

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03982

研究課題名(和文) 液晶溶媒を用いた高移動度有機半導体単結晶薄膜の液相エピタキシャル成長

研究課題名(英文) Epitaxial growth of high-mobility organic semiconductor single crystal films using liquid crystal solvent

研究代表者

藤掛 英夫 (FUJIKAKE, HIDEO)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20643331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：今後の情報化社会を先導するフレキシブルエレクトロニクスを構築するためには、真空成膜やフォトリソグラフィとは異なり、容易に塗布・印刷で形成できて、柔軟構造の高移動度有機半導体の単結晶が必要となる。そこで、まず従来の摩擦配向膜付きガラス基板に可溶性有機半導体の液晶溶液を塗布することで、単結晶の析出成長を確認した。さらに、配向の面内制御が容易で平坦な光配向膜上に塗布することで、単結晶膜の方位を制御した。この単結晶膜の形成は、分子配向を伴う配向膜面からの層状成長に起因すると思われる。析出した単結晶を用いてトランジスタを試作して、移動度の異方性を評価した。これにより、トランジスタ応用の設計指針を得た。

研究成果の概要(英文)：For establishing flexible electronics leading future information society, flexible high-mobility organic semiconductor single crystals will be necessary, which can be easily obtained by coating and printing unlike conventional vacuum deposition and photolithography. At first, single crystal growth of soluble organic semiconductor was confirmed by coating a liquid crystal solution of the organic semiconductor on a conventional rubbed alignment layer of a glass substrate. Furthermore, it was shown that the single crystal orientation can be determined by a more-flat photo-alignment layer which can easily control in-plane orientation. It is thought that the formation of this single crystal film is due to layered growth from the alignment layer surface. Finally, an organic transistor was fabricated using the segregated single crystal, and the anisotropy of charge mobility was measured. As a result, the design method of organic semiconductor was obtained for transistor application.

研究分野：画像電子工学

キーワード：可溶性有機半導体 液晶溶媒 光配光膜 塗布 単結晶成長 X線構造解析 有機トランジスタ 電荷移動度

## 1. 研究開始当初の背景

今後の情報化社会を先導する次世代のフレキシブルエレクトロニクスを構築するためには、柔軟構造の有機半導体が必要になる。有機半導体からなる電子デバイスは、優れた柔軟性からフレキシブルなディスプレイやセンサーへの応用が期待されており、曲面の多い生活環境への適応性が高い。また、巻き取りや折り畳みなどにより情報機器の携帯性が飛躍的に向上するとともに、ウェアブル端末として人への装着も可能となる。さらには、リアルタイムで健康情報を管理するヘルスケア分野や、多くの電子機器が無線ネットワークで連動する社会構想 (IoT) にも役立つと考えられる。

様々な有機半導体の中でも可溶性有機半導体は、有機溶媒に対する可溶性を助長する適度な長さのアルキル基と、電荷移動を高める分子パッキングに優れた電子共役環を含む。そのため、大規模な製造設備を必要とする真空成膜やフォトリソグラフィとは異なり、簡便かつ低コストの印刷・塗布製法が導入可能である。さらに可溶性有機半導体は高移動度のため、ディスプレイ・センサーはもとより微細化・高密度化が求められる増幅回路・論理回路に欠かせない電界効果トランジスタへの応用が期待されている。そのため、今後の情報化社会のコアデバイスになる可能性がある。

しかし、一般に有機半導体の電荷移動には分子構造に由来する異方性があるため、成膜時には結晶方位を的確に制御する必要がある。また移動度を高めるためには、分子配列の欠陥や乱れで電荷トラップが生じて電荷移動が遅くなる多結晶や非晶質でなく、無欠陥の単結晶が理想的である。

