

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25286045

研究課題名(和文) 液晶性を活用した薄膜作製技術による高分子有機トランジスタの高性能化

研究課題名(英文) Improvement of polymer-based organic transistor performance by thin-film formation techniques utilizing liquid crystalline nature

研究代表者

坂本 謙二 (Sakamoto, Kenji)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：00222000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高移動度高分子有機半導体が示す液晶性を積極的に活用し、分子配向制御可能な薄膜形成プロセスの開発を行った。高分子有機半導体のエッジオン配向を誘起する撥水性ゲート絶縁膜表面への塗布を可能とする「セルフアシステッド・フロー・コーティング法」を確立し、a-Siに匹敵する電界効果移動度で、電界効果トランジスタの素子間のばらつき3%以下を達成した。更に、高分子有機半導体骨格の高い面内配向秩序度を達成するための配向誘起層の開発を行った。フロー・コーティング法と配向誘起層を併用することによって、高配向高分子有機半導体薄膜の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：To improve the performance of polymer-based organic field-effect transistors (OFETs) and reduce the device-to-device variation, we have developed coating methods of high mobility organic semiconductors with capability of controlling molecular orientation. We established "self-assisted flow coating (SAFC)" as a scalable coating method that can apply to hydrophobic (lyophobic) gate dielectric surfaces, which induce edge-on orientation of polymeric organic semiconductors. Using SAFC, we succeeded in fabricating arrays of polymer-based OFETs that show a field-effect mobility comparable to that of a-Si based FETs and the device-to-device variation of less than 3%. Furthermore, we developed alignment layers to induce high in-plane orientational order of the backbone structure of polymeric organic semiconductor. By combined use of a flow coating method and the alignment layer, we succeeded in fabricating highly oriented polymeric organic semiconductor thin films.

研究分野：有機デバイス・液晶

キーワード：有機トランジスタ 有機半導体 液晶性 光配向膜 フロー・コーティング 配向制御 LB膜

### 1. 研究開始当初の背景

大面積、低コスト、フレキシブルといった有機エレクトロニクスの特徴を生かすためには溶液（印刷）プロセスによる有機半導体薄膜形成が必須である。低分子有機半導体に関しては、分子配向制御可能な溶液プロセスが国内外の研究グループから継続的に提案され、直接デバイス基板上に単結晶薄膜を形成することに成功しており、 $1 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が報告されていた。

一方、高分子有機半導体に関しては、分子設計による高分子骨格の $\pi$ スタック構造の最適化により、アモルファス・シリコンに匹敵する移動度 ( $0.5 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を示す材料が報告されるようになってきたが、基板面内の高分子骨格の配向制御は十分ではなく、高度な分子配向制御の実現により更なる移動度の増大が期待されていた。これまで、ゾーン・キャスト法やフロー・コーティング法による分子配向制御の報告例があったが、吸収の二色比で2以下の面内分子配向制御に留まっていた。これは、高分子材料が一般的に半結晶性であり、コンタクト・ラインの移動による結晶の配向成長が機能せず、誘起された面内分子配向は高分子鎖の流動配向によるものであったためである。高分子鎖の高度な配向制御を実現するためには、流動配向に加えて、異なるメカニズムに基づいた配向制御法を組み合わせる必要があった。

### 2. 研究の目的

有機電界効果トランジスタ (OFET) の特性は活性層（半導体層）を構成する分子の配向状態によって強く影響を受ける。構成分子の基板面に対する面外・面内の配向を薄膜形成プロセスによって制御できれば、分子スタッキング方向の最適化、結晶ドメイン領域の増大（ドメイン境界密度の減少）、ドメイン境界の性質の改善が達成され、OFET の特性（キャリア移動度）を向上、および素子間の特性のばらつきを抑制させることができる。最近報告されている高移動度 ( $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を示す高分子有機半導体は高温領域で液晶（スメクチック）相を示すが、その特性を十分に活用した分子配向制御がなされていないのが現状である。本研究では、高移動度高分子有機半導体を示す液晶性を積極的に活用して分子配向制御を行い、高い面内・面外配向秩序度を達成し、高分子 OFET の更なる高性能化、素子間のばらつき抑制を実現する。

