有機薄膜トランジスタにおける表面・界面の制御

時任 静士・熊木 大介

NHK 放送技術研究所 ☎ 157-8510 東京都世田谷区砧 1-10-11

(2007 年 1 月 15 日受理)

Control of Surfaces and Interfaces in Organic Thin-Film Transistors

Shizuo TOKITO and Daisuke KUMAKI

NHK Science & Technical Research Laboratories
1-10-11 Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo 157-8510

(Received January 15, 2007)

Insulator-semiconductor and electrode-semiconductor interfaces are crucial to the performance of organic thin-film transistors (TFTs). This paper reviews how to control the interfaces for improving the performance of *p*-type and *n*-type organic TFTs and *p*-type polymer TFTs. In particular, modifying the gate insulator surface by using self-assembled monolayers (SAMs) is our main focus. Changes in the water contact angle and surface energy by forming SAMs on the gate insulator surface are shown, and the TFT performance in the organic semiconductor layers grown on the modified surfaces is presented. Crystal growth of the organic semiconductors and charge trap sites on the gate insulator surface are discussed. They explain the improved TFT performance such as field effect mobility and current on/off ratio.

KEYWORDS: organic semiconductor, organic thin-film transistor, interface, self-assembled monolayer, field effect mobility

1. はじめに

近年、有機 EL の成功を機に有機化合物をエレクトロニクス材料として見直す動きが芽生えてきている。その代表例のひとつが有機トランジスタの研究である^{1, 2)}。有機半導体薄膜を用いた有機薄膜トランジスタ (TFT: thin-film transistor) の特長は、従来のシリコントランジスタに比べて、低温で大面積に作製できるため大幅に安くできる可能性がある。作製工程が簡単でかつ低温で作製できるため、作製に必要なエネルギーが小さく環境負荷が小さいとも言える。また、薄いプラスチックフィルム上に作製できるため、これまでにない柔軟で軽量なデバイスが実現できるといった将来的な期待感がこの研究の背景にある。有機 TFT の基本構造はシリコン MOS (metal-oxide-semiconductor) 型電界効果トランジスタ (FET: Field effect transistor) に類似し、ソース、ドレイン、ゲート、ゲート絶縁層と半導体層からなり、この半導体層が有機半導体で形成されている。有機トランジ

スタの物理はその動作機構も含めてまだ確立されているとは言いがたく、従来のシリコントランジスタと対比させた形でその違いが議論されている。特に、有機薄膜と金属電極、有機薄膜と無機層の表面あるいは界面はそのトランジスタ特性を左右する重要な研究課題である。

本稿では、低分子系の有機半導体として *p* 型のペンタセンおよび *n* 型のチアゾロチアゾール誘導体、また、高分子半導体として *p* 型のポリチオフェン誘導体を取り上げ、ゲート絶縁層の表面および有機半導体層との界面の制御がいかに重要であるかについて述べる。また、一部、金属電極と有機半導体の界面についても触れることにする。この分野の関係者の参考にして頂ければ幸いである。

2. 表面・界面の重要性

有機 TFT の基本構造は Fig. 1 に示すように 2 タイプがある。(a) はソースとドレインが有機半導体薄膜上に形成されるトップコンタクト型、(b) はそれら電極がゲート絶縁層上にあるボトムコンタクト型である。それぞれ、電極と有機半導体層、有機半導体層とゲート絶縁層の異種界面が存在する。ゲート電極にバイアスが印加さ

れると、ソース電極から有機半導体層にキャリア（電子あるいはホール）が引き込まれゲート絶縁層との界面付近に蓄積されることで有機半導体層内に高導電層（チャネル）が形成される。蓄積されているキャリアの実態を化学的に表現するとすれば有機分子のラジカルカチオン（ホール）あるいはラジカルアニオン（電子）であり、これらは電気的に生成したことになる。Fig. 2 (a) に示すように、ソース電極と有機半導体の界面にはキャリアに対する注入障壁（電位障壁）が存在する。有機半導体

Fig. 1. Schematic structures of (a) top-contact OTFT and (b) bottom-contact OTFT.

Fig. 2. (a) Energy scheme of a source electrode (Au) and an organic semiconductor, and (b) schematic charge density distribution in an organic semiconductor film.

