

博士学位論文

有機半導体の分子ドーピングと
有機トランジスタへの応用に関する研究

東北大学大学院工学研究科

博士課程後期3年の課程

電子工学専攻

但木 大介

Study on Molecular Doping of Organic Semiconductors and Its Application to Organic Transistors

ABSTRACT : Organic transistors in which organic materials are used as active layers are widely studied because they have a potential to realize a flexible, light-weight and large-area organic devices. A metal such as gold (Au) is generally used as source and drain electrodes for organic transistors, and a drain current flows in the organic active layer by carrier injection at metal/organic layer interface. However, it is costly to use metals for transistors and it is required to fabricate those more briefly. Therefore, it is very important to fabricate a transistor in which all of the layer including electrodes are based on organic materials. Molecular doping is a technique which is well known that it can endow organic semiconductors behaving like insulators with conductivity, by a charge-transfer process. In this study, we focused on a transistor in which an only one organic semiconductor material is used and part areas of the layer are made to be conductive by molecular doping. This is so-called a p⁺-i-p⁺ type of all-organic transistor. We at first tried to investigate mechanisms of molecular doping for application to their electrode (p⁺) layers. We used regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) as an organic semiconductor polymer which is famous and able to be easily dissolved in many organic solvents, and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ) as an p-type dopant for P3HT. We observed a doped layer formed by drop-casting a mixed solution (P3HT/Chloroform and F₄-TCNQ/Chloroform) on substrate and subsequently annealed, using MIR-IRAS (Infrared absorption spectroscopy in multiple internal reflection geometry) measurement. As a result of analysis, it was found that almost all of F₄-TCNQ molecules were anionized by doping. This indicates the same number of carriers (holes) were generated in P3HT due to the fact that F₄-TCNQ accepted electrons from P3HT. This number was also directly proportional to doping concentration of F₄-TCNQ. Secondly, we investigated a conductivity of the doped layers by using four probe method, and found that a value was proportional to the square of doping concentration. From these results, we concluded that carriers (holes) are actually generated by F₄-TCNQ-doping into P3HT, and they played an important role in an increase of conductivity. We also considered that carrier mobility was also increased with doping concentration, because conductivity depends on carrier mobility as well as carrier density. At last, we examined a height of potential barrier formed at p⁺/i layer interface. XPS spectra of doped layers were measured and a shift level of HOMO was estimated, which corresponds to a shift of an ionization potential. The estimated value was about 0.7 eV, that almost reached a midgap of P3HT (~1.0 eV). This barrier seems to be enough to control carriers, while an existed potential barrier at Au/P3HT interface is around 0.2 eV. From these measurements, we obtained several fundamental knowledge about mechanism of molecular doping. One was that p⁺ layers were able to be used as electrodes in a p⁺-i-p⁺ type of transistor, and the other was that its type of transistors were expected to be driven properly by controlling a potential barrier at p⁺/i layer interface. Based on these results, we actually fabricated a p⁺-i-p⁺ type of P3HT transistor by a patterning process using photolithography technique. The most essential point of this fabricating process was a technique of patterning of p⁺ layer. This process was quite difficult because the organic layer was easily reacted with other organic layers such as photoresist layers. We solved this problem by inserting SiO₂- and Al-evaporated layers between the p⁺ layer and photoresist one, and succeeded in a reproducible fabrication of a p⁺-i-p⁺ type of transistor which has a channel of at least 30 μm length. We examined FET characteristics of the fabricated transistor, and found that it exhibited a p-type channel operation. The mobility estimated from a transfer characteristic was higher than one of a conventional P3HT transistor using Au electrodes, by one order of magnitude. Thus, it is expected that a contact (junction) resistance at p⁺/i layer interface is lower than one at Au/P3HT layer interface, though a potential barrier of the former (~0.7 eV) was higher than one of the latter (~0.2 eV). We suppose that the system of controlling carrier density by adjusting a potential barrier is more effective than one of carrier injection at metal/organic layer interface. On the other hand, the FET characteristics were getting worse as channel length decreased, indicating that the formation of p⁺/i layer interface was not enough to control flowing carriers. Furthermore, there was another problem of diffusion of F₄-TCNQ to i-layer, caused by heating samples or measuring transistors. This indicates that F₄-TCNQ dopant is able to easily move between P3HT layers. Accordingly, we confirmed that a p⁺-i-p⁺ type of all-organic transistor was able to be operated properly and its characteristics exhibited a higher performance than one of conventional transistor using metal electrodes, while we found there existed several problems for application to organic devices. These results can be a quite important guideline for researches on application of all-organic transistors to organic devices.

目次

第 1 章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-1-1 有機エレクトロニクス	1
1-1-2 有機トランジスタ	2
1-1-3 有機トランジスタの動作機構	4
1-1-4 分子ドーピング	7
1-1-5 p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタ	8
1-2 研究目的	10
1-3 本論文の構成	10
第 2 章 分子ドーピングとその機構	13
2-1 本研究で用いた有機材料	13
2-2 ドーピング膜の電極層への応用	16
2-2-1 多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) の原理	17
2-2-2 MIR-IRAS を用いた測定の方法	18
2-2-3 ドーピング濃度と生成されたキャリア数の関係	20
2-2-4 分子ドーピングの機構に関する考察	24
2-2-5 ポーラロンバンドの形成に関する考察	28
2-2-6 膜の導電率の測定	31
2-2-7 膜の移動度の上昇に関する考察	32
2-2-8 電界効果ドーピングに関する検証	35
2-3 p ⁺ /i 層界面に形成されるポテンシャル障壁	39
2-4 まとめ	41

第3章 有機トランジスタの作製プロセス	43
3-1 全滴下型の p^+i-p^+ 型トランジスタ	43
3-2 有機層のパターニング	47
3-3 p^+i-p^+ 型トランジスタの作製 (1) ～チャンネル部分の形成～	57
3-4 p^+i-p^+ 型トランジスタの作製 (2) ～電極配線部分の確保～	60
3-5 まとめ	63
第4章 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの特性評価	65
4-1 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの特性	65
4-2 FET 特性に関する考察	68
4-3 i 層の熱処理による特性への影響	74
4-4 トランジスタ動作時における特性の低下	77
4-5 Post-doping 型トランジスタの作製	79
4-6 まとめ	83
第5章 結論	85
研究業績	87
謝辞	90

図表目次

表 1.1	低分子系材料と高分子系材料.....	4
図 1.1	無機半導体と有機半導体の電子構造.....	5
図 1.2	有機電界効果トランジスタの動作モデル.....	6
図 1.3	p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの推測バンド図.....	9
図 2.1	ポリチオフェンの分子構造 (R = C ₆ H ₁₃).....	14
図 2.2	F ₄ -TCNQ の分子構造.....	15
図 2.3	P3HT/クロロホルム溶液の様子.....	15
図 2.4	F ₄ -TCNQ/クロロホルム溶液の様子.....	15
図 2.5	混合されたドーピング溶液の様子.....	16
図 2.6	10 wt% のドーピング溶液の様子.....	16
図 2.7	多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) の原理.....	17
図 2.8	ドーピング膜に対する MIR-IRAS 法による測定方法.....	19
図 2.9	MIR-IRAS 測定における系 (上面図).....	19
図 2.10	ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル.....	20
図 2.11	P3HT 側鎖の C-H 伸縮モード.....	21
図 2.12	F ₄ -TCNQ の C≡N 伸縮モード.....	21
図 2.13	P3HT の主鎖と側鎖が連動した振動モード.....	21
図 2.14	ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル (2200 cm ⁻¹ 付近).....	22
図 2.15	ドーピングにおける P3HT と F ₄ -TCNQ のバンド図の関係.....	23
図 2.16	ドーピング濃度と 2193 cm ⁻¹ のピーク強度との関係.....	24
図 2.17	ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル (1200 cm ⁻¹ 付近).....	25
図 2.18	ドーピング濃度と 1296 cm ⁻¹ のピーク強度との関係.....	25
図 2.19	それぞれの量体数における 3HT オリゴマーのモデル.....	26
図 2.20	+1 価に帯電させた 3HT オリゴマーの第一原理計算結果.....	27
図 2.21	3HT オリゴマーの量体数と 1296 cm ⁻¹ のピーク強度との関係.....	27
図 2.22	6 量体の 3HT オリゴマーと F ₄ -TCNQ との計算収束後の様子.....	28
図 2.23	ポーラロン、バイポーラロン状態における模式図.....	29
図 2.24	ドーピングの進行に伴うエネルギーバンドの模式図.....	29
図 2.25	ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル (対数プロット).....	30
図 2.26	ドーピング膜に対する四探針法による測定の回路図.....	31
図 2.27	ドーピング濃度と導電率との関係.....	32
図 2.28	5 wt% の溶液をスピコートして形成させた膜表面の様子.....	32
図 2.29	10 wt% の溶液をスピコートして形成させた膜表面の様子.....	32
図 2.30	ドーピング濃度に対する 2193 cm ⁻¹ のピーク強度と導電率との関係.....	33

図 2.31	導電性高分子におけるキャリアの伝導モデル.....	34
図 2.32	導電性高分子へのドーピングによる構造の変化.....	34
図 2.33	ドーピング膜に対して電界を印加した際の IR スペクトル.....	36
図 2.34	ドーピング膜に対して電界を印加した際の IR スペクトル (1200 cm ⁻¹ 付近).....	37
図 2.35	Au から Si 基板に対して負の電圧を印加した際に予想されるキャリアの分布.....	38
図 2.36	Au から Si 基板に対して正の電圧を印加した際に予想されるキャリアの分布.....	38
図 2.37	ドーピング膜に対する XPS 測定によって得られたスペクトル (C 1s).....	40
図 2.38	ドーピング濃度と C 1s のピーク位置との関係.....	40
図 2.39	ドーピング膜に対する XPS 測定によって得られたスペクトル (S 2p).....	40
図 2.40	ドーピング濃度と S 2p _{1/2} のピーク位置との関係	40
図 2.41	i 層と p ⁺ 層におけるエネルギーバンドの模式図	40
図 3.1	HMDS 処理の方法.....	44
図 3.2	全滴下型の p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの構造模式図 (上面図).....	45
図 3.3	全滴下型の p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの構造模式図 (断面図).....	45
図 3.4	全滴下型の p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの FET 出力特性.....	45
図 3.5	全滴下型の p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタのリーク電流に関する考察.....	46
図 3.6	p ⁺ 層上に設ける層をまとめた構造模式図	49
図 3.7	基板上に材料を真空蒸着する際の模式図.....	50
図 3.8	レーザー直接描画装置と露光の原理.....	51
図 3.9	出力電圧と焦点位置からの距離に対する露光線幅の関係.....	52
図 3.10	p ⁺ 層のパターニング形成までのプロセス手順	54
図 3.11	p ⁺ 層のパターニング形成した際の基板の様子	54
図 3.12	パターン形成された p ⁺ 層の導電性確認用の膜の寸法	55
図 3.13	パターン形成された p ⁺ 層における I-V 特性	55
図 3.14	最初からチャンネルとなる部分を開けてパターニングした場合のイメージ	56
図 3.15	チャンネルになる部分を形成するまでのプロセス手順.....	58
図 3.16	アッシングしたチャンネルとなる領域の FE-SEM 像 (2 次電子像).....	59
図 3.17	アッシングしたチャンネルとなる領域の EDX マッピング像 (C Kα1 及び Kα2).....	59
図 3.18	O ₂ プラズマアッシングによってエッチングされた表面付近のイメージ	60
図 3.19	トランジスタのチャンネル形成・配線までのプロセス手順.....	61
図 3.20	完成した p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの様子.....	62
図 3.21	完成した p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの配線図.....	62
図 3.22	完成した p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタのチャンネル付近の俯瞰図.....	62
図 4.1	作製した p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの FET 出力特性 (L = 550 μm)	66
図 4.2	作製した p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの FET 輸送特性 (L = 550 μm)	66
図 4.3	作製した p ⁺ -i-p ⁺ 型トランジスタの出力電流密度のチャンネル長依存性.....	67

図 4.4	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタのオン・オフ比のチャンネル長依存性.....	67
図 4.5	Rubrene 単結晶 FET における見かけの移動度のチャンネル長依存性	69
図 4.6	一般的な Au 電極を用いた有機トランジスタの構造模式図	70
図 4.7	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの移動度のチャンネル長依存性.....	71
図 4.8	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの各抵抗成分に関する考察.....	72
図 4.9	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタのオン抵抗の見積もり	73
図 4.10	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの TLM 法による抵抗の見積もり	74
図 4.11	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 出力特性 ($L = 30 \mu\text{m}$ ・熱処理あり).....	75
図 4.12	p^+ 層からのドーパント拡散の位置分布	76
図 4.13	p^+/i 層付近における断面 FE-SEM 像及び EDX マッピング像.....	76
図 4.14	作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 出力特性の変化 ($L = 30 \mu\text{m}$)	78
図 4.15	Pre-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの構造模式図.....	79
図 4.16	Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの構造模式図	79
図 4.17	Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの作製と配線図	80
図 4.18	Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 出力特性	81
図 4.19	Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 輸送特性	81
図 4.20	Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの作製プロセス例	82

第1章 序論

本章ではまず、有機半導体に分子ドーピングを施した層を有機トランジスタへ応用する研究を行った研究背景と目的について述べる。1-1節では研究背景として有機半導体が注目されている理由と近年の開発の流れについて説明を行い、その上で、分子ドーピング技術を用いる意義や全有機型の新たなトランジスタを構築する重要性について述べる。1-2節で本研究の目的を、1-3節では本論文の構成について述べる。

1-1 研究背景

1-1-1 有機エレクトロニクス

トランジスタ発明以来の飛躍的なエレクトロニクスの進展は、現在の情報通信技術を発展させ、我々の社会に多大なる変化をもたらしてきた。このようなエレクトロニクスの進展は、ウルトラクリーンプロセスと微細加工技術による集積回路の高密度集積化の歩みとして捉えることができ、その主役を成してきたのはシリコンに代表されるような無機半導体であると言える。今日では、更なる情報通信技術の発展により、誰もが、いつでも、どこでも自由に情報を取得・創造できるようなユビキタスネットワーク環境の実現が求められてきている。このユビキタス社会のような情報の空間的あるいは時間的な境界が明確でなくなる環境においては、情報通信技術の汎用性と多様性が求められ、人間が直接情報をやり取りするインターフェースである情報端末技術の発展が不可欠となる。そのためには、情報端末機器などを手軽に入手できるような環境が必要であり、このことから低コストかつ簡便なプロセスで素子を作製することが要求される。さらに携帯するということを考えれば、薄型で軽量、かつフレキシブル (柔軟) であることが望ましいと言える。

有機半導体はこれらの要求に応え得る素子の実現の可能性を秘めており、精力的に研究が進められている。さらに有機材料の多様性から、センシングのような新機能性デバイスの実現の可能性、さらには、有機分子そのものをデバイスとして用いる分子エレクトロニクスへの発展など、有機エレクトロニクスは、微細化を技術発展の主とする従来のシリコンテクノロジーでは成し得ない、次世代のエレクトロニクス技術へ発展するものとして期待されている分野である。

現状においては、有機半導体は既に様々な用途で実際に使用されている。そして更なるエレクトロニクスへの応用が図られている。例えば、古くから実用化されているものとしては有機感光体があり、これはレーザープリンタやコピー機のような複写機に利用されている。有機感光体は可視光を吸収して電荷を生成する性質を有しており、現在の電子写真技術の要となっている。同じく光励起による電荷生成を利用するものとして有機太陽電池が挙げられる。有機半導体の pn 接合を用いた太陽電池 [1] のほか、有機色素を用いた色素増感型太陽電池 [2] などが研究されており、シリコンよりも低コストで大面積な太陽電池の実現の可能性があることから、近年注目されている。また、1977年に発見された導電性高分子 [3] は電解コンデンサに利用されている。ポリピロールを用いたコンデンサは高周波の信号やノイズに対応でき、現在、携帯電話やパソコンには必須の電子部品である。近年の有機半導体素子の開発の中でも有機電界発光素子 [4] (有機 EL、有機発光ダイオード: OLED) の進歩は目覚ましい。有機 EL はコダック社の Tang 氏らの報告 [5] をブレークスルーとしてそれ以後急速に研究が進められた。現在はテレビをはじめ、車載用ステレオや携帯電話、PDA、デジタルオーディオプレーヤー等のディスプレイとして商品化されている。

1-1-2 有機トランジスタ

有機半導体を用いたデバイスとして、有機半導体をアクティブ層として用いたスイッチング素子である、有機電界効果トランジスタ (OFET) [6] の研究が近年広く行われている。有機半導体を用いたトランジスタを作製できれば、有機材料の特徴である柔軟性を活かした電子回路が低コストで作製可能となる。実際に、有機電界効果トランジスタを積極的に集積化する研究も進められており、大面積性を活かした圧力センサ [7] や低価格性を活かした RF タグ [8]、また有機 EL ディスプレイの駆動回路 [9] などへの応用が図られている。このように有機トランジスタはエレクトロニクスの領域をさらに広げるものとして期待されている。

ここで、有機トランジスタの開発の歴史について詳しく述べる。トランジスタの最初の報告は、1948年のベル研の Shockley、Brattain、Bardeen 氏らの点接触型のバイポーラトランジスタであった [10]。その後、1949年に Shockley 氏により接合型のバイポーラトランジスタ [11]、1952年に電界効果トランジスタ [12] が開発された。さらに 1959年にプレーナー技術によるトランジスタがテキサス・インスツルメンツ社の Kilby 氏によって開発され [13]、これが集積化へのブレークスルーとなった。半導体による集積回路が出現することで、半導体による電子回路が、従来の真空管による電子回路に完全に取って代わった。さらにその後、1960年代に実用に耐え得る安定な電界効果トランジスタが作られるようになり、

現在の集積回路の基礎は出来上がったのである。

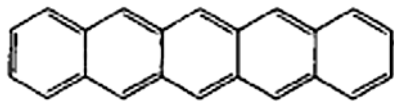
一方、有機半導体を用いたトランジスタが現れたのは比較的最近のことである。有機トランジスタの前に、まず有機材料の電気的性質に関する研究の流れを見てみると、有機材料の導電性に関しての最初の報告は、1906年における Pocchettino 氏によるアントラセンの光導電性の発見である [14]。1941年に Szent-Györgyi 氏によって、生体系において有機材料の電気伝導度が重要になるかもしれないと指摘されたものの、この分野の研究は脚光を浴びず、目立った進展はなかった。その後、英国の Eley 氏とロシアの Vartanyan 氏によってフタロシアニンの半導体性の報告 [15][16]、及び 1950年に赤松、井口氏による多環芳香族炭化水素の電気的性質の報告 [17] が成され、ここで有機半導体という言葉が使われた。その後、1977年に白川氏によって導電性高分子が開発された。そして有機材料を用いたトランジスタは 1987年になってようやく報告されることになる。

最初に報告された有機電界効果トランジスタは、電界重合で成膜されたポリチオフェンによるものである [18]。その移動度は非常に小さく、無機のトランジスタには到底及ぶものではなかったが、大面積な集積回路を安価でかつ簡易なプロセスによって実現し得る、次世代エレクトロニクスを創生できるものとして期待された。有機トランジスタとして初めて発表されたときの移動度は $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であったが、現在では低分子系の Pentacene を用いたトランジスタがホール移動度 $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超え、a-Si と同等の水準となっている。さらにポリマー (高分子系) においても、Regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) のトランジスタでのホール移動度がおよそ $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という報告もある [19]。そして n 型として駆動するフラーレンを用いたトランジスタでの電子移動度が $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という報告も成された [20]。このように移動度が実用に耐え得る値にまで高まってきたことで、有機トランジスタへの期待がさらに高まっている現状にある。

有機半導体で素子を作製する場合、使用する材料として低分子系有機半導体と高分子系有機半導体のいずれを用いるかの選択が重要になってくる。低分子系材料とは分子量 1000 程度以下の比較的小さな有機分子を指し、高分子系 (ポリマー) 材料とはモノマーが多数重合した分子であり、分子量が 1 万以上の大きなものを指す。この材料の選択は主に有機薄膜を成膜するときのプロセスに関わってくる。低分子材料は溶媒への溶解性に乏しく、分子量が比較的小さいため、成膜は真空蒸着法によって行う。一方、高分子系材料は側鎖に適切な置換基を導入することで溶媒への溶解性が増し [21]、スピコートやインクジェットのような印刷プロセスが可能となるため、真空装置を用いる必要がなくなる。従って、高分子材料は低分子材料に比べ、低価格性・簡易プロセス・大面積性といった有機材料の特徴を最大限に活かすことができる。現状では表 1.1 に示すように低分子材料の方が、移動度が高く、安定性も優れているが、上述の理由から将来的に有利なのは高分子系材料であると言える。

表 1.1 低分子系材料と高分子系材料

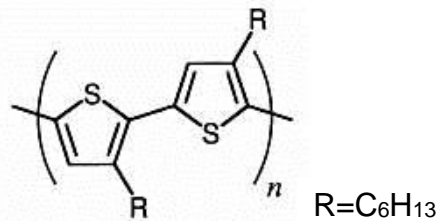
	代表的な有機分子			成膜法
低分子系	(a) Pentacene	p 型	6 cm ² /Vs [22]	真空蒸着
	(b) C ₆₀	n 型	1.4 cm ² /Vs [20]	
高分子系 (ポリマー)	(c) rr-P3HT	p 型	0.2 cm ² /Vs [19]	スピコート 印刷工程



(a) Pentacene



(b) C₆₀



(c) Regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT)

1-1-3 有機トランジスタの動作機構

本項では、一般的な有機トランジスタの動作機構について述べる。まずは、有機半導体が無機半導体と異なる点について説明する。シリコンに代表される現在の無機半導体というのは量子力学、電磁気学、半導体物性を基礎として、理論が高度に確立しており、半導体工学という学問体系を作るに至っている [23]。無機半導体は、伝導電荷の起源、電気伝導現象、エネルギーバンド理論などの知見が良く理解され、体系化されているため、電子デバイスの精密な設計が可能となっている。トランジスタやダイオードなどといった半導体デバイスは、このような半導体材料の持つ物性を理解し、巧妙に利用したものと言える。

有機半導体で電子デバイスを作製する場合でも、有機分子の物性を理解していれば、その有機半導体の特性を活かしたデバイス設計が可能であると考えられる。しかしながら、有機半導体は、無機半導体のようにキャリア濃度の制御法や電気伝導現象、電子構造の詳細があまり明らかにされておらず、素子特性の制御法が十分には確立していない。例えば、有機半導体それ自体には不純物が存在しておらず、絶縁体として振舞うため、デバイスとしての特性は電極からのキャリア注入特性に大きく依存する。そのため、p型とn型のどちらとして動作するかは、電極から電子とホールどちらが注入しやすいかで決まってしまう。また、現在作製されている一般的な有機電界効果トランジスタは蓄積領域でのみ動作し、空乏状態から反転状態にはならない。このように無機半導体の理論だけでは説明できない現象が多く存在するのが現状である。

無機半導体と有機半導体で最も異なるのは、結晶の電子構造である。単結晶シリコンのような共有結合性の結晶では、原子が周期的に配列しているため、電子の波動関数は原子間で互いに十分重なり合い、バンド構造を成している。そのため、伝導帯に電子を得るか、価電子帯にホールを得るかさえすれば、結晶中をキャリアが自由に動き回ることができる。これに対して有機結晶は、分子がファン・デル・ワールス力によって凝集している。このため個々の分子内では電子の波動関数が重なっているが、分子と分子の波動関数の重なりは、無機半導体の単結晶に比べてかなり小さいものとなる (図 1.1 [24])。

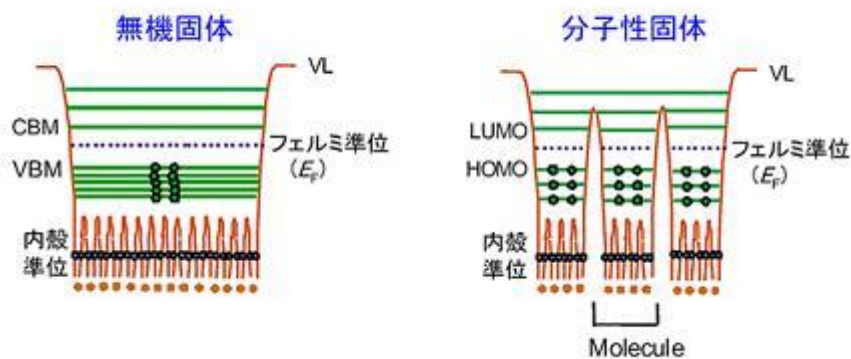


図 1.1 無機半導体と有機半導体の電子構造

ここで、伝導キャリアの動きに注目して有機トランジスタの動作機構を検討してみる。図 1.2 に一般的な有機電界効果トランジスタ（トップコンタクト・ボトムゲート型）のモデルを示す。トランジスタとして動作している状態を考えると、キャリアはソース電極からアクティブ層である有機半導体層へと注入され、絶縁層と有機半導体層との界面のチャンネル部分に蓄積された後、ドレイン電極へ流れていくと考えられている。

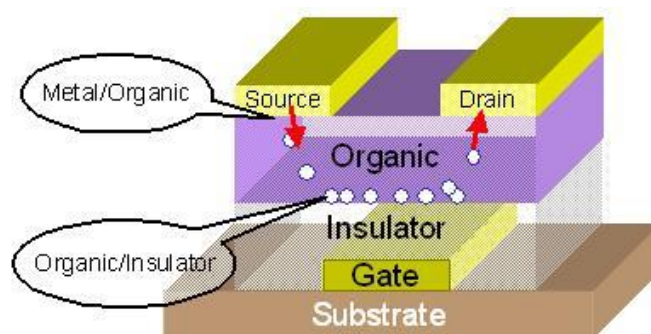


図 1.2 有機電界効果トランジスタの動作モデル

金属／有機半導体界面に関しては、その金属の仕事関数と有機分子のエネルギー準位、すなわち最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) とによって形成されるエネルギー障壁にデバイス特性が強く依存していることが知られている。そこで、金属と有機半導体によって特性を制御することや [25][26]、電極界面を修飾することによってキャリアの注入障壁を制御する試みが成されている [27][28]。ここで、有機トランジスタの動作に寄与するキャリアの起源として考えられるもう 1 つの存在が、不純物によって供給されるもの [29] である。すなわち、アクティブ層に対して意図的なドーピングを施すことによって生成されるキャリアである。このドーピングの技術に関しては、無機半導体においては前述の通り、電気伝導現象やエネルギーバンド理論などの確立した知見に基づき、フェルミレベル、キャリア密度、空間電荷の分布などの各パラメータを参考にしつつ適切に用いられている。これをエネルギーバンド理論に基づいて具体的に述べれば、ドナーやアクセプタのような不純物準位から熱励起によって伝導帯に伝導電子が供給、または価電子帯にホールが供給されることに対応し、実空間で理解するならば不純物がシリコンと共有結合を成し、その結合に寄与しない電子 (またはホール) が伝導キャリアとして振舞うことに対応する。しかしながら、有機半導体へのドーピングを考える際には、有機半導体が分子性固体であることから、結晶格子間に異種元素を導入する無機半導体でのドーピング技術は適用できない。分子性固体は分子個々において電子軌道が閉じているため、分子と分子との間に不純物を導入できたとしても、その分子とドーパントとの間で電氣的相互作用が成されな

ければキャリアを供給することができない。そもそも有機分子がキャリアを得るということは、有機分子自体がイオンとして存在していることに他ならず、無機半導体におけるキャリア形成の概念とは全く異なるのである。そのため、電荷が分子から分子へと移り変わって伝導することは、有機分子のイオン状態が隣接する有機分子へと移り変わって伝導することと同義であり、このような有機分子結晶におけるキャリア輸送現象は、無機半導体のバンド伝導モデルに対してホッピング伝導モデルとして知られている [30][31]。

1-1-4 分子ドーピング

前項において、有機トランジスタのキャリアの起源として、不純物によって供給されるもの、つまり有機半導体に対する化学的なドーピングによって供給されるものが存在すると述べた。有機半導体分子とドーパント分子とが分子スケールにおいて化学的に結合かつ反応し、両者間での電氣的相互作用により、新たなキャリアが生成されるこの機構は、分子ドーピングとして知られており、その歴史は古い。1-1-2 項ですでに述べたが、まず 1950 年に赤松氏、井口氏によって、環芳香族炭化水素であるペリレンの抵抗率が、臭素 (アクセプタ) のドーピングによって減少するとの報告が成された [17]。また、1973 年に米国の Ferrais 氏らによって、TTF(ドナー) および TCNQ(アクセプタ) と呼ばれる環芳香族炭化水素の反応によって、前者の分子の HOMO レベルから後者の分子の LUMO レベルへと電子が移動し、電氣的な相互作用によって錯体が形成されることが報告された [32]。これらはいずれも電荷移動錯体の形成によるものであり、いわゆる分子性金属の発見となった。これにより、基本的に絶縁体と見なされていた有機半導体材料が導電性を発現することができるという全く新しい知見が得られたのである。さらに、1977 年には高分子であるポリアセチレンへのヨウ素 (アクセプタ) ドーピングによってキャリアであるホールを付加させると、分子鎖の π 電子共役系に沿って伝導するために、導電性が飛躍的に増大することが発見された [3]。これは化学的な (分子) ドーピングによって高分子半導体が導電性を持つことが実現されたものであり、導電性高分子の最初の発見である。白川氏らはこの功績により 2000 年にノーベル化学賞を受賞されている。このように、分子ドーピングは、有機材料に導電性を持たせる上で大変重要な技術となっており、今日における有機デバイスの特性向上に関する研究において積極的に用いられている。例えば、有機トランジスタにおいては、金属/有機界面のポテンシャル障壁を抑制したり、有機アクティブ層におけるキャリアの輸送効率を改善する目的などで幅広く用いられている [33][34]。

