

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04930

研究課題名(和文)有機デバイスの革新的製造プロセスのための分子配向2次元パターンニング技術の開発

研究課題名(英文)Development of molecularly-oriented 2D patterning technique for innovative manufacturing processes in organic devices

研究代表者

青山 哲也 (Aoyama, Tetsuya)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センター・専任研究員

研究者番号：50342738

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)： 掃引パターンを制御可能なXY自動ステージを利用し、2次元精密ラビング装置を開発した。チエノキノイド薄膜トランジスタをラビングした後に冷間等方圧加圧(CIP)したところ、移動度の向上が確認された。X線回折の測定と量子化学計算による解析から、 π -スタッキング変化が移動度増大の要因であることが明らかになった。

また、ラビング装置で作製したポリテトラフルオロエチレン配向膜上で、非常に大きく長波長シフトした吸収ピークを有するJ会合体分子配向薄膜が得られ、その近赤外吸収J会合体が局所的に分布していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した2次元精密ラビング装置で2次元的に配向した有機薄膜が得られることを実証した。また、面内での分子配向に限らずEdge-onからFace-onなど垂直方向の変換も可能であり、さらに冷間等方圧加圧を用いることで、 π -スタッキングの高密度化に成功した。テフロン配向膜を用いた場合には、J会合体の複数の準安定状態を誘起することができた。これらは、薄膜機能の性能を大きく左右する分子パッキング制御において、変化の方向性および制御方法を拡張したという意義がある。

研究成果の概要(英文)：A two-dimensional precision rubbing system has been developed with a programmable XY stage. In thienoquinoid transistors which were converted from an edge-on to a face-on configuration by rubbing, cold isostatic pressing (CIP) improved the carrier mobility. X-ray diffraction measurements and quantum chemical calculations revealed that the π -stacking change was responsible for the mobility enhancement. Molecularly-oriented J-aggregates thin films with enormously red-shifted absorption were obtained on polytetrafluoroethylene alignment layers prepared by the rubbing system. It was confirmed that the near-infrared-absorbing J-aggregates were locally distributed in the films.

研究分野：物理化学

キーワード：分子配向 ナノ・マイクロ科学 有機トランジスタ 有機光エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスの製造においては、塗布型成膜技術などの簡便で低環境負荷な製造技術が期待されているが、実際には、トランジスタ・アレイなどのデバイスでは素子間のクロストークが問題となるため、フォトリソ加工の工程を省略できず、有機材料の容易な加工性を活かしてきていない。一方で、有機半導体は分子配向によって特定方向のキャリア移動度が著しく向上するという特徴がある。申請者は、1次元ラビング技術をすでに有しており¹⁾、ラビングしたテフロン配向膜で分子配向させたトランジスタ²⁾や、有機半導体薄膜を微弱に直接ラビングしたトランジスタ³⁾で、高移動度化や高い異方性の付与に成功していた。

2. 研究の目的

そこで申請者は、従来の薄膜全体を1次元に分子配向させるラビング技術を発展させ、配向の2次元パターンニング技術を開発すれば、任意の微小領域のみを高移動度化させることができ、従来の不要領域を削除するフォトリソ加工とは逆の、必要領域のみを機能させるというコンセプトに基づく、有機化合物独自の成膜技術の開発ができると考えた。このために、本研究では、2次元精密ラビング装置の開発、ラビング温度制御技術の開発、分子配向パターンニング技術の開発などを目的とした。

3. 研究の方法

掃引パターンをプログラマブルに制御可能なXY自動ステージを導入し、それをベースとした2次元精密ラビング装置を設計し、開発した。さらに、ラビング温度を制御するための、PID制御装置とカートリッジヒーターを導入した。本ラビング装置を用いてチエノキノイド薄膜を微弱ラビングし、その薄膜の分子パッキングや移動度を検討した。

新たに移動度の異方性評価のための電極パターンニングと、その蒸着マスクを開発した。それにより、ラビング方向に対して、平行および垂直のみではなく、中間角度での移動度評価が可能となり、フィッティングによる異方性の緻密な評価が可能となった。

開発したラビング装置により簡便に分子配向膜を得られるようになったため、テフロン配向膜を用いたアゾ色素の分子配向膜へと対象化合物を拡充して研究を実施した。

4. 研究成果

(1) 2次元精密ラビング装置の開発

1次元ラビング装置での知見をもとに、ラビング条件を調整可能なXY自動ステージとラビング温度を制御するためのPID制御のカートリッジヒーターを導入し、2次元精密ラビング装置を開発した。これを用いて、円など2次元的に分子配向したチエノキノイド薄膜を得た。

