

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750176

研究課題名（和文） 延伸法による高配向 π 共役高分子薄膜の作製と有機デバイスへの新規展開研究課題名（英文） Fabrication of organic electronics devices based on highly oriented π -conjugated polymers

研究代表者

安田 剛 (YASUDA TAKESHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・太陽光発電材料ユニット・主任研究員

研究者番号：30380710

研究成果の概要（和文）： π 共役高分子の材料として有機デバイスで良く用いられている結晶性の rr-P3HT、液晶性の PFO、アモルファス性の MEH-PPV を用い、5 倍延伸した場合、いずれの材料においても偏光吸収の異方性を示し、延伸方向と平行に π 共役主鎖を配向させることに成功した。5 倍延伸 rr-P3HT 薄膜を用いた有機電界効果トランジスタの正孔移動度は、高分子主鎖と平行で $2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、高分子主鎖と垂直で $8.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられた。これより π 共役主鎖に沿ったキャリア移動度が 3.4 倍大きいことが分かった。

研究成果の概要（英文）：Very large anisotropy of the absorption peaks was shown in rr-P3HT, PFO and MEH-PPV films which form polycrystalline, liquid crystalline and amorphous state, respectively. So, it is concluded that almost all π -conjugated polymers can be highly oriented parallel to the stretching direction. The field-effect hole mobility of oriented rr-P3HT in a current flow parallel to the stretching direction was larger by a factor of 3.4 compared to that perpendicular to the stretching direction. These results indicate that charge transport via the π -conjugated rr-P3HT chains is advantageous in the stretch-oriented rr-P3HT film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：有機デバイス

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機トランジスタ、有機デバイス、有機導体、高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

研究課題に着目した背景を主目的である有機電界効果トランジスタ（有機 FET）と関連して記述する。有機 FET はソース・ドレイン電極間の電流を絶縁膜を介した第 3 の電極（ゲート電極）の電圧によりコントロールするスイッチ、増幅素子であり、大電流で高速

動作を行うには高移動度の有機半導体が必要とされる。有機 FET の歴史は約 26 年前に始まり、 π 共役高分子のポリアセチレンを半導体に用いた有機 FET が報告された。しかし、これらの π 共役高分子を用いた有機 FET は、分子配向を制御していないため特性が低く着目されなかった。

これ以後、世界中で有機 FET の実用化に向けた研究が地道に行われてきた。そして、1997 年に低分子のペンタセン多結晶薄膜において正孔移動度 $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、このアモルファスシリコンと同程度の移動度の実現が有機 FET の研究開発を加速させる発端となった。さらに低分子のルブレノ単結晶を用いた有機 FET において移動度 $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が 2007 年に発表され、現状の有機デバイスの特性及び物理、物性研究において低分子が一步リードしている。

しかし低分子は有機溶媒に難溶性であり、単結晶をデバイスとして応用する場合、大面積化及び薄膜化が困難という問題が生じる。現在では溶液より薄膜化した高分子の立体規則ポリチオフェン誘導体で隣接分子との π 電子の重なりを利用し移動度 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、低分子の真空蒸着ペンタセン多結晶薄膜の移動度に迫っているが、高分子材料は有機溶剤に可溶にして印刷法やインクジェット法のような低コスト法が適用可能という利点のみ追求され、低分子材料に比べ結晶性が悪くデバイス特性が劣るといった背景があった。

2. 研究の目的

本研究では、 π 共役高分子の歴史的な開発、発展経緯を踏まえ、高分子の優位性を再構築し、 π 共役高分子が現在の有機エレクトロニクスの主流材料である低分子系材料を遥かに超える可能性を示すことを目標とする。具体的には低分子有機半導体でのキャリア輸送の主流である隣接分子間の π 電子の重なり介してのキャリア輸送の限界（移動度 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度）を打破するため、延伸により高度に配向した π 共役高分子集合体の主鎖方向キャリア輸送を利用し、低分子を超える有機 FET の可能性を検証する。以上のことは長い歴史を有する高分子加工技術を用いた π 共役高分子の共役拡張方法と申請者により確立した有機 FET 作製技術を組み合わせることで検証可能である。

