

材料科学の基礎

第6号

ALDRICH
Materials Science

有機トランジスタの基礎



有機トランジスタの
構造と動作原理

有機半導体の分類と材料

有機半導体の実験ノート

SIGMA-ALDRICH

有機トランジスタの基礎

九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門¹九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター²財団法人 九州先端科学技術研究所³株式会社 リコー⁴日本化薬株式会社⁵八尋正幸^{2,3}、加藤拓司^{2,4}、池田征明^{2,5}、安田琢磨^{1,2}、中野谷一⁴、松波成行²、安達千波矢^{1,2}

目次

1. はじめに	2
2. 有機トランジスタの構造と動作原理	2
2.1 有機トランジスタの構造	2
2.2 有機トランジスタの設計指針と立体構造	3
2.3 有機FETとシリコンMOS-FETの相違	3
2.4 有機トランジスタの動作原理	4
3. 有機半導体の分類と材料	5
3.1 有機半導体の分類	5
3.2 有機発光トランジスタ	6
3.3 有機TFTを構成する代表的な材料	6
4. 有機半導体の実験ノート	13
4.1 基板の作製(フォトリソ、Cr/Au蒸着、洗浄)	13
4.2 有機トランジスタの作製(ペンタセンを例に)	14
4.3 特性解析および注意点	15
4.4 有機FETのデータ整理	16
5. おわりに	16
6. 参考文献	17

1. はじめに

活性層に有機半導体材料を用いたトランジスタは、「有機薄膜トランジスタ(Organic Thin-Film Transistor: OTFT)」または「有機電界効果型トランジスタ(Organic Field-Effect Transistor: OFET)」と呼ばれ、シリコン系のトランジスタと比べて有機材料ならではの特徴を有している。例えば、有機材料は分子修飾によって可溶化できることがあるため、トランジスタ製造プロセスとして「印刷プロセス」が選択肢の一つとなる。つまり、印刷プロセスでは、シリコン系のような高温プロセスは必要とせず、大型装置を用いる真空プロセスも不要となるため、低コストプロセスでの作製ができる。それと同時に有機材料の特徴でもあるフレキシビリティ性に優れ、曲げられるトランジスタが比較的容易に作製可能であることも期待されている。

有機分子に電気を流して半導体的な特性を示すことは1950年前後には既に知られていたが、シリコンを代表とする無機半導体と比較すると安定性が十分でないことや、膜の抵抗が桁違いに高く電流をほとんど流すことができなかったことから、絶縁物としての認識は変わることはなかった。しかし、有機太陽電池に関する知見が得られつつあった1980年前半から有機材料を用いたトランジスタが本格的に検討され始めた。初見となるのは、1983年にポリアセチレンを活性層とするFETの報告である¹⁾。しかしながら、本報告では、電流の増幅率である相互コンダクタンスは述べられているものの、移

動度の見積りではなされていない。1984年になってKudoらのグループは、有機太陽電池で用いたメロシアニン色素の物性解析の一環としてFET素子を作製し、その移動度が $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることを報告した²⁾。この報告によって、電界効果を利用した有機材料の移動度が初めて示されたといえるであろう。

現在では、有機FETに関する材料開発や、ゲート絶縁膜の表面エネルギーを調整することによって分子の配向を制御し、例えば、ペンタセンをを用いたFETではアモルファスシリコン並みの $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度が実現している³⁾。さらにルプレンを単結晶化することによって $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に迫る値も報告されており、単純に移動度という指標だけを見ると有機FETは実用的に用いることができる性能に十分達している⁴⁾。

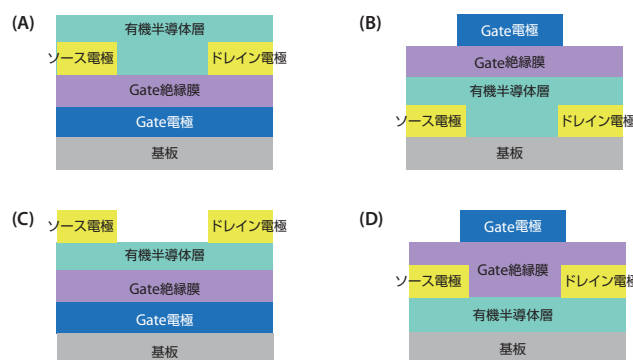
近年では、有機トランジスタならではの特徴である「しなやかさ」を表現する試みがなされるようになった。2010年6月にソニーから、プラスチック基板上にフルカラーで動画表示が可能であり、鉛筆程度の細棒に巻いても表示可能である有機トランジスタで駆動する有機ELディスプレイが世界で初めて試作・発表された⁵⁾。これまでのシリコンを中心としたトランジスタでは実現困難であった新しい電子デバイスの登場である。触覚センサーを備えた人工皮膚⁶⁾や安価なRFIDタグなどの実用化を目指した研究も可能となってきた⁷⁾。赤外線を変換するデバイス⁸⁾、トランジスタ自身が発光する発光トランジスタ⁹⁾などの開発も進められてきている。

このように、有機トランジスタは「研究」から「開発」のステージに入りつつある。現在、最も重点的に進められている研究は、有機物を用いる最大の利点である溶液プロセスを適応でき、これまで不得意としていた大気安定性をも有する新規材料開発およびプロセス開発である。ようやくこれから工業的な価値を見出していく段階にまで来たと言えるであろう。

2. 有機トランジスタの構造と動作原理

2.1 有機トランジスタの構造

有機トランジスタの素子作製に必要な基礎部材は①有機半導体層(活性層)、②ゲート絶縁膜、③ソース電極、④ドレイン電極、⑤ゲート電極、および⑥支持基板からなる。それぞれの基礎部材の配置は用いる材料やプロセスによっても異なる。その幾つかの有機トランジスタの代表的な構造を図2-1に示す。



(A)ボトムコンタクト・ボトムゲート型有機半導体素子構造(B)ボトムコンタクト・トップゲート型有機半導体素子構造(C)トップコンタクト・ボトムゲート型有機半導体素子構造(D)トップコンタクト・トップゲート型有機半導体素子構造。それぞれ1: 有機半導体層, 2: ゲート絶縁膜, 3: ソース電極, 4: ドレイン電極, 5: ゲート電極, 6: 支持体を示す。

図2-1

図2-1の(A)と(C)は支持基板上にゲート電極を配し、その上にゲート絶縁膜、有機半導体層を積層させる構造をとる。このようなゲート電極が有機半導体層の“下(ボトム)”にある構造を「ボトムゲート型」

と呼ぶ。一方、支持基板上に先に有機半導体層を成膜し、その“上(トップ)”にゲート絶縁膜と続くゲート電極を配する構造(図2-1の(B)と(D))は「**トップゲート型**」と呼ばれる。同様に有機半導体層の下面にソース/ドレイン電極を配する場合を「**ボトムコンタクト型**」、有機半導体層の上面にソース-ドレイン電極を配する場合を「**トップコンタクト型**」と呼ぶ。これらを組み合わせることにより、

- (A) ボトムコンタクト-ボトムゲート型有機半導体素子
- (B) ボトムコンタクト-トップゲート型有機半導体素子
- (C) トップコンタクト-ボトムゲート型有機半導体素子
- (D) トップコンタクト-トップゲート型有機半導体素子

の4種類の構造が可能となる。これらの呼び方は有機半導体では一般的であるが、MIS(Metal Insulator Semiconductor)半導体で用いられている構造を模して(A)を「**逆コープレーナー構造**」、(B)を「**スターガ構造**」、(C)を「**逆スターガ構造**」、(D)を「**コープレーナー構造**」と呼ぶ場合もある。

そのほかにも電極と有機半導体層の界面に形成されるショットキー障壁によりキャリア注入を制御するショットキー型有機半導体素子構造¹⁰⁾、ゲート電極を上下に配置するダブルゲート型など特殊な例として挙げられる¹¹⁾。

一般的な有機半導体の特性評価は、支持基板として熱酸化膜付きのヘビードープシリコン基板を用いることが多い。ヘビードープシリコンが「**ゲート電極**」として作用し、熱酸化膜を「**ゲート絶縁膜**」として利用すると、ボトムゲート型の素子作製が容易になるためである。この場合は電極の配置により単にトップコンタクト型素子、あるいはボトムコンタクト型素子と呼ぶ場合もある。

トップゲート型素子を作製する場合は、有機半導体層上にゲート絶縁膜を成膜することから、その成膜時における有機半導体層へのダメージに注意が必要である。特に有機絶縁膜を溶液プロセスで成膜する場合は、有機半導体材料に対する不溶性/可溶性を考慮した溶剤の選択をしなければならない。また、スパッタ法などで無機絶縁膜を成膜する場合は、プラズマや紫外線、ラジカルによるダメージを考慮する必要がある。化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD)を利用してポリパラキシレンなどの絶縁膜を形成する場合は、比較的穏和な条件で成膜できるため、高性能なトップゲート型トランジスタが実現できている^{12,13)}。

2.2 有機トランジスタの設計指針と立体構造

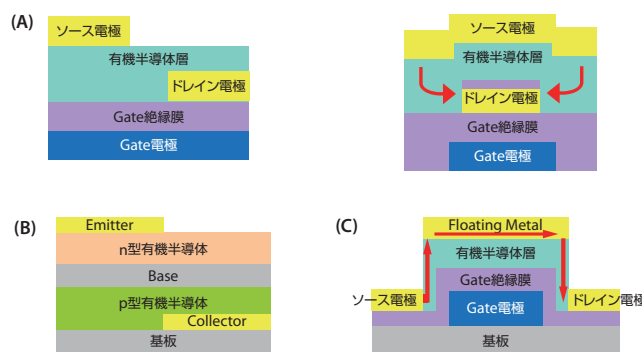
2.1節で記載した素子構造の特徴は、いずれも基板面方向にソース電極とドレイン電極を配していることから「**横型構造**」として分類され、シリコン半導体のMIS-FETと比較しても明らかに構造の類似性をもつ。この構造は、有機トランジスタの作製も比較的容易であることから、材料の特性評価では汎用的に使用されている。

トップコンタクト型有機FETは作製のしやすさのみならず、有機半導体層とソース/ドレイン電極材料との密着性もよい。そのため、キャリア注入に有利なことから、高移動度が実現しやすいトランジスタ構造である。一方、ボトムコンタクト型有機FETでは、フォトリソグラフィプロセスによりソース/ドレイン電極を作製する工程が増えるが、マスクの設計により比較的自由にソース/ドレイン電極の幅(チャネル幅)を広げられる。また、ソース電極とドレイン電極間の距離(チャネル長)も数ミクロン程度まで短く制御することができる利点がある。このため、ボトムコンタクト型では、移動度の遅い材料の評価だけに留まらず、実用化を目指した遮断周波数特性の評価や簡単な回路の作製の研究には非常に有効である。

単に有機半導体材料の移動度を知る上では横型構造で十分であるが、実デバイスとして重要な特性である遮断周波数などを調べる場合には、シャドーマスクを用いるトップコンタクト構造の電極形成

手法ではチャネル長は30 μm程度が限界であるため不利となる。一般的なSUS製のシャドーマスクの取り扱いおよびチャネル長の再現性等の問題もあって、トップコンタクト構造の実用化には課題が残されている。

その横型構造に対して比較的容易に短チャネル長を実現できるデバイス構造が「**縦型構造**」で、ソース電極とドレイン電極を縦方向に配した構造をとる¹⁴⁾。デバイス作製におけるプロセス工程で横型構造と比べると高度な技術が必要となるため、近年の研究では多用されていない。遮断周波数を上げる他の方法には図2-2に示すような構造がある。これらは、縦型構造ほど作製プロセスは複雑ではなく、短チャネル化による取り組みもなされている^{15,16)}。



(A) トップ-ボトムコンタクト構造 (B) 縦型メタルベース構造
(C) フローティングメタル縦型構造の構造図

図2-2

2.3 有機FETとシリコンMOS-FETの相違

有機FETとゲート絶縁膜にシリコン酸化膜を用いたシリコン製MOS(Metal-Oxide-Semiconductor)トランジスタ(以下、MOS-FET)との相違は、トランジスタを構成する要素は基本的に共通するが、キャリアの流れる**活性層**が有機半導体かドーパシリコンかが決定的に異なる(図2-3)。

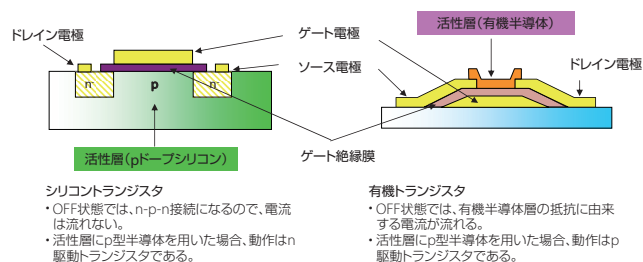


図2-3 有機FETとMOS-FETの構造の比較と特徴

また、電極の組成の違いからくる特性差がある。MOS-FETのソース/ドレイン電極は、活性層がpドーパシリコン(nチャネルトランジスタ)である場合、ヒ素(As)イオンまたはリン(P)イオンを電極部に多量に注入する。高濃度ドーピング化された電極は、ゲート電圧が印加されていないOFF状態ではn-p-n接続となり、基本的にOFF電流は流れない。

一方、有機FETでは、ソース/ドレイン電極の材料に金属を用いる。このため、OFF状態でも電極から有機半導体層へのキャリアの注入障壁を越えるとキャリアが注入されてしまい、有機半導体層の抵抗に依存する電流が流れる。

