

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：32616

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05217

研究課題名（和文）分子配向と結晶成長を指向した有機半導体成膜法の開発と有機トランジスタへの応用

研究課題名（英文）development of organic semiconductor film deposition methods targeting molecular orientation and crystal growth

研究代表者

酒井 平祐（Sakai, Heisuke）

国土館大学・理工学部・准教授

研究者番号：30580401

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、結晶性や分子配向性の高い有機半導体の細線を描き、高移動度と低電圧駆動が両立したOTFTを実現することを到達目標としてきた。本研究で取り組んだ製膜法によりでは、結晶性の高い有機半導体の細線を引くことに成功した。この方法を応用したOTFTでは、駆動電圧は5V程度であり、移動度については、一般的な成膜方法で作成したOTFTと同程度の結果が得られる場合もあるものの、再現性は低かった。一方で、研究計画段階では予想していなかった結果として、本研究で開発した製膜法を用いると撥液性高分子の上に溶液プロセスにより有機半導体層を製膜しすることを見出したことが挙げられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体を利用した電子デバイスは既存の電子デバイスと比べて、省エネルギー・低コストで作製することができると言われていた。そのためには、溶液プロセスによるデバイス作製技術の確立が必要となる。本研究ではトランジスタなどの電子デバイスに用いる有機半導体の薄膜成膜のための新たな技術として、半導体の細線を引くことができるような技術開発と成膜機構についての研究を進めた。その結果、既存の成膜方法で半導体薄膜を形成し、トランジスタを作製した場合と同等の性能が得られることが分かった。性能は未だばらつきがあるため性能を安定させるための研究は今後の課題となる。一方で、材料の利用効率は概算で10倍程度改善した。

研究成果の概要（英文）：The goal of this research was to create a thin line of organic semiconductors with high crystallinity and molecular orientation, and to realize an OTFT that has both high mobility and low voltage drive. Using the film-forming method developed in this research, we succeeded in drawing thin lines of highly crystalline organic semiconductors. In OTFTs using this method, the driving voltage is approximately 5V, and although mobility results may be comparable to those of OTFTs created using general film-forming methods, reproducibility was low. On the other hand, a result that was not anticipated at the research planning stage was the discovery that using the film-forming method developed in this research, an organic semiconductor layer could be formed on top of a lyophobic polymer by a solution process.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜トランジスタ 有機半導体 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

OTFT において半導体層の製膜法には真空蒸着などのドライプロセス、スピコート法などのウェットプロセスがある。近年では低分子半導体の薄膜をウェットプロセスで製膜し OTFT へ応用する研究が盛んになっている。材料開発や作製技術の改良により低分子の単結晶も製膜可能となり、その移動度も飛躍的に向上してきた^[1]。加えて、素子の低電圧駆動を示す指標の一つである Subthreshold Swing 値 (SS 値) が理論下限値である 60 mV/dec に肉薄し、5 V 程度の電圧で駆動する OTFT も報告されるようになってきている^[2]。溶液から半導体層を製膜する時に溶液と基板のなすメニスカスを利用し、溶液に対してせん断力を働かせると、分子が配向した単結晶が得られる。その単結晶薄膜を利用したトランジスタの移動度は $4.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、薄膜(結晶粒界のある多結晶)の移動度よりも 1~2 桁大きくなること Nature に報告された^[3]。著者らの採用した製膜方法ではブレードを使って基板上全面、あるいは大面積をある程度の幅でベタ塗り製膜する方法である(図 1)。

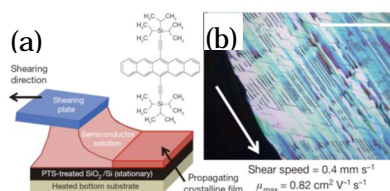


図 1 (a)溶液せん断法の模式図と (b) 単結晶の顕微鏡像。図は参考文献[3]より引用。

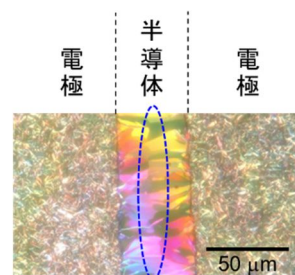


図 2 OTFT のチャネル部分の偏光顕微鏡像

レードを使って基板上全面、あるいは大面積をある程度の幅でベタ塗り製膜する方法である(図 1)。ブレード幅はトランジスタのサイズより大きいいため、材料の利用効率が悪く、必要な箇所にピンポイントで製膜することができないという問題がある。しかし、溶液にせん断力を働かせると結晶性の良い有機半導体薄膜が得られるため、高い移動度をもつ OTFT の作製に有用な方法である。この報告を契機として、製膜法や製膜メカニズムの議論^[4-5]が報告されるようになってきており、非常に注目を浴びる研究分野となってきている。有機半導体薄膜を溶液から作製するには、一般的にはスピコート法が用いられ、OTFT の作製に利用されている。図 2 に作製した OTFT のチャネル部分を上から見た偏光顕微鏡像を示す。半導体層の中央部(破線で囲った箇所)に結晶粒界があることがわかる。これは、スピコート法などの製膜では、溶媒の急激な乾燥により結晶成長が左右の電極より同時に始まることに起因する。この結晶粒界はチャネル内での電荷の移動を妨げるため、その生成を抑制することは OTFT の性能向上に繋がる。

