

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750178

研究課題名(和文) 過冷却状態の液晶相を利用した室温塗布プロセスによる高品質な有機トランジスタの開発

研究課題名(英文) Development of quality organic transistors fabricated by solution process at room temperature using supercooled liquid crystal phase

研究代表者

飯野 裕明 (Iino, Hiroaki)

東京工業大学・像情報工学研究所・准教授

研究者番号：50432000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：均一な結晶製膜が溶液プロセスで製膜でき、高耐熱性を有する有機トランジスタ材料として、過冷却液晶相を発現する有機半導体材料に注目した。本研究で見いだされた有機半導体は室温において過冷却液晶相を発現する事で、平坦性に優れた液晶薄膜を前駆状態とすることで均一な結晶薄膜が製膜でき、120度5分間の熱アニールを加えると多結晶薄膜にもかかわらず10cm<sup>2</sup>/Vsを越す高移動度を示す有機トランジスタが実現できた。さらに、相転移温度の非対称性により140度までの熱ストレスに対して移動度は変化せず、溶液プロセス適合性と高耐熱性、さらには高移動度を備え持つ高品質なトランジスタ材料の実現に成功した。

研究成果の概要(英文)：I have investigated the organic transistor materials having supercooled liquid crystal phase in order to realize both high solution processability and high thermal durability of polycrystalline thin films. The developed materials having a supercooled liquid crystal phase show high solution processability at room temperature and high FET mobility over 10cm<sup>2</sup>/Vs after thermal annealing at 120 °C for 5 minutes, despite of polycrystalline thin films. Furthermore, the high mobility is hardly changed after thermal stress up to 140 °C because the materials have an asymmetric phase transition behavior in cooling and heating process. I succeeded the development of quality organic transistor materials having high solution processability, high thermal durability, and high mobility.

研究分野：有機トランジスタ材料

キーワード：過冷却液晶相 アニール 高移動度 有機トランジスタ 多結晶薄膜 溶液プロセス 耐熱性

1. 研究開始当初の背景

フレキシブルな基材上にロール・ツー・ロールで大量かつ高速に半導体を印刷できると劇的に安価な電子デバイスが作製可能となる。このようなプリントエレクトロニクスの実現には、基材、電極、半導体薄膜、絶縁膜、保護膜等の開発が必要不可欠となるが、電子デバイスの特性を大きく左右するのが半導体薄膜であり、その半導体材料自身や製膜作製プロセスの開発が非常に重要となる。

近年では、結晶性の低分子材料にアルキル鎖を付与し可溶化させた材料に注目が集まっている。例えば、ジアルキルのベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)誘導体では、室温でのスピコート製膜および1時間の加熱アニールにより、移動度  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超えるような電界効果トランジスタ(FET)が報告され(J. Am. Chem. Soc., **129**, 15732 (2007).)、この材料の溶液プロセスで作製した単結晶では移動度が  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超えるといった報告までされている(Nature **475**, 364 (2011).)。

しかしながら、低分子結晶材料は塗布製膜時に溶媒が揮発する過程で必ず再結晶化が起きてしまう(Fig.1 上部)。これは、高い移動度が期待される高い結晶性の材料ほど起きやすい。逆に、結晶性が低い材料、さらにはアモルファス材料であれば低分子でも結晶化が起きにくいいため均一な薄膜が容易に形成できるが、高移動度は望めない。

申請者は、このような根本的に均一な薄膜形成が困難な結晶材料においても、高温域で液晶相を示す結晶材料を用い、液晶温度で薄膜形成させたくうえで冷却し均一な結晶薄膜が作製できること(Fig.1)を提案し、実証してきた(H. Iino and J. Hanna, Adv. Mater. **23**, 1748(2011).)。