次節で有機FETの動作機構について詳細に述べるが、有機FETではチャネルに流れるキャリアは電極から注入されたキャリアである。p型半導体の場合はホール電流を制御する**pチャネルトランジスタ**となる。それに対してMOS-FETの場合では、ゲート電圧によ

てp型半導体活性層中に**反転層**を形成しチャンネルを形成させるため、電子電流を制御する**nチャンネルトランジスタ**として動作することに注意を要する。

2.4 有機トランジスタの動作原理

有機トランジスタと表記される場合、その多くは**有機電界効果トランジスタ(Organic FET : OFET)**を指す。その動作原理は有機半導体材料を使っているという点を除いて無機半導体と同様に理解されている。すなわち、金属電極/絶縁層/半導体層のいわゆるMIS構造キャパシタの半導体層にソース電極からキャリアを供給し、半導体層に蓄積されたキャリアをドレイン電極から取り出している。これを解析的に理解する場合は、次の3つの仮定が成り立っている必要がある。

- ①チャンネル長(L)がチャンネル蓄積厚さ、およびゲート絶縁膜厚(d)よりも十分に長い
- ②キャリア移動度は電界に依存しない
- ③ゲート電圧印加時の蓄積電荷はキャリアのみである

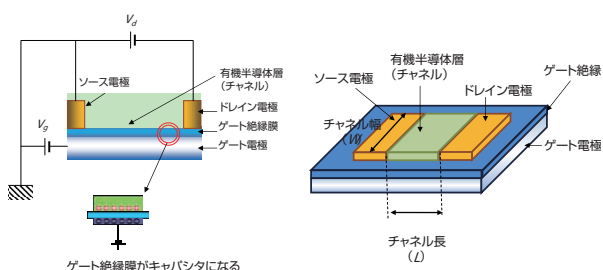


図2-4 ボトムコンタクト型有機FETの構造

図2-4の一般的なボトムコンタクト型有機FETを使って動作原理を説明する。この図で、ソース/ドレイン電極の幅である**チャンネル幅**を W 、ソース電極とドレイン電極間の距離である**チャンネル長**を L とする。一般的にFETは、ソース電極はアースとつながっており、ゲート電極とドレイン電極に電圧を印加してドレイン電極に流れるドレイン電流(I_d)を制御する。

ゲート電極に電圧(V_g)を印加するとソース電極から有機半導体層にキャリアが注入されるようになり、有機半導体層にキャリアが蓄積され、電流が流れる。ちなみにゲート電極の名前の由来は水門(ゲート)によって堰き止められた水(キャリア)が水門(ゲート)を開くことによって流れる様子からMIS半導体で名付けられた。また、このキャリアが蓄積された部分を「**チャンネル**」と呼ぶ。

図2-5(1) $V_g = 0$ Vの時、ドレイン電極に電圧(V_d)を印加しても有機半導体は絶縁体であるため電流は流れないが、わずかに注入または薄膜中に存在する微量のキャリアが流れ電流として観察されることがある。さらに、 V_g を印加して図2-5(2)の条件($V_g > V_{th}$, $V_d < V_g - V_{th}$)となったとき、 V_g と $V_s (= \text{ground})$ の電位差によりソース電極から有機層内にキャリアが注入され、チャンネルを形成しキャリアが流れることにより電流が観察される。ここで、 V_{th} とはチャンネルが形成し始める電圧を示し、**閾値電圧**と呼ばれる。 $V_g > V_{th}$, V_g が一定の条件下では、チャンネル抵抗は一定と見なせる。従って、 V_d の増加に伴い、ドレイン電流(I_d)はオーム則に従い電圧に比例した電流として観察される。

図2-5(3)の $V_g > V_{th}$, $V_d = V_g - V_{th}$ の条件に達し、 V_d とチャンネルに実効的に印加されるゲート電圧($V_d = V_g - V_{th}$)が等しくなると両電極間の電位差が無くなる。このとき、ドレイン電極近傍のキャリア蓄積層は消滅する。これを**ピンチオフ**と呼ぶ。さらに V_d を印加した $V_d > V_g - V_{th}$ の状態(図2-5(4))では、過剰の V_d 成分はピンチオフ点とドレ

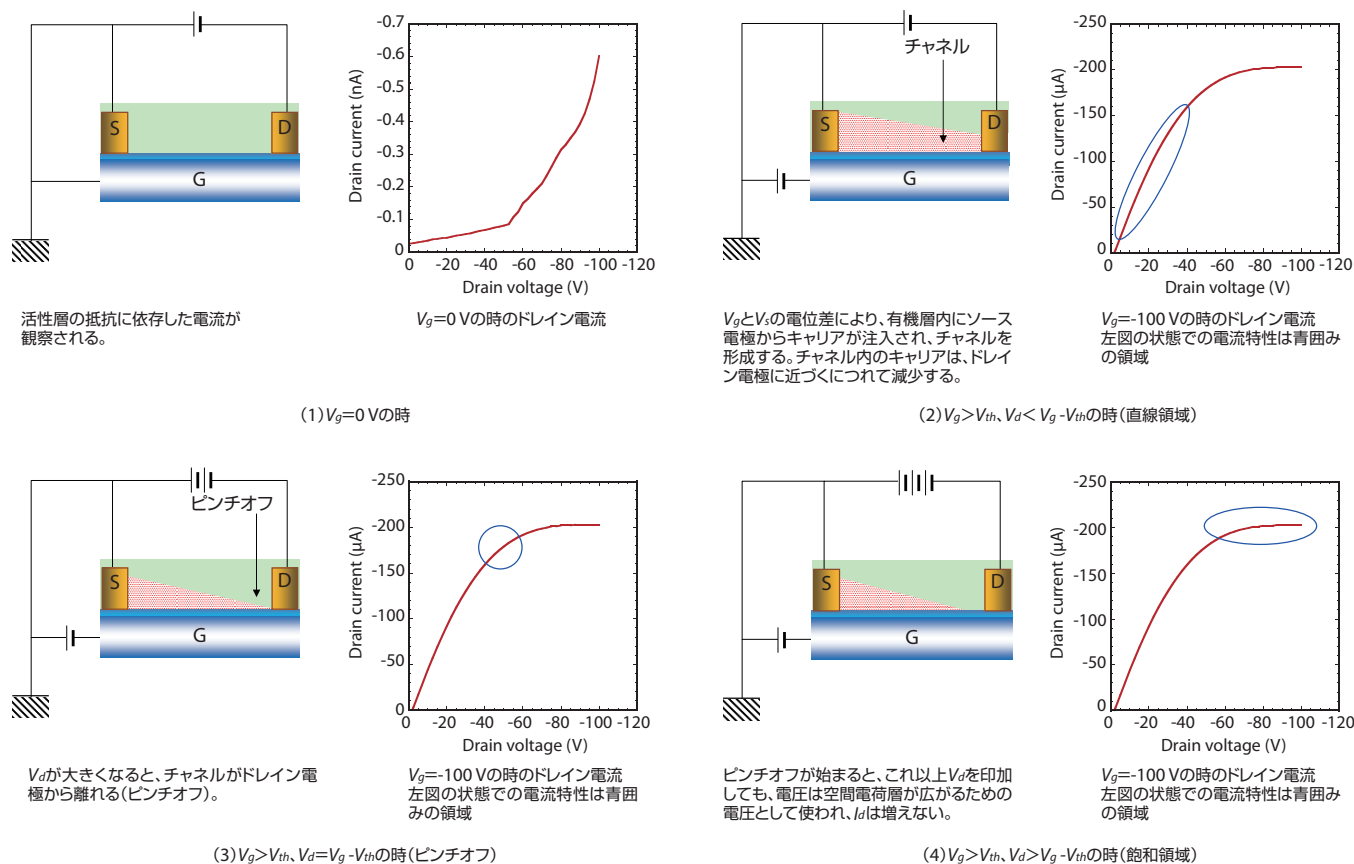


図2-5 印加電圧とチャンネルの形成の様子(I_d - V_d 特性は、ペンタセントランジスタ ($W = 2 \text{ mm}$, $L = 100 \text{ } \mu\text{m}$) を用いて取得)

イン電極間に形成された空間電荷層の拡大のために消費される。 L が十分に長いと、空間電荷層が広がっても実効 L はわずかにしか変化しないため、 V_d を増加しても I_d に変化がない領域(飽和領域)が発現する。

3. 有機半導体の分類と材料

3.1 有機半導体の分類

有機半導体材料は、キャリアの種類、分子量、分子集合状態の3つの観点から分類される。以下、それぞれの分類と、そのカテゴリーからみた有機半導体の研究動向についてまとめる。

キャリアの種類による区分

キャリアの種類による区分から、正孔がキャリアとして流れる**p型有機半導体材料**と電子がキャリアとして流れる**n型有機半導体材料**に分類される。シリコン半導体はドーピング材料によってp型半導体、または、n型半導体を容易に作り分けることが可能であるが、有機半導体は一般的にp型半導体特性を持つものが圧倒的に多く知られ、n型特性を発現する半導体材料は極めて少ない。しかし近年における研究の成果から、これまでp型有機半導体材料と信じられてきた有機材料であっても、細心の注意を払って電気特性を調べると正孔のみならず電子も伝導可能な有機材料が知られるようになった。

例えば、p型半導体として有名なペンタセンのHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital: 最高被占軌道)は5.0 eVであり、LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低空軌道)は3.2 eVとして知られている。このペンタセンにソース/ドレイン電極として、仕事関数が-5.1 eV ~ -4.9 eVのAuを電極材料として用いると、HOMOへ正孔が注入されp駆動トランジスタとして動作するが、電子トラップとして働く酸素を遮断し、仕事関数の小さなCa (-2.9 eV)を用いると、LUMOへ電子が注入されn型トランジスタとして駆動する。

さらに、ゲート電圧とドレイン電圧の調整によって、両方のキャリアが流れるambipolar型トランジスタとなる¹⁷⁾。これはドーピングを施していない有機半導体材料は本質的には真性半導体であることがいえる。言い換えると、有機材料では分子設計とデバイス構造次第で、電子と正孔のいずれのキャリアを制御することができる。特に、ゲート電圧とドレイン電圧の制御によって選択的に正孔、もしくは電子、さらに、両方を同時に誘起させることができる「**アンバイポーラトランジスタ**」は、活性層に発光機能を持たせることにより、ゲート電圧で制御できる発光素子を実現できる。これは、次節で述べる発光トランジスタなど新しい有機エレクトロニクスデバイスの研究が拓かれるきっかけとなった(次節3.2参照)。

現在、p型有機半導体はルブレンの単結晶を用いて50 cm²/Vsと高い移動度が報告されている⁴⁾。一方、n型有機半導体材料については、ペリレン誘導体やフラーレンなど一部開発が進められているが、その電子移動度はp型有機半導体材料と比べて未だ低い。しかしながらn型有機半導体材料自身の開発の遅れだけでなく、むしろ電子電流は正孔電流に比べて大気や不純物を始めとする外的要因の影響を受けやすく、その材料が持つ性能を十分に引き出すまでに至っていないとの指摘もある^{18,19)}。

例えば代表的なn型有機半導体材料であるフラーレンは通常の真空蒸着による成膜方法であれば0.2 cm²/Vs程度のn型半導体特性を示すが、成膜時に結晶性が高いp型有機半導体材料を薄く下地層として成膜しておくことで3 cm²/Vsと高いn型半導体特性が得られる^{20,21)}。この場合、p型有機半導体特性も電気特性として得られるためアンバイポーラになってしまう欠点を有するが、結晶性の高いp型半導体極薄膜によって、シリコン酸化膜表面の電子トラップから電子の

チャネルを離すことができ、結晶性薄膜をフラーレン薄膜成長界面に配置することによって、フラーレンの結晶性が向上するためであると考えられている。このように、n型有機半導体は真空蒸着膜でもデバイス構造を制御すれば、結晶性を向上させると1 cm²/Vsを超えるポテンシャルを有していることが分かる。

また、Si基板表面を修飾することにより高移動度のn型特性を得ることもできる。n-オクチルトリクロロシランで表面処理をした場合には、C₆₀で1.5 cm²/Vsと高いn型有機半導体特性の報告もなされている²²⁾。

分子量による区分

有機材料ならではの分類に「分子量」の区分があり、大別すると「低分子材料」と「高分子材料」とに分類される。高分子分野では、高分子材料は分子量10,000を超える重合体として定義されている。しかし、有機半導体材料分野では分子量10,000を境に物性が大きく変化するような閾値的な指標ではないため、分子量が数千程度であっても高分子有機半導体材料として扱われるケースも数多く見受けられる。また、モノマー(低分子材料)とポリマー(高分子材料)の間の分子量を有する場合は**オリゴマー**と分類されることもある。

有機半導体材料・デバイスの研究開発が始まった1980年代は主にアモルファス性高分子材料が多く用いられていた。成膜性の観点から溶液プロセスを用いることに重点が置かれた「Processability」が意識されていたためである。しかしながらアモルファス材料では10⁻² cm²/Vs程度の移動度が理論限界であり、高性能FETを実現するためには、分子の配向性(結晶性)を制御し、分子間相互作用を十分に引き出すことができる構造が必要不可欠であることが分かり、その後の研究対象は液晶性高分子材料、さらに結晶性高分子材料へと展開していった。

代表的な液晶高分子材料、結晶性高分子材料としてはpoly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2)²³⁾、poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)^{24,25)}が挙げられる。P3HTでは結晶性が高分子量化することによって高まり、移動度も向上してゆく性質があったため積極的に研究されてきたが、移動度は0.1 cm²/Vsが限界であった。このことが、その後にペンタセンやルブレनなどのアセン系低分子材料へと研究開発の方向性を転換させることになる。結果として結晶性の低分子系材料を用いて移動度1 cm²/Vsの壁を超すことができるまでに至った。

