



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機半導体のグラフォエピタキシー
Author(s)	池田, 進; Ikeda, Susumu; 和田, 恭雄 他
Citation	日本結晶成長学会誌, 35(4), 243-248 https://doi.org/10.19009/jjacg.35.4_243
Issue Date	2008
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73449
Rights	著作権は日本結晶成長学会にある。
Type	journal article
File Information	jjacg35(4)243.pdf



解説

有機半導体のグラフォエピタキシー

池田 進¹・和田恭雄²・稲葉克彦³・寺嶋和夫⁴・島田敏宏⁵・斉木幸一朗^{4,5}

有機半導体はそのフレキシビリティ、低コスト化などの観点から、新しい電子デバイス材料として注目を集めている。実デバイスとするためには高いキャリア移動度が要求されるが、例えば薄膜トランジスタにしばしば用いられるアモルファス基板（ゲート絶縁体）上で薄膜成長を行うと、面内方位がランダムな多結晶性薄膜となり、単結晶がもつ物質本来の移動度を引き出すことができない。このような基板に起因する有機半導体薄膜成長の問題点を解決する手段として、無機材料の分野で研究が進んでいるグラフォエピタキシーに着目した。本報では、有機半導体薄膜の面内配向制御にグラフォエピタキシーを応用した結果と有機グラフォエピタキシーに特有な結晶成長メカニズムについて解説する。

問題意識：有機半導体デバイスの中で結晶を活用するために基板はどうすべきか？

有機半導体は、フレキシブルデバイスの能動材料として期待されており、多くの場合薄膜として用いられる。有機半導体でできるだけ高い移動度を求める応用（例：薄膜トランジスタ）に対しては、薄膜の基板をどうするかが大きな問題である。結晶性を高めるだけでなく、異方性の高い有機半導体においては配向（特に電流を流す方向である面内の配向）を揃えることも重要な課題となる。本報では、基板のモルフォロジーを制御して、無機物でよく知られているグラフォエピタキシーを低分子の有機半導体に適用した結果を紹介する。基板にナノスケールの周期的な溝を刻むことにより、モルフォロジーの効果だけでも面内配向が起ることが明らかになった。

1. はじめに

本特集号が組まれたように、現在、有機半導体は新しい電子デバイスの世界を創成するキーマテリアルとして注目されている。既に製品化に至った有機 EL (LED) によって有機半導体材料が持つ将来性は一気に周知のものとなり、次の実用化ターゲットはトランジスタに移っている。すなわち、有機 EL などを駆動する根幹素子であるトランジスタも有機半導体で作製することにより、オール有機デバイスを完成させ、いわゆる、プラスチックエレクトロニクスを実現していくことが研究開発現場における目標となっている。

有機半導体は無機半導体に比べて一般にキャリアの移動度が低い。しかしながら、有機半導体には曲げられるディスプレイをも実現できるフレキシビリティ、真空蒸着や溶液塗布などで簡単に薄膜が作製できる高い成膜性、またその成膜しやすさの究極的な応用として、インクジェット法によってデバイスを大量生産することによる低コスト化など、無機半導体とは異なる長所を活かしたデバイス利用が期待されている。フレキシビリティも薄くする（薄膜にする）ことによってより顕著に現れてくる性質であるか

ら、高い成膜性は明らかに有機半導体の長所である。

トランジスタにもいくつかの種類があるが、無機半導体においてもそうであるように、現在の電子機器における中心的役割を果たしているのは電界効果トランジスタ (FET) であり、有機分野においてもトランジスタの研究は有機 FET に焦点が当てられている¹⁻³⁾。そして上述のように、有機半導体の薄膜化しやすい特徴を活かし、FET の中でも薄膜の半導体を用いる薄膜トランジスタ (TFT) の研究が盛んに行われている。現在液晶ディスプレイにはアモルファスシリコン TFT が用いられているが、液晶を有機 EL に、シリコン TFT を有機 TFT に置き換えることができれば、有機フレキシブルディスプレイが実現すると期待されている。さて、ここまで有機半導体の高い成膜性を強調してきたが、薄膜化にも問題点があり、例えば TFT でしばしば用いられるアモルファス基板（ゲート絶縁体）上で成膜した場合、面直方向の配向は容易に実現されるものの、電流を流す方向である面内の方位がランダムな多結晶性薄膜となる。異方性の高い有機半導体においては電流を流す方向に移動度の小さい方位が向いたグレインが混ざるのは不利であり、また、方位が異なるグレイン間の大きな粒界抵抗⁴⁾なども影響し、単結晶がもつ物質本来の移動度を

