

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 3月31日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750224

研究課題名（和文）液晶の自己組織化を利用した省エネルギー有機半導体薄膜製造技術の開発

研究課題名（英文）Solution-processed fabrication of thin films of low-molecular-weight organic semiconductors by self-organization of liquid crystals

研究代表者

山本 貴広（YAMAMOTO TAKAHIRO）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：70392678

研究成果の概要（和文）：

耐酸化性に優れ、高いキャリア移動度を有することが報告されているピセンを低分子有機半導体に用い、まず、溶媒として用いる安息香酸誘導体液晶の相構造に与えるピセン添加の影響についてネマチック（N）相とスメクチック C（SmC）相に関して検討を行った。その結果、ピセンはN相のような対称性が高い（配向性が低い）液晶相においては相構造を不安定化する効果は小さいが、対称性が低い（配向性が高い）結晶相や SmC 相においては相構造を大きく不安定化することが明らかとなった。そして、N相を発現する安息香酸誘導体液晶を用いてピセン薄膜の作製を検討し、溶液プロセスによるピセン薄膜の作製に世界で初めて成功した。さらに、薄膜の表面形状に与える液晶溶媒の効果を検討したところ、溶媒が N 相を発現する温度で製膜すると、等方相を発現する温度で製膜した時に比べて、平滑な表面を有する薄膜を作製できることがわかった。さらに、適切な表面処理とパターニングを施すことにより所望の場所でのピセン薄膜作製を実現するとともに、作製したピセン薄膜が電界効果トランジスタデバイスとして動作することを確認した。また、微小なしわ構造を用いることにより薄膜内でのピセン結晶の成長方位を制御できる可能性があることを偏光顕微鏡観察により明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We attempted a fabrication of solution-processed picene thin films using liquid crystals as solvents. Picene is one of polycyclic aromatic hydrocarbons with an isomeric structure of pentacene. It was reported that organic thin-film transistors (OTFTs) using picene fabricated by vacuum deposition exhibited fairly high mobility. A good miscibility of picene with benzoic acid derivatives showing liquid-crystalline property was estimated by solubility parameter calculations. First of all, we investigated the effects of picene additive on thermodynamic properties of benzoic acid derivatives. The temperature range of nematic phase was found to be slightly extended by the addition of picene in benzoic acid derivatives. Next, we fabricated picene thin films by evaporating benzoic acid derivatives as solvents under ordinary pressure. Mixtures on glass substrates coated with a rubbed polyimide layer were heated and kept at a temperature of nematic or isotropic phases, resulting in the complete evaporation of liquid-crystal matrices. It was clearly revealed that the picene thin films fabricated in nematic phase had a flat surface compared with that prepared in isotropic phase.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000円	1,080,000円	4,680,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：液晶材料、有機半導体デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、国内では約 13 億トン/年の CO<sub>2</sub> が排出されている。そのうち、産業部門からの排出量は約 4 億トン/年となっており、大部分は製造業由来とされている。喫緊の課題として挙げられる低炭素社会の実現に向けて、産業部門での省エネルギー・低環境負荷を推進するためには、各産業において既存の製造プロセスの革新が必要である。このような状況下で、例えば電子デバイス等の製造においては、高い CO<sub>2</sub> 削減効果 (2030 年に CO<sub>2</sub> 削減量 450 万トン/年、経産省) を有する溶液プロセスを利用したものづくりが、環境負荷の低い製造技術として注目を集めている。また、ボトムアップ型ナノテクノロジーと位置付けられている自己組織化・自己集積化技術を利用したデバイス・材料製造技術の開発が、第 4 期科学技術基本計画の議論の中で、省エネルギーデバイス開発・最適化のための個別研究開発課題の 1 つとして挙げており、製造プロセスの革新を実現する技術として、学術・応用の両面から大いに注目されている。