このように、現在は多くの研究機関では高移動度を追求する上では低分子材料を用いているが、2009年に再び「高分子」が脚光を浴びる報告がFacchettiらのグループによってなされた。それは、ペリレン骨格とチオフェンの共重合体²⁶⁾で有機材料では難しい「大気安定性に優れたn型有機半導体」を見出したことによる。しかも、これまで報告されたn型半導体の中では最も高い電子の移動度0.85 cm²/Vsを溶液プロセスで実現したことであった。有機半導体材料の多くはp型半導体として発現するにも関わらず、高分子体でn型有機半導体がそれも「高移動度化」できたこと、さらに、高分子材料を用いた有機太陽電池の研究開発の活発化の影響を受け、p型半導体だけではなく、n型半導体への高分子材料からのアプローチが積極的に行われるようになった。

集合状態による区分

集合状態から有機材料は、アモルファス材料、液晶材料、結晶性材料の3種類に分類することができる。特殊な例として、その有機材料が持つ電気特性のポテンシャルを調べる上で単結晶を用いることも多い。

前節のように、1980年代後半からのOFETの研究の黎明期では溶

液プロセスによる成膜に主眼が置かれたことから、主に高分子系アモルファス材料であるp共役系高分子材料^{27,28)}が専ら用いられ、1990年代から高分子系液晶材料および低分子系液晶材料へとシフトしていった^{29,30)}。工業的に利用が可能となる目安の移動度 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ のレベルへの到達が初期の目標であったが、1997年に結晶性の低分子材料であるペンタセンを用いて移動度 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ が実際に達成された³¹⁾。

分子の集合状態を意識することによって、年代を経るごとに移動度の向上が認められ、有機材料であっても移動度は工業的に利用可能なレベルへの到達が可能であることが実証された。1980年代から本格的にスタートした有機半導体材料の開発は、15年ほどかけて移動度を $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ からアモルファスシリコン並みの $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ へと5桁の特性向上に成功した(図3-1)。

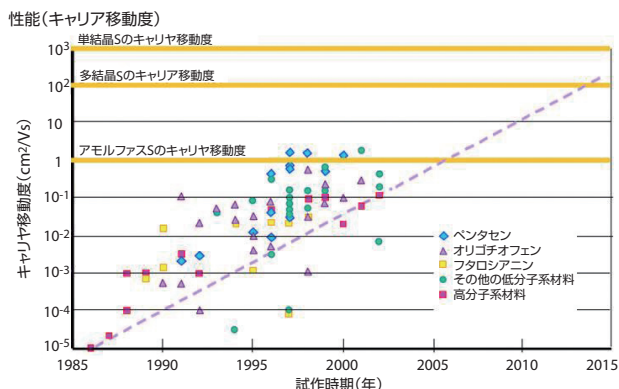


図3-1 有機TFTのキャリア移動度の変遷

有機トランジスタの研究分野ではこのように高い移動度を追求してゆく方向性のほかに、2000年前後からは実デバイスとしての利用を可能にするための機能性(可溶性であり、大気安定性がある性質)の付加にも向かっていった。可溶性の研究は、例えば、TIPS-Pentaceneのように直接可溶性基を付加する方法と³²⁾、前駆体を利用する方法^{33,34,35)}が挙げられる。前駆体を利用する方法は可溶性の前駆体を溶液プロセスにより塗布し、主に加熱によって不溶性の結晶性有機半導体材料に変換する方法である。溶液プロセスと対溶性など材料の安定性の両立を試みた方法として一定の成果を挙げている。さらに近年においては移動度 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超え、溶液プロセス利用が可能であり、大気中での成膜が可能な有機半導体材料の開発にも成功している^{36,37,38,39,40,41)}。

3.2 有機発光トランジスタ

有機発光トランジスタは有機半導体の発光特性と電荷輸送特性を融合した新しいデバイスである。近年では、アンバイポーラ型有機発光トランジスタに関する研究が進み、有機半導体中での電荷輸送機構や電荷再結合・励起子失活過程を理解するためのひとつの手段として期待されている。

有機半導体材料は多くの場合、p型あるいはn型半導体材料として大別される。しかし、本質的には意図的にキャリアドーピングを施さない限り、“真性”半導体であると見なされるべきであり、これは有機トランジスタのみならず、有機ELデバイスや有機薄膜太陽電池といった有機半導体デバイスを扱う上で非常に重要な考え方となる。事実、上述したように、デバイス作製プロセス(特に有機半導体材料の高純度化と、電子トラップの除去)に細心の注意を払うことで、p型半導体材料と考えられていた材料においてもアンバイポーラ特性を発現させることが可能となる^{42,43,44,45)}。

いまここでp型トランジスタ駆動の電圧条件を考えた場合、ソース電極から有機半導体層中に正孔が注入・輸送され、有機半導体層/

絶縁膜界面に蓄積される。一方、ドレイン電極の電位を基準とし電位差を考えると、n型トランジスタにおける線形領域の電位差となるため、ソース電極からは電子が有機半導体層中に注入され、有機半導体層/絶縁膜界面を伝導することになる。その結果、単一の有機半導体層中に両キャリアが蓄積し、理想的には擬似的なpn接合界面がトランジスタチャンネル中のピンチオフ点近傍に形成される。チャンネルとして用いる有機半導体材料が発光能を有する場合、この擬似的なpn接合界面においてキャリア再結合に基づくエレクトロルミネッセンスが観測される(図3-2)。これが、アンバイポーラ型有機発光トランジスタの基本動作原理である。

アンバイポーラ型有機発光トランジスタの特徴は、①理想的なキャリアバランスでキャリア再結合が生じること、および②キャリア再結合位置を制御することができることにある。特に、ソース/ドレイン、ゲート電圧を変化させることでチャンネル中のピンチオフ点が移動するため、数十から数百マイクロメートルに渡ってチャンネル中を移動するキャリア再結合サイトを“可視化”することができるようになる。再結合に伴うEL発光をプローブとすることで有機分子の配向や有機半導体中におけるキャリア再結合過程などを議論することが可能となる^{46,47)}。

以上のように、アンバイポーラ型有機発光トランジスタは、これまでの有機半導体デバイスにはない特長を有していることから、有機半導体材料中での電荷輸送機構や電荷再結合・励起子失活過程を理解するための有用な手段として期待されている。加えて、近年では次世代の有機発光デバイスを指向した研究も進められており⁴⁸⁾、有機半導体材料開発を通してさらなる発展が期待される研究領域となっている。

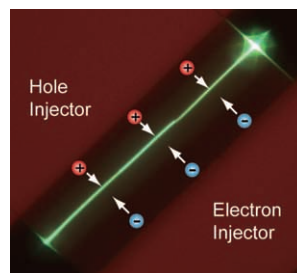


図3-2 バイポーラ型発光トランジスタの発光挙動

3.3 有機FETを構成する代表的な材料

有機FETを構成する代表的な材料は「電極材料」、「ゲート絶縁膜」、そしてFETのコアとなる「活性層材料」の3つの構成が特性に大きな影響を与える。ここでは、それぞれについて代表される材料について述べる。

電極材料

有機トランジスタ研究における電極材料(ソース/ドレイン電極)としてはAuが最も多く使用されている。それは、Auそのものが安定であり、比較的容易に真空蒸着ができ、フォトレジストを用いたリフトオフにも対応できるためである。このため、ボトムコンタクトにもトップコンタクトにも幅広く適応されている。

ボトムコンタクト構造の基板の作製には多くの場合フォトリソグラフィ技術を用いて成膜する。一方、トップコンタクト構造ではステンシルマスクを用いて電極を形成することが多い。

Au以外の電極材料としてはCu⁴⁹⁾、Ag⁵⁰⁾、Ca⁵¹⁾、透明導電膜のITO(Indium Tin Oxide)⁵²⁾、グラフェン⁵³⁾、カーボンナノチューブ⁵⁴⁾、PEDOT-PSSなどの導電性ポリマー^{55,56)}、電荷移動錯体などの分子性半導体^{57,58)}が研究されている。

有機トランジスタの最も大きな課題の一つは電極と半導体のコンタクトの解決である。特に近年、半導体の移動度が高まってきたことにより、この問題がクローズアップされてきている。良く用いられるAuは仕事関数がおおよそ4.9 eV程度で、多くのn型半導体材料への電子注入やp型半導体材料への正孔注入に接触抵抗が見られる。これを解決するために半導体のHOMOに合わせた適正な材料⁵⁹⁾を使用することや、電極の表面処理^{60,61,62,63)}によりデバイス特性の向上をはかっている。

ゲート絶縁膜

ゲート絶縁膜には、入手が容易で電気絶縁性が高く、非常に平坦な膜であり、材料特性のスクリーニングに適しているため、研究の初期からシリコン酸化膜(SiO₂)が多く用いられている^{64,65)}。これに対して、誘電率の高いAl₂O₃⁶⁶⁾やTa₂O₅⁶⁷⁾が、OFETの駆動電圧を低下させるために用いられることがある。またSiO₂等の表面トラップの除去や表面エネルギーを下げることで移動度を向上する方法なども検討されている。用いる表面処理剤としてはHexamethyl-disilazane(HMDS)やOctadecyltrichlorosilan(OTS)、パーフルオロ化されたOTS(PFOTS)等のシランカップリング剤が使われている。

これに対し有機トランジスタの特徴であるフレキシブル性や溶液プロセスを活かせる有機絶縁膜の開発も盛んに行われている。初期の研究では α -6T(α -セキシチオフェン)に半導体を固定し、CYEPL(シアノエチルプルラン)、PVA(ポリビニルアルコール)、PVC(ポリビニルクロライド)、PMMA(ポリメチルメタクリレート)等との組み合わせで半導体特性の変化を確認している⁶⁸⁾。その後PI(ポリイミド)、PVP(ポリビニルフェノール)、パリレン、フッ素樹脂、ポリシロキサンなど様々なポリマーが検討され、無機と有機のハイブリッド絶縁膜^{69,70)}などの研究においても特性や安定性の向上をめざした取り組みがなされている。

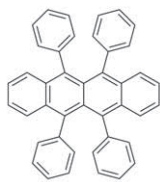
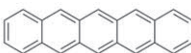
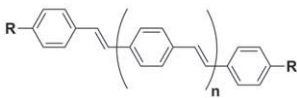
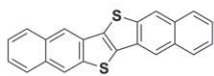
有機FETの活性層材料

有機FETの半導体材料を1) 有機単結晶材料、2) 結晶性低分子材料(2-1: p型有機半導体材料、2-2: n型有機半導体材料、2-3: 溶解性結晶性材料)、3) 液晶性有機半導体材料(ディスコティック液晶系および棒状液晶性である低分子液晶材料と高分子液晶材料)、4) アモルファス系高分子材料をそれぞれ系統別にまとめて分類する。合わせて参考文献も記しているので参考にされたい。

1) 有機単結晶(表1)

有機単結晶を用いた有機FET素子は現在のところ実用的なデバイス作製プロセスは存在しない。しかしながら、デバイスの物性研究において重要な役割を果たしている。まず移動度については、ルブレン単結晶(化合物1-1: Aldrich製品番号 551112)では移動度50 cm²/Vsが得られ、有機エレクトロニクスデバイスの高いポテンシャルを実証した。ペンタセン単結晶(化合物1-2: Aldrich製品番号 698423)を用いた研究では有機絶縁膜の分極がV_{th}シフトへ及ぼす影響も明らかにされている。さらに、上述のとおりオリゴフェニレンビニレン(OPV)系単結晶(例えば化合物1-3)を用いて電子・正孔両方を注入し有機発光トランジスタ有機半導体材料中での電荷輸送機構や電荷再結合・励起子失活過程の理解など基礎物理の構築に重要な役割を果たしている。単結晶の研究が進んだことによって、例えばルブレン、アントラセン、DNTT(化合物1-4)などのヘリングボーン構造を有する有機単結晶中の移動度の異方性が数倍程度しかないことが明らかとなった。これはポリドメイン膜における結晶方位のミスマッチのデメリットを緩和できることを示している。

表1 有機単結晶

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物1-1		Rubrene (Aldrich製品番号 551112 (99.99%), 554073 (98+%))	Podzorov, V.; Sysoev, S.E.; Loginova, E.; Pudalov, V. M.; Gershenson, M.E., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2003 , 83, 3504. Podzorov, V. ; Pudalov, V.M. ; Gershenson, M.E., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2003 , 82, 1739. Sundar, V.C.; Zaumseil, J.; Podzorov, V.; Menard, E.; Willett, R.L. ; Someya, T.; Gershenson, M.E. ; Rogers, J.A., <i>Science</i> , 2004 , 303, 1644. Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa, S., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2007 , 90, 102120. Pernstich, K.P.; Haas, S.; Oberhoff, D.; Goldmann, C.; Gundlach, D.J. ; Batlogg, B.; Rashid, A.N. ; Schitter, G., <i>J. Appl. Phys.</i> , 2004 , 96, 6431.
化合物1-2		Pentacene (Aldrich製品番号 698423 (99.995+%), 684848 (99.9+%), P1802 (99%))	Takeya, J.; Goldmann, C.; Haas, S.; Pernstich, K.P.; Ketterer, B.; Batlogg, B., <i>J. Appl. Phys.</i> , 2003 , 94, 5800. Jurcescu, O.D. ; Popinciuc, M. ; Wees, B.J. ; Palstra, T.T.M., <i>Adv. Mater.</i> , 2007 , 19, 688.
化合物1-3		誘導体名: Oligo(p-phenylenevinylene) 略称: OPV	Nakanotani, H.; Saito, M.; Nakamura, H.; Adachi, C., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2009 , 95, 033308.
化合物1-4		Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thiopheno[3,2-b]thiophene 略称: DNTT (Aldrich製品番号 767638)	Uno, M.; Tominari, Y.; Yamagishi, M.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. ; Takeya, J., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2009 , 94, 223308. Haas, S. ; Takahashi, Y. ; Takimiya, K. ; Hasegawa, T., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2009 , 95, 022111.

