

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390076

研究課題名(和文)高配向性絶縁膜上での有機半導体分子の配向制御とその有機TFTへの応用

研究課題名(英文)Control of Organic Semiconductor Molecular Orientation on Highly-Oriented Insulating Film and its Application to Organic TFTs

研究代表者

飯村 靖文(IIMURA, YASUFUMI)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10201302

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文):有機TFTの高性能化には、無機材料では実現不可能な有機材料固有の性質の積極利用が重要である。本研究では有機TFTで重要となるゲート絶縁膜に強力な分子配向制御機能を付与し、キャリア移動度の向上のための作製基盤技術の開発を目指し、主に以下の二点の成果を得た。(1)有機TFTのゲート絶縁膜として分子垂直配向性絶縁膜を用いる場合、その絶縁膜と有機半導体分子間の相互作用が弱い分子配向性膜が移動度向上に有利である。(2)有機TFTのゲート絶縁膜として分子平行配向性絶縁膜を用いる場合、その絶縁膜と有機半導体分子間の相互作用が強い分子配向性膜を利用し、その配向処理方向を最適化することで移動度の向上を図れる。

研究成果の概要(英文):For realizing high-performance organic TFTs, characteristic properties of organic materials that is unfeasible in the inorganic materials should be utilized. From this view point, this work is conducted to develop fabrication processes of high-performance organic TFTs by using a gate insulating film with molecular alignment capability. From the work, I mainly obtained the following two conclusions: (1) When using a gate insulating film with vertical molecular alignment capability in organic TFTs, a good performance of an organic TFT is obtained by using a gate insulating film having a weak interaction with organic semiconductor molecules. (2) When using a gate insulating film with parallel molecular alignment capability in organic TFTs, a good performance of an organic TFT is obtained by using a gate insulating film having a strong interaction with organic semiconductor molecules and by selecting a proper alignment direction of the organic molecules.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：有機TFT 分子配向制御 機能性ゲート絶縁膜 光配向処理

1. 研究開始当初の背景

高移動度を示す有機 TFT 実現の試みは、これまで主に二つの方法を用いて行われてきた。第一は方法として、本質的に高いキャリア移動度を示す有機材料を用いる事で行われてきた。一方、有機半導体層と境界面を形成し、導電チャンネル形成に重要な働きをするゲート絶縁膜の重要性も認識されていた。このため第二の方法として、ゲート絶縁膜材料の最適化や SAM 膜（低表面エネルギー化）を用いた絶縁膜表面の修飾による移動度向上が報告され、ペンタセンを用いた有機半導体においてキャリア移動度が $2\text{cm}^2/\text{Vs}$ を越えるような有機 TFT が報告された。また、高分子ゲート絶縁膜表面にラビング処理や光配向処理を行うことで、ゲート絶縁膜上の有機半導体分子の配向制御を行い、移動度の向上を目指した研究が報告された。

2. 研究の目的

本研究においては、有機 TFT で重要となる有機ゲート絶縁膜に強力な配向制御機能を付与することで、その絶縁膜上に堆積される有機半導体分子層の配向制御を行う事で、高移動度を有する有機 TFT 素子のプラスチック基板上への作製基盤技術の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、電気的・光学的異方性を有する UV 重合型液晶性高分子膜等を利用して、基板上に強力な分子配向場を形成し、その分子配向場を利用して有機 TFT 素子の移動度向上を図る。ここで、下地基板として用いる分子配向性高分子膜を TFT 素子のゲート絶縁膜に利用することで、より高機能なゲート絶縁膜材料の開発を行う。

4. 研究成果

(1) 有機分子の垂直配向特性を有する UV 重合性液晶高分子膜の評価

図1は、UV 重合型液晶性高分子膜 (UCL-018:DIC 社製) への紫外線照射量と熱処理に対する絶縁性の変化を示した結果である。この結果より、UV 重合型液晶性高分子膜への紫外線照射後熱処理 (100°C, 10min) を行うことで、高分子膜の絶縁性がさらに向上することがわかった。紫外線露光量や熱処理によりリーク電流が強く依存することから、高分子膜中の深い準位 (DTL) に起因するプール・フレネル伝導がリーク電流の一つの原因と考えられる。そこで、熱刺激電流 (TSC) 測定法を用いた高分子膜中の DTL の定量評価を行った。TSC 信号の波形解析より、TSC 信号は二つのトラップ準位からなっており、

