

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06353

研究課題名(和文) 吸着堆積法による高品質有機半導体高分子薄膜の開発

研究課題名(英文) preparation for high quality polymer semiconductor thin film by adsorbing deposition in suspension

研究代表者

永松 秀一 (Nagamatsu, Shuichi)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・准教授

研究者番号：70404093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：液相での有機半導体高分子のナノ結晶構造体の形成について、溶媒種・濃度・時間をパラメータとして、有機半導体高分子の自己凝集性を制御することで、高品質なナノ結晶構造体を作製することに成功した。得られた液中のナノ結晶構造体を、物理吸着現象を用いて固体基板上に吸着させ薄膜を得る、吸着堆積法を開発した。液中のナノ結晶構造体のみが基板に吸着し、溶解成分による非晶質領域のない高結晶性薄膜を得ることに成功した。さらに、後熱処理により結晶性の向上を確認し、トランジスタ素子の高性能化に成功した。懸濁液を用いた材料損失の極めて少ない、有機半導体高分子の高品質・高機能な薄膜を得る新たな薄膜作成手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は成膜法としては極めて簡易なシステムで遂行することが出来き、各種デバイスに適用可能なこれまででない高い普及性を持った成膜技術と位置付けられる。また本手法では材料に良好な溶解性は必要なく、これまででない新たな材料設計指針を提供するきっかけになり得る。本手法のノウハウの明文化により、有機半導体結晶性薄膜の量産化の可能性を示し、非常に意義のある研究成果である。

研究成果の概要(英文)：Regarding the formation of organic semiconductor polymer nanofibrils in the liquid phase, we succeeded preparing high-quality nanofibrils of organic semiconductor polymer produced by controlling the self-aggregation property of them using solvent species, concentration, and time as parameters. We developed an adsorbing deposition in suspension method obtaining a thin film on a solid substrate by using the physical adsorption phenomenon in suspension. Only the nanofibril in the suspension was adsorbed to the substrate, and we succeeded in obtaining a highly crystalline thin film with no amorphous regions due to dissolved components. Furthermore, improvement of crystallinity of thin film was occurred by post-heat treatment, and succeeded in improving the performance of the organic thin film transistor utilizing them. We propose a novel thin film preparation method using suspensions to obtain high quality and highly crystalline thin films of organic semiconductor polymers.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 導電性高分子 結晶成長 薄膜 有機デバイス

1. 研究開始当初の背景

①【薄膜形成法の重要性】

有機半導体のエレクトロニクス応用は、溶液プロセスによる高性能な素子開発が、使命的な研究課題といえる。一方有機半導体は高分子を含む分子性材料であるため、共役分子同士の凝集形態で電子性能は劇的に変化する。即ち有機エレクトロニクスにおいて、溶液からの薄膜形成法は素子性能を決定付ける最重要プロセスである。

【理想的な凝集形態】有機半導体層を構成する共役分子は、隣接分子間での π 電子分布のオーバーラップによって効果的な電荷輸送が発現する。従って、共役分子同士の π - π 接合がコヒーレントに発達した結晶構造体形成が、有機半導体の性能を最大限に引き出せる最も理想的な凝集形態となる。

②【成膜法の実情】

有機半導体薄膜の溶液からの形成法として、ドロップキャスト法、スピコート法やインクジェット法を用いて有機半導体の素子性能は評価されている。高品質な結晶構造体を形成する成膜法は、凝集速度を抑制し自己組織的に結晶成長を促す熱力学的に最も好ましいドロップキャスト法である。しかし、基板上（固液界面）では、凝集物と基板との相互作用による局所的な核形成や溶媒揮発による気液界面における凝集化が離散的に同時多発し、通常の下で再現性よく均質な薄膜を得ることは容易ではない。

