

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2019

課題番号：15KK0183

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（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Research of mono alkylated liquid crystalline organic-semiconductors as quality transistor materials(Fostering Joint International Research)

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） 9,900,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：液晶性有機半導体の結晶構造変化による高移動度の要因を探るべく、熱アニールによる結晶構造の変化やそれぞれの電荷輸送特性を調べた。液晶構造由来の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で、単結晶と同じバイレイヤー結晶構造を基板界面より形成した。さらに有機トランジスタでは適切な電極を利用することで接触抵抗が小さくなり、材料本来の移動度に近い高い移動度を示す有機トランジスタが作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で注目したモノアルキル鎖で高秩序の液晶相を示す有機トランジスタ材料は溶液プロセスでも平坦な結晶薄膜が作製できる。また、120 5分間といった短時間の熱アニールにより結晶構造を変化させることで高移動度を示す有機トランジスタを作製できる工業的に有用な材料群といえる。本研究では高移動度の要因を検討することで、このような性質を持つ幅広い有機トランジスタ材料が期待でき、社会的・工業的な価値の高い結果といえる。

研究成果の概要（英文）：I have investigated the origin of high charge carrier mobility in crystalline thin films of liquid crystalline organic semiconductors after changing crystals structure by thermal annealing. The thermal annealing induced the transformation from monolayer to bilayer crystal structures on the surface of substrates, which are same structures as liquid crystal and single crystal, respectively. The organic transistors with proper electrode show low contact resistance and the mobility is close to the intrinsic mobility of crystalline thin films.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：モノアルキル鎖 液晶性有機半導体 スメクチックE相 バイレイヤー結晶構造

1. 研究開始当初の背景

印刷によって電子デバイスを作製する **Printed Electronics** の実現には簡易な溶液プロセスで高移動度を示す有機トランジスタ材料が求められている。様々な有機トランジスタ材料が研究されているが、私は液晶性を発現する結晶材料に注目している。この液晶性を発現する有機トランジスタ材料は、液晶性を活用することで結晶薄膜の分子配向制御や溶液プロセスでの平坦な結晶薄膜作製が可能になる。また、結晶相に近い高秩序の液晶相であるスメクチック E (**SmE**) 相を発現させることで、結晶薄膜の耐熱性を大幅に向上させることができる。フェニル-ベンゾチエノベンゾチオフェン (**Ph-BTBT**) 骨格の片側のみにアルキル鎖を有する誘導体は約 100°C から約 200°C で高秩序の液晶相である **SmE** 相を発現する。この **Ph-BTBT** 誘導体でも、その高秩序の液晶相を利用した溶液プロセスで平坦性が高く、約 200°C まで耐熱性を有する多結晶薄膜を作製できる。さらに、作製された結晶薄膜を 120°C で 5 分間といった少しの熱アニールで、10cm²/Vs を超す高い移動度を示すトランジスタが実現できることが分かってきた。

この高移動度を示す液晶性を発現するトランジスタ材料の要因を探るべく研究を行っている。基盤研究 (C) での基課題において、この高移動度化の要因を検討したところ、

- ① 溶液から取り出した単結晶の構造解析を行ったところコア部が向かいあったバイレイヤー結晶構造を示すこと
- ② 液晶薄膜経由で製膜することで、液晶相構造由来の準安定なモノレイヤー結晶構造を形成し、熱アニールもしくは溶媒蒸気アニールで最安定なバイレイヤー結晶構造を示すことが明らかになってきた。このような結果より、電荷輸送部位のコア部がお互いに向かい合ったバイレイヤー結晶構造に変化したことで高移動度を示すトランジスタが実現できたものと考えられる。

2. 研究の目的

液晶性有機半導体 **Ph-BTBT** 誘導体の結晶構造の変化による本高移動度化の要因が、結晶薄膜としての本質的な移動度の増加なのかトランジスタにおける接触抵抗成分の変化などによる、デバイス移動度としての増加なのかを明確にする必要がある。また、この結晶構造変化を詳細に理解できれば、高移動度を示す有機トランジスタの研究に大きな寄与ができると考えらる。そこで、本研究ではモノアルキル鎖で高秩序の液晶相である **SmE** 相を発現する有機半導体材料 (**Ph-BTBT-10**) に注目し、①モノレイヤー結晶構造とバイレイヤー結晶構造の違いとその結晶構造変化の検討、②**Ph-BTBT-10** の多結晶薄膜の内因的な移動度評価を行うことを行い、高移動度材料の分子設計指針を得ることを目標とした。