¹ 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07 (工学研究科 化学・バイオ系)

E-mail: ikeda@atom.che.tohoku.ac.jp

² 東洋大学大学院学際・融合科学研究科 〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100

³ 株式会社リガク 〒196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

⁴ 東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

⁵ 東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

引き出すことができない。このようなアモルファス基板上においても面内方位の揃った単結晶的な有機半導体薄膜が得られれば有機 TFT の性能（キャリア移動度）が向上するものと期待され、筆者らはこのような改善のための一つの手段として無機材料の分野で研究が進んでいるグラフォエピタキシーに着目し、これによって有機半導体の薄膜構造制御を行えるかどうか、その可能性を探った。

2. 薄膜の面内配向制御とグラフォエピタキシー

シリコン単結晶を中心とする無機半導体の電気伝導において、結晶の欠陥を少なくすることが重要なポイントであることは言うまでもないが、有機半導体のような π 電子系においても、キャリアの伝導経路となる π 軌道間の規則的な重なりを向上させ、また粒界を減らすことによって、その重なりを途切れなくすることが重要である。有機トランジスタの一つのターゲットである有機 TFT デバイスの場合、半導体薄膜を成長させる基板（表面）がアモルファスであることがしばしばであり、この基板上に真空蒸着法などによって低分子系の有機薄膜を成長させると、結晶化はするが多数の結晶の集合体となり、①面内方位が揃っていない、②多数の粒界が存在する、の二点により電気伝導にとって好ましくない状態となる。

アモルファス基板上の有機半導体薄膜を配向制御する方法としては、幾つかの有用な方法が提案されている。摩擦転写法によりフッ素樹脂の配向膜を基板上に予め塗布しておき、その上に低分子の有機半導体薄膜を成長させる方法⁵⁾、基板表面を光配向ポリイミドで被覆し、その上に低分子有機半導体を成長させる方法⁶⁾ などである。これらは、アモルファス基板を有機半導体の面内選択配向を誘起させるような異種物質で被覆する方法であるが、有機 TFT では有機半導体とゲート絶縁膜の界面がキャリア伝導路となるため⁷⁾、ゲート絶縁膜上に直接有機半導体を成長させる技術の探索も必要と考えられる。その一つの方法として、筆者らは以下に解説するグラフォエピタキシーという現象の応用を検討している。

基板の結晶に対して格子整合性のよい物質が基板に対

してある方位関係をもって薄膜成長する現象をエピタキシー、エピタキシャル成長と呼ぶが、結晶格子の単位胞に比べて数桁大きい人工的な微細構造（サブミクロン程度）に対しても、結晶が方位関係をもって成長することが 1970 年代に見出された。歴史的な経緯としては 1972 年にソビエト連邦（当時）の N. N. Sheftal と A. N. Buzynin が回折格子で NH_4I の結晶がある方位を優先的に向けて結晶化したことを自国誌に記している（文献 8, 9 参照）。その後、マサチューセッツ工科大学（MIT）の H. I. Smith らがこの現象を系統的に研究し、適用範囲を広げ、アモルファス基板上での新たな結晶方位制御技術として発展させた^{8, 10, 11)}。このような現象は当初 *Artificial epitaxy* と呼ばれていたが、1979 年に現在定着しているグラフォエピタキシー（*Graphoepitaxy*）という呼称が MIT グループによって提案された¹¹⁾。文献に記されている言葉の成り立ちをそのまま引用すれば、ギリシャ語で “grapho” は「書く、刻む、彫刻する」、 “epi” は「～の上で」、 “taxis” は「配列、秩序」であり、これらをつなげて、*Graphoepitaxy* となった。すなわち、人工的に刻んだ構造上での秩序配列を意味している。