層が p 型の場合、ソース電極から注入されるキャリア種はホールであるため、電極のフェルミ準位 (E_F) と有機半導体の最高占有分子軌道 (HOMO) 準位のエネルギー差が注入障壁となる。n 型の場合の障壁はフェルミ準位と最低被占有分子軌道 (LUMO) 準位の差となる。ただ、実際は界面での真空準位のシフトによる準位のずれを考慮する必要がある³⁾。多数の金属/有機界面で約 1 eV のシフトが観測されているため、これを加味した障壁となる。有機 TFT ではこの金属/有機界面の接触抵抗（コンタクト抵抗）が非常に大きいため、動作電圧が高く、ドレイン電流が上がらないなどの問題を抱えている²⁾。

ポアソン式から求まる半導体層内のキャリア密度の分布はゲート界面付近に極端に集中し、その領域は界面からわずか 2, 3 nm 程度、低分子の場合では高々 1, 2 分子層に相当する (Fig. 2 (b))²⁾。つまり、実質的なキャリア伝導に寄与するのは有機半導体層のごく界面部分ということである。このことから、ゲート絶縁層界面の構造的欠陥や不純物などがキャリア輸送に影響を与えることや、表面形状や表面エネルギーが有機半導体の初期層の結晶性や配向性に影響を与えることが容易に推測される。ゲート絶縁層の表面および有機半導体層との界面をいかに理解し制御するかが有機 TFT の高性能化を目指す上での重要な課題である。表面・界面の制御としてはゲート絶縁層表面への UV・オゾン処理やプラズマ処理などの物理的処理、自己組織化単分子膜 (SAM: Self-assembled monolayer) や非常に薄い絶縁性高分子膜の形成などの化学的処理がある。

3. 自己組織化単分子膜の形成

表面の化学的処理である SAM の形成は、有機 TFT 作製で一般的に行われるようになっている^{4, 5)}。しかし、その条件等は研究者によってまちまちで、統一されていないのが現状である。代表的な SAM 材料としては、Hexamethyldisilazane (HMDS) や Octyltrichlorosilane (OTS) な

Fig. 3. Formation of SAM on oxide surface by treating with OTS.

Fig. 4. Changes in water contact angles on oxide surfaces treated with HMDS, OTS, and β -PTS with treatment time.

どのシランカップリング剤がある。Fig. 3にOTSでのSAM形成の様子を示す。基板はゲート絶縁膜として最も広く使用される2酸化シリコン (SiO_2)である。水酸基 (-OH) で終端された SiO_2 表面にOTSの塩素基が H_2O を介在して反応、結合し、同時に横方向の隣接OTS間での結合反応も進行する。ここで重要なことは、この反応を雰囲気制御された環境下で行うということである。Wangらによって、過剰な水分がある条件では均一なSAMは形成されず不均一な膜になっていることがAFM観測から報告されている⁶⁾。表面にメチル基が表れる一様で均一な単分子構造 (ultra-smooth SAM) を形成するには水分の少ない環境が重要である。

筆者らの実験では、過硫酸水 (硫酸: 過酸化水素水 = 3:1) で注意深く洗浄した SiO_2 (200 nm) 付きシリコンウエハを未処理基板とした⁷⁾。SAM処理は、水分が1 ppm以下に制御されたグローブボックス内で溶液に基板を浸漬することで行っている。HMDSとOTS、それに末端がフェニル基を有する β -phenethyltrichlorosilane (β -PTS) での処理時間 (浸漬時間) と水に対する接触角をFig. 4に示す。未処理 SiO_2 表面は接触角がほぼ 0° で水に対する濡れ性が非常に大きい、これらSAM材料での処理とともに接触角が大きくなり、表面エネルギーが小さくなる方向へ変化する。この変化は表面にSAMが形成されていく様子を定性的ではあるが示しており、被覆率100%のSAM膜を形成するには数時間以上の処理時間が必要であることがわかる。最終的に到達する接触角はSAMの種類で若干異なり、HMDSでは 90° 、OTSでは 103° 、 β -PTSで 80° となった。表面エネルギーがSAM材料によって異なることを示唆している。

SAM処理した基板の表面エネルギーを臨界表面エネルギー (張力) としてジスマンプロットから求めてみ

Table 1. Water contact angles and critical surface energies of oxide surfaces treated with various SAM materials.