1-1-5 p⁺-i-p⁺型トランジスタ

昨今の有機トランジスタにおいては、電極に Au などの金属を用いるのが一般的であり、金属／有機界面からの注入によって有機アクティブ層にキャリアが供給されるという動作機構については、近年の研究によって明らかにされている。有機半導体が基本的には絶縁体であり、導電性を持っていないために、これを挟む電極として確実にキャリアを伝導させることのできる金属を用いることはもっともである。しかしながら、金属を用いるということは、デバイスの作製に高いコストを要し、さらには、成膜のために蒸着法や焼結法といった基板が高温になるプロセスを必要とするために、有機膜への悪影響が心配される。また、蒸着法などを用いることから真空プロセスを要するために、デバイスの量産化にも課題が存在する。そこで我々は、電極層を含めた全ての層に有機材料を用いて作製された全有機型の構造のトランジスタの開発を目指すことにした。この試みと似たものとしては、かつて導電性高分子膜である poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) を電極に用いることによってトランジスタが作製された例 [35][36] がある。本研究においては、特に、全ての層にわたって同一材料を用いた構造を実現しようと考えた。これは、同じ材料をベースとすることによってより低コストで簡便に作製できる点もあるが、同時に、無機系の MOSFET のような Si をベースとした pn 接合のようなバンド理論に基づいたキャリアの制御が可能になるかもしれないと考えたためである。先述したように、有機半導体中のキャリア伝導に関する機構は未だに明確なものが存在しないというのが現状である。しかしながら、同一材料によって構成された全ての層を、キャリアが自由に行き来できると仮定するならば、フェルミエネルギーの一致によってバンド理論に基づいたキャリアの挙動が起こるのではないかと考えられる。ここで、上述した pn 接合のような界面を形成させるためには、まず局所的なドーピングによって領域を電極層とアクティブ層に分けることが必要である。すなわち、図 1.3 に示すように、ドーピングによってキャリアの濃度勾配を作った際に、バンドの曲がりによるポテンシャル障壁の形成を目指すものである。つまり、前項で述べた分子ドーピングの技術を応用し、有機半導体層内を局所的に導電化させるという試みである。この分子ドーピングを施した層を電極として用いる試みは、これまで成されてきてはいない。この試みは、無機系のトランジスタを構成するバンド理論に基づいた動作機構が、有機トランジスタにも適用することができるのかという点でも重要なものである。本研究では、この同一材料をベースとして、局所的に分子ドーピングが施された、このいわゆる p⁺-i-p⁺ 型構造の全有機型のトランジスタを作製し、その特性について考察を行うことにする。

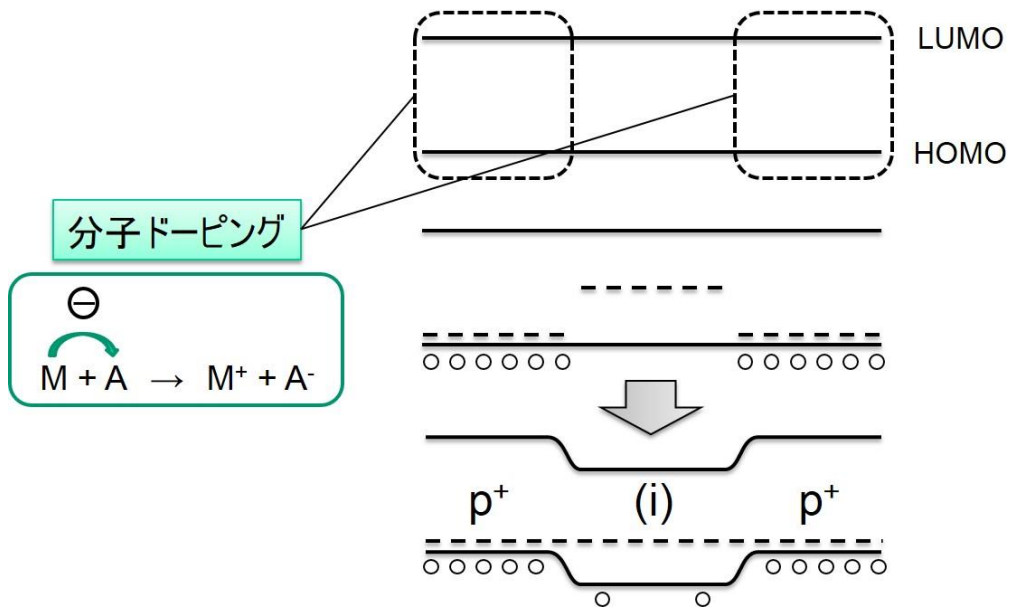


図 1.3 $p^+ - i - p^+$ 型トランジスタの推測バンド図

1-2 研究目的

本研究では、前述の通り分子ドーピングを用いた全有機型の p^+i-p^+ 型構造のトランジスタを作製することを主目的とする。そのためには、予め調べておかなければならないことがある。まず第 1 に、分子ドーピングがどのような機構で起こっているのかという点である。つまり、分子ドーピングによって反応が起こった有機膜が p^+ 層として実際に機能するのかどうかを確認しなければならない。具体的には、伝導に寄与するキャリアが生成されるのか、また導電性は上昇するのかという点である。これに関して、まずは多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) と呼ばれる手法を用いて、ドーピング膜におけるキャリアの生成機構を明らかにし、また四探針法による測定によってドーピング層の導電率を見積もることによって、これらの不明な点について調べることにする。第 2 に、これもドーピング機構の解明に関係してくる内容であるが、 p^+ 層と i 層を接合させた際に、実際に前項で予想したようなポテンシャル障壁が形成されるのかという点である。障壁が生まれなければキャリアを制御する、すなわち電流をオフにすることができないからである。そこで、この点について、ドーピング膜に対する X 線光電子分光法 (XPS) による測定によって調べることにする。これらの基礎的知見を得た上で、トランジスタの作製を行う。具体的には、フォトリソグラフィ技術を用いたパターニングによって、微小なチャンネル長を有するトランジスタを再現よく作製するためのプロセスを構築する。最後に、作製されたトランジスタの FET 特性を調べ、実際に動作するのかを確かめる。また、従来型の金属電極を用いたトランジスタとの特性の比較やチャンネル長依存性などを調べ、電極層とアクティブ層界面における特性への影響について考察を行う。これらの一連の研究項目によって、全有機型の p^+i-p^+ 型構造のトランジスタが実用可能なデバイスとなり得るのかを考える。

1-3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第一章では、本研究を行った研究背景とその目的について述べる。

第二章では、本研究の主目的である p^+i-p^+ 型の有機トランジスタを作製するにあたり、分子ドーピングの機構を調べ、作製する際に重要となる様々な基礎的知見を得る。

第三章では、 p^+i-p^+ 型トランジスタを実際に作製し、そのプロセス手順について述べる。

第四章では、作製したトランジスタの測定結果を示し、それに関する考察を行い議論する。

第五章では、本研究の結論を述べる。

第 1 章の参考文献

- [1] D. Wohrle and D. Meissner, *Adv. Mater.*, 11, 605 (1991).
- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fiehr Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).
- [4] W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 299 (1965).
- [5] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987).
- [6] D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 14, 99 (2002).
- [7] H. Kawaguchi, T. Someya, T. Sekine, and T. Sakurai, *IEEE J. Soli. Circ.*, 40, 177 (2005).
- [8] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, M. A. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss, *Chem. Mater.*, 16, 4413 (2004).
- [9] M. Kitamura, T. Imada, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3410 (2003).
- [10] J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, 74, 230 (1948).
- [11] W. Shockley, *Bell Syst. Tech J.*, 28, 435 (1949).
- [12] W. Shockley, *proc. I.R.E.*, 40, 1365 (1952).
- [13] 日本特許第 320,275 号 (Kilby 275 特許)
- [14] A. Pocchettino, *Acad. Lincei. Rendicomi.*, 15, 335 (1906).
- [15] D. D. Eley, *Nature*, 162, 819 (1948).
- [16] A. H. Vartanyan, *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 769, (1948).
- [17] H. Akamatsu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, 18, 810 (1950).
- [18] A. Tsumura, K. Koezuka, and S. Nara, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1210 (1986).
- [19] G. M. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 93, 6137 (2003).
- [20] 山口潤 他 ; 第 65 回 秋季応用物理学学会 学術講演会 講演予稿集 No.3, 1p-ZR-1, p1487.
- [21] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express*, 1, 635 (1986).
- [22] T. W. Kelly, D. V. Muires, P. F. Baude, T. P. Smith, and T. D. Jones, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 711, 169 (2003).
- [23] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (John Wiley, New York, 1981).
- [24] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.*, 8, 11, 605 (1999).
- [25] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2098 (2004).
- [26] C. Rost, S. Karg, W. Riess, M. A. Loi, M. Murgia, and M. Muccini, *Synth. Met.*, 146, 237 (2004).
- [27] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nat. Mater.*, 3, 317 (2004).
- [28] 中野渡 他 ; 第 65 回 秋季応用物理学学会 学術講演会 講演予稿集 No.3, 2p-ZR-12, p1170.
- [29] M. Hiramoto, K. Ihara, H. Furusumi, and M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, 78, 7153 (1995).
- [30] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 10, 365 (1998).
- [31] G. Horowitz and M. E. Hajlaoui, *Synth. Met.*, 122, 185 (2001).
- [32] J. Ferrais, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., and H. J. Perlsein, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 948 (1973).
- [33] F. Fujimori, K. Shigeto, T. Hamano, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 193507 (2007).
- [34] Y. Wakatsuki, K. Noda, Y. Wada, T. Toyabe, and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, 110, 054505 (2011).
- [35] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and T. Shimoda, *SID 01 Digest*, p40 (2001).

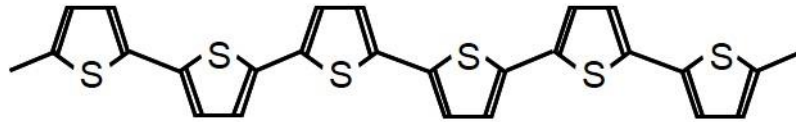
- [36] F. Xue, Y. Su, and K. Varahramyan, *IEEE Trans. Electron Devices*, 52, 1982 (2005).

第2章 分子ドーピングとその機構

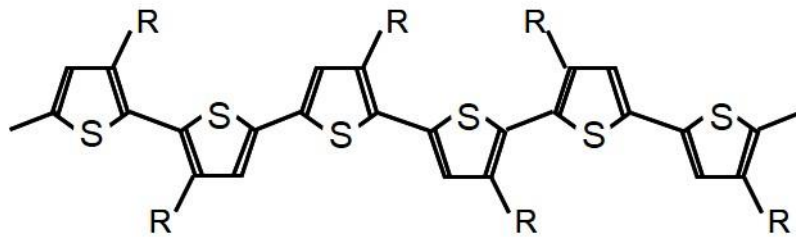
本章では、 p^+i-p^+ 型のトランジスタを作製するにあたって、まず分子ドーピングの機構について述べる。最初に本研究で用いた有機材料及び調合したドーピング溶液について説明する。第1章で述べたように、 p^+ 層が電極として使用できるかという点について予め調べておかなければならない。そこで、まず実際にキャリアが生成されているかどうかを調べるために、形成されたドーピング膜に対する多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) による測定を行う。その結果から、有機半導体及び p 型ドーパント間の分子スケールでの結合状態などの化学的变化を調べ、キャリアの生成機構などについて考察を行う。また、ドーピングした際に、ドーパントによる有機半導体への反応の影響が、どのように進行していくのかについて、ガウシアンによる第一原理計算によって調べ、考察する。次に、ドーピングによって実際に導電性が上昇するのかを四探針法による導電率の測定を行って確認する。その結果から、ドーピング膜の移動度についての議論を深める。さらに、 p^+/i 層界面に実際にポテンシャル障壁が形成されるのかについて調べるために、X線光電子分光法 (XPS) による測定を行う。

2-1 本研究で用いた有機材料

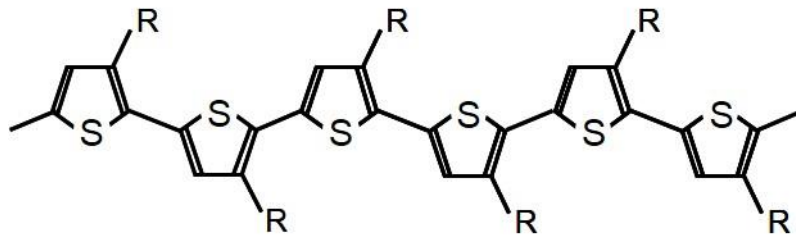
ここで、本研究で用いた有機材料について述べる。有機半導体として今回用いた材料は、**Regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT)** と呼ばれる高分子系材料である。第1章で述べたように、高分子系材料は、低分子系材料に比べ有機溶媒等に可溶であり、インクジェット方式などの簡便なプロセスに用いられることが期待されている。その中でも **P3HT** は広く用いられている材料である。以下に、その構造について詳しく述べる。**P3HT** はポリチオフェンのチオフェン環の第3位の位置の側鎖として C_6H_{13} が導入された構造で、主鎖のポリチオフェン自体 (図 2.1 (a)) は良好な導電性を示すことで知られている [1]。しかしながら、ポリチオフェンは高分子間の相互作用が非常に強く、溶媒に難溶で熱によっても溶融・昇華しないため、真空蒸着といった方法でも成膜することができない。そこで側鎖にアルキル基が導入されたのである [2]。アルキル鎖を導入すると高分子主鎖間の相互作用が弱まるため、クロロホルムやキシレンなどの有機溶剤に可溶となる。このため **poly(alkylthiophene) (PAT)** は非常に扱いやすい有機材料となっている。さらに、この側鎖が規則的に配置されれば高分子の配向が良くなる。実際に、側鎖が第3位に不規則に位置している **Regiorandom P3HT** (図 2.1 (b)) は移動度が低く、規則性の高い **Regioregular P3HT** (図 2.1 (c)) は移動度が高いことが知られている [3]。



(a) poly(thiophene)



(b) Regiorandom poly(3-hexylthiophene)



(c) Regioregular poly(3-hexylthiophene)

図 2.1 ポリチオフェンの分子構造 ($R = C_6H_{13}$)

一方、これに対する p 型ドーパントとして用いた有機材料は、2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ) (図 2.2) と呼ばれるものである。フッ素原子の結合していない TCNQ も一般に強い電子吸引性を示す [4] が、その誘導体であるこの分子はさらに強い電子吸引性を持つことで知られている [5]。

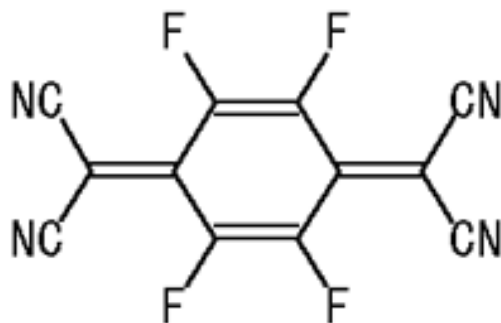


図 2.2 F₄-TCNQ の分子構造

本研究で用いた rr-P3HT (分子量 : 15,000~45,000) は Sigma-Aldrich 社製、F₄-TCNQ (分子量 : 276.15) は Luminescence Technology Corp. 社製のものを、精製などは特に行わずに使用した。これらの有機材料を用いて、実際に実験に用いるための溶液を調合した。溶媒は多くの有機材料を溶かすことで知られるクロロホルム (※低沸点溶媒 (約 60 °C)、密度 1.48 g/mL) を用いた。調合手順の詳細は以下の通りである。

① P3HT/クロロホルム溶液、F₄-TCNQ/クロロホルム溶液をそれぞれ調合する

図 2.3、2.4 のように P3HT をクロロホルム溶媒に溶かした溶液、F₄-TCNQ をクロロホルム溶媒に溶かした溶液をそれぞれ用意する。ここで、粉末を完全に溶解させるために、瓶を密閉させ、80 °C のホットプレートに 12~16 時間程度置いて加熱した。尚、濃度は P3HT/クロロホルム溶液が 30 mg/mL、F₄-TCNQ/クロロホルム溶液が 6 ($a / 100$) mg/mL であり、F₄-TCNQ/P3HT 質量比である a が $a = 0.1 \sim 10 \text{ wt\%}$ となるように、異なる濃度の溶液を予め用意しておく。



図 2.3 P3HT/クロロホルム溶液の様子



図 2.4 F₄-TCNQ/クロロホルム溶液の様子

② ①で用意した P3HT/クロロホルム溶液、F₄-TCNQ/クロロホルム溶液を 1 : 5 の割合で混合する

次に、①で用意した P3HT/クロロホルム溶液、F₄-TCNQ/クロロホルム溶液 (※加熱後、室温まで冷ましておいたもの) を 1 : 5 の割合で混合する。例えば、30 mg/mL の P3HT 溶液を 1 mL、0.6 mg/mL の F₄-TCNQ 溶液を 5 mL とって混合すると、6 mL の混合溶液中に、30 mg の P3HT、3 mg の F₄-TCNQ が存在することになるため、各々の濃度は P3HT が 5 mg/mL、F₄-TCNQ が 0.5 mg/mL となり、10 wt% のドーピング溶液ができる。尚、この後、溶液は徐々に粘性を増していくため、それが飽和するまで 1 日程度放置してから使用する。このようにして、P3HT/クロロホルム溶液が 5 mg/mL、F₄-TCNQ/クロロホルム溶液が 5 ($a/100$) mg/mL ($a = 0.1 \sim 10$ wt%) のドーピング溶液が調合された (図 2.5)。ここで、図 2.6 の 10 wt% の溶液を見ると、瓶の側面に、細かい粉のような物質が見られる。おそらくこれは、F₄-TCNQ の物質が多すぎたために、それらが P3HT と反応する過程で凝集し、析出したものではないかと考えられる。つまり、この程度のドーピング濃度が物理的な上限ではないかと推測される。



図 2.5 混合されたドーピング溶液の様子

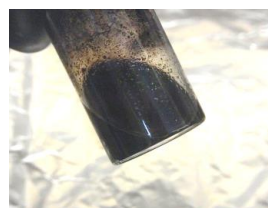


図 2.6 10 wt% のドーピング溶液の様子

2-2 ドーピング膜の電極層への応用

第 1 章で述べたように、有機半導体それ自体は絶縁体であり、ほとんど導電性を示さない。しかしながら、適切なドーパントを用いることによって導電性を持たせることができることは、低分子系材料、高分子系材料によらず、幅広い材料で確認されている。本研究の目的である、ここで調合したドーピング溶液を電極層の形成に用いるためには、今回の材料についてもそのドーピング機構を予め調べておくことが必要である。そこで、本項では、まずドーピング膜に対する多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) による測定を行い、それぞれの材料の分子スケールでの結合状態などの化学的变化を調べる。また、ドーピングした際に、ドーパントによる有機半導体への反応の影響が、どのように起こっていくのかについて、ガウシアンによる第一原理計算によって調べ、考察する。次に、ドーピングによって

実際に導電性が増すのかを四探針法による導電率の測定を行って確認する。

2-2-1 多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) の原理

ここで、多重内部反射型赤外吸収分光法 (Multiple internal reflection infrared absorption spectroscopy: MIR-IRAS) [6] の原理について述べる。MIR-IRAS は全反射型の赤外吸収分光法 (ATR) の一種であり、図 2.7 のように両端が 45° に研磨されたプリズム基板の端面から、赤外光が入射されたとき、内部で多数回 (※数 cm の長さの基板の場合は数十回以上) 全反射を繰り返して他方の端面から出射される構造が典型的な例である。全反射する際、プリズム基板表面には厚さ数百 μm のエバネッセント場と呼ばれる染み出しが生じる。そのため、基板表面に有機物質などの試料が存在すれば、その試料中の特定の赤外活性を持った振動モード (周波数) の成分が吸収されるため、試料中の化学的な分子の結合状態を非破壊で直接観測できる。これは、互いにばねで繋がれた任意の質量を持つ 2 つの物体が任意のばね定数によって振動している力学モデルに置き換えることができる [7]。さらに、多数回全反射を行うため、他の ATR 法に比べて検出感度が高いという特徴を持つ。これは、測定結果を解析する上で、信号雑音比が高くなることを意味する。

ここで、エバネッセント場がどの程度の厚さであるのかを見積もってみる。エバネッセント場とは、プリズム表面近傍における赤外光の強度が $1/e$ に減衰するまでの厚さと定義されている。今、図 2.7 中の赤外光の波長を λ 、入射角を θ 、試料及びプリズム基板の屈折率をそれぞれ n_1 、 n_2 ($n_1 < n_2$) とすると、染み出し長 d_p は式 2.1 のように与えられる [8]。

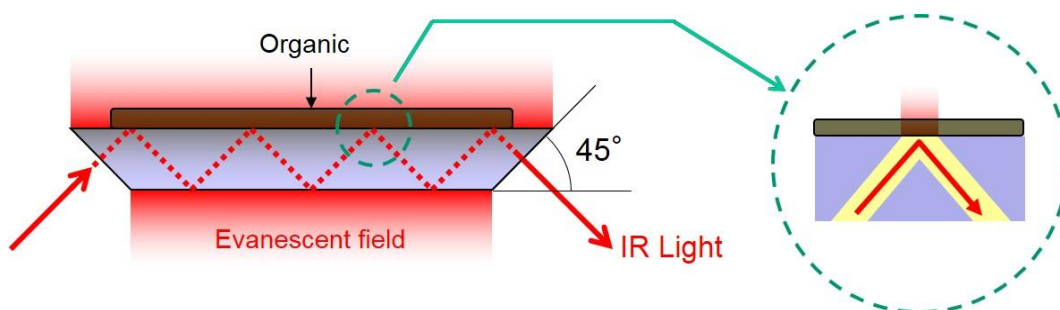


図 2.7 多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) の原理

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_2 \sin \theta)^2 - n_1^2}} \quad (2.1)$$

今、入射角 $\theta = 45^\circ$ 、試料 (P3HT) の屈折率 $n_1 = 3.0$ 、プリズム基板 (Si, GaAs) の屈折率 $n_2 = 3.5$ を代入すれば、 d_p は λ の関数となり、波数 $\lambda^{-1} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ のとき、 $d_p = 270 \text{ nm}$ 、波数 $\lambda^{-1} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ のとき、 $d_p = 780 \text{ nm}$ となる。つまり、プリズム基板表面に熱酸化膜などがあつた場合、その酸化膜の厚さをこれらの d_p の値未満に抑えなければならないことが分かる。一方、式 2.2 の全反射条件を考えれば、 45° という値はこの条件を満たしており、また、屈折率の大きいプリズム基板を選ぶことによって、 45° よりも大きい角度で入射させたとしても、赤外光を伝播させることが可能となることが分かる。

$$\theta > \sin^{-1} \frac{n_1}{n_2} \quad (2.2)$$

2-2-2 MIR-IRAS を用いた測定の方法

多重内部反射型赤外吸収分光法 (MIR-IRAS) による測定を行うためのサンプルの作製方法と測定方法、及び測定環境について以下に詳細を述べる。ここで、有機分子の振動状態を観察する上では、より広い周波数領域の赤外スペクトルが得られることが望ましい。特に高分子有機半導体の場合、共役系を成している主鎖の炭素による振動ピークは比較的 low 波数領域側に存在すると予想される。MIR-IRAS では Si をプリズム基板として用いる場合が多いが、Si を用いると、 $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 以下の波数の赤外光をほとんど吸収しないため、高分子の主鎖の振動ピークが得られない可能性が高い。そこで本研究ではプリズム基板として、より低い波数領域までの赤外光を吸収する GaAs 基板を用いた。これにより高分子有機半導体の化学的な状態変化を詳細に観測できることが期待される。本実験で用いた GaAs プリズム基板の詳細は以下の通りである。

Non-doped GaAs (semi insulating type)

- | | |
|---------|--|
| ➤ ドーパント | non-doped |
| ➤ 抵抗率 | $\geq 5.0 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ |
| ➤ 結晶面方位 | (100) |
| ➤ 厚さ | 625 (± 25) μm |

GaAs 基板をへき開して $30 \times 12 \text{ mm}^2$ の寸法に切り出す。切り出した基板の両端面を研磨剤によってそれぞれ 45° の角度に研磨して GaAs プリズム基板を作製し、硫酸→塩酸→硫酸の順に洗浄した。そして、図 2.8 のように基板をまず測定用試料台に乗せてリファレンススペクトルを測定する（※測定は全て積算回数 400 回及び分解能 4 cm^{-1} の設定で行っている）。その後、基板を取り出し、2-1 項で述べたドーピング溶液をマイクロシリンジを用いて、基板の中央付近の 3 ヶ所に同じドーピング濃度の溶液を各々 $3 \mu\text{L}$ ずつ滴下した。その後 125°C のホットプレート上で 15 分間加熱してドーピング膜を形成させた。そして、その基板を元の設置位置に戻して再度スペクトルを測定した。そのときの観測スペクトルから吸光度の算出を行った。尚、全ての工程は窒素雰囲気下で行っている。これは P3HT が酸素によって光誘起ドーピングされることが知られているからである [9]。測定系は図 2.9 のようになっており、試料設置室、試料導入室、検出器室の 3 部屋に仕切られており、それぞれの部屋に窒素ガスが絶えず導入される機構になっている。

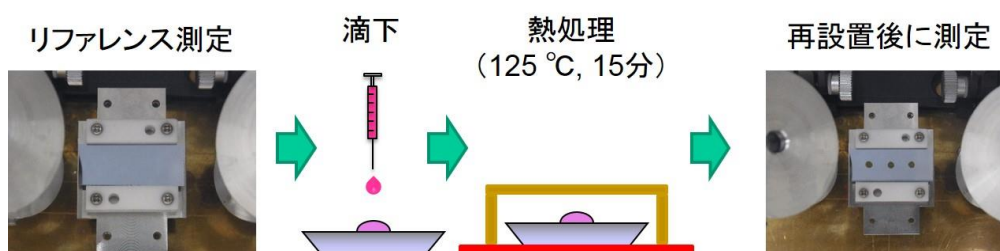


図 2.8 ドーピング膜に対する MIR-IRAS 法による測定方法

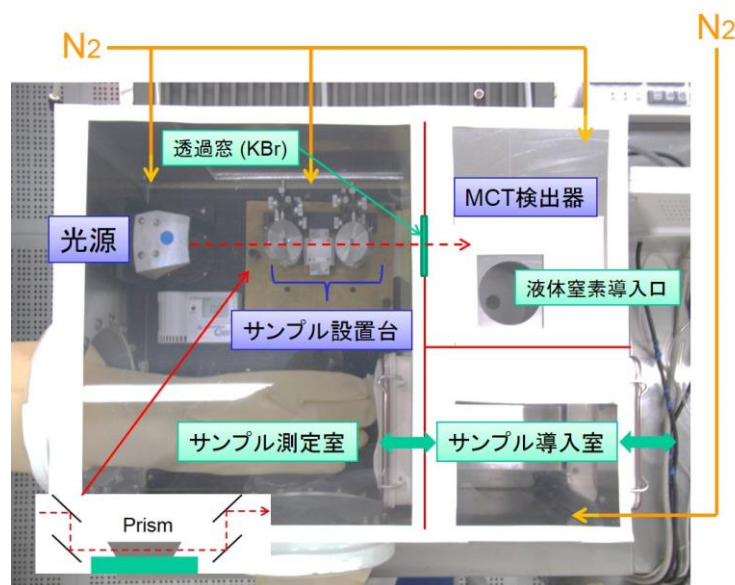


図 2.9 MIR-IRAS 測定における系 (上面図)

2-2-3 ドーピング濃度と生成されたキャリア数の関係

本測定によって得られた IR スペクトルを図 2.10 に示す。ドーピング濃度の上昇に伴って、スペクトル全体が盛り上がり、 3000 cm^{-1} 付近を中心とした大きなピークと、 1500 cm^{-1} 以下のまとまったピークが共に立ち上がっていることが分かる。後述するが、これらのピークはポーラロンバンドの形成を示すものである [10]。本項では、得られたピークのうち、以下の3種類に分けて考察する。