今日までに、金属を含む多くの無機物質系で、また気相成長、液相からの晶出、固相状態での再結晶、部分熔融後の再結晶など、様々な結晶成長過程においてグラフォエピタキシーが見出されており¹²⁻²²⁾、普遍的な性格をもった現象であると考えられる。しかしながら、発見から 30 年以上を経た今日でも、そのメカニズムに関しては議論が続いている。E. I. Givargizov²³⁾ が述べたように、グラフォエピタキシーには多くの要因が影響していると考えられるが、そのメカニズムを整理するならば、図 1 に示す 2 つに大別できそうである⁸⁾。一つは核形成が人工的な溝のエッジの部分で優先的に起こる、あるいは、微結晶程度に成長したブロックが溝のエッジに付着し、成長初期の段階で結晶学的方位が溝のエッジ形状で規定され、最終的に成長する結晶が特定の方位を向くというものである。これは原子や分子が結晶表面のステップやキンクに優先的に取り込まれ成長が進行する一般的な結晶成長モデルと同様の考え方である。第二のメカニズムは、成長の過程、あるいは再結晶化（固相での再結晶、ならびに部分熔融状態を経た再結晶）の過程で結晶の方位修正が起こるというものである。この場合、核形成は必ずしも溝のエッジで起こる必要はない。当然、エッジ以外で核形成すれば、その初期の結晶学的方位は不特定であるが、結晶へと成長し、 $\{100\}$ 面、または $\{111\}$ 面などのファセットが発達する際に、この結晶外形が溝壁面に合わさるように方位修正が起こり、最終的に面内方位が規定される結果となる。MIT グループは、これら 2 つのメカニズムの一方が顕著に働く場合と、2 つが同時に働く場合があるとしているが、後者、すなわち結晶成長（または再結晶化）の過程で方位修正が起こる場合が多いのではないかと考えているようである²⁴⁾。

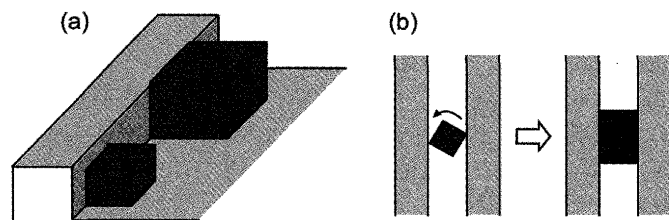


図 1 無機物質のグラフォエピタキシー研究で考察されている基本的メカニズム。(a) 結晶成長の初期過程、すなわち、核形成時、または微結晶ブロックがエッジに付着する際に結晶方位が規定される場合。(b) 結晶が成長する過程、あるいは再結晶化の過程でファセットが溝壁面に沿うように方位修正が起こる場合。

ここまで人工的な表面構造による方位制御に関して述べてきたが、基板の原子・分子ステップに誘起されるエピタキシー現象も知られており、これに関しては有機半導体での報告も多い(文献7でそれらの論文を紹介している)。また、人工的な構造に対してブロック共重合体などの分子レベルよりも大きな粒子が規則配列することなども盛んに研究されている²⁵⁾。最近ではこれらのような成長もグラフォエピタキシーと呼ぶことがあるが、本報では人工的な(リソグラフィーなどによる)構造に対する低分子系の薄膜結晶成長に話題を絞り、以下、著者らが行った有機半導体への応用例を紹介する。

3. 有機半導体のグラフォエピタキシー

有機の長所であるフレキシビリティを活かすためには基板も柔軟性のある基板であることが将来的には求められるが、基礎研究において有機 TFT の標準基板として用いられている熱酸化膜付きシリコンを基板として実験を進めている。200 nm の厚さの熱酸化膜が付いた高ドーピングシリコン基板表面に、電子線リソグラフィーとドライエッチングによって、ピッチ 400 nm (ライン&スペース 200 nm)、深さ 10 nm の人工周期溝構造を形成した(図 2 (a))²⁶⁻²⁸⁾。この基板を有機溶媒にて洗浄後、UV/オゾン処理によって表面に残存する有機物の清浄化を行った。UV/オゾン洗浄後の表面は親水性となる(水の接触角は 5°以下)。また、いくつかの基板は、この UV/オゾン洗浄に続き、デバイスプロセスにおける一般的な疎水化処理であるヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を行った(水の接触角は 70°~80°になる)。筆者らが用いた有機半導体は比較的大きな移動度を示し有機 TFT 用の材料候補の一つとされているセキシチオフェン(*a*-sexithiophene; 化学式は $C_{24}H_{14}S_6$; 以降 6T と称す)²⁹⁾であり、超高真空中($1 \sim 3 \times 10^{-7}$ Pa)で 110℃とした微細加工基板に、分子線蒸着法によって 6T の薄膜を成長させた(成長速度は 0.13 nm/min)。