③【懸濁分散液】

申請者は、この異種界面での離散的な核形成を抑制し、溶液中で核形成された結晶構造体のみを基板上に集積すれば、再現性良く均質な結晶性薄膜を形成できると考え、溶液中であらかじめ結晶構造体を形成した懸濁分散液からの薄膜形成を考えた。そこで、ポリチオフェン系高分子半導体について懸濁分散液を用いて電気泳動堆積法（EPD 法）および新規に開発した誘電体バリア電気泳動堆積法により薄膜形成することで、有機トランジスタの薄膜の結晶性の高さに起因するオン電流の向上を見出した（研究業績⑫）。しかしながら電気泳動堆積法などでは薄膜としての膜厚・膜質の制御が容易ではなく、また電圧印加などによる意図しない加熱現象の影響による高分子結晶構造体の乱れが起きてしまうことも見出した。これらの課題を解決するために、懸濁分散液中の固液界面における吸着現象を利用した新たな成膜法である懸濁分散液中吸着堆積法（ADS 法）を開発するに至った。



Fig.1 懸濁分散液中吸着堆積（ADS）法とその特徴

2. 研究の目的

新たな有機半導体高分子薄膜形成法として、熱力学的に最適な溶液中で自己組織的に形成した高分子結晶構造体が分散した懸濁分散液を使用し、その液中で固液界面における吸着現象により自発的に高分子結晶構造体が凝集形成した薄膜を各種固体基板表面に得る成膜法（懸濁分散液中吸着堆積法：Adsorbing Deposition in Suspension 法、以後 ADS 法と略記）を開発する。

本研究では ADS 法での成膜条件の洗い出し、当該手法で得られる有機半導体高分子薄膜の性能向上のための成膜条件を解析することで、高品質な結晶性有機半導体高分子薄膜を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

① 【液相での高分子結晶構造体の形成制御及び形成過程の解析】

ADS 法は、液相で自己組織的に形成された高分子結晶構造体を、その形状・結晶性を乱すことなく結晶構造体のみで薄膜を形成することが最大の特徴である。液相での結晶構造体の形成条件を、溶媒種、溶液濃度、形成温度の 3 つのパラメータを精密に制御することで、高品質な P3HT 結晶構造体の形成を試みた。得られた P3HT 結晶構造体は、光吸収分光法及び X 線回折法による結晶性の評価、更に原子間力顕微鏡による形状の評価を行った。

② 【高品質な高分子結晶構造体薄膜の吸着条件の最適化】

液相で調整した高分子結晶構造体について、ADS 法による基板への吸着挙動を、トルエンを基本溶媒として、分散液の濃度、吸着時間をパラメータに、形成膜の光吸収分光測定や原子間力顕微鏡による形状観察などにより評価し、最適な吸着条件の探索を行った。P3HT に加え、難溶性の高移動度ポリチオフェン誘導体 pBTTT-C14 について同様の実験を行い、ADS 法の汎用性の調査を行った。

③ 【吸着薄膜の高品質・高性能化】

得られた吸着堆積膜の高品質化を後熟処理により試みた。高移動度ポリチオフェン誘導体 pBTTT-C14 について吸着堆積膜を各温度で熟処理し、そのエネルギー状態を光吸収分光法で評価した。またそれら吸着薄膜を半導体活性層に用いた、有機薄膜トランジスタを作製し、その電荷移動度の評価を行った。

4. 研究成果

① 【液相での高分子結晶構造体の形成制御及び形成過程の解析】

ポリ(3-アルキルチオフェン)(P3HT)について、良溶媒であるクロロホルム、トルエン、p-キシレンを用いて、それぞれ重量濃度 1、3、5mg/ml の溶液を調整し、加熱により完全溶解させた後、一定温度で静置することでナノ結晶構造体を得た。最も溶解度の高いクロロホルムでは 5mg/ml の高濃度であっても、20℃でのナノ結晶構造体の形成は 1 週間以上の長期間を有するが、最も溶解度の低い p-キシレンでは 1mg/ml の低濃度溶液であっても 1 時間ほどでナノ結晶構造体の形成及び溶液のゲル化を観察した。トルエンの場合は、1mg/ml の低濃度では 3 日程度でナノ結晶構造体の形成とゲル化を観察した。また 1mg/ml トルエンの場合において、50℃でのナノ結晶構造体の形成は観測されず、液中でのナノ結晶構造体の形成は温度により制御可能であることが明らかとなった。原子間力顕微鏡による表面観察において、良溶媒中で形成された P3HT ナノ結晶構造体はナノフィブリル状をしていることを確認した。ナノ結晶構造体の形成速度及び形状は、選択した溶媒の溶解度に強く依存していることが明らかとなった。さらに光吸収分光法による解析では、貧溶媒であるシクロヘキサンを用いた場合において、光吸収スペクトルのブロードニングを観測し、急速なナノ結晶構造体の形成は、P3HT 固体のエネルギー状態を不均一にしていることが示唆された。これらの結果より高品質な P3HT ナノ結晶構造体の形成が実現できた。

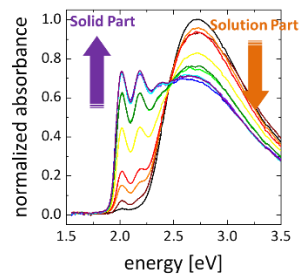


Fig.2 懸濁液の時間依存吸収特性

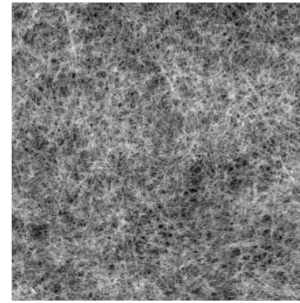


Fig.3 P3HT 吸着堆積膜の AFM 像

② 【高品質なポリチオフェン系高分子結晶構造体薄膜の吸着条件の最適化】

ポリ(3-アルキルチオフェン)(P3HT)について、ガラス基板上への吸着堆積法による薄膜化において、トルエン、*p*-キシレン等のいずれの溶媒を用いた場合でも同濃度・同温度・同時間での、飽和吸着量は同程度であることを確認した。吸着量に関しては溶媒種よりも高分子構造と基板表面との相互作用によると推察される。トルエンを基本溶媒として、分散液の濃度、吸着時間をパラメータに、形成膜の光吸収分光測定や原子間力顕微鏡による形状観察などにより評価し、最適な吸着条件の探索を行った。光吸収分光測定による吸着量の評価では、分散液の濃度に対する依存性はほとんど観測されず、吸着時間が主なパラメータであることを明らかにした。一方で、分散液の濃度は吸着膜の表面形状に大きく影響し高濃度分散液では粗い表面形状を示すことが分かった。また高移動度を示すポリチオフェン誘導体である pBTTT について懸濁液及び吸着薄膜の形成を行った。pBTTT は難溶性でありトルエンに対して 0.1mg/ml の低濃度であっても高温時は溶液であり、室温では懸濁液となった。pBTTT では吸着基板の表面修飾において長鎖アルキル表面において均質な薄膜が得られることを確認した。これは高分子側鎖と表面分子との相互作用が吸着パラメータであることを示唆している。P3HT, pBTTT それぞれの吸着薄膜を用いた FET を作製したところ、一般的なスピコート膜に比べ超薄膜である吸着薄膜を用いても遜色ない性能を示す FET の作製に成功した。これらの結果より、吸着堆積法を用いることで、有機半導体材料の溶解性の不必要さと材料損失の低減を実現する、新たな薄膜作成手法を確立した。

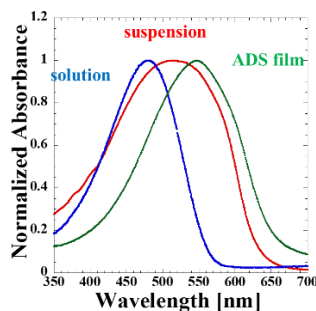


Fig.4 pBTTT の吸収特性

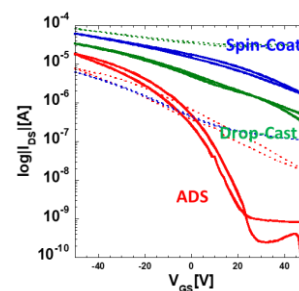


Fig.5 pBTTT トランジスタ特性

③ 【吸着薄膜の高品質・高性能化】

高移動度を示すポリチオフェン誘導体である pBTTT-C14 の吸着堆積膜について、後熱処理による吸着薄膜の高品質化を行った。比較のためスピコート膜およびドロップキャスト膜についても同様の実験を行った。得られた薄膜の原子間力顕微鏡による表面形状観察を行った。吸着堆積膜では懸濁液由来のナノファイバー状の構造体を観察したのに対し、スピ

ンコート膜では均質な表面形状を観察し非晶質膜であると推察される。またドロップキャスト膜では海島構造を観察し非晶領域に結晶領域が点在していると推察される。これらの薄膜に後熱処理を施したところ 160°Cの熱処理までは光吸収分光測定により結晶性の向上が確認できた。また熱処理後の表面形状観察では、スピコート膜では結晶性の向上による結晶領域の発現、キャスト膜では同様に結晶領域の増加及びそれに伴う表面粗さの増大を確認した。吸着堆積膜では熱処理に伴う表面形状の大きな変化は観察されずナノファイバー状構造体を維持していることを確認した。吸着堆積膜では、熱処理による FET のオン電流の向上とともにオフ電流が著しく改善されていることを確認した。この現象は、他の薄膜では確認されず、ナノファイバー構造体の熱処理により初めて観測された。非晶質領域を伴う薄膜では、熱処理により結晶性の向上と共に、電荷輸送を阻害すると考えられる非晶質・結晶粒界も増大する。一方、吸着堆積膜では、熱処理によりナノファイバー間の結合が改善したのみで、電荷輸送を阻害する要因の増大はなかったものと推察される。これらの結果より、吸着堆積法では有機半導体高分子のナノファイバー状構造体により形成されるの高結晶性薄膜を形成でき、更に後熱処理により吸着堆積膜の高品質化・高性能化の実現に成功し、新たな薄膜作成手法を確立した。

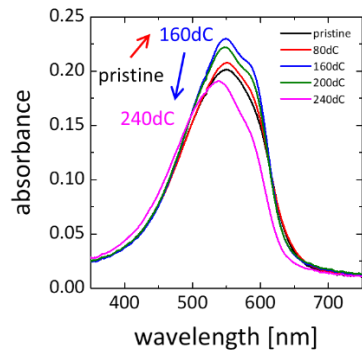


Fig.6 pBTTT 吸着膜の光吸収温度依存性

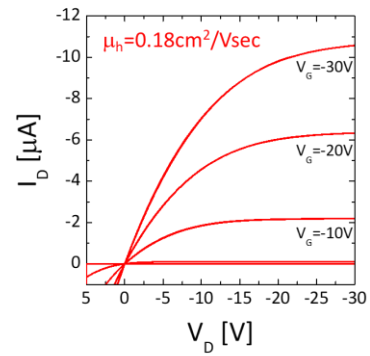


Fig.7 pBTTT-FET の出力特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagamatsu Shuichi, Ishida Masataka, Miyajima Shougo, Pandey Shyam S.	4. 巻 12
2. 論文標題 P3HT Nanofibrils Thin-Film Transistors by Adsorbing Deposition in Suspension	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3643 ~ 3643
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma12213643	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shuichi Nagamatsu, Satoru Nanba, Masayuki Kouda, Pandey S. Shyam
2. 発表標題 pBTTC14 Thin-Film Transistor by Adsorbing Deposition in Suspension
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics & Bioelectronics（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田将崇、永松秀一、パンディシヤム、早瀬修二
2. 発表標題 吸着堆積法によるPBTTTC14-OTFTの作製
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田将崇、永松秀一、高嶋授、パンディシヤム、早瀬修二
2. 発表標題 吸着堆積法によるPBTTTC14薄膜の形成
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

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