

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600082

研究課題名(和文)バルク磁石のモーゼ効果による有機半導体薄膜の結晶成長制御

研究課題名(英文)Control of crystal growth of organic semiconductors by the Moses effect of bulk superconducting magnet

研究代表者

吉本 則之(Yoshimoto, Noriyuki)

岩手大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80250637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導バルク磁石上に温度及び雰囲気を制御できる結晶成長セルを設置し、有機溶媒の反磁性に伴う溶液の形態変化(モーゼ効果)を利用した有機半導体の溶液成長制御を行った。モーゼ効果によって作られる局所的な高濃度領域を意図的に移動させることにより、面内の配向を制御した単結晶有機薄膜を作製した。さらに、この方法によって作製された単結晶有機薄膜を用いて、有機トランジスタを作製した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that high magnetic field provided by a bulk superconducting magnet is effective to control the crystal growth of organic semiconductors from solution phase. In this work, the shape of solution is deformed by magnetic force as so-called the Moses effect, and the thickness of solution became very thin at the center of magnet by the diamagnetic nature of organic solvent. As the result of crystal growth, highly oriented thin films could be obtained. The relationship between the crystallinity and TFT performances in obtained organic semiconductor films is examined.

研究分野：材料工学

キーワード：有機半導体 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタや有機太陽電池など有機半導体材料を用いた電子デバイスの開発が盛んに行われている。これらの有機電子デバイスは印刷プロセスによって製造することが可能であるため、現状の電子デバイスに比べてより低コストかつ大面積に素子を作製できる可能性がある。また、有機材料は資源として豊富な炭素を主成分とし、融点の低い分子性結晶で構成されるため、資源問題、環境問題に対しても高い優位性を有している。しかしながら、現状の有機半導体デバイスでは、キャリア移動度などの性能が不十分であるだけでなく、安定性、耐久性、再現性にも解決すべき問題がある。これらの特性を向上させるために、多結晶性の有機半導体薄膜中の粒界密度をいかにして減らし単結晶化するか、また、安定性や耐久性に関しては、膜中の水分等の不純物を減らし、界面に形成される構造欠陥等をいかにして減少させるか、という課題がある。これらの問題を解決するために、有機分子の核形成と結晶成長方向を制御することにより有機半導体薄膜を単結晶化する技術の開発が望まれている。

2. 研究の目的

有機薄膜の溶液成長にあたり、核形成と結晶成長方向を制御し、膜全体を単結晶化する必要がある。本研究では、溶液相から形成される有機半導体の結晶成長過程に磁場を印加し、核形成の位置と数、成長の速度と方位を制御することを目指した。そのために、磁場には、超伝導バルク磁石の強磁場を用い、有機溶媒の反磁性を利用した「モーゼ効果」と基板上的表面処理によって溶液の外形を制御することにより、有機半導体の結晶成長の制御を行った。

3. 研究の方法

超伝導バルク磁石上に、温度および雰囲気ガスを制御された薄膜結晶育成セルを設置し、磁場中で有機半導体薄膜の育成制御を行った。超伝導バルク磁石は岩手大学工学部の藤代博之教授のグループの開発した独自の技術によって着磁され、オープンスペースで使用できる～4 Tの磁石が使用可能である。

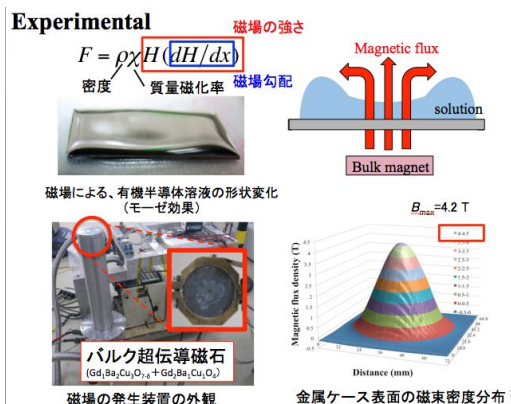


図1 用いたパルク超伝導マグネット

有機溶媒はそれ自身の反磁性のために、強磁場中で磁気力の集中する液の中心部に局所的な窪みを形成する。この状態で溶媒を徐々に乾燥させると、拡散の遅い中心部分において、溶質の濃縮が局所的に起こり、核形成は中心の一点から起こる。この核が外向きに成長すると結晶の成長する空間は成長とともに広がり、溶液の急激な濃縮は起こることなく、安定に単結晶ドメインが成長する。この磁場による溶媒の外形の変化を利用し、溶液中に局所的に高濃度点を非接触で導入する技術は、他に代替するものがない特徴的な技術である。