得られた薄膜の構造は X 線回折(XRD)ならびに原子間力顕微鏡(AFM)を用いて解析した。面直の XRD では $h00$ 反射のみが認められ、リソグラフィーによって作製された周期溝構造表面上であっても、平坦な SiO_2 基板上と同様に、図 2 (b) に示すような分子及び単位胞(結晶軸のとり方は文献 29 に準拠)が立った構造を持っていることがわかる。すなわち図 2 (b) の単位胞の底面である bc 面が基板面内にある。今回取り扱った 6T のように棒状の低分子では、薄膜形成時に分子が基板に対して立ち、結晶学的単位胞の長辺が上方を向く、すなわち、面直の配向は容易に実現されることが様々な分子において実験的に示されており、理論的にも考察されている³⁰⁾。

さて、本研究の中心課題である面内構造を解析した結果を図 3 に示す。面内構造を探る XRD として近年技術が発展している斜入射 X 線回折法(GIXD)を用いている。

図 3 (a) の親水性基板、図 3 (b) の疎水性基板の両方において、基板すれすれに X 線を入射し、基板を面内に回転させながら 020 反射の強度を追跡すると、面内方位角 90°ごとに高低を示し、面内の異方性が発達していることが読み取れる。また、6T は $\{011\}$ や $\{010\}$ のファセットが発達した結晶グレインとして成長するため、AFM 像における結晶の外形からその結晶軸方向を推定することが可能である。この方法によって推定された各グレインの b 軸方向と溝のなす角度の頻度分布を GIXD のグラフに対応させて描いてみると、若干の差異はあるが、ヒストグラムと GIXD プロファイルが、横軸の面内方位角に対しておおよそ同一の傾向を示していることがわかる。すなわち、UV/オゾン処理のみ(親水性)の基板を用いた場合は b 軸が溝と平行になり、HMDS 処理を加えて疎水化した基板を用いた場合は a 軸は基板に対して立ったまま底面の bc 面が基板面内で 90°回転した構造をとり、 b 軸が溝に垂直(c 軸//溝)になる傾向がある。

このような表面処理の違いによる面内方位変化は、図 4 に示すように基板の溝壁面を終端している官能基との相互作用に起因していると考えられる。すなわち、UV/オゾン処理基板では基板表面はシラノール基 $Si-OH$ や酸化により生成する極性をもった官能基で終端され、HMDS 処理基板では非極性のトリメチルシロキシ基 $-Si-(CH_3)_3$ によって終端されている。そして、有機半導体の結晶の最表面の分子が、それらの官能基との相互作用をし、最も安定な分子配列をもつ結晶面が優先的に溝の壁面に付着するものと考えている。具体的には、溝壁面が極性をもったシラノール基などの官能基で覆われている場合、非極性の 6T 分子は親和性の低さから壁面との接触を少なくするような斜めに接触する構造(図 4 (a) のように b 軸//溝)をとり、また溝壁面が非極性のトリメチルシロキシ基で覆われている場合、6T 分子は親和性の良さにより壁面との接触

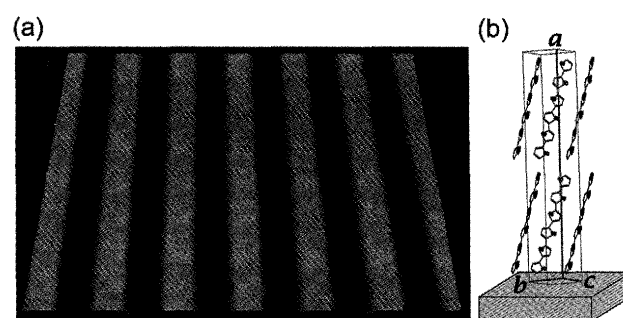


図 2 (a) 実験で用いた基板表面の AFM 像を 3 次元表示したもの(視野は $2.5 \mu m \times 2.5 \mu m$)。熱酸化膜付きシリコン基板表面にピッチ 400 nm (約 200 nm のライン&スペース)、深さ 10 nm の周期的溝構造が加工されている。(b) SiO_2 基板上にセキシチオフェン(6T)分子を真空蒸着した際に得られる分子が立った構造とその単位胞(結晶軸のとり方は文献 29 に基づく)。