### 3. 研究の方法

これまで高分子骨格の面内配向制御が困難であった高移動度高分子有機半導体 pBTTT-C16 (図1) をターゲット分子として、その面内・面外配向制御を行い、キャリア移動度の更なる向上、OFET 特性のばらつきの抑制を達成する。ポリフルオレン (PF) 系有機半導体に比べて pBTTT の配向制御が困難な原因は、高移動度の起源である pBTTT 骨格の強

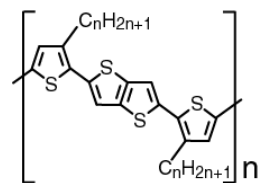


図1 pBTTT-Cn の分子構造

固な $\pi$ スタック構造にある。この $\pi$ スタック構造が液晶相においても維持されるため、pBTTT は粘性の高いスメクチック相を示す。本研究では、薄膜形成過程（凝固前）において pBTTT が示すリオトロピック及びサーモトロピック液晶性を活用し、さらにフロー・コーティング法による流動配向効果を併用することによって高配向 pBTTT 薄膜を形成する。具体的には、液晶相状態にある pBTTT に対して高い配向能を有する配向誘起層の探索と作製プロセスの確立を行う。また、現有の自作フロー・コーターを改良して、pBTTT の液晶相温度 ( $140^\circ\text{C}$ )、窒素雰囲気中でフロー・コーティングできるようにする。配向誘起層とフロー・コーティング法を併用して、pBTTT-OFET アレイを作製し、その電気的特性及び素子間の特性ばらつきを評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 現有フロー・コーターの改良

pBTTT-C16 は昇温（降温）過程において  $140^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$  ( $100^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ ) の間でアルキル側鎖が融解したスメクチック液晶相を示す。そこで、現有のフロー・コーター（最高基板温度  $80^\circ\text{C}$ 、空気中）を改良して最高基板温度  $140^\circ\text{C}$ 、窒素雰囲気中で塗布できるようにした。

#### (2) セルフアシステッド・フロー・コーティング法の確立

ボトムゲート (BG) 型 pBTTT-OFET の電界効果移動度は、ゲート絶縁膜表面の表面エネルギーの低下とともに増加することが報告されている [1]。これは、表面エネルギーの低下とともに pBTTT のエッジオン配向性が向上するためである（面外配向制御）。エッジオン配向では $\pi$ - $\pi$ スタッキング方向がゲート絶縁膜表面 (OFET のチャンネル電流方向) に対して平行になるため、エッジオン配向は高移動度 OFET を作製するための必須条件である。しかし、表面エネルギーを低下させすぎると、一般的な有機溶媒に対しても撥液性を示すようになり、溶液プロセスによる有機半導体薄膜の形成が困難となる（水の接触角が  $95^\circ$  を超えるとスピンコートが困難）。そこで本研究では、 $110^\circ$  の水の接触角を示すゲート絶縁膜表面に厚さ  $20 \text{ nm}$  の pBTTT 膜を形成できる塗布技術：セルフアシステッド・フロー・コーティング (SAFC) 法を開発した。SAFC 法では、適切な親液・撥液パターンをデバイス基板上に形成することによって pBTTT 膜のフロー・コーティングを可能にしている。撥液