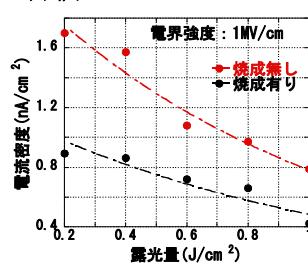


図1

そのトラップ準位の深さは $T_1=0.40\text{eV}$ と $T_2=0.72\text{eV}$ であることがわかった。測定試料用いた電極材料 (Ag, ITO) は正孔注入材料として知られていることから、算出したトラップ準位の値は高分子膜の HOMO 準位からのエネルギーで (正孔トラップ準位) あることが推測される。

図2は、それぞれのトラップ準位に対する電流量 (トラップ準位密度に比例) の UV 照射量依存性を示す。この結果より、UV 照射量が増すに従い、 T_1 のトラップ準位量が減少 (T_2 の欠陥量はほぼ一定) する。また熱処理を行うことで、 T_1 および T_2 トラップ準位とも減少傾向にあった。

以上の実験結果より、UV 重合型液晶性高分子膜でのリーク電流の起源をとして高分子膜の要因としてプー

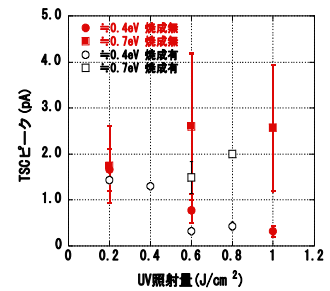


図2

ール・フレネル伝導を考えた場合、その膜への UV 照射や熱処理により比較的浅いホールトラップ準位の密度が減少しリーク電流の減少 (絶縁性の改善) が生じたと結論できる。今回使用した UV 重合型液晶性高分子材料は、紫外線吸収により重合反応を引起す官能基 (アクリレート) を有している。この官能基は、UV 照射や熱処理によりその数を減少することが知られており、このことからリーク電流の原因が官能基に起因するトラップ準位 T_1 の減少であると結論した。

図1で示した電流測定の結果より、この高分子膜は比較的絶縁性が高く、さらに大きな光学的異方性を有することから、分子配向機能を有する有機 TFT のゲート絶縁膜として使用可能であると結論できる。

(2) 垂直分子配向性有機絶縁上への有機半導体薄膜の作製と有機 TFT 特性

2-1) 有機半導体としてペンタセンを用いた場合

評価した有機 TFT の構造を図3に示す。ITO ゲート電極上に絶縁膜として、 Ta_2O_5 を RF スパッタリング法にて成膜し、さ

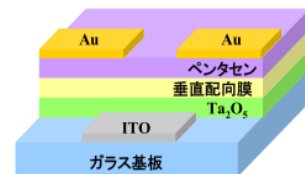


図3

さらにその上にイミド化率の異なる四種類の液晶垂直配向膜 (図4の下図) をスピコート法により成膜した。有機半導体層としては、ペンタセン (図4の上図) を昇華蒸着し、ソースドレイン電極には Au を用いた。作製した TFT のチャンネル長及び幅は、1mm及び $50\mu\text{m}$ であった。配向膜の評価には表面エネルギー測定を用い、また TFT の評価には C-V

及びI-V測定法を用いた。さらに、垂直配向膜基板上のペンタセン薄膜の評価として、表面形状をAFMで、その結晶性をXRD測定で行った。図4に示すように、今回用いた垂直配向膜分子は長鎖アルキル基を有しており、有機TFT特性向上に用いられるSAM膜と同様な働きをすることが期待できる。