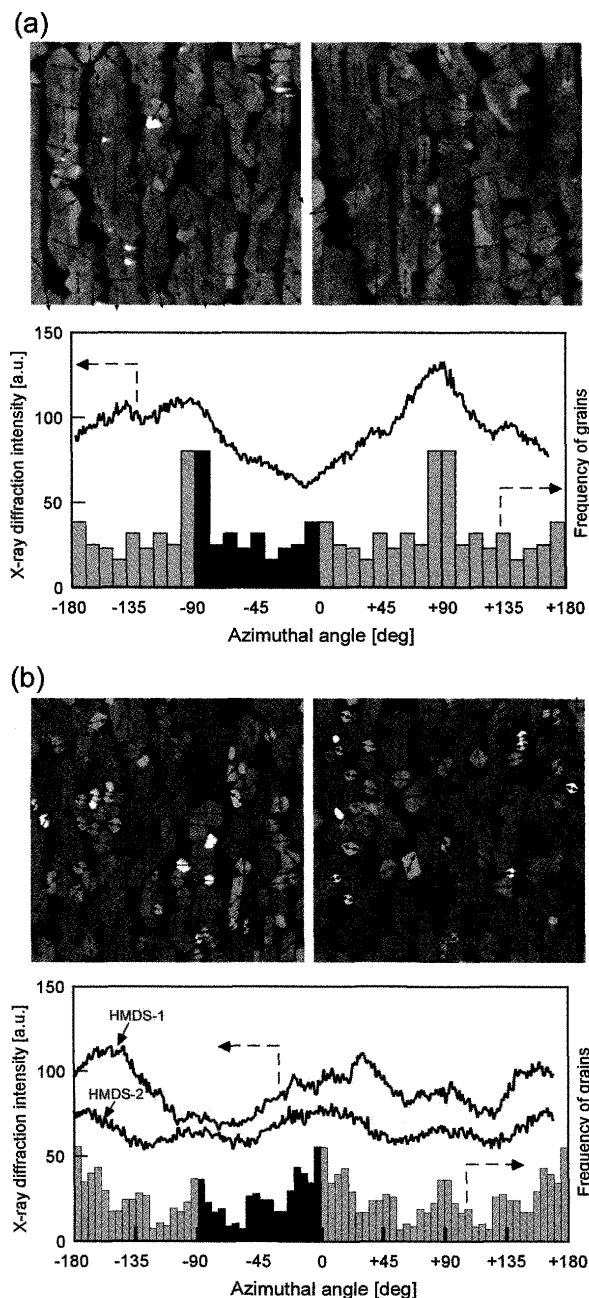


図3 6T 薄膜の面内方位を解析した図。(a) は親水性基板を使用した場合の結果、(b) は HMDS 処理を加えた疎水性基板を用いた場合の結果を示す。画像は AFM 像 ($15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$) であり紙面の上下方向にピッチ 400 nm (ライン & スペース 200 nm) の溝が彫られている。グラフ中の曲線は GIXD による 020 反射の面内強度分布を表す (測定方法は図 5 の装置模式図を参照されたい)。(b) では 2 試料の結果を示す)。ヒストグラムは結晶グレインの外形から推定した b 軸方向 (AFM 像の各グレイン上に描かれた矢印) と溝方向のなす角を測定しその頻度を表したものである ((a), (b) とも 1 つの試料から得られた 2 枚の AFM 像を用い、(a) では 130 グレイン、(b) では 263 グレインの角度が測定された)。ヒストグラムは濃い色で示した 90° の範囲のものが得られたが、溝方向の上下左右に同じ頻度分布が対称的に分布していると仮定し 360° 全範囲に展開した。文献 26, 27 (Copyright 2006, 2008, American Institute of Physics) より許可を得て転載 (一部改変)。

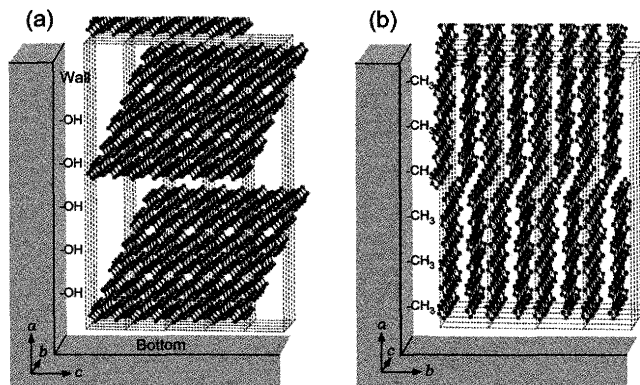


図4 GIXD および AFM 像の解析により得られた溝に対する 6T の結晶方位をもとに描かれた分子配列 (文献 27 の図を改変)。結晶格子と分子配列の関係は文献 29 の結晶構造解析結果に基づいている。(a) は親水性基板の場合、(b) は HMDS 処理を加えた疎水性基板の場合を示す。