結晶成長セルは恒温水を循環することによって温度を一定に保ち、Oリングによって密封して雰囲気制御を可能とした。キャリアガスにはアルゴンガスを用い、ガスの流量によって溶媒の蒸発量を制御した。ガラス基板に撥水性の表面処理を施すことによって基板上的液滴所定の位置に配置する。表面処理は自己組織化単分子膜を紫外線照射でパターンニングする場合とインクジェット法による場合の両方を実施した。成長セルの上部はガラス製であり、顕微鏡による結晶成長のその場観察を行った。

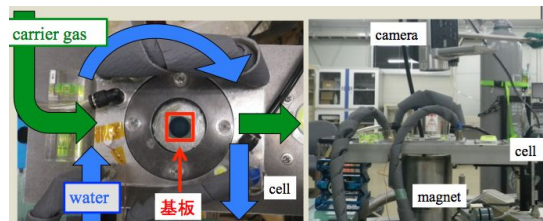


図2 作製した成長セルの外観

磁気力に伴うモーゼ効果によって有機半導体結晶の核形成の位置を所定の場所限定し、セル全体を水平方向に移動することによって結晶の成長方向を制御した。有機半導体多結晶を一方向に成長させることによって結晶粒が淘汰され単結晶化する。成長温度、溶液濃度、キャリアガス流量などの結晶育成条件と結晶品質との関係を明らかにし、成長条件の最適化を行った。有機半導体材料には、TIPS ペンタセン、C8-BTBT、DB-4T、DO-4T を用いた。これらの有機半導体材料の分子構造を図3に示す。

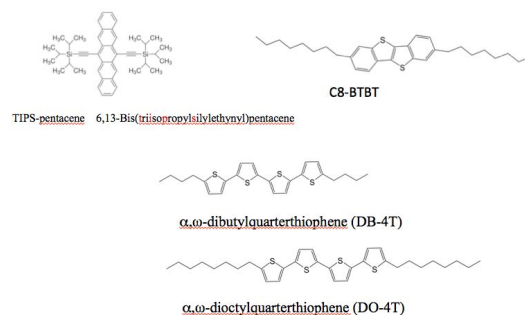


図3 用いた有機半導体の分子構造

4. 研究成果

DB-4Tに対する最も相応しい溶媒として、モノクロロベンゼンとアニソールを選択した。溶媒の選択に当たってはHansen溶解度パラメータを求めて参考とした。DB-4Tは鈴木・宮浦クロスカップリング法を用いて合成した。基板には熱酸化膜付きSiウエハ基板を用い、基板表面を疎水性のSAMsで修飾した後、シャドウマスクを通してUV-ozone処理を行うことで、基板上に親水性の先鋭パターンを作製した。適切な先鋭パターンを作製するために接触角のシミュレーションを行った。図4に液滴の高さの二次元分布(a)とその断面プロファイル(b)を示す。