	Contact angle for water (deg.)	Critical surface energy (mN/m)
untreated	0	>50
HMDS	90	25
β -PTS	80	40
ODTS	107	20
PFOTS	112	10
APMS	44	45

HMDS: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$

OTS: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{--SiCl}_3$

ODTS: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{--SiCl}_3$

PFOTS: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{--SiCl}_3$

β -PTS: $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SiCl}_3$

APMS: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{--Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3$

た⁷⁾。数種類の溶媒での接触角をそれら溶媒の表面エネルギーでプロットする方法である。SAM材料にはHMDS, Octadecyltrichlorosilane (ODTS), β -PTSに加えて、末端にアミノ基 (NH_2)、三フッ化炭素 (CF_3) を有するシランカップリング剤を用いた。Table 1がその結果である。末端がメチル基のHMDSやODTSでは表面エネルギーが20, 25 mN/mであるのに対し、フェニル基 (C_6H_5) と NH_2 の場合は非常に大きな表面エネルギー40, 45 mN/mの値が得られた。一方、 CF_3 では10 mN/mと非常に小さい値が得られた。表面処理によって SiO_2 基板の表面エネルギーを大きく制御できることがわかる。SAMではないが過去に類似化合物膜の表面エネルギー⁸⁾が報告されているが、これらと比較しても妥当な値である。未処理基板の場合は水酸基 (OH) で覆われるため接触角の測定が困難であったが、おそらく50 mN/mよりもかなり大きいと推測される。

4. 低分子有機半導体材料

4.1 p型有機薄膜トランジスタ

ここでは、最も良く知られたペンタセンでのトランジスタ特性について述べる。まず、未処理基板とOTS処理基板で有機TFTを作製し、その特性を評価した。OTS処理した基板は基板交換室兼評価室、有機半導体成長室、電極形成室の3室からなる真空一貫装置 (真空度は約 10^{-5} Pa) へ移し、有機半導体成長室で蒸着速度0.3 nm/sでペンタセン薄膜 (50 nm) を形成し、電極形成室で金 (Au) をマスク蒸着することで、チャネル長が50 μm 、チャネル幅が1000 μm のトップコンタクト型有機TFTを作製した。Auの仕事関数は5.4 eVであるため、ペン

Fig. 5. Transfer characteristics of pentacene-TFTs fabricated on untreated and treated oxide surfaces.

Table 2. TFT performances of pentacene-TFTs fabricated on untreated and treated oxide surfaces.

	Field-effect mobility (cm^2/Vs)	Current on/off ratio	Threshold voltage (V)
untreated	0.21	10^5	-43
HMDS	1.63	10^6	-19
β -PTS	1.61	10^6	-23
OTS	1.4	10^6	-25
PFOTS	0.38	10^6	-40
APMS	0.0004	10^3	-80

タセンの HOMO 準位 (5.2 eV) と同程度であるが、真空準位シフト 1.05 eV を考慮すると、0.85 eV の障壁が存在することになる¹⁾。Fig. 5 に大気に曝すことなく評価したトランジスタ特性を示す。OTS 処理によって明瞭なドレイン電流の増大が観測され、 $V_g = 40$ V で 10^{-4} A/ cm^2 を越えた。飽和領域から求めた未処理基板の電界効果移動度が $0.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるのに対し、OTS 処理では $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。閾値は -43 V から -25 V まで低下した。電流 on/off 比も on 領域での電流増大で 10^6 に改善されている。実験室レベルではあるがゲート絶縁層表面の SAM 形成によってアモルファスシリコンと同等以上の性能が実現できることがわかる。他の SAM 材料で処理した場合の特性をまとめて Table 2 に示す。HMDS と β -PTS 処理の場合の移動度は $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値は約 -20 V が得られた。末端が CF_3 の PFOTS の場合の特性向上はわずかであった。一方、 NH_2 の APMS の場合は、移動度の大幅な低下と閾値の負側へのシフトが観測された。末端が CH_3 、未処理、 NH_2 での関係については小林らの報告と一致する⁹⁾。

(a) Untreated

(b) HMDS-treated

Fig. 6. AFM images of pentacene films grown on untreated and HMDS-treated oxide surfaces.

ペンタセンのような多結晶性薄膜におけるキャリア伝導は結晶粒界での移動度が律速となるため、一般には結晶粒サイズが大きいほど移動度は高くなると理解されている。実際、Fig. 6 に未処理基板と HMDS 処理基板でのペンタセン膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像 ($5 \times 5 \mu\text{m}$) を示す。未処理基板の場合、サイズが $1 \mu\text{m}$ 以下のデンドライト状の結晶粒であるのに対し、HMDS 処理の場合は $2 \mu\text{m}$ レベルの大きな結晶粒となっている。当然ながら、ソースからドレインの間 (チャネル) で粒界数が少ないほど移動度が高いとの解釈と矛盾しない。また、 β -PTS や OTS 処理の場合も大きな結晶粒の成長が AFM 観察から確認された。結晶粒内のペンタセンはほぼ直立し分子間がヘリンボーン構造でスタックした配向をとっていることが X 線回折などからわかっている^{1, 2)}。このような分子の配向はペンタセンに限らず高い移動度を示す多くの有機半導体で観察される。

