

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05662

研究課題名(和文)モノアルキル鎖の棒状液晶分子を活用した高品質な有機トランジスタ材料の開発

研究課題名(英文) Study on organic transistor materials using mono-alkylated liquid crystalline molecules

研究代表者

飯野 裕明 (Iino, Hiroaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：50432000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：モノアルキル鎖の棒状液晶分子は電荷輸送部位となる芳香環構造の片側のみにアルキル鎖が置換した構造のため、結晶では芳香環構造が向かい合ったバイレイヤー結晶構造を取り、レイヤー間の電荷輸送パスが増加することで高移動度の有機トランジスタが実現できた。このバイレイヤー結晶構造は、液晶相経由で作製したモノレイヤー結晶構造の薄膜に熱アニールや溶媒蒸気アニールを行うことで形成でき、さらにアルキル鎖長や芳香環構造を変えても同様な構造および高移動度が実現した。このようにモノアルキル鎖の液晶性有機半導体は溶液プロセス性を有しながら高移動度化が実現でき有機トランジスタ材料として有望であると結論づけられる。

研究成果の概要(英文)：Mono-alkylated liquid crystalline molecules, which have an alkyl side chain with conjugated aromatic system that is carrier transport moiety, give us organic transistor having high mobility, because the crystalline structure is bilayered crystal structure of aromatic systems and increases the carrier transport path on inter layers. Thin films having the bilayered crystal structure are fabricated from the film having mono layered crystal structure via uniform liquid crystalline films by thermal or solvent vapor annealing. These bilayered crystal structure and organic transistors having high mobility are also realized by other mono-alkylated liquid crystalline molecules. Thus, mono-alkylated liquid crystalline organic semiconductors are a good candidate as organic transistor materials having good solution processability and high mobility.

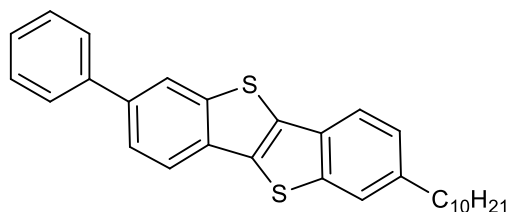
研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：液晶性有機半導体 モノアルキル鎖 有機トランジスタ 移動度 スメクチックE相

### 1. 研究開始当初の背景

溶液プロセスで半導体薄膜を製膜できる有機半導体は印刷エレクトロニクスの実現に大きな役割を果たすと期待されている。これまで様々な有機半導体分子が提案されてきたが、実用的な材料としては、移動度が高いだけでなく、通常の溶液プロセスでも平坦性にすぐれた薄膜が容易に作製できることも求められる。棒状の有機半導体分子の両側に柔軟なアルキル鎖を付与し可溶化させた結晶性の低分子有機半導体分子は、その高い結晶性により溶液プロセスで作製した多結晶薄膜でも高移動度の電界効果トランジスタ (FET) が実現できる。しかしながら、薄膜の平坦性は悪く、プロセス性を有する実用的な有機半導体材料が求められている。

研究代表者のグループでは、液晶相を発現する有機半導体材料に注目し、フェニル-ベンゾチエノベンゾチオフェン (Ph-BTBT) 骨格の片側にモノアルキル鎖を置換した誘導体である Ph-BTBT-10 を開発した (図1)。



Ph-BTBT-10

図1 片アルキル鎖の液晶性有機半導体 (Ph-BTBT-10) の化学構造式

この誘導体において、高温域で現れる液晶相を利用することで、簡易なスピンコート法においても、液晶相を経由し作製することで、平坦性に優れた多結晶薄膜が容易に作製できる。その上、120°Cの熱アニールにより多結晶薄膜にもかかわらず高移動度 (>10cm<sup>2</sup>/Vs) を示すトランジスタが実現できる。この熱アニールの際に、1分子長を1ユニットとする結晶構造 (モノレイヤー結晶構造) が、2分子を1ユニットとする結晶構造 (バイレイヤー結晶構造) に変化していることが明らかになった。この結晶構造は、モノアルキル鎖の分子である Ph-BTBT-10 を意図的に選ぶことで実現し、このような結晶構造が高移動度を実現する鍵であるとの着想に至った。

さらに、この Ph-BTBT-10 において高温域で現れる液晶相は高次秩序を有するスメクチック E (SmE) 相であり、レイヤー内で結晶と似たようなヘリングボーン構造を形成する。この構造も高移動化を実現する要因であると考えられる。