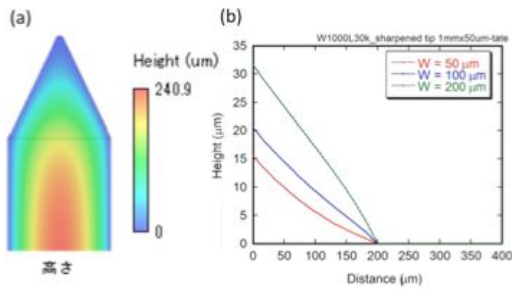


図4 SAMのパターンニングによる溶液形状の制御

これにより先鋭パターンの先端の幅を小さくすることで接触角が減少することが明らかとなった。この結果に基づき、実際先鋭パターンを基板上に作製した。作製は、基板表面を疎水性のSAMで修飾した後、シャドウマスクを通してUV-ozone処理を行うことで、親水性の先鋭パターンを基板上に形成した。未飽和溶液を基板の親水性領域に滴下して、徐々に観測させることで成膜を行った。成膜には密封型のセルを用い、雰囲気ガスの流量を変化させることで溶媒の蒸発量を制御した。磁場の供給源であるバルク超伝導磁石をパターン形状に沿って一方向に移動させることで、磁場によって形成される高濃度領域を面内で移動させた。図5に作製した薄膜の先端部の光学顕微鏡を示す。

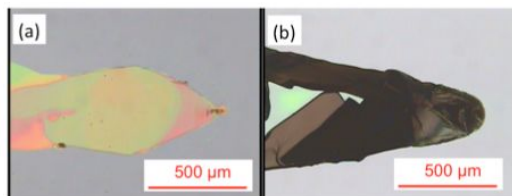


図5 TIPS-pentaceneの磁場中成長薄膜

図5において、核形成位置はパターンの先端に集中し、接触角制御による結晶成長位置の制御が機能していることを示している。さらに、DB-4Tでは、末端アルキル基の違いが結晶成長と表面形態に影響を及ぼし、さらにトランジスタの移動度特性に影響することが明らかとなった。

図6は、磁場中と無磁場中で成膜したTIPS-pentacene薄膜の表面形態の比較である。無磁場条件では、ランダムに結晶核が形成され無秩序な多結晶膜が形成されているのに対し、磁場中成膜では溶液の中心部で選択的に結晶核が形成され、放射状に結晶成長する様子が観察された。さらに、膜の周辺部では結晶が動径方向に成長し数ミリメートルサイズのシングルドメインを形成することが示された。

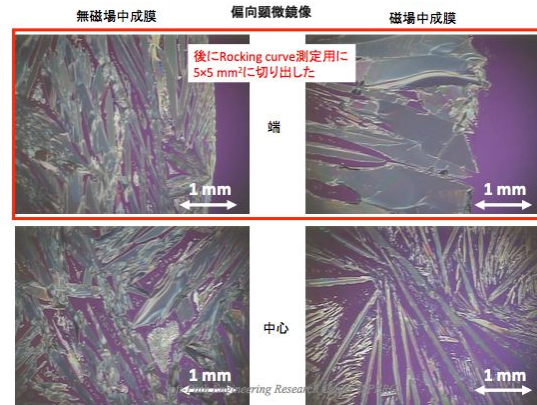


図6 TIPS-pentacene 薄膜の表面形態

同様の方法で得られたシングルドメインのC8-BTBT薄膜上に金電極を真空蒸着し、薄膜トランジスタを作製し特性評価を行った。図7に得られたトランジスタの出力特性と伝達特性のグラフを示す。図7中の写真に示すように直交する2組のソースドレイン電極が配置され、成長方向に平行なデバイスをA、垂直なデバイスをBと名付けた。デバイスAはデバイスBと比較してオン電流が大きく、2.6倍のホール移動度を示した。ホール移動度はデバイスAで8.68 cm²/Vs、デバイスBで3.77 cm²/Vsであり、ヒステリシスのない良好な薄膜トランジスタが得られた。

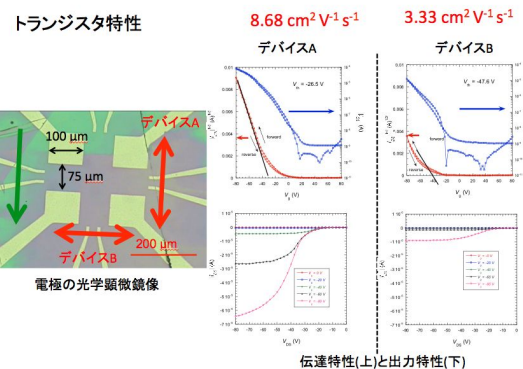


図7 磁場中で成膜したシングルドメインC8-BTBT 薄膜で作製した薄膜トランジスタの構造と特性

まとめとして、バルク超伝導マグネットの発生する強磁場と基板上の親疎水パターンニ

ングを併用することにより、有機溶媒から成長する有機半導体結晶の核形成と結晶成長を制御することに成功した。この方法によって作製したシングルドメインのC8-BTBT 薄膜を用いて作製した有機薄膜トランジスタは、 $8.68 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い移動度特性を示した。