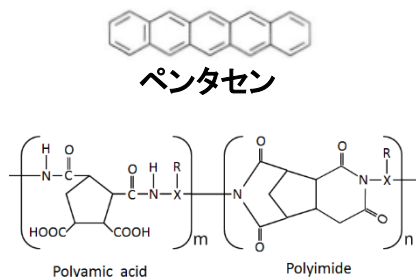


図4

図5は、垂直配向膜の主鎖部のイミド化率の違いによる配向膜の表面エネルギーと、その配向膜を用いたTFTの移動度との関係を示す。図より、配向膜主鎖のイミド化率に比例して配向膜の表面エネルギーは上昇する。一方TFTの移動度は、イミド化率（表面エネルギー）の上昇に伴い低下する傾向を示した。表面修飾を行わないTa₂O₅ゲート絶縁膜を用いたTFTの移動度が0.3cm²/Vs程度である事を考えると、適当な垂直配向膜を用いることで大幅な移動度の向上を図れることを明らかにした。また、絶縁膜表面の修飾に用いる垂直配向膜の主鎖

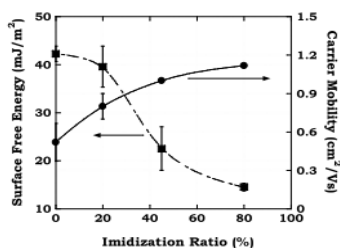


図5

成分はポリイミド（表面エネルギー低）よりもポリアミック酸状態（表面エネルギー高）である方がTFTの移動度という観点からは有利であるということがわかる。これは、表面修飾層からペンタセン分子が受ける配向規制力に起因する絶縁膜表面近傍のペンタセン層中におけるストレスの違いが大きく寄与していると考えられる。AFMによる表面形状測定からは、すべてのペンタセン薄膜試料のグレインサイズは0.3μm程度とほとんど変化が見られなかった。

一方、ペンタセン薄膜の結晶性には大きな違いが観測され（X線回折測定より）、イミド化率が増加するにつれてペンタセン結晶の結晶性の低下（ペンタセン分子の配向方位の乱れ）が生じていることが明らかになった。

以上の結果より、高移動度を得るための表面修飾膜（垂直配向膜）には、その上に堆積する有機分子に対して弱い配向規制力（表面エネルギーの低い）の膜がよいという結論に達した。

2-2) 有機半導体としてジブチルペンタセ

ンを用いた場合

用いたTFT素子構造は、図3で示した構造と同様である。ただし、ゲート絶縁膜としては、(1)RFスパッタリング法で堆積したTa₂O₅上に表面修飾膜として液晶垂直配向膜（JALS-204：2-1で最大移動度を示した表面修飾膜）を塗布した二層膜；(2)UV重合型液晶性高分子膜（UCL-018）で、基板へ塗布後UV照射(1J/cm²)を行い高分子化した膜の二種類である。UCL-018に関しては、光学軸が基板に対して垂直配向した光学異方性薄膜で、液晶等の有機分子を垂直配向させる能力がある。

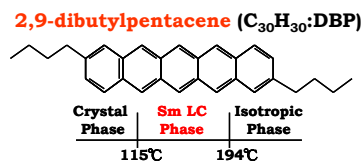


図6

表1は、JALS-204とUCL-018の二種類のゲート絶縁膜上にDBPを蒸着させた場合の

表1

Substrate	Phase	X-Ray Intensity	FWHM
JALS-204	Crystal	Low	Large
	LC	High	Small
UCL-018	Crystal	Low	Medium
	LC	Medium	Medium

XRD測定の結果である。

DBPの結晶性はJALS-204上に液晶相で蒸着させた場合が最も良好であった。一方UCL-018の場合、JALS-204の結果気比べ結晶性の劣化が観測された。この結果は、UCL-018膜からの分子配向規制力（DBP分子を垂直に配向させようとする力）がJALS-204膜からの分子配向規制力より非常に強く、UCL-018膜近傍でのDBP層中の大きなストレスに起因すると思われる。