そのため、これまで溶液塗布法による有機半導体の結晶化も進められている。例えば、エッジキャスト法は、事前に作製した微細な壁状保持構造の脇に半導体溶液を塗布して

溶媒揮発面を制御する方法である。この場合、配向性に優れた結晶薄膜が得られる。しかし、微小構造物の作製が煩雑な工程のフォトリソグラフィを必要とするため、さらに簡便なデバイス作製が望まれる。また、スピンコート時の溶液の流れにより結晶方位が制御されたとの報告もある。しかし、任意の部位の可溶性有機半導体単結晶の結晶軸方位を安定に制御できる塗布工程は見いだされていない。

それに対して、筆者らは可溶性有機半導体の単結晶成長の結晶軸を制御するため、細長い分子が自発的に配向する液晶の溶媒を用いることを提案している。これまでに、半導体溶液を高分子配向膜で挟むことで単結晶の育成に成功している。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、可溶性有機半導体溶液を配向膜上に塗布することにより、単結晶薄膜の結晶方位を制御する技術を構築して、有機トランジスタに応用することを目的とした。液晶溶媒の分子配向は、基板上に塗布した分子配向性高分子の配向膜で自在に制御でき、有機半導体と配向膜表面の分子間相互作用を利用することで、エピタキシャル的な層状単結晶成長が可能となると予想される。これにより、トランジスタ応用に向けて結晶軸方位を制御した高移動度の単結晶薄膜形成が期待できる。

## 3. 研究の方法

本研究では、以下の実験手順により個々の現象を確認しながら、最終目標を達成することとした。

まず、可溶性有機半導体 (C<sub>6</sub>BTBT : Benzothienobenzothiophene) を液晶溶液 (5CB: 4-pentyl-4'-Cyanobiphenyl) に溶解した溶液を作製する。それぞれの分子構造を図1に示す。

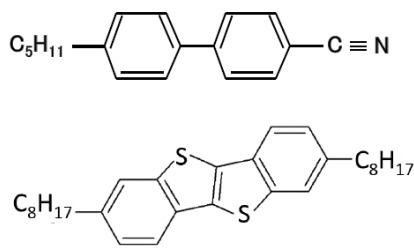


図1 液晶溶媒(上)と可溶性有機半導体(下)の分子構造

有機半導体の溶液の分子配向が析出する結晶の方位に及ぼす影響を確認するため、これまでディスプレイ用途で多用されてきた摩擦処理済みのポリイミド配向膜に溶液を塗布する。ここでは、有機半導体を加熱溶解し、加熱スピコーターにより塗布する。その後、室温への冷却により、溶液を過飽和状態にすることで有機半導体の析出を促して、単結晶の成長を試みる。これにより、塗布工程でも単結晶化が可能となることを示す。

次に、高分子表面が偏光紫外線を吸収して分子構造が異方性化する光配向膜上を用いる。光配向膜は、摩擦配向膜に比べて平坦性が優れるとともに、垂直に照射する紫外線の偏光方向を変えることで、塗布溶液の分子配向を容易に制御できる(水平配向処理)。ここでは、ガラス基板上に設けられた光配向膜上に、有機半導体溶液を加熱した状態で塗布する(図2)。塗布された溶液は、室温に戻されて結晶化が促進され、液晶溶媒は他の溶媒や揮発により取り除かれる。これにより、光配向膜を用いて単結晶方位が任意に制御できることを示す。

最後に、有機トランジスタの作製に有利な有機半導体の単結晶薄板を得るため、ゲート絶縁膜として酸化膜( $\text{SiO}_2$ )を設けたSi基板(p型ドープでゲート電極として使用)に光配向膜を塗布して、偏光紫外線を照射することで水平配向処理を施す。次に、有機半導体溶液(6wt%)を光配向膜上に塗布して、単結

晶を育成する。残留した溶媒は低真空環境下で強制的に揮発させて除去する。さらに、有機半導体上にソース・ドレイン電極(Au)を低温蒸着で形成することで、ボトムゲート・トップコンタクト型の有機トランジスタ(図3)を作製して、出力特性や伝達特性などの基礎的電気特性を評価する。