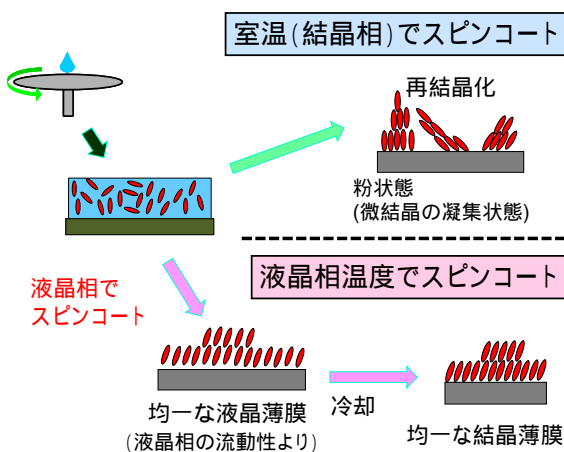


Fig.1 溶液プロセス低分子結晶材料の製膜と液晶材料の有用性

溶解性の向上のため、アルキル鎖を置換した可溶性の結晶材料が開発されているが、それに伴い融点が大きく低下し、結晶薄膜とし

ての熱安定性が大きく損なわれる。このような溶解性と結晶薄膜の耐熱性という点ではトレードオフの関係にあると言える。

2. 研究の目的

有機溶媒への溶解性と耐熱性の獲得のため、構造に非対称を有する液晶材料、例えば片方だけにアルキル鎖を有する液晶材料に本研究は注目する。このような分子は冷却過程において液晶状態、加熱過程においては結晶状態となる非対称の相転移挙動を示す(Fig.2)。製膜時は分子がバラバラの状態から凝集化するために冷却過程の状態の過冷却状態で製膜でき、一度結晶化した状態では加熱過程の高温まで結晶状態が続くために、室温製膜性と高耐熱性を備え持つ有機トランジスタ材料になることが期待される。

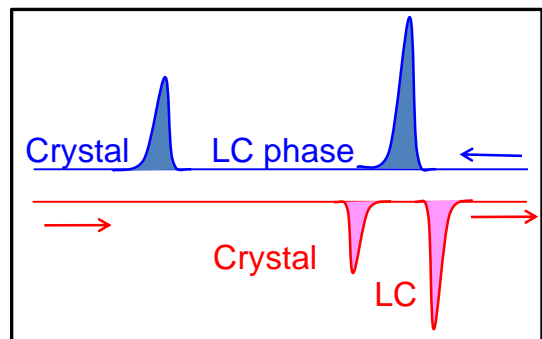


Fig.2 相転移挙動の非対称性の概念図、高プロセス適合性と高耐熱性が期待される

室温で液晶相を示す液晶材料を用い室温で均一な薄膜を製膜する。その後、準安定な液晶薄膜状態から様々なアニール(加熱アニールや溶媒蒸気アニール)を用い結晶化させ、均一かつ高品質な結晶薄膜の形成を目指す(Fig.3)。

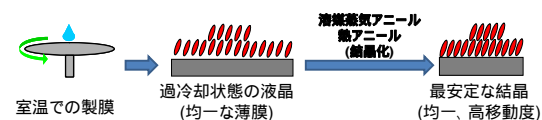


Fig.3 過冷却液晶材料を用いた多結晶薄膜の作製と高移動度化

本研究の目標としては、室温で過冷却の液晶状態を示す材料を利用することで室温での塗布にも関わらず均一、高品質な結晶薄膜、高耐熱性の有機トランジスタ材料の開発を目指す。高品質な結晶薄膜としては  $5\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上の FET 移動度を示す結晶薄膜を目標とする。

3. 研究の方法

本研究の目的を実現するために、次の点を

検討し、本研究の目標である室温の過冷却液晶相を用いた均一性膜性、耐熱性、高移動度結晶薄膜の目標を目指した。

- 1) 液晶材料 (8-Tp-BTBT 誘導体) における製膜性と溶媒蒸気アニールでの高移動度化
- 2) 液晶材料 (Ph-BTBT-10 誘導体) における製膜性と熱アニールでの高移動度化
- 3) Ph-BTBT-10 の高移動度化の要因の探索
- 4) アルキル鎖長を変えた Ph-BTBT 誘導体の室温製膜および高移動度化