(2) 温度制御による配向度増大

チエノキノイド・オリゴマーQQT(CN)₄薄膜をラビングすることで、分子がEdge-on配列からFace-on配列に変換されると同時に一方向に配向し、トランジスタ移動度が大きな異方性を示すことを、論文および学会にて報告した。このラビング時の温度を制御することで配向度の増大を図った。その結果、50℃以上ではフィルムが欠損したが、40℃では良好なフィルム品質を保持したまま、偏光吸収スペクトルにおける二色比が4.7に到達した。これは、室温に比べて3割程度増大した二色比であり、薄膜のラビング時の温度を制御することで配向度増大が可能であることが分かった。

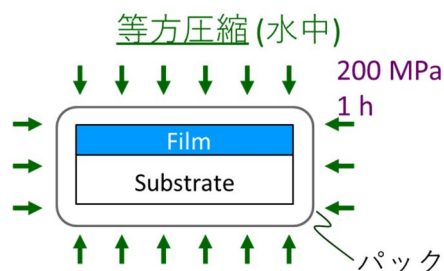


図1. 冷間等方圧加圧(CIP)

(3) 冷間等方圧加圧(CIP)による移動度増大

薄膜をラビングした後にCIP(図1)することの移動度への効果を検討した。以前に、チエノキノイド薄膜をラビングすれば移動度に異方性が生じるなどの変化が生じる一方で、CIPでは移動度などに変化を生じないことを確認していた³⁾。今回、薄膜をラビングした後にCIPしたところ、移動度の向上が確認された(表1)。ラビングにより、分子配列がEdge-onからFace-onに変換することに関係すると推測された。X線回折の測定から、Face-on配列の場合にはCIPによりπ-スタッキングがわずかに密になるとともに規則性が向上することが分かった(図2)。量子化学計算でπ-スタッキング変化に伴う2分子間のトランスファー積分の変化を計算

表1. 分子配向QQT(CN)₄トランジスタにおけるCIP前後の移動度

	$\mu(h, //)$ $/ \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
Before CIP	1.2×10^{-3}
After CIP	1.6×10^{-3}

し、そこから移動度変化を見積もったところ、CIPによる分子パッキング変化が移動度増大の要因であることが明らかになった。これは現在論文執筆中である⁴⁾

(4) ラビング装置の応用 - 分子配向した近赤外吸収 J 会合体薄膜 -

(1)で開発したラビング装置で簡便に分子配向膜を得られるようになったため、テフロン配向膜の作製に応用した。テフロン配向膜上でのある種のアゾ色素分子の蒸着条件を検討したところ、非常に大きく長波長シフトした(近赤外領域)吸収ピークを有する J 会合体分子配向薄膜が得られた(図 3)。これほどの大きいシフトは珍しい大変興味深い現象であった。別途開発した近赤外対応の高解像度偏光顕微鏡で薄膜を観察し、観察画像とコンピューターによるスペクトル解析により、近赤外吸収 J 会合体が局所的に分布していることを明らかにした(図 4)。

