

令和元年6月24日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18882

研究課題名(和文)液晶の結晶化によるソフトクリスタルの創成と塗布型薄膜単結晶電子デバイスへの応用

研究課題名(英文) Soft crystal based on crystallization of liquid crystal and its application to printable thin-film single-crystalline electronic devices

研究代表者

尾崎 雅則(Ozaki, Masanori)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50204186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：液晶を、その柔軟さを担保したまま結晶化することにより、オンゲストロームオーダーの高い電子秩序とメートルスケールの分子配列秩序を両立するソフトクリスタルの実現を目指して、柔軟な側鎖を持ちフタロシアニン骨格を有する有機半導体のバーコート法による分子配列制御を試みた。その結果、単結晶薄膜の結晶方位、分子パッキング方向をX線構造解析により明らかにし、種結晶を用いた接種凍結を行い多形制御を実現した。また、スピンコート法により作製した薄膜多結晶に溶媒蒸気処理を施すことにより、結晶多形転移を示すことを見だし、理論上高いキャリア移動度が期待できる型単結晶薄膜の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、液晶の自己組織的な分子配向性を電子デバイスへ応用する研究が盛んになっている。しかしながら、液晶の分子配列はナノオーダー秩序であり光学デバイスには十分であるが、オンゲストロームオーダーの秩序が求められる電子デバイス応用には不十分である。そこで本研究では、液晶と結晶のさらに中間的な状態としてソフトクリスタルの新しい概念を導入することにより、印刷法の一つであるバーコート法により結晶方位の制御された薄膜単結晶が実現できた。さらに、種結晶を用いた接種凍結法や溶媒媒介転移法により電子移動度の高い単結晶薄膜を実現できることを明らかにした。これにより高性能有機電子デバイスの実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Upon crystallizing while maintaining the flexibility of the liquid crystal, we aimed to realize a soft crystal that has both a fine molecular packing and a large area molecular alignment order. In order to realize the purpose, the molecular arrangement of the organic semiconductor having a phthalocyanine core and flexible side-chains was controlled using the bar coat method. As a result, the crystal orientation and molecular packing direction in the single crystal thin film were evaluated using X-ray diffraction analysis. When crystallizing the bar-coated thin film by the inoculation freezing method, control of polymorphism can be realized by adding seed crystals. It was found that the transition between polymorphs occurs by exposing a thin film polycrystal to solvent vapor. As a result, we succeeded in growing an n -phase single crystal thin film in which theoretically high carrier mobility is predicted.

研究分野：電子工学

キーワード：液晶 有機半導体 結晶 結晶多形 接種凍結 溶媒媒介転移

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、有機物の溶液を印刷法などにより塗布することによって、トランジスタや太陽電池、発光ダイオードなどが実現できる「有機半導体」が脚光を浴びている。この有機半導体は、ペンキを塗るように安価・簡便に電子デバイスが実現できるだけでなく、環境負荷が少なく人に優しい次世代のエレクトロニクスとして注目されている。その有機半導体の性能を決める最も重要な要素は分子の配列制御である。すなわち、高い電子移動度を実現するためには、隣接する分子間に波動関数の重なりが生じるほどに密な分子スタックが求められ、しかも分子間の相対的位置関係も極めて需要である。しかしながら、有機材料の最大の魅力である印刷プロセスで、そのような最適な分子配列制御を行うことは極めて難しい。

一方、液晶は、液体と結晶の双方の性質を兼ね備え、流動性および自己組織性があるがゆえに、秩序の伝搬が起こり基板表面の配向処理によってメートルサイズの一様分子配列（モノドメイン）が実現でき、この液晶の自己組織的な分子配向性を電子デバイスへ応用する研究が盛んになっている。しかしながら、液晶の分子配列はナノオーダー秩序であり光学デバイスには十分であるが、オンゲストロームオーダーの秩序が求められる電子デバイス応用を考えた場合、液晶の分子配列では不十分である。