そこで、本研究では、高移動度化を実現する材料として、SmE 相を発現し、バイレイヤー結晶構造を形成するモノアルキル鎖の液晶性有機半導体材料に注目した。

### 2. 研究の目的

本研究では、バイレイヤー結晶構造を形成すると考えられるモノアルキル鎖の棒状液晶分子に注目し、

- (1) バイレイヤー結晶構造による高移動度化の要因
- (2) バイレイヤー結晶構造変化を実現するプロセス
- (3) 他誘導体によるバイレイヤー結晶構造の実現
- (4) ヘリングボーン構造を有する高次配向秩序液晶相の利用による結晶構造の制御

を明らかにし、モノアルキル鎖の液晶分子が形成するバイレイヤー結晶構造を利用することで、高移動度の有機トランジスタ材料の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

- (1) バイレイヤー結晶構造による高移動度化の要因

モノアルキル鎖の棒状液晶分子である Ph-BTBT-10 をモデル材料として高移動度化の支配因子を探る。バイレイヤー結晶構造の特徴である Ph-BTBT 骨格部が向かい合った構造を有することによるレイヤー間のトランスファー積分を評価するために、単結晶の構造解析を調べたうえで、Ph-BTBT 骨格部が向かい合った c 軸方向のトランスファー積分を求めることでこの可能性を評価する。

- (2) バイレイヤー結晶構造変化を実現するプロセス

面外の低角 XRD 測定から評価される薄膜のバイレイヤー構造に関して、アニール温度や時間との関連を調べ、バイレイヤー結晶構造を実現するプロセスを明らかにする。また、熱アニールだけでなく溶媒蒸気アニールにおいても同様の効果があるかを調べる。

- (3) 他誘導体によるバイレイヤー結晶構造の実現

Ph-BTBT-10 以外のモノアルキル鎖の棒状液晶分子として、アルキル鎖長を変えた Ph-BTBT 誘導体、Ph-BTBT 骨格構造を変えた誘導体として、チオフェン-BTBT (Tp-BTBT) 骨格や BTBT 骨格をターチオフェン (TTP) 骨格に変更させた誘導体を評価し、バイレイヤー結晶構造の一般性を検討する。

- (4) ヘリングボーン構造を有する高次配向秩序液晶相の利用による結晶構造の制御

レイヤー内でヘリングボーン構造を形成する SmE 相に注目し、面内の広角 XRD の温度依存性を測定することで SmE 相と結晶相のレイヤー内の構造を評価し、SmE 相を経由した結晶薄膜が、高移動度が期待されるヘリングボーン構造を有する結晶薄膜になるかを評価する。

#### 4. 研究成果

##### (1) バイレイヤー結晶構造による高移動度化の要因

モデル材料である **Ph-BTBT-10** の単結晶をトルエン溶液から作製し、単結晶の構造解析を行い、その結晶構造よりレイヤー内のトランスファー積分だけでなく、**Ph-BTBT** 骨格部が向かい合ったバイレイヤー間のトランスファー積分の評価も行った。レイヤー内の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング方向では **T1** 方向に **55meV** の高いトランスファー積分を示すだけでなく、**Ph-BTBT** 骨格が向かい合ったレイヤー間に関しても、通常材料ではトランスファー積分がゼロになるところ、**Ph-BTBT-10** では **8.5meV** もの有限な値を示した (図 2、H. Iino et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.647, 2017, 37-43)。

このことは、電荷輸送部位となる骨格部 (ここでは **Ph-BTBT** 環) が向かい合う結晶構造をとることにより、多結晶薄膜などで問題となる粒界部での分子配向や結晶構造の乱れによる  $\pi$ - $\pi$  スタッキング方向の電荷輸送が阻害されたとしても、レイヤー方向への電荷輸送パスが 1 つ増加することで多結晶薄膜でも高移動度が実現したものと考えられた。

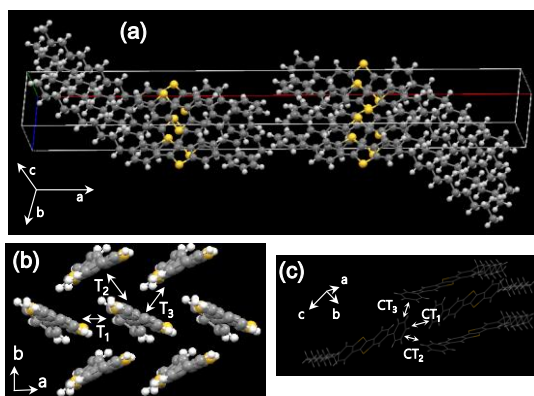


図 2 **Ph-BTBT-10** の結晶構造 (a)**Ph-BTBT** 骨格が向かい合ったバイレイヤー構造 (b)レイヤー内方向の結晶構造 (c)レイヤー方向の結晶構造