(2) 近年、情報通信・エレクトロニクス分野の更なる発展に伴い、電子ペーパーや液晶ディスプレイ等の表示素子の薄膜トランジスタ、情報タグ等への有機半導体材料のデバイス応用を目指した研究が盛んに行われている。しかし、省エネルギーの観点からの有機半導体のプロセス技術に関する研究は、十分な研究例に乏しいのが現状である。有機半導体材料は、主に低分子系と高分子系に分類され、そのデバイス性能とプロセス技術において、互いに固有の優位性と課題を有している。例えば、性能については、真空蒸着により高配向状態の薄膜作製が可能で、その結果アモルファスシリコンに匹敵するキャリア移動度が実証されつつある低分子系材料に圧倒的な優位性がある。これに対し、プロセス技術については、低コストな溶液プロセスによる塗布製膜が可能で高分子系材料の方が生産性が高く優位性がある。一方、解決されるべき課題としては、低分子系材料における真空蒸着のための高真空化や試料加熱の際の大きなエネルギー投資が挙げられる。従って、移動度の高い低分子系材料を、高配向状態を誘起しつつ溶液プロセスで製膜できれば、高い性能を有する有機半導体薄膜を高い生産性で作製することが可能となる。現在注目されている低分子系材料の中でも、5 つのベンゼン環が縮環したペンタセンは、最高

のキャリア移動度を有しており、モデル化合物として溶液プロセスによる薄膜作製の研究が最近盛んに進められている。しかし、ペンタセンは、ほとんどの有機溶媒に対して不溶もしくは難溶であることが知られている。そのため、溶液プロセスによる薄膜作製は、有機溶媒に可溶性ペンタセン前駆体を開発し、溶液塗布により製膜した後に熱処理などによって母体のペンタセンへと構造変換する手法が主に研究されてきた。しかし、この製膜後の熱反応に対する余分のエネルギー投資が必要なため、溶液プロセスでありながら生産性が低いという課題があった。一方、高温に加熱した 1, 2, 4-トリクロロベンゼンに、ペンタセンがわずかに可溶 (0.1~0.3 wt%) であることが報告され、熱処理過程を経ないペンタセン母体の直接塗布法による薄膜作製も検討されている。生産性の観点からは、この直接塗布法に優位性があるが、作製された薄膜内においてペンタセンは微結晶が集合した状態であり、結晶方位は揃っていない。真空蒸着によって作製された薄膜については、ペンタセンの配向を制御することによって高いキャリア移動度が得られることが既に確認されており、溶液プロセスにおいても同様にペンタセン分子配向を制御して結晶方位を揃えることが、キャリア移動度の観点から極めて重要であると考えられる。しかし、現在のところほとんど検討されておらず、分子配向制御が可能な新しい溶液プロセスによる薄膜作製技術の開発が大きな課題となっていた。

### 2. 研究の目的

本研究は、低分子有機半導体材料を用いた薄膜デバイスの製造において、従来困難であった配向制御可能な溶液プロセスを実現するため、液晶の自己組織化を利用した薄膜作製の基盤技術を開発し、低炭素社会の実現に学術・応用の両面で貢献することを目的としている。

### 3. 研究の方法

本来無秩序な「液体」を用いたプロセスによって「分子配向」の実現を目指す上で、棒状あるいは円盤状の有機分子が作る特殊な異方性液体である「液晶」に着目した。液晶は、ミリメートルに及ぶ巨視的領域にわたって分子が自発的に向きを揃えて高次構造を構築する自己組織化マテリアルの 1 つである。例えば、液晶にキラリティーを導入すると、