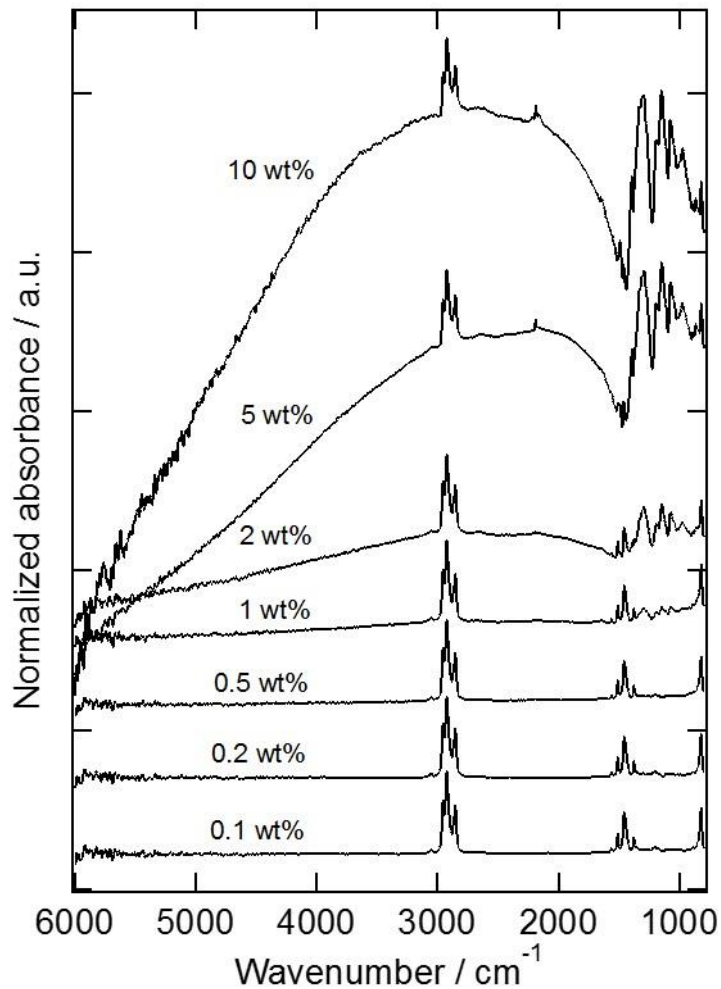


図 2.10 ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル

まず、 3000 cm^{-1} 付近のピークが立ち上がっているが、これは図 2.11 に示すような P3HT 側鎖の C-H 伸縮モードによるピークであることが知られている。この結合による振動は、分子ドーピングの影響をほとんど受けないと考えられるので、それぞれのドーピング濃度におけるスペクトルは、このピーク強度によって全て規格化した（※図 2.10 の結果もすでに規格化されたものである）。次に、 2200 cm^{-1} 付近に小さなピークが立ち上がっているが、これは図 2.12 のような F₄-TCNQ の C≡N 伸縮モード（非対称性振動）によるピークである [11]。さらに、 1500 cm^{-1} 以下の領域に複数のピークが出現しているが、これは図 2.13 で表したような P3HT の主鎖と側鎖が連動した振動モードであると考えられる。

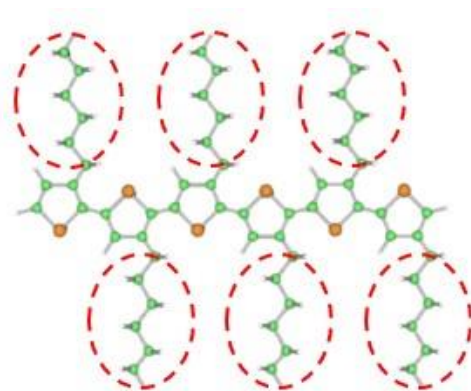


図 2.11 P3HT 側鎖の C-H 伸縮モード (橙 : S 原子、緑 : C 原子、白 : H 原子)

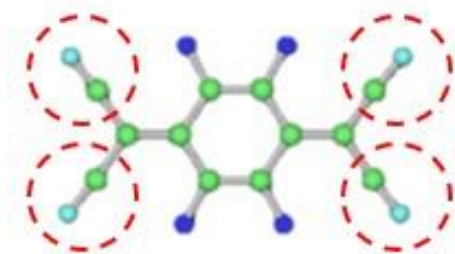


図 2.12 F₄-TCNQ の C≡N 伸縮モード (青 : F 原子、水色 : N 原子、緑 : C 原子)

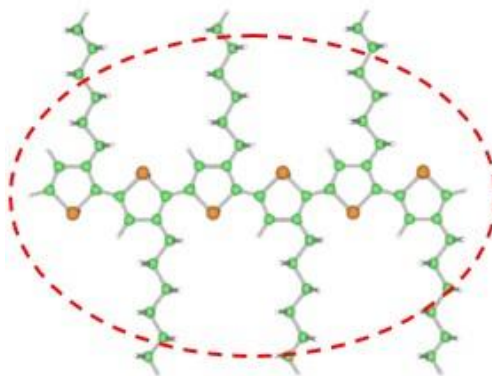


図 2.13 P3HT の主鎖と側鎖が連動した振動モード (橙 : S 原子、緑 : C 原子、白 : H 原子)

ここではまず、 2200 cm^{-1} 付近のスペクトルに注目してみる (図 2.14)。ドーピング濃度の増加に伴って、 2193 cm^{-1} 、 2155 cm^{-1} のピークが顕著に立ち上がっていることが分かる。これらのピークは $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮モード (非対称性振動) によるピークであり [11]、ドーピングすればするだけ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 分子の量が増えることを示している。ここで、これらのピークの位置及びピーク強度比について見てみる。図 2.14 中の下段に示したのは、ガウシアンによる第一原理計算を行った結果である。尚、第一原理計算は、密度汎関数法 [12] の一つである B3LYP [13][14] を 6-31G(d',p') の基底系 [15][16] を用いて行っている。また、計算には東北大学サイバーサイエンスセンターの並列コンピュータ「LX 406Re-2」を用いて行っている。上側のスペクトルが $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 分子を全体として -1 価の負に帯電させたもの、下側が 0 価 (電気的中性) とした場合の結果である。明らかに実験で得られたピークの位置及び強度比がアニオン化された $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ のそれに合致していることが分かる。

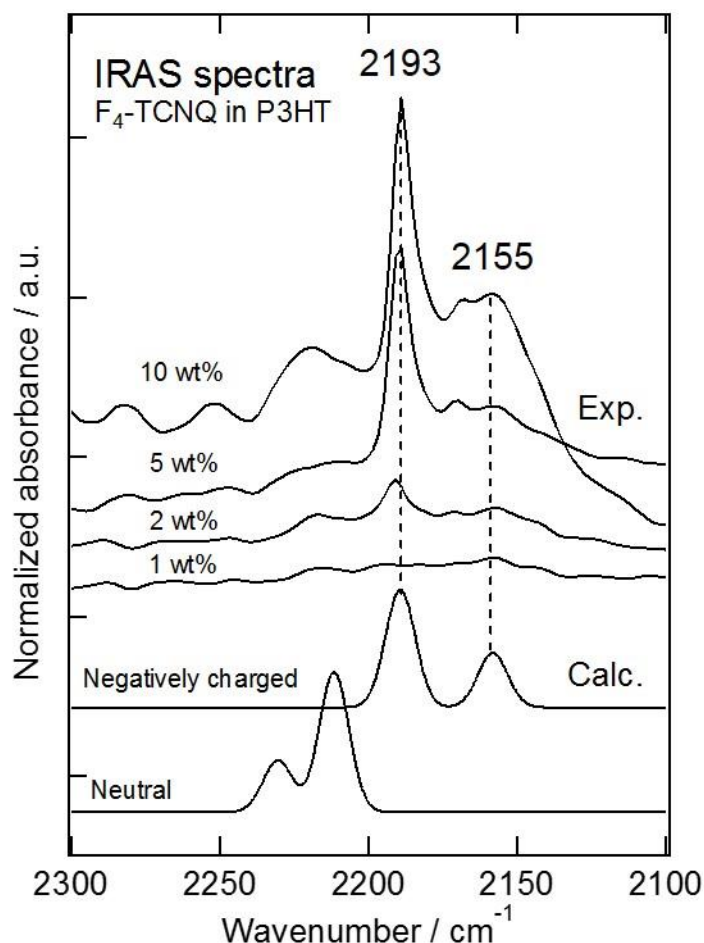


図 2.14 ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル (2200 cm^{-1} 付近)

逆に見れば、実験で得られたスペクトル中には、中性の F₄-TCNQ 分子におけるピークが確認できないことが分かる。ここで、10 wt% のスペクトルにピークが多いように見えるのは、おそらく赤外光が膜内で散乱した影響でスペクトル全体のノイズが大きくなっているためと推測される。このことから、ドーピングによって反応した F₄-TCNQ 分子がほぼ全てアニオン化されたことが分かる。すなわち、P3HT と F₄-TCNQ が混合されて分子ドーピングが起こると、図 2.15 のように両者の電氣的相互作用によって、F₄-TCNQ が P3HT から電子を吸引し、F₄-TCNQ がアニオン化し、そのアニオンと同数だけのキャリアであるホールが生成されたと考えられる。

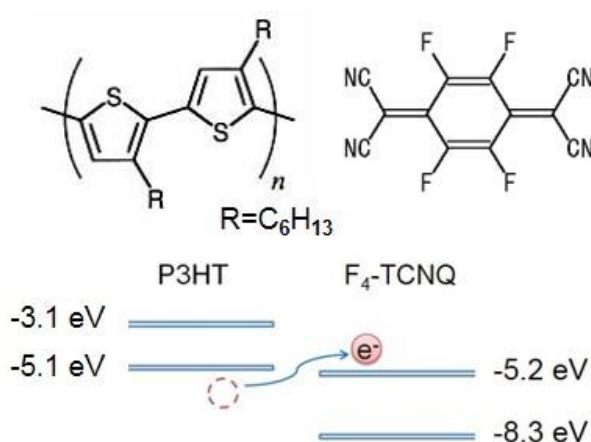


図 2.15 ドーピングにおける P3HT と F₄-TCNQ のバンド図の関係

また、図 2.16 にはドーピング濃度に対する 2193 cm⁻¹ のピーク強度をプロットしたものを示すが、両対数グラフにおいて傾きが 1 であることから、正比例の関係にあることが分かる。上述したように、F₄-TCNQ アニオンと同数だけのホールが生成されたと考えれば、このピーク強度は生成されたホールの数 (ホール密度) を示していると言える。つまり、F₄-TCNQ をドーピングした量に比例してキャリア (ホール) が生成されたことが分かった。このことから、MIR-IRAS による測定によって、P3HT と F₄-TCNQ による分子ドーピングにおいて、伝導の起源となるキャリアの生成が実際に確かめられたことになる。

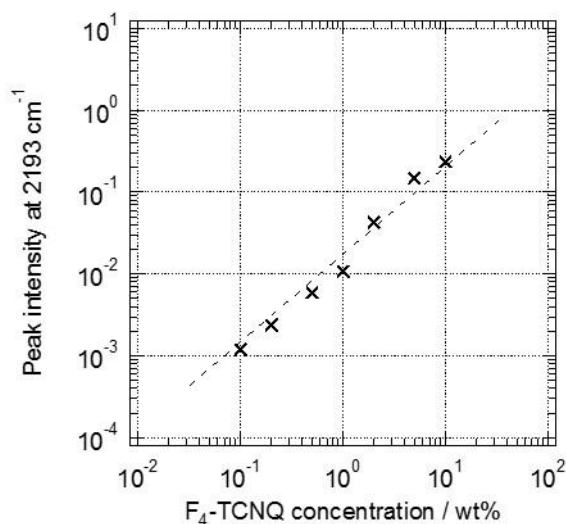


図 2.16 ドーピング濃度と 2193 cm⁻¹ のピーク強度との関係

2-2-4 分子ドーピングの機構に関する考察

次に、1500 cm⁻¹以下の領域に注目する (図 2.17)。この領域で立ち上がっているピーク群は、先述したように P3HT の主鎖と側鎖が連動した振動モードであると考えられる。その中でも、最も顕著に立ち上がっている 1296 cm⁻¹のピークに着目する。このピークは、先行研究から、P3HT に対して酸素ドーブ (光誘起ドーピング) することによって得られた P3HT カチオンに由来するピークであることが分かっている (図 2.17 の上段)。つまり、F₄-TCNQ が P3HT から電子を吸引した結果、P3HT 側にホールが生成され、同時にそれは P3HT が全体として正に帯電し、カチオンとして存在すると考えることができるわけである。先程の結果と合わせれば、両者間において電気的な相互作用が起きていることは確からしいと言える。しかしながら、この 1296 cm⁻¹のピーク強度を先程と同様にプロットしてみると、比例の関係は得られていないことが分かる (図 2.18)。ドーピング濃度の増加に伴って、F₄-TCNQ 分子の振動によるピークは比例して増加するが、P3HT 側の振動がそれに伴って増えてはいないという事実から、どうやら実際の反応では、F₄-TCNQ が P3HT と 1 対 1 で反応するような単純なものではないと考えられる。

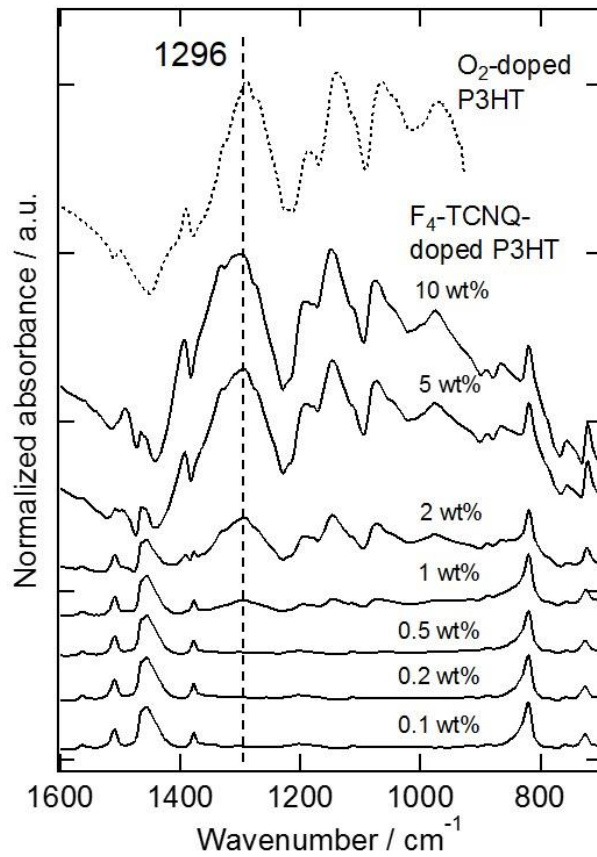


図 2.17 ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル (1200 cm^{-1} 付近)

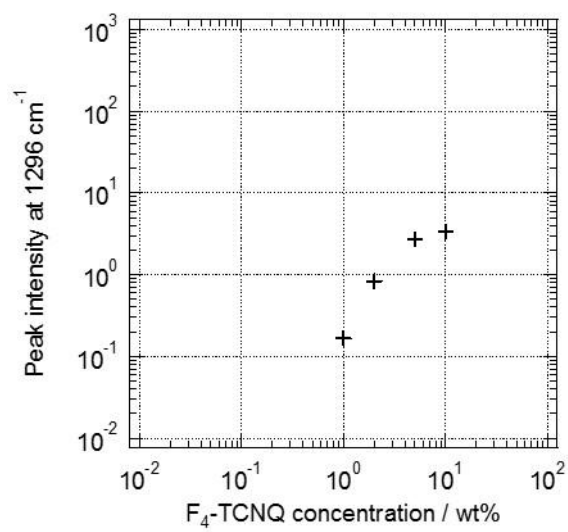


図 2.18 ドーピング濃度と 1296 cm^{-1} のピーク強度との関係

そこで、より詳しくドーピングの機構について調べるために、図 2.19 で示したような P3HT に見立てた 3HT オリゴマーについて、全体を+1 価の正に帯電させた状態で、その量体数を変化させた際の第一原理計算によるスペクトルを調べた。その結果を図 2.20 の上段に示す。尚、下段には、電気的中性の P3HT の計算結果を示している。この結果は、ドーピングしていない場合 (0 wt%) の実験結果とほぼ一致しており、 1296 cm^{-1} のピークも存在しないことが分かる。さて、上段の結果から、3HT オリゴマーの数が増えると 1296 cm^{-1} 付近のピーク群が右側 (低波数側) ヘシフトしていることが分かり、ピーク強度も顕著に増大している。ピーク強度をプロットしたものを図 2.21 に示すが、破線で表した量体数 6 を基準とした比例のラインに比べて急激に増大していることが分かる。ここで、6 量体の 3HT オリゴマーと $F_4\text{-TCNQ}$ 分子を互いに接近させた状態で、第一原理計算を行うと、図 2.22 のように、 $F_4\text{-TCNQ}$ が 3HT オリゴマーの主鎖付近で収束した。これは、両者の相互作用がこの領域で強く起こり局在化することを示唆している。この考え方で行くと、量体数を増やしていけば、局在化した場所が主鎖方向に伸びていくのみであるので、ピーク強度も比例関係に従って増加していくはずである。しかし実際は、比例関係をはるかに上回る割合で増加している。このことから、両者の相互作用は、主鎖付近から徐々に側鎖方向に向かって分布していくことが分かった。つまり、実際の量体数がはるかに多い P3HT においては、ドーピングによって P3HT の鎖全体が連動或いは同期した振動を伴い、最終的には非局在化して、電荷が広く一様に分布するような状態となっていると考えられる。よって、P3HT に対する $F_4\text{-TCNQ}$ のドーピングにおいては、あるオリゴマーの 1 箇所では $F_4\text{-TCNQ}$ と反応してホールが 1 個生成されるといった単純なものではなく、両者の連鎖的な反応によってホールが P3HT 全体に拡散して非局在化された状態で存在することが分かった。

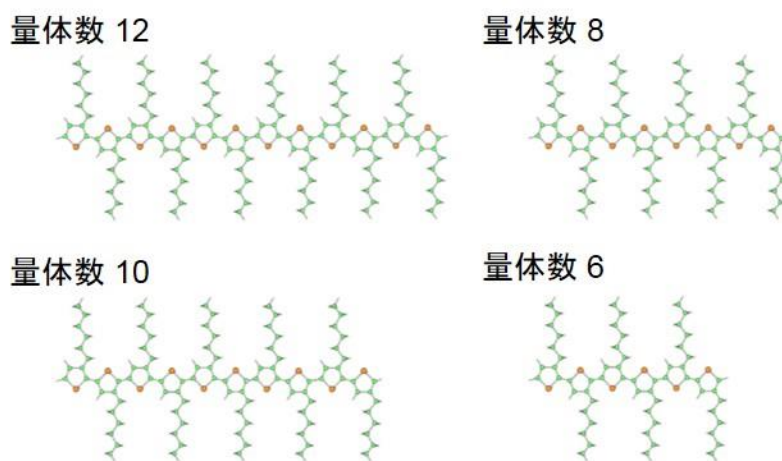


図 2.19 それぞれの量体数における 3HT オリゴマーのモデル

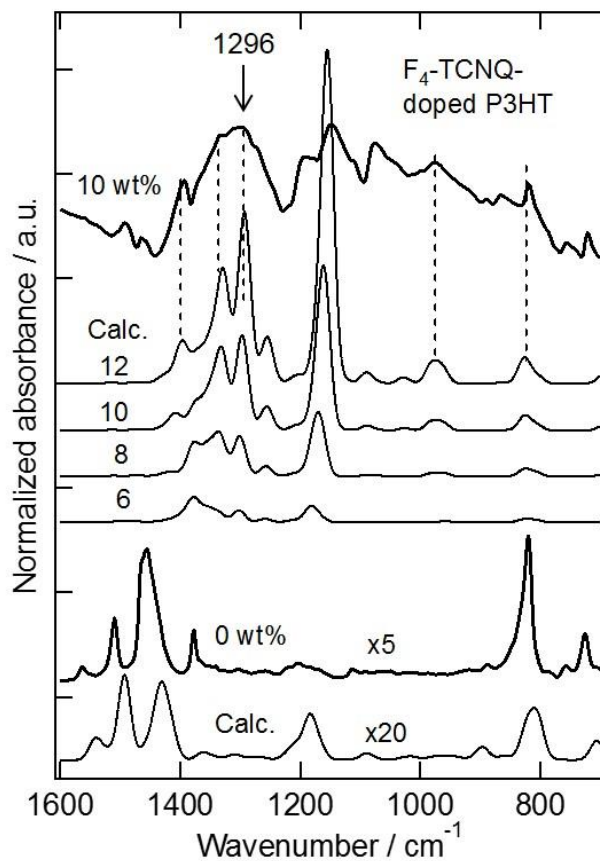


図 2.20 +1 価に帯電させた 3HT オリゴマーの第一原理計算結果

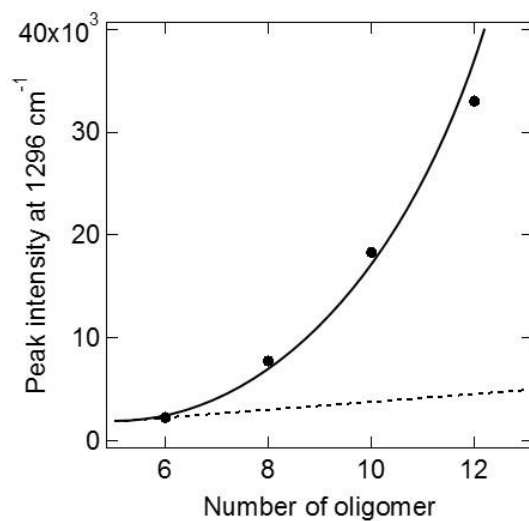


図 2.21 3HT オリゴマーの量体数と 1296 cm⁻¹ のピーク強度との関係

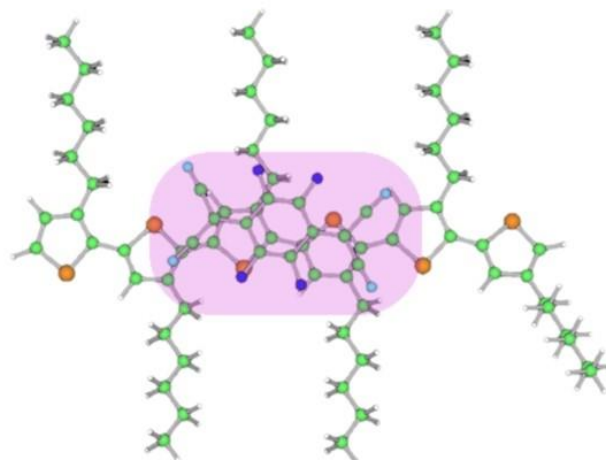


図 2.22 6 量体の 3HT オリゴマーと F₄-TCNQ との計算収束後の様子

2-2-5 ポーラロンバンドの形成に関する考察

前項において、P3HT への F₄-TCNQ のドーピングによって、P3HT 内に電荷が非局在化した状態で一様に分布していることが分かったが、この非局在化された状態を部分的にポーラロンが形成された状態であると見なすこともできる。ポーラロンとは、キャリアとその周りの分極により形成された電界をまとめて準粒子として見なしたものであり、今回の場合、ドーピングによって P3HT 内に部分的にカチオンラジカルが生成されているとしたとき、それによって周りが負に分極し、この状態で安定化されて存在していると考えられるため、(正の) ポーラロンであると言える。さらに、ドーピングが進行し、ドーパントに電子を引き抜かれる状態になると、高分子鎖の別の場所から引き抜いてポーラロンを形成するか、最初のポーラロン準位 (不対電子) からさらに電子を引き抜いて、ジカチオンを生成することができる。この場合はバイポーラロンと呼ばれる。これらの状態を図 2.23 に示した。また、図 2.24 にはドーピングの進行に伴う、エネルギーバンドの模式図を示す。ドーピングによってまず、価電子帯からホールがポーラロン準位へと遷移し、スピンを有したカチオンラジカルが生成される。ドーピングが進むと、ポーラロン同士の結合によって正の電荷対が生まれ、これらはさらに価電子帯から遠ざかったバイポーラロン準位へと遷移する。さらにドーピングが進行すると、ポーラロン準位とバイポーラロン準位が重なり合うことによって、新たなバンド帯が形成される。これがポーラロンバンドと呼ばれている。最終的に、このバンドが価電子帯、伝導帯とも重なり合うことによって縮退バンドを形成し、金属の状態となるわけである。ポーラロンバンドについては、厳密に言えば、バイポーラロン準

位が広がることによって形成されたバイポーラロンバンドが主に存在しているという考え方もあるが、ポーラロンバンド、バイポーラロンバンドが共存しているとする考え方もあるため、図 2.24 では両バンドをまとめてポーラロンバンドとして記述している。

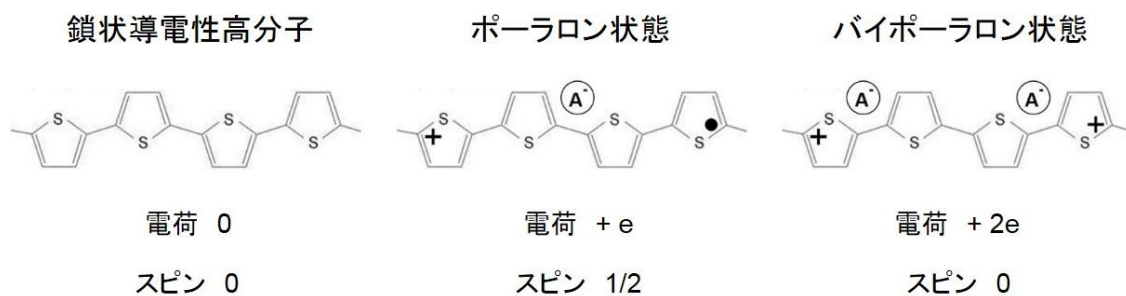


図 2.23 ポーラロン、バイポーラロン状態における模式図

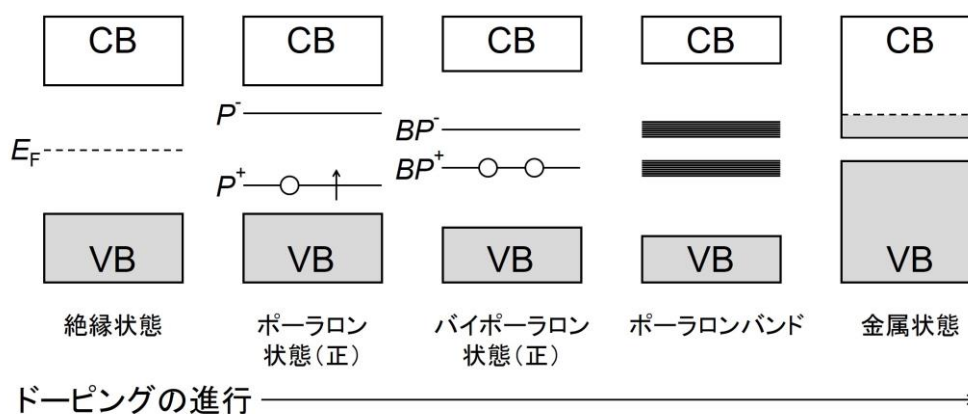


図 2.24 ドーピングの進行に伴うエネルギーバンドの模式図

2-2-3 項において、図 2.10 中の 3000 cm^{-1} を中心とする大きなピークと 1500 cm^{-1} 付近以下にある複数のまとまったピークがポーラロンバンドの形成を示すものであると述べたが、このことについて考察するために、図 2.10 を対数でプロットしたものを図 2.25 に示す。Sai 氏らの報告 [17] によると、図 2.25 中に示した点線よりも左側の領域における大きなピークがバイポーラロンバンドの形成によるものであり、右側のまとまったピークがポーラロンバンドの形成によるものであると述べられている。ドーピング濃度の増加に伴って、左側の

大きなピークの幅がより高波数側に広がっていることが対数プロットの図で明確に分かる。この幅こそがバイポーロンバンドの幅を表しているということである。つまり、これが広がっていくということは、ドーピングの進行と共に、膜が金属的な状態に近づいていることを示していると言える。また、高い濃度においてはポーロンバンドによる右側のピークも増加しており、左側の大きなピークとの境界が判別しにくくなってきている。これは、ドーピングの進行に伴う、ポーロンバンドとバイポーロンバンドとが共存することによって、より広いバンド幅を得て、金属状態に移行しようとしている段階を表していると解釈できる。

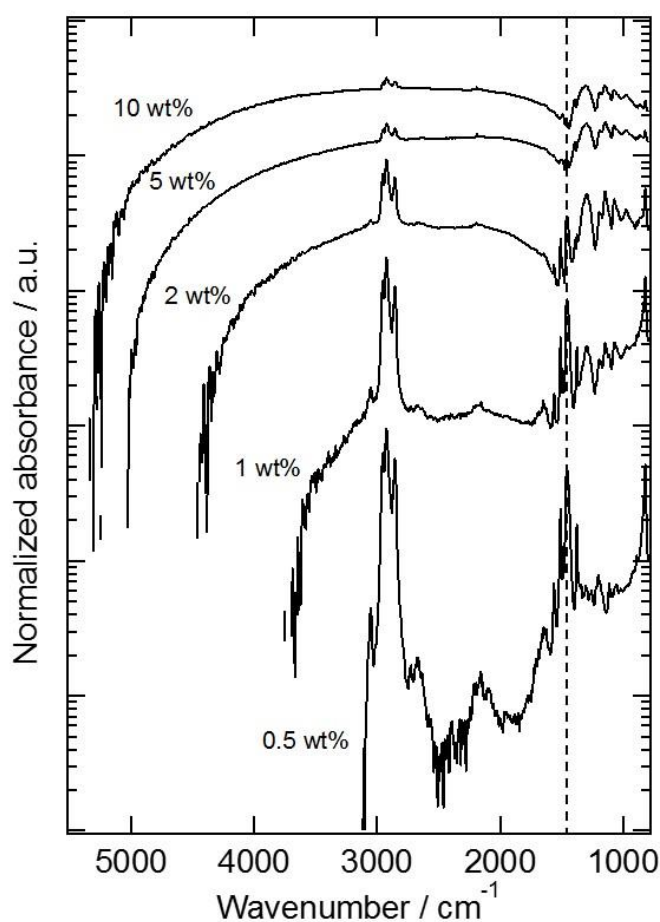


図 2.25 ドーピング膜に対する IR 測定によって得られたスペクトル (対数プロット)