を増やすような構造 (図 4 (b) のように c 軸 // 溝) をとるのではないかと考えられる。このような簡単な表面化学処理 (修飾) によってグラフォエピタキシーの面内方位が変化するというのは、無機物質のグラフォエピタキシーでは報告のない現象であり、有機分子がもつファンデルワールス力的な弱い、微妙な相互作用によって面内方位が変化する、まさに有機結晶独特のグラフォエピタキシー現象であると考えられる。

このように、溝壁面を終端している官能基との相互作用が面内方位を規定する要因になっていると考えたが、グラフォエピタキシーのメカニズムの争点、すなわち、導入で述べたような、成長初期 (核形成時) に方位が定まるのか、成長過程で結晶方位の修正が起こるのか、という問いに関しては不明である。これについては図 5 が解決のヒントになるかもしれない。図 5 (b) は、溝幅の異なる基板を用いた時の GIXD プロファイル (020 反射強度) の比較であるが、溝幅が 2 倍になることで、面内の異方性が急激に低下していることがわかる。異方性の低下は図 5 (a) の AFM 像からも明らかである。この実験結果から、以下のような考察が可能である。溝幅が広がることで基板に吸着した分子が拡散して溝のエッジに到達する頻度が低下することにより、溝エッジでの核形成の確率が小さくなる。そして、溝のエッジに影響されない面内方位ランダムな核が多数生成し、そのままの方位で結晶が成長、最終的に面内の異方性が低下する。すなわち、この結果は図 1 (a) に示された、エッジでの核形成時に方位が規定されるモデルを支持しているように思われる (ピッチ 800 nm の試料においても結晶グレインは溝幅よりも十分に大きく成長しており、もしも図 1 (b) のようなメカニズムが働くのであれば、結晶成長過程において方位の修正が起こり、同程度の異方性が発現されるべきと考えられる)。

以上の議論から、6T 分子のグラフォエピタキシーの初

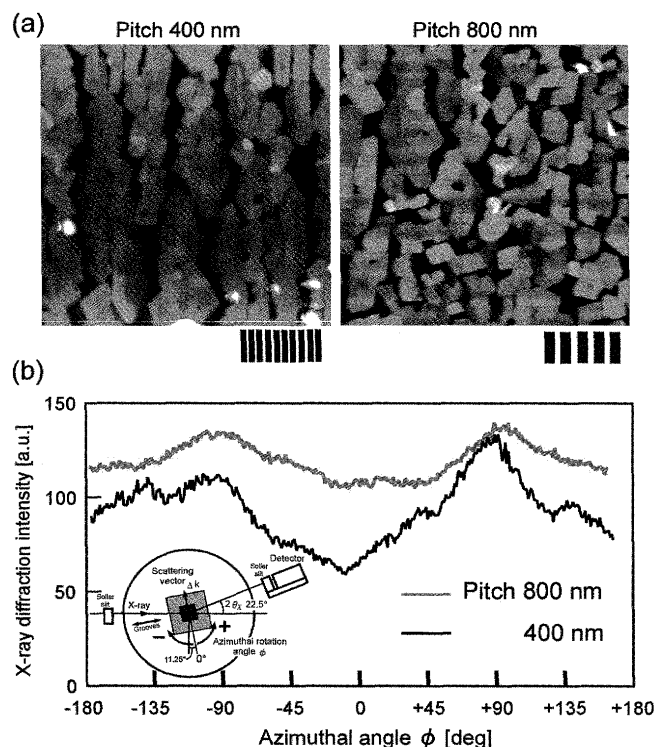


図5 ピッチを広げたことによる影響（親水性基板使用）。(a) 6Tを膜厚35 nmまで成長させた試料のAFM像（ $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ ）。各画像の下に人工周期構造の寸法と方向をAFM像のスケールに合わせて模式的に示した。ピッチ400 nmの試料ではライン&スペース200 nmであるのに対し、ピッチ800 nmではライン&スペース400 nmとなっている（溝の深さはともに10 nm）。(b) GIXDで基板を面内回転させながら020反射の強度変化を追ったもの。文献26, 27（Copyright 2006, 2008, American Institute of Physics）より許可を得て転載（一部改変）。

期段階を模式図にすると図6のようになる。図4では垂直に切り立った壁面を描いたが、現実のリソグラフィーによる溝のエッジ底部はやや丸みを帯びている。このような溝の中に吸着した分子は基板上を拡散し、一部は基板から最蒸発し、残った分子は臨界核を形成するまで分子同士