3. 研究の方法

研究方法として、導電性高分子ポリアニン (PANI) 薄膜の導電率向上を延伸により実証した予備実験を記載する。基板として用いる絶縁性のポリプロピレン (PP) のフィルム上に PANI をスピコート法で薄膜を形成する。この PP/PANI 積層フィルムを図 1 写真の一軸延伸機にセットし、材料の酸化防止のため窒素ガスを充填し、PP 軟化温度付近の 170°C に加熱して延伸を行い、冷却することで配向高分子薄膜が得られる。この方法の利点は、高分子基板 PP と共に目的の π 共役高分子を延伸する為、延伸後の形態も扱い易い薄膜の状態に配向 π 共役高分子が得られる

点である。表 1 に示すように 15 倍の延伸により得られる PANI 薄膜の延伸方向の導電率は延伸前と比較して 1100 倍であり、高分子主鎖が電流方向に並ぶことで、劇的に導電率が向上していることが分かる。キャリア密度が不変と考えると、この導電率の向上は移動度の向上と考えて良く、高い移動度が必要である有機 FET に延伸した π 共役高分子を有機半導体層として用いることで、非常に高性能の有機 FET が作製出来るはずである。



図 1 高分子延伸前 (左)、後 (右) の写真

表 1. Pani 延伸薄膜の延伸倍率と延伸方向での導電率

サンプル	導電率 (S/cm)
無延伸 (170°C加熱)	6.5×10^{-2}
5倍延伸 (170°C加熱)	2.0
10倍延伸 (170°C加熱)	12.3
15倍延伸 (170°C加熱)	71.5

4. 研究成果

(1) 延伸配向薄膜作製に適した π 共役高分子の探索

まずは高分子、低分子との比較実験として、低分子で代表的なペンタセンを PP 基板上に真空蒸着を行い 217 nm 薄膜の 5 倍延伸を行った。その AFM 像では図 2 に示すように延伸前は多結晶の連続膜であったが、延伸後は海島状に結晶が点在しており、加工性という点で低分子は大きく劣っている。

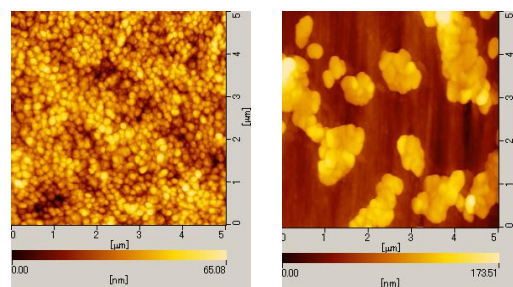


図 2. ペンタセン蒸着膜の表面 AFM 像 (左図 延伸前、右図 5 倍延伸後)

π 共役高分子は、現在の有機エレクトロニクスで良く用いられている結晶性の rr-P3HT、液晶性の PF0、アモルファス性の MEH-PPV を延伸材料として試した。それぞれの材料をこれまでと同じ手法で 5 倍延伸した場合の偏光

吸収スペクトルを図3に示す。いずれの材料においても偏光吸収の異方性を示し、延伸方向と平行に π 共役主鎖が配向していることが分かる。高分子の配向薄膜作製手法には様々な方法があるが、上記3つの結晶、液晶、アモルファス性薄膜いずれをも高度に配向させる手法は無く、延伸法が配向薄膜作製法として極めて優れていることを証明した。

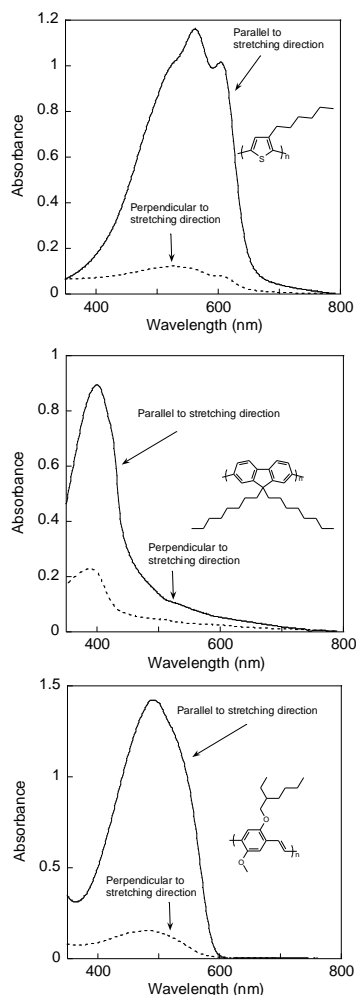


図3. 5倍延伸した π 共役高分子薄膜の偏光吸収スペクトル、上から順にrr-P3HT、PFO、MEH-PPV

(2) ポリチオフェン延伸膜のトランジスタへの応用

この配向薄膜の中で有機FET材料として一般的なrr-P3HTを用いて図4に示すトップゲート型の有機FETを作製した。絶縁膜には溶媒を用いないで製膜出来るパリレンCを用いている。これによりrr-P3HT配向薄膜を乱すことなくデバイス作製が可能となる。ソース・ドレイン電極の配置は延伸方向と平行(π 共役主鎖に沿って)に電流が流れる位置、及び延伸方向と垂直に電流が流れる位置になるように金電極を蒸着した。トランジスタ飽和電流より求めた平行方向での正孔移動度は $2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、延伸方向と垂