近年、結晶でありながら分子配列構造に柔軟性をもち、わずかな外場に応答し、しかも自己組織的に分子配列方位を制御することができる「ソフトクリスタル」の概念が提唱され、我々もその発現機構の解明を進めている。「ソフトクリスタル」は、結晶であるため緻密な分子パッキングを形成するにも関わらず、溶媒処理や外部刺激などにより、その分子配列構造が変化したり、周囲の配向処理にしたがって大面積・一様な分子配列構造を実現できるなど、その結晶の性質を飛躍的に改善できる可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、液晶と結晶のさらに中間的な状態としてとらえた「ソフトクリスタル」の電子デバイス応用を提案する。すなわち、分子間相互作用と運動性の精密制御に焦点を当て、液晶を、その柔軟さを担保したまま結晶化することにより、電子材料として求められるÅオーダーの高い電子秩序と、自己組織化によるメートルスケールの分子配列秩序を両立するソフトクリスタルの実現を目的とする。さらに、高い電子性伝導を示す液晶性有機半導体から、印刷プロセスにより大面積単結晶薄膜を作製し、従来の塗布型有機半導体を凌ぐ高性能なプリンタブル電子デバイスの実現を目指す。

3. 研究の方法

我々は、バーコート法で作製した薄膜の結晶方位制御を、種結晶添加、接種凍結法、溶媒媒介転移法などの様々な方法で試みた。図1に示すように、太さ数十ミクロン程度の細線を巻き付けたワイヤーバーを用いて溶液を塗布するバーコート法を用いて、一様に配向した薄膜単結晶を作製した。試料を溶かす溶媒の揮発性、基板温度、掃引速度を調整することにより、カラム軸（*b* 軸）がバーの掃引方向に沿って配列した厚さ数十 nm～数百 nm のβ型薄膜単結晶を得ることができた。この場合、溶媒の揮発速度に合わせてバーを低速掃引することによって溶液のメニスカス領域からリオトロピック液晶状態を経てエピタキシャル成長しているものと考えられる。なお、側鎖長 $n = 5$ の $C5PcH_2$ を用いることによりα型単結晶を得ることもできる。

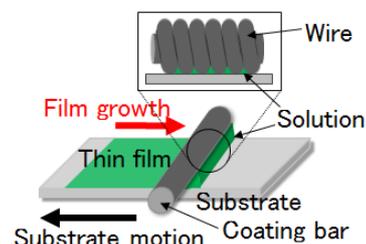


図1. バーコート法の模式図

4. 研究成果

(1) バーコート成膜法における種結晶を用いた結晶多形の選択成長

バーコート法を用いて、 $C5PcH_2$ の結晶多形を選択的に結晶成長させるための成膜条件を検討した。成膜時に $C5PcH_2$ のα型またはβ型種結晶をあらかじめ基板上に配置することにより、異なる性質の薄膜が形成された。GIWAXS法により得られたX線回折像を解析し、薄膜中の結晶構造はあらかじめ基板上に配置した種結晶の結晶構造と同一であり、 $C5PcH_2$ のカラム軸がワイヤーバーの掃引方向と平行となるように配向することが明らかとなった。すなわち、バーコート成膜時に種結晶を用いることにより、種結晶と同じ結晶構造を有する配向薄膜を選択的に作製することに成功した。