液晶自身の「並ぶ力」によって、1次元らせん構造を有するコレステリック相が形成される。一方、液晶に微粒子を分散させると、液晶の「並べる力」が引き出され、微粒子は様々な自己組織化構造を構築することが知られている。本研究では、従来の知見を発展させ、液晶を溶質分子の配向制御が可能な機能性溶媒と捉え、この液晶を有機半導体の溶媒として用いるプロセスを、デバイス作製に応用した。すなわち、特定の液晶を溶媒として、低分子有機半導体を可溶化することができれば、液晶の「並べる力」によって低分子有機半導体を液晶内に配向させることが可能と考えられ、その配向状態を基板上に転写することで、溶液プロセスによる省エネルギー有機半導体薄膜製造プロセスを新たに創出できると考えた。この観点において、低分子有機半導体には、耐酸化性に優れ、高いキャリア移動度を有するピセンを用いた。また溶媒として用いる液晶には、溶解度パラメータを用いた理論的考察から可溶性が期待できる安息香酸誘導体を用いた。本研究で用いた材料の化学構造を図1に示す。薄膜作製は、低分子有機半導体と安息香酸誘導体液晶との混合物をガラスもしくはシリコン基板に乗せ、所定温度に加熱し融解させて溶媒を蒸発させることにより行った。

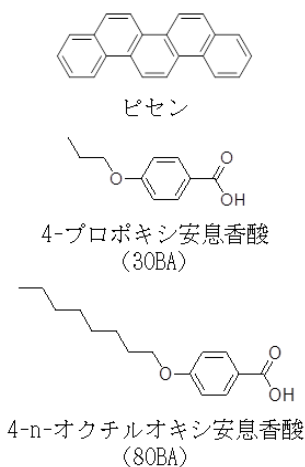


図1. 本研究で用いた化合物の構造

#### 4. 研究成果

(1) まず、溶媒として用いる安息香酸誘導体液晶の相構造に与えるピセン添加の影響についてネマチック (N) 相とスメクチック C (SmC) 相に関して検討を行った。安息香酸誘導体液晶には、N相のみを発現する4-プロポキシ安息香酸 (3OBA) および、N相と SmC相を発現する 4-n-オクチルオキシ安息香酸 (8OBA) を用いた。ピセンを添加した 3OBA の熱物性を測定した結果、図2に示すように、0.6 mol%のピセン添加により、結晶相→N相転移温度、及び、N相→等方相転移温度はど

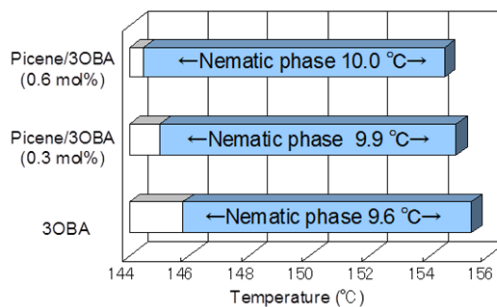


図2. ピセン添加による4-プロポキシ安息香酸誘導体液晶 (3OBA) のネマチック相温度範囲の変化

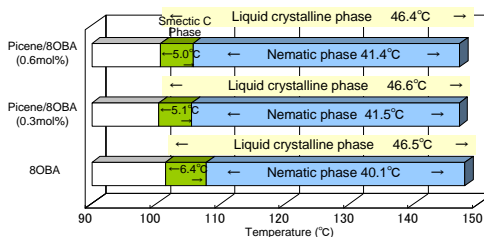


図3. ピセン添加による4-n-オクチルオキシ安息香酸誘導体液晶のネマチック (N) 相およびスメクチック C (SmC) 相の発現温度範囲変化

ちらも約1%低下したが、N相発現温度範囲は約4%拡大した。ほぼ飽和量である0.6 mol%のピセンを添加しても3OBAの液晶性は失われないことを確認できた。また、8OBAにピセンを添加し、熱物性を測定した結果、3OBAの場合と同様、0.6 mol%のピセン添加により各相転移温度は1~2%低下した(図3)。液晶相発現温度範囲については、N相発現温度範囲は若干拡大したが、SmC相発現温度範囲は縮小傾向を示した。このことから、ピセン添加はN相のような対称性が高い(配向性が低い)液晶相においては相構造を不安定化する効果は小さいが、対称性が低い(配向性が高い)結晶相や8OBA二量体が層構造を成すSmC相においては不純物として働き、相構造を大きく不安定化することが明らかとなった。