##### (2) バイレイヤー結晶構造変化を実現するプロセス

単結晶と同じバイレイヤー結晶構造を、スピコート法で作製した平坦性の高い多結晶薄膜においても実現するためのプロセスを検討した。

**Ph-BTBT-10** をモデル材料として、液晶相経由で作製した平坦性の高い多結晶薄膜に対して、さまざまな温度で 5 分間の熱アニールを行い、熱処理後の面外の低角 XRD 測定を評価した。

冷却・加熱レートの早い示差走査熱量測定 (DSC) で、加熱過程において **80°C** から **120°C** で結晶化をしたと示差される発熱のピークが表れ、**80°C** 以上の熱アニールを行うことでモノレイヤー結晶構造からバイレイヤー結晶構造に変化することが示唆された。その温

度と同様にバイレイヤー結晶構造に対応する低角の XRD ピークの強度の増加、半値幅の減少がみられた。

この熱アニール条件を変えた薄膜を用いた FET を作製したところ、バイレイヤーのピークが明確に表れる (強度が増加し、半値幅が減少する) 条件において、移動度が増加することが明らかになった。

後述のモノアルキル鎖のチオフェン-BTBT (**Tp-BTBT**) 誘導体においても、液晶相経由で作製したモノレイヤー結晶構造の薄膜を熱や溶媒蒸気によるアニールでバイレイヤー結晶構造に変化させることに成功した。しかしながら、**Tp-BTBT** 誘導体では溶媒蒸気アニール処理が熱アニール処理よりもバイレイヤー結晶構造を形成する割合が大きく、誘導体によって結晶化する最適なアニール条件が異なることが示唆された。

##### (3) 他誘導体によるバイレイヤー結晶構造の実現

モノアルキル鎖を有する棒状液晶材料の高移動度化の一般性を調べるために、アルキル鎖長を変化させたモノアルキル鎖の **Ph-BTBT** 誘導体および **Ph-BTBT** 骨格構造を変えた誘導体として、チオフェン-BTBT (**Tp-BTBT**) 骨格、BTBT 環を別の骨格にしたフェニル-ターチオフェン (**Ph-TTP**) 誘導体を合成し、液晶相の評価、液晶相を活用した結晶薄膜の作製、FET 試作による移動度評価を行った。

アルキル鎖長を変化させた **Ph-BTBT** 誘導体においても、その液晶相を活用した製膜により、製膜直後の薄膜はモノレイヤー結晶構造になるものの、熱アニール後はバイレイヤー構造になり、移動度は熱アニールにより大幅に上昇した。特に、アルキル鎖長が **C14** の誘導体ではバイレイヤー構造の際に、移動度が **16.8cm<sup>2</sup>/Vs** にも達した。

モノアルキル鎖の **Tp-BTBT** 誘導体においても、単結晶の構造解析評価より、最安定な結晶状態では **Tp-BTBT** 環が向かい合ったバイレイヤー結晶構造を形成することを確認した。

モノアルキル鎖の **Ph-TTP** 誘導体も同様に、高次の液晶相である **SmE** 相を発現し、液晶相経由の薄膜形成では、液晶相の構造を引き継いだモノレイヤー構造になるものの、熱アニール後は、電荷輸送部位となる  $\pi$  電子共役部位であるコア部が向かい合ったと考えられるバイレイヤー構造を形成することが低角の XRD 測定より明らかになった。FET の特性からも、モノレイヤー構造からバイレイヤー構造に変化することで移動度が増加することを確認した。

このように、他の誘導体もバイレイヤー結晶構造になることで高移動度化を示し、モノアルキル鎖で **SmE** 相を発現する液晶性有機半導体材料が有用であることが示唆された。

(4) ヘリングボーン構造を有する高次配向秩序液晶相の利用による結晶構造の制御

有機結晶において、レイヤー内の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造として、ヘリングボーン構造を取る結晶材料が高移動度化のために重要なことが知られているが、ヘリングボーン構造を取る誘導体かどうかは、誘導体を合成した上で、結晶構造評価するしか手がない。

そこで、レイヤー内でヘリングボーン構造を形成する液晶相である SmE 相を有する材料に注目し、この SmE 相を経由した結晶薄膜がヘリングボーン構造を維持するかを検討した。図 3 に示すように c 軸のモノレイヤーからバイレイヤーへの変化は相転移に伴い大きく変化しているものの、レイヤー内の a 軸、b 軸の結晶構造はほとんど変化がないことがわかり、SmE 相のヘリングボーン構造が結晶薄膜にも保持されることが明らかになった。

このように、一般的には結晶格子における分子の位置を制御することは困難であるが、SmE 相を有する液晶材料を意図的に用いることで、ヘリングボーン構造を有する結晶を形成し、比較的容易に高移動度を示す有機半導体材料の開発が可能になると考えられる。