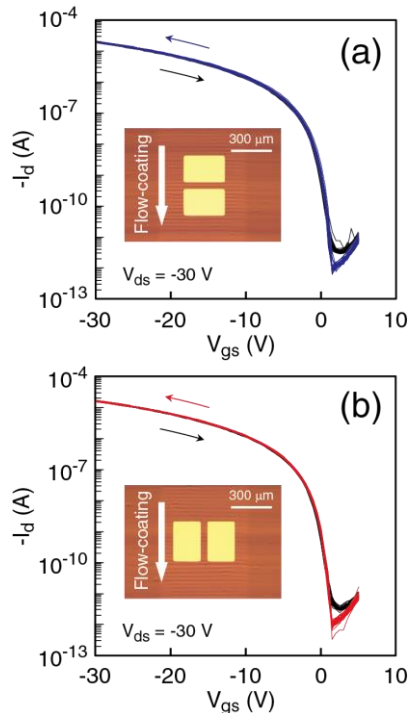


図2 BG/TC型OFET 30素子の伝達特性：  
(a) 平行素子、(b) 垂直素子。

部に形成したBG/トップコンタクト(TC)型OFETアレイの素子特性を評価したところ、フロー・コーティング方向にチャネル電流が流れる平行OFET 30素子の平均移動度が  $0.273 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、垂直方向にチャネル電流が流れる垂直OFET 30素子の平均移動度が  $0.221 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。その移動度のはらつきは3%以下であった。移動度のみならず、オン電流、閾値電圧、サブスレッショルド・スイングのばらつきも非常に小さく、図2に示すように平行OFET 30素子、垂直OFET 30素子の伝達特性は、それぞれほぼ一致した。この結果は、SAFC法によって形成された高分子有半導体膜の空間的な均一性が非常に高いことを示しており、SAFC法が実用化の視点から非常に有望な塗布技術であることを示している。詳細は、発表論文①を参照されたい。

### (3) 高配向ポリイミド光配向膜の作製プロセスの開発

光配向処理可能なポリイミド(Azo-PI: 図3)は、低分子液晶、PF系高分子液晶、pBTTTに対して配向誘起層として機能することがわかっている。Azo-PI光配向膜は、Azo-PIの前駆体であるAzo-PAA(ポリアミック酸)溶液のスピコート→光配向処理→熱イミド化の工程で作製されるが、簡便なアルキルアミン蒸気処理を光配向処理前に行うことによってAzo-PIの光配向効率が劇的に向上することが分かった。図4に第一級長鎖アルキルアミン(オクタデシルアミン)を用いてアミン蒸気処理を施した場合(赤)と従来の工程で作製した場合(青)の直線偏光照射によって誘起されるAzo-PI膜の面内異方性を示す。ここで、面内分子配向秩序度  $Q_{\Phi}$  は吸収

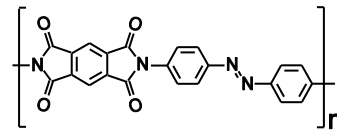


図3 Azo-PIの分子構造

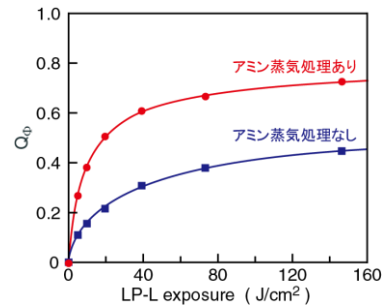


図4 直線偏光(LP-L)照射によって誘起されるAzo-PI膜の面内異方性

の二色比 ( $DR \geq 1$ ) と、 $Q_{\Phi} = (DR-1)/(DR+1)$  の関係にある。 $Q_{\Phi} = 0, 1$  のとき、それぞれランダム配向、完全配向を意味する。アミン蒸気処理を施すことによって、少ない光照射量で大きな面内異方性が誘起されることがわかる。光配向効率増大の詳細なメカニズムは完全に理解できていないが、アミン蒸気処理によってAzo-PAAアミン塩が形成されることと深く関係している。詳細は発表論文③④を参照されたい。

同様の光配向効率の劇的な向上は、第三級アルキルアミンを用いた蒸気処理でも起こることがわかった。得られたAzo-PI光配向膜の詳細な分子配向を比べると、アルキルアミンの級に依存して面外方向の分子配向に差があることが分かった。第一級アルキルアミンを使用した場合、Azo-PI骨格構造の基板面に対する平均傾斜角が第三級アルキルアミンの場合に比べて大きい。詳細は発表論文②を参照されたい。

### (4) ポリイミドLB光配向膜

同じ光照射量で作製したAzo-PI光配向膜の面内異方性及びその膜上のpBTTT膜の面内異方性は、Azo-PI膜の厚さに依存することが分かった。予備実験において  $2.4 \pm 1.0 \text{ nm}$  の膜厚範囲で最大を示した。そこで、極薄Azo-PI光配向膜を作製するプロセスとしてラングミュア・プロジェクト(LB)法に着目した。LB法では、第三級長鎖アルキルアミンとAzo-PAAの塩を水面上に展開して表面圧を制御しながら単分子層ごと基板表面に堆積する。したがって、基板上に堆積されるLB膜はAzo-PAAアミン塩であることから、アルキルアミン蒸気処理後のAzo-PAA膜と同様な高い光配向効率(前項参照)が期待できる。また、LB膜堆積時に基板引き上げ方向にAzo-PAA骨格が配向するので、高均一で高配向なAzo-PI光配向膜が得られることが期待される。