3. 研究の方法

上記の目標を達するために、①の結晶構造変化の検討に関しては、有機トランジスタ特性に大きな影響を与えるゲート絶縁膜界面付近の液晶性有機半導体分子の配向状態および結晶構造をベルギー・ブリュッセル自由大学の **Yves Geerts** 教授および **Michele Sfranz** 教授と XRD 測定に関する国際共同研究を実施した。②の多結晶薄膜の内因的な移動度評価においては、英国・ケンブリッジ大学の **Henning Sirringhaus** 教授と 4 端子測定や低温での測定を通じて、多結晶薄膜の電荷輸送特性を評価した。

4. 研究成果

基板上にモノアルキル鎖の液晶性有機半導体 (**Ph-BTBT-10**) の結晶薄膜を液晶相温度でスピコートにより製膜し面外低角 XRD 測定および面内広角 XRD 測定を行った。X 線反射率測定を用いて膜の平坦性および膜厚を評価したところ、結晶相温度である室温で製膜した薄膜に関しては、周期的振動パターンは現れず膜が不均一なことが強く示唆された。一方、液晶相経由で作製した薄膜においては、X 線反射率測定の典型的な周期的振動パターンが現れ、平坦性の高い結晶薄膜が作製できていることが明らかになった。X 線反射率測定を用いた正確な膜厚評価により、液晶相温度でのスピコートにおいて、溶液濃度を変化させることで様々な厚さの薄膜を作製できることが明かになった。

液晶相温度で製膜した結晶薄膜においては、低角面外 XRD 測定より液晶相由来の 1 分子構造を 1 ユニットとしたモノレイヤー結晶構造を取ることが確認できた。その後、熱アニールを行うことで、コア部が向かいあった 2 分子構造を 1 ユニットとしたバイレイヤー結晶構造に結晶構造が変化することを確認できた。さらに、膜厚変えた薄膜の評価および面内 XRD 測定を通じ、

バイレイヤー結晶構造に構造変化した薄膜は、単結晶と同じ矢筈構造の結晶構造を形成しており、極薄膜の測定においてもその傾向がみられることより基板界面から矢筈構造の結晶構造を形成しているものと言える。ボトムゲート構造の有機トランジスタにおいて、基板界面の1層目にチャンネルが形成する、すなわち電荷が蓄積し輸送することになる。今回評価した多結晶薄膜は、アニールによりこの基板界面の1層目の分子の配向性、結晶構造が単結晶構造と同じ構造になることで高移動度が実現したこと考えられる。有機ゲート絶縁膜などにより基板界面の性質を変え、最適なアニール温度の違いをバイレイヤー結晶ピークの大きさより評価したところ、基板界面が変化しても最適なアニール温度は変わらず、基板の表面エネルギーにはよらずに Ph-BTBT-10 分子は熱アニールにより高移動度を示すバイレイヤー結晶構造を実現しているものと示唆された。

多結晶薄膜の内因的な電荷輸送特性評価をトランジスタ構造で行うために、まずは有機半導体層のパターニングを検討した。フッ素ポリマーとフォトリソグラフィ、酸素プラズマアッシングを用いることで有機半導体層に対して、ダメージをほとんど与えずパターニングが可能であることを確認した。その後、接触抵抗の影響を排除した4端子法での移動度評価も行った。その結果、 $5\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度を示すことが明らかになった。低コンタクト抵抗の実現にはボトムコンタクト構造におけるペンタフルオロベンゼンチオール処理を行った金電極の採用により、ボトムゲートボトムコンタクト構造の有機トランジスタで $150\ \Omega\text{cm}$ の低接触抵抗化が実現した。この2端子素子での移動度は4端子素子での移動度と同程度であり、 $100\ \mu\text{m}$ を超える長チャンネルのトランジスタにおいては、接触抵抗の影響をほとんど受けていないことが分かった。そこで、内因的な電荷輸送特性を評価するためにペンタフルオロベンゼンチオール処理で接触抵抗を極力下げたボトムゲートボトムコンタクト構造のトランジスタを作製し、室温以下での温度依存性を評価した。温度が低下するに従い移動度は低下するものの、その低下が小さく、結晶粒界の影響が小さいことが示唆された。