#### 4. 研究成果

- 1) 8-Tp-BTBT 液晶における製膜性と溶媒蒸気アニールでの高移動度化

当研究グループで開発した液晶性有機半導体材料チオフェン-ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 8-Tp-BTBT では、131°C から 100 °C に掛けて冷却過程においてのみ液晶相を発現する過冷却液晶相を有する事が明らかになった (Fig.4)。この材料を過冷却液晶相である 115 で製膜したところ液晶相経由の均一な薄膜が作製された。これは、薄膜が形成される際に過冷却液晶相を発現したことにより均一な液晶薄膜経由の結晶薄膜が形成されたものと考えられる (H. Iino et al., J. Non Cryst. Solid., **358**, 2516-2519 (2012).)。

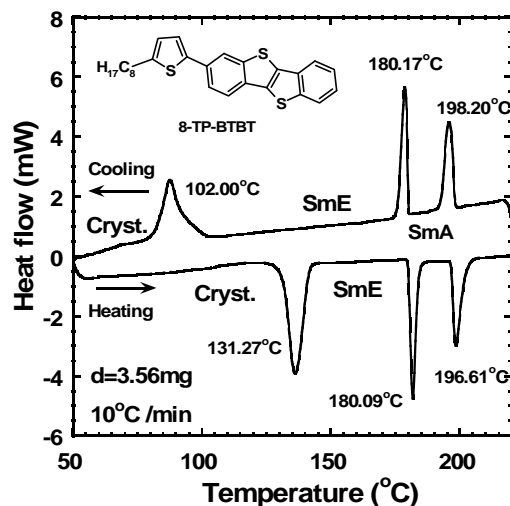


Fig.4 8-Tp-BTBT の非対称の相転移挙動

8-Tp-BTBT の多結晶薄膜は、薄膜作製直後は  $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$  の低い FET 移動度しか示さないが、トルエン蒸気に 30 秒さらすといった溶媒蒸気アニールで、FET 移動度が大幅に増加し、最大で  $3 \text{cm}^2/\text{Vs}$  に達することが明らかになった。これは溶媒蒸気アニールで安定な結晶に変化したことが考えられる。また、この材料の耐熱性を調べたところ、120 °C まで移動度がほとんど変化しないことが明らかになった。これは、従来のジアルキル BTBT 誘導体の耐熱温度 100 °C よりも高く、膜が保持

される観点からは結晶状態に近い高秩序の液晶相 (SmE) が 180 °C まで発現するために耐熱性が大幅に向上することが明らかになった。(H. Iino et al., Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 11PD02 (2012).)

- 2) 液晶材料 (Ph-BTBT-10 誘導体) における製膜性と熱アニールでの高移動度化

溶媒蒸気アニールではない方法で結晶化を促進できる材料として、当研究グループで開発した液晶性有機半導体材料フェニル-ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (Ph-BTBT-10) を評価した。この材料は、143 °C から 99 °C で過冷却液晶相を示し (Fig.5)、100 °C 程度の製膜温度で均一な多結晶薄膜が容易に形成できることが明らかになった。