(2) それぞれの試料について、安息香酸誘導体液晶がN相およびSmC相を発現する温度において偏光顕微鏡観察を行った結果を図4に示す。N相およびSmC相に特徴的な光学組織をそれぞれ確認することができた。そして、それぞれの試料において、不溶のピセンは観察することができず、ピセンがそれぞれの安息香酸誘導体液晶に均一に溶解していることを確認できた。

(3) 次に、N相を発現する安息香酸誘導体液晶 (3OBA) を溶媒として、ピセンの溶液プ

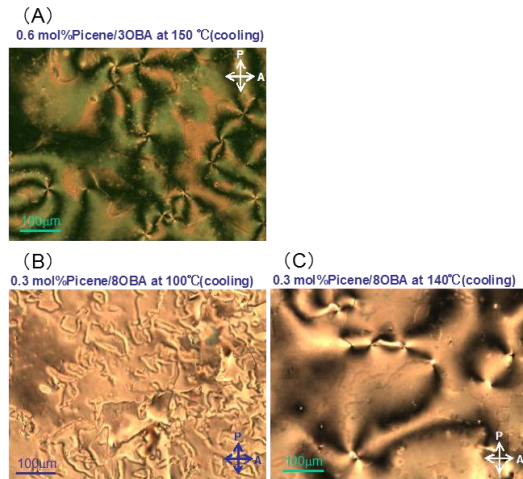


図4. (A) ピセン添加 3OBA (ネマチック相)、  
(B) ピセン添加 8OBA (スメクチック C 相)、  
(C) ピセン添加 8OBA (ネマチック相) の偏光顕微鏡写真

ロセスによる薄膜作製を検討した。室温で固体状態の 0.6 mol% ピセン/3OBA 試料を、ラビング処理したポリイミド膜をコートしたガラス基板上に乗せ、N 相もしくは等方相となる温度に加熱して 3OBA を完全に除去し、ピセン薄膜を作製した。ピセン添加 3OBA が液晶を示す 153 °C から等方相となる 170 °C までの温度において製膜を行った。その結果、全ての温度において、ピセンの溶液プロセスの製膜に世界で初めて成功した。膜中に多くの結晶ドメインが確認されたが、中には長辺が 1 mm 以上の結晶ドメインも存在した。それらの結晶ドメインは光学的異方性を有しており、結晶ドメイン中でピセン分子が基板に対して垂直ではなく、平行もしくは傾いた状態で配列していることが示唆された。膜中の結晶ドメインの方向は、液滴エッジに対して垂直に結晶成長する傾向が見られた。また、ピセン/3OBA 液滴の基板近くが等方相となる 160~170 °C で製膜した際には、膜の中心部には表面の粗い結晶ドメインが得られたのに対して、ピセン/3OBA 液滴の全域が N 相となっている 153 °C、155 °C で製膜した際には、膜の中心部に表面がより平滑な板状結晶が得られた。膜のエッジ部分には、製膜温度に寄らず、堆積した板状結晶及び棒状結晶が得られた。製膜温度 155 °C 及び 170 °C で得られた結晶ドメインの AFM 測定を行った結果、ピセン/3OBA が等方相となる 170 °C で製膜し得られた結晶ドメイン表面の高さ方向の変化は ±150nm 以下であるのに対し、ピセン/3OBA が液晶相となる 155 °C で製膜し得られた結晶ドメイン表面の高さ方向の変化は ±25nm 以下であり、液晶相温度で製膜することにより、表面が平滑な結晶ドメインが得られることが明らかとなった (図5、6)。