結晶粒サイズの違いは何によって引き起こされるのだろうか。結晶性薄膜の場合、初期層の成長様式がその上の膜成長を支配することは容易に想像がつく。当然ながら、表面エネルギーの違いを議論する必要がある。OTS 処理の表面エネルギーは末端が同じ CH_3 である ODTS の処理とほぼ同程度と推測されるため、大きな結晶粒が得られたのは臨界表面エネルギーが $20 \sim 40 \text{ mN/m}$ の範囲ということになる。有機 TFT の移動度もこの範囲で高い値が得られている。つまり、この範囲に最適な表面

Fig. 7. Schematic morphology of pentacene film in vicinity of source electrode.

エネルギーが存在するような結果となった。SAM ではないが高分子絶縁層を用いた研究でこれと類似する結果が報告されている¹⁰⁾。4 種類の高分子 (PVDF, PS, PMMA, PVA) の中で表面エネルギーが 45 mN/m の PMMA で大きな結晶粒と高い移動度が得られている。ただ、ここでは SAM の電子的効果については議論していないが、フッ素やアミノ基のような強い極性を持つ SAM と接する場合、SAM とペンタセン層との間で弱い電荷移動のような電子的効果を考慮する必要もある⁹⁾。今後、薄膜成長様式も含めてさらに議論する必要がある。

電極配置が異なるトップコンタクトとボトムコンタクトでは、トランジスタ特性が異なることが知られている。一般に、真空蒸着法によってペンタセン薄膜上に電極を形成するトップコンタクト型の方が接触抵抗が小さく特性は良好である。ボトムコンタクトでは、Fig. 7 の模式図に示すようにフォトリソプロセスで形成したソースとドレイン電極上にペンタセンを蒸着で形成するため良好な接触を取ることが困難と推測される。ここでの Cr は Au と SiO₂ の密着性を高めるために挿入される。電極である Au 膜上は表面エネルギーが非常に大きいので結晶粒の成長も小さい。以上、前述した注入障壁以外に、ゲートとソース電極端部分でのペンタセン結晶粒との接触の度合いが接触抵抗を支配していると考えるのが自然である。実際、ボトムコンタクト型でのペンタセン TFT の移動度は 0.03 cm²/Vs とかなり低く、HMDS 処理により 0.25 cm²/Vs まで向上するが、それでもトップコンタクト型の 1.6 cm²/Vs には及ばない。ソースからのホール注入は端面から起こるため密着層である Cr 膜厚が小さいほど Au から高導電チャネル部への直接的な注入が起こりやすくなり接触抵抗が小さくなるとの報告がある¹¹⁾。ボトムコンタクトの場合はこの電極端部での界面が重要と言える。

4.2 n 型有機薄膜トランジスタ

有機半導体で n 型を示すものは少ないが、p 型の分子骨格の両端に電子吸引性の CF₃ 基を導入することで n 型的な性質を示すようになる。その代表例がチアゾロチアゾール誘導体で、非常に平面性の高い分子構造を有し隣接分子間でスタックしやすい¹²⁾。このチアゾロチアゾ

Fig. 8. Transfer characteristics of thiazolothiazole derivative-TFTs fabricated on untreated and ODTS-treated oxide surfaces.

Fig. 9. Variation in field-effect mobility in thiazolothiazole derivative-TFTs fabricated on oxide surfaces treated with various alkyl-SAM materials.

ール誘導体の真空蒸着膜はペンタセンの場合と同様に分子が直立した状態で結晶化していることが X 線回折から確認できている。また、AFM によるモルフォロジー観察からは、膜厚 30 nm の薄膜が針状微結晶集合体であることがわかった。このことは分子間相互作用の強さに起因しており、デンドライト的構造を示すペンタセンと大きく異なる。チアゾロチアゾール誘導体の厚みを 30 nm、チャネル長とチャネル幅はそれぞれ 50 μm と 1000 μm のトップコンタクト型の有機 TFT を作製し、その特性を評価した。Fig. 8 に未処理基板と ODTS 処理基板での結果を示す。ここでの有機 TFT 作製と特性評価でも真空一貫装置を用い、大気の影響を排除した条件で行った。ゲート電圧とドレイン電圧が正のときにドレイン電流が流れる明瞭な n 型特性が観測された。未処理基板の場合、電子の電界効果移動度が 0.3 cm²/Vs、電流 on/off 比が 10⁶ であるが、ODTS 処理することで移動度が 1.2