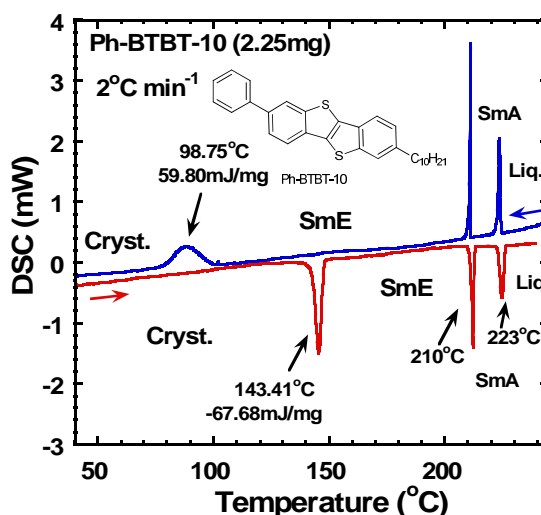


Fig.5 Ph-BTBT-10 の非対称の相転移挙動

さらに、Ph-BTBT-10 では、有機溶媒として当初検討してきたジエチルベンゼンから沸点の低いキシレン溶媒にすることで、65 °C までの比較的低温の低い条件でも均一な多結晶薄膜が作製できることを確認した。さらに、沸点の低いクロロホルムをキシレンに混合した溶媒においては、40 °C といった室温に近い温度であっても均一な多結晶薄膜が作製できることを明らかにした。

この 60 °C 以下の製膜温度でも表面均一性に優れた多結晶薄膜が可能なのは、加熱スピコートだけでなく、その他の製膜法や印刷法にも適用でき、本材料系の産業利用が可能であることを意味している。

これらの多結晶薄膜に対して、熱アニールによる高移動度化を検討した。Ph-BTBT-10 は 70 °C 以上の熱アニールでは ON 電流が大きく増加し、120 °C で 5 分間といった短い熱アニールを施すだけで ON 電流が 1 桁近く上昇し、飽和領域の伝達特性から移動度を見積もると  $10 \text{cm}^2/\text{Vs}$  を超えることが明らかになった。(H. Iino et al., Nature Communications, **6**, 6828 (2015).)

さらに、この Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜の

耐熱性を調べたところ、200 °C に加熱しても結晶状態に近い液晶相を発現するために薄膜状態が保持でき、さらに、140 °C まで移動度がほとんど変化しないことが明らかになった(Fig.6)。

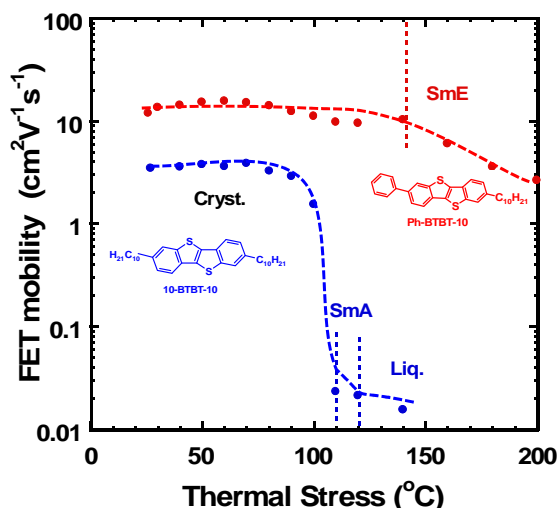


Fig.6 Ph-BTBT-10 の移動度の耐熱性

このように過冷却液晶相を有する液晶性有機半導体材料を用いることで、高プロセス性と耐熱性を兼ね備えた材料になることが明らかになった。

### 3) Ph-BTBT-10 の高移動度化の要因の探索

この Ph-BTBT-10 の熱アニールによる高移動度化の要因を調べたところ、アニール前はモノレイヤー構造であった結晶薄膜が、熱アニール後は2分子を1ユニットとしたバイレイヤー構造に変化していることが AFM、低角 XRD 測定より明らかになった(Fig.7)。溶液から取り出した Ph-BTBT-10 の単結晶構造解析、実際の多結晶薄膜の TOF-SIMS による硫黄原子の深さプロファイルの測定より、バイレイヤー構造はコア部が向かい合った構造をとっていることが明らかになった。