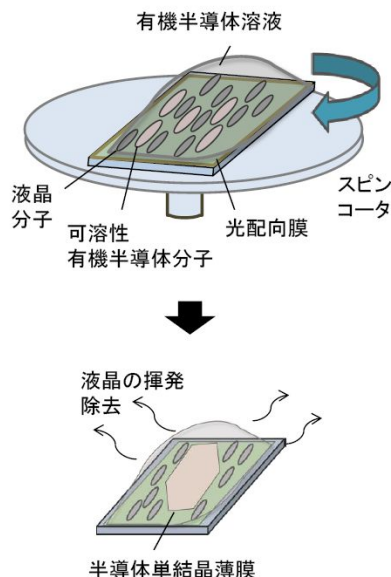


図2 塗布法と光配向膜を用いた単結晶成長

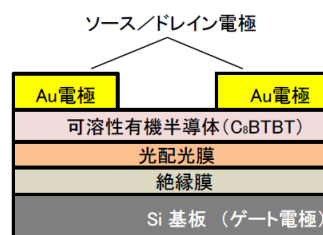


図3 試作する有機トランジスタの基本構造

#### 4. 研究成果

半導体溶液を摩擦配向膜に塗布したところ、溶液の配向が確認された。さらに、液晶溶媒の揮発により溶液体積が減るのに伴って、溶液が配向膜状に凝集するものの、有機半導体が析出するのが確認できた。この有機半導体を偏光板で挟んで光学的な透過率を観察したところ、有機半導体が液晶配向方向に屈折率異方性を示すことが分かつ

た。これは、析出した有機半導体が単結晶であることを意味する。

さらに、溶液を光配向膜上に塗布した場合でも、結晶形態が異方性化した薄板状の単結晶形成が認められた。溶液中の単結晶形成には、結晶核の発生と成長の過程があり、それらを配向制御した溶液と配向膜表面で制御できたことになる。得られた単結晶は、表面平坦性にも優れており、原子間力顕微鏡により層状成長に基づく分子ステップも確認された。これにより、光配向膜に照射する紫外線の偏光方向を面内で変えることで、単結晶薄膜の結晶方位を制御できることを明らかにした。

光配光膜を用いて作製した単結晶（図4）において、X線による面外・面内回折測定を行った。その結果、有機半導体の細長い分子の長軸は基板面からわずかに傾いているもののほぼ垂直で、c軸方向の分子間隔は、従来の有機溶媒で結晶を作製した場合に比べて狭くなることが分かった。この場合、有機半導体のアルキル基が、液晶配向方向に強く曲げられている可能性がある（図5）。

その一方、面内の分子配置は液晶配向に平行および垂直方向に、それぞれb軸（およそ分子面の積層方向）およびa軸（b軸に垂直方向）となることが分かった。

析出した有機半導体を用いて作製したトランジスタにおいて、ゲート電圧を変えながら、ドレイン電流を測定することにより、電荷移動度を測定した。移動度を計算した結果、b軸の移動度は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上に達した。次に、ドレイン・ソース電極の方向を違って測定することで、単結晶における電荷移動度の異方性を評価した。その結果、b軸方位の移動度はa軸方位の約2倍となり、高い値となることが分かった。