2) 結晶性低分子材料

2-1) p型有機半導体材料(表2)

ペンタセン(化合物2-1: Pentacene, Aldrich製品番号 P1802, 684848, 698423)は最も標準的に多用されている代表的なp型有機トランジスタ材料である。容易に入手が可能で、その品質も安定しているため、蒸着成膜で比較的簡便に特性が確認できる。その反面、ペンタセンは化学的安定性が低く、酸化されやすいことが知られている。ペンタセンは古くから研究対象となった材料であり、これまで様々な成膜法も検討され、可溶性前駆体の塗布膜の加熱による置換基脱離により、ペンタセン薄膜を得る方法^{71,72)}やペンタセンそのものを高沸点溶媒に加熱溶解させて塗布成膜するもの⁷³⁾、ペンタセン分散体を塗布成膜する方法⁷⁴⁾が挙げられ、1 cm²/Vs以上の高移動度を達成している。一方、化合物2-2は可溶性ペンタセンとして期待され合成されたが、溶解度は比較的低く、移動度はペンタセンよりも低くなる(0.3 cm²/Vs程度)。

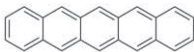
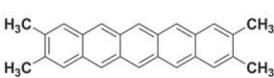
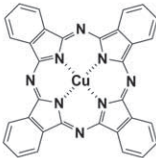
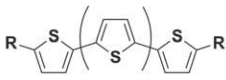
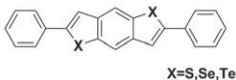
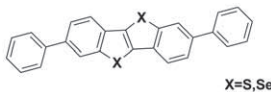
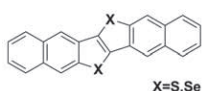
有機顔料やフォトコンタクターとしても知られている銅フタロシアニン(化合物2-3: Copper(II) phthalocyanine, CuPc, Aldrich製品番号 546674, 702854)は、有機ELの正孔注入材や太陽電池のp型材料としても良く用いられている。有機FETの研究初期に検討

され、移動度0.02 cm²/Vsの報告がなされているが、その有機FETの特性は成膜における基板温度の明確な温度依存性があり、移動度が膜のモルホルジーに大きく依存していることを示唆している。また他の中心金属を有するフタロシアニンをを用いた有機FETも検討されているが、多くの場合、移動度は低下する傾向にある⁷⁵⁾。

化合物2-4に示されるオリゴチオフェンは、有機FETの研究初期にポリマーであるP3HT等と共に最も利用された半導体材料である。オリゴチオフェン誘導体に、自己組織化による分子の配向を制御するためにアルキル置換基が導入され、有機FETの性能の向上を果たした⁷⁶⁾。アルキル基を導入しても、有機溶剤への溶解度は低かったことから、基本的に蒸着による成膜がされている。

ペンタセンと同等程度の特性を示し、大気安定性を向上できるのが化合物2-5のようなヘテロアセン系有機半導体材料(BDT誘導体)である。化合物2-6のヘテロアセン系有機半導体材料(BTBT誘導体)は、高移動度(2.0 cm²/Vs)を有する。また、HOMOが深く優れた大気安定性を示す。そのBTBT骨格にベンゼン環を縮合したものが、ヘテロアセン系有機半導体材料(DNTT誘導体)である(化合物2-7)。DNTTは移動度2.9 cm²/Vsの極めて高移動度を示し、かつ、優れた安定性を示す。このアルキル置換体を最適化することにより、更に高移動度(7.9 cm²/Vs)が得られている⁷⁷⁾。

表2 p型有機半導体材料

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物2-1		Pentacene (Aldrich製品番号 698423 (99.995+%), 684848 (99.9+%), P1802 (99%))	Klauk, H.; Gundlach, D.J.; Nichols, J.A.; Jackson, T.N., <i>IEEE Trans. Electron Devices</i> , 1999 , 46, 1258. Laquindanum, J.G.; Katz, H.E.; Lovinger, A.J.; Dodabalapur, A., <i>Chem. Mater.</i> , 1996 , 8, 2542. Dimitrakopoulos, C.D.; Brown, A.R.; Pomp, A., <i>J. Appl. Phys.</i> , 1996 , 80, 2501. Dimitrakopoulos, C.D.; Mascaró, D.J., <i>IBM J. Res. & Dev.</i> , 2001 , 45, 11.
化合物2-2		2,3,9,10-Tetramethylpentacene 略称: Me4PENT	Meng, H.; Bendikov, M.; Mitchell, G.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Bao, Z.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Chen, C.-H., <i>Adv. Mater.</i> , 2003 , 15, 1090.
化合物2-3		Copper(II) phthalocyanine 略称: CuPc (Aldrich製品番号 546674 (99%), 702854 (99.95%))	Bao, Z.; Lovinger, A.J.; Dodabalapur, A., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 1996 , 69, 3066.
化合物2-4		オリゴチオフェン 略称: 4T (Aldrich製品番号 547905) 略称: DH-4T (Aldrich製品番号 694460) 略称: 6T (Aldrich製品番号 594687) 略称: DH-6T (Aldrich製品番号 633216)	Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F., <i>Solid State Comm.</i> , 1989 , 72, 381.
化合物2-5		2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophene 略称: DPh-BDT (Aldrich製品番号 767611) 略称: DT-BDT (Aldrich製品番号 767646)	Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Niihara, N.; Otsubo, T., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2004 , 126, 5084.
化合物2-6		2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene 略称: DPh-BTBT (Aldrich製品番号 767603)	Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Ebata, H.; Toyoshima, Y.; Otsubo, T., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2006 , 128, 3044. Takimiya, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2006 , 128, 12604.
化合物2-7		Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]thiophene 略称: DNTT (Aldrich製品番号 767638)	Yamamoto, T.; Takimiya, K., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2007 , 129, 2224. Uno, M.; Doi, I.; Takimiya, K.; Takeya, J., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2009 , 94, 103307. Zschieschang, U.; Ante, F.; Yamamoto, T.; Takimiya, K.; Kuwabara, H.; Ikeda, M.; Sekitani, T.; Someya, T.; Kern, K.; Klauk, H., <i>Adv. Mater.</i> , 2010 , 22, 982.

2-2) n型有機半導体材料(表3)

有機顔料としても使用されるペリレンカルボン酸ジイミド(化合物2-8: *N,N'*-dioctyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide、**Aldrich製品番号 663913**)は、フッ素原子等を導入せずにn型特性を発現する材料として知られ、移動度も $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度と比較的高い。しかしながら、大気中ではトランジスタ駆動しないため、ペリレン構造にシアノ基やハロゲン原子を導入して大気安定性を狙った材料の開発が進んでいる。

一般にn型有機半導体はフッ素化合物で特性が得られやすい。それは、HOMOを深くすることによって、材料が酸化しにくくするとともに、水素原子よりも大きなフッ素原子で分子を覆うことによって、酸素の進入や電子トラップとの接触を防ぐ効果がある。その代表例として、フッ素化フタロシアニン(化合物2-9: Copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29*H*,31*H*-phthalocyanine、**Aldrich製品番号 446653**)を挙げることができる。その移動度は $0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるが、比較的大気安定性の高いn型半導体特性を示し入手しやすいことから、最近ではCMOS形成用のn型半導体として多く用いられている。

また、パーフルオロ化ペンタセン(化合物2-10)も入手できるn型半導体の一つである。この材料では、有機FETのゲート絶縁膜の表面処理(SiO_2 上にOTS処理)を行うことで高い電子移動度である $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られたことが報告され、ゲート絶縁膜上の電子トラップの処理を行い、同時に表面エネルギーの制御が有機FETのn型半導体特性の発現および高性能化のために必要であることが明らかになってきた。

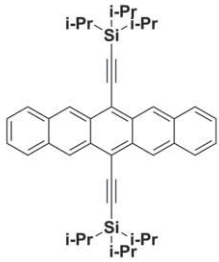
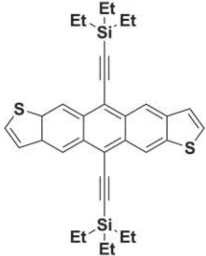
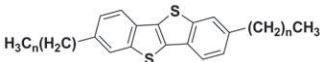
分子の完全なフッ素化は現在のところ合成的に困難であるため、部分的なフッ素化を施すことによってn型半導体を発現できる材料の探索も盛んに行われている。そのような効果をもたらす置換基としては、トリフルオロメチル基の導入が有効であることが分かっていた。ビスチアゾール系誘導体(化合物2-11)では、分子の両端にトリフルオロメチル基を付加することによって、 $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い電子移動度を示すことが確かめられたが、一方で高めの閾値電圧(V_{th})を示し課題を残した。電子受容性の複素環としてベンゾチアゾールに対してフルオロメチル基を導入した(化合物2-12)では、 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電子移動度を確保しつつ、閾値電圧を低減させることに成功している。

その他に、有機FETだけでなく、有機薄膜太陽電池の材料として用いられている C_{60} (化合物2-13: Fullerene- C_{60} 、**Aldrich製品番号 572500, 379646, 483036**)も代表的なn型を示す材料の一つである。大気中の酸素や水など様々な電子トラップの要因を排除し、絶縁膜や電極からの注入をコントロールすることによって、最近では $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を達成している。塗布で成膜可能なフラーレン誘導体(PCBM)(化合物2-14: **Aldrich製品番号 684457, 684449, 684430**)もフラーレンと同様に塗布型有機薄膜太陽電池のn型材料として数多く使用されている。ゲート絶縁膜、電子注入等のデバイス構造のコントロールにより $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで移動度の向上がみられている⁷⁸⁾。更に結晶性の高い長鎖アルキル誘導体などの導入で自己組織化を促し移動度及び耐久性が向上するという報告もある⁷⁹⁾。

表3 n型有機半導体材料

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物2-8		<i>N,N'</i> -dioctyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide 略称: PTCDI-C8H, PTCDI-C8 (Aldrich製品番号 663913)	Malenfant, P.R.L.; Dimitrakopoulos, C.D.; Gelorme, J.D.; Kosbar, L.L.; Graham, T.O.; Curioni, A.; Andreoni, W., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2002 , 80, 2517.
化合物2-9		Copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29 <i>H</i> ,31 <i>H</i> -phthalocyanine 略称: F16CuPc (Aldrich製品番号 446653)	Bao, Z.; Lovinger, A.J.; Brown, L., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1998 , 120, 207.
化合物2-10		Perfluoropentacene	Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2004 , 126, 8138.
化合物2-11		2,2'-Bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)-5,5'-bithiazole (Aldrich製品番号 749257)	Ando, S.; Murakami, R.; Nishida, J.; Tada, H.; Inoue, Y.; Tokito, S.; Yamashita, Y., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2005 , 127, 14996.
化合物2-12		4,7-Bis[5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thiophen-2-yl]benzo[1,2,5]thiadiazole	Kono, T.; Kumaki, D.; Nishida, J.; Sakanoue, T.; Kakita, M.; Tada, H.; Tokito, S.; Yamashita, Y., <i>Chem. Mater.</i> , 2007 , 19, 1218.
化合物2-13		Fullerene- C_{60} 略称・別名: C_{60} 、バックミンスターフラーレン (Aldrich製品番号 572500 (99.9%), 379646 (99.5%), 483036 (98%))	Haddon, R.C.; Perel, A.S.; Morris, R.C.; Palstra, T.T.M.; Hebard, A.F.; Fleming, R.M., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 1995 , 67, 121. Anthopoulos, T.D.; Singh, B.; Marjanov, N.; Sariciftci, N.S.; Ramil, A.M.; Sitter, H.; Cölle, M.; Leeuw, D.M., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2005 , 89, 213504. Kinoshita, S.; Sakanoue, T.; Yahiro, M.; Takimiya, K.; Ebata, H.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Adachi, C., <i>Solid State Comm.</i> , 2008 , 145, 114. Haddock, J.N.; Zhang, X.; Domercq, B.; Kippelen, B., <i>Org. Electronics</i> , 2005 , 6, 182.
化合物2-14		[6,6]-Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester 略称: PCBM、[60]PCBM (Aldrich製品番号 684457 (>99.9%), 684449 (>99.5%), 684430 (>99%))	Chikamatsu, M.; Itakura, A.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K., <i>Chem. Mater.</i> , 2008 , 20, 7366.

表4 可溶性基を付加した結晶性低分子材料

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物 2-15		6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene 略称: TIPS-pentacene (Aldrich製品番号 716006)	Anthony, J.E.; Brooks, J.S.; Eaton, D.L.; Parkin, S.R., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2001 , 123, 9482. Payne, M.M.; Delcamp, J.H.; Parkin, S.R.; Anthony, J.E., <i>Org. Lett.</i> , 2004 , 6, 1609. Payne, M.M.; Odom, S.A.; Parkin, S.R.; Anthony, J.E., <i>Org. Lett.</i> , 2004 , 6, 3325.
化合物 2-16		5,11-Bis(triethylsilyl)ethynyl)anthra[2,3-b:6,7-b']dithiophene 略称: TES-ADT (Aldrich製品番号 754102)	Payne, M.M.; Parkin, S.R.; Anthony, J.E.; Kuo, C.C.; Jackson, T.N., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2005 , 127, 4986.
化合物 2-17		2,7-Dialkyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene 略称: alkyl-BTBT C8-BTBT(Aldrich製品番号 747092)	Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2007 , 129, 15732. Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. <i>Adv. Mater.</i> , 2008 , 20, 3388. Kang, M.J.; Doi, I.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H., <i>Adv. Mater.</i> , 2011 , 23, 1222.