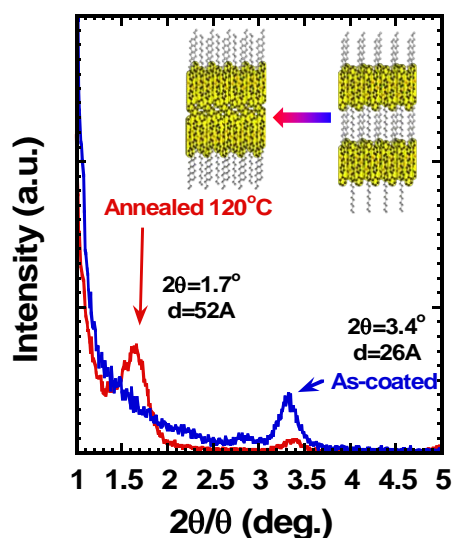


Fig.7 Ph-BTBT-10 の熱アニール後のバイレイヤー構造

このバイレイヤー構造を取る結晶薄膜のトランスファー積分を計算すると、レイヤー内に大きな値(約 50meV)を示すだけでなく、向かい合ったコア部間にも値は小さい(約 8meV)ものの有意な値を示すことがわかった。

このことは、多結晶薄膜の結晶粒界において電荷輸送が困難な場合でも、その箇所をよけて電荷輸送が可能なパスが存在していることを示しており、多結晶薄膜においても 10cm²/Vs 以上の高移動度が実現できた要因であると考えられる。

同時に、高温域で発現する液晶相経由で作製した均一な多結晶薄膜は液晶相の構造由来のモノレイヤー構造をとると同様に、過冷却液晶相を用いて実現される 40 °C の低温製膜における均一な多結晶薄膜においても熱アニール前はモノレイヤー構造をとっており、40 °C 製膜で均一な結晶薄膜の作製ができた要因は、過冷却液晶相を経由したことで実現できていることが実証された。

### 4) Ph-BTBT-R での室温製膜および高移動度化

さらに室温での製膜性が可能な過冷却液晶材料として、Ph-BTBT 誘導体のアルキル鎖の長さを変えた材料の評価を行った。その結果、Ph-BTBT 誘導体でアルキル鎖が短い材料になると、溶解度が高く室温に近い温度域で均一な薄膜が作製できることを明らかにした。特に Ph-BTBT-8 よりも短い誘導体においては、過冷却の液晶相を室温まで発現し、過冷却状態を用いた室温製膜、結晶化後は 150 °C に近い温度まで結晶状態を保持できる理想的な材料であることを明らかにした。また、この材料を用いて作製したトランジスタにおいて、熱アニール後は Ph-BTBT-6 では移動度 1cm²/Vs、Ph-BTBT-8 では移動度 3cm²/Vs に達することが明らかになった。

本研究で開発された液晶性有機半導体(Ph-BTBT 誘導体)では室温に近い温度において過冷却液晶相を発現する事で、溶液プロセスでも平坦性に優れた液晶薄膜を前駆状態とすることで均一な結晶薄膜が製膜でき、120 度 5 分間といった熱アニールを加えたところ多結晶薄膜にもかかわらず 10cm²/Vs を超す高移動度を示すトランジスタ材料になることが明らかになった。さらに、相転移温度の非対称性により 140 度までの熱ストレスに対して移動度は変化せず、プロセス性と耐熱性、さらには高移動度を備え持つ高品質なトランジスタ材料の実現に成功した。

## 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)

[雑誌論文](計 8 件)

(1) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna “Liquid crystals for organic thin-film transistors” NATURE COMMUNICATIONS, **6**, 6828 (2015). 査読有

(2) 飯野裕明, “液晶物質の結晶性有機半導体材料としての有用性とその有機トランジスタ応用” 液晶, **18**, 90-99 (2014). 査読有

(3) Jun-ichi Hanna, Akira Ohno, and Hiroaki Iino, “Charge carrier transport in liquid crystals” Thin Solid Films, **554**, 58-63 (2014). 査読有

(4) Kyohei Nakano, Takeo Kobori, Yukiok Takayashiki, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, “Organic Light-Emitting Diode with Highly Ordered Polycrystalline Thin Film”, Japanese Journal of Applied Physics, **52**, 05DC14 (2013). 査読有

(5) 谷忠昭, 飯野裕明, 大野玲, 半那純一, “液晶性有機半導体/電極界面の電子構造 IV: 液晶状態でのイオン化エネルギーの測定”, 日本写真学会誌, **76**, 119-124 (2013). 査読有

(6) 谷忠昭, 飯野裕明, 内田孝幸, 半那純一, “電極/液晶性有機半導体の電子構造 V: 電極の仕事関数の変化の分析”, 日本写真学会誌, **76**, 119-124 (2013). 査読有

(7) Hiroaki Iino, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, “Improved thermal stability in organic FET fabricated with a soluble BTBT derivative” J. Non Cryst. Solid., **358**, 2516-2519 (2012). 査読有

(8) Hiroaki Iino, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, “High Uniformity and High Thermal Stability of Solution-Processed Polycrystalline Thin Films by Utilizing Highly Ordered Smectic Liquid Crystals”, Japanese Journal of Applied Physics, **51**, 11PD02 (2012). 査読有

[学会発表](計 33 件)

(1) Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, “Availability of liquid crystallinity as organic transistor materials”, 11<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics(招待講演), 2014.12.17, 神戸コンベンションセンター, 兵庫県神戸市

(2) 飯野裕明, “液晶物質の結晶性有機半導体材料としての有用性とその有機トランジスタ応用”, 電気学会調査専門委員会 (ADE1141)(招待講演), 2014.11.10, 東京工業大学, 東京都目黒区

(3) 飯野裕明, “液晶物質の結晶性有機半導体材料としての有用性とその有機トランジスタ応用”, 2014 年 日本液晶学会 討論会 (招待講演), 2014.9. 8, くにびきメッセ, 島根県松江市

(4) Hiroaki Iino, Hisashi Okamura, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, “Very High FET Mobilities in Organic Field Effect Transistors Fabricated with Smectic Liquid Crystals”, 25<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference 2014, 2014.6.29, Dublin, Ireland

(5) 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性を活用した高品質・耐熱性を有する有機薄膜トランジスタの実現”, 映像情報メディア学会 ディスプレイ材料・製造技術シンポジウム(招待講演), 2014.3. 7, 機械振興会館, 東京都港区

(6) Hiroaki Iino, Hisashi Okamura, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, “high FET mobilities in organic field effect transistors with highly ordered smectic liquid crystals”, 2<sup>nd</sup> international symposium on self-organizing molecular semiconductors, 2014.2.27, 東京工業大学, 東京都目黒区

(7) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, “High performance liquid crystalline organic field effect transistor materials: How does the liquid crystallinity solve problems in conventional soluble OFET materials?”, SPIE Optics + Photonics 2013 (招待講演), 2013.8.25, San Diego, USA

(8) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, “Improved fabrication of polycrystalline thin films of liquid crystalline organic semiconductors for FET applications”, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013.3.1, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市

(9) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, “High mobility in solution-processed polycrystalline thin films of highly ordered smectic liquid crystals at 65 °C”, 10<sup>th</sup> International Conference on

Nano-Molecular Electronics, 2012.12.12,  
淡路夢舞台国際会議場, 兵庫県淡路市

(10) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, "Solution Processability of Highly Ordered Smectic Liquid Crystals for FET Applications", The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012.9.6, 東京大学, 東京都文京区

(11) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, "High FET mobility and high thermal stability in solution-processed liquid crystals", 24th International Liquid Crystal Conference, 2012.8.19, Mainz, Germany

(12) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, "Highly Thermally-Stable OFETs Fabricated with Liquid Crystalline", Society for information display, Display Week 2012, 2012.6.3, Boston, USA

(13) Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Takeo Kobori, and Jun-ichi Hanna, "New Strategy for Molecular Design of Solution-processable OFET Materials with High Mobility and High Thermal Stability", 2012 Materials Research Society Spring Meeting, 2012.4.9, San Francisco, USA

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯野 裕明 (HIROAKI IINO)

東京工業大学・像情報工学研究所・准教授

研究者番号：5 0 4 3 2 0 0 0