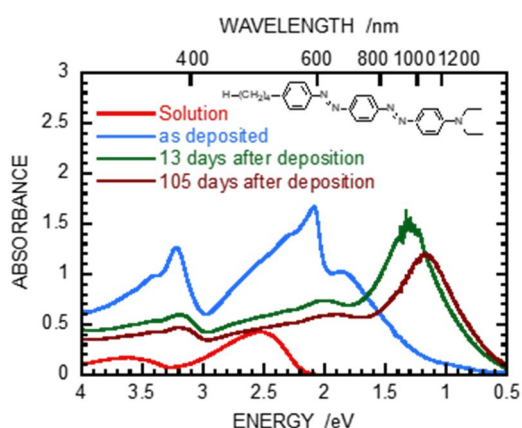


図 3. 分子配向ビスアゾ色素(inset)の偏光吸収スペクトル

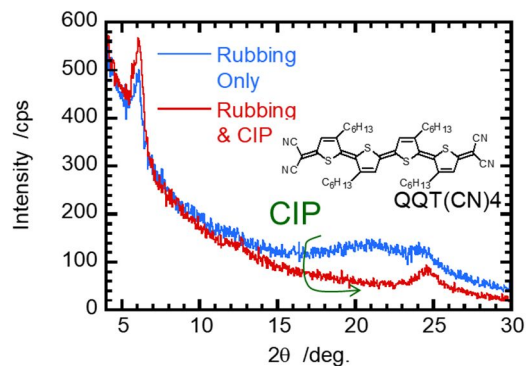


図 2. ラビングした分子配向 QQT(CN)₄ 薄膜における CIP 前後の X 線回折プロファイル

近赤外吸収 J 会合体が局所的に分布していること

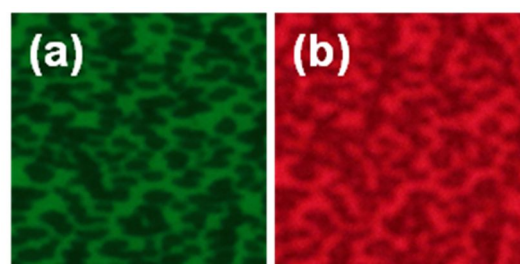


図 4. 分子配向ビスアゾ色素の蒸着 344 日後の単色光(a:520 nm, b:818 nm)での偏光顕微鏡画像(画像サイズ: 20 μm × 20 μm)