2-3) 可溶性基を付加した結晶性低分子材料(表4)

化合物 2-15 (TIPS-Pentacene, Aldrich 製品番号 716006) は有機溶剤への溶解度を高めたペンタセンで、塗布型トランジスタ材料の代表といえる。トリイソプロピルシリル(TIPS)基の誘導体が最も付加され溶解性を向上させ、成膜・加熱処理後の正孔移動度は $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であったが、近年は改良が進み、成膜方法の改良や、高分子バインダーと混合して相分離構造を利用した系では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を示している⁸⁰⁾。また両外側のベンゼン環がチオフェン環になった誘導体(化合物 2-16)も移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を示す。

さらに、長鎖アルキル基を導入したベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)誘導体(化合物 2-17)は、溶解性が高い有機半導体材料である。スピンコート成膜で容易に $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度が得られる。その薄膜は結晶性が高く、分子間相互作用の強さが高移動度に繋がり、アルキル鎖が C13 では最高移動度が $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ までに達している。また HOMO が深く、大気安定性が高い特徴がある。

3) 液晶材料

3-1) ディスコティック液晶(表5)

液晶性材料の中でも早くからキャリア輸送特性が見出されたのは化合物 3-1 で示されるディスコティック液晶であった。一次元カラム状積層構造を形成することで高いホール移動度を示す。ヘリカル相(H)と呼ばれる中間相では、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する正孔移動度が観測されている。Müllen らは p 共役系を拡張したヘキサベンゾコロネン系液晶(化合物 3-2)について体系的な研究を展開した。その結果、広い温度範囲でカラムナール液晶相が安定に発現し、PR-TRMC(Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity)法による測定で $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度を報告している。また、化合物 3-3 ではカラムナール液晶相(Col_h および Col_h)を発現し、 10^{-1}

cm^2/Vs 程度のホール移動度を TOF (Time of Flight) 法により観測している。ただし、いずれの場合にも材料物性としての高いポテンシャルは有しているものの、有機 FET での高い特性は得られていない。

3-2) 棒状液晶材料(表6)

90 年代後半に、フェニルベンゾチアゾール液晶(化合物 3-4)およびフェニルナフタレン液晶(化合物 3-5)のような棒状液晶材料で光導電性が見出された。正孔移動度はスメクチック層内の分子配向秩序によって大きく異なる。スメクチック A (SmA) 相では $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、スメクチック E (SmE) 相では $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の正孔移動度を示す。分子骨格を縮環骨格とした化合物 3-6 では、ラモロカラムナー(Lcol)相が発現する。この分子では、正孔・電子移動度はともに $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーを示し、末端への電子求引性エステル基の導入によりアンバイポーラ特性が発現したと考えられる。化合物 3-7 ではアルキル基とアルキニル基を末端に導入することにより結晶化を抑制し、高次のスメクチック相(SmH)が室温を含む広い温度で安定に発現することが観測された。TOF 法ながら SmH 相において、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い正孔移動度を観測している。

この頃から棒状液晶材料を用いた有機トランジスタが検討されるようになり、化合物 3-8 では蒸着法およびスピンコート法により有機 FET が作製されている。蒸着法を用いた素子では $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られ、またスピンコートよりも高移動度を示した。アントラセン誘導体である化合物 3-9 では、蒸着法で $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度と高い on/off 比 (10^7) を得ている。また、大気中で長時間(15 カ月)経過後も安定に駆動する。

4) 高分子材料(表7)

高分子材料を用いた有機 FET の研究は 90 年代後半からはじまる。化合物 4-1 に示されるポリ(3-アルキルチオフェン) (P3RT) を活性

表5 ディスコティック液晶

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物 3-1		2,3,6,7,10,11-Hexaethylthio-triphenylene 略称: HHTT	Adam, D. ; Schuhmacher, P. ; Simmerer, J. ; Häussling, L. ; Siemensmeyer, K. <i>Nature</i> 1994 , 371, 141.
化合物 3-2		Alkyl-hexabenzocoronene 略称: HBC	Van de Craats, A.M. ; Warman, J. M. ; Fechtenkötter, A. ; Brand, J. D. ; Harbison, M. A. ; Müllen, K. <i>Adv. Mater.</i> 1999 , 11, 1469.
化合物 3-3		1,4,8,11,15,18,22,25-Octaoctyl-phthalocyanine	Iino, H. ; Hanna, J. ; Bushby, R. J. ; Movaghgar, B. ; Whitaker, B. J. ; Cook, M. J. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2005 , 87, 132102.

表6 棒状液晶材料

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物 3-4		2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole	Funahashi, M. ; Hanna, J. <i>Phys. Rev. Lett.</i> 1997 , 78, 2184.
化合物 3-5		2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxy-naphthalene 略称: 8-PNP-O12	Funahashi, M. ; Hanna, J. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 1997 , 71, 602.
化合物 3-6		[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene-2,7-dicarboxylate 略称: BTBT	Méry, S. ; Haristoy, D. ; Nicoud, J.-F. ; Guillon, D. ; Diele, S. ; Monobe, H. ; Shimizu, Y. <i>J. Mater. Chem.</i> 2002 , 12, 37.
化合物 3-7		5-Propyl-5'''-henynyl-2,2':5',2''-quaterthiophene 略称: 3-QTP-yne-4	Funahashi, M. ; Hanna, J. <i>Adv. Mater.</i> 2005 , 17, 594.
化合物 3-8		5,5'-Bis(7-hexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene 略称: DH-FTTF (Aldrich 製品番号 754064)	Meng, H. ; Zheng, J. ; Lovinger, A. J. ; Wang, B. C. ; Van Patten, P. G. ; Bao, Z. <i>Chem. Mater.</i> 2003 , 15, 1778.
化合物 3-9		Bis-(5'-hexylthiophen-2'-yl)-2,6-anthracene 略称: DHTAnt	Meng, H. ; Sun, F. ; Goldfinger, M.B. ; Jaycox, G. D. ; Li, Z. ; Marshall, W. J. ; Blackman, G. S. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2005 , 127, 2406.

層に用いた有機FETでは移動度 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を得ている。P3RTは薄膜のX線構造解析により、ラメラ構造を形成することが知られている。また、発光性ポリフェニレンビニレン(MEH-PPV)とP3RTを組合せたFET-LEDデバイスを作製している。明確な液晶性の記述はないが、**化合物4-2**は基本的にはラメラ構造を形成し、移動度は再現よく $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が得られている。

化合物4-3は、液晶性高分子の設計指針をうまく適用して有機FETの特性向上を狙っているが、移動度はチャネル長の影響をかなり受けてしまうため、チャネル長を $5 \mu\text{m}$ 程度まで短くすると移動度は $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (通常より1桁程度高い値)程度まで向上する。そのポリマーの中心骨格を再設計した**化合物4-4**ではアニール処理を行うことによって秩序構造を形成し、 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度まで高移動度化する。**化合物4-5**では、アルキル置換位置を**化合物4-4**と変えたものであるが、液晶性は示さないと考えられる。この有機FETでの移動度は $0.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低いが、ガラス転移点温度(T_g)以上の 150°C でアニール処理をすることにより、薄膜の秩序性が向上するため移動度は $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで増加する。

通常、ポリ(ジアルキルフルオレン)(PF)はネマチック液晶相を発現することが知られている。PF誘導体である**化合物4-6**では、 265°C 以上でネマチック液晶相を発現する。**化合物4-6**を用いて、ゲート絶縁膜に配向層を用いモノドメインに配向させて構造固定化した状態(ネマチックガラス状態)で有機FETを作製した際の移動度は $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示したが、比較的大きな移動度の異方性があり、高分子主鎖方向において移動度が $5 \sim 8$ 倍高いことが確認されている。PFの共重合体では共重合化するモノマーも特性に影響するため、トリアリールアミン(**化合物4-7**)のユニットはTOF法や有機FETの移動度と同じであり、室温で $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すが、このユニットをPFと共重合化させたポリマー(**化合物4-8**)では、PFの特徴となる液晶を発現することもなく、また $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の低移動度に留まることが報告されている。

表7 高分子材料

化合物番号	構造式	化合物名	引用論文
化合物4-1		Poly(3-alkylthiophene) 略称: P3RT (P3HT: Aldrich 製品番号 698989, 698997) (P3OT: Aldrich 製品番号 445711, 682799) (P3DDT: Aldrich 製品番号 450650, 682780)	Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R.H. <i>Science</i> 1998 , 280, 1741. Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 1996 , 69, 4108.
化合物4-2		Poly(3,3'-(dialkyl)-quaterthiophene) 略称: PQT	Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2004 , 126, 3378.
化合物4-3		Poly(2,5-bis(3-decylthiophen-2-yl)thieno[2,3-b]thiophene)	Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2005 , 127, 1078.
化合物4-4		Poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)	McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M.L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. <i>Nat. Mater.</i> 2006 , 5, 328.
化合物4-5		Poly(2,5-bis(2-thienyl)-3,6-dialkylthieno[3,2-b]thiophene)	Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Birau, M.; Pan, H.; Ong, B. S. <i>Adv. Mater.</i> 2006 , 18, 3029.
化合物4-6		Poly(9,9'-dioctyl-fluorene-co-bithiophene) 略称: F8T2 (Aldrich 製品番号 685070)	Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2000 , 77, 406.
化合物4-7		Polytriarylamine 略称: PTAA (Aldrich 製品番号 702471)	Veres, J.; Ogier, S.D.; Leeming, S.W.; Cupertino, D.C.; Khaffaf, S. M. <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2003 , 13, 199.
化合物4-8		Poly[(9,9'-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)) diphenylamine)] 略称: TFB	Fong, H. H.; Papadimitratos, A.; Malliaras, G. G. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2006 , 89, 172116.

4. 有機半導体の実験ノート

4.1 基板の作製

(フォトレジスト、Cr/Au 蒸着、洗浄)

ここでは、TFT素子の作製に必要なシリコン基板の取扱法(シリコン基板の準備、その洗浄)と電極のパターニングに用いられる微細加工技術であるリソグラフィー(フォトリソグラフィー: photolithography)について記述する。

1) シリコン基板の準備

本節では300 nmの熱酸化膜付きのアンチモンを過剰にドーブしたヘビードーブシリコン基板を、ゲート絶縁膜およびゲート電極として用いる。一般的に低抵抗のヘビードーブシリコンは n^{++} -Siと表記される。このシリコン基板上は、鏡面側をデバイスを作製する面として取り扱う。シリコン基板表面は非常に清浄で平滑に作られており、指紋やピンセットなどでつけた傷や吸着したホコリや基板の切りくずは洗ってもとれなくなるので、付着しないように十分注意して取り扱う必要がある。

※実験では超強酸を用いるので、白衣、手袋、防護メガネは必ず着用し、酸で汚れた手袋などは十分に中和してすぐに取り替える。汚れた手袋で触れたところには、強酸が付着する。こぼした場合も、すぐに水で濡らした紙で拭き取り、十分に中和して廃棄する。また、もし、皮膚などに付着した場合は、すぐに十分に流水ですすぎ落とすこと。また、プラスチック製またはテフロン製のピンセットを用いること。

2) シリコン基板の洗浄

一般に、購入してすぐのシリコン基板の表面は清浄であり、特に洗浄は必要でないことが多い。しかし、シリコン基板の梱包を解いた場合、管理されたデシケーター等に保管しても、大気中に浮遊する有機物やゴミを吸着するため、再現性のある表面状態を得ることができない。そこで、筆者らはシリコン基板を使用前に強酸処理を行うことにより、再現性のある表面を得ている。以下に、代表的な材料を用いてその手法について述べる。

ドラフトにホットプレートを用意する。また、強酸をそのまま処理できる施設がない場合は、炭酸水素ナトリウムで中和すると、容易に酸を中和できるので、3分目ほどの水道水と適量の炭酸水素ナトリウムを入れた中和用バケツを用意する。基板が入る大きさのガラスシャーレ、50ml程度のビーカー、プラスチックピンセットをよく洗浄する。

綺麗な手袋を着用し、シリコンウエハーを切り出す必要があるときには、指定された基板(15mm角程度)を使用する枚数分だけ切り出す。シリコン基板は(100)面でカットしてあるのでオリフラ(オリエンテーションフラット: Orientation Flat)と水平および垂直方向に結晶面があり、結晶面に沿って劈開するため、オリフラを参考に、ウエハーカッターの刃を入れる(図4-1)。

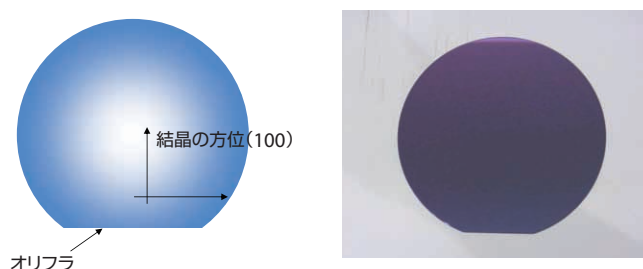


図4-1 シリコン基板の結晶の方向(右: 実物の基板)

ただし、(111)面でカットしてあるシリコン基板では、オリフラから45°の方位で劈開してしまうため、ウエハーカッター等を用いて手動でカットすると基板が粉々になることから、ダイシングソーを用いて基板をカットする。切った基板は吹き飛ばさないようにピ

ンセットで基板の端をつまみ、窒素ガスで軽くブローして切りくずを落とし、表を上にしてガラスシャーレに並べる。(シリコン基板を切り出さずに、そのままフォトリソ等を行うのであればシリコンウエハーをそのままガラスシャーレに鏡面を上にして入れる。)

50 mlビーカーに過酸化水素約10 mlをとり、さらにゆっくりと濃硫酸を約40 ml加えて「過硫酸水」を調整する。この時、一気に加えてしまうと混合熱で高温に発熱するため、ゆっくりと注意深く混合する。この、過酸化水素:濃硫酸=1:4(vol ratio)は、過硫酸水と呼ばれ、不用心に指が触れると溶けることから「ピラニア」と呼ばれるほど強い酸なので気をつける必要がある。

シリコン基板を並べたシャーレに過硫酸水を静かに注ぎ、70℃に設定したホットプレート上で加熱する。約10分で処理は終わる。途中で泡が出て基板から離れないときは、ゆっくりとシャーレを揺らして取り除く。また、10分たっても泡がおさまらないときは、そのまま泡が出なくなるまで処理する。(この過硫酸処理によって、シリコン基板表面に付着した有機物を分解して取り除き、一緒に金属性不純物をイオン化して取り除くことができる。さらに、熱酸化膜表面にあるダングリングボンド(dangling bond)には、この処理によって水酸基が付加されるため、ダングリングボンドを無くし、表面を親水性にすることができる。)

中和用バケツに過硫酸水を静かに廃棄し、シリコン基板をシャーレと一緒に十分にイオン交換水ですすぐ。すすいだ水もバケツに受け、中和する。基板洗浄用基板ホルダーに基板を立てて、イオン交換水で3分程度超音波洗浄をする。さらに2回繰り返す。洗浄後の水のpHが中性になっていることをpH試験紙を用いて確認する。

カットした基板は、アルコール蒸気にさらして乾燥させると、ウォーターヒステイン(基板上の水滴が乾燥したあとに残るシミ)ができにくく便利である。その場合は、洗浄廃液が中性になったことを確認し溶媒をイソプロパノール(IPA: isopropyl alcohol)に交換して3分ほど超音波洗浄する。そのあと、IPAを取り替え、沸騰させたIPA蒸気にさらし、基板をゆっくりと引き上げ乾燥させる。シリコン基板をカットしなかった場合には、基板の縁はデバイスに使用しないことが多いので、イオン交換水が付着した状態から、清浄な窒素ガスを用いて、水滴を吹き飛ばすと良い。

3) フォトレジストの塗布(※本実験では、特に位置あわせは行わない)

フォトレジストの材料として、HMDS(1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane)、ローム・アンド・ハース製LOL1000(Lift off layer)、東京応化工業製ポジ型レジスト(TSMR-8900)を用いる方法について述べる。

スピンコーターの試料台に基板を乗せ、バキュームによって基板吸着固定する。続いてHMDSをパスツールピペットを用いて全面に塗布し、スピンコートする。(目安となる回転数は1,000 rpm、回転時間は30秒前後であるが膜厚条件は機器によっても異なるため各自の機器特性を把握した設定条件を用いる。以下、レジストの塗布条件も同様)。回転停止後、バキュームを切って、基板を取り出し、110℃のホットプレートでHMDS塗布基板を5分間乾燥させる。

HMDSがスピンコーターの溶液溜めに残っていたら、アルミ箔を交換したり拭き取るなどしてHMDSを除去する。このとき、HMDSがスピンコーター内の液溜めに残っていると、LOLやレジストがはじき、均一に塗布できないことがある。HMDS乾燥基板を室温に戻った状態で再び回転台に載せ、バキュームで基板を吸着固定する。リフトオフ層として用いるLOL1000を0.45 μm程度のディスポーザブルフィルターを通して速やかに全面塗布し、HMDSコートと同様な手順でスピンコートする。目安としては、4,000 rpmで30秒ほどである。回転終了後、基板を取り出して150℃のホットプ

レートで5分間加熱する(ホットプレートはHMDS用とリフトオフ用と2台あると作業効率がよい)。LOL1000の制御には、温度と時間も非常に重要なファクターであるので、十分注意して守ること。乾燥温度や乾燥時間が異なると、露光時のレジストの形状が異なる原因となる。乾燥後、再び基板を室温に戻し、スピンコーターに基板をセットし、ポジ型レジスト(TSMR-8900)を移したスポイト瓶等から直接全面に塗布する。3,000 rpmで30秒ほどスピンコートし、終了後には110℃のホットプレート上で5分間加熱し乾燥する。

4) フォトレジストのパターニング

露光機の主電源と水銀ランプの電源を入れ、露光時間をセットする(約30秒ほど)。指示されたフォトマスクを取り出し、表面に汚れないか十分にチェックする。もし、汚れていれば、IPAをしみ込ませたベンコットでパターンに傷をつけないように優しく拭き取る。露光装置の取り扱い法に沿って、レジストを塗布した基板とフォトマスクをセットし、密着させた状態で露光する。

すべての基板の露光終了後、現像液(NMD-3)を基板が浸るくらいの量を速やかに注ぎ、ほとんど動かさない程度にゆっくりとシャーレを揺すって現像液を回す。基板を激しく揺すったり、現像液を一方に高速で回したりしすぎると、溶液が当たった部分の現像が早く進み、フォトマスクとレジスト現像後の形状が異なることがあるので注意する。一般的に、20～30秒で現像は終了する。

現像時間は室温や液温、レジストの乾燥条件のわずかな変化で変わってくる。基板をよく観察し、溶出するレジストが出てこなくなれば現像は終了である。現像時間が長すぎると、パターンがすべて溶けてしまう。現像終了後、速やかに廃液タンクに現像液を捨て、数回イオン交換水ですすぐことにより、現像を停止させる。最後に、よくイオン交換水で洗浄し、窒素ブローして基板を乾燥させる。本手法で作製した露光後のレジストのイメージを図4-2に示した。

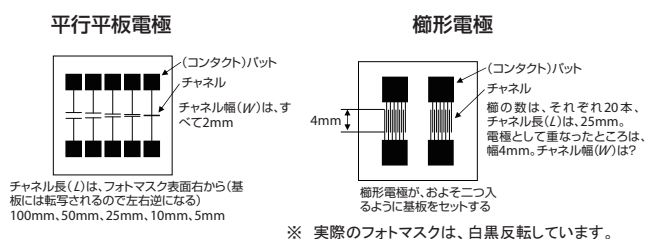


図4-2 電極構成とパターン例

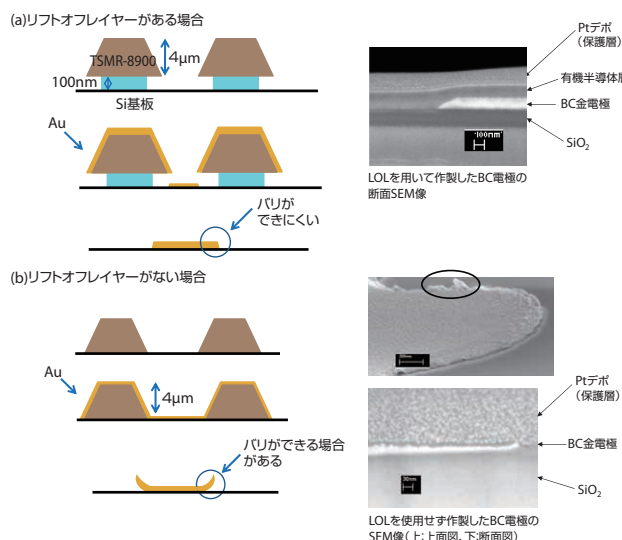


図4-3

電極の蒸着

金属蒸着用のチャンバーにAu、およびCrを仕込む。蒸着には、Auにはタングステン製V字型ボート、またはタングステン線を小さなるつぼのように整形したボートがよく用いられる。Crには、同様にタングステン線をつぼのように整形したボートが用いられるが、融点が高いためEB蒸着が用いられることも多い。よく乾燥させた基板を、基板ホルダーにセットする。蒸着装置に基板を仕込み、規定の真空度(一般的に 1.0×10^{-4} Pa以上の真空度が好ましい)になるまで待ち、抵抗加熱またはEB蒸着によりCrを30 Å、Auを500Å[y1]程度積層させる。このとき、基板を数rpm程度で回転させておかないと、フォトレジストの厚みが4 μmほどあるので、レジストが陰になるため、CrとAuがずれて積層されることがあるので注意する。参考に、次節以降で解説するパターンを図4-3に示した。

リフトオフ

Cr/Auを成膜した基板をシャーレに並べ、剥離液(ここではMicro Posit Remover 1165 リムーバー溶液)を基板が浸るように入れる。70℃にセットしたホットプレート上で加熱しながらしばらく待ち、不要な金属がはがれて丸まるように時々シャーレごとゆっくりと揺する。不要な金属が全部はがれたら基板を取り出し、アセトンで良くすすぐ。かき混ぜすぎて剥離してくる金属を粉々にしてしまうと、基板にAuが再付着して超音波洗浄を行ってもとれなくなるので、ゆっくりと揺する程度にしておく。

基板ホルダーに基板を立て、アセトンで30秒ほど超音波洗浄する。アセトンを取り換え、2度超音波で洗浄する。IPAに取り換え、シリコン基板と同様に煮沸洗浄して、基板を乾燥させる。

4.2 有機トランジスタの作製 (ペンタセンを例に)

ここでは代表的なp型半導体であるペンタセンを用いた有機トランジスタの作製法について説明する。

ペンタセンFETの作製

1) 基板洗浄

前節で洗浄した基板を、使用直前にUV/オゾン洗浄を行う。UV/オゾン洗浄は、フィルジェン製UV253(低圧水銀ランプ1本あたり、3.7 mW/cm² × 3本)タイプで、12分ほどUV照射を行うことにより、基板表面に残った有機系汚染物質を除去する。

2) 表面処理

シラン系表面処理剤を用いる場合は、「1) 基板洗浄」の直後に行う。トリクロロシラン系表面処理剤は、水または水酸基との反応性が非常に高く、大気中で取り扱うとすぐにポリシラン化するため、不活性ガス雰囲気中で取り扱う。一般的には、トリクロロシラン系表面処理剤をトルエンで希釈して数mmol/Lの溶液を100 ml程度調整する。その中に、基板が重ならないようにつけ込み数時間〜一晩放置する。エトキシシランやメトキシシラン等反応性が低い表面処理剤を用いる場合は、大気中で取り扱っても問題なく、つけ込み時に沸騰しない40℃程度に加熱しても良い。処理終了後には、どちらの表面処理剤を用いてもトルエンで数回よく洗浄する。このとき、超音波洗浄機を用いて、超音波処理を1分程度行っても良い。十分に洗浄した後、清浄な窒素ガスでブロー乾燥し、110℃のホットプレートで5分ほど乾燥させる。

ただし、表面処理剤としてHMDSを用いる場合は、原液を用いてスピンコート、またはつけ込みをすることにより、表面処理を行うことが可能である。また、大きなシャーレ中に基板を並べておき、

シャーレの端に小さなシャーレにHMDS原液を入れ、隙間を空けてふたをし、ドラフトチャンバー中に設置した110℃のホットプレートでHMDSの原液が蒸発してしまうまで乾式処理する方法も、良好な表面処理ができる方法の一つである(図4-4)。いずれの方法で成膜しても、HMDSと基板の水酸基との反応生成物として、アンモニアが発生するので、最後に110℃のホットプレート中で5分ほど乾燥させる必要がある。

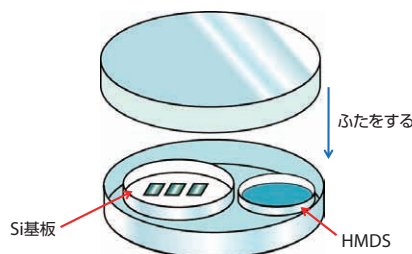


図4-4 HMDSを用いた表面処理の方法

3)有機半導体(ペンタセン)膜の成膜

ボトムコンタクト型FETおよびトップコンタクト型FETともに、有機薄膜を成膜するときには、不必要な部分に有機半導体が付着しないように、有機用のマスクを利用してパターンニングする(図4-5)。特に、ゲート絶縁膜上でゲート電極とソース/ドレイン電極との間に連続した有機膜が成膜されると、ゲート電極への大きなリーク電流の原因となる。

成膜には、真空蒸着装置を用いるが、トランジスタは雰囲気非常に敏感なデバイスであり、高真空状態で成膜する。我々は、 5×10^{-4} Pa以上、必要に応じて、 10^{-6} Pa台の真空度で成膜を行っている。成膜速度は、材料によって異なるがペンタセンの場合、 $0.1 \text{ \AA/s} \sim 0.5 \text{ \AA/s}$ 程度で500 Å成膜する。成膜速度および成膜時の基板温度は、薄膜の結晶性の制御因子として働き、トランジスタ特性に大きな影響を与える。ペンタセンの場合、基板温度70℃程度が最適という報告がある。