Reference :

- [1] G. Kitahara, et al., Sci. Adv. 6, eabc8847 (2020).
- [2] A. Bilgaiyan, et al., physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters 14, 2000156 (2020).
- [3] G. Giri, et al., Nature 480, 504 (2011).
- [4] Y. Diao, et al., Energy & Environ. Sci. 7, 2145(2014).
- [5] S. Riera-Galindo, et al., ACS omega 3, 2329 (2018).

2. 研究の目的

本研究では、結晶粒界が生じない製膜方法を開発し、高移動度な OTFT の駆動を実現する。ここでは、有機半導体材料や溶液、装置、電極の間に生じるメニスカスを用い、溶液に

働くせん断力と溶媒の気化速度の制御することで、チャンネル部における有機半導体材料の結晶化を促すような製膜技術を確立する。この製膜法においても結晶性の高い薄膜が得られ、細線の長軸方向に沿った分子配向が実現できることを明らかにする。このような薄膜を OTFT の半導体層へと応用し、高移動度と低電圧駆動が両立した OTFT を実現する。

3．研究の方法

前述の通り、本研究では結晶性の高い有機半導体の細線を描き、高移動度と低電圧駆動が両立した OTFT を実現することを到達目標とする。この目的を達成するために研究を3つのワークパッケージ(WP)に分けて進める。

【現状での到達状況】半導体層として TIPS-Pentacene と polystyrene(PS)を混合しスピンコート法により製膜した OTFT を作製すると3V程度の低電圧で駆動する。しかしながら、この方法では、チャンネル部分に結晶粒界が生じ、移動度は高々 $0.3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度に留まる。

【WP1：装置開発】原理検証実験として、細線がひけるような既存の製品を使い手動で製膜し有機半導体の細線を得る。ここで溶液から有機半導体材料の細線を描く際、基板と溶液の間にせん断力が加わるようなノズル先端の形状を採用する。形状の確定には、先に示した先行論文[3]等を参考にし、結晶性の高い有機半導体薄膜の形成を促す。ノズルの移動速度、溶液や基板の温度、製膜雰囲気、基板の表面エネルギーや溶液との濡れ性といったパラメータを多角的に検討し製膜を進め、製膜法の原理検証を進める。ここで得られた知見をもとにノズル形状を改善し製膜する。最終的にはノズルの移動が自動化されることをめざす。ここでは製膜に溶液の連続供給が必要となるため、毛細管現象を使い溶液のタンクから溶液が供給される方式を採用する。

【WP2：分子配向・結晶性評価】製膜した有機半導体の細線の分子配向や結晶性を評価する。特に細線の長軸方向に対し、半導体分子がどのように配向するのかを評価することで、せん断力による分子配向が誘起されることを実証する。具体的には、偏光顕微鏡を使った結晶状態の観察や AFM、XRD や FT-IR、Raman 分光法を用いた評価を想定している。加えて、チャンネル部の断面 TEM/SEM を用いた結晶の評価や元素分布分析により薄膜内での結晶状態を明らかにする。これらの結果を WP1 へとフィードバックし、製膜条件の改善につなげる。

【WP3：OTFT 作製と特性評価】 WP1 や WP2 を通して作製された有機半導体の細線を用いて OTFT を作製する。作製した OTFT の電気特性を評価し、製膜条件や結晶性などとの相関を明らかにし、WP1 の作製条件へとフィードバックする。到達目標として、移動度は $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上とする。現在の方法で我々が得られている値の10倍を目標値とした。素子の作製が予定通り進んだ場合、この OTFT をセンサへと応用することで、OTFT の高性能化がセンサの高感度化へつながることも実証する。

4．研究成果

(1) 細線状の有機半導体薄膜の製膜

本研究により開発した製膜法を用いるとボトムコンタクト型 OTFT のチャンネル部に有機半導体の薄膜が製膜できることが明らかになった。(図3)偏光顕微鏡による観察により、チャンネル部においても有機半導体は結晶化していることが確認された。さらに、当初予期していなかった結果として、チャンネル部(ソースドレイン電極間)において、電荷が流れる方

向に結晶粒界が生じないことが分かった。このような結晶成長はスピコート法による製膜によるもの（図2）と明確に異なる。これは、スピコート法による製膜と比べ、チャンネル部でゆっくりと結晶生成が生じていることなどを示唆している。これらを検証するため、本研究において結晶成長がどのようなメカニズムで進んでいるのかについての解明に取り組んでいる。