まず、Z膜(基板引き上げ時のみ堆積が起

こる) が形成される表面圧条件を決定した。第三級アミンとして N,N-ジメチルヘキサデシルアミンを用いた場合、15 mN/m 以下の表面圧のとき Z 膜が形成された。25 mN/m 以上の表面圧では、基板の引き上げ時だけでなく、引き下げ時のときも膜の堆積が起こった。

UV/O<sub>3</sub> 洗浄した石英基板上に表面圧 15 mN/m で 5 分子層堆積した LB 膜に直線偏光照射を 40 J/cm<sup>2</sup> 行った後、熱イミド化して得られた Azo-PI LB 光配向膜の面内異方性 Q<sub>φ</sub> は、0.64 であった (DR = 4.5)。少ない光照射量で大きな面内異方性が得られた (図 4 参照)。これは、上述したように LB 膜堆積工程で面内異方性が誘起されることによる (光照射なしの Azo-PI LB 膜の面内異方性 Q<sub>φ</sub> は 0.4 であった)。

#### (5) Azo-PI LB 光配向膜とフロー・コーティング法の併用

親水性基板上に 5 ML の Azo-PI LB 光配向膜 (直線偏光 40 J/cm<sup>2</sup> 照射) を形成し、その膜上にフロー・コーティング法によって pBTTT 膜を塗布した。比較のため、UV/O<sub>3</sub> 処理した石英基板上にも同一条件で pBTTT 膜をフロー・コーティングした。液晶相温度で 15 分間アニール後、pBTTT 骨格構造の配向の面内異方性を測定した。石英基板上、Azo-PI LB 光配向膜上の pBTTT 膜の吸収の二色比 (DR) は、それぞれ 1.5、4.5 (Q<sub>φ</sub> = 0.2, 0.64) であった。この結果から、フロー・コーティング法と Azo-PI LB 光配向膜を併用することによって pBTTT 膜に大きな面内異方性を誘起できることが分かった。この結果は、配向誘起層とフロー・コーティング法を併用することの有効性を示している。

#### (6) Azo-PI 光配向膜を挿入した OFET

Azo-PI 光配向膜を挿入した OFET のデバイス構造について検討した。Azo-PI 光配向膜によって pBTTT 分子を配向させるためには、Azo-PI 光配向膜と pBTTT 層が接している必要がある。そこで、Azo-PI 光配向膜/pBTTT 活性層界面をチャネルとして用いることができるかどうかをはじめに検討した。熱酸化膜 (ゲート絶縁膜) を形成した n<sup>+</sup>-Si 基板 (ゲート電極) 上に極薄 Azo-PI 光配向膜を形成したのち、その膜上にソース・ドレイン金電極、pBTTT 活性層を堆積して作製した BG/ボトムコンタクト (BC) 型 OFET と、ソース・ドレイン金電極を形成した熱酸化膜付 n<sup>+</sup>-Si 基板をオクタデシルトリクロロシラン (ODTS) 処理した後に pBTTT 活性層を製膜した BG/BC 型 OFET を作製した。この実験では、比較を容易にするために pBTTT 活性層をスピンコート法により形成した。Azo-PI 光配向膜を挿入した OFET のホール電界効果移動度は 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs オーダー、ODTS 処理した OFET の移動度は 10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>/Vs オーダーであった。この結果から、高移動度化に必須のエッジオン配向が、Azo-PI と pBTTT の相互作用のために阻