直に電流を流した場合の移動度 ($8.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と比較して3.4倍である。様々な方法により作製したrr-P3HT配向薄膜を用いた有機FETにおいても移動度の異方性が確認され、いずれの場合も π 共役主鎖に沿ったキャリア移動度が大きいことが報告されており、延伸配向法で作製したrr-P3HT配向薄膜トランジスタも同様の傾向を示すことが分かった。しかしながら移動度の値では、絶縁膜 SiO_2 上にスピンコート法により作製したrr-P3HT無配向薄膜において $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が報告されていることを考えると、延伸配向による共役主鎖方向の伝導が十分に活かされていない。これは今回のデバイス構造では、AFMで観察している表面(図5、5倍延伸では最大高低差122nmの筋状の模様)が、絶縁膜との界面であり、その界面がキャリア伝導のチャンネルである。界面にここまで大きな凹凸を有していると、絶縁膜との密着性、筋間でのキャリアトラップ等、キャリア移動度に対し様々な問題が生じていると予想される。

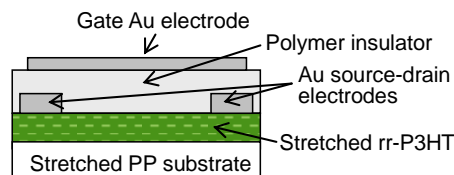


図4. 本研究で採用したトップゲート型有機トランジスタ構造

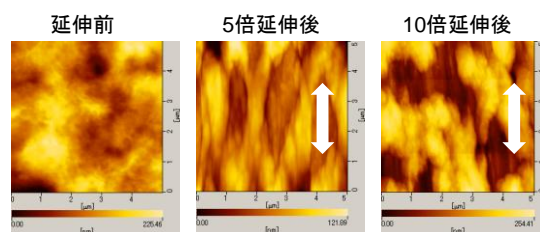


図5. rr-P3HT薄膜の延伸前後での表面AFM像。10倍延伸は延伸方向の結晶間に大きなギャップが観測され、この薄膜を用いた有機トランジスタの移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下であった。

以上のrr-P3HTの表面凹凸を軽減するために、アルキル鎖の長いrr-P3DDTを用いることにした。rr-P3HTの融点は 212°C であり、アルキル鎖を長くしたrr-P3DDTでは融点が 166°C まで下がり、延伸時の温度としているPP基板の軟化温度 170°C に近くなる。5倍延伸前後の表面AFM像では狙い通り、rr-P3DDTが溶解しながら延伸された為、筋状の観測はされず表面凹凸が軽減している(図6)。しかしながら、配向も緩和されている為、偏光吸収の2色比は3.4でこれまでの材料で一番低い。これらの薄膜を用いrr-P3HTと同じ構造で有機FETを作製し、図7に示すように比率