表2

Gate Insulator	Phase	Mobility (cm ² /Vs)	I _{on} /I _{off}
JALS-204	Crystal	~8 × 10 ⁻³	~7 × 10 ²
	LC	~3 × 10 ⁻¹	~2 × 10 ³
Ta ₂ O ₅	Crystal	—	—
	LC	~2 × 10 ⁻²	~1 × 10 ⁴

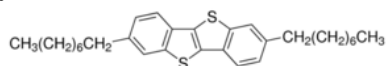
表2は、ゲート絶縁膜に二層膜とUCL-018を用いた場合の、DBP蒸着温度の違いによるTFT移動度の変化を示している。ゲート絶縁膜がUCL-018の場合の移動度は、液晶相では2 × 10⁻²cm²/Vs（蒸着温度：190°C）と比較的高い移動度であった。一方二層膜を用いた場合の移動度は、液晶相で蒸着温度を190°Cに上昇することで3 × 10⁻¹cm²/Vsと、結晶相の場合の移動度より二桁程度向上した。この結果より、DBPを有機半導体として用いる場合、絶縁膜基板への蒸着温度をできるだけ高い温度（液晶状態）で行うことで、高品質の有機TFTを作製可能であることが示された。

以上の結果より、ゲート絶縁膜として垂直配向規制力を有する高分子膜を用いて高い移動度を得るためには、その上に堆積される有機分子の配向方位を強制しない（相互作用の小さい）膜がよい結果を示す事がわかった。この理由は、下地膜からの有機半導体分子への強制的な配向規制力は、有機半導体膜の境

界面近傍に大きなストレスを与え、その結晶性を悪化させるからである。

(3) 平行分子配向性有機絶縁上への有機半導体薄膜の作製と有機 TFT 特性

TFT のゲート絶縁膜として用いた高分子膜はポリイミド系高分子膜で、その分子内に UV 反応基を有する光配向膜 (IPS-1) である。この高分子膜に偏光 UV 光を照射すると (波長 : 313nm, 照射量 : 1J/cm²), 照射偏光方向と垂直方向に液晶分子を基板に対して平行配向する特性を有している。有機半導体材料としては、ペンタセンと C8-BTBT (図 7) を用いた。C8-BTBT に関しては、この材料が液晶性を示すことから、真空蒸着により薄膜堆積後、アニーリング処理を行う事で C8-BTBT の分子配向を促進した。また TFT の構造は、図 3 で示した構造と同様である。TFT の評価には、C-V 及び I-V 測定法を用いた。さらに、薄膜評価として表面形状を AFM で、その分子配向及び結晶性を XRD 測定で行った。



C8-BTBT分子構造

図 7

3-1) 有機半導体としてペンタセンを用いた場合

まず XRD 測定 (Out of plane 測定) の結果より、ペンタセン分子は平行分子配向性絶縁膜 (IPS-1) 上でも、上述した垂直分子配向性絶縁膜と同様なほぼ基板面にその分子軸を垂直に配向しており、大きな分子配向特性の違いは見られなかった。

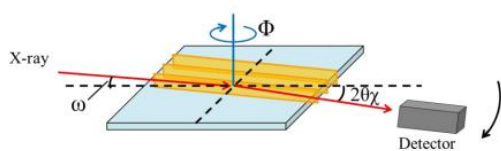


図 8

次に、基板面内配向特性の影響を調べるため、図 8 に示す XRD の In-plane 測定 (Φ スキャン) を行った。図 9 は、ペンタセン結晶の (200) 回折面に起因する回折ピークの方位角 (Φ スキャン) 依存性である。この面を XRD 測定で選択した理由は、ペンタセン結晶構造の b 軸方向と平行であるため、結晶方位の見極めが容易になるからである。ここで測定に際しては、の方位が X 線の入射方向が絶縁膜