これにより、液晶溶媒により形成した有機半導体単結晶を用いてトランジスタを作製する場合、b軸方位に電荷が走行するゲート

チャンネルを形成する必要があることが明らかになった（図6）。

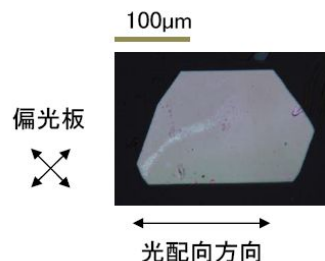


図4 塗布法で形成された有機半導体単結晶

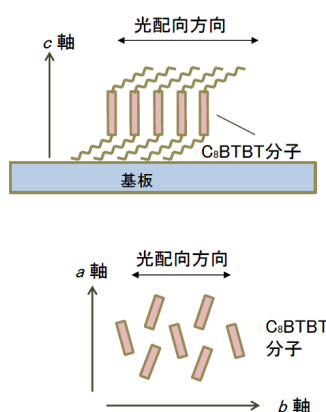


図5 液晶溶媒で形成された結晶構造

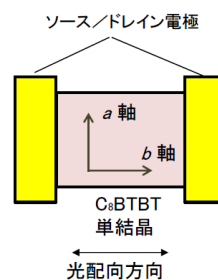


図6 単結晶有機トランジスタの設計指針

## 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1件)

Tomoya Matsuzaki, Yosei Shibata, Risa Takeda, Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake Single crystalline growth of a soluble organic semiconductor in a parallel aligned liquid crystal solvent using rubbing-treated polyimide films Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, vol.56, 2016, no.1, pp.011601-1

-011601-5

〔学会発表〕(計 8 件)

武田理紗、柴田陽生、石鍋隆宏、藤掛英夫  
液晶溶媒で結晶方位が制御された C8BTBT 単  
結晶トランジスタの作製  
応用物理学会春季学術講演会、17p-P6-9  
2018 年 3 月 17 日、ベルサール高田馬場(東京  
都新宿区)

Risa Takeda, Yosei Shibata, Takahiro  
Ishinabe, Hideo Fujikake  
Formation of C8BTBT Single Crystal Thin  
Films by Coating Liquid Crystal and  
Organic Semiconductor Solution on  
Photo-alignment Layer  
International Display Workshops, FMCp1-8L,  
pp.554-555  
2016 年 12 月 8 日, 福岡国際会議場(福岡県  
福岡市)

柴田陽生、松崎智也、石鍋隆宏、藤掛英夫  
水平配向液晶中で成長した C8BTBT 有機半導  
体単結晶膜の構造解析  
日本液晶学会討論会、PB63  
2016 年 9 月 5 日、大阪工業大学(大阪府旭区)

Yosei Shibata, Tomoya Matsuzaki,  
Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake  
Anisotropic Growth and Structural  
Analysis of Single Crystal Using Liquid  
Crystal Solvent Molecular for Alignment  
Controlled Organic Transistors  
SID International Symposium, P-200L,  
pp.1543-1546.  
2016 年 5 月 26 日, Moscone Conventional  
Center (San Francisco City, USA)

柴田陽生、松崎智也、石鍋隆宏、藤掛英夫  
液晶溶媒により成長した C8BTBT 単結晶膜に  
おける結晶軸方位の評価  
応用物理学会春季学術講演会、19p-W242-4、  
p.10-210  
2016 年 3 月 19 日、東京工業大学(東京都目  
黒区)

武田理紗、柴田陽生、石鍋隆宏、藤掛英夫  
光配向膜と液晶溶媒を用いた有機半導体単  
結晶成長  
映像情報メディア学会発光型/非発光型ディ  
スプレイ合同研究会、vol.40、no.2、pp.81-84  
2016 年 1 月 29 日、富山大学(富山県富山市)

Tomoya Matsuzaki, Takahiro Ishinabe,  
Hideo Fujikake

Large-Area Uniform Film Formation and  
Optical Anisotropy of Soluble Organic  
Semiconductor Single Crystals in Liquid  
Crystal Solutions  
International Display Workshops, FMCp1-8L,  
pp.453-454.  
2015 年 12 月 10 日, 大津プリンスホテル(滋  
賀県大津市)

松崎智也、石鍋隆宏、藤掛英夫  
液晶溶媒中で成長させた可溶性有機半導体  
単結晶の光学異方性  
日本液晶学会討論会、PB67  
2015 年 9 月 7 日、東京工業大学(神奈川県大  
津市)

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
藤掛 英夫 (FUJIKAKE Hideo)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20643331
- (2) 研究分担者  
石鍋 隆宏 (ISHINABE Takahiro)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 30361132
- (3) 研究分担者  
柴田 陽生 (SHIBATA Yosei)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70771880