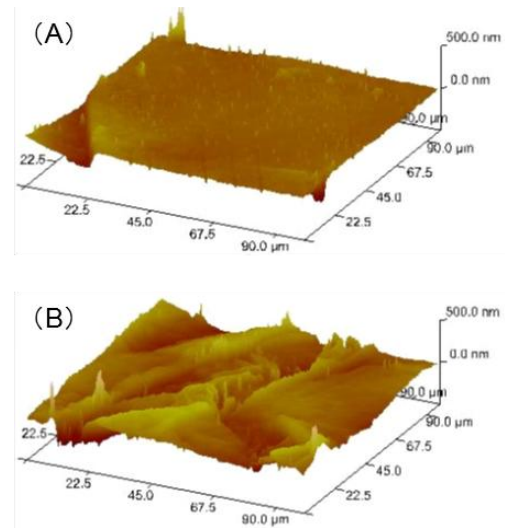


図5. ピセン薄膜の AFM による表面形状の 3D 画像 (A) ネマチック相温度で製膜 (155 °C)、(B) 等方相温度で製膜 (170 °C)

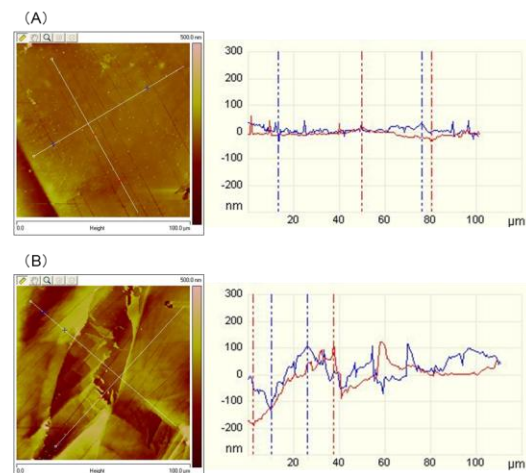


図6. AFM によるピセン薄膜の高さ測定 (A) ネマチック相温度で製膜 (155 °C)、(B) 等方相温度で製膜 (170 °C)

(4) 基板と気液界面の接触箇所を制御する目的で、製膜時に若干 (5°) 傾斜をさせ、ピセン/3OBA が N 相となる温度 (155 °C) 及び等方相となる温度 (170 °C) でピセン薄膜作製を行った。作製したピセン薄膜の偏光顕微鏡観察を行った結果、液晶相温度で製膜した場合には、傾斜の方向と平行に成長した結晶ドメインがより多く得られることがわかった、また、大きな結晶ドメインほど、傾斜の方向と平行に成長する傾向が顕著であった。その傾向は、ラビング方向と垂直、平行どちらに傾斜させた場合においても同じであった。また、等方相温度での製膜では、結晶が傾斜の方向に揃う傾向は見られなかったことから、液晶の自己組織化に傾斜を組み合わせることによって、配向制御された平滑な結晶薄膜が得られることが明らかとなった。

(5) 溶液プロセスにより製膜した薄膜中のピセンの結晶構造を検討するために、単結晶 X 線構造解析を行った。試料には、N 相温度 (155 °C) もしくは等方相温度 (170 °C) で製膜したピセン薄膜中の結晶を用いた。表 1 に示すように、どちらの製膜温度で得られた結晶についても格子定数が文献値とよい一致を示しており、得られた結晶はピセン単分子で構成される結晶であることを確認できた。