2-2-6 膜の導電率の測定

前項までの結果から、P3HT への F₄-TCNQ のドーピングによって、P3HT 内に導電性に関わるキャリア (ホール) が実際に生成されていることが確認されたわけであるが、本項では、ドーピング膜がどのくらいの導電性を有しているかを、膜に対する四探針法による測定によって調べる。まず、図 2.26 に示すように、ドーピング膜を形成させ、その上に、銀ペーストを 4ヶ所に塗る。ここから銀ワイヤー (ϕ 0.05 mm) を用いて Agilent Technologies 社製のプレシジョン半導体パラメータ・アナライザ (4156C) に接続して I - V 測定を行った。得られた電流値と、中央部分の電位差、寸法から膜の (体積) 導電率を計算した。尚、膜の成膜はガラス基板上にドーピング溶液をマイクロシリンジによって 3 μ L 滴下し、125 $^{\circ}$ C で 15 分間熱処理することによって行った。また、測定は真空下で行っている。この測定によって得られた導電率を図 2.27 に示す。図を見ると、導電率はドーピング濃度に対して 2 乗に比例する関係となっていることが分かる。また、値についても 0.1 wt% において 10^{-6} のオーダーであったものが、10 wt% においては 10^{-2} オーダーまで上昇しており、この値は昨今報告されているドーピングされた導電性高分子のそのの最高水準の値である [18]。ドーピングを十分行った場合、ドーピングしていない場合に比べて導電率が 10^4 倍程度高くなることが分かったため、 p^+ 膜を電極層として使う意義があると考えられる。ここで、トランジスタの作製を想定して、それぞれ 5 wt% の溶液、10 wt% の溶液を Si 基板上にスピコートして成膜させた膜の様子を光学顕微鏡を用いて観察した (図 2.28、2.29)。すると、10 wt% の溶液を使った場合では、膜が均一に形成されていないことが分かった。これは、2-1 項で示したが、10 wt% の溶液において凝集が起こっていたことと関連していると考えられる。この状態では、トランジスタの作製プロセスにおいて不具合が生じると予想されるので、第 3 章におけるトランジスタの作製においては、5 wt% の溶液で形成させた均一な膜 (図 2.28) を用いることとした。

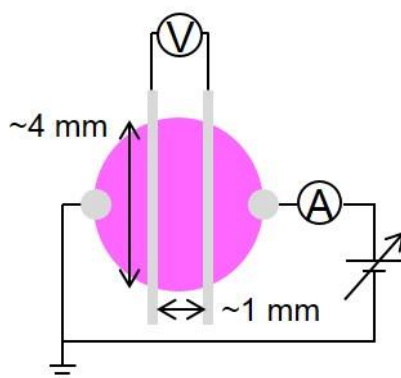


図 2.26 ドーピング膜に対する四探針法による測定の回路図

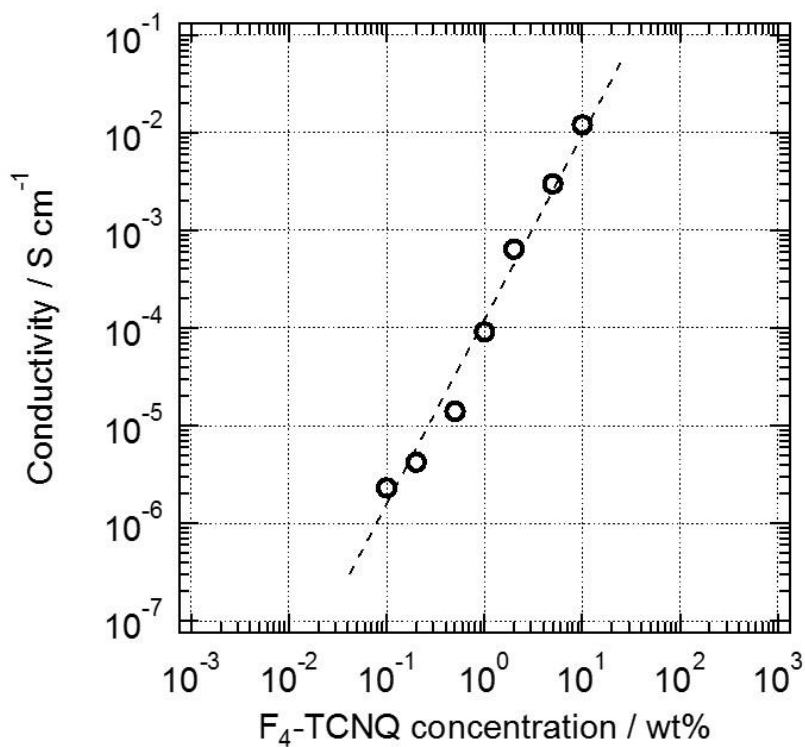


図 2.27 ドーピング濃度と導電率との関係



図 2.28 (左) 5 wt%の溶液をスピコートして形成させた膜表面の様子

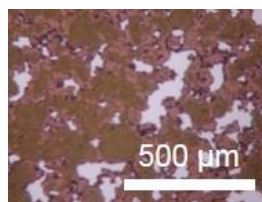


図 2.29 (右) 10 wt%の溶液をスピコートして形成させた膜表面の様子

2-2-7 膜の移動度上昇に関する考察

さて、ここまで P3HT への F₄-TCNQ のドーピングによって、P3HT 内にキャリア (ホール) が生成され、かつ導電率が上昇することが示されたわけであるが、ドーピング濃度に対するキャリアの数と導電率を図 2.30 にまとめ直してみる。2-2-3 項、2-2-6 項による結果から、

キャリアの数 (すなわち 2193 cm^{-1} のピーク強度に相当) は濃度の 1 乗に比例、導電率は濃度の 2 乗に比例するという関係が表されたわけである。ここで、一般的に導電率 σ は以下の式 2.3 で表されることが知られている。但し、 q は素電荷量、 n はキャリア密度、 μ は移動度である。今、 q が一定であるとして、 n がドーピング濃度の 1 乗に比例、 σ が 2 乗に比例していることを踏まえれば、膜の移動度 μ についても濃度の 1 乗に比例していなければ辻つまが合わない。しかしながら、一般的には移動度はドーピング濃度が増加すると、不純物散乱の影響などにより、低下してくることが知られる。導電性高分子へのドーピングにおいて濃度増加による移動度の上昇が起こる理由について考察を行う。

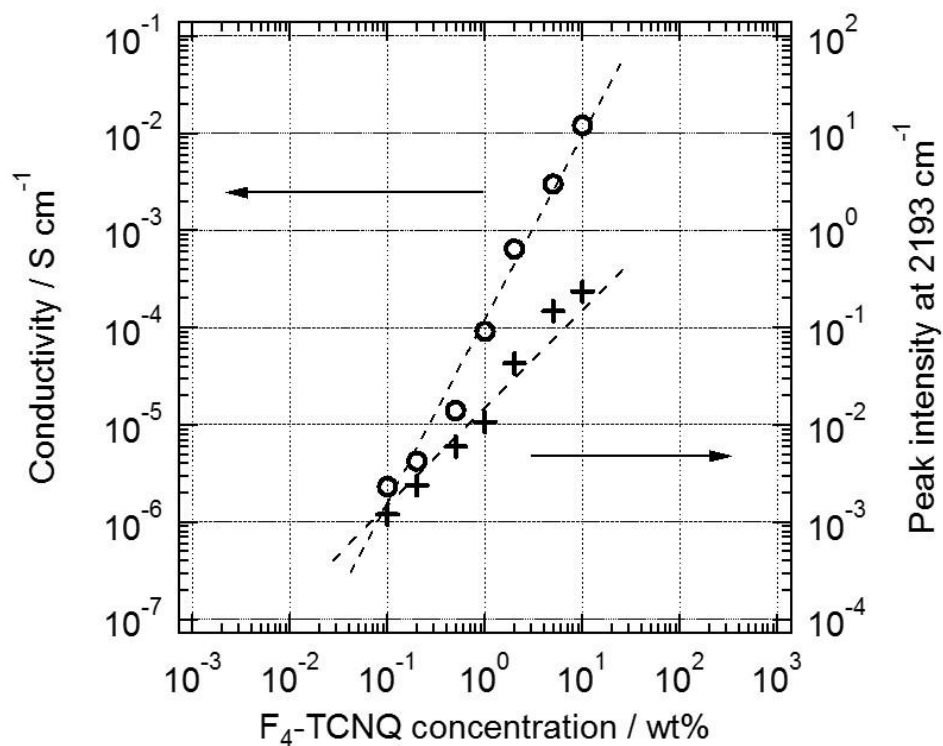


図 2.30 ドーピング濃度に対する 2193 cm^{-1} のピーク強度と導電率との関係

$$\sigma = q n \mu \quad (2.3)$$

まず、導電性高分子の伝導に関して、図 2.31 の伝導モデル [19] を考える。線で示されているのが高分子の主鎖であり、それらはよりマクロなスケールの粒子やフィブリルの中に存在している。そのため、キャリアの伝導においては、①の分子鎖内伝導、②の分子鎖間伝導、それに③の粒子間またはフィブリル間伝導に分けて考える。ここで、Duong 氏らの報告 [20] によると、図 2.32 のように導電性高分子にドーパントが混ざると、最初不規則に分布していた主鎖が両者の反応によって、やがて規則的に配列するようになるという。このようにして配向性が増した高分子においては、 π - π スタッキングによる相互作用の影響によって、図 2.32 中の縦方向への導電性が増すと考えられる。すなわち、②の分子鎖間相互作用における伝導性が向上し、キャリアのホッピング伝導効率が向上したことになるわけである。実際、導電性高分子へのドーピングによって移動度が上昇した例は報告されており [21]、シミュレーションによる計算結果でも示されている [22]。これらのことから、ドーピング濃度の増加に伴って、移動度が上昇したと考えられる。

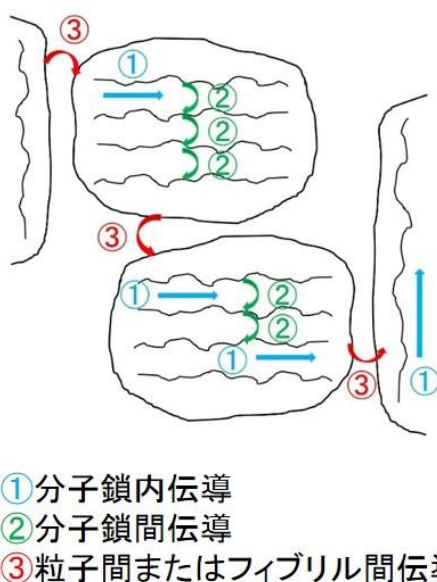


図 2.31 導電性高分子におけるキャリアの伝導モデル

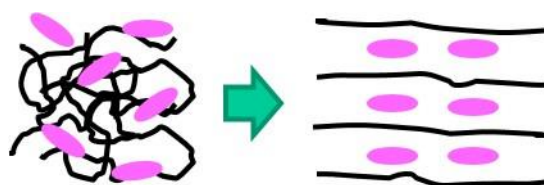


図 2.32 導電性高分子へのドーピングによる構造の変化

2-2-8 電界効果ドーピングに関する検証

これまで、P3HT に対する F₄-TCNQ のドーピングについて調べてきた。これは、一般的には分子ドーピングと呼ばれるものであり、溶質同士が化学的な反応をすることによってほぼ全てのドーパント分子がドーピングに用いられるものである。これは 2-2-3 項における結果の通りである。しかし一方で、有機膜に対して電界を印加した際に、キャリアを外部から意図的に注入することによって導電性を持たせる電界効果ドーピングという方法もある。導電性高分子である P3HT に対する電界効果ドーピングの影響を透過型 IR によって観測した報告はいくつかあるが [23][24]、全反射型による IR 測定によって検証した例はない。そこで本項では、2-2-2 項で述べた方法を用いて MIR-IRAS による測定を行った。具体的には、以下のプリズム基板をまず用意した。

P-doped Si (n-type)

➤ ドーパント	Phosphorus
➤ 抵抗率	1~10 Ω cm
➤ 結晶面方位	(100)
➤ 厚さ	450 (±20) μm

Si 基板をへき開して 40×10 mm² の寸法に切り出す。切り出した基板の両端面を研磨剤によってそれぞれ 45° の角度に研磨して Si プリズム基板を作製し、硫酸・過酸化水素水→フッ酸の順に洗浄した。そして、2-1 項で述べたドーピング溶液をマイクロシリンジを用いて、基板の中央付近の 3 ヶ所に、同じドーピング濃度の溶液を各々 3 μL ずつ滴下した。その後 125 °C のホットプレート上で 15 分間加熱してドーピング膜を形成させた。そして、Ni マスクを用いてそれぞれのドーピング膜上に、はみ出さないようにして Au をおよそ 100 nm 程度蒸着し、Au 表面に銀ペーストを塗り、全ての膜を銀ワイヤー (φ 0.05 mm) で繋いだ。その後、Au 側のワイヤーを外部電圧源の一方の端子に、Si 基板上から配線を直接取ったワイヤーを外部電圧源のもう一方の端子に接続し、電圧を印加した。電圧印加前のスペクトルをリファレンスとし、各電圧印加時のスペクトルから吸光度を算出した。尚、測定は 2-2-2 項と同じ窒素パージボックス内で行った。測定結果及び回路図を図 2.33~2.36 に示す。

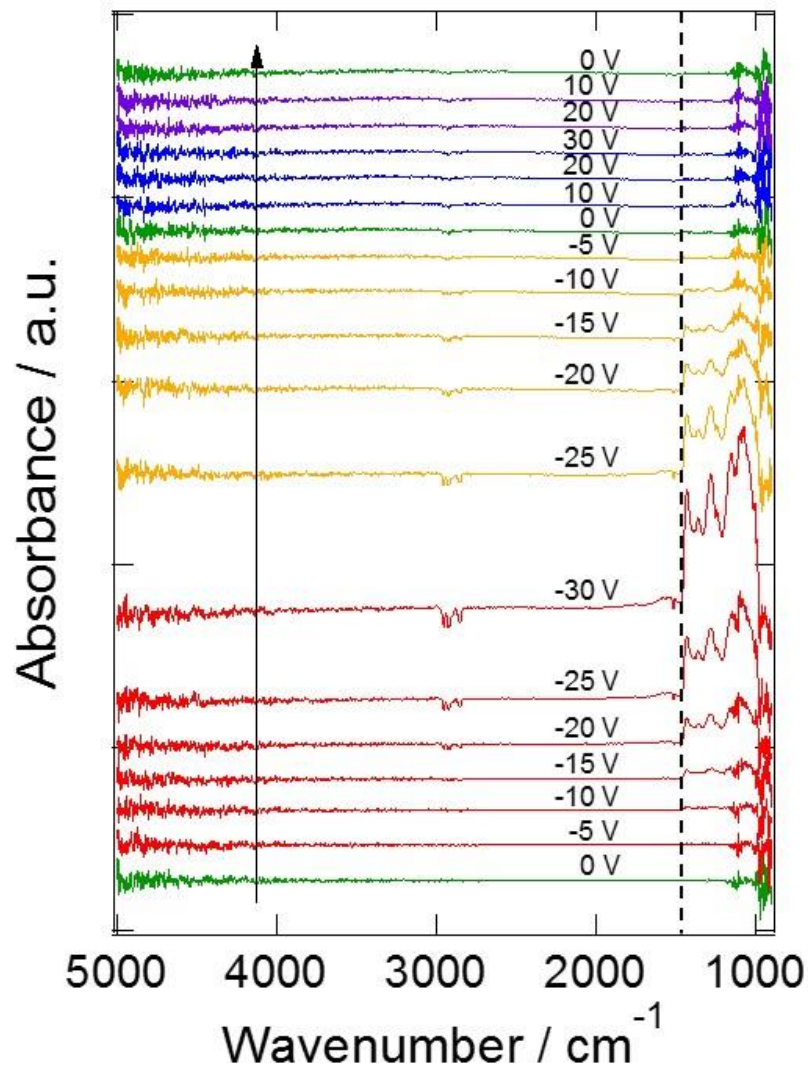


図 2.33 ドーピング膜に対して電界を印加した際の IR スペクトル

図 2.33 の結果を見ると、点線よりも右側の領域で、負の電圧を印加した場合にのみ急峻なピークが立ち上がっていることが分かる。対して左側の領域ではあまり変化が見られないことが分かる。また、図 2.34 を見ると、 $1500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ のピークはまとまった一連のブロードなピークであることが確認された。これは、2-2-5 項の考察に従えば、バイポーラロンバンドがほとんど形成されておらず、ポーラロンバンドのみが形成されている状態であると推測される。つまり、電界効果ドーピングとは、化学的な反応を伴う分子ドーピングに比べてそもそも、生成されるキャリアの量がかなり少ないと考えられる。

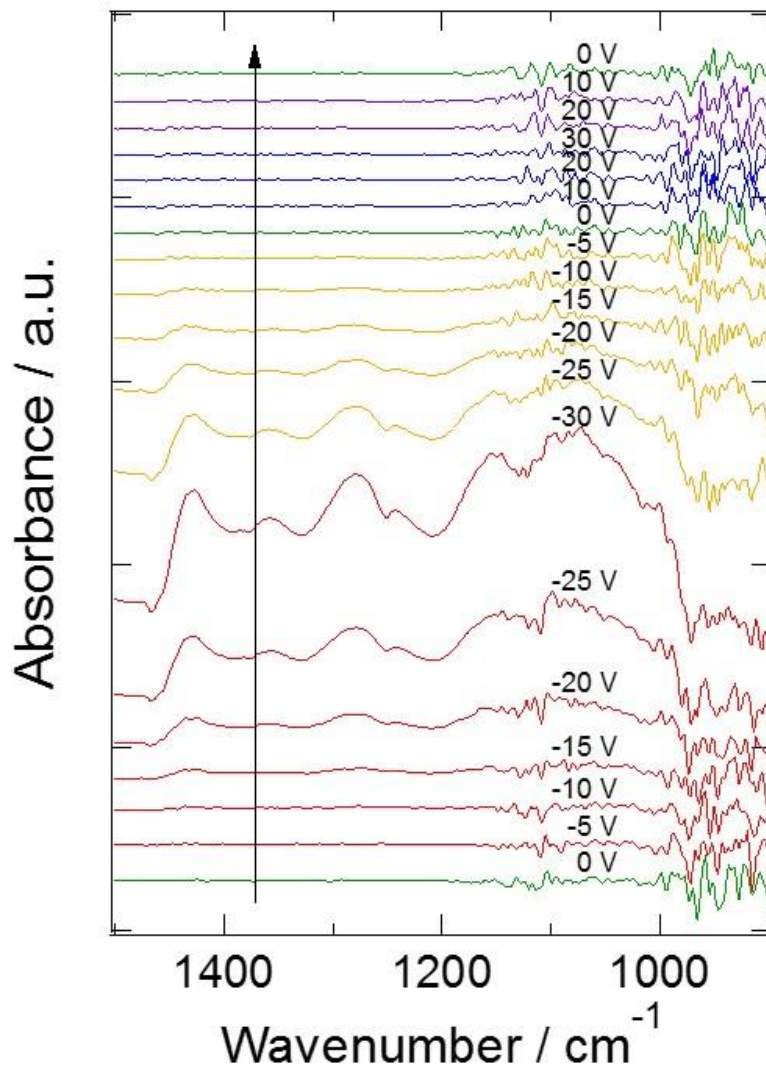


図 2.34 ドーピング膜に対して電界を印加した際の IR スペクトル (1200 cm^{-1} 付近)

また、なぜ負の電圧を印加した場合のみにピークが再現よく出現するのかを図 2.35 を用いて説明する。Au 側を基準にして Si 基板側に負の電圧を印加した場合、ホール (図中の白丸) は Au から P3HT に注入され、P3HT と Si 基板との界面付近に拡散して分布すると考えられる。これは Au の仕事関数と P3HT の HOMO とのエネルギー障壁が僅か 0.2 eV 程度であるためである。一方 Si 基板側には電子 (図中の赤丸) が蓄積されるため、これらによって、界面付近に電界が形成されることになる。すると、Si 基板内を全反射して励起されたエバネッセント場が界面付近のホール (厳密に言えばポーラロン) を吸収し、その結果、ピークが検出されたものと考えられる。

反対に、Au 側を基準にして Si 基板側に正の電圧を印加した場合、Au から P3HT へ、電子は注入が難しいため、図 2.36 のように P3HT と Si 基板界面付近には電界が励起されず、Si 基板側のホールも少数キャリアであるために、エバネッセント場はほとんどポーラロンを吸収しなかったものと考えられる。

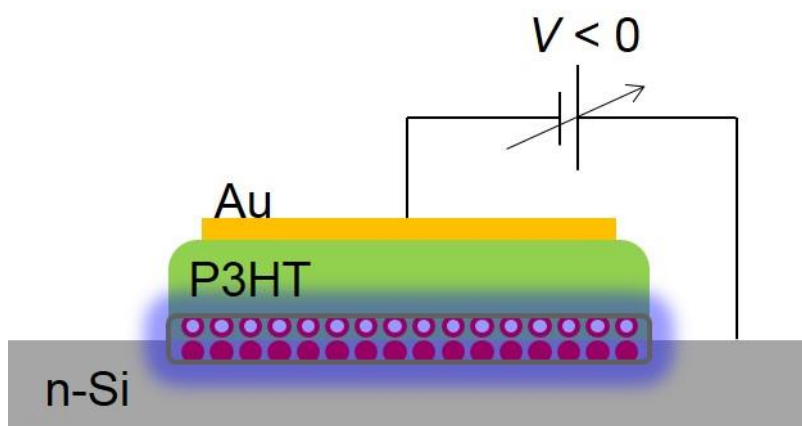


図 2.35 Au から Si 基板に対して負の電圧を印加した際に予想されるキャリアの分布 (○ : ホール、● : 電子)

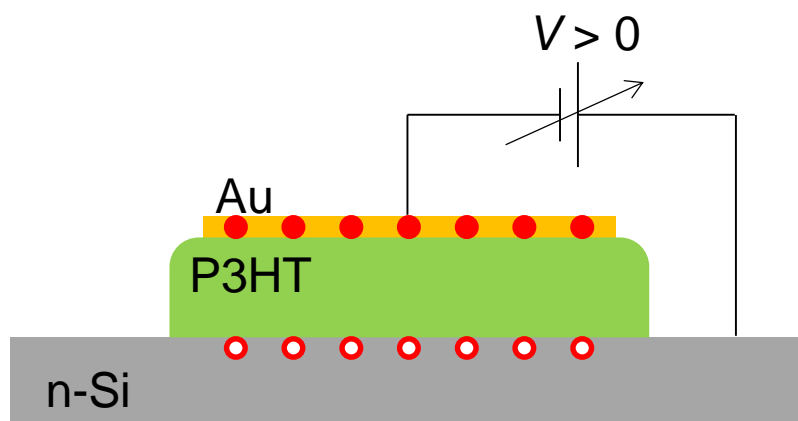


図 2.36 Au から Si 基板に対して正の電圧を印加した際に予想されるキャリアの分布 (○ : ホール、● : 電子)

2-3 p⁺/i 層界面に形成されるポテンシャル障壁

前の 2-2 項においてはドーピング膜が電極層として使うことができるかどうかについて IR による測定や導電率の算出を行ったわけであるが、もう 1 つ確認すべき点は、p⁺層と i 層を接合させた場合に、実際にポテンシャル障壁が形成されるのかということである。第 1 章において述べた、予想される p⁺-i-p⁺層構造におけるエネルギーバンドは、あくまでも推測である。この接合界面に実際にポテンシャル障壁が生まれなければ、キャリアを制御することができず、電流をオフにすることが困難になってしまうという懸念がある。そこで、このポテンシャル障壁の程度を見積もるために、ドーピング膜に対して X 線光電子分光法 (XPS) による測定を行った。その結果を図 2.37~2.40 に示す。尚、サンプルは Si 基板にドーピング溶液をスピコートして成膜し、125 °C で 15 分間熱処理したものを用いた。また、測定は米国のアルゴンヌ国立研究所内の放射光施設において Dr. Richard A. Rosenberg との共同研究によって行われた。

図 2.37、2.39 を見ると、C の 1s 軌道、S の 2p 軌道における結合エネルギーのピーク位置が、ドーピング濃度の増加に伴い、低エネルギー側にシフトしていることが分かる。これは、ドーピングによって、膜表面に存在する内殻準位における電子の束縛エネルギーが減少したことを示しており、同時にイオン化ポテンシャルが減少したことを表すものである [25]。つまり、図 2.41 で考えれば、ドーピングしていない P3HT のエネルギーバンド図が LUMO -3.1 eV、HOMO -5.1 eV 程度であることが知られており、このときのイオン化ポテンシャルは真空準位と HOMO レベルとの差、つまり HOMO レベルそれ自体である。ゆえに、第 3 章において用いる 5 wt% のドーピング膜の場合には、ドーピングしていない場合よりも HOMO レベルがおおよそ 0.7 eV も小さくなっていることが分かった。すなわち、これらの層を接合させた場合には、P3HT のバンドギャップの半分に迫るポテンシャル障壁が形成されることが示された。

この 0.7 eV という値は、従来型の金属電極を用いた P3HT トランジスタにおいては、Al 電極を用いた場合に相当する。Al の仕事関数と P3HT の HOMO レベルとの差がこの程度の値であるためである。しかしながら、その場合にはホール (キャリア) が注入することは一般に難しい。しかし、今回作製するトランジスタは、金属/有機界面による障壁とは違い、ゲート電圧によってバンドを制御するという機構であるため、電流を流すことが可能なのではないかと判断した。また、上述した理由から、バンドを制御してオフ状態にした場合 (ポテンシャル障壁を最大にした場合) は、オフ電流の抑制が十分可能になるのではないかと考えた。

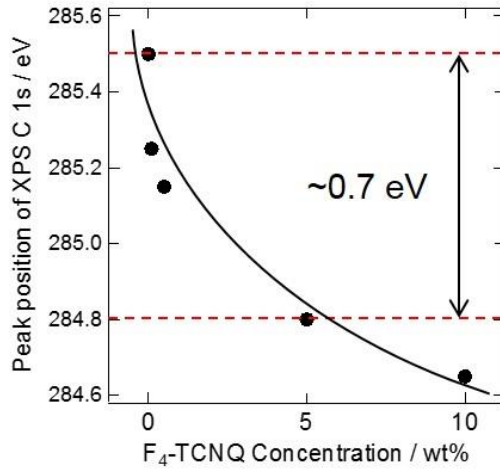
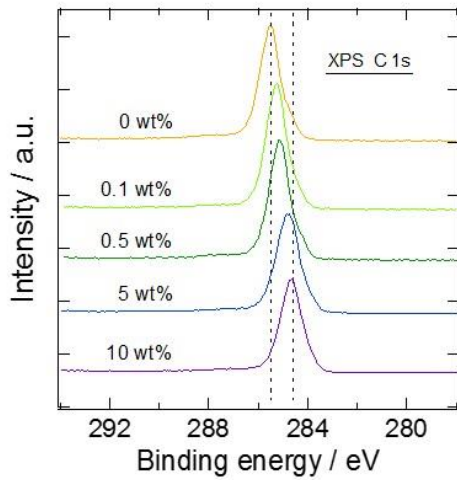


図 2.37 (左) ドーピング膜に対する XPS 測定によって得られたスペクトル (C 1s)

図 2.38 (右) ドーピング濃度と C 1s のピーク位置との関係

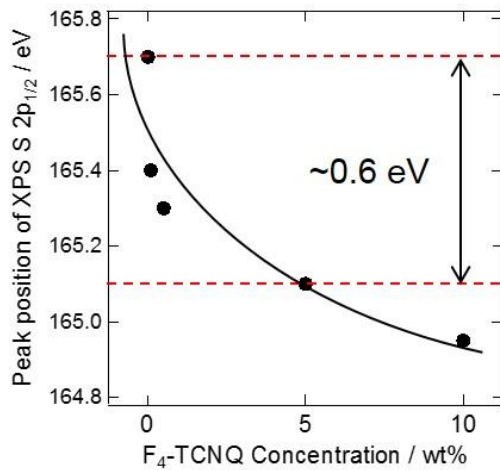
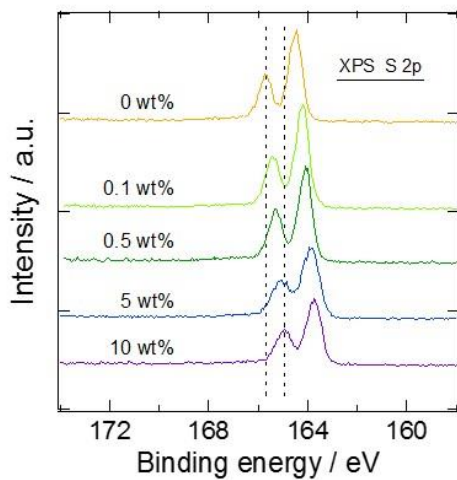


図 2.39 (左) ドーピング膜に対する XPS 測定によって得られたスペクトル (S 2p)