害されていると考えた。OFET 構造に Azo-PI 光配向膜を挿入する場合、トップゲート (TG) 型 OFET 構造を採用する必要があることが分かった。

次に TG/BC 型 OFET を作製し、素子特性の向上を目指し、pBTTT 活性層の厚さ、ゲート絶縁膜の作製条件と素子パターンの検討を行った。pBTTT 活性層上に形成するゲート絶縁膜には反応性の高い絶縁膜材料が使えないことから、アモルファス・フッ素樹脂 (サイトップ) を採用した。ソース・ドレイン電極の厚さよりわずかに厚く pBTTT 層を形成することにより、移動度が最大となることが分かった。また、移動度がゲート絶縁膜の乾燥条件に強く依存することもわかった。TG 型素子では off 電流が高く、on/off 比が低いという問題が生じた。on/off 比の向上のため、素子の小型化、窒素雰囲気中での pBTTT 活性層形成、素子分離を行い、10<sup>4</sup> の on/off 比を達成し、かつデバイス特性の再現性も向上した。これらの改善により、最大移動度 0.82 cm<sup>2</sup>/Vs を達成した。しかし、TG/BC 型 pBTTT-OFET の飽和領域の電界効果移動度が強いゲート電圧依存性を示した。ゲート電圧を負側に印加していくと見掛け上の移動度が単調に増加していくため、現状において真の移動度の評価ができていない。飽和領域の電界効果移動度が強いゲート電圧依存性を示す原因を究明して、理想的な OFET 特性を示すデバイスを実現し、pBTTT の分子配向制御による真の移動度の向上を実証することが今後の課題である。

#### <引用文献>

[1] T. Umeda, D. Kumaki, S. Tokito, J. Appl. Phys. **105**, 024516 (2009).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① K. Bulgarevich, K. Sakamoto, T. Minari, T. Yasuda, and K. Miki, "Spatially uniform thin-film formation of polymeric organic semiconductors on lyophobic gate insulator surfaces by self-assisted flow-coating", ACS Appl. Mater. Inter. **9**, 6237-6245 (2017). [査読有]  
DOI: 10.1021/acsami.6b15398
- ② K. Sakamoto, K. Usami, S. Kiyohara, and K. Miki, "Pretilt angle of liquid crystals generated by polyimide photo-alignment layers treated with vapor of primary and tertiary alkylamines", Proc. of SPIE, **9940**, 994008 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1117/12.2235677
- ③ K. Sakamoto, K. Usami, and K. Miki, "Photo-alignment property of azobenzene-containing polyimide films swollen by alkyl-amine", Mol. Cryst.

Liq. Cryst. **611**, 153-159 (2015). [査読有]

DOI: 10.1080/15421406.2015.1030213

- ④ K. Sakamoto, K. Usami, and K. Miki, "Photo-alignment efficiency enhancement of polyimide alignment layers by alkyl-amine vapor treatment", *Appl. Phys. Express* **7**, 081701 (2014). [査読有]  
DOI: 10.7567/APEX.7.081701
- ⑤ K. Sakamoto, K. Bulgarevich, and K. Miki, "Small device-to-device variation of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene field-effect transistor arrays fabricated by a flow-coating method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 02BE01 (2014). [査読有]  
DOI: 10.7567/JJAP.53.02BE01

[学会発表] (計21件)