	(A)	(B)	(C)
Sample name	Picene, 155 °C	Picene, 170 °C	Picene
Measured or Reported	Measured	Measured	Reported
Sample fabrication	Film fabrication by evaporation of 3OBA at 155 °C	Film fabrication by evaporation of 3OBA at 170 °C	Recrystallization from chloroform
Identification code	Picene	Picene	Picene
Empirical formula	C22 H14	C22 H14	C22 H14
Formula weight	278.33	278.33	278.35
Temperature	183(2) K	297 K	297 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	1.5418 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)	P2(1)	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 8.4031(17) Å b = 6.1488(13) Å c = 13.489(3) Å	a = 8.431(9) Å b = 6.167(7) Å c = 13.504(14) Å	a = 8.480(2) Å b = 6.154(2) Å c = 13.515(3) Å
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.253(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.369(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.46(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	696.7(2) Å <sup>3</sup>	702.1(13) Å <sup>3</sup>	705.27(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	2	2
Dx	1.327 g/cm <sup>3</sup>	1.317 g/cm <sup>3</sup>	1.311 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient, $\mu$	0.075 mm <sup>-1</sup>	0.075 mm <sup>-1</sup>	0.53 mm <sup>-1</sup>
F(000)	292	292	292
R(reflections)	0.0852 (1932)	0.1164 (1298)	0.062 (759)
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.05 mm <sup>3</sup>		
Reference	-	-	Acta Cryst. (1984), C41, 907

表 1. ピセン結晶の X 線構造解析の測定値 ((A) 製膜温度: 155 °C; (B) 製膜温度: 170 °C) と文献値 (C)。

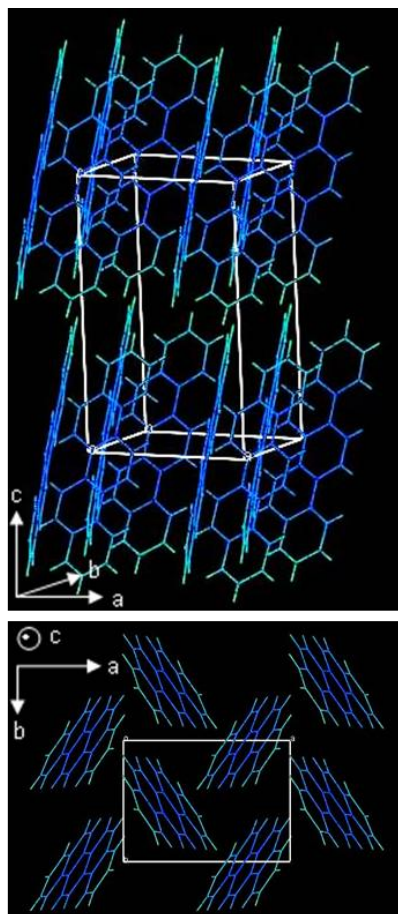


図 7. ピセンの結晶構造 (製膜温度: 155 °C (ネマチック相))

また、N 相温度での製膜で得られた結晶に関しては、結晶内の分子配列も決定しており、得られたピセン結晶はペンタセンと同じくヘリングボーン構造を取っていることが分かった (図 7)。

(6) 最後にボトムゲート・トップコンタクト型デバイスを作製し、FET 特性を評価した。室温において評価したところ、本研究で作製したピセン薄膜を用いたデバイスは、FET として動作することを確認できた。ただし、デバイス性能の指標であるキャリア移動度については、現在のところ再現性のある値を得ることができず、デバイス作製において、シリコンウェハの表面処理法や薄膜の品質について更なる検討と改良が必要であることがわかった。

## 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)

[学会発表] (計 3 件)

- ①山本貴広、Effects of liquid-crystalline property of benzoic acid solvents on morphology of solution-processed picene thin films、24th International Liquid Crystal Conference、2012 年 8 月 19 日、Convention Center Rheingoldhalle (ドイツ)
- ②山本貴広、溶液プロセスにより作製されるピセン薄膜のモルフォロジーに与える液晶溶媒の効果、第 16 回液晶化学研究会シンポジウム、2012 年 5 月 18 日、横浜国立大学 (神奈川県)
- ③山本貴広、液晶の自己組織化を利用した低分子有機半導体薄膜の作製、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、慶応義塾大学 (神奈川県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 貴広 (YAMAMOTO TAKAHIRO)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員  
研究者番号: 70392678