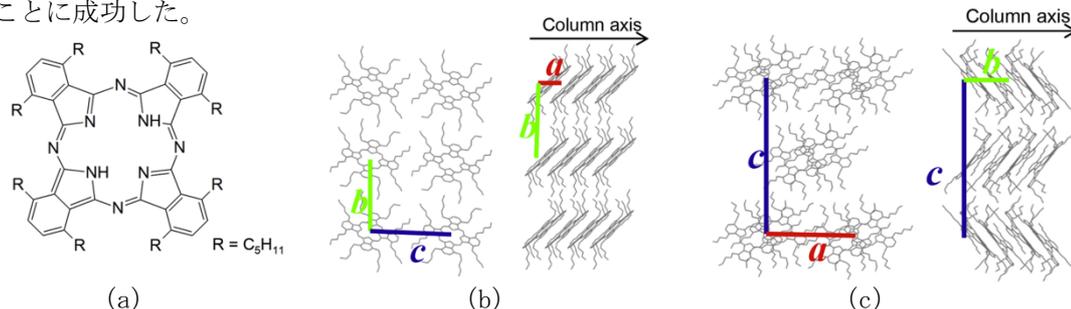


図2 $C5PcH_2$ の分子構造 (a) と、(b) α型および (c) β型の結晶構造

種結晶を配置しない場合は、 α 型、 β 型のいずれにも属さない結晶構造の薄膜が得られた。その結晶構造を同定するため、GIWAXS法により得られたX線回折像から結晶構造を仮定し、そのフーリエ変換像のピーク強度比と測定データの強度比を比較した。その結果、得られた薄膜中における結晶構造は、 β 型構造と比較して中心分子の位置が僅かにシフトした新たな結晶系であると結論づけた。

この手法を応用することにより、溶媒、成膜温度、バー掃引速度などを最適化することにより poly(3-hexylthiophene) (P3HT) の高配向薄膜を得ることも成功した。P3HT は高い結晶性の薄膜を形成するが、結晶方位をそろえることは容易ではなく、今回の手法は電子デバイスの高性能化に有用であると考えている。なお、この場合もリオトロピックな液晶状態が寄与しているものと考えられる。

(2) 溶媒媒介転移法による高品質 α 型単結晶薄膜の作製

図2に示したC5PcH₂の側鎖長を $n=6$ としたC6PcH₂のコート膜は β 型の結晶構造のみを取るが、溶媒蒸気に曝すことにより α 型へ多形転移(溶媒媒介転移)することを過去の研究で明らかにしている。本研究ではその転移条件の最適化を図った。その結果、処理温度に関しては、30°C以下の温度で β 型から α 型へ転移し、その中でも30°Cで最大の単結晶ドメインを得ることができた。結晶方位は、 α 型の(001)面が基板に平行に成長していることがわかった。

β 型結晶はヘリンボーン構造をとるのに対して、 α 型結晶は分子が一様平行に配列した分子パッキング構造を形成する。その結果、図3(c)の挿入図に示すように基板を $\phi = -35^\circ$ 傾けた状態では、極めて良好な二色性が確認できた(780nmにおける二色性比=62)。

さらに、 α 型単結晶を活性層として用いたボトムゲートボトムコンタクト型トランジスタを作製し、0.27cm²/Vsの正孔移動度を得た。

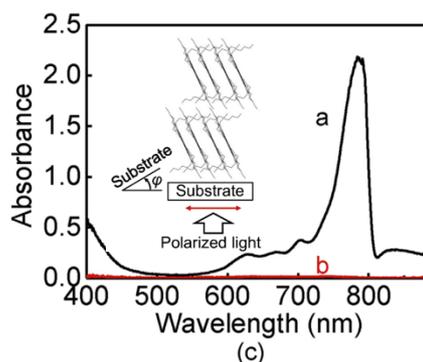
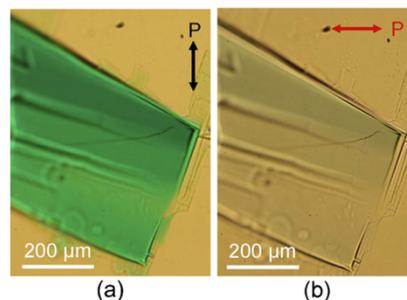


図3. α 型C6PcH₂薄膜結晶の偏光顕微鏡写真と偏光吸収スペクトル

(3) 接種凍結法による配向薄膜選択的作製

フタロシアニン誘導体C6PcH₂やその類縁体(フタロシアニン環内の一つの窒素原子を炭素原子に置換したもの)であるC6TBTAPH₂は接種凍結に伴い一軸配向薄膜が得られることをこれまで報告してきた。一方、上述のように、バーコート法による配向薄膜の作製において、種結晶を添加することで異なる結晶構造の薄膜を選択的に作製できた。そこで我々は、種結晶を用いて接種凍結を施したC6TBTAPH₂配向薄膜を作製し、微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)により結晶構造解析を行った。