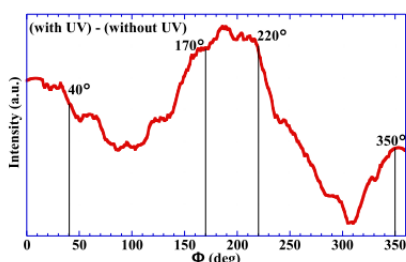


図 9

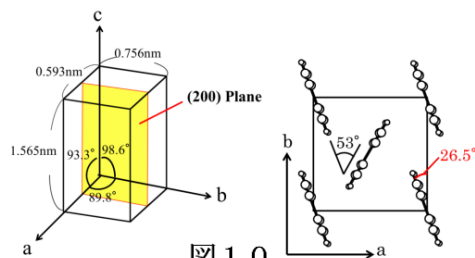


図 10

基板に照射した UV 直線偏光の方位と平行になるときを $\Phi=0^\circ$ とした。この結果より、ペンタセン薄膜の面内異方性が確認でき、IPS-1 光配向膜からの強い分子配向作用が働いていることがわかる。

ペンタセンのユニットセルは、図 10 の左図のようになっており、また b 軸とペンタセンの分子面のなす角度は図 10 の右図のようになっていいる。ペンタセン結晶は三斜晶系と呼ばれる構造をとっているが、a 軸と b 軸のなす角度がほぼ直角である。また、図 10 のように b 軸とペンタセンの分子面のなす角度はヘリンボーン角の半分の約 26.5° である。以上のような結晶方位の関係と Φ スキャンの結果 (図 9) を比較することで、ペンタセン分子の配向方位と照射 UV 光の偏光方位との関係を見積もることができる。その結果を図 11 に示す。ヘリンボーン構造は等価な分子面が二方向存在するため、ペンタセンの分子面が配向されている二つの領域 (領域 A と領域 B) が基板内に点在していると考えられる。それぞれ領域では、ペンタセン分子が照射 UV 偏光方向に並んでいると考えられる。

XRD の Φ スキャン測定により、IPS-1 に偏

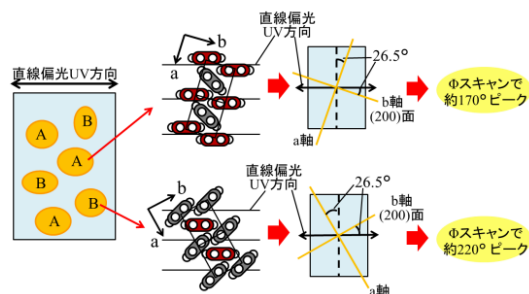


図 11

光 UV 照射による分子配向処理をすることでペンタセンの結晶構造に異方性が確認できた。このことから、ペンタセン分子の分子配向を制御することで、大きな移動度の異方性観察が可能と考えられる。

そこで図 12 に示すように、IPS-1 に照射する直線偏光 UV を 30° 刻みに変化し TFT を作製しその移動度測定を行った。その測定結果を、図 13 に示す。この結果より、IPS-1 に照射する直線偏光 UV 光の偏光角度に依存して、その移動度が大きく変化してい

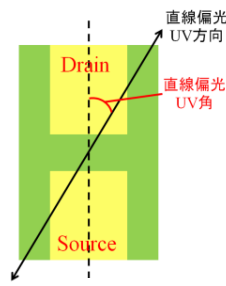


図 12

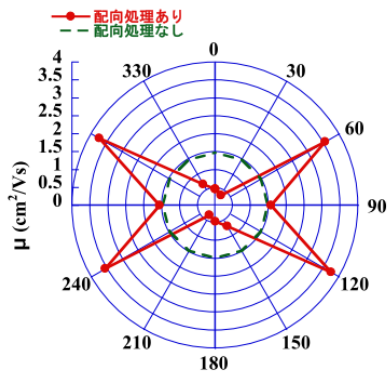


図 1 3

ることがわかる。移動度の最大値は角度が 120° のときの $3.7\text{cm}^2/\text{Vs}$ で、最小値は 30° のとき $0.32\text{cm}^2/\text{Vs}$ と、約 10 倍の大きな違いが観測できた。光配向処理なしの IPS-1 を用いた TFT での移動度が $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であることを考えると、観測された大きな移動度の異方性は、ペンタセン分子の分子配向方位の制御を光配向制御膜 (IPS-1) で達成できたことを示している。

