンバイポーラ特性, 第 57 回高分子討論会, 大阪市立大, 2008 年 9 月 24 - 26 日.
9. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, P3HT の転写薄膜を用いた積層型アンバイポーラ FET の電気的特性, 春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大, 2009 年 3 月 30 - 4 月 2 日.
10. 森田壮臣, 奥慎也, Singh Vipul, 永松秀一, 高嶋授, 金藤敬一, フラレン誘導体とポリチオフェンの新規薄膜作製法とアンバイポーラトランジスタ特性, 北九州国際会議場, 2009 年 7 月 11 日 .
11. 森田壮臣, 奥慎也, Singh Vipul, 永松秀一, 高嶋授, 金藤敬一, フラレン誘導体とポリチオフェンの新規薄膜作成法とアンバイポーラトランジスタ特性, 第 46 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2009 年 7 月 11 日.
12. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, P3HT 転写薄膜を用いた FET の電気的特性, 秋期第 70 回 応用物理学学会 学術講演会, 富山大学, 2009 年 9 月 8 - 11 日.
13. 森田壮臣, 奥慎也, Singh Vipul, 永松秀一, 高嶋授, 金藤敬一, 浮遊薄膜転写法による有機薄膜トランジスタの輸送特性向上, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010 年 3 月 17 - 20 日.

14. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 共役ポリマーの階層ナノ界面における新規電子機能の創成, 次世代共益ポリマーの超階層制御と革新機能 第6回公開シンポジウム, 京都大学, 2008年1月28日.
15. 森田壮臣, 奥 慎也, 永松秀一, 高嶋 授, 金藤敬一, 共役ポリマーの階層ナノ界面における新規電子機能の創成, 次世代共益ポリマーの超階層制御と革新機能 第7回公開シンポジウム, 山形, 2008年6月.

## 6.6 RA など

応用物理学会 M& BE 分科会の国際学会用のウェブサイトを構築し, 無事成功した.

## 謝辞

本研究は九州工業大学生命体工学研究科 金藤敬一 教授，高嶋授 准教授，永松 秀一 助教の懇切丁寧なるご指導の下に作製しました．多くのご意見，ご検討を頂きましたことに心から感謝申し上げます．

兵庫県立大学 小野田光宣 教授，九州工業大学 早瀬修二 教授，安田隆准 教授，高嶋授 准教授にはご多忙の中論文の審査を快諾して頂き，論文に関する多くのアドバイスも頂きましたことに心から感謝申し上げます．

研究費を援助いただいた池谷科学技術財団，九州工業大学に心から感謝申し上げます．

本研究をサポートしてくれた金藤研究室のメンバーや，激励していただいた九州職業能力開発大学の先生方，暖かく研究を見守っていただいた家族や友人たちにも心から感謝申し上げます．