C6TBTAPH₂の薄膜をスピンコート法により作製し、薄膜を液晶相まで加熱した後、過冷却液晶状態まで冷却した。過冷却液晶状態においてC6TBTAPH₂もしくはC6PcH₂の種結晶を薄膜に接触させて接種凍結を誘発させ、結晶相の薄膜を得た。

図4に作製した薄膜の偏光顕微鏡像を示す。どちらの種結晶を接触させた場合においても、分子配向薄膜が得られたが、種結晶の違いにより異なるテクスチャが観察された。GIWAXS測定により得られたX線回折像を図5に示す。C6TBTAPH₂の種結晶を接触させて作製した薄膜では、 $Q_{xy} = 3.03 \text{ nm}^{-1}$ (20.75 Å)、 $Q_z = 3.55 \text{ nm}^{-1}$ (17.66 Å)に回折ピークを検出した。これらのピークはC6TBTAPH₂の β 型単結晶構造に対応しており、(011)面が基板面外方向に向いていることが明らかになった。C6PcH₂の種結晶を接触させて作製した薄膜では、 $Q_{xy} = 3.04 \text{ nm}^{-1}$ (20.64 Å)、 $Q_z = 3.41 \text{ nm}^{-1}$ (18.40 Å)に回折ピークを検出した。これらのピークは、報告されているC6TBTAPH₂の結晶構造と一致せず、未知の結晶多形の存在が示唆された。