と移動度で評価を行うと、延伸していない薄膜と比較して1桁の移動度向上に成功した。

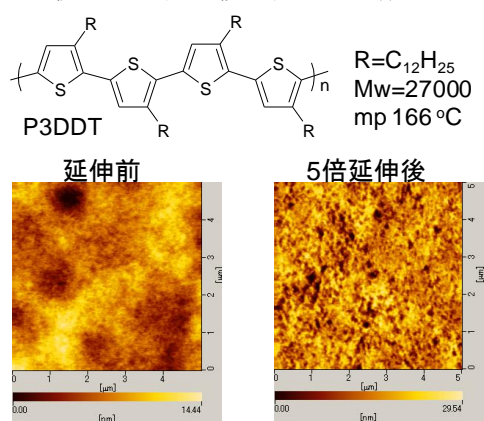


図 6. rr-P3DDT の構造式、延伸前の表面 AFM 像、5 倍延伸後の表面 AFM 像

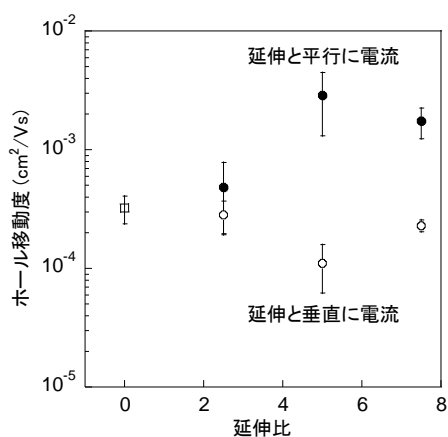


図 7. rr-P3DDT 正孔移動度と延伸比率

(3) 他有機デバイスへの応用

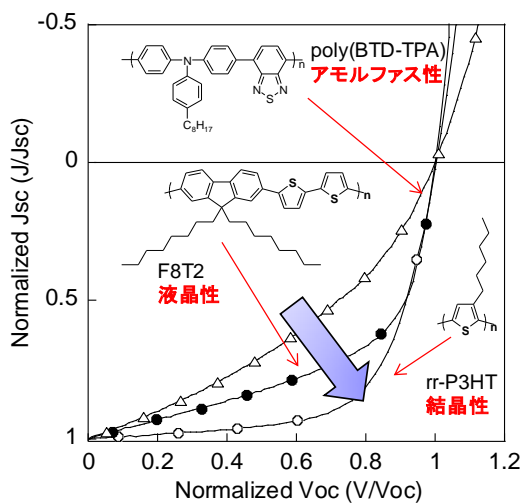


図 8. π 共役高分子の秩序化(配向)によるフィルファクターの向上

計画通り、2 年目の検討項目の他有機デバイス (有機薄膜太陽電池) の研究を始めた。材料として、アモルファス薄膜を形成するトリフェニルアミン系材料、延伸配向や液晶性による配向が可能な F8T2、結晶性の rr-P3HT の 2 種類をドナー材料として用い、可溶性フルーレン誘導体 (PCBM) をアクセプターとして用いた。太陽電池特性を測定した結果、アモルファス性-液晶性-結晶性のように膜の秩序化に伴い、高いフィルファクターが得られており (図 8)、高分子主鎖が配向し易い材料の方が太陽電池として優れたバルクヘテロ型構造を有する薄膜が得られると考えられる。

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 5 件)

① Kouhei Yonezawa, Minato Ito, Hayato Kamioka, Takeshi Yasuda, Liyuan Han, and Yutaka Moritomo, Charge-Transfer State and Charge Dynamics in poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2)/[6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester (PC70BM) Blend Film, Applied Physics Express, Vol. 4, (2011), 122601 査読有

② Tsutomu Ishi-i, Taro Nakanishi, Yuuki Teshima, Takeshi Yasuda, and Liyuan Han, Preparation, Spectral Properties, and Electron Affinity of Bis(thiadiazolo)quinoxaline and Bis(thiadiazolo)phenanthroquinoxaline as n-Type Semiconductors, Chemistry Letters Vol. 40, (2011), 1252-1253 査読有

③ Takeshi Yasuda, Takao Suzuki, Mitsuru Takahashi, and Liyuan Han, Air-stable triarylamine-based amorphous polymer as donor material for bulk-heterojunction organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 95, (2011) 3509-3515 査読有

④ Takeshi Yasuda, Anisotropic carrier transport properties of stretch-oriented π -conjugated polymers in organic field-effect transistors, Physica Status Solidi C, Vol. 8, (2011), 604-606 査読有

⑤ Kenji Sakamoto, Takeshi Yasuda, Kazushi Miki, Masayuki Chikamatsu, and Reiko Azumi, Anisotropic field-effect hole mobility of liquid crystalline conjugated polymer layers formed on photo-aligned polyimide films, Journal of Applied Physics, Vol. 109, (2011), 013702 査読有

〔学会発表〕(計2件)

①安田 剛, 韓 礼元, 延伸法による π 共役高分子配向薄膜の作製と有機トランジスタへの応用, 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学

②安田 剛, π 共役高分子鎖内の超高速電荷輸送を利用した有機トランジスタ, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学

〔図書〕(計1件)

①安田 剛, オーム社, 環境・エネルギー材料ハンドブック, 2011年, 141-151頁(分担執筆)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/personal/tyasuda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 剛 (YASUDA TAKESHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・太陽光発電材料ユニット・主任研究員

研究者番号: 30380710

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし