

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05644

研究課題名（和文）棒状液晶材料を用いた高品質なNチャネル有機トランジスタの開発

研究課題名（英文）Development of quality N-channel organic transistor using calamitic liquid crystals

研究代表者

飯野 裕明 (Iino, Hiroaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：50432000

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：棒状の分子構造をとり、液晶性を有する有機半導体材料を用いて、簡易な溶液プロセスで作製できるNチャネルの有機トランジスタの実現を目指した。深い最低空軌道（LUMO）準位を有する棒状の液晶性有機半導体材料を開発し、液晶性を用いた製膜により平坦な多結晶薄膜の製膜ができた。しかしながら、結晶性が低く目的のNチャネル動作には至らなかった。一方、電荷移動錯体薄膜を用いたアプローチでは、液晶性を有する有機半導体（ドナー分子）にアクセプタ分子を積層し、熱拡散という新たに開発した手法を用いることで、簡易な溶液プロセスで平坦な結晶薄膜の形成、さらに大気中でも安定に動作するNチャネル有機トランジスタを実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでNチャネルの有機トランジスタは、単結晶薄膜を用いるなど製膜速度が遅く大面積への適用性が困難であった。本研究では、液晶性を活用した溶液プロセスにより作製した平坦な多結晶薄膜に、アクセプタ分子の熱拡散という新たな技術を導入することで、平坦性・均一性の高い電荷移動錯体薄膜を容易に形成することに成功した。この電荷移動錯体薄膜を用いたところ、特性のそろったNチャネルの有機トランジスタが実現できており、低消費電力の電子回路に必須な相補型の有機電子回路の実現に大きな寄与を与えるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：I have researched rod-like liquid crystalline organic semiconductor for N-channel organic transistors fabricated with simple solution process. I succeeded to develop new liquid crystalline organic semiconductor having deep LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) level. It was easy for the new liquid crystalline materials to fabricate uniform polycrystalline thin films using liquid crystallinity. However, the low crystallinity of the polycrystalline thin film did not exhibit N-channel operation in the organic transistors. On the other hand, I succeeded to develop new technique to fabricate uniform charge transfer complex thin films by thermal diffusion of acceptor molecules to the layer of liquid crystalline organic semiconductors. The charge transfer complex exhibits good N-channel organic transistor and stable operation under atmosphere conditions.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 液晶性 有機トランジスタ Nチャネル 電荷移動錯体 溶液プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

印刷法などの溶液プロセスで電子回路を作製するプリンテッドエレクトロニクスにおいてトランジスタに代表される能動素子の実現には、溶液プロセスによる特性ばらつきの少ない薄膜作製と高移動度を実現できる有機半導体材料が必須となる。

アルキル鎖を付与し可溶化させた結晶性の低分子材料は、その高い結晶性により溶液プロセスで作製した多結晶薄膜においても高移動度のトランジスタが実現できる。例えば、両側をアルキル鎖で置換したベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体では、スピコート製膜および 80°C、1 時間のアニールにより移動度  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超えるトランジスタが報告されている (J. Am. Chem. Soc., **129**, 15732 (2007).)。さらに、基板上で結晶成長させた単結晶薄膜においては  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える移動度も報告されている。しかしながら、結晶成長には非常に低速な製膜速度が必要なため、プリンテッドエレクトロニクスに期待される高速製膜が困難である。そのため、実用的なプリンテッドエレクトロニクスには高移動度を示す有機トランジスタを通常の簡易な溶液プロセスで製膜した多結晶薄膜で実現することが望まれる。

これまで、私は自己組織的に凝集構造を形成する液晶状態を多結晶薄膜形成時の前駆状態として利用することを提案している。溶液プロセスで流動性を有する液晶薄膜を形成後、結晶化させることで平坦性が高く分子配向がそろった多結晶薄膜を容易に作製することができる (H. Iino et al., Adv. Mater. **23**, 1748 (2011).)。さらに、独自に開発した高秩序の液晶相を発現する棒状の液晶性フェニル BTBT 誘導体 (Ph-BTBT-10) では、その誘導体が示す高秩序の液晶相であるスメクチック E 相を利用することで、簡易なスピコート法で平坦性の高い多結晶薄膜が容易に作製でき、更に多結晶薄膜にもかかわらず高移動度 ( $> 5\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) のトランジスタが実現できる (H. Iino et al. Nature Communications **6**, 6828 (2015).)。このような棒状の液晶性を発現する有機半導体は有機トランジスタ材料として有用な材料といえる。

ここで示した有機トランジスタは正孔をキャリアとする P チャネルの動作であり、低消費電力のデバイスに求められる相補型の電子回路実現には電子をキャリアとする N チャネル動作の有機トランジスタが必要となる。N チャネル動作の実現には、ソースドレイン電極からの電荷注入の容易性や、有機半導体中に混入する酸素分子や水分子が形成するトラップの影響を受けない材料として最低空軌道 (LUMO) 準位が深い有機半導体材料が必要である。深い LUMO 準位を形成する有機半導体としてフラーレン誘導体やペリレンジイミド誘導体などが検討されているが、分子として棒状構造ではないために、Ph-BTBT-10 のような液晶相を発現することができず、液晶性を活用した簡易な溶液プロセスで高移動度の N チャネル有機トランジスタの実現が困難である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は棒状の液晶性を発現する有機半導体を用いて、簡易な溶液プロセスで作製した多結晶薄膜を用いて N チャネル動作できる有機トランジスタの実現を目指すことである。この実現のために、下記の 2 つのアプローチを検討した。

- ① 深い LUMO 準位を形成する棒状骨格を用いた液晶材料の開発とデバイス化
- ② 液晶性を活用した簡易なプロセスによる電荷移動錯体薄膜の作製とデバイス化

## 3. 研究の方法

- ① 深い LUMO 準位を形成する棒状骨格を用いた液晶材料の開発とデバイス化

深い LUMO 準位を形成する棒状骨格として、クリセン骨格を検討した。このクリセン骨格に窒素原子を導入した分子である dibenzo[c,h][2,6]naphthyridine (DBN) 誘導体と isoquinolino[8,7-h]isoquinoline (IQIQ) 誘導体に注目した。この分子の長軸方向に長いアルキル鎖を有する誘導体を合成し、その液晶相を確認した。DBN 誘導体では低次の液晶相であるスメクチック C (SmC) 相を発現し、IQIQ 誘導体でも高秩序の液晶相である SmH 相の発現を確認した (Fig.1)。

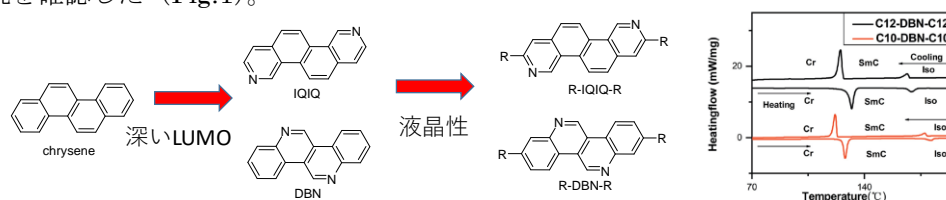


Fig.1 Chemical structures of DBN and IQIQ derivatives. DSC curves of DBN derivatives.

これらの液晶性を発現する有機半導体材料において液晶相を利用したスピコート法を用いて多結晶薄膜を製膜した。さらに、加熱過程の結晶相 - 液晶相温度より低い温度でアニールを行い、結晶性の向上も試みた。この多結晶薄膜を熱酸化膜付きシリコン基板上に形成しボトムゲート型のトランジスタを作製した。ソースドレイン電極としては、電極からの電荷注入に課題があると考えられるため、MgAg 電極や、Ca 電極を用いて、接触抵抗の低減を試みた。

## ② 液晶性を活用した簡易なプロセスによる電荷移動錯体薄膜の作製とデバイス化

ドナー分子とアクセプタ分子の電荷移動錯体では、深い LUMO 準位を形成しやすく、大気下でも安定な N チャネル動作が実現できることが知られている。しかしながら、通常の電荷移動錯体の作製は溶液からの結晶成長による形成されるバルクの結晶で、薄膜状態での作製が難しい。そこで、本研究では、ドナー分子となる液晶性を発現する有機半導体 (10-BTBT-10) をスピコート法で製膜後、アクセプタ分子 (テトラシアノキノジメタン誘導体: F<sub>4</sub>-TCNQ) を真空蒸着や溶液プロセスで製膜し、その後、F<sub>4</sub>-TCNQ 熱拡散させることで、平坦性の高い電荷移動錯体薄膜の形成を試みた (Fig. 2)。熱酸化膜付きシリコン基板上に電荷移動錯体の多結晶薄膜を形成し、ソースドレイン電極として Au を真空蒸着により形成することで、N チャネルトランジスタ動作を評価した。

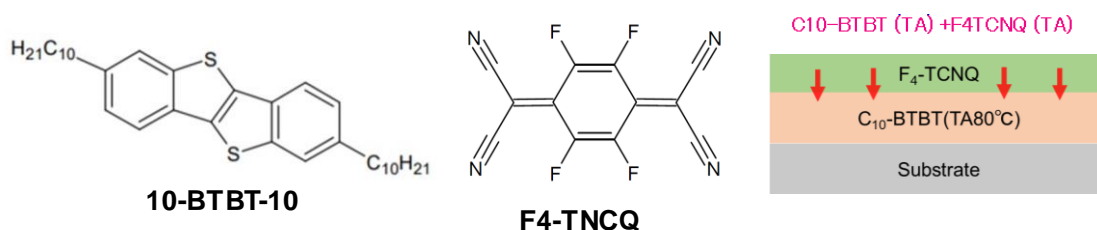


Fig.2 Chemical structures of 10-BTBT-10 and F<sub>4</sub>-TCNQ. Schematic illustration of method of uniform charge transfer complex thin films.

## 4. 研究成果

### ① 深い LUMO 準位を形成する棒状骨格を用いた液晶材料の開発とデバイス化

ジアルキル IQIQ 誘導体では、溶解性の低さより平坦な多結晶薄膜の形成が溶液プロセスでは困難であった。

一方、ジアルキルの DBN 誘導体を液晶相温度におけるスピコート法にて製膜することで、平坦な多結晶薄膜を容易に形成することができた。MgAg 電極を用いたボトムゲートボトムコンタクト構造のトランジスタを形成したところ、N チャネル動作は実現しなかった。さらに、仕事関数の小さい Ca 電極を用いたボトムゲートトップコンタクト構造のトランジスタにおいても、N チャネル動作は実現しなかった。

酸素分子や水分子の混入による有機半導体および電極材料の劣化が考えられるため、有機半導体の製膜から電極形成、トランジスタ動作の評価まで、酸素分子や水分子が 10ppm 以下となるグローブボックスを用いて実験を行ったが、N チャネル動作には至らなかった。

N チャネル動作で実績のあるペリレンジイミド誘導体を用いて、MgAg 電極や Ca 電極を用いたところ、理想的な N チャネルトランジスタ動作が実現できており、N チャネル動作しない原因はデバイス構造ではなく、液晶性 DBN 誘導体の多結晶薄膜に原因があると考えられた。X 線による結晶性を評価したところ、アニールを行っても、高結晶性に対応するピークは現れず、結晶性の低さによる電子の輸送が困難であり、N チャネル動作が実現しなかったものと考えられた。

### ② 液晶性を活用した簡易なプロセスによる電荷移動錯体薄膜の作製とデバイス化

ドナー分子である 10-BTBT-10 の多結晶薄膜を液晶相温度でのスピコート法により形成し、その 10-BTBT-10 多結晶薄膜上にアクセプタ分子である F<sub>4</sub>-TCNQ を真空蒸着もしくはブレードコート法により積層した。その後、80°C で 30 秒間加熱することで F<sub>4</sub>-TCNQ 分子を 10-BTBT-10 層に拡散させ、電荷移動錯体の形成を行った。製膜された多結晶薄膜を面外 XRD 測定より評価した結果、熱拡散前は、10-BTBT-10 のレイヤー間の分子間距離である  $d = 33 \text{ \AA}$  の回折ピークが主であったが、熱拡散後は、 $d = 19 \text{ \AA}$  の回折ピークのみになった。この  $d = 19 \text{ \AA}$  は 10-BTBT-10 と F<sub>4</sub>-TCNQ の電荷移動錯体のレイヤー間距離と一致しており、80°C 30 秒間の加熱により、バルク全体で電荷移動錯体の多結晶薄膜が形成できたことを示している。

この多結晶薄膜を熱酸化膜付きシリコンウエハー上に形成し、Au 電極を蒸着することによりボトムゲートトップコンタクト型の有機トランジスタを形成した。熱拡散させる前は、P チャネル動作し、移動度は  $0.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  になった。一方、80°C 30 秒間の加熱後は、典型的

な N チャネル動作した。これは、80°C30 秒間の熱処理により、電荷移動錯体薄膜を形成し適切な位置に LUMO レベルを形成するため、Au 電極のからの電子注入が実現し、さらに LUMO レベルも深いために、大気中でもトラップの影響を受けず電荷輸送が実現し N チャネル動作したものと考えられる。移動度は、 $3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$  と小さいものの、適切な分子を選ぶことで、さらなる高移動度化が期待できる。

この結晶薄膜作製は、簡易なスピコート法および蒸着で形成した平坦性・均一性の高い結晶薄膜であり、従来の溶液からの結晶成長とは異なり、大面積に均一な特性を必要とする様々な応用に利用できる。このように棒状の液晶性有機半導体を用いることで、実用的な N チャネル有機トランジスタが実現できるものと期待される。

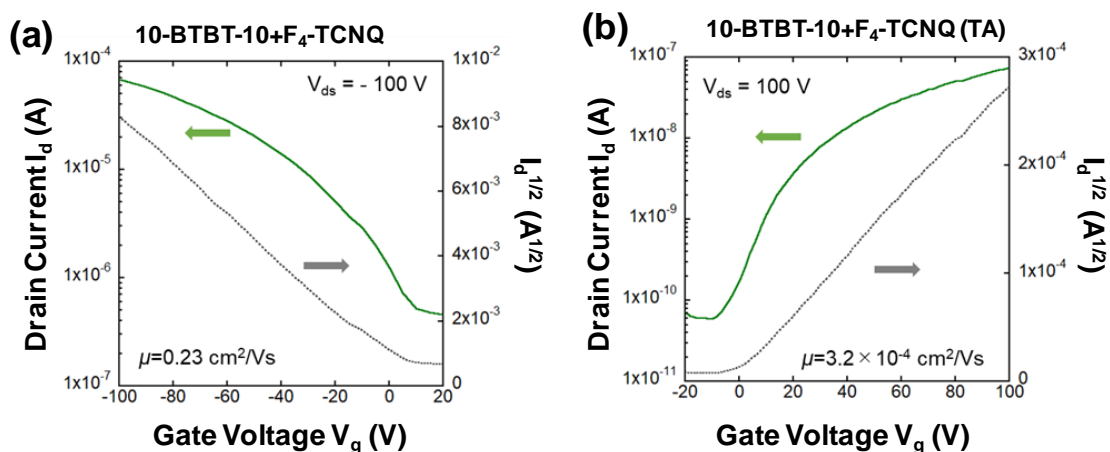


Fig.3 Transfer characteristics of 10-BTBT-10 and F<sub>4</sub>-TCNQ transistor. (a) Before thermal annealing and (b) after thermal annealing (TA) at 80 °C for 30 s.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ohno Akira, Hanna Jun-ichi, Iino Hiroaki, Nakago Kosuke, Yamaguchi Taiki, Abe Motoki, Akita Hirota, Takemoto Mizuki	4. 巻 18
2. 論文標題 Universally Exhaustive Generation of Molecular Structures and Prediction of Their Electronic States Using Machine Learning for N-type Organic Transistor Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry- An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e20230029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202300029	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 -
1. 著者名 Kang Sabina, Hanna Jun-ichi, Iino Hiroaki	4. 巻 2023
2. 論文標題 Interface engineering to enhance charge carrier injection in Ph-BTBT-10 organic thin-film transistor with silver source-drain electrodes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2023.2176034	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 -
1. 著者名 Kabir Shahriar, Takayashiki Yukiko, Hanna Jun-ichi, Iino Hiroaki	4. 巻 62
2. 論文標題 Solution-processed near-infrared organic photodetector based on a liquid crystalline phthalocyanine derivative for vital signal monitoring	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SC1013 ~ SC1013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aaaa42	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Schulz Finn, Takamaru Shun, Bens Tobias, Hanna Jun-ichi, Sarkar Biprajit, Laschat Sabine, Iino Hiroaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Liquid crystalline self-assembly of azulene?thiophene hybrids and their applications as OFET materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 23481 ~ 23489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP03527H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kabir Shahriar, Takayashiki Yukiko, Ohno Akira, Hanna Jun-ichi, Iino Hiroaki	4. 巻 126
2. 論文標題 Near-infrared organic photodetectors with a soluble Alkoxy-Phthalocyanine derivative	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 112209 ~ 112209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2022.112209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takamaru Shun, Hanna Jun-ichi, Iino Hiroaki	4. 巻 15
2. 論文標題 Novel fabrication process of charge transfer complex thin films for large area by thermal diffusion and their n-channel organic transistor operation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 031001 ~ 031001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac516a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kabir Shahriar, Takayashiki Yukiko, Ohno Akira, Hanna Jun-ichi, Iino Hiroaki	4. 巻 126
2. 論文標題 Near-infrared organic photodetectors with a soluble Alkoxy-Phthalocyanine derivative	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 112209 ~ 112209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2022.112209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shun Takamaru, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino	4. 巻 60
2. 論文標題 Use of doping to achieve low contact resistance in bottom-gate top-contact type organic transistor with liquid-crystalline organic semiconductor, Ph-BTBT-10	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SBBG08
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abeac3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hao Wu, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna	4. 巻 12
2. 論文標題 Scalable Ultrahigh-Speed Fabrication of Uniform Polycrystalline Thin Films for Organic Transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 29497-29504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c05105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 高丸俊, 半那純一, 飯野裕明
2. 発表標題 熱拡散法による電界移動錯体薄膜の作製と N チャネル有機トランジスタ
3. 学会等名 第129回日本画像学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高丸俊, 半那純一, 飯野裕明
2. 発表標題 溶液プロセスによるドナーとアクセプターの積層及び熱拡散を用いた電荷移動錯体の形成と薄膜トランジスタの作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高丸 俊, 半那 純一, 飯野 裕明
2. 発表標題 Ph-BTBT-10とF4-TCNQの電荷移動錯体薄膜の形成とトランジスタ動作
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shun Takamaru, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino
2. 発表標題 Novel fabrication process of charge transfer complex thin films using liquid crystallinity
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高丸 俊, 半那 純一, 飯野 裕明
2. 発表標題 溶液プロセスによるドナーとアクセプターの積層及び熱拡散を用いた電荷移動錯体の形成と薄膜トランジスタの作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤澤直正, 半那 純一, 飯野 裕明
2. 発表標題 ペリレンジイミド誘導体の液晶性を活用した結晶成長とトランジスタ特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shun Takamaru, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino
2. 発表標題 Small contact resistance using doping for top contact type organic transistor with liquid crystalline organic semiconductor, Ph-BTBT-10
3. 学会等名 2020 Internatinal conference on Solid state Devices and Materials
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 藤澤 直正, 村井 智昭, 高屋敷 由紀子, 半那 純一, 飯野 裕明
2. 発表標題 液晶性ペリレンジイミド誘導体を用いたnチャンネル有機トランジスタ
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高丸 俊, 半那 純一, 飯野 裕明
2. 発表標題 液晶性有機半導体におけるアクセプター分子の熱拡散による電荷移動錯体の形成とnチャンネル有機トランジスタ動作
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hao WU, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna
2. 発表標題 Scalable ultrahigh-speed fabrication of uniform crystalline thin films for organic transistors
3. 学会等名 The 81st JSAP Fall Meeting
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------