以上より、Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜の高移動度化の要因としては、アニールによる基板界面までの高い結晶化による効果と多結晶薄膜といえども、粒界の影響をあまり受けにくいために、高移動度が実現したものと考えられる。このようにモノアルキル鎖の高秩序の液晶相を示す材料を積極的に用いることで、高移動度の有機トランジスタ材料が実現できるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hao Wu, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna	4. 巻 47
2. 論文標題 Bilayered Crystalline Organic Semiconductors for Solution-processed OFETs: Asymmetrically-substituted Smectic Liquid Crystal of Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 510-513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Iino Hiroaki, Hanna Jun-ichi	4. 巻 647
2. 論文標題 Liquid crystal and crystal structures of a phenyl-benzothienobenzothiophene derivative	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 37 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2017.1289427	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wu Hao, Iino Hiroaki, Hanna Jun-ichi	4. 巻 7
2. 論文標題 Thermally induced bilayered crystals in a solution-processed polycrystalline thin film of phenylterthiophene-based monoalkyl smectic liquid crystals and their effect on FET mobility	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 56586 ~ 56593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7ra11727b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Wu Hao, Iino Hiroaki, Hanna Jun-ichi	4. 巻 24
2. 論文標題 Bilayered Crystalline Organic Semiconductors for Solution-processed OFETs: Asymmetrically-substituted Smectic Liquid Crystal of Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 510 ~ 513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Hao Wu, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino
2. 発表標題 Synthesis of liquid crystals for organic transistors and their FET performance
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Iino, Hisashi Okamura, Akira Ohno, Jun-ichi Hanna
2. 発表標題 Carrier transport properties of Ph-BTBT derivative in Smectic E and crystal phases
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun-ichi Hanna, Hisashi Okamura, Hiroaki Iino
2. 発表標題 Molecular design, synthesis, and characterization of SmE liquid crystals
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯野裕明
2. 発表標題 液晶性を活用した有機半導体の大面積薄膜作製プロセスと応用
3. 学会等名 第232回 JOEM 第229回TAPJ, 第229回フォトポリマー懇話会 フレキシブルエレクトロニクス (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯野裕明
2. 発表標題 液晶性有機トランジスタ材料の特質と材料設計
3. 学会等名 本写真学会 第6回 アンピエント技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hao Wu, 半那純一, 飯野裕明
2. 発表標題 モノアルキルSmE液晶物質の熱誘起される単分子層構造から2分子層構造への結晶-液晶転移におけるSmE相の役割
3. 学会等名 2018年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hao Wu, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino
2. 発表標題 Specific Nature of Monoalkylated Liquid Crystalline Organic Semiconductors for Organic Transistors and Its Generality
3. 学会等名 The 119th Annual Conference of the Imaging Society of Japan
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯野裕明, 半那純一
2. 発表標題 1本側鎖をもつSmE液晶物質の結晶膜の形成と有機トランジスタへの応用
3. 学会等名 第22回液晶化学研究会シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna
2. 発表標題 High Quality Organic Thin Film Transistors Fabricated with Liquid Crystalline Organic-Semiconductors
3. 学会等名 THE 24TH INTERNATIONAL DISPLAY WORKSHOPS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna
2. 発表標題 Improvement of solubility in liquid crystalline Ph-BTBT derivatives chemically modified side chain and their transistor
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 飯野裕明
2. 発表標題 高秩序液晶相を利用した有機多結晶薄膜の作製とトランジスタ応用
3. 学会等名 応用物理学会NICE研究会・電気学会調査専門委員会合同研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna
2. 発表標題 Improvement of solubility for liquid crystalline Ph-BTBT derivatives by chemical modification in the end of side chain and their organic transistor characteristics
3. 学会等名 ECME2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	Sirringhaus Henning (Sirringhaus Henning)	ケンブリッジ大学・キャベンディッシュ研究所・教授	
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	Geerts Yves (Geerts Yves)	ブリュッセル自由大学・高分子化学研究所・教授	