図 2.40 (右) ドーピング濃度と S 2p_{1/2} のピーク位置との関係

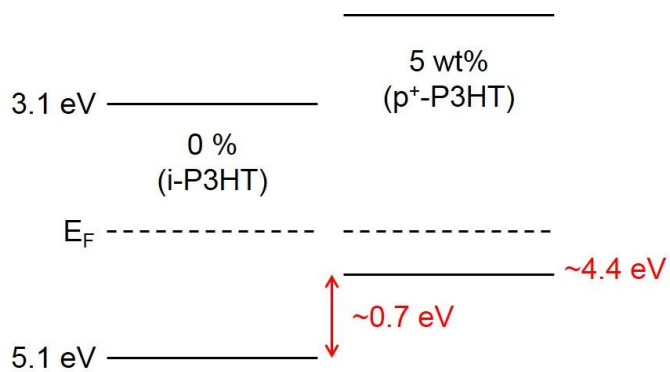


図 2.41 i 層と p⁺層におけるエネルギーバンドの模式図

2-4 まとめ

本章では、 p^+i-p^+ 型のトランジスタを作製するにあたって、まず分子ドーピングの機構について調べた。本研究で用いた有機材料及び調合したドーピング溶液について紹介した上で、P3HT へ F₄-TCNQ をドーピングした p^+ 層が電極として使えるかどうかについて検証を行った。まずドーピング膜に対する MIR-IRAS 測定によって、キャリアが実際に生成されていることを確かめ、かつそのキャリアの数がドーピング濃度に比例することが分かった。また、ドーピングの詳しい機構について調べるために、ガウシアンによる第一原理計算を用い、ドーピングによって P3HT 内にキャリアが一様に拡散して分布していることが分かった。また、ポーラロンバンドの形成という見方に着目し、ドーピング膜が金属的な状態に近づいていることも確認した。次に、ドーピングによって実際に導電性が上昇するのかを四探針法による導電率の測定を行って確認した。その結果から、ドーピングによって導電率が最大 10⁴ 倍も増加し、その値は、導電性高分子へのドーピングによって得られる値の最高水準のものであった。成膜のしやすさの観点から、作製する p^+i-p^+ 型トランジスタには 5 wt% のドーピング膜を使用することとした。また、導電率とキャリア密度との関係から、ドーピング濃度の増加に伴って、膜の移動度についても、P3HT 分子鎖間のホッピング伝導効率が向上することによって上昇するという知見を得た。さらに、ドーピング膜に電界を印加した状態で MIR-IRAS による測定を行うことによって、電界効果ドーピングによる影響を調べた。この結果から、分子ドーピングに比べて生成されるキャリアの数がかなり少ないことが判明した。最後に、 p^+/i 層界面に実際にポテンシャル障壁が形成されるのかを調べるために、ドーピング膜に対する X 線光電子分光法 (XPS) 測定を行い、その結果、P3HT のバンドギャップの半分に迫る HOMO レベルのシフトが確認された。このことから、これらを接合した際には、実際にポテンシャル障壁が形成され、ゲート電圧によるバンド制御が適切に行われるのではないかと結論に至った。このようにして得られた基礎的知見を踏まえ、第 3 章では、 p^+i-p^+ 型のトランジスタの作製方法について詳しく述べていく。

第2章の参考文献

- [1] S. Hayashi, K. Kaneto, K. Yoshino, R. Matsushita, and T. Matsuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55, 1971 (1986).
- [2] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino, *Chem. Express*, 1, 635 (1986).
- [3] H. Sirrinhaus, P. J. Brown, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langevels-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature*, 401, 685 (1999).
- [4] David P. Rainville, Ralph A. Zingaro, and John P. Ferraris, *Canadian Journal of Chemistry*, 58, 1133 (1980).
- [5] Keng-Hoong Yim, Gregory L. Whiting, Craig E. Murphy, Jonathan J. M. Halls, Jeremy H. Burroughes, Richard H. Friend, and Ji-Seon Kim *Adv. Mater.*, 20, 3319 (2008).
- [6] N.J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy* (Wiley, New York, 1967), second printing (Harrick, Ossining, 1979).
- [7] L. M. Harwood and T. D. W. Claridge 共著 岡田恵次・小崎正敏訳:「スペクトル解析入門」(化学同人)
- [8] Barbara H. Stuart: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (Analytical Techniques in the Sciences (AnTs)) (Wiley, New York, 2007).
- [9] S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii, and M. Niwano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 530 (2006).
- [10] O. Khatib, B. Lee, J. Yuen, Z. Q. Li, M. Di Ventra, A. J. Heeger, V. Podzorov, and D. N. Basov, *J. Appl. Phys.*, 107, 123702 (2010).
- [11] M. Meneghetti and C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, 84, 4149 (1986).
- [12] 里子充敏・大西樽平 共著:「密度汎関数法とその応用」(講談社サイエンティック, 1994).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
- [14] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- [15] G. A. Pertersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, 94, 6081 (1991).
- [16] G. A. Pertersson, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and j.Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 89, 2193 (1988).
- [17] N. Sai, Z. Q. Li, M. C. Martin, D. N. Basov, and M. Di Ventra, *Phys. Rev.*, 75, 045307 (2007).
- [18] K. Yim, G. L. Whiting, C. E. Murphy, J. J. M. Halls, J. H. Burroughes, R. H. Friend, and J. Kim, *Adv. Mater.*, 20, 3319 (2008).
- [19] 吉野勝美・小野田光宣 共著:「高分子エレクトロニクス -導電性高分子とその電子光機能素子化-」(コロナ出版, 1996).
- [20] D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney, and A. Salleo, *Org. Electron.*, 14, 1330 (2013).
- [21] M. S. Yun and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, 58, 1950 (1985).
- [22] P. Pingel and N. Neher, *Phys. Rev. B*, 87, 115209 (2013).
- [23] Z. Q. Li, G. M. Wang, N. Sai, D. Moses, M. C. Martin, M. Di Ventra, A. J. Heeger, and D. N. Basov, *Nano Lett.*, 6, 2, (2006).
- [24] O. Khatib, J. D. Yuen, J. Wilson, R. Kumar, M. Di Ventra, A. J. Heeger, and D. N. Basov, *Phys. Rev. B*, 86, 195109 (2012).
- [25] H. Hintz, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, and T. Chass, *J. Phys. Chem. C*, 115, 13373 (2011).

第3章 有機トランジスタの作製プロセス

本章では、第2章で得られた分子ドーピングに関する基礎的知見を踏まえ、同一材料をベースとして、局所的に分子ドーピングを施した膜を電極に用いた全有機型の p^+i-p^+ 型トランジスタの作製を行い、その方法を説明する。はじめに、目指すべきトランジスタの構造について検討し、微細化していく必要性について述べる。その後、フォトリソグラフィ技術を用いたパターンニングによるプロセスについて、順を追って説明し、技術的な要点や問題となる箇所を挙げる。

3-1 全滴下型の p^+i-p^+ 型トランジスタ

これまでの我々の研究において、 p^+i-p^+ 型トランジスタがどのような特性を示すのかを簡単に検証するために、全滴下型の p^+i-p^+ 型トランジスタを作製している。本項では、このトランジスタの作製とその特性についてまず紹介する。 p^+i-p^+ 型の構造を、最も簡単に実現する方法は、それぞれの溶液を滴下・熱処理して成膜形成し、その膜同士を接触させることである。そうすれば、 p^+ 層と i 層が接合していることになり、 i 層がチャネルとして機能すると考えられるからである。以下に、そのトランジスタの作製方法を示す。

まず、Si基板をへき開しておよそ $20 \times 15 \text{ mm}^2$ のサイズに切り出す。使用した基板は p 型 Si であり、その詳細は以下のようなものである。

B-doped Si (p-type)

➤ ドーパント	Boron
➤ 抵抗率	$0.01 \sim 0.02 \text{ } \Omega \text{ cm}$
➤ 結晶面方位	(100)
➤ 厚さ	$400 (\pm 25) \text{ } \mu\text{m}$

次に Si 基板に熱酸化を施すために以下の内容で洗浄を行った。

- 超純水 ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) で流水洗浄
- H_2SO_4 (96%) : H_2O_2 (36%) = 1 : 1 (5 分間ディップ)
- 超純水で流水洗浄
- HF (5%) (1 分間ディップ)
- 超純水で流水洗浄

- H_2SO_4 (96 %) : H_2O_2 (36 %) = 1 : 1 (5 分間ディップ)
- 超純水で流水洗浄

そして、ゲート酸化絶縁膜として SiO_2 熱酸化膜を形成させる。熱酸化の条件は以下の通りである。

- アニール温度 1100 °C
- 酸素雰囲気中
- アニール時間 3 時間

この操作によって、膜厚およそ 250 nm の熱酸化膜を得ることができる。

次に、酸化絶縁膜を形成させた基板を関東化学社製の HMDS (hexamethyldisilazane) 溶液を満たしたシャーレ内に図 3.1 に示すように基板を設置し、全体をアルミ箔で覆って密閉させる。そして以下の条件でホットプレートを用いて加熱し、密閉された空間内において、揮発した溶液に基板を暴露させた。これにより、基板上の SiO_2 膜表面が疎水化され、疎水基であるアルキル鎖を有する P3HT 薄膜中の分子の立体規則性が向上し、トランジスタとして動作させたときの移動度が改善することが知られている [1][2]。

- 加熱温度 50 °C
- 加熱時間 3 分間

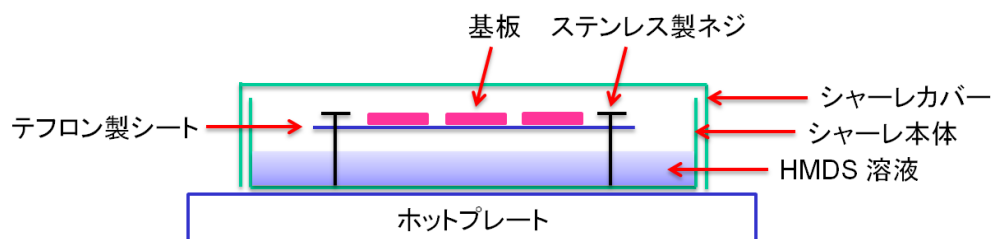


図 3.1 HMDS 処理の方法

次に電極として用いるための p^+ 層を形成させる。2-1 項で調合した 5 wt% ($\text{F}_4\text{-TCNQ/P3HT}$) のドーピング溶液を、マイクロシリンジを用いて、距離およそ 5 mm 離れた 2 ヶ所にそれぞれ 3 μL だけ滴下した。滴下後は、基板を 125 °C に加熱したホットプレート上で 15 分間熱

処理を行った。最後に、2-1 項で用意したドーピングしていない P3HT 溶液を用いて、マイクログリッジによって2つの p⁺膜両方と重複するように 3 μL だけ滴下した。滴下後は、先程と同様の熱処理を行い、アクティブ層となる i 層の膜を形成させた。尚、有機膜の形成プロセスは全て窒素雰囲気 (酸素濃度: 10 ppm 以下) のグローブボックス内で行った。以上で、全滴下型の p⁺-i-p⁺ 型トランジスタが作製された。図 3.2、3.3 に完成したサンプルの構造模式図を、また測定によって得られた FET 出力特性を図 3.4 に示す。ここで、トランジスタへの配線には、図 3.2、3.3 中の灰色で示した箇所に銀ペーストを塗った後に、銀ワイヤー (φ 0.05 mm) を接続することによって行った。サンプルはチャンバーを通して真空下に置かれており、この状態で Agilent Technologies 社製のプレジジョン半導体パラメータ・アナライザ (4156C) を用いて FET 測定を行った。

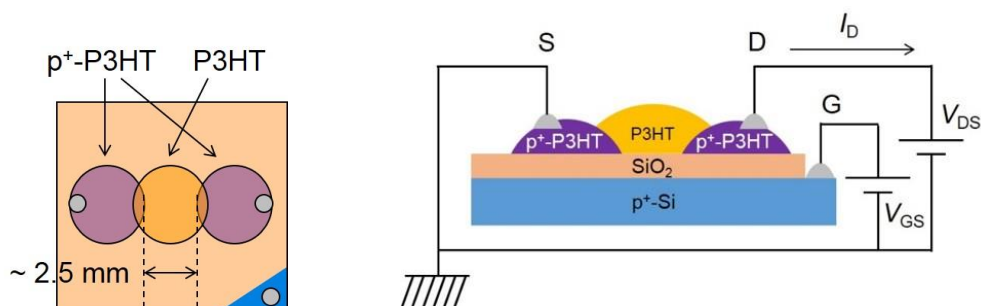


図 3.2 (左) 全滴下型の p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの構造模式図 (上面図)

図 3.3 (左) 全滴下型の p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの構造模式図 (断面図)

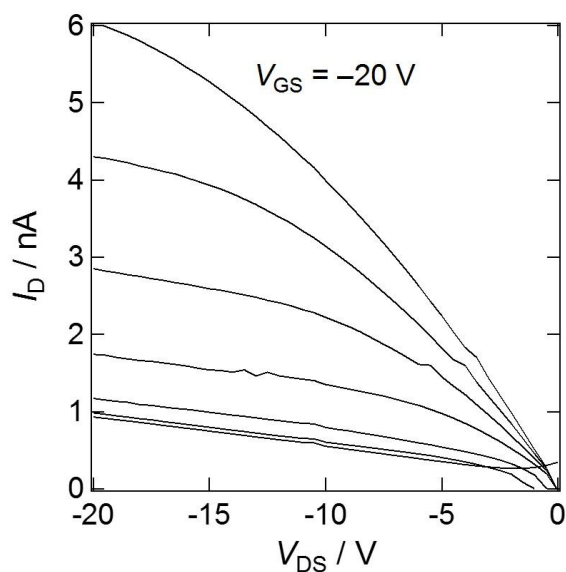


図 3.4 全滴下型の p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの FET 出力特性

得られた FET 出力特性から、このトランジスタが p チャネル動作していることが確認された。これは、第 1 章で述べたように、ゲート電圧によって p⁺層と i 層の間のポテンシャル障壁の高さが制御され、アクティブ層を流れるキャリアの密度が適切に変調されたことを示すものと考えられる。しかしながら一方で、明らかにオフ電流が高くなってしまっていることが分かり、オン・オフ比は 10 にも満たない。この理由について考察する。

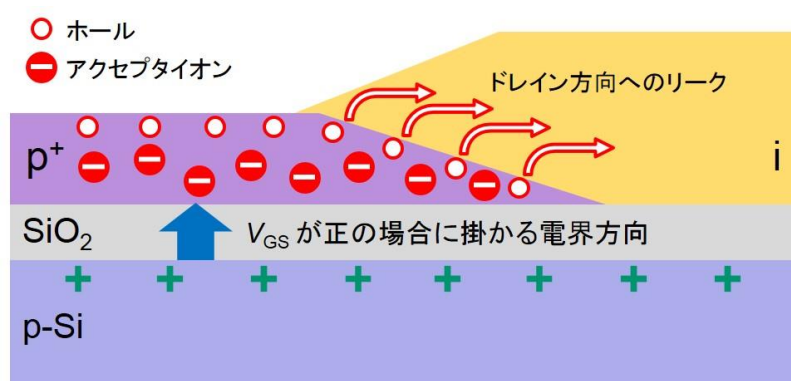


図 3.5 全滴下型の p⁺-i-p⁺ 型トランジスタのリーク電流に関する考察

図 3.5 に p⁺層と i 層の界面付近の拡大イメージを示した。ゲート電極に正の電圧を印加した場合を想定している。このとき SiO₂ 層には、矢印の向きに電界が掛かっているわけであるが、それは Si 基板側にある正のチャージから p⁺層内のアクセプタイオンつまり F₄-TCNQ アニオンに向かっているものと思われる。つまり電気力線の多くがアクセプタイオンで終端することになる。そしてこのとき、反対に p⁺層内で生成されたホールは、SiO₂ 層から遠ざかる方向に分布する。電界強度は距離の 2 乗に反比例して減衰するため、p⁺層の膜の上側においては、ゲート電極からの電界の影響が少なくなっていると考えられる。ここで、p⁺層と i 層の接合界面付近が両膜同士の重複部分に存在していることに着目する。上述した点から考えれば、膜上面付近に分布していたホールの多くが、この重複部分を越えてドレイン電圧によって i 層側へリークするという可能性が考えられるわけである。今、重複部分の面積というのは mm² のオーダーであり、巨視的なスケールである。ゆえに、この原因を仮定したときに、p⁺層と i 層の接合を側面のみにする、つまり重複部分をなくす構造にした上での特性を見てみるべきだとの考えに至った。また、何よりもこの全滴下型の作製方法では、チャネルの微細化が困難であり再現性にも乏しい。ゆえに、フォトリソグラフィ技術によるパターンニングによってトランジスタを作製することはデバイス応用を目指す上で必要不可欠であると言える。

3-2 有機層のパターニング

本項からは、前項で述べた p⁺層と i 層が互いに重複せず、かつ再現よく微小なチャネル長を有する構造を実現するために、フォトリソグラフィ技術によるパターニングを用いたトランジスタの作製プロセスについて述べる。まず、最初の課題となるのが、基板上に所望の p⁺層のパターンを形成させることである。電極層とアクティブ層を含めたトランジスタ全体の寸法をまず一定に保たなければ、再現性をもった上述の条件を満たすトランジスタは構築できない。また、これまで、金属電極をパターニングし、アクティブ層として有機材料を滴下して成膜するプロセスが一般的であったが、有機膜自体を電極としてパターニング形成させる試みはまだ行われていない。そこで、本項では、p⁺層のパターン形成までのプロセスについて詳しく説明する。

まず、以下の SiN/Si 基板をおよそ 18×18 mm² のサイズに切り出す。切り出す際には、SiN 面を傷つけないように注意して行う必要がある。

B-doped Si (p-type)

- | | |
|---|----------------|
| ➤ ドーパント | Boron |
| ➤ 抵抗率 | 3.26~4.24 Ω cm |
| ➤ 結晶面方位 | (100) |
| ➤ 厚さ | 200 (±25) μm |
| ➤ LP-CVD 法により片面に SiN 膜が約 200 nm 堆積されている | |

次に基板を以下のように洗浄し、基板表面に付着している有機物などを除去しておく。

- 超純水 (18 MΩ cm) で流水洗浄
- H₂SO₄ (96 %) : H₂O₂ (36%) = 1 : 1 (5 分間ディップ)
- 超純水で流水洗浄

その後、高周波 (RF) スパッタリング装置を用いて、下記の条件で SiO₂ をおよそ 250 nm 堆積させた。

- ベースの真空度: ~10⁻⁴ Pa
- Ar ガスの圧力: 2.6 Pa
- 電子の入射電力: 150 W
- 電子の反射電力: 30 W
- プリスパッタ時間: 5 分間

➤ スパッタ時間 (実質堆積時間): 30 分間

ここで、Si 基板の上に SiN を堆積させる理由として、後のプロセスで用いるバッファードフッ酸が、SiO₂ を溶かしてしまうことから、酸・アルカリに耐性のある SiN を選択している。また、その上に SiO₂ を堆積させたのは、すでに堆積された SiN の膜をさらに同程度の厚さの絶縁膜で覆うことによって、基板表面からバックゲート側へのリークを最小限に抑制させるためである。こうしてできた基板に 3-1 項と全く同様の HMDS 処理を施し、有機膜との密着性を向上させ、基板を窒素雰囲気 (酸素濃度: 10 ppm 以下) のグローブボックス内に導入した。

次に、グローブボックス内で、2-1 項で調合した 5 wt% (F₄-TCNQ/P3HT) のドーピング溶液をスピンドーターを用いて塗布する。その際の条件は以下の通りである。尚、溶液はふたを開けると、粘性が低下するため、1 分間程度待った後に使用している。

- 溶液の滴下量: 400 μL
- 回転プログラム:
5 秒間加速→500 rpm, 60 秒間→10 秒間減速

その後、基板を 100 °C に加熱したホットプレート上で 5 分間熱処理を行った。これにより基板の上に約 100 nm の厚さの p⁺層が均一に成膜された。尚、回転速度を 500 rpm よりも遅くすると溶液が均一に分散せず、速くすると今度は膜厚が小さくなってしまふ。膜厚が小さくなると、それだけ流れる電流量が減ることを意味するため、この回転速度を選択した。

ここで、p⁺層をパターニングしていくことになるのであるが、そのために必要な条件が下記のようにいくつかある。

- ① 有機材料を含む層同士が接触するのを避けること
- ② p⁺層上に絶縁材料による層を設けること
- ③ プロセスの過程で基板が高温 (~200 °C 以上) になるのを防ぐこと
- ④ p⁺層とレジストとの間の厚さが十分 (数十 nm 以上) あること

まず ①についてであるが、有機材料は基本的に分子間力などの比較的弱い相互作用によって結合していて、これらがお互いに接触した場合、化学的な反応を主として起こしやすく、両者が癒着や接着を起こして、界面付近が存在しなくなってしまうことが起こり得る。本プロセスにおいても、例えば、p⁺層の上に有機材料から成るレジストを直接塗布してベークすると、両者が混ざり合ってしまう、その後のプロセスが全く不可能になってしまうという問

題が起こる。次に、②について、前項で述べた p⁺層と i 層が互いに重複しないような構造を実現するためには、絶縁材料による層を設ける必要がある。このことから、p⁺層上に絶縁材料からなる層を設ければ、同時に①の条件も満たすことになると考えられる。ここで、用いる絶縁層には、電流のリークを防ぐためにかなり緻密な膜が要求されている。そこで、Dry 熱酸化によって形成された SiO₂ 膜と、SiO₂ 粉末を真空蒸着した膜に対して、それぞれバッファードフッ酸によるエッチングを行った。その結果、エッチングレートは後者が前者に比べて 10 倍も低かった。つまり、一般に緻密であるとされる前者よりもさらに緻密な膜であると見込まれることが分かった。ゆえに、用いる絶縁層として SiO₂ 蒸着膜を選択することにした。しかし、ここで③の問題も考慮しなければならない。蒸着によって基板が高温になると、p⁺層と SiO₂ 蒸着層が反応を起こし、接着することによって、パターニングができなくなってしまうという問題が起こるのである。これはおそらく温度が P3HT の融点 [3][4] を超えると、P3HT の高分子鎖が自由に動くようになるために、SiO₂ と反応しやすくなるのではないかと推測する。そこで、熱源であるボートと基板との距離を十分長くとることにした。これは熱源から放射状に熱エネルギーが伝わる時、その球面上の表面積は距離の 2 乗に反比例するために、距離を長くすることは温度を抑制させるのにかなり効果的であるからである。一方で、表面積が減るということは、基板に届く SiO₂ の量もそれだけ減るということに他ならない。実際、距離を長くして蒸着したところ、多くとも 10 nm の厚さの層しか成膜できないことが分かった。これは④の条件を満たさない。この条件の意味は、薄い厚さの膜では、後々の p⁺層のエッチングプロセスの際に、露出していない (エッチング対象でない) 部分の p⁺層も、影響を受けてしまう可能性があるためである。そこで今回、エッチングプロセスの際のマスクとして、Al 蒸着膜 (無機材料) を新たに設けることにした。以上ここまでの要点をまとめると、つまり以下の構造を作るということになる。この構造であれば、全ての条件を満たしており、適切に p⁺層のパターニングが可能となると考えられる。

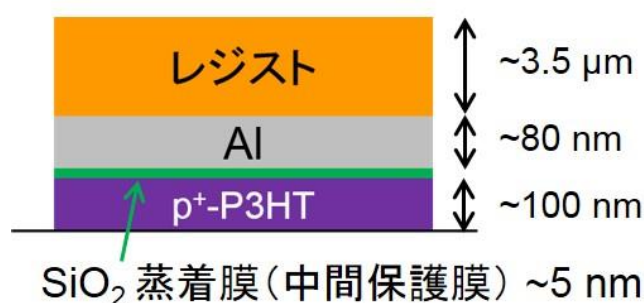


図 3.6 p⁺層上に設ける層をまとめた構造模式図

この構造を作るまでの工程を述べる。まず、 p^+ 層まで成膜させた基板をステージに高温耐性のあるカプトンテープを貼り付けて固定させる。それを真空チャンバー内に導入し、図 3.7 のようにタンタルボート上にセットした New Met 社製の SiO_2 粉末 25 mg を 55 A の電流値で 1 分間蒸着し、約 5 nm の SiO_2 蒸着膜を形成させた。その後、もう片方の蒸着源から、タングステンボート上にセットした Al ワイヤー (ϕ 1 mm) 3 cm を 40 A の電流値で 15 分間蒸着し、約 80 nm の Al 蒸着膜を形成させた。尚、ベースの真空度は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Pa であった。

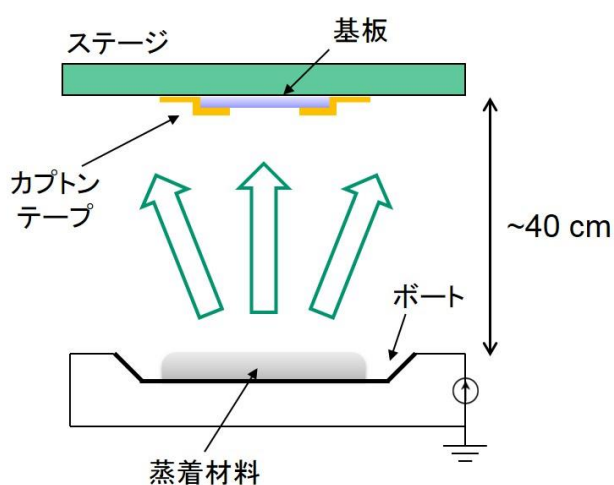


図 3.7 基板上に材料を真空蒸着する際の模式図

その後、基板をステージから取り外し、日本ゼオン社製のネガ型レジスト (ZPN1150-90) を以下の条件でスピコート・プリバークして成膜形成した。これにより、図 3.6 の構造は完成する。

- 回転プログラム:
4000 rpm, 120 秒間→10 秒間減速
- プリバーク温度: 90 °C
- プリバーク時間: 30 分間

これから、 p^+ 層のパターニングプロセスについて述べる。レジストの露光には、今回ネオアーク社製のレーザー直接描画装置 (DDB-201-TU375) を用いた。これはサンプルを多く作製する用途には向いていないが、所望のパターンをその都度設計できるという点に着目し採用したものである。ここで、パターンを設計する際には、予め露光の条件出しを行う必要がある。つまり、ある条件で直線に沿って露光を1回行ったとき、現像後にどれくらいの幅のレジストが残留するかという情報が重要である。設計パターンは、それらの線を複数回重複させながら描いていくことによって、パターンを作り上げるため、できるだけ太い線幅となるようにしなければ、描画に時間がかかり掛かってしまう。この装置と露光の原理を図3.8に示す。尚、この装置にはXY傾斜ステージが取り付けられており、基板の傾きを修正し、全ての領域を同じ条件で露光することが可能となっている。

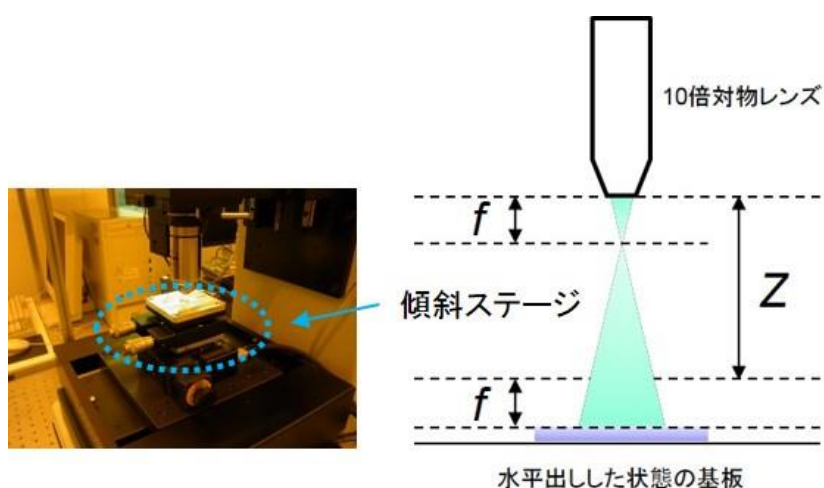


図 3.8 レーザー直接描画装置と露光の原理

基板に対して対物レンズ (※今回は 10 倍の対物レンズを用いている) を通して波長約 375 nm のレーザーが出射されたとき、基板とレンズとの距離が、焦点距離 f に等しくなる位置を $Z=0$ とし、ここから対物レンズを距離 Z だけ遠ざけていくと、基板に照射される面積が増えることになる。つまり、露光線幅 d はレーザーの出力電圧 V とこの焦点位置からの距離 Z に大きく依存する。図 3.9 にこれらのパラメータに対する露光線幅の関係を示す。ここで、露光速度は 2 mm/s で一定としている。

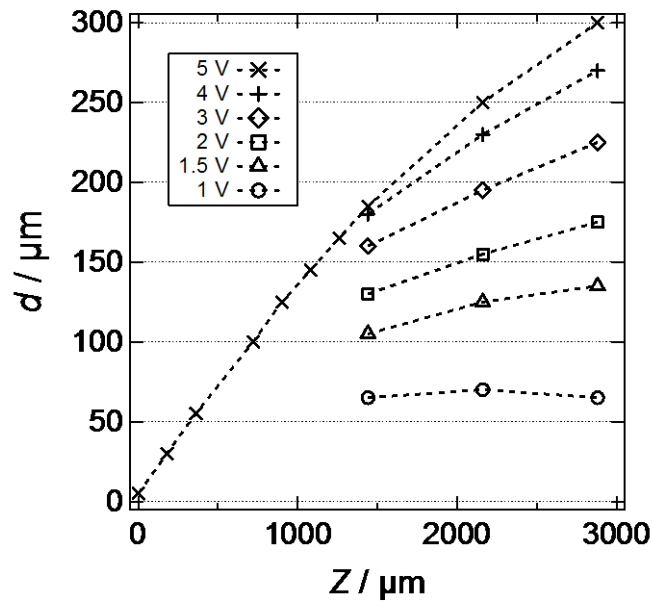


図 3.9 出力電圧と焦点位置からの距離に対する露光線幅の関係

この結果から、やはり電圧が高ければ高いほど、距離が大きければ大きいほど線幅が大きくなっていることが分かる。しかし、 $V=1\text{ V}$ かつ $Z=2880\text{ }\mu\text{m}$ においては、照射パワーが小さすぎたために線が形成されにくくなってしまった。ゆえに、本プロセスにおいては、 $V=1.5\text{ V}$ かつ $Z=2880\text{ }\mu\text{m}$ における線幅 $d=140\text{ }\mu\text{m}$ を採用し、露光線間隔を $100\text{ }\mu\text{m}$ とって（※重複幅が $40\text{ }\mu\text{m}$ となる）設計することにした。電圧をこの値にしたのは、値が高すぎると照射パワーが上がり、そのことによって、後々にレジストを除去できなくなってしまう懸念があったためである。