の脱着を繰り返す。溝のエッジ近傍で発達した分子クラスターは、図4で考察したような壁面との相互作用を感じながら分子の脱着を繰り返し、その過程で最も安定な分子配列（方位）を模索しながら核へと発達する。臨界核に達した後はその方位を維持したまま結晶成長が進行し、最終的に異方性が生まれる。溝から離れた場所でできた核は壁面との相互作用を感じる前に方位が確定してしまい、そのまま面内ランダムな方位をもった結晶へと成長する（6Tの場合は図1(b)のような結晶成長過程での方位修正メカニズムは有効に働かない）。図3において、異方的成長が認められるものの面内方位が揃っていないグレインも多く存在するのは、このような壁面から離れた部分で核形成したものが多く存在するためであると考えられる。ここまで述べてきた考察に基づいて予想を行うと、リソグラフィー技術の向上により、更に溝幅の狭い構造が精度良く作製できれば、エッジでの核形成頻度も上がり、面内配向制御の精度は更に向上するものと期待される。

4. まとめと今後の展望

以上、本報では有機半導体においてもグラフォエピタキシーが起こることを示した。このような有機分子系でのグラフォエピタキシーの面白さは、基板（特に溝の壁面）と有機分子との相互作用が非常にデリケートなため、溝壁面の化学状態（壁面を末端する官能基の違いなど）によって、相互作用の微妙な違いにより、面内配向方位が異なってくるということである。これはある意味では、配向制御しにくいという問題点のようにも見えるが、表面の簡単な化学修飾によって方位が変えられるのであれば、そのような表面処理を細部に施しておくことにより、場所ごとに方位を作り分けられるというような可能性をもつ。今後は周期溝のピッチや表面処理法、薄膜成長条件などを最適化することにより、面内配向制御の精度を向上させていきたい。グラフォエピタキシーの完成度が上がれば電気伝導の向上につながることを示す基礎データ（方位の揃った結晶グレインの連結構造における電気伝導測定結果）は文献7, 31で紹介しており、グラフォエピタキシーの有機薄膜デ

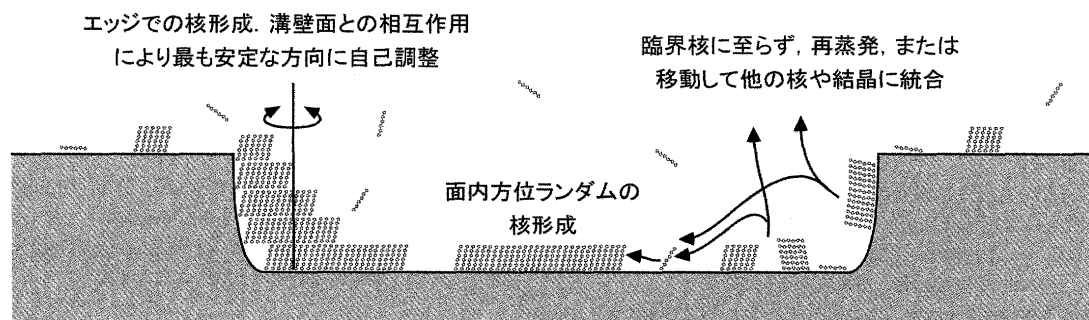


図6 核形成の素過程を考察した模式図。文献27（Copyright 2008, American Institute of Physics）より許可を得て転載（一部改変）。

バイスへの応用が期待される。

謝辞

電子線リソグラフィによる基板の作製では早稲田大学ナノテクノロジー研究所の筒井謙助教授（現在，東洋大学），江面知彦博士（現在，東京エレクトロン技術研究所株式会社）に協力いただいた。また，薄膜の面内 X 線回折（GIXD）では株式会社リガクの光永徹氏，伊藤義泰氏，東京大学大学院新領域創成科学研究科の宮副裕之氏，菊池宏和氏に協力をいただいた。2007 年にボストンを訪れた際，グラフォエピタキシーという領域を開拓した MIT の Henry I. Smith 教授，グラフォエピタキシーの新たな応用研究（ブロック共重合体の規則配列とその応用）を展開している Caroline A. Ross 教授と面談の機会を得，有益な助言を頂いた。これらお世話になった方々に謝意を表したい。なお，本研究は科学研究費補助金（14GS0207, 18860020, 20560020）ならびにナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けた。