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 7件)

Abdou Karim Diallo, Ryouta Kurihara, Noriyuki Yoshimoto, Christine Videlot-Ackermann, Morphology and microstructure of picene thin-films for air-operating transistors, *Applied Surface Science*, Volume 314, 2014, 704–710.

doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.085

吉本則之、渡辺剛、小金澤智之、菊池護、廣沢一郎リアルタイム 2D-GIXD による有機半導体超薄膜の成長過程の観察, *SPring-8 利用者情報*, Vol. 19, 2014, 313-317.

<https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=31914>

吉本則之、渡辺剛、小金澤智之、菊池護、廣沢一郎、放射光を用いた有機薄膜成長の2次元X線回折その場観察表面科学, Vol. 35, No.4, 190-195, 2014.

doi.org/10.1380/jssj.35.190

T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, I. Hirose and N. Yoshimoto, Crystal structure of oligothiophene thin films characterized by two-dimensional grazing incidence X-ray diffraction. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53 01AD01, 2014.

doi.org/10.7567/JJAP.53.01AD01

Hiroki Ito, Tatsuya Yamamoto, Noriyuki Yoshimoto, Noboru Tsushima, Hiroki Muraoka, and Satoshi Ogawa; Synthesis and Properties of Thieno[3,2-*b*]thiophene Derivatives for Application of OFET Active Layer; *Heteroatom Chemistry*; Vol. 24; pp. 25-35; 2013.

DOI: 10.1002/hc.21059

Charlotte Mallet, Yahia Didane, Takeshi Watanabe, Noriyuki Yoshimoto, Magali Allain, Christine Videlot-Ackermann, and Pierre Frère, Electronic Properties and Field-Effect Transistors of Oligomers End-Capped with Benzofuran Moieties, *ChemPlusChem*, 78, 459, 2013.

DOI: 10.1002/cplu.201300037

Masayuki Hasegawa, Kazume Nishidate, Takuya Hosokai, and Noriyuki Yoshimoto, Electronic-structure modification of graphene on Ni(111) surface by the

intercalation of a noble metal, *PHYSICAL REVIEW B* 87, 085439, 2013. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085439

[学会発表](計 17件)

鈴木佳之、吉本則之、長谷川正之、西館数芽、グラフェンナノリボン類似物としてのつづれたカーボンナノチューブ日本物理学会第70回年次大会、早稲田大学 2015.3.21.

西館数芽、吉本則之、長谷川正之、グラフェン上のペンタセンと電荷再配置、および仕事関数の変化について、日本物理学会第70回年次大会、早稲田大学 2015.3.21.

渡辺剛、多田圭佑、安野聡、陰地宏、吉本則之、広沢一郎、バイアス印加硬X線光電子分光法による有機薄膜トランジスタの電位観察、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学、2014年3月11-14日。小栗貴文、多田圭佑、渡辺剛、小金澤智之、菊池護、谷正安、廣沢一郎、吉本則之、超高真空下での金単結晶上のペンタセンの薄膜形成過程の構造評価、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学、2014年3月11-14日。

渡辺剛、安野聡、多田圭佑、陰野宏、吉本則之、広沢一郎、有機薄膜トランジスタ動作中における硬X線光電子分光測定手法の開発、第28回日本放射光学学会年会、立命館大学、2015.1.10-12

鈴木佳之、吉本則之、長谷川正之、西館数芽、ペンタセンおよびパーフルオロペンタセンと、グラフェンとの相互作用、第28回分子シミュレーション討論会 2014年11月12-14日 仙台