露光した後は、以下のような条件でポストエクスポージャーバーク (PEB) を行い、レジストを固めた。その後の現像は、東京応化工業社製の NMD-W 2.38 % (TMAH (Tetramethylammonium hydroxide) 2.38 %) を用いて以下の条件で行った。

- PEB 温度: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- PEB 時間: 5 分間

- 現像時間: 60 秒間ディップ
- 純水でリンス

ここまでのプロセスによって、図 3.10 (a) に示した構造となったわけであるが、ここから、図 3.10 に従って順に説明する。まず、(b) において、Al 蒸着膜を関東化学社製の混酸アルミエッチング液 (りん酸、硝酸、乳酸、水から成る) を用いて、以下の条件でエッチングを行った。

- エッチング時間: 2 分間ディップ
- 純水でリンス

また、次に、ステラケミファ社製のバッファードフッ酸 (LAL400) (HF 1.75 %、NH₄F 17.0 %、水から成る) を用いて、以下の条件でエッチングを行った。

- エッチング時間: 2 分間ディップ
- 純水でリンス

この際、エッチングした表面が疎水性になったかどうかを肉眼で確認することができる。必要ならば、2 分間を超えてエッチングしても問題は特にはない。

次に、(c) において、Al 蒸着膜上に残留しているレジストを日本ゼオン社製のリムーバー (ZS-50) を用いて、以下の条件で除去した。

- リムーブ時間: 10 秒間ディップ
- 2-プロパノール、エタノールの順にリンス

次に、(d) において、露出した p⁺層をヤマト科学社製のプラズマリアクター (PR500) を使い、O₂ プラズマアッシングをしてエッチング (等方性) を行った。ここで、Dry プロセスを採用したのは、有機溶媒による Wet エッチングプロセスでは、形成された p⁺層を完全に除去することが困難であったためである。アッシングは以下の条件で行った。

- ベースの真空度: ~10 Pa
- O₂ ガスの流量: 50 mL/min.
- 出力電力: 300 W
- アッシング時間: 20 分間

最後に、(e) において、残った Al 層を以下の条件でエッチング (除去) すれば、中間保護 (絶縁) 膜となる SiO₂ 蒸着膜を乗せた状態で、p⁺層のパターンが形成された。その際の基板の様子を図 3.11 に示す。尚、エッチング時間が (b) よりも長いのは、アッシングによって Al 膜表面が酸化されたことによるものではないかと推測される。

- エッチング時間: 4~10 分間ディップ
(※肉眼で確認し、Al が完全に除去されるまで行う)
- 純水でリンス

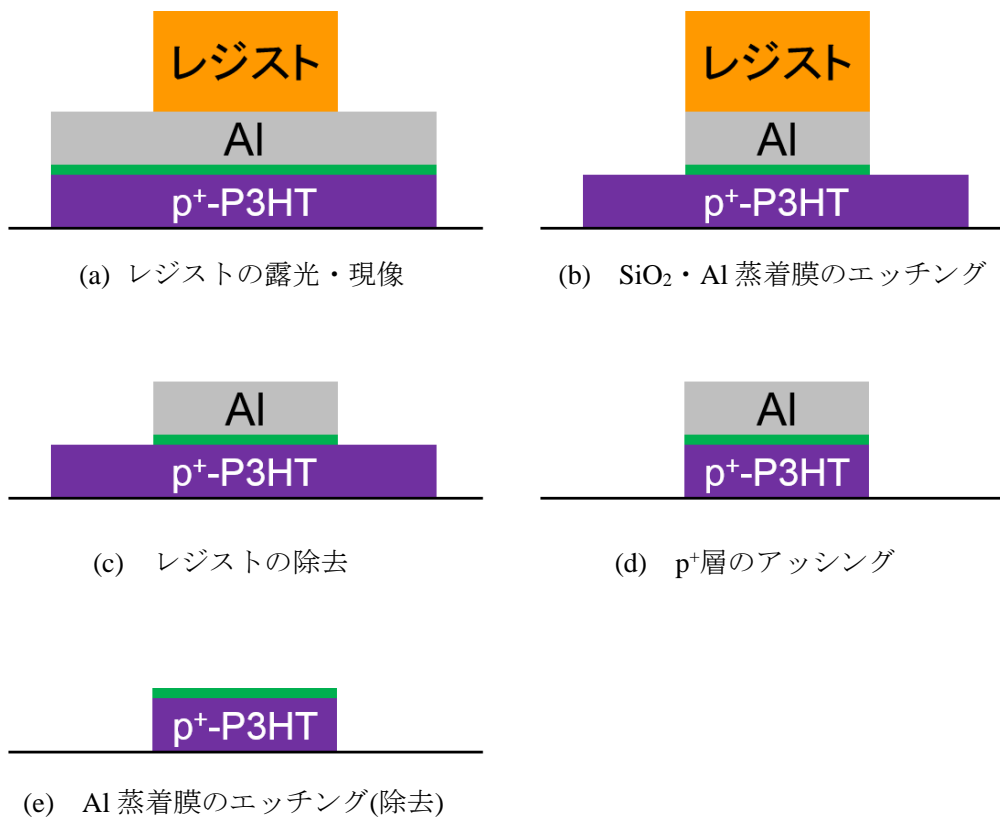


図 3.10 p⁺層のパターニング形成までのプロセス手順

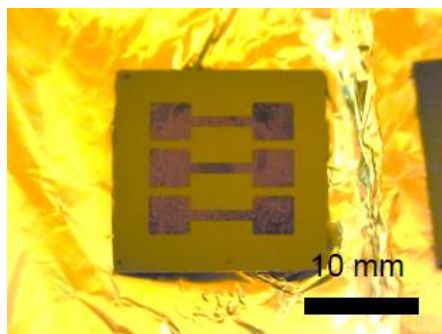


図 3.11 p⁺層のパターニング形成した際の基板の様子

ここで、パターンニング形成した p^+ 層が導電性を維持できているかどうかを確認するために、図 3.10(e) の状態からバッファードフッ酸によって SiO_2 層をエッチング (除去) し、図 3.13 に示すように銀ペーストと銀ワイヤー (ϕ 0.05 mm) を用いて配線し、 I - V 測定を行った。銀ペーストを塗った位置から、有機膜の寸法は図 3.12 のように見積もられた。測定によって得られた I - V 特性を図 3.13 に示す。また、構成した回路図を図 3.13 中に表す。

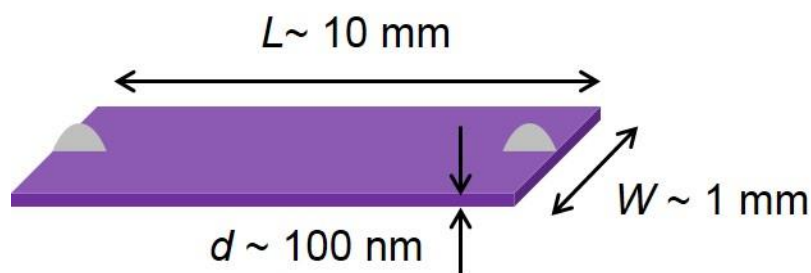


図 3.12 パターン形成された p^+ 層の導電性確認用の膜の寸法

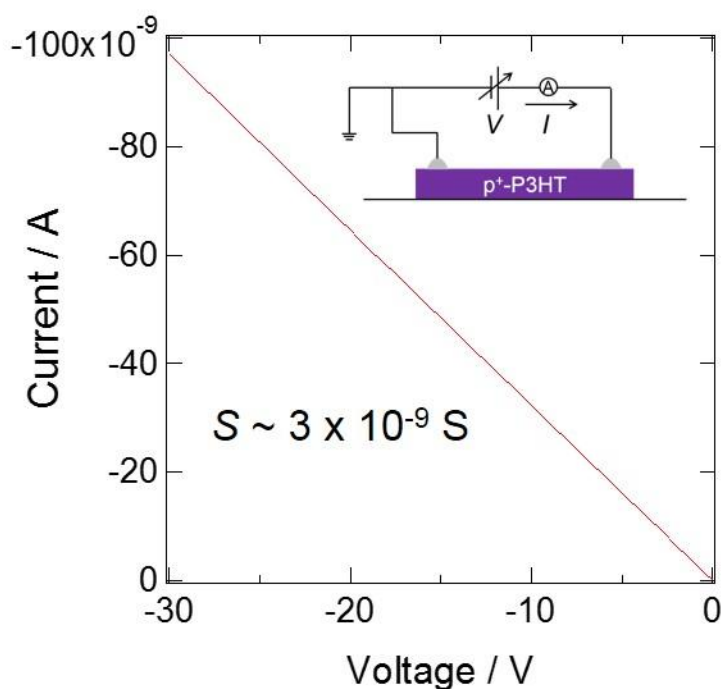


図 3.13 パターン形成された p^+ 層における I - V 特性

得られた特性の傾きから、コンダクタンスは $S \sim 3 \times 10^{-9} \text{ S}$ と算出された。ここで、対象となる膜の寸法が図 3.12 の通りであるとするならば、膜の (体積) 導電率 σ は、式 3.1 で

表される。

$$\sigma = \frac{L}{Wd} S \quad (3.1)$$

この式から、パターン形成された p⁺層の導電率が $\sigma \sim 3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と算出された。この値は、2-2-6 項で見積もった 5 wt% のドーピング膜の導電率にほぼ一致する。つまり、p⁺層をスピコートによって成膜してから、フォトリソグラフィ技術によるパターンニングを行う間に、膜の導電性はほぼ 100% 維持されていることが分かった。これは、SiO₂ 蒸着膜が、現像液が p⁺層へ侵入するのを防いだことが大きな要因であると考えられる。本研究における作製プロセスの目的からは外れるが、仮に、SiO₂ 蒸着膜を設けずに、Al 蒸着膜のみを用いた場合は、現像液が p⁺層を侵し、電流が全く流れなくなってしまうことを確認している。

ここで、これまでのプロセスにおいて、最初からチャンネルとなる領域を開けた状態でパターンニングしてしまえば、より簡単にトランジスタを作製できるのではないかという考え方もある。しかし、この場合、図 3.14 に示すように、チャンネル付近を流れる以外に膜の外側を迂回する電流パスが生じてリーク電流となってしまうことや、それぞれのトランジスタのチャンネル寸法が異なってしまうため、特性の比較が難しくなってしまうといった懸念があった。そのため、本研究では、まずチャンネル部分を開けずに p⁺層をパターンニングし、後ほど、チャンネル部分を窓開けするプロセス方法を選択した。

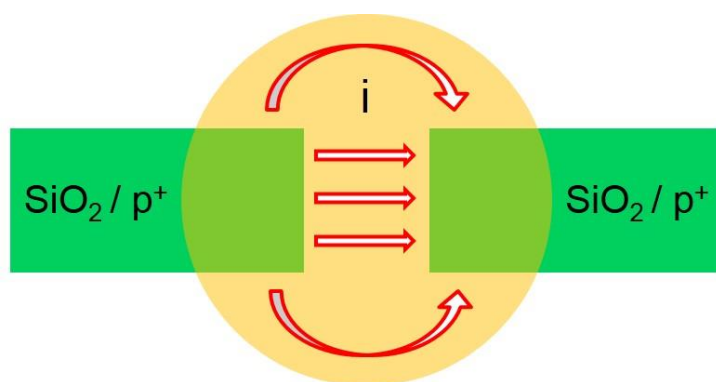


図 3.14 最初からチャンネルとなる部分を開けてパターンニングした場合のイメージ

3-3 p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの作製 (1) ～チャンネル部分の形成～

前項で示したプロセスによって、SiO₂ 基板上に有機膜である p⁺層を所望のパターン通りに形成させることに成功したわけである。ここからは、チャンネルとなる部分及び電極層から配線を取るための窓を開けるプロセスとなる。本項ではまず、前者のチャンネルとなる領域を確保するための手順を示す。まず、先ほどの図 3.10 (e) における構造の上に、Spin on Glass (シリカコーティング剤) を塗布する。シリカコーティング剤とは、溶媒に溶けた -(SiH₂NH)_n- から成るポリマーを基板表面に塗って加熱することにより、溶媒を揮発させると同時に加水分解反応を起こすことによって、この鎖の結合を切って -(SiO₂)_n- とし、SiO₂ 層を簡単に設けることを可能にするものである。しかしながら、この膜はあまり緻密とは言えず、前項で述べたのと同様に、バッファードフッ酸によるエッチングを行ったところ、エッチングレートがおよそ酸化膜の 100 倍、蒸着膜の 1000 倍も高かった。このことから絶縁性は期待できないが、この後のプロセスでアッシングなどが再度行われることを想定し、p⁺層や直上の SiO₂ 蒸着膜を保護するために、簡単に膜厚を増やせるこの層を設けることとした。以下に、シリカコーティング剤を塗布・成膜する条件を示す。尚、本研究ではシリカコーティング剤としてエクシア社製の SSN-SD2000-HB (ジブチルエーテル溶媒) を用いている。

- 溶液の滴下量: 200 μL
- 回転プログラム:
4000 rpm, 30 秒間→10 秒間減速→3 分間待機
- プリベーク温度: 100 °C
- プリベーク時間: 5 分間

これにより、膜厚およそ 150 nm の SiO₂ 層が堆積された。さらに、この上にパターンニングするためのレジストを成膜するのであるが、ここで、今回はチャンネルとなる部分のみを露光し、穴を開ける方が効率が良いため、東京応化工業社製のポジ型レジスト (OFPR-800LB) を用いた。成膜条件は以下の通りである。

- 回転プログラム:
4000 rpm, 30 秒間→10 秒間減速
- プリベーク温度: 80 °C
- プリベーク時間: 5 分間

ここまでのプロセスによって、図 3.15 (a) に示すような構造となった。次に、レジストを前項と同様に、レーザー直接描画装置を用いて露光するのであるが、先述したように、露光

線幅は、出力電圧と、対物レンズの焦点位置からの距離によって制御することが可能である。ここでは出力電圧を $V = 5 \text{ V}$ 、距離 $Z = 0 \text{ }\mu\text{m}$ としている。これは、電圧を下げると露光強度が下がり、現像できなくなる懸念があったためであり、電圧を下げずに線幅を最小にできる条件を選択したことによる。これにより、露光が終わったら、以下の条件で現像を行う。

- 現像時間: 60 秒間ディップ
- 純水でリンス

さらに、バッファードフッ酸を用いて、下記の条件でエッチングを行えば、図 3.15 (b) に示したような構造となり、 p^+ 層が再度露出することになる。尚、微小なサイズになると肉眼では疎水性に変わったかを判断することが困難になるので、念のため、30 秒間程度長めに行ってもよい。

- エッチング時間: 2 分間ディップ
- 純水でリンス



(a) SiO_2 層・レジストの成膜



(b) 露光・現像・エッチング



(c) レジストの除去



(d) p^+ 層のアッシング

図 3.15 チャンネルになる部分を形成するまでのプロセス手順

次に、(c) において、 SiO_2 層上に残留しているレジストを Rohm and Haas 社製のマイクロポジトリムーバー (リムーバー1165) を用いて、以下の条件で除去した。

- リムーブ時間: 10 秒間ディップ
- 2-プロパノール、エタノールの順にリンス

最後に、前項と全く同じ条件で、露出した p^+ 層をプラズマアッシャーを用いて、 O_2 プラズマアッシングをしてエッチング (等方性) を行った。これにより、図 3.15 (d) の構造が実現され、チャンネルとなる部分が確保されたことになる。ここで、アッシングされた基板 (図 3.15 (d)) のチャンネルとなる領域付近に対して、上面から観察した FE-SEM 像 (2 次電子像)、及び EDX マッピング像 ($\text{C } \text{K}\alpha 1$ 及び $\text{K}\alpha 2$) を図 3.16、3.17 に示す。

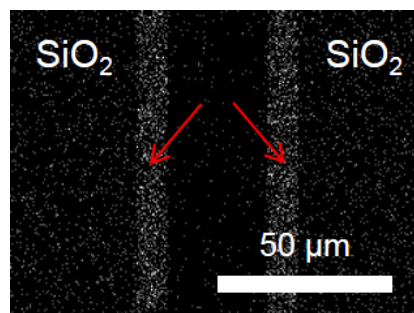
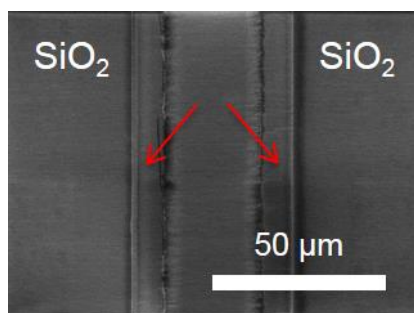


図 3.16 (左) アッシングしたチャンネルとなる領域の FE-SEM 像 (2 次電子像)

図 3.17 (右) アッシングしたチャンネルとなる領域の EDX マッピング像 ($\text{C } \text{K}\alpha 1$ 及び $\text{K}\alpha 2$)

図 3.17 を見ると、炭素の分布がアッシングされた領域には見られないことから、アッシングによってほぼ全ての有機層である p^+ 層がエッチングされたと考えられる。また、図 3.16 中の左右の p^+ 層上には SiO_2 層が存在しているため、この領域での炭素の分布は低くなっていることが分かる。しかしながら、アッシングされた領域と SiO_2 層との境目付近 (※図中の赤い矢印で示した部分) に筋のようなものが通っており、ここから炭素が検出された。これは、今回のアッシング工程が、等方性のエッチングであったことが影響したと考えられる。つまり、図 3.18 に示すようなイメージであると考えられる。今回行ったアッシング条件においては、等方性エッチングであったことから、 SiO_2 層との境界付近が図 3.18 のような形で残留してしまっていると推測される。つまり、図 3.17 中における炭素の筋までを含めた長さが、元々アッシングする前に露出していた p^+ 層の長さであり、実際にチャンネルとなる部分は、炭素の分布が存在しない領域に相当すると見なせる。このことから、想定される実質的なチャンネル長は、およそ 30 μm となることが分かった。

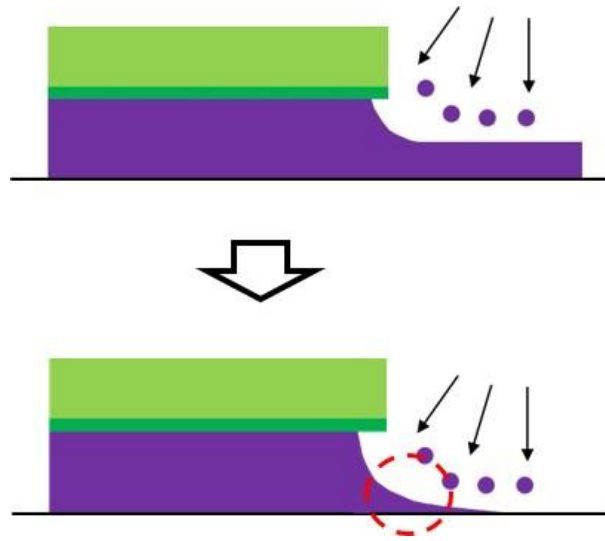


図 3.18 O₂プラズマアッシングによってエッチングされた表面付近のイメージ

3-4 p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの作製 (2) ～配線部分の確保～

前項までの工程により、p⁺層がパターニングされ、かつチャンネルとなる領域ができあがったわけであるが、最後に、p⁺層から配線を取るための領域を確保しなければならない。つまり、今現在の状態では、p⁺層上には、全ての領域において SiO₂ 層が乗っており、ここに、配線用の窓を開けて、p⁺層を部分的に露出させなければならないわけである。そこで、再度ポジ型レジスト (OFPR-800LB) をスピコート・成膜してこの部分のパターニングを行った。それぞれのプロセスの条件は、前項までと全く同様であるため、ここでは、プロセスによって経過していく構造模式図のみを示す (図 3.19)。まず、レジストを成膜し (図 3.19 (a))、レーザー直接描画装置を用いて露光・現像した後に、SiO₂ 層をバッファードフッ酸によってエッチングした (図 3.19 (b))。その後、リムーバーによってレジストを除去することによって、p⁺層からの配線部分が確保された (図 3.19 (c))。

さらに、チャンネルの形成及び配線までの工程について述べる。まず、パターニングが完成した基板に対して、今一度 2-1 項で説明した HMDS 処理を施し、チャンネルとなる領域の表面を疎水化させておく。その後、これまでのプロセスによって p⁺層が酸や有機溶媒にさらされていることから、念のため p⁺層を窒素雰囲気下において 125 °C で 15 分間熱処理した。

ここからのプロセスは窒素雰囲気グローブボックス内で行う。この後、マイクロシリンジを用いて、2-1 項で述べたドーピングしていない P3HT 溶液 (P3HT/クロロホルム溶媒: 5 mg/mL) をチャンネルとなる部分を覆うように 3 μ L ほど滴下してチャンネルを形成させた。最後に、露出した p⁺層上に銀ペーストを塗り、銀ワイヤー (ϕ 0.05 mm) を接続することによって配線を行った (図 3.19 (d))。但し、ゲート電極となる Si 基板側への配線は、ダイヤモンドペンによってトランジスタ外部の SiO₂ 層を削ることによって接続を行った。以上で、全ての工程が終了した。この状態における基板の様子を図 3.20 に示す。また、測定するための回路を図 3.21 に示す。さらに、チャンネル付近から、p⁺層断面付近を俯瞰したイメージを図 3.22 に示す。尚、FET 測定環境は、3-1 項と全く同様である。



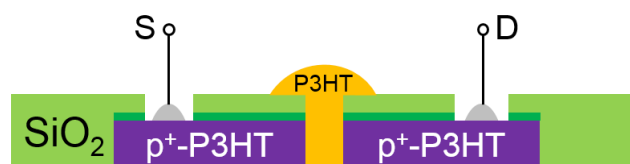
(a) レジストの成膜



(b) 露光・現像・エッチング



(c) レジストの除去



(d) チャンネル形成・配線

図 3.19 トランジスタのチャンネル形成・配線までのプロセス手順

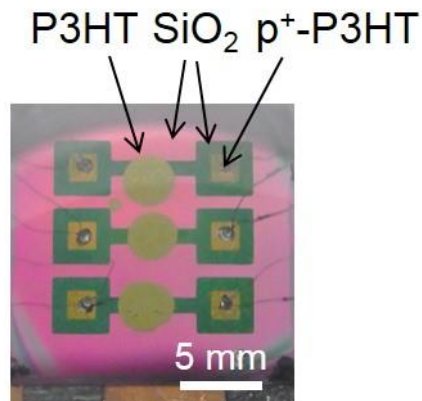


図 3.20 完成した p⁺-i-p⁺型トランジスタの様子

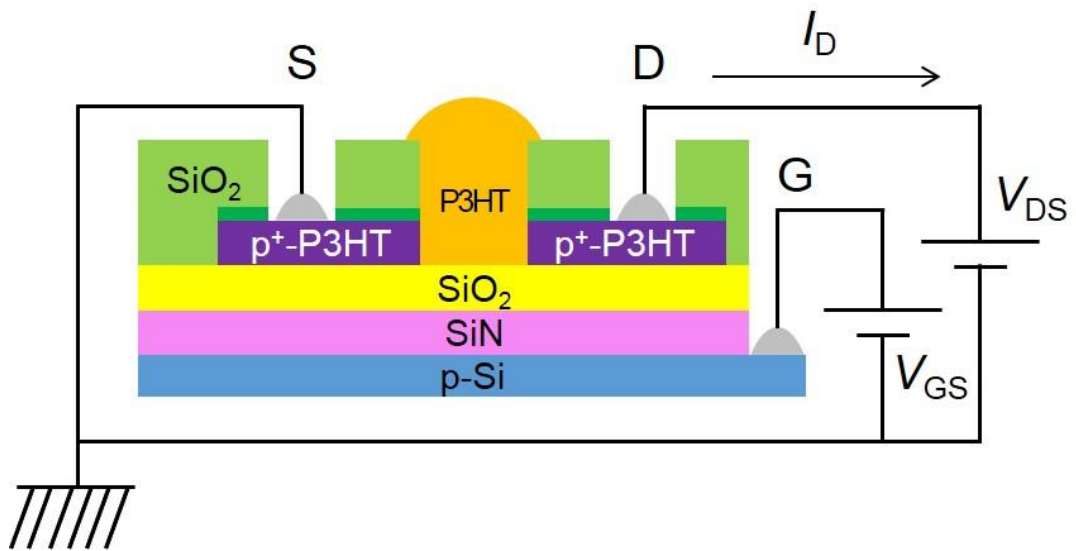


図 3.21 完成した p⁺-i-p⁺型トランジスタの配線図

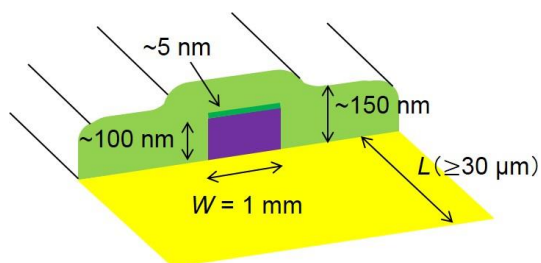


図 3.22 完成した p⁺-i-p⁺型トランジスタのチャネル付近の俯瞰図

図に示したように、最終的に、 SiO_2 層を間に挟むことによって、 p^+ 層と i 層が重複しない構造を実現した。この構造においては、図 3.22 から分かるように、2つの層の接触部分が p^+ 層の側面のみであり、接触面積が最小限に抑えられていることが分かる。全滴下型のトランジスタのそれが、 mm^2 のオーダーであったことから、今回はその 10^4 倍程度まで小さくなったことになり、リーク電流の抑制が期待できる構造となっている。

以上、ここまで、 p^+ 層と i 層が互いに重複しないような構造のトランジスタを再現よく作製するためのプロセスを、3-2項から3-4項まで述べた方法によって構築することができた。このプロセスにおいて重要な点は、有機膜である p^+ 層を基板上にパターニング形成することである。また、本研究における、有機膜を電極層として用いるという点においても、ほとんどこれまで行われてこなかった。しかも同一材料をベースとし、有機膜同士の接合によって全有機型のトランジスタを作製できたことは、有機トランジスタをより簡便に、低コストで生産するための一つの手掛かりを得たことになると言える。さらにこのプロセスは、他の有機材料を使う上でも適用可能であり、確実に再現よくパターニングできる有効な手法である。

3-5 まとめ

本章では、第2章で得られた分子ドーピングに関する基礎的知見を踏まえ、P3HTを同一の材料とした全有機型の $\text{p}^+\text{-i-p}^+$ 型トランジスタの作製方法について、様々な技術的な問題点などについて説明しながら、詳しいプロセスの方法を示した。まず、全滴下型の $\text{p}^+\text{-i-p}^+$ 型トランジスタを作製し、そのFET特性に見られたリーク電流を抑制するためには、 p^+ 層と i 層の膜同士の重複部分をなくし、両層の接触面積を少なくすることが重要であると考察した。また、微小なチャンネル長を有するトランジスタを再現よく作製するためには、フォトリソグラフィ技術を用いたパターニングプロセスを採用することが必要不可欠であると考えた。そこで、まず所望の p^+ 層パターンを基板上に形成させるために、無機材料を蒸着することによって、 p^+ 層を外的要因から守り、適切にパターニングするという、いわゆる有機・無機ハイブリッドプロセス技術を構築した。その結果、 p^+ 層が導電性を維持していることも確かめられた。また、レーザー直接描画装置を用いることによって、任意（本研究においては $30\ \mu\text{m}$ 以上）の長さを有するチャンネル形成用の穴を開けることに成功した。このようにして、上述した目的の構造のトランジスタを再現よく作製することに成功した。次章では、本章で作製したトランジスタのFET特性を示し、チャンネル長依存性などの詳しい解析及び考察を行っていくこととする。

第3章の参考文献

- [1] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, 280, 1741 (1998).
- [2] L. A. Majewski, R. Schroeder, P. A. Glarvey, M. Grell, and L. Turner, *J. Appl. Phys.*, 96, 5781 (2004).
- [3] Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, and S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 142102 (2005).
- [4] H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, *Adv. Mater.*, 4, 15 (2005).