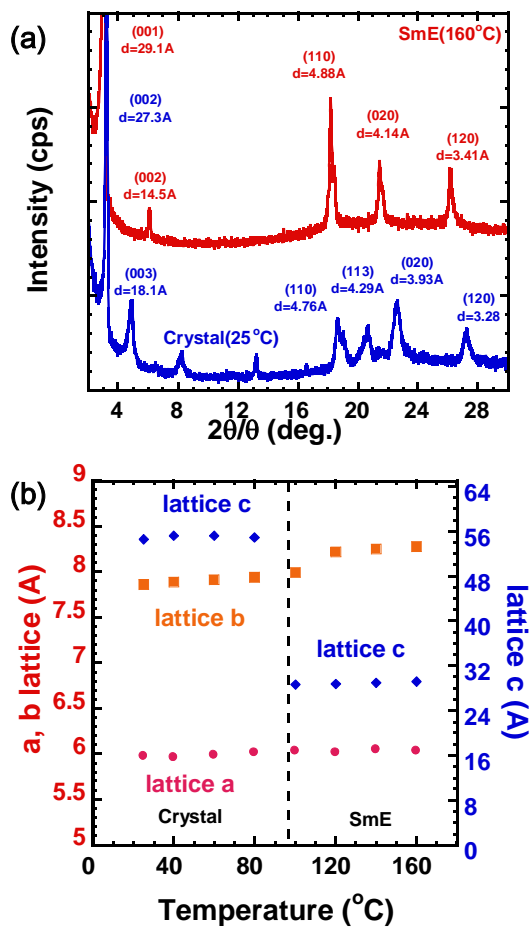


図 3 Ph-BTBT-10 の液晶相 (SmE) と結晶相 (Crystal) の構造 (a) 広角 XRD (b) 液晶および結晶格子の温度依存性

このように、モノアルキル鎖を有する棒状液晶材料を用いることで、コア部が向かい合ったバイレイヤー結晶構造を形成し、さらに、ヘリングボーン構造を形成する液晶相である SmE 相を結晶薄膜の前駆体として利用することで、溶液プロセス性を有しながらも高移動度化を実現する材料設計指針になるものと結論づけられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① [Hiroaki Iino](#), Tayuki Usui, Jun-ichi Hanna, “Liquid crystals for organic thin-film transistors”, Nat. Commun., 査読有, Vol.6, 2015, 6828  
DOI: 10.1038/ncomms7828 (2015).
- ② [Hiroaki Iino](#), Jun-ichi Hanna, “Liquid crystal and crystal structures of a phenyl-benzothienobenzothiophene derivative”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, Vol.647, 2017, 37-43  
DOI: 10.1080/15421406.2017.1289427
- ③ Hao Wu, [Hiroaki Iino](#), Jun-ichi Hanna, “Thermally induced bilayered crystals in a solution-processed polycrystalline thin film of phenylterthiophene-based monoalkyl smectic liquid crystals and their effect on FET mobility”, RSC Advances, 査読有, Vol.7, 2017, 56586~56593  
DOI: 10.1039/c7ra11727b
- ④ Hao Wu, [Hiroaki Iino](#), Jun-ichi Hanna, “Bilayered Crystalline Organic Semiconductors for Solution-processed OFETs: Asymmetrically-substituted Smectic Liquid Crystal of Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Derivatives”, Chem. Lett., 査読有, Vol.24, 2018, 510~513  
DOI: 10.1246/cl.180066

[学会発表] (計 5 件)

- ① [Hiroaki Iino](#), Takayuki Usui, Hisashi Okamura, Jun-ichi Hanna, “Thermally induced mono-layer to bilayer structure change in crystal of mono alkylated transistor materials and its effect on TFT performance”, 2015 MRS Fall Meeting (国際会議), 2015
- ② [Hiroaki Iino](#), Masafumi Kunii, Jun-ichi Hanna, “A New Materials Concept for High Performance Organic Thin Film Transistors”, PRiME2016 (招待講演) (国際会議), 2016
- ③ [Hiroaki Iino](#), Jun-ichi Hanna, “Liquid crystals as organic transistor materials”, 3rd Asian conference on liquid crystals (ACLCL 2017) (招待講演) (国際会議), 2017

- ④ Hao Wu, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, “Effect of Alkyl Chain Length on a Bilayer Structure in Mono Alkyl Liquid Crystal Organic Semiconductors”, 第 117 回 日本画像学会年次大会、2016
- ⑤ Hao Wu, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, “Bilayered crystalline organic semiconductors for solution-processed OFETs: asymmetrically-substituted smectic liquid crystal of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene derivatives”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

飯野 裕明 (HIROAKI IINO)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授  
研究者番号：50432000