cm^2/Vs に大幅に向上した。ここで、アルキル鎖長が異なる SAM で処理した場合のトランジスタ特性について述べる¹³⁾。アルキル鎖長が炭素数 (Cn) で 4 から 18 までの SAM 材料を用いた。Fig. 9 に示すように、アルキル鎖が長くなるにつれて移動度が向上し、Cn=14 まで明瞭な効果が認められる。それ以上ではほぼ一定値 (約 $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) となる傾向を示している。電流 on/off 比は 10^6 であった。このように、n 型有機 TFT の場合も p 型の場合と同様にゲート絶縁層表面の SAM 形成によって特性が大きく改善されることがわかる。

移動度が大きく向上する原因として、第 1 に表面エネルギーの違いによるチアゾロチアゾール誘導体の結晶性の違いが考えられる。しかし、膜厚 30 nm の薄膜での AFM 観察では、むしろアルキル鎖の長い方が結晶粒が小さい傾向が認められ、薄膜モルフォロジーからは移動度の大きな変化を説明できない。短いアルキル鎖では効果が小さいといった事実から、アルキル鎖の長さ自体に意味があることが推測される。つまり、電子が伝導するチアゾロチアゾール誘導体の界面層 (高導電チャンネル部分) を SiO_2 表面 (界面) から離すことが移動度向上に寄与しており、界面準位等が電子伝導を阻害している可能性を示唆する。最近、高分子半導体の n 型特性の研究から SiO_2 表面の水酸基 (OH) が電子伝導のトラップとして作用していることが赤外吸収から確認され、表面にポリエチレン層や SAM を形成することで、n 型特性が改善されることが報告されている¹⁴⁾。特に、ポリエチレンのバッファ層の効果は著しい。この結果は筆者らの結果と矛盾していない。つまり、SAM 形成によって界面から有機半導体層を離すことで残留 OH 基に起因したトラップサイトの影響を低減でき、その結果として移動度が向上したと解釈できる。顕著な効果が現れた Cn=12 (約 2 nm) は有機半導体層中の電子が界面トラップサイトへトンネル現象で捕獲される限界距離に関係している可能性がある。以上、n 型チアゾロチアゾール誘導体での SAM 効果は結晶性よりは界面トラップで説明ができる。

チアゾロチアゾール誘導体では Fig. 8 で示すように閾値電圧や大きなドレイン電流を得る電圧が高く、SAM による電圧低下はほとんど観察されなかった。これはこの有機半導体の LUMO 準位が高いこととソース電極に Au を使用しているために電子の注入障壁が非常に大きいためと推測される。注入障壁を低減する方法としては LUMO 準位の低い有機半導体を用いることが考えられるが、ここでは仕事関数の小さな金属を用いることで改善を試みた。仕事関数の小さな金属は Li, Cs, Ba や Ca などあるが、取り扱いが容易な Ca (仕事関数は 3.4 eV)

を用いた。その結果、閾値として約 20 V の低下が確認され、仕事関数の小さな金属を用いることが有効であることが確認できた。

5. 高分子半導体材料

高分子材料は溶液からの塗布法によって薄膜作製ができるといった低分子系に勝る作製プロセス上の優位性がある。塗布法としては、古典的な印刷法に加えて最近注目されているインクジェット法などがあげられる。代表的な高分子半導体としては導電性高分子研究の流れを汲むポリチオフェン系がある。特に、有機溶媒への溶解性と薄膜形成能を付与するために側鎖として柔軟なアルキル基を有するポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) が最も広く研究されている¹⁵⁾。この P3HT をオルトジクロロベンゼンに溶解させ、スピンコート法でゲート絶縁 (SiO_2) 層上に約 30 nm の厚みで形成し TFT を作製した。TFT の構造は Fig. 1 で示したボトムコンタクト型で、ソースとドレイン電極には Au を用い、チャンネル長とチャンネル幅はそれぞれ $100 \mu\text{m}$ と 10 mm (楕円構造) とした。ペンタセンの場合と同様に、明瞭な p 型的なトランジスタ特性を示した。しかし、得られる移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。 SiO_2 表面を HMDS 処理することで Fig. 10 に示す特性が得られ、電流 on/off 比が 10^5 で移動度が $0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで改善できた。このように、溶液から塗布する高分子系の場合も真空蒸着法で成膜する低分子系と同様に SAM の効果が明確に観測される。X 線回折の解析から SAM に接する界面では高分子鎖の秩序構造が形成されることが報告されている。その構造を模式的に示したのが Fig. 11 である。数個のチオフェン環面が基板に対して立って規則正しく配列した結晶領域とその

Fig. 10. Transfer characteristics of P3HT-TFT fabricated on HMDS-treated oxide surface.