第4章 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの特性評価

本章では、第3章で作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 測定の結果をまず示し、その結果について詳しく考察を行う。具体的には、チャンネル長が変化した場合の FET 特性を解析し、チャンネル長依存性を示すかどうかを調べる。ここで、Au 電極を用いた従来型の有機トランジスタにおいては、一般に特性がキャリア注入特性の影響を受けて、その結果チャンネル長依存性を示すことが分かっている [1][2][3]。そのため、本研究で作製した全ての層が有機膜で構成された p^+i-p^+ 型トランジスタの特性が、チャンネル長依存性を有しているかを調べることは重要である。また、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗がどの程度の値であるのかを簡単に見積もり、これが FET 特性にどのような影響を及ぼしているのかを考察する。さらに、特性から考えられるトランジスタの問題点を示し、それを克服するための対策について議論を行う。

4-1 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの特性

それではまず、第3章で作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 測定の結果を以下に示す。図 4.1、4.2 にチャンネル長 $L = 550 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1 \text{ mm}$ (※本章中に示すパターンニングによって作製されたトランジスタのチャンネル幅は全てこの値である) におけるトランジスタの FET 出力特性及び輸送特性を示す。図による結果から、このトランジスタが p チャンネル動作をし、かつ 3-1 項で示した全滴下型の p^+i-p^+ 型トランジスタに見られていたリーク電流が抑えられており、オン・オフ比はおよそ 100 倍に達していることが分かる。つまり、パターンニングによって p^+ 層と i 層が重複する領域をなくす構造を実現した結果、両層の接触面積が最小限に抑えられたことによって、3-1 項で考察したようなリークパスがかなり減ったことによる効果が現れたものと言える。また、 p チャンネル動作が適切に行われたことから、先述したように、ゲート電圧によって p^+ 層と i 層の間のポテンシャル障壁の高さが制御され、アクティブ層を流れるキャリアの密度が適切に変調されたことを示すものである。

次に、チャンネル長を小さくしていった場合に特性がどのように変化するかについて述べる。図 4.3 には、チャンネル長に対する出力電流密度の値を示す。ここで、電流密度とは、得られた FET 出力特性の電流値を I としたとき、式 4.1 で示したように、チャンネル寸法で規格化することによって、単位面積当たりの電流値 i として算出したものである。 L はチャンネル長、 W はチャンネル幅を示している。これを用いたのは、電流の値が電界効果トランジスタにおけるスケーリング則に従うと仮定した場合、主に、それらを考慮した上での比較が必要となるためである。また、有機トランジスタの駆動時のキャリアが、 SiO_2 層界面付近を主に流れると考えられることから、今回有機膜の厚さは考慮に入れないものとした。

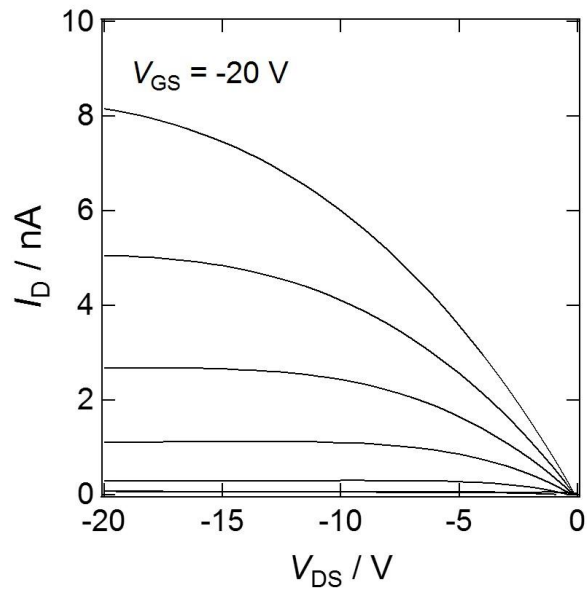


図 4.1 作製した p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの FET 出力特性 ($L = 550 \mu\text{m}$)

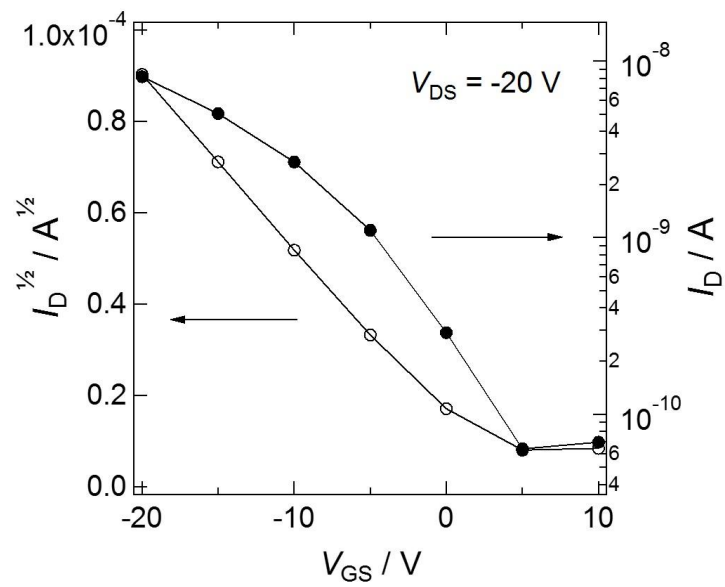


図 4.2 作製した p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの FET 輸送特性 ($L = 550 \mu\text{m}$)

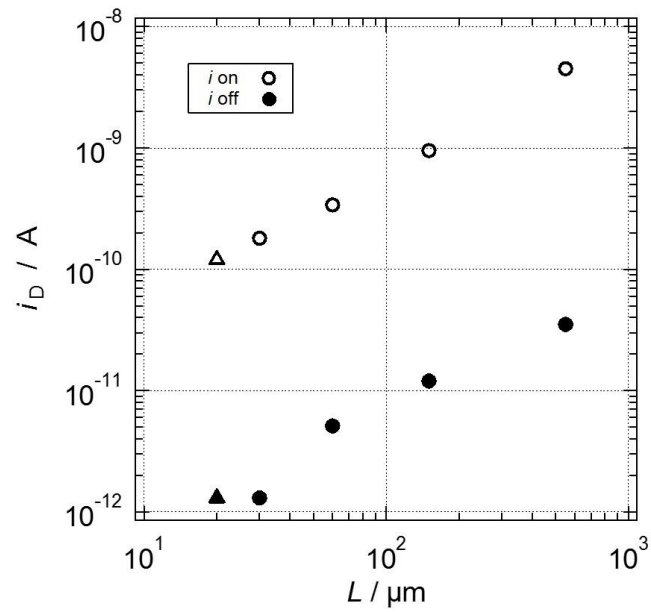


図 4.3 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの出力電流密度のチャネル長依存性
 (Δ : Au 電極トランジスタ、 \circ : パターニングによる p^+i-p^+ 型トランジスタ)

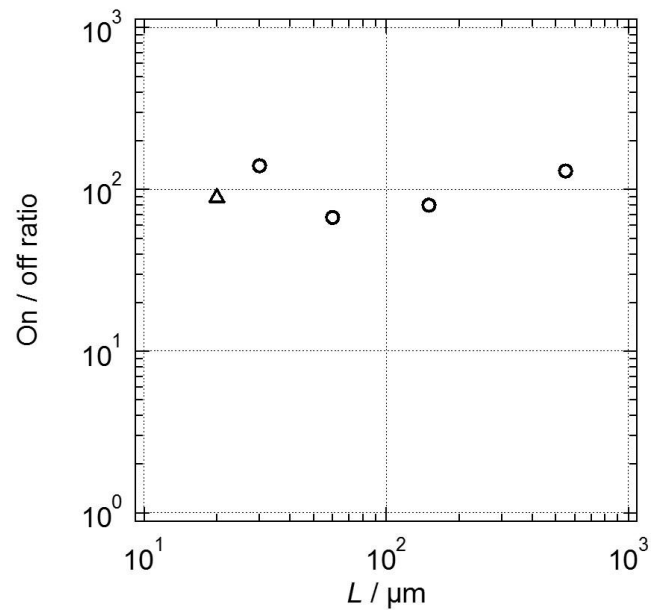


図 4.4 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタのオン・オフ比のチャネル長依存性
 (Δ : Au 電極トランジスタ、 \circ : パターニングによる p^+i-p^+ 型トランジスタ)

$$i = \frac{L}{W} I \quad (4.1)$$

ここで計算に用いたオン電流、オフ電流というのは、図で示したドレイン電圧 -20 V における輸送特性の値を用いている。図 4.2 で言えば、最もゲート電圧の大きい -20 V 時の値がオン電流、最も小さい $+5\text{ V}$ 時の値がオフ電流のものである。また、図 4.3 には、三角で示した値も記しているが、これは Au 電極を用いた従来型の P3HT トランジスタの値である。ここで、Au 電極を用いたトランジスタは、Au を真空蒸着させた基板上に P3HT 溶液をマイクロシリンジにて $3\text{ }\mu\text{L}$ 滴下し、熱処理 ($125\text{ }^\circ\text{C}$ 、15 分間) して作製したものである。さて、図 4.3 を見ると、チャンネル長にほぼ比例する形で電流密度が分布していることが分かる。これは、チャンネル長が小さくなっても実質的に流れる電流量はほぼ変わらないことを示している (※電流密度の値をチャンネル長 L で割ればほぼ一定値をとることからも分かる)。Au 電極を用いた従来型の P3HT トランジスタの値についても、この分布に従っていることが分かる。また、図 4.4 に、オン電流密度をオフ電流密度で割ったオン・オフ比を示す (※この値は、オン電流をオフ電流で割ったものと一致する) が、この結果からも、オン・オフ比がチャンネル長に依らずほぼ一定であることが分かる。仮に特性がスケーリング則に従うのであれば、チャンネル長の減少とともに、電流値は上昇し、結果として電流密度はほぼ一定に保たれるはずである。この結果は、 p^+/i 層界面を用いた今回のトランジスタが、金属/有機層界面を用いた従来型の有機トランジスタに見られたのと同様に、特性がチャンネル長に依存していることを示すものである。

4-2 FET 特性に関する考察

ここまでの結果から、電流密度についてチャンネル長依存性が存在していることが示されたわけであるが、もう一つの特性である、見かけの移動度 (飽和領域) について考えてみる。この「見かけ」とは、有機トランジスタの分野において近年よく用いられる概念である。本来、無機系の MOSFET などで用いられる電界効果移動度とは、キャリアが電界によって、チャンネルとなるアクティブ層と絶縁層界面付近を流れる際に、どれほどの速度で伝導することができるかを示すパラメータである。しかし第 1 章で述べたように、有機トランジスタにおいては、MOSFET などに見られるバンド理論に基づいた伝導ではなく、キャリアが分子間をホッピングすることによる伝導が主であるため、伝導の機構がそもそも異なってい

る。さらには、電極層との関係においても、前者が pn 接合などによって形成された界面を介しているのに対して、後者は金属/有機界面という一定のポテンシャル障壁で隔てられた構造であり、そもそもチャンネル寸法などのスケールと移動度との関係が、本来の電界効果移動度とは異なったものであると見なす必要が生じる。ここで、先行研究である、Au 電極及び Rubrene 単結晶をアクティブ層に用いた有機トランジスタについて、その輸送特性の傾きから算出された見かけの移動度のチャンネル長依存性を図 4.5 に示す [4]。

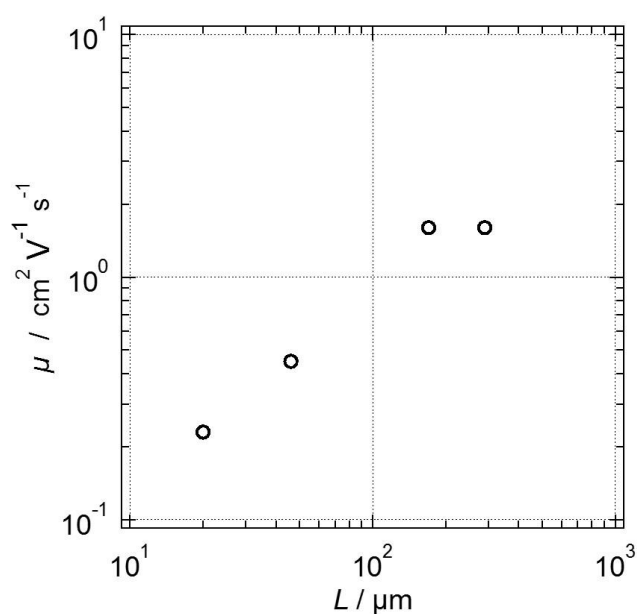


図 4.5 Rubrene 単結晶 FET における見かけの移動度のチャンネル長依存性

図 4.5 から、見かけの移動度がチャンネル長の減少に伴って低下していることが見て取れる。この特性こそが、「見かけ」と呼ばれる所以である。本来、この移動度が一般的な電界効果移動度に一致しているのであれば、値はチャンネル長に依存せず、ほぼ一定に保たれるはずである。このように、見かけの移動度がチャンネル長に依存しているということが、トランジスタの微細化を難しくしている大きな要因なのである。このことについて、次の模式図を用いて説明する。

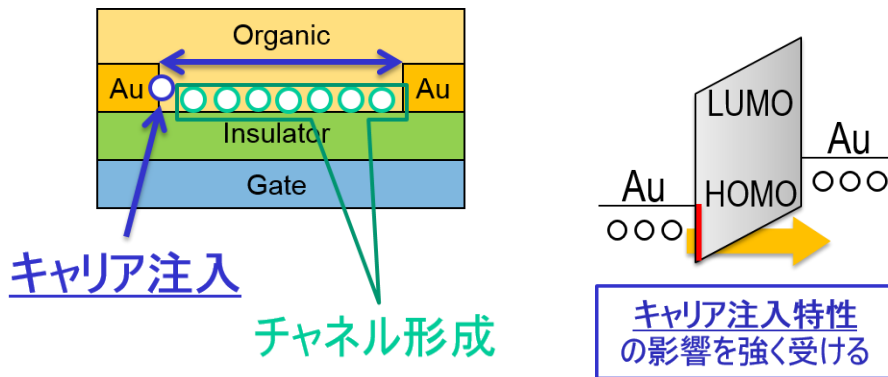


図 4.6 一般的な Au 電極を用いた有機トランジスタの構造模式図

図 4.6 は、Au をソース・ドレイン電極とし、アクティブ層として有機膜を用いたボトムコンタクト型の有機トランジスタの模式図である。このとき、Au 電極及び有機アクティブ層界面には、図に示すような一定値を持ったポテンシャル障壁が存在すると考えられる。2-2-8 項で述べたように、Au の仕事関数はおよそ 4.9 eV、有機材料が Pentacene や P3HT であった場合は、その HOMO の値はいずれもおよそ 5.1 eV で、両者の間には 0.2 eV 程度のポテンシャル障壁が存在することになる。ゲートとソース間の電圧、及びドレインとソース間の電圧の印加によってキャリア（ホール）がこの金属／有機界面を乗り越える、またはトンネルすることによって金属電極から有機アクティブ層内へと注入され、有機アクティブ層と絶縁層界面に蓄積されることによりチャネルを形成していると考えられている。このため、出力電流値は、形成されたチャネルにおけるキャリア密度と、キャリア注入特性の双方に大きく依存することになる。ここで、トランジスタを小さくしていった場合、つまりチャネル長が小さくなった場合を考えると、図中の形成されるチャネルの領域が徐々に短くなっていくことになる。その結果、相対的にキャリア注入特性による影響が大きくなったように見えて、特性が低下したように見えるのである。つまり、従来型の有機トランジスタにおいては、トランジスタのスケールを小さくしていくことによる相応の出力電流が得られずに、有機デバイスへの応用が妨げられる大きな要因となっているわけである。

ここで、今回作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの移動度について見てみる (図 4.7)。尚、図 4.3 同様、三角で示した値は Au 電極を用いた従来型の P3HT トランジスタの値である。結果として、前項の電流密度の特性と同様に、移動度についても、チャンネル長が小さくなると値が低下しており、ほぼ比例の関係にあるチャンネル長依存性が見られてしまっていることが分かる。今回形成した p^+/i 層界面におけるポテンシャル障壁は、金属/有機界面におけるそれとは異なり、ゲート電圧によってキャリア密度を制御するという、全く新しい機構を実現するものである。そのため、本来この界面がキャリア注入特性の影響を容易に受けるとは考えにくい。これはおそらく、後述する p^+ 層からのドーパントの拡散などによる影響から、 p^+/i 層界面の形成が十分とはなっていないことが原因なのではないかと考えられる。一方、Au 電極を用いた従来型の P3HT トランジスタと比べると、今回のトランジスタの値の方が依然として 1 桁程度上回っていることが分かる。この結果から、今回の特性が、金属/有機界面に見られるキャリア注入特性の影響を受けた特性よりも良好であったことが言える。ここで、2-3 項において p^+/i 層界面に形成されるポテンシャル障壁がおおよそ 0.7 eV であるの見積もられたが、これは金属/有機界面に存在するおおよそ 0.2 eV という一定のポテンシャル障壁よりも大きい。界面の形成機構が異なるので一概には比較できないが、前者の界面における特性の方が後者のそれよりも高いという事実から、同一材料をベースとした p^+/i 層界面の方が、金属/有機界面に比べて抵抗が抑えられた構造であることを示すものと考えられる。

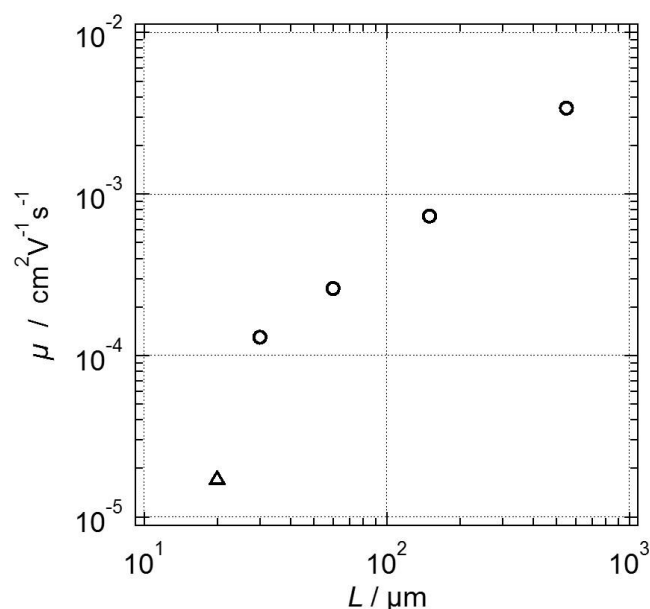


図 4.7 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの移動度のチャンネル長依存性
(△ : Au 電極トランジスタ、○ : パターニングによる p^+i-p^+ 型トランジスタ)

次に、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗に注目する。これは、チャンネル長が小さくなった際に FET 特性が低下した原因として、この界面における抵抗が要素の 1 つとなっているのではないかと考えたためである。そこで、この抵抗成分を見積もるために、まず図 4.8 に、FET の出力電流値を構成する全ての直列抵抗成分を示す。それらは、Ag と p^+ 層との接触抵抗、 p^+ 層における抵抗、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗、そして i 層におけるチャンネル抵抗である。これらの成分のうち、Ag と p^+ 層の接触抵抗、及び p^+ 層における抵抗について考える。 p^+ 層における抵抗 (左右の合計) は、2-2-6 項において求めた導電率、及び今回のトランジスタにおける膜の寸法から、 $R_{p^+} \sim 10^7 \Omega$ のオーダーであると算出された。また、Ag と p^+ 層との接触抵抗については、2-2-6 項における測定結果から、多くとも p^+ 層の抵抗のおよそ 10 倍程度の値であると見積もられた。これにより p^+ 層の抵抗 R_{p^+} 及び Ag と p^+ 層の接触抵抗 R_{Ag/p^+} を合わせた抵抗は、 $R_{p^+} + R_{Ag/p^+} \sim 10^8 \Omega$ のオーダーであると見積もられた。この抵抗は、印加される電圧にかかわらず、常に一定として存在すると見なせる。

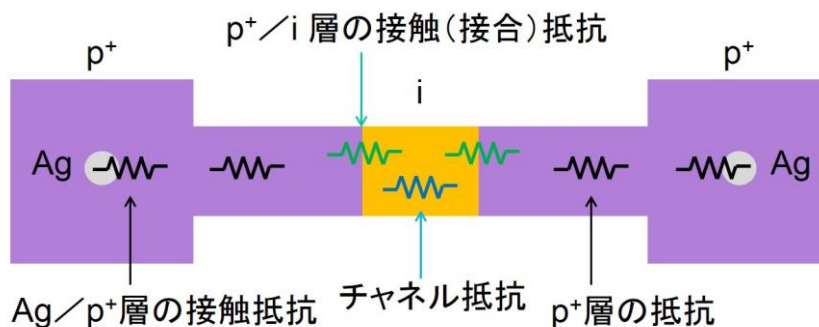


図 4.8 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの各抵抗成分に関する考察

ここで、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗を見積もるために、Transfer Line Method (TLM) 法を用いる。TLM 法はトランジスタの接触抵抗を用いるのに一般的に用いられる手法であり、有機トランジスタにおいてもこれが採用されてきた [5][6][7]。今回のトランジスタに照らし合わせて考えると、図 4.9 のように、FET 出力特性の傾きの最大値をオン抵抗 R_{on} として定義したとき、次の式で表現できる。

$$R_{on} = R_c + \frac{L}{W\mu C_i |V_{GS} - V_T|} \quad (4.2)$$

ここで、 R_c は接触抵抗 (※ここで言うチャンネル抵抗以外の成分の合計)、 L がチャンネル長、 W がチャンネル幅、 μ が移動度、 C_i が絶縁層の単位面積当たりの容量、 V_{GS} がゲート電圧、 V_T が閾値電圧である。

この式から、オン抵抗が接触抵抗を切片として、チャンネル長を変数とした線形 1 次関数となることが分かる。今、それぞれのゲート電圧における、チャンネル長に対するオン抵抗の平均値を図 4.10 中にプロットした。この線形 1 次関数における切片の値を見積もると、ゲート電圧 -20 V の場合でおよそ $2 \times 10^9 \Omega$ となった。また、チャンネル抵抗の値は、オン抵抗から切片の値を引いた値であるので、 $L = 550 \mu\text{m}$ の場合ではおよそ $10^9 \Omega$ のオーダーとなり、 $L = 30 \mu\text{m}$ の場合ではおよそ $10^8 \Omega$ のオーダーと小さくなった。ここで、チャンネル抵抗と p^+ / i 層界面における接触 (接合) 抵抗との比に着目する。すると、 $L = 550 \mu\text{m}$ の場合では、両者の比は、およそ $1:1$ のオーダーであったものが、 $L = 30 \mu\text{m}$ の場合になると、およそ $1:10$ のオーダーとなっていることが判明した。さらにこの場合、先述した p^+ 層の抵抗及び Ag と p^+ 層との接触抵抗を合わせた抵抗 ($10^8 \Omega$ オーダー) の影響も受けていそうである。つまり、 $L = 30 \mu\text{m}$ の場合が $L = 550 \mu\text{m}$ の場合に比べて、 p^+ / i 層界面における接触 (接合) 抵抗の占める相対的な割合が明らかに増加していることが分かる。この考察によって、トランジスタの特性の低下の一因が、 p^+ / i 層界面における接触 (接合) 抵抗の割合の著しい増加にあるのではないかという知見を得た。

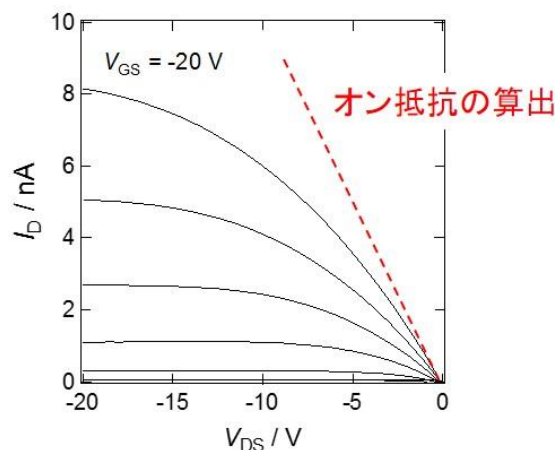


図 4.9 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタのオン抵抗の見積もり

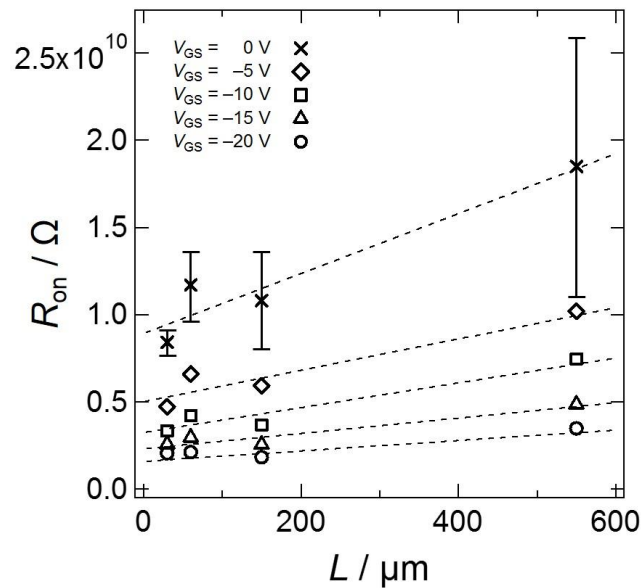


図 4.10 作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの TLM 法による抵抗の見積もり

また、図中の $L = 550 \mu\text{m}$ の場合におけるチャネル抵抗の値を式 4.2 に適用することによって、移動度がおよそ $\mu \sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであると算出された。これは、図 4.7 に示した結果にはほぼ一致していることが分かる。つまり、今回 TLM 法によって見積もったチャネル抵抗の値はおおよそ確からしいと考えられる。逆に言えば、移動度から得られるチャネル抵抗の値、及び FET 出力特性から得られるオン抵抗の値によって、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗が見積もられることになり、今回見積もられた程度の大きさの抵抗が確かに存在していることが分かる。さらに、この程度のチャネル長の領域では、移動度の値が主にチャネル抵抗のみによって決まっていることから、 p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗による影響はほとんど受けていないとも考えられる。

4-3 i 層の熱処理による特性への影響

本項からは、前項までの結果とは別に、トランジスタ特性が低下してしまう問題点について述べていく。図 4.11 に $L = 30 \mu\text{m}$ のトランジスタにおいて、チャネル形成過程において 125°C で 15 分間熱処理をした場合の結果を示すが、オフ電流が増大しておりトランジスタ

としての動作が困難になってしまっている。尚、チャンネル長が大きいトランジスタにおいては、熱処理を行っても大きな特性への影響は見られなかった。この原因を考えるために、3-1項で示した構造の全滴下型トランジスタを作製し、その p^+ 層と i 層の膜の断面 FE-SEM 像における EDX マッピングの分布の観測を行った。ここで、この場合の膜厚は全領域にわたっておよそ $2\ \mu\text{m}$ である。図 4.12 に、 p^+ 膜の先端部分を $x=0$ とした際の EDX の S のピーク (P3HT 由来) に対する F のピーク (F_4 -TCNQ 由来) の強度比を示す。また、図 4.13 に、実際の断面 FE-SEM 像及び EDX マッピングの分布を示す。図 4.12 の結果より、 $x=0$ において、 p^+ 層の濃度である 5 wt% に近い F/S 比が得られていることが分かる。また、図 4.13 におけるマッピング像においても S、F いずれの分布も確認できる。そこから、 x を変位させていき i 層内に入っても、やはり有限の F/S 比が算出され、ドーパントが確認された。これは、熱処理によってドーパントが拡散したことを示すものである。その後 $x = 160\ \mu\text{m}$ 付近において、F/S 比が 1 % を下回ったのを最後に、F が検出されなくなった。マッピング画像にも写っていないことが分かる。これは、EDX の検出限界がこの濃度付近にあることを示唆しており、これ以下の濃度では、実際は存在している場合でも検出できないことを意味する。ここで、パターンニングによって作製したトランジスタにおいて、膜厚 $100\ \text{nm}$ の p^+ 層からドーパントが、特性に影響が出たトランジスタのチャンネル長の半分の距離である $15\ \mu\text{m}$ に達するという状況を想定すると、縦横の割合で考えた場合、全滴下型のトランジスタにおいては、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の p^+ 層から $300\ \mu\text{m}$ 程度拡散することに相当する。仮に、図 4.12 中の破線のように、分布が引き続き存在すると仮定するならば、 $x = 300\ \mu\text{m}$ ではドーパント濃度が $0.1\sim 0.5\ \text{wt}\%$ 程度の水準になることが分かる。このことから、図 4.11 の FET 特性が得られたのは、 i 層 (チャンネル) 中央付近の濃度がこの程度の水準に達するくらいまで、ドーパントが拡散してきたからだと考えられる。

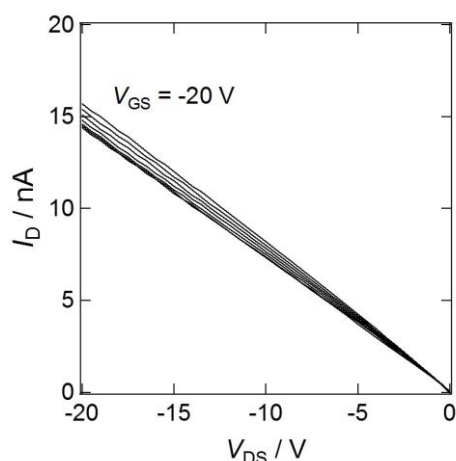


図 4.11 作製した p^+ - i - p^+ 型トランジスタの FET 出力特性 ($L = 30\ \mu\text{m}$ ・熱処理あり)