3-2) 有機半導体として C8-BTBT を用いた場合

C8-BTBT 結晶の結晶構造は、図 1 0 で示したペンタセン結晶と同様なヘリンボーン構造をとる。そこで、C8-BTBT 分子の分子配向特性の評価には (XRD の Φ スキャン測定) ペンタセンの場合と同様な (200) 回折面を用いた。

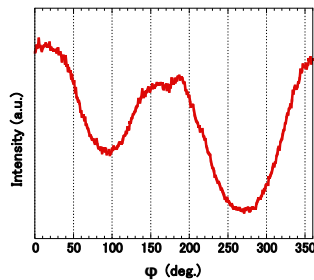


図 1 4

その結果を図 1 4 に示す。この Φ スキャンの結果から明らかなように、偏光 UV 光処理した IPS-1 上では C8-BTBT 分子は、ペンタセン分子と同様な大きな異方的分子配向に特性を示した。さらに回折強度の角度分布より、C8-BTBT 分子の分子配向方位は、ほぼペンタセン分子の場合と同様であることがわかった。

さらに移動度の値においても大きな方位依存性が観測され (図 1 5), C8-BTBT 分子にお

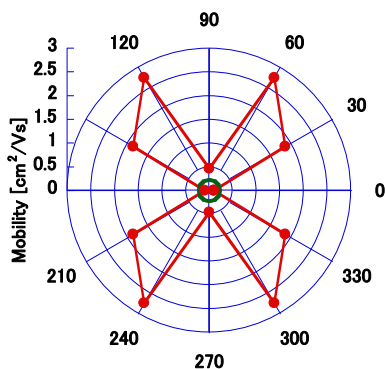


図 1 5

いても分子配向方位を制御することで移動度の大きな向上を達成できることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T. Houryu and Y. Iimura, Effect of Imidization Ratio of Polymer Gate Insulators on Carrier Mobility of Pentacene-based Organic Thin Film Transistors, Mol.Cryst.Liq.Cryst., (in press)
- ② 遠藤翼、沖元慈、徳久博昭、飯村靖文 “分子配向性有機絶縁膜上への有機半導体薄膜の作製とその有機 TFT 特性への影響” 電子情報通信学会技術研究報告 115 巻 (2016) 77-80. (査読なし)

[学会発表] (計 6 件)

国際会議

- ① Y.Nagatsuka, H.Tokuhisa, Y.Iimura, “High-Performance Organic TFTs with an Organic Gate Insulator having Molecular Alignment Capability”, Proc. Of IDW'14, Vol.21 (Dec. 3-5, 2014, Toki Messe Niigata Convention Center, Niigata, Japan) 352-353
- ② S. Inoue, K. Obayashi, Y. Iimura, “LC Alignment on a New Photo-Alignment Material with Liquid Crystalline Properties”, Proc. Of IDW'13, Vol.20 (Dec. 4-6, 2013, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan) 84-87

国内会議

- ① 遠藤翼、飯村靖文 “分子配向性有機絶縁膜上への有機半導体薄膜の作製とその有機 TFT 特性への影響” 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会 (電子情報通信学会等) 2016 年 1 月 28 日~1 月 29 日 (金) 富山大学五福キャンパス
- ② 遠藤翼、沖元慈、徳久博昭、飯村靖文 “分子配向性有機絶縁膜上への有機半導体薄膜の作製とその有機 TFT 特性への影響” 日本液晶学会討論会 2015 年 9 月 7 日~9 月 9 日 東京工業大学 すすかけ台キャンパス
- ③ 長塚裕樹、飯村靖文、徳久博昭 “有機分子配向制御技術を用いた高性能有機 TFT の研究” 日本液晶学会討論会 2014 年 9 月 8 日~9 月 10 日 島根県松江市くまびきメッセ
- ④ 井上翔史、○大林恒介、飯村靖文 “新規な光配向膜材料を用いた液晶配向制御の研究” 日本液晶学会討論会 2013 年 9 月 8 日~9 月 10 日 大阪大学豊中キャンパス

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯村 靖文 (IIMURA Yasufumi)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10201302

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：