参 考 文 献

- 1) G. Horowitz: *Adv. Mater.*, **10** (1998) 365
- 2) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: *Adv. Mater.*, **14** (2002) 99
- 3) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. -L. Brédas, P. C. Ewbank and K. R. Mann: *Chem. Mater.*, **16** (2004) 4436
- 4) A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 1342
- 5) Y. Ueda, M. Matsushita, S. Morimoto, J. P. Ni, H. Suzuki and S. Mashiko: *Thin Solid Films*, **331** (1998) 216
- 6) D. Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda and K. Saiki: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 102117
- 7) 池田 進, 和田恭雄, 島田敏宏, 斉木幸一朗: *真空*, **50** (2007) 729
- 8) H. I. Smith, M. W. Geis, C. V. Thompson and H. A. Atwater: *J. Cryst. Growth*, **63** (1983) 527
- 9) E. I. Givargizov: *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 1686
- 10) H. I. Smith and D. C. Flanders: *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 349
- 11) M. W. Geis, D. C. Flanders and H. I. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979) 71
- 12) H. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) L905
- 13) R. Anton, H. Poppa and D. C. Flanders: *J. Cryst. Growth*, **56** (1982) 433
- 14) J. P. Colinge, E. Demoulin, D. Bensahel and G. Auvert: *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982) 346
- 15) M. W. Geis, B. Y. Tsaur and D. C. Flanders: *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982) 526
- 16) E. I. Givargizov, A. B. Limanov, J. A. Zadorozhnaya, M. A. Lazarenko and I. G. Lukina: *J. Cryst. Growth*, **65** (1983) 339
- 17) H. I. Smith, C. V. Thompson, M. W. Geis, R. A. Lemons and M. A. Bosch: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 2050
- 18) T. Kobayashi and K. Takagi: *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 44
- 19) T. Osaka and Y. Kasukabe: *J. Cryst. Growth*, **73** (1985) 10
- 20) K. Kushida, H. Takeuchi, T. Kobayashi and K. Takagi: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 764
- 21) Y. Wada, T. Kobayashi, T. Kure, T. Yoshimura, Y. Sudou, Y. Gotou and S. Kondo: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1392
- 22) A. L. Giermann and C. V. Thompson: *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 121903
- 23) E. I. Givargizov: *Thin Solid Films*, **189** (1990) 389
- 24) H. I. Smith 教授との議論より (2007 年 11 月, MIT にて)
- 25) J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith and E. L. Thomas: *Adv. Mater.*, **18** (2006) 2505
- 26) S. Ikeda, K. Saiki, K. Tsutsui, T. Edura, Y. Wada, H. Miyazoe, K. Terashima, K. Inaba, T. Mitsunaga and T. Shimada: *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 251905
- 27) S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima and T. Shimada: *J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 084313
- 28) Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, Y. Wada and S. Ikeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L773
- 29) G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J. L. Fave and F. Garnier: *Chem. Mater.*, **7** (1995) 1337.
- 30) A. Kubono and R. Akiyama: *J. Appl. Phys.*, **98** (2005) 093502
- 31) S. Ikeda, Y. Wada, K. Inaba, K. Terashima, T. Shimada and K. Saiki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1059** (2008) KK11-11

(2008 年 10 月 31 日受理)

Review

Graphoepitaxy of Organic Semiconductor

Susumu Ikeda¹, Yasuo Wada², Katsuhiko Inaba³,
Kazuo Terashima⁴, Toshihiro Shimada⁵, and Koichiro Saiki^{4,5}

Organic semiconductors have attracted much attention as key materials to realize plastic electronics, and thin film transistors (TFTs) using organic semiconductors are present target in this research field. However, randomly oriented polycrystalline films grown on amorphous gate insulator show a much lower carrier mobility than that of single crystals and this is one of the problems to make organic TFTs. To improve the mobility, control of in-plane orientation of the thin films on amorphous substrates is required. In this review, the concept of “graphoepitaxy” is introduced as a way to control the in-plane orientation, and application of graphoepitaxy to organic semiconductor sexithiophene is reported.

¹ WPI-AIMR, Tohoku University, 6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

² Graduate School of Interdisciplinary New Science, Toyo University, 2100 Kujirai, Kawagoe, Saitama 350-8585

³ Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara-cho, Akishima, Tokyo 196-8666, Japan

⁴ Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa, Chiba 277-8561

⁵ Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033