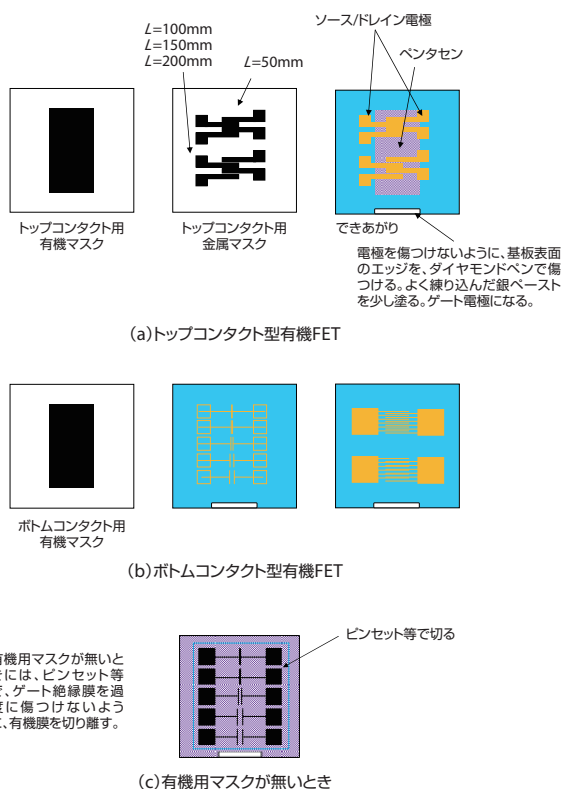


図4-5 有機トランジスタ作製に用いるマスクとFETの完成イメージ

4)ソース/ドレイン電極の成膜

ボトムコンタクト型の場合は、有機薄膜の成膜終了後すぐに測定を行うが、トップコンタクト型FETの場合、ソース/ドレイン電極の作製が必要である。一般的に、トップコンタクト型FETのソース/ドレイン電極の作製には、ステンレス製のシャドウマスクを用いる。

ペンタセンの場合、大気中で有機用マスクを取り外し、ソース/ドレイン電極用マスクへ交換しても、ほとんど影響はないが、大気暴露に敏感なn型FETなどは、真空中またはグローブボックス中でマスク交換を行う必要がある。リフトオフと同様に、Au等の金属を電極として用いるが、トップコンタクトでは、接着層として用いたCrは実験的に必要でない限り必要ない。金属電極の成膜時には、チャンネル長に相当するマスクのラインが細い(一般的に、50 μm程度)ため、金属の回り込みによるソース/ドレイン電極のショート为了避免するため基板は回転させずに成膜する。金属成膜の場合も、真空度は 5×10^{-4} Pa以上になるように真空引きし、蒸着速度は $2.0 \text{ \AA/s} \sim 3.0 \text{ \AA/s}$ 程度で300 Å ~ 500 Å成膜する。

4.3 特性評価および注意点

ペンタセンFETの場合は、大気の影響はほとんど考慮しなくても大丈夫であるが、未知の材料やn型材料などを用いて作製した有機FETの評価を行う場合は、管理された不活性ガスで満たしたグローブボックス中または真空プローバーを用いて、雰囲気の影響を排除した環境で評価する必要がある。

電圧源には、半導体パラメーターアナライザー(例えば、Agilent製B1500AやKeithley製4200-SCS)を用いると容易に評価が可能である。これら半導体パラメーターアナライザーの取り扱いの注意点としては、三重同軸ケーブル(トライアキシャルケーブル: Triaxial cable、TXAケーブルとも言う)を用いて外部ノイズ対策が施されているため、プローバーが同軸ケーブル(Coaxial cable、またはBNCケーブルとも言う)タイプの場合、可能な限り配線はTXAケーブルで配線し、外部ノイズを抑制する必要がある。

さらに、半導体パラメーターアナライザーでは、中心導体(信号線)と中間導体(ガード線)が同電位に制御されているので、TXA-BNC変換コネクタを用いてケーブルの規格変換の際には、測定装置に適合した変換プラグを選定する必要がある(図4-6)。

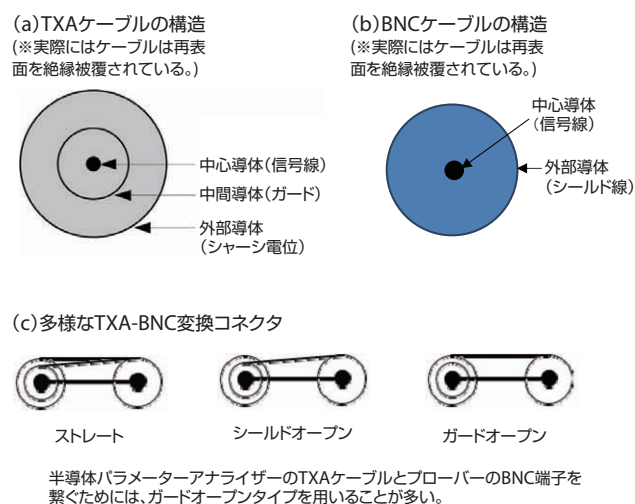


図4-6 ケーブルの種類と変換コネクタ

このようなTXAケーブルの接続は、信号線とガード線との間に誘電体(絶縁体)が存在するため、同電位にしていないと信号線の電位変化に伴って、信号線とガード線との間の電気容量分の充電電流が流

れる(デバイスの特性には全く関係ない電流)ことを抑制する効果がある。一方、ガード線と外部導体(シールド線、一般にGroundと接続)間には、電位差が生じ電気容量分の電流が流れるが、測定および制御は信号線を用いているため、測定結果に影響は与えない。また、接地(Ground)を取り忘れると正確な測定が行えないことがあるので注意を要する。

ペンタセンを測定チャンバーの試料台にセットし、特性評価を行うが、その条件の一例を示す。

I_d - V_d 特性(静特性)測定

静特性評価とは、ゲート電圧をある一定値にしておき、ドレイン電圧を走査しその時のドレイン電流を測定し、そのドレイン電流のゲート電圧依存性を評価した物である。300 nm程度の熱酸化膜をゲート絶縁膜に用いている場合は、100V程度までは電圧破壊されない。例えば、ゲート電圧は20 Vから-100 Vまで-10 Vステップで印加し、その間、ドレイン電圧は+20 Vから-100 Vまで-1 Vステップで電圧を印加すると、図4-7(a)に示したような I_d - V_d 特性が取得できる。

I_d - V_g 特性(伝達特性)測定

伝達特性とは、ドレイン電流が飽和領域となるドレイン電圧印加条件下で、ドレイン電圧を一定に保ち、ゲート電圧を走査する測定方法である。例えば、ドレイン電圧は-100 Vに固定し、ゲート電圧を+20 Vから-100 Vへ-1 Vステップで電圧を印加すると、図4-7(b)に示したような I_d - V_g 特性が取得できる。

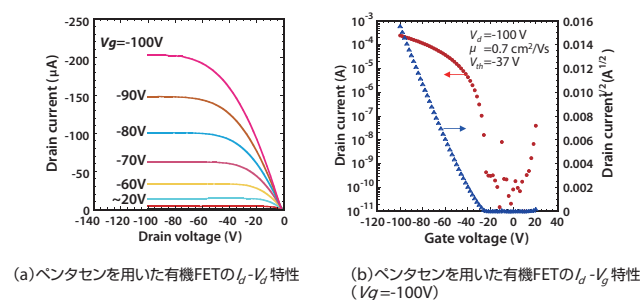


図4-7 ペンタセンFETの典型的なトランジスタ特性
($W=2$ mm, $L=100$ μ m, トップコンタクト型FET構造)

4.4 有機FETの特性解析

データ整理において、電界効果も基づく移動度を見積もることが必須となる。ここではトランジスタの基礎方程式の誘導を通じて、 I_d - V_g 特性から移動度を導く方法論について述べる。

図4-8に示すようなチャンネル長 L のFETについて考える。

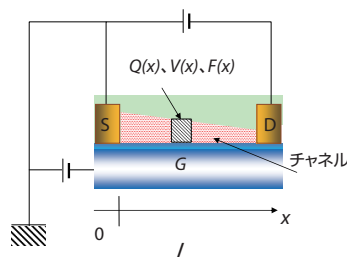


図4-8 有機FETの断面模式図

チャンネル幅を W 、 SiO_2 の膜厚と比誘電率をそれぞれ d 、 ϵ_r (≈ 3.9)とし、チャンネル中のキャリアの移動度を m とする。点 x における半導体-絶縁膜界面での電位を $V(x)$ とすると、ガウスの法則より次式が成り立つ。

$$F(x) = \frac{Q(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{V_g - V(x)}{d} \quad \dots (4-1)$$

誘起された電荷 $Q(x)$ がソース電極の電界でドリフトし、 I_d となるので、

$$I_d = Q(x) \mu \frac{dV(x)}{dx} W \quad \dots (4-2)$$

が成り立つ。

式(1)および式(2)より、次式を得る。

$$I_d = \frac{\mu W \epsilon_r \epsilon_0}{d} \{V_g - V(x)\} \frac{dV(x)}{dx} \quad \dots (4-3)$$

ここで、式(4-3)では、 I_d は x の関数になっている。電流連続の条件より、 I_d は任意の x で一定であるので、 I_d を $x=0$ から L まで積分すると

$$\int_0^L I_d dx = I_d L \quad \dots (4-4)$$

が成り立つ。よって、式(4-3)と電界の境界条件 $V(0)=0$ 、 $V(L)=V_d$ より、次の I_d - V_d 特性が得られる。

$$I_d = \frac{\mu W \epsilon_r \epsilon_0}{Ld} \int_0^{V_d} \{V_g - V(x)\} dV(x) \quad \dots (4-5)$$

$$I_d = \frac{\mu W \epsilon_r \epsilon_0}{Ld} V_d \left(V_g - \frac{V_d}{2} \right) \quad \dots (4-6)$$

$$= \frac{\mu W C_i}{L} V_d \left(V_g - \frac{V_d}{2} \right)$$

C_i は単位面積当たりの絶縁膜の容量である。

実際には、半導体層と絶縁層の界面に界面状態が存在したり、絶縁層内に電荷が存在したりするために、チャンネルを形成するためには、 V_g がしきい電圧 V_{th} を越える必要がある。すなわち、 V_g が V_{th} を超えて初めてチャンネルが形成される。この場合、 V_g の代わりに実効電圧を $V_g - V_{th}$ とすればよいので、

$$I_d = \frac{\mu W C_i}{L} V_d \left(V_g - V_{th} - \frac{V_d}{2} \right) \quad \dots (4-7)$$

ピンチオフが始まるドレイン電圧 V_p は、 $dI_d/dV_d=0$ より求められ、

$$V_p = V_g - V_{th} \quad \dots (4-8)$$

となる。このピンチオフ電圧を式(4-7)に代入して、飽和電流 $I_{d,sat}$ を得ることができる。

$$I_{d,sat} = \frac{\mu W C_i}{2L} (V_g - V_{th})^2 \quad \dots (4-9)$$

以上は、ソース-基板間の電位を0としており、グラジュアルチャンネル近似と呼ばれている。

ここまで電流の式を導くことができると、簡単に式(4-9)を整理して、

$$\sqrt{I_{d,sat}} = \sqrt{\frac{\mu W C_i}{2L}} V_g - \sqrt{\frac{\mu W C_i}{2L}} V_{th} \quad \dots (4-10)$$

つまり、法ら電流領域での $I_d^{1/2}$ - V_d プロットの傾きが、 $(\mu W C_i / 2L)^{1/2}$ であるので、飽和電流領域での移動度 μ が計算により求められる。

図4-7に示したペンタセンFETの典型的なFET特性の図から、ペンタセンの移動度は $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧(V_{th})は-37 Vと求められる。

5. おわりに

これまで、有機トランジスタは、そのポテンシャルや用途の期待から活発な研究開発が行われ、一つの目安となるキャリア移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える材料や、比較的大気安定性を有するn型半導体などが多数報告されるようになった。さらに、2010年5月には、 $432 \times 240 \times \text{RGB}$ 画素のローラブル有機ELディスプレイをソニーが試作

公開したことにより、有機ELのゲートドライバ回路として有機FETが利用できることがついに示された。そのときの有機FETの性能は、有機半導体に peri-Xanthenoxanthene (PXX) 誘導体を用い、正孔移動度 $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。性能の面では、シリコン系FETや酸化物半導体に大きく差を広げられているが、有機ならではのフレキシビリティ、軽さ、薄さ、低コスト化などシリコン系FETとは異なる領域での応用を目指した研究開発が急速に進むと期待される。

最後に、本書は、筆者らが化学系出身であり、2000年頃から取り組み始めたトランジスタという未知のデバイスの作製および特性評価を行う上で、困ったこと、理解しにくかったこと、デバイス作製のポイント等についてまとめた実験入門書である。これから研究に取り組む方の一助となれば幸いである。