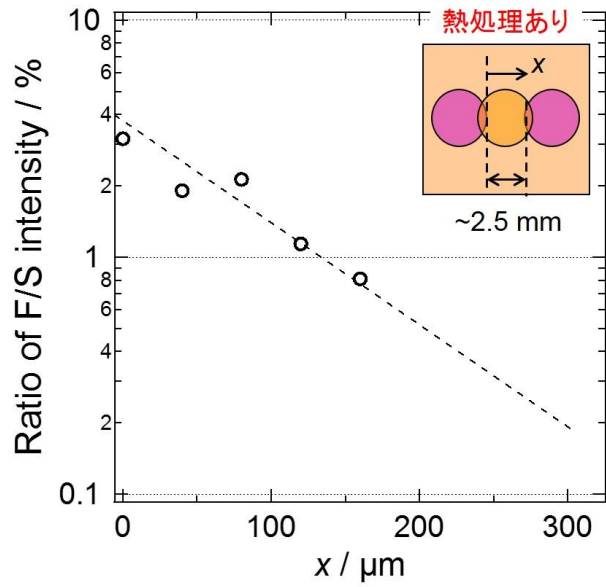


図 4.12 p⁺層からのドーパント拡散の位置分布

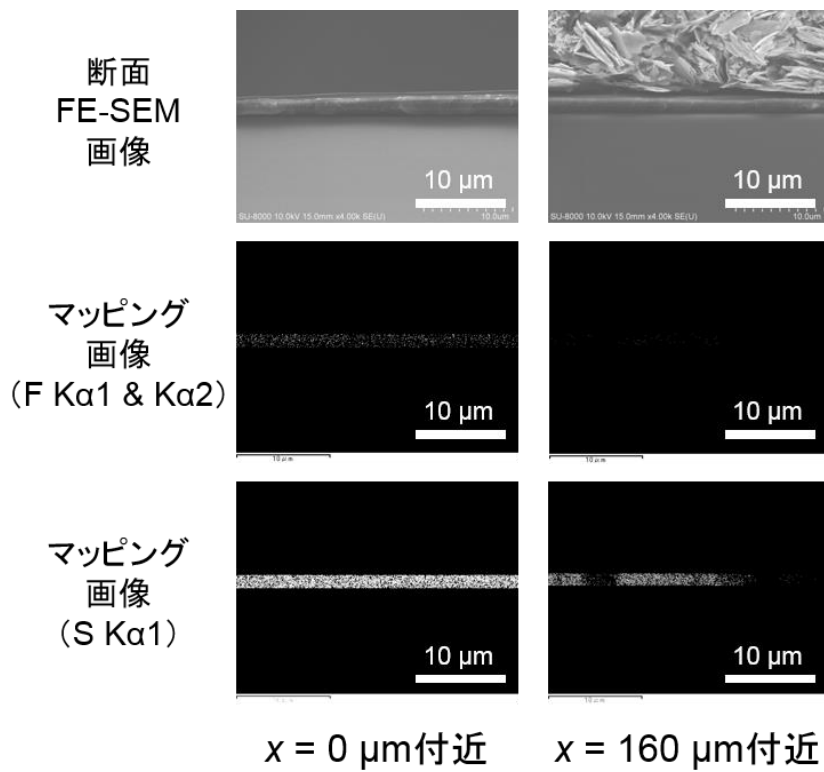
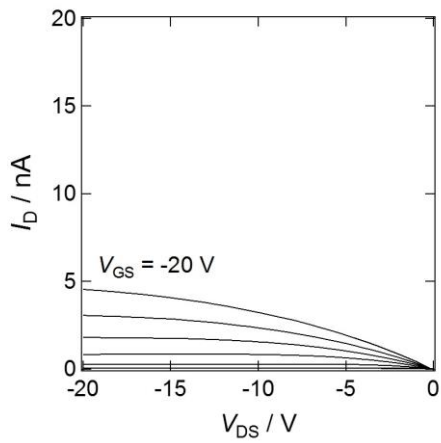


図 4.13 p⁺/i 層付近における断面 FE-SEM 像及び EDX マッピング像

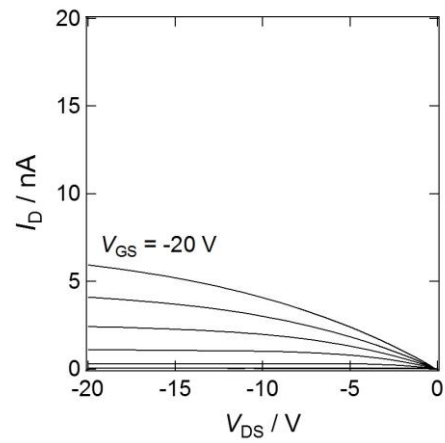
4-4 トランジスタ動作時における特性の低下

次に、もう 1 つの問題点として、トランジスタ動作時における特性の低下について述べる。図 4.14 は、熱処理を行わないで作製したチャンネル長 $L=30\ \mu\text{m}$ の $\text{p}^+\text{-i-p}^+$ 型トランジスタに対して FET 測定を複数回行った場合の特性の変化を示している。結果から分かるように、測定していくごとにオフ電流の増加が見られ、最終的に 5 回目の測定では、ほとんど変調しないほどにオフ電流が高くなっていることが分かる。このような FET 特性は前項で示した i 層を熱処理したことによってドーパントが拡散してきたと考えられる特性にほぼ一致している。よって、今回の結果は、トランジスタを動作させているうちに、ドレイン電圧による電界が印加されたことによって、ドーパントが p^+ 層から徐々に拡散してきたものではないかと推測される。

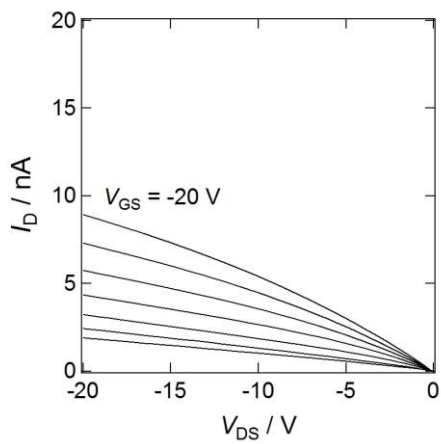
このように、前項と本項で述べたような、熱処理を施すことや、トランジスタを動作させていくことによって特性が低下するという、トランジスタを駆動させる上で、非常に大きな問題が生じてしまったわけである。逆に言えば、これらの影響によって $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ というドーパントは P3HT 層内を局在化された領域を越えて、容易に移動する性質があるという新たな知見が得られたことになる。しかしながら、この問題を克服するための対策案を考えなければ、有機デバイスへの応用は見えてこない。そこで、考えられ得る対策案を挙げることにする。まず 1 つは、分子量の大きい、すなわち質量の大きなドーパントを用いることである。 $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (フッ化フラーレン) [8] などは、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ と同様に高い電子吸引力を持った p 型のドーパントであり、近年注目されている。これにより、有機半導体層内を移動しにくくなる可能性が考えられる。また、2 つ目は、 p^+ 層と i 層の間にさらにブロッキング層を挿入することである。 SiO_2 スパッタ膜などで界面を薄い膜で覆うことによって、キャリアは伝導するが、ドーパントは通過できないような機構を構築することが可能となるかもしれない。3 つ目は、有機半導体に対して電子供与性を持つ n 型のドーパントを用い、 p^+/n 層を形成させることによってドーパント同士のカウンターを作ることである。そして 4 つ目は、これまで、 p^+ 層を成膜した後で、チャンネルとなる i 層を形成するという、いわゆる Pre-doping 型のトランジスタを作製してきたわけであるが、反対にチャンネルとなる i 層を予め形成させておき、最後に p^+ 層を成膜するという、いわゆる Post-doping 型のトランジスタを作製することである。これについては、これから次項で詳しく述べる。



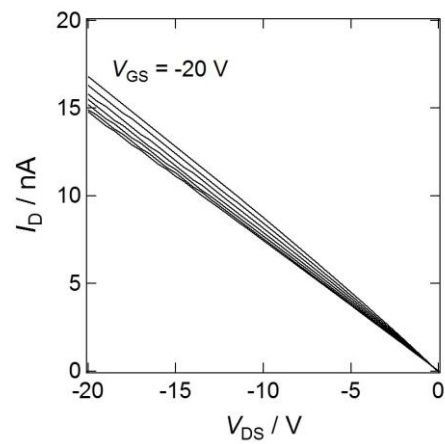
(a) 測定 1 回目の FET 出力特性



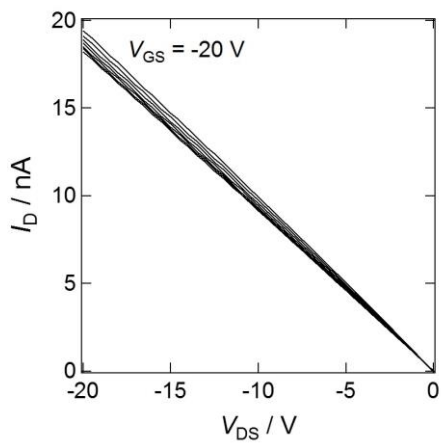
(b) 測定 2 回目の FET 出力特性



(c) 測定 3 回目の FET 出力特性



(d) 測定 4 回目の FET 出力特性



(e) 測定 5 回目の FET 出力特性

図 4.14 作製した p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの FET 出力特性の変化 ($L = 30 \mu\text{m}$)

4-5 Post-doping 型トランジスタの作製

本項では、Post-doping 型のトランジスタについて、その作製方法と FET 特性を示す。これまで述べてきたトランジスタは、図 4.15 に示すような構造のものであった。すなわち、電極層となる p^+ 層を予め成膜して固めておき、最後に i 層を滴下して、チャンネルとする Pre-doping 型の構造である。これに対して、図 4.16 に示すような Post-doping 型の構造は、チャンネルとなる i 層を予め成膜形成させておき、後から p^+ 層を成膜する構造である。ここで期待されることは、ドーパントの拡散が Pre-doping 型の場合に、成膜済みの結晶化された硬い膜から、成膜される前の膜へという方向なのに対して、Post-doping 型では、成膜されていない膜から成膜済みの硬い膜へという方向であるという違いである。これによって、すでに成膜形成された膜への拡散が Pre-doping 型の構造に比べて抑えられるのではないかと期待される。さらには、 i 層の膜を薄く均一に成膜させておくことが可能であるので、作製後の構造は、膜厚に対するチャンネル長の割合がかなり大きく、拡散の程度が抑制されると考えられる。ここでは、Post-doping 型のトランジスタが動作するのかどうかを簡単に調べるために、図 4.17 に示すようなトランジスタを作製した。

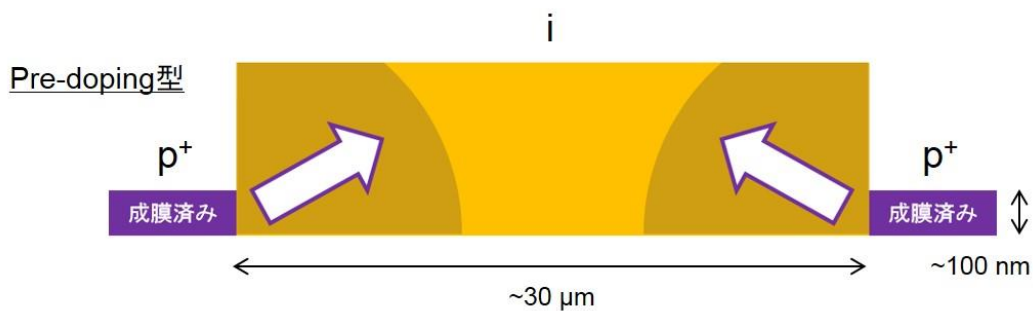


図 4.15 Pre-doping 型の p^+ - i - p^+ 型トランジスタの構造模式図



図 4.16 Post-doping 型の p^+ - i - p^+ 型トランジスタの構造模式図

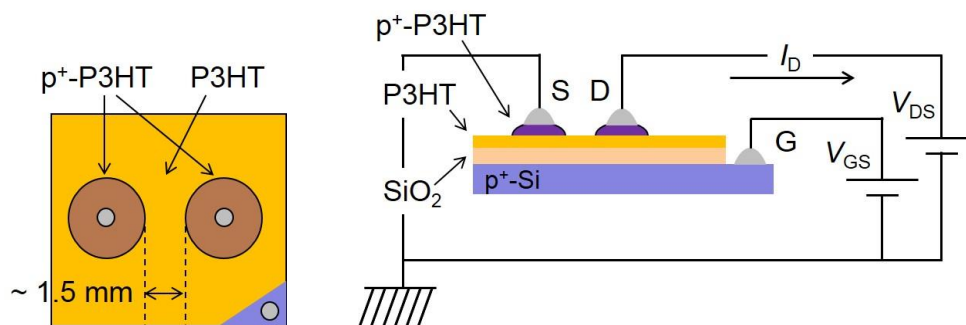


図 4.17 Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの作製と配線図

まず、 SiO_2 基板に対して、3-1 項で述べた HMDS 処理を施し、ドーピングしていない P3HT 溶液を 3-2 項で示したのと同様に、500 rpm、60 秒間の条件でスピコートし、 125°C で 15 分間熱処理を行った。これによって、厚さ約 100 nm の i 層が均一に成膜された。その後、マイクロシリジを用いて 5 wt% のドーピング溶液を図中のように 2 ヶ所にそれぞれ $3\ \mu\text{L}$ ずつ滴下し、再度 125°C で 15 分間熱処理を行って p^+ 層を形成させた。また、ゲート電極への配線には、P3HT 層をクロロホルム溶媒に漬けた綿棒で拭き取り、ダイヤモンドペンで削って行った。その他、配線や測定環境はこれまでと同様である。このようにして作製されたトランジスタの FET 特性を図 4.18、4.19 に示す。このトランジスタについても、 p チャネル動作していることが確認された。若干ゲート側にリークしているように見られるのは、ゲート側へ配線を取った領域とソース・ドレイン電極が P3HT 層によって繋がっている構造であることが影響したものと考えられる。このため、これを防ぐ構造が別途必要となる。図 4.20 に、チャネル長の小さい Post-doping 型トランジスタを作製するためのプロセス例を示す。 i 層を成膜させた後に、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}$ 層を蒸着する (図 4.20 (a))。その後、レジストを用いてパターニングを行い、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}$ 蒸着膜をエッチングし、 i 層を部分的に露出させる (図 4.20 (b))。ここに p^+ 層をスピコート法によって成膜し (図 4.20 (c))、 Al 蒸着膜をエッチングして除去することによって、 p^+ 層をリフトオフさせる (図 4.20 (d))。これらの手順を経ることで、Post-doping 型トランジスタの作製が可能になると期待される。

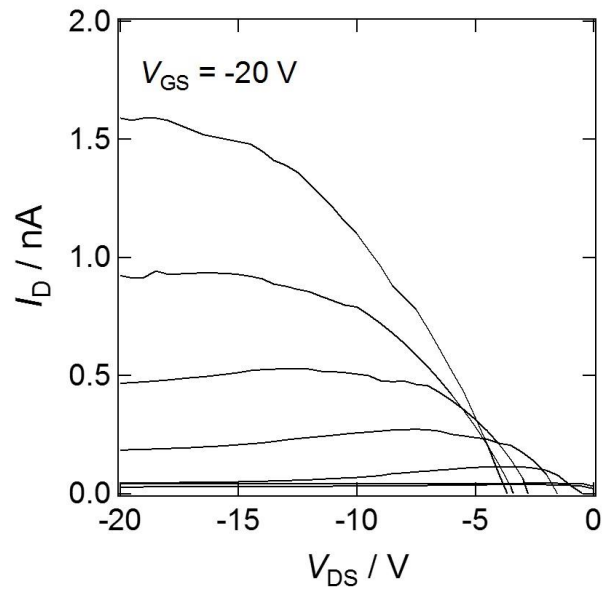


図 4.18 Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 出力特性

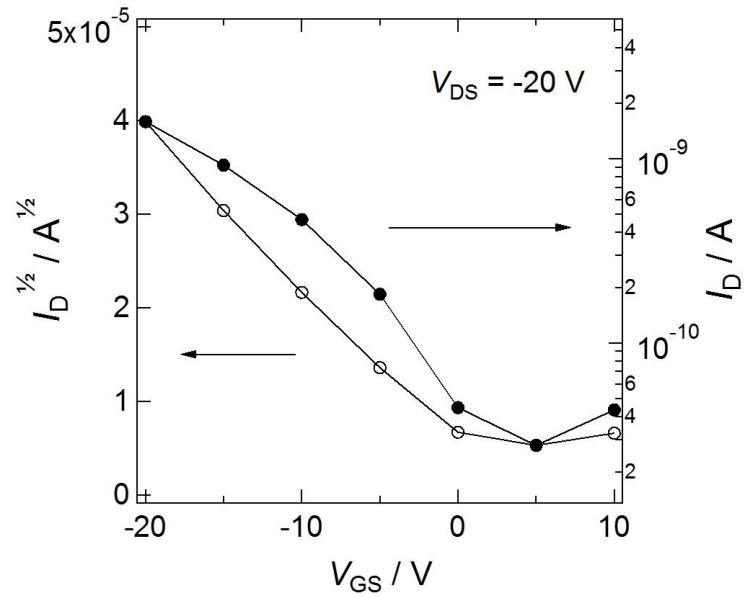


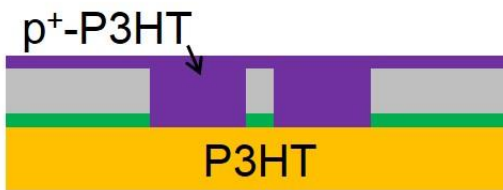
図 4.19 Post-doping 型の p^+i-p^+ 型トランジスタの FET 輸送特性



(a) i層・SiO₂層・Al層の成膜



(b) SiO₂・Al蒸着膜のエッチング



(c) p⁺層の成膜



(d) Al蒸着膜のエッチング(除去)

図 4.20 Post-doping 型の p⁺-i-p⁺ 型トランジスタの作製プロセス例

4-6 まとめ

本章では、第3章で構築したプロセスを基に、作製した p^+i-p^+ 型トランジスタが p チャネル動作をし、全滴下型のトランジスタで見られていたリーク電流が大幅に抑えられたことを示した。これは、膜同士の重複部分からの余分なリークパスが防がれたことによる効果だと言える。しかし、出力電流密度や移動度といったトランジスタ特性にチャネル長依存性が見られ、 p^+/i 層界面の形成が十分ではないことが原因なのではないかと考えられた。また、この原因を調べる方法の1つとして、トランジスタの各抵抗成分を見積もった結果、チャネル抵抗に対する p^+/i 層界面における接触 (接合) 抵抗の割合が、チャネル長の減少によって著しく増加することが分かった。一方で、作製した p^+i-p^+ 型トランジスタの移動度が Au 電極を用いた従来型の P3HT トランジスタに比べて高い値が得られたことから、 p^+ 層と i 層のバンド同士により形成されたポテンシャル障壁は、金属/有機界面に存在する一定の障壁よりも抵抗が抑制され、効率よくトランジスタを駆動させることの可能な機構であると考えられる。さらに、 $F_4\text{-TCNQ}$ のドーパントが容易に p^+ 層から拡散してくることが判明し、このドーパントは P3HT 層内を移動しやすい材料であるという新たな知見を得た。このことは、 p^+/i 層界面の形成を不十分なものにしていく要因であるとも考えられる。これを防ぐための対策案として、分子量が大きいドーパントを使うことや p^+ 層と i 層の間にブロッキング層を挿入すること、また Post-doping 型の構造を模索することによって、チャネルである i 層へのドーパントの侵入を抑えられないかといった内容の検討を行った。

第4章の参考文献

- [1] J. Zaumseil, K. W. Baldwin, and J. A. Rogers, *J. Appl. Phys.*, 93, 6117 (2003).
- [2] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, T. N. Jackson, P. V. Necliudov, and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.*, 100, 024509 (2006).
- [3] Y. Chen and I. Shih, *J. Mater. Sci.*, 44, 280 (2009).
- [4] Y. Kimura, T. Oba, N. Shimakura, and M. Niwano, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 073303 (2009).
- [5] G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, 19, 7 (2004).
- [6] Y. Xu, R. Gwoziecki, I. Chartier, R. Coppard, F. Balestra, and G. Ghibaudo, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 063302 (2010).
- [7] C. H. Kim, *Student Member, IEEE*, Y. Bonnassieux, and G. Horowitz, *IEEE Trans. Electron Devices*, 60, 1 (2013).
- [8] O. Solomeshch, Y. J. Yu, A. A. Goryunkov, L. N. Sidorov, R. F. Tuktarov, D. H. Choi, J.-Il Jin, and N. Tessler, *Adv. Mater.*, 21, 4456 (2009).

第5章 結論

本研究では、全有機型の p^+i-p^+ 型トランジスタを作製するにあたって、まず分子ドーピングの機構について調べた。第1に、P3HTへF₄-TCNQをドーピングした p^+ 層が電極として使用可能かどうかについて検証を行った。ドーピング膜に対するMIR-IRAS測定によって、キャリアが実際に生成されていることを確かめ、かつそのキャリアの数がドーピング濃度に比例することが分かった。次に、ドーピングによって実際に導電性が上昇するのかを四探針法による導電率の測定を行って確認した。その結果、ドーピングによって導電率が最大10⁴倍も上昇し、その値は、導電性高分子へのドーピングによって得られる値の最高水準のものであった。さらに、導電率とキャリア密度との関係から、ドーピング濃度の増加に伴って、膜の移動度についても、P3HT分子鎖間のホッピング伝導効率が向上することによって上昇するという知見を得た。第2に、 p^+/i 層界面に実際にポテンシャル障壁が形成されるのかについて調べるために、ドーピング膜に対するX線光電子分光法(XPS)測定を行い、その結果、P3HTのバンドギャップの半分に迫るHOMOレベルのシフトが確認された。このようにして得られた基礎的知見を踏まえ、 p^+i-p^+ 型のトランジスタの作製方法について、種々の技術的な問題点などについて説明しながら、詳しいプロセスの手順を示した。まず所望の p^+ 層パターンを基板上に形成させるために、無機材料を蒸着することによって、 p^+ 層を外的要因から守り、適切にパターンニングするという、いわゆる有機・無機ハイブリッドプロセス技術を構築した。その結果、 p^+ 層は導電性を維持していることも確かめられた。また、レーザー直接描画装置を用いることによって、任意の長さを有するチャンネル形成用の穴を開けることに成功した。このようにして、上述した目的の構造のトランジスタを再現よく作製することに成功した。FET特性を調べたところ、作製した p^+i-p^+ 型トランジスタが p チャンネル動作をしていることが分かった。しかし、出力電流密度や移動度といったトランジスタ特性にチャンネル長依存性が見られた。この原因を調べるために、トランジスタの各抵抗成分を見積もったところ、チャンネル抵抗に対する p^+/i 層界面における接触(接合)抵抗の割合が、チャンネル長の減少によって著しく増加することが分かった。一方で、Au電極を用いた従来型のP3HTトランジスタに比べて高い移動度が得られたことから、 p^+ 層と i 層のバンド同士により形成されたポテンシャル障壁は、金属/有機界面に存在する一定の障壁よりも抵抗が抑制されたと言える。また、F₄-TCNQのドーパントが容易に p^+ 層から拡散してくることが判明し、このドーパントはP3HT層内を移動することが可能であるという新たな知見を得た。このように、本研究において、全ての層を有機膜で構成した有機トランジスタの実現に成功した。この成果は、今後全有機型のトランジスタを有機デバイスへ応用する研究を行う上での重要な指針となると言える。また、トランジスタをより低コストかつ簡便に作製することは、有機デバイスへの応用に向けて必要不可欠な要素であり、同時に従来よりも特性の高い素子を提案するために、適切なドーパント材料を選定することや、様々な構造の素子を積極的に模索し続けていくことが有機エレクトロニクス分野においては望まれている。

研究業績

(国際会議)

- ① Carrier behavior in a highly-doped P3HT layer and its application to organic thin film transistors, Daisuke Tadaki, Teng Ma, Jinyu Zhang, Shohei Iino, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, 222nd ECS Meeting, 10.9. 2012, Hawaii, USA. (Oral presentation)
- ② Fabrication of organic thin film transistors using F4TCNQ-doped layer as electrodes, Daisuke Tadaki, Teng Ma, Jinyu Zhang, Shohei Iino, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 3.19. 2013, Fukuoka, Japan. (Oral presentation)
- ③ Fabrication of organic thin film transistors using a molecular doping and investigation of its carrier transfer characteristic, Daisuke Tadaki, Teng Ma, Jinyu Zhang, Shohei Iino, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, The 14th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-14), 7.2. 2013, Gyeongju, Korea. (Oral presentation)
- ④ Investigation of Carrier Behavior in F4TCNQ-Doped P3HT Layer and Its Application to Electrodes of Organic Thin Film Transistors, Daisuke Tadaki, Teng Ma, Jinyu Zhang, Shohei Iino, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), 11.7. 2013, Tsukuba, Japan. (Oral presentation)
- ⑤ Improvement of Electrical Characteristic of P3HT Organic Electrochemical Transistors with Ionic Liquid By Slow Cooling in Annealing, Daisuke Tadaki, Shohei Iino, Teng Ma, Jinyu Zhang, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, 226th ECS Meeting, 10.6. 2014, Cancun, Mexico. (Oral presentation)
- ⑥ Conductivity of F₄-TCNQ-doped organic thin films of P3HT, Daisuke Tadaki, Teng Ma, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 11.4. 2014, Matsue, Japan. (Poster presentation)

(国内会議)

- ① F4TCNQ ドーピング層をソース・ドレイン電極とした P3HT 有機電界効果トランジスタの作製
但木 大介, 馬 騰, 木村 康男, 庭野 道夫,
第 72 回 秋季応用物理学会 学術講演会, 2011. 9. 2, 山形大学. (口頭発表)
- ② 多重内部反射型赤外吸収分光法による P3HT 薄膜への F4TCNQ ドーピングによるキャリア生成の観察
但木 大介, 馬 騰, 木村 康男, 庭野 道夫,
第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012. 3. 15, 早稲田大学. (ポスター発表)
- ③ F4TCNQ の P3HT 膜へのドーピングとそれを用いた有機薄膜トランジスタ
但木 大介, 馬 騰, 張 晋逾, 飯野 祥平, 木村 康男, 庭野 道夫,
電子情報通信学会 電子デバイス研究会, 2012. 4. 18, 山形大学. (口頭発表)
- ④ F₄TCNQ をドーピングした有機薄膜トランジスタの作製,
但木 大介, 馬 騰, 張 晋逾, 飯野 祥平, 木村 康男, 庭野 道夫,
第 32 回 表面科学会 学術講演会, 2012. 11. 20, 東北大学. (口頭発表)
- ⑤ F4TCNQ ドーピング層を電極に用いた P3HT 有機薄膜トランジスタの作製,
但木 大介, 馬 騰, 張 晋逾, 飯野 祥平, 木村 康男, 庭野 道夫,
第 67 回 応用物理学会東北支部 学術講演会, 2012. 12. 6, 東北大学. (口頭発表)
- ⑥ P3HT 膜の F₄-TCNQ ドーピング濃度と導電率の関係,
但木 大介, 馬 騰, 木村 康男, 庭野 道夫,
第 75 回 秋季応用物理学会 学術講演会, 2014. 9. 24, 北海道大学. (ポスター発表)

(投稿論文)

- ① Molecular doping of P3HT layers by F₄-TCNQ investigated by infrared spectroscopy and electrical measurements,
Daisuke Tadaki, Teng Ma, Jinyu Zhang, Shohei Iino, Ayumi Hirano-Iwata, Yasuo Kimura, and Michio Niwano. (Under revision)

謝辞

本研究は平成 21 年 4 月から平成 27 年 3 月にかけて東北大学電気通信研究所 ナノ・スピン実験施設ナノ分子デバイス研究部 庭野道夫教授の下で行われたものです。研究に対する心構えや、問題解決のための道筋を御助言頂き、また生活全般に亘って御指導頂きましたことを深く感謝致します。

本研究をまとめるにあたり、非常に有意義な御質疑・御助言を頂きました本学電気通信研究所大野英男教授、同じく電気通信研究所 末光眞希教授に感謝致します。

本研究を進めるにあたり、研究の方向性や実験の進め方、実験結果に対する理論的な解釈、また学会発表の仕方などに至るまで、様々な御提案および御助言を下された東京工科大学 木村康男教授に深く感謝致します。

本研究に関して、様々な知見から御意見を頂きました本学大学院医工学研究科 平野愛弓准教授、本学大学院工学研究科 宮本浩一郎准教授、同 馬騰助教、本学学際科学フロンティア研究所 山本英明助教、京都大学南西地区 URA 室特定専門業務職員 青沼有紀氏、に感謝致します。

本研究において、X 線光電子分光法による測定に関する実験を手助けして下さいました、米国のアルゴンヌ国立研究所 APS 研究員 Dr. Richard A. Rosenberg に感謝致します。

本研究が円滑に進行するよう、様々な補佐をして頂きました本学電気通信研究所研究基盤技術センター評価部 佐藤信之助教、及び技術職員の方々、同工作部 技術職員の方々、ナノ・スピン実験施設職員の方々、庭野研究室秘書 笹原麻紀氏、前秘書 下柿元稚子氏、菊地千玲氏、守屋佳織氏、に感謝致します。

本研究を進めるにあたり学生生活全般においてお世話になりました、本学大学院工学研究科 三好智之氏、齋藤栄幸氏、中山貴裕氏、千田雄大氏、山田夏輝氏、本学大学院医工学研究科 石成裕氏、高沖英里氏、松村亮祐氏、茂住英輝氏、本学工学部 荒木駿氏、シミズ・ファビオ・アキラ氏、吉田真生氏、吉田美優氏、庭野研究室卒業生 今井祐司氏、小川賢氏、石橋健一氏、山口遼太郎氏、M. M. Rahman 氏、青戸孝至氏、佐藤広章氏、島倉尚子氏、武藤高見氏、近藤康彦氏、平良祐氏、深瀬智史氏、El Fassy Fihry Mehdi 氏、小島領太氏、櫻井伊知郎氏、水野徳夫氏、岡田健太氏、木村昭太氏、西川貴菜氏、遠藤大樹氏、小山内進一郎氏、張晋渝氏、樋口治氏、Mohamad Hafizi 氏、宮孝明氏、Cagnoni Matteo 氏、飯野祥平氏、陸昂義氏、戸邊翼氏、山下尚哉氏、平野研究室卒業生 大嶋梓氏、那須朋大氏、手塚竜太氏、松本卓也氏、山田朗文氏、小林大地氏、鈴木加純氏、に感謝致します。

その他、私の学生生活を支えて下さった多くの方々に深く感謝致します。

最後に、私に本学で学ぶ機会を与え、また経済的にも精神的にも大きな支えとなり、温かく見守って下さいました両親、祖父母に心の底から感謝致します。どうも有難うございました。

平成 27 年 2 月 23 日

但木 大介