- ① K. Sakamoto, K. Usami, "Photoalignment behavior of polyimide containing azobenzene in the backbone structure treated with vapor of primary and tertiary alkylamines", 27<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 2018.
- ② 坂本謙二, 宇佐美清章, "異なる級のアルキルアミンで処理されたポリイミド光配向膜の分子配向", 2017年日本液晶学会討論会, 2017.
- ③ K. Bulgarevich, 坂本謙二, 三成剛生, 安田 剛, 三木一司, "Formation of polymeric organic semiconductor films on lyophobic gate insulator surfaces by self-assisted flow-coating", 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017.
- ④ K. Usami, N. Konishi, K. Sakamoto, "Chemical imidization of photo-aligned films of polyimide containing azobenzene in the backbone structure", 12<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2016.
- ⑤ K. Bulgarevich, K. Miki, K. Sakamoto, T. Minari, T. Yasuda, "Polymer-based organic field-effect transistor arrays fabricated on highly hydrophobic gate insulator surfaces by flow-coating", 12<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2016.
- ⑥ K. Sakamoto, K. Usami, S. Kiyohara, K. Miki, "Photoalignment behavior of polyimide containing azobenzene in the backbone structure treated with different classes of alkylamines", 2<sup>nd</sup> International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft materials, 2016.
- ⑦ K. Bulgarevich, 坂本謙二, 三成剛生, 安田 剛, 三木一司, "フロー・コート法
- で作製した pBTTT-C16 膜の電荷輸送特性の面内均一性", 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.
- ⑧ 坂本謙二, K. Bulgarevich, 三成剛生, 安田 剛, 三木一司, "液晶性高分子-有機トランジスタの素子特性のばらつき評価", 2016年日本液晶学会討論会, 2016.
- ⑨ 宇佐美清章, 清原翔吾, 川口翔平, 坂本謙二, "アミン蒸気処理されたアゾベンゼン含有ポリイミド光配向膜の面内異方性がプレチルト角に与える影響", 2016年日本液晶学会討論会, 2016.
- ⑩ K. Sakamoto (招待講演), K. Usami, S. Kiyohara, K. Miki, "Pretilt angle of liquid crystals generated by polyimide photo-alignment layers treated with vapor of primary and tertiary alkylamines", *SPIE Optics + Photonics*, 2016.
- ⑪ K. Usami, S. Kiyohara, S. Kawaguchi, K. Sakamoto, "Influence of In-plane Anisotropy of Azobenzene-containing Polyimide Alignment Layers Treated with Alkyl-amine Vapor on Pretilt", 26<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 2016.
- ⑫ K. Bulgarevich, 坂本謙二, 三成剛生, 安田 剛, 三木一司, "高分子(pBTTT-C16)有機トランジスタアレイの素子特性のばらつき", 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.
- ⑬ 宇佐美清章, 清原翔吾, 坂本謙二, "アゾベンゼンを主鎖に含むポリイミドの光配向膜によるプレチルト角発生に及ぼすアミン蒸気処理の効果", 2015年日本液晶学会討論会, 2015.
- ⑭ 坂本謙二, "アルキルアミン蒸気処理時間とポリイミド光配向膜の面内異方性との関係", 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015.
- ⑮ K. Sakamoto, K. Usami, K. Miki, "Significant Improvement in Pretilt Angle Controllability by Polyimide Photo-alignment Layers by Alkyl-amine Vapor Treatment", 1<sup>st</sup> International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials: Basic Understanding and Applications, 2014.
- ⑯ K. Usami, S. Kiyohara, K. Sakamoto, "Relationship between Pretilt Angle and Molecular Orientation of Azo-PI Photo-alignment Layers Treated with Alkyl-amine Vapor", 1<sup>st</sup> International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials: Basic Understanding and Applications, 2014.
- ⑰ K. Sakamoto, K. Usami, K. Miki, "Highly Efficient Photoalignment Treatment for

Polyimides Containing Azobenzene in the Backbone Structure”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2014.

- ⑱ 坂本謙二, 宇佐美清章, 三木一司, “アミン蒸気処理によるポリアミック酸膜の膨潤と光配向特性”, 2014年日本液晶学会討論会, 2014.
- ⑲ K. Sakamoto, K. Usami, K. Miki, “Significant Extension of Pretilt Angle Controllable Range with polyimide photo-alignment layers by an alkyl-amine vapour treatment”, 25<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 2014.
- ⑳ K. Usami, K. Sakamoto, K. Miki, “Molecular Orientation of Photo-alignment Layers of Azobenzene-containing Polyimide Treated with Alkyl-amine Vapour”, 25<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 2014.
- ㉑ K. Sakamoto (招待講演), “Alignment control of organic semiconductor molecules and its application”, 4<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2013.

[その他]

ホームページ等

[https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakamoto\\_kenji](https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakamoto_kenji)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

坂本 謙二 (SAKAMOTO, Kenji)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員  
研究者番号：00222000

### (2) 連携研究者

安田 剛 (YASUDA Takeshi)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員  
研究者番号：30380710

### (3) 研究協力者

ブルガレビッチ キリル (BULGAREVICH Kirill)  
出口 裕 (DEGUCHI Yu)