6. 参考文献

- Ebisawa, F.; Kurokawa, T.; Nara, S. *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 3255.
- Kudo, K.; Yamashina, M.; Moriizumi, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23*, 130.
- Kelley, T. W.; Boardman, L. D.; Dunbar, T. D.; Muires, D. V.; Pellerite, M. J.; Smith, T. P. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 5877.
- Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- <http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/201005/10-070/>
- Sekitani, T.; Noguchi, Y.; Hata, K.; Fukushima, T.; Aida, T.; Someya, T. *Science*, **2008**, *321*, 1468.
- Myny, K.; Steudela, S.; Vicca, P.; Beenhakkers, M. J.; van Aerle, N. A. J. M.; Gelinck, G. H.; Genoe, J.; Dehaene, W.; Heremans, P. *Solid-State Electronics*, **2009**, *53*, 1220.
- Hepp, A.; Heil, H.; Weise, W.; Ahles, M.; Schmechel, R.; von Seggern, H. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406.
- Nakanotani, H.; Saito, M.; Nakamura, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 033308.
- Ohmori, Y.; Muro, K.; Onoda, M.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, *31*, L646.
- Maddalena, F.; Spijckman, M.; Brondijk, J. J.; Fonteijn, P.; Brouwer, F.; Hummelen, J. C.; de Leeuw, D. M.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Org. Electronics*, **2008**, *9*, 839.
- Newman, C. R.; Chesterfield, R. J.; Panzer, M. J.; Frisbie, C. D. *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 084506.
- Diallo, K.; Erouel, M.; Tardy, J.; André, E.; Garden, J.-L. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 183508.
- Kudo, K.; Wang, D. X.; Iizuka, M.; Kuniyoshi, S.; Tanaka, K. *Thin Solid Films*, **1998**, *331*, 51.
- Fujimoto, S.; Nakayama, K.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 133503.
- Nakayama, K.; Fujimoto, S.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 153512.
- Yasuda, T.; Goto, T.; Fujita, K.; Tsutsui, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, *444*, 219.
- Nakanotani, H.; Saito, M.; Nakamura, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 033308.
- Sakanoue, T.; Yahiro, M.; Adachi, C.; Uchiyozu, H.; Takahashi, T.; Toshimitsu, A. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 171118.
- Itaka, K.; Yamashiro, M.; Yamaguchi, J.; Haemori, M.; Yaginuma, S.; Matsumoto, Y.; Kondo, M.; Koinuma, H. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1713.
- Kinoshita, S.; Sakanoue, T.; Yahiro, M.; Takimiya, K.; Ebata, H.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Adachi, C. *Solid State Comm.*, **2008**, *145*, 114.
- Kato, T.; Origuchi, C.; Shinoda, M.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, *50*, 050202.
- Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *Science*, **2000**, *290*, 2123.
- Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikov, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1519.
- Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bachgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature*, **2009**, *457*, 679.
- Veres, J.; Ogier, S. D.; Leeming, S. W.; Cupertino, D. C.; Khaffaf, S. M. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 199.
- Akiyama, Y.; Nakayama, N.; Sagisaka, T.; Torii, M. *MRS 2003 Fall Meeting*, Boston, **2003**, K10.51.
- Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A.; Alpatova, N. M.; Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 579.
- Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 406.
- Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Letters*, **1997**, *18*, 606.
- Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. J. *Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9482.
- Aramaki, S.; Sakai, Y.; Ono, N. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 2085.
- Brown, A. R.; Pomp, A.; de Leeuw, D. M.; Klaassen, D. B. M.; Havinga, E. E.; Herwig, P.; Müllen, K. *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*, 2136.
- Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8812.
- Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15732.
- Uno, M.; Tominari, Y.; Takeya, J. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 173301.
- Uemura, T.; Hirose, Y.; Uno, M.; Takimiya, K.; Takeya, J. *Appl. Phys. Exp.*, **2009**, *2*, 111501.
- Minari, T.; Kano, M.; Miyadera, T.; Wang, S. D.; Aoyagi, Y.; Tsukagoshi, K. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 093307.
- Endo, T.; Nagase, T.; Kobayashi, T.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Naito, H. *Appl. Phys. Exp.*, **2010**, *3*, 121601.
- Nakayama, K.; Hirose, Y.; Soeda, J.; Yoshizumi, M.; Uemura, T.; Uno, M.; Li, W.; Kang, M. J.; Yamagishi, M.; Okada, Y.; Miyazaki, E.; Nakazawa, Y.; Nakao, A.; Takimiya, K.; Takeya, J. *Adv. Mater.*, **2010**, *23*, 982.
- Yasuda, T.; Goto, T.; Fujita, K.; Tsutsui, T. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 2098.
- Chua, L. L.; Zaumseil, J.; Chang, J. F.; Ou, E. C.-W.; Ho, P. K.-H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Nature*, **2005**, *434*, 194.
- Zaumseil, J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 69.
- Takahashi, T.; Takenobu, T.; Takeya, J.; Iwasa, Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 1623.
- Zaumseil, J.; Groves, C.; Winfield, J. M.; Greenham, N. C.; Sirringhaus, H. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 3630.
- Nakanotani, H.; Saito, M.; Nakamura, H.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 1610.
- Bisri, S. Z.; Takenobu, T.; Yomogida, Y.; Shimotani, H.; Yamao, T.; Hotta, S.; Iwasa, Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1728.
- Wang, S. D.; Minari, T.; Miyadera, T.; Aoyagi, Y.; Tsukagoshi, K. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 063305.
- Li, Y.; Wu, Y.; Ong, B. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3266.
- Zhang, X. H.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 133305.
- Kajii, H.; Koiwai, K.; Hirose, Y.; Ohmori, Y. *Org. Electr.*, **2010**, *11*, 509.
- Di, C. A.; Wei, D.; Yu, G.; Liu, Y.; Guo, Y.; Zhu, D. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 3289.
- Zhang, Y. Y.; Shi, Y.; Chen, F.; Mhaisalkar, S. G.; Li, L. J.; Ong, B. S.; Wu, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 223512.
- Kang, H. S.; Lee, J. W.; Kim, M. K.; Joo, J.; Ko, J. M.; Lee, J. Y. *J. Appl. Phys.*, **2006**, *100*, 064508.
- Takahashi, Y.; Hasegawa, T.; Abe, Y.; Tokura, Y.; Nishimura, K.; Saito, G. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 289.
- Kato, T.; Origuchi, C.; Shinoda, M.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, *50*, 050202.
- Takahashi, Y.; Hasegawa, T.; Abe, Y.; Tokura, Y.; Nishimura, K.; Saito, G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 063504.
- Hamadani, B. H.; Natelson, D. *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 064508.
- Chu, C. C.; Li, S. H.; Chen, C. W.; Shrotriya, V.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 193508.
- Hamadani, B. H.; Corley, D. A.; Ciszek, J. W.; Tour, J. M.; Natelson, D. *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 1303.
- Hong, J. P.; Park, A. Y.; Lee, S.; Kang, J.; Shin, N.; Yoon, D. Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 143311.
- Kitamura, M.; Kuzumoto, Y.; Aomori, S.; Kamura, M.; Na, J. H.; Arakawa, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 083310.
- Kudo, K.; Yamashina, M.; Moriizumi, T. *Jan. J. Appl. Phys.*, **1984**, *23*, 130.
- Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *49*, 1210.
- Lee, J.; Kim, J. H.; Im, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 2689.
- Tate, J.; Rogers, J. A.; Jones, C. D. W.; Vyas, B.; Murphy, D. W.; Li, W.; Bao, Z.; Slusher, R. E.; Dodabalapur, A.; Katz, H. E. *Langmuir*, **2000**, *16*, 6054.
- Peng, X.; Horowitz, G.; Fichou, D.; Garnier, F. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 2013.
- Zschieschang, U.; Ante, F.; Yamamoto, T.; Takimiya, K.; Kuwabara, H.; Ikeda, M.; Sekitani, T.; Someya, T.; Kern, K.; Klauk, H. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 982.
- Kim, H. S.; Won, S. M.; Ha, Y. G.; Ahn, J. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Roders, J. A. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 183504.
- Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8812.
- Weidkamp, K. P.; Afzali, A.; Tromp, R. M.; Hamers, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12740.
- Minakata, T.; Natsume, Y. *Synth. Metals*, **2005**, *153*, 1.
- Minakata, T.; Natsume, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 153306.
- Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 42.
- Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8716.
- Kang, M. J.; Doi, I.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1222.
- Wöbkenberg, P. H.; Bradley, D. D. C.; Kronholm, D.; Hummelen, J. C.; Leeuw, D. M.; Cöle, M.; Anthopoulos, T. D. *Synth. Metals*, **2008**, *158*, 468.
- Chikamatsu, M.; Itakura, A.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 7366.
- Park, S. K.; Jackson, T. N.; Anthony, J. E.; Mourey, D. A. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 063514.

p型有機半導体

有機エレクトロニクス材料の最新情報は www.aldrich.com/oel-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Mobility	Catalog No.
6,13-Diphenylpentacene		98%	$8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	760641-1G
6,13-Bis((triethylsilyl)ethynyl)pentacene, TES pentacene		$\geq 99\%$, HPLC	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	739278-100MG 739278-500MG
3,3'''-Didodecyl-2,2':5,2'':5',2'''-quaterthiophene		97%	-	691631-500MG
5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene, 5,5'-[Di(1,1'-biphenyl)-4-yl]-2,2'-bithiophene		97%	$0.04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	695947-1G
FTTE, 5,5'-Di(9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene		sublimed grade	$0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754056-250MG
ADT, Anthra[2,3-b:6,7-b']dithiophene		97%	$0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754080-250MG
PCPDTBT, Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-benzothiadiazole]		M_w 7,000-20,000	$6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754005-100MG
PSiF-DBT, Poly[2,7-(9,9-dioctyl-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole], Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl (9,9-dioctyl-9H-9-silafluorene-2,7-diyl)-2,5-thiophenediyl]		M_n 10,000-80,000	$10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754021-100MG
PFO-DBT, Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]		M_w 10,000-50,000	$3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	754013-100MG
PCDTBT, Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5'-(4,7'-di-2-thienyl-2,1,3'-benzothiadiazole)]; Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]		M_w 20,000-100,000	$6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	753998-100MG
Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl-co-3-decyloxythiophene-2,5-diyl), POT-co-DOT		M_n 8,000 M_w 21,000	-	696897-250MG

n型有機半導体

有機エレクトロニクス材料の最新情報は www.aldrich.com/oel-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Mobility	Catalog No.
5,5'''-Bis(tridecafluorohexyl)-2,2':5,2'':5',2'''-quaterthiophene, DFH-4T; α, ω -Diperfluorohexyl-quaterthiophene		-	$\leq 0.64 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	764639-250MG 764639-1G
1,2,3,4,5,6,7,8-Octafluoro-9,10-bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]anthracene		97%	-	757179-1G
1,2,3,4,5,6,7,8-Octafluoro-9,10-bis[2-(2,4,6-trimethylphenyl) ethynyl]anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octafluoro-9,10-bis(mesitylethynyl)anthracene		97%	-	758442-250MG

Name	Structure	Purity	Mobility	Catalog. No.
2,7-Dihexylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone, NDI-C6; <i>N,N'</i> -(1-Hexyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide		98%	0.7 cm ² /V·s	768464-500MG
1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-Tetraone, 2,7-dicyclohexylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline		98%	6 cm ² /V·s	761443-1G
<i>N,N'</i> -Dimethyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide, MePTCDI; MePTC; 2,9-Dimethyl-anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone		98%	10 ⁻⁵ cm ² /V·s	771481-1G 771481-5G
2,9-Dipropylantra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone, PDI-C3; Bis(<i>n</i> -propylimido)perylene; Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bis(propylimide)		97%	0.1-2.1 cm ² /V·s	771635-1G
<i>N,N'</i> -Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide), PBI		99%, HPLC	-	776289-1G
<i>N,N'</i> -Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide, PTCDI-C5		98%	0.1 cm ² /V·s	663921-500MG
2,9-Dihexylantra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone, PDI-C6; <i>N,N'</i> -Dihexyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		98%	0.1-2.1 cm ² /V·s	773816-1G
2,9-Diheptylantra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone, PDI-C7; HepPTC; <i>N,N'</i> -Diheptyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		99%	1.4 × 10 ⁻² cm ² /V·s	773824-1G
<i>N,N'</i> -Diocetyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide, PTCDI-C8		98%	1.7 cm ² /V·s	663913-1G
<i>N,N'</i> -Diphenyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide, PTCDI-Ph		98%	10 ⁻⁵ cm ² /V·s	663905-500MG
<i>N,N'</i> -Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide		-	1.8 × 10 ⁻⁴ cm ² /V·s	264229-100MG
2,9-Bis[(4-methoxyphenyl)methyl]antra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone, <i>N,N'</i> -Bis(4-methoxybenzyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)		-	0.5 cm ² /V·s	771627-1G
1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-Tetraone, 2,9-bis(2-phenylethyl)antra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline, PEPTC		98%, elemental analysis	1.4 cm ² /V·s	761451-1G
2,9-Bis[2-(4-fluorophenyl)ethyl]antra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone, 4FPEPTC; <i>N,N'</i> -Bis[2-(4-fluoro-phenyl)-ethyl]-3,4,9,10-perylenetetracarboximide		95%	-	763942-1G
2,9-Bis[2-(4-chlorophenyl)ethyl]antra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetrone, PEPTC; <i>N,N'</i> -Bis[2-(4-chlorophenyl)ethyl]-3,4,9,10-perylenetetracarboximide		-	-	767468-1G
4-(1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)- <i>N,N</i> -diphenylaniline		98%	-	763721-1G
4-(2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)- <i>N,N</i> -dimethylbenzenamine, N-DMBI		98%, HPLC	-	776734-1G
Poly(benzimidazobenzophenanthroline), BBL		-	0.1 cm ² /V·s	667846-250MG 667846-1G



材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- 生物医学用材料(5-3)
- 代替エネルギー 3(5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1)
- 希土類化合物(6-2)
- 先端高分子材料(6-3)
- エネルギー材料(6-4)
- 最先端有機電子デバイス材料(7-1)
- 機能性無機材料：その合成方法と応用(7-2)
- 薬物送達および組織工学用革新的高分子材料(7-3)
- ナノ材料：エネルギー変換・貯蔵技術への応用(7-4)



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。

©2013 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, and SUPELCO are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. FLUKA is a trademark of Sigma-Aldrich GmbH, registered in the US and other countries. SAFC brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at sigma-aldrich.com.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2013年11月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみとして販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせをお願いします。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