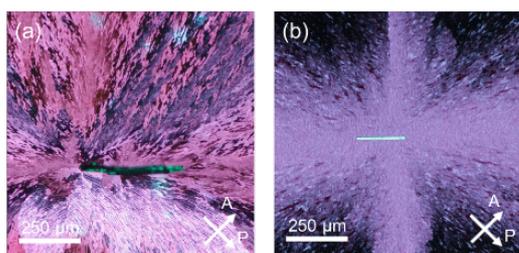


図4. (a)C6TBTAPH₂および(b)C6PcH₂を種結晶として作製したC6TBTAPH₂薄膜の偏光顕微鏡写真

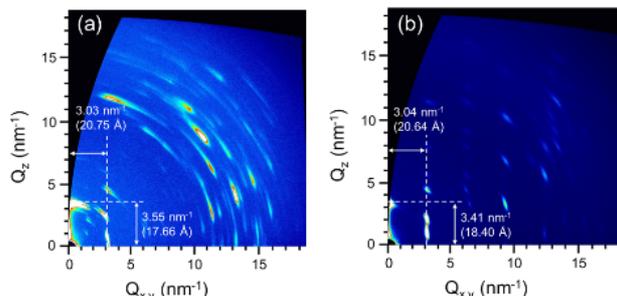


図5. (a)C6TBTAPH₂および(b)C6PcH₂を種結晶として作製したC6TBTAPH₂薄膜のX線回折像

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① T. Kitagawa, M. Fujisaki, S. Nagano, N. Tohnai, A. Fujii, and M. Ozaki, “Homo/hetero-epitaxial growth in tetrabenzotriazaporphyrin derivative thin film fabricated by contact freezing method with seed crystal”, *Applied Physics Express*, 査読あり, vol.12, No.5, 2019, 051011 (6 pages)
DOI: 10.7567/1882-0786/ab15bb
- ② Y. Yabuuchi, G. Uzurano, M. Nakatani, A. Fujii, and M. Ozaki, “Uniaxial orientation of poly(3-hexylthiophene) in thin films fabricated by bar-coating method”, 査読あり, *Japanese J. Applied Physics*, vol.58, No.SB (2019) SBBG04 (5pages)
DOI: 10.7567/1347-4065/aafb5d
- ③ M. Ozaki, M. Yoneya, Y. Shimizu, and A. Fujii, “Carrier transport and device applications of the organic semiconductor based on liquid crystalline non-peripheral octaalkyl phthalocyanine”, *Liquid Crystals*, 査読あり, vol.45, Issue 13-15 (2018) pp. 2376-2389
DOI: 10.1080/02678292.2018.1530375
- ④ M. Nakatani, M. Ohmori, S. Nagano, A. Fujii, and M. Ozaki, “Selective crystal growth in bar-coating process of polymorphic pentyl- substituted phthalocyanine thin film”, *Organic Electronics*, 査読あり, vol.62, 2018, pp. 241-247
DOI: 10.1016/j.orgel.2018.08.019
- ⑤ M. Ohmori, Y. Nishikawa, A. Fujii, and M. Ozaki, “Homeotropic alignment of non-peripheral octahexyl phthalocyanine in thin film and its photovoltaic properties”, *Japanese J. Applied Physics*, 査読あり, vol.57, No.8S3, 2018, 08RE02 (6 pages)
DOI: 10.7567/JJAP.57.08RE02
- ⑥ Y. Anzai, T. Higashi, H. Kajii, A. Fujii, and M. Ozaki, “Single-crystalline thin-film growth via solution-mediated polymorphic transformation of octahexyl-substituted phthalocyanine and its optical anisotropy”, *Organic Electronics*, 査読あり, vol.60, 2018, pp. 16-21
DOI: 10.1016/j.orgel.2018.05.029
- ⑦ Y. Nishikawa, Y. Nakata, S. Ikehara, A. Fujii, and M. Ozaki, “Evaluation of ambipolar carrier mobility in alkyl-substituted phthalocyanine thin film”, *J. Photonics for Energy*, 査読あり, vol.8, No.3, 2018, 032214 (9 pages)
DOI: 10.1117/1.JPE.8.032214
- ⑧ K. Watanabe, K. Watanabe, N. Tohnai, H. Itani, Y. Shimizu, A. Fujii, and M. Ozaki, “Ambipolar carrier transport properties and molecular packing structure of octahexyl-substituted copper phthalocyanine”, *Japanese J. Applied Physics*, 査読あり, vol.57, No.4S, 2018, 04FL01 (4 pages)
DOI: 10.7567/JJAP.57.04FL01
- ⑨ T. Kitagawa, M. F. Ramanarivo, A. Fujii, and M. Ozaki, “Polymer blend effect on molecular alignment induced by contact freezing of mesogenic phthalocyanine”, *Japanese J. Applied Physics*, 査読あり, vol.57, No.4S, 2018, 04FL09 (5 pages)
DOI: 10.7567/JJAP.57.04FL09
- ⑩ M. Ohmori, M. Nakatani, H. Kajii, A. Miyamoto, M. Yoneya, A. Fujii, and M. Ozaki, “Fabrication of field-effect transistor utilizing oriented thin film of octahexyl-substituted phthalocyanine and its electrical anisotropy based on columnar structure”, *Japanese J. Applied Physics*, 査読あり, vol.57, No.3S2, 2018, 03EH10 (5 pages)
DOI: 10.7567/JJAP.57.03EH10
- ⑪ Y. Nakata, T. Usui, Y. Nishikawa, F. Nekelson, Y. Shimizu, A. Fujii, and M. Ozaki, “Sandwich-cell-type bulk-heterojunction organic solar cells utilizing liquid crystalline phthalocyanine”, *Japanese J. Applied Physics*, 査読あり, vol.57, No.3S2, 2018, 03EJ03 (5 pages)
DOI: 10.7567/JJAP.57.03EJ03

[学会発表] (計 2 4 件)

- ① M. Ozaki, 他, “Carrier transport and molecular packing control of organic semiconductors based on liquid-crystalline non-peripheral octaalkylphthalocyanine”, MRS Spring Meeting, (国際学会), 2019年4月22日～25日, Poenix (アリゾナ)
- ② 北川貴大, 他, 「接種凍結法によるテトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体の配向薄膜作製における種結晶添加効果」, 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年3月9～12日, 東京工業大学 (東京)
- ③ 藪内湧太, 他, 「バーコート法により作製した π 共役系高分子一軸配向薄膜における光学的・電氣的異方性の評価」, 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年3月9～12日, 東京工業大学 (東京)
- ④ 鶉野弦也, 他, 「バーコート法による tert-butyl 置換フタロシアニン配向薄膜の作製」, 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年3月9～12日, 東京工業大学 (東京)
- ⑤ A. Fujii, 他, “Solution-process fabrication and anisotropic properties of uniaxially oriented thin film utilizing polymorphic alkyl-substituted phthalocyanines”, India-Japan Workshop on Biomolecular

- Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation-2018, (国際学会), 2018 年 12 月 6 日～9 日, New Dehli (インド)
- ⑥ 藪内湧太、他, 「バーコート法によるチオフェン系 π 共役高分子の一軸分子配向薄膜の作製」, 平成 30 年電気関係学会関西連合大会, 2018 年 12 月 1 日～2 日, 大阪工業大学 (大阪)
 - ⑦ T.Kitagawa, 他, “Single-crystalline thin film growth utilizing supercooled liquid crystalline state of alkyl-substituted phthalocyanine”, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), (国際学会), 2018 年 7 月 22 日～27 日, 京都国際会議場 (京都)
 - ⑧ Y.Anzai, 他, “Solution-mediated polymorphic transformation and optical anisotropy in alkyl-substituted phthalocyanine thin film”, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), (国際学会), 2018 年 7 月 22 日～27 日, 京都国際会議場 (京都)
 - ⑨ M.Nakatani, 他, “Selective crystal growth in bar-coated thin film of polymorphic alkyl-substituted phthalocyanine”, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), (国際学会), 2018 年 7 月 22 日～27 日, 京都国際会議場 (京都)
 - ⑩ A. Fujii, 他, “Sandwich-cell-type organic solar cells utilizing columnar liquid crystalline phthalocyanine”, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), (国際学会), 2018 年 7 月 22 日～27 日, 京都国際会議場 (京都)
 - ⑪ A. Fujii, 他, “Single-crystalline thin-film fabrication and optical anisotropy of alkyl-substituted phthalocyanines”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018 (ICSM2018), (国際学会), 2018 年 7 月 1 日～6 日, 釜山 (韓国)
 - ⑫ 大森雅志、他, 「アルキルフタロシアニンの結晶多形と結晶間熱相転移挙動」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日～20 日, 早稲田大学 (東京)
 - ⑬ 北川貴大、他, 「接種凍結法により作製される高分子添加液晶性フタロシアニン配向薄膜におけるクラック抑制効果」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日～20 日, 早稲田大学 (東京)
 - ⑭ 安西佑策、他, 「溶液媒介多形転移により作製したフタロシアニン誘導体単結晶薄膜の光学異方性と電気的性質」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日～20 日, 早稲田大学 (東京)
 - ⑮ M.Ohmori, 他, “Three-dimensional X-ray crystal structure analysis and electrical anisotropy of solution-processed oriented thin film utilizing liquid crystalline phthalocyanine”, SPIE Photonics West 2018, (国際学会), 2018 年 1 月 22 日～27 日, Moscone center (サンフランシスコ)
 - ⑯ 安西佑策、他, 「溶液媒介多形転移によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長と電気的性質」, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017 年 12 月 5 日～6 日, 開港記念会館 (横浜)
 - ⑰ 北川貴大、他, 「接種凍結を利用した液晶性フタロシアニン配向薄膜の作製における高分子添加効果」, 平成 29 年電気関係学会関西連合大会, 2017 年 11 月 25 日～26 日, 近畿大学 (大阪)
 - ⑱ 中谷光宏、他, 「結晶成長を伴うペンチルフタロシアニンのバーコート製膜における多形選択性」, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2017 年 11 月 17 日, 大阪大学(大阪)
 - ⑲ A. Fujii, 他, “Fabrication of single-crystalline thin-film utilizing liquid-crystalline alkyl-substituted phthalocyanine”, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2017), (国際学会), 2017 年 9 月 19 日～22 日, 仙台国際センター (仙台)
 - ⑳ 中谷光宏、他, 「結晶多形を有するペンチルフタロシアニンのバーコート薄膜における分子配向および結晶構造評価」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 5 日～8 日, 福岡国際会議場 (福岡)

[その他]

ホームページ等

<http://opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp/httpdocs/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。