Fig. 11. Schematic structure showing crystalline region and amorphous region in P3HT film.

間のアモルファス領域からなる。結晶領域は基板に平行方向（面内）での π -スタックが形成されキャリア輸送に適した構造を取っている^{15, 16)}。

しかし、その移動度は低分子のペンタセンに比べて2桁ほど低い。これは、高分子であるがゆえのアモルファス性に起因している。ごく最近、明確な液晶性を示すポリチオフェン誘導体、ポリ(2,5-ビス(3-アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン)(PBTTT)で $0.3\sim 0.6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が報告され、初めて低分子系の有機半導体と同レベルの移動度が達成された¹⁷⁾。チオフェン環の間に平面性が高い剛直なチエノチオフェン構造を導入することで強い液晶性を示す。筆者らの研究から、この高分子半導体の薄膜での結晶性はP3HTよりもより一層SAMの状態に敏感であることがわかっている¹⁸⁾。液晶性の導入は高分子半導体の結晶性改善および有機TFTの高性能化の有力な方向性と期待される。

6. お わ り に

有機TFTの性能を支配するゲート絶縁層表面および有機半導体層との界面について筆者らの研究成果を中心に紹介した。表面、界面の問題は有機TFTの性能と信頼性に直結するため大変重要であり、新しい有機半導体材料の開発と並行してその学術的基礎を構築する必要がある。応用物理学会をはじめとして多くの学会でブーム化している有機TFTが有機ELと同様に現実的な局面に到達できるかどうかは今後の数年間にかかっている。この分野に従事する研究者と技術者の不屈のチャレンジ精神に期待したい。

最後に、本稿で紹介したペンタセン関連の研究を担当してもらった八尋正幸研究員（現在、九州大学未来創造科学センター助手）、n型有機半導体で共同研究させて頂いた東京工業大学山下敬郎教授に感謝致します。

文 献

- 1) C.D. Dimitrakopoulos and D.J. Massaro: J. IBM & Dev. **45**, 11 (2001).
- 2) G. Horowitz: J. Mater. Res. **19**, 1946 (2004).
- 3) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- 4) K. Shankar and T.N. Jackson: J. Mater. Res. **19**, 2003 (2004).
- 5) I. Yagi, K. Tsukagoshi and Y. Aoyagi: Appl. Phys. Lett. **86**, 103502 (2005).
- 6) Y. Wang and M. Lieberman: Langmuir **19**, 1159 (2003).
- 7) 八尋正幸, 時任静士: “有機基板上の電子デバイス” (シーエムシー出版, 2006) p. 76.
- 8) 福本泰久: “最新版・表面科学の基礎と応用” (エヌ・ティーエス, 2004) p. 1528.
- 9) 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).
- 10) 鎌田俊英, 吉田 学, 小笹健仁, 松澤 誠, 河合武司: 表面科学 **24**, 69 (2003).
- 11) K. Nomoto, N. Hirai, N. Yoneya, N. Kawashima, M. Noda, M. Wada and J. Kasahara: IEEE Trans. Electron Device. **52**, 1519 (2005).
- 12) S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito and Y. Yamashita: J. Am. Chem. Soc. **127**, 5336 (2005).
- 13) D. Kumaki, S. Ando, T. Umeda, Y. Yamashita and S. Tokito: Appl. Phys. Lett. **90**, 53506 (2007).
- 14) L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, P.K.-H. Ho, H. Sirringhaus and R.H. Friend: Nature **434**, 194 (2005).
- 15) R. Joseph Kline, M.D. McGehee and M.F. Toney: Nat. Mater. **5**, 222 (2006).
- 16) M. Brinkmann and J.-C. Wittmann: Adv. Mater. **18**, 860 (2006).
- 17) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M.L. Chabinyc, R.J. Kline, M.D. McGehee and M.F. Toney: Mat. Mater. **5**, 328 (2006).
- 18) T. Umeda, D. Kumaki and S. Tokito: J. Appl. Phys. **101**, 54517 (2007).