この結果については、この結果については、特許として出願した。

(2) OTFT 作製と特性評価

図3で示されているように有機半導体結晶がソースドレイン電極間に結晶粒界が無く生成していること

とは、結晶粒界における電荷の移動の障害が無いため、スピコート法を用いて作製されたOTFTに比べて移動度が向上することを示唆している。しかしながら、現段階ではそのような結果が得られていない。駆動電圧や移動度といったOTFTのパラメーターはスピコート法を用いて作製されたOTFTと同等となった。より一層の性能改善について研究を進めている。

同時にこの製膜法を用いて作製したOTFTを応用したセンサの開発にも取り組んでいる。

(3) 撥液性高分子上への製膜

研究計画段階では予想していなかった結果として、本研究で開発した製膜法を用いると撥液性高分子絶縁層の上に有機半導体層を製膜することが可能であることを見出した点と、その膜はOTFTの作製へ応用することができるということを見出した点を挙げることができる。図4に示すようにソースドレイン電極間のチャンネル部分に有機半導体層が製膜されている。チャンネル部分は撥液性高分子絶縁層の直上であるため、溶液プロセスにおいて半導体溶液との濡れ性が低い。

また、比較用として、同じ撥液性の絶縁層上へスピコート法によって半導体層を作製しても、チャンネル部分に有機半導体層を製膜されなかった。それゆ

えOTFTの駆動も確認できなかった。撥水性の絶縁層を用いているため、スピコートをしていた溶液プロセスで製膜しても、膜ができないのは妥当な結果である。これは、スピコート時に基板を高速回転するため、基板上の半導体溶液がほとんど飛散してしまうことによる。このような撥液性絶縁材料上への製膜性の違いは本研究で開発した製膜法の優位性を示している。この方法で製膜したOTFTの性能について、撥液性ではない高分子絶縁層の上へ同様に製膜した結果と同等の結果も得られている。この結果について、再現性の向上へ向けて研究を進めている。

この結果についても、論文の準備中である。

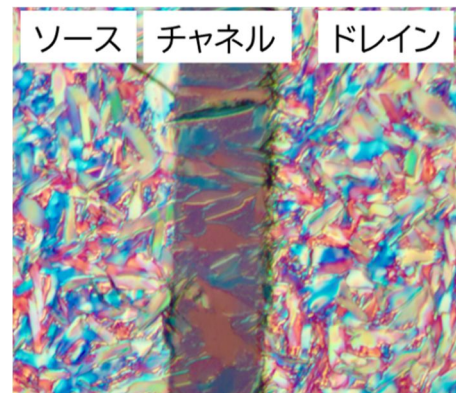


図3 本研究による製膜法を用いて作製した有機半導体膜の偏光顕微鏡像 OTFT 作製のため半導体層の下に電極も製膜されている。チャンネル長は 50 μm

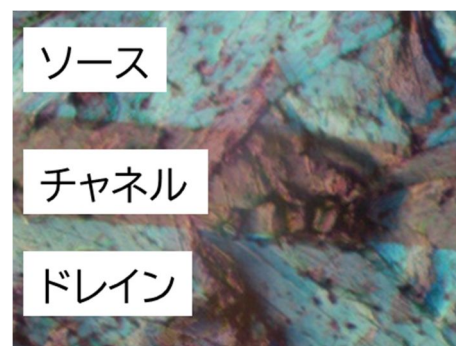


図4 本研究による製膜法を用いて作製した有機半導体膜の偏光顕微鏡像 OTFT 作製のため半導体層の下に電極も製膜されている。チャンネル長は 50 μm 絶縁層は撥液性高分子材料である Cytop

(4) 製膜装置の開発

細線状の有機半導体層を製膜するために、基板とノズルが適切な間隔を保てるような装置の開発に向けて検討を進めている。また、製膜にはノズルを用いるが、この装置に溶液を配液する方法に着目した研究にも着手している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 仲林 裕司、山田 悟、酒井 平祐、鈴木 亮一	4. 巻 11
2. 論文標題 Physical Evaluation of a Mass Ionization Assist Agent via Mist Deposition Method and Its Investigation of the Visualization of Naturally Occurring Poisons in Plants	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 産業応用工学会論文誌	6. 最初と最後の頁 31 ~ 36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12792/jjiaae.11.1.31	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 仲林 裕司、山田 悟、酒井 平祐、鈴木 亮一	4. 巻 9
2. 論文標題 Development and Evaluation of a Surface-Enhanced Raman Scattering Sensor to Detect of Color-Polluted Wastewater	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 産業応用工学会論文誌	6. 最初と最後の頁 153 ~ 159
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12792/jjiaae.9.2.153	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1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Heisuke Sakai
2. 発表標題 Dual-gate low-voltage organic FET for pressure sensing
3. 学会等名 16th International Thin-Film Transistors Conference(ITC2020/2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Heisuke Sakai, Olamikunle O. Ogunleye, Hideyuki Murata	4. 発行年 2023年
2. 出版社 WILEY	5. 総ページ数 24
3. 書名 Organic and Inorganic Materials Based Sensors Chapter 30	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 半導体素子の製造方法および半導体層の成膜方法	発明者 酒井 平祐	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-126683	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------