< 引用文献 >

- (a) T. Tanaka^{*}, M. Ishitobi, T. Aoyama, and J. Matsumoto, "Highly Oriented J-Aggregates of Nitroazo Dye and Its Surface-Induced Chromism", *Langmuir*, **32**, 4710 (2016); (b) T. Tanaka^{*}, "Having Been Fascinated by Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces: their Unique Orienting Ability", *Acc. Mater. Surf. Res.*, **3**, 130 (2018).; (c) T. Tanaka^{*}, M. Ishitobi, "Poly(tetrafluoroethylene) is unique in orienting molecule", T. Tanaka, M. Ishitobi, *Chem. Lett.*, **47**, 55 (2018).
- J. C. Ribierre^{*}, Y. Yokota, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, A. Muranaka, S. Matsumoto^{*}, M. Uchiyama, and T. Aoyama^{*}, "Influence of the grain orientation on the charge transport properties of organic field-effect transistors", *RSC Adv.*, **4**, 36729 (2014).
- J. C. Ribierre^{*}, T. Tanaka^{*}, L. Zhao, Y. Yokota, S. Matsumoto, D. Hashizume, K. Takaishi, T. Muto, B. Heinrich, S. Méry, F. Mathevet, T. Matsushima, M. Uchiyama, C. Adachi^{*}, T. Aoyama^{*}, "Simultaneous Edge-on to Face-on Reorientation and 1D Alignment of Small π -Conjugated Molecules Using Room-Temperature Mechanical Rubbing", *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1707038 (2018). (highlighted as Inside Cover)
- T. Aoyama^{*}, T. Matsushima^{*}, T. Tanaka, B. Heinrich, F. Mathevet, A. Muranaka, K. Takaishi, M. Uchiyama, S. Matsumoto, Y. Yamagata, C. Adachi and J. C. Ribierre^{*}, " π -stacking change and mobility enhancement in molecularly-oriented thienoquinoid film transistors by cold isostatic pressing" (in preparation)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 青山 哲也, ソ ヒス, 川口 純奈, 松本 真哉, 石飛 昌光, 梅澤 洋史, 村中 厚哉, 内山 真伸, 田中 利彦
2. 発表標題 ポリテトラフルオロエチレン配向膜上のビスアゾ色素薄膜における局所的J会合体形成 (III)
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 余 健, ソ ヒス, 川口 純奈, 村中 厚哉, 内山 真伸, 石飛 昌光, 梅澤 洋史, 田中 利彦, 松本 真哉, 青山 哲也
2. 発表標題 分子配向ビスアゾ色素薄膜におけるJ会合体形成の制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Aoyama, H.-S. So, J. Kawaguchi, S. Matsumoto, M. Ishitobi, H. Umezawa, A. Muranaka, M. Uchiyama, T. Tanaka
2. 発表標題 Local formation of J-aggregates in aligned bisazo dye films
3. 学会等名 International Symposium on Dyes and Pigments 2019, Seville, Spain (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Tanaka, T. Aoyama, M. Ishitobi, M. Sato, H-S. So, J. Kawaguchi, S. Matsumoto, H. Umezawa, A. Muranaka, M. Uchiyama
2. 発表標題 Atomic groove epitaxy of dye molecules on aligned PTFE surfaces and highly oriented J-aggregates
3. 学会等名 International Symposium on Dyes and Pigments 2019, Seville, Spain (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青山 哲也, ソ ヒス, 川口 純奈, 松本 真哉, 石飛 昌光, 梅澤 洋史, 村中 厚哉, 内山 真伸, 田中 利彦
2. 発表標題 ポリテトラフルオロエチレン配向膜上のビスアゾ色素薄膜における局所的J会合体形成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 利彦, 青山 哲也, 石飛 昌光, 佐藤 未英, ソ ヒス, 川口 純奈, 松本 真哉, 梅澤 洋史, 村中 厚哉, 内山 真伸
2. 発表標題 一軸配向したポリテトラフルオロエチレンの表面に固有な原子溝エピタキシー
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青山 哲也, ソ ヒス, 川口 純奈, 松本 真哉, 石飛 昌光, 梅澤 洋史, 村中 厚哉, 内山 真伸, 田中 利彦
2. 発表標題 ポリテトラフルオロエチレン配向膜上のビスアゾ色素薄膜における局所的J 会合体形成 (II)
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会, 東京
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 利彦, 青山 哲也, 石飛 昌光, 梅澤 洋史, 村中 厚哉, 内山 真伸
2. 発表標題 一軸配向したポリテトラフルオロエチレン表面における原子溝エピタキシーをもたらす分子間相互作用
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会, 東京
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshihiko Tanaka, Masamitsu Ishitobi, Tetsuya Aoyama, Hirohito Umezawa
2. 発表標題 Unique Atomic Groove Epitaxy on Poly(tetrafluoroethylene)
3. 学会等名 E-MRS 2018 Fall Meeting, Warsaw, Poland (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青山哲也, 田中利彦, Heinrich Benoit, Mathevet Fabrice, 松島敏則, 高石和人, 松本真哉, 内山真伸, 安達千波矢, Ribierre Jean Charles
2. 発表標題 ラビングによるチエノキノイド分子のEdge-on/Face-on変換と有機トランジスタ移動度の異方性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tetsuya Aoyama, Toshihiko Tanaka, Benoit Heinrich, Fabrice Mathevet, Toshinori Matsushima, Kazuto Takaishi, Shinya Matsumoto, Masanobu Uchiyama, Chihaya Adachi, Jean-Charles Ribierre
2. 発表標題 Mechanical rubbing-induced edge-on to face-on reorientation and molecular alignment in thienoquinoid transistors
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics (ElecMo19), Paris, France (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青山 哲也, 田中 利彦, Heinrich Benoit, Mathevet Fabrice, 松島 敏則, 高石 和人, 松本 真哉, 内山 真伸, 安達 千波矢, Ribierre Jean-Charles
2. 発表標題 チエノキノイド半導体薄膜におけるラビング温度制御による分子配向度の増大
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会, 東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuya Aoyama, Jian Yu, Hee-Soo So, Junna Kawaguchi, Shinya Matsumoto, Masamitsu Ishitobi, Hirohito Umezawa, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Toshihiko Tanaka
2. 発表標題 Local Spatial Distribution of Molecularly-oriented J-aggregates on Poly(tetrafluoroethylene) Alignment Layers
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青山 哲也, 松島 敏則, 田中 利彦, Benoit Heinrich, Fabrice Mathevet, 村中 厚哉, 高石 和人, 内山 真伸, 松本 真哉, 山形 豊, 安達 千波矢, Jean-Charles Ribierre
2. 発表標題 チエノキノイド分子配向薄膜トランジスタにおける冷間等方圧加圧による移動度向上
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松島 敏則, 江崎 有, 青山 哲也, 安達 千波矢
2. 発表標題 有機膜の密度制御とデバイス応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青山 哲也, 余 健, 村中 厚哉, 石飛 昌光, 梅澤 洋史, 松本 真哉, 内山 真伸, 山形 豊, 田中 利彦
2. 発表標題 分子配向ビスアゾ色素J会合体薄膜における超長波長シフト
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022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
研究 分担 者	田中 利彦 (Tanaka Toshihiko) (10709819)	福島工業高等専門学校・化学・バイオ工学科・教授 (51601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	Univ. Strasbourg	Sorbonne Univ.		
中国	Zhejiang Univ.			