渡辺剛、広沢一郎、陰地宏、多田圭佑、吉本則之、金属/ペンタセン接合界面の硬X線光電子分光による検討、第75回応用物理学会学術講演会、北海道大学、2014年9月17-20日。

渡辺剛、小金澤智之、菊池護、吉本則之、広沢一郎、その場すれすれ入射小角X線散乱測定によるペンタセン薄膜形成中の膜厚の検討、第75回応用物理学会学術講演会、北海道大学、2014年9月17-20日。

小鹿曹汰、神谷亮輔、山本泰平、鈴木充朗、山田容子、吉本則之、溶液の接触角制御による有機半導体の一方向成長、第75回応用物理学会学術講演会、北海道大学、2014年9月17-20日

多田圭佑、渡辺剛、西田広作、小金澤智之、菊池護、廣沢一郎、吉本則之、ペンタセン、フッ素化ペンタセン共蒸着膜形成過程の構造その場観察とデバイス特性、第75回応用物理学会学術講演会、北海道大学、2014年9月17-20日。

小栗貴文、多田圭佑、渡辺剛、小金澤智之、菊池護、中村雅一、廣沢一郎、吉本則之、In-situ 2D-GIXD 観察によるペン

タセン蒸着膜の構造温度依存性, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17-20 日.

西館数芽, 吉本則之, 長谷川正之, Graphene/Ru(0001) におけるグラフェンの電子構造: 貴金属挿入の効果, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学 2014 年 9 月 7 日-10 日.

神谷亮輔, 藤代博之, 吉本則之, 磁場を用いた有機半導体溶液の結晶成長制御, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014 年 3 月 17-20 日.

吉本則之, 有機分子薄膜の結晶成長と構造解析, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014 年 3 月 17-20 日

渡辺剛, 西田広作, 小金澤智之, 菊池護, 広沢一郎, 吉本則之, 二次元 X 線回折法によるペンタセン、フッ素化ペンタセン mix 相の構造評価, 第 74 回応用物理学会学術講演会 同志社大学 2013 年 9 月 16-20 日

西田広作, 渡辺剛, 小金澤智之, 菊池護, 小栗貴文, 吉本則之, 2D-GIXD による有機薄膜太陽電池形成過程のリアルタイム観察, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学 2013 年 9 月 16-20 日.

T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Kikuchi, C. V.-Ackermann, J. Ackermann, H. Brissset, T. Hosokai, I. Hirozawa, N. Yoshimoto, Crystal structure of alpha-omega-hexyl-distyryl-bithiophene (DH-DS2T) thin films characterized by two dimensional grazing incidence X-ray diffraction, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Fukuoka (Japan), MAR 2013.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 4 件)

名称: 分析用小型真空蒸着装置および、蒸着膜の成膜時分析方法

発明者: 吉本則之、菊池護

権利者: 国立大学法人岩手大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-272473

出願年月日: 2013 年 12 月 27 日

国内外の別: 国内

名称: 単結晶膜の製造方法及び単結晶形成用基板

発明者: 菅沼直俊, 吉本則之

権利者: 三星ディスプレイ株式会社, 国立大学法人岩手大学

種類: 特許

番号: 特願特願 2014-038413

出願年月日: 2014 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

名称: 単結晶膜形成用基板及びこれを用いた

単結晶膜の製造方法

発明者: 菅沼直俊, 吉本則之

権利者: 三星ディスプレイ株式会社, 国立大学法人岩手大学

種類: 特許

番号: 特願 2015 - 052155

出願年月日: 2015 年 3 月 16 日

国内外の別: 国内

名称: 薄膜の作製方法及び薄膜作製用基板

発明者: 菅沼直俊, 吉本則之

権利者: 三星ディスプレイ株式会社, 国立大学法人岩手大学

種類: 特許

番号: 特願 2015 - 052115

出願年月日: 2015 年 3 月 16 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 2 件)

名称: 磁場中有機半導体結晶薄膜作製法及び作製装置

発明者: 吉本則之、荒木俊行、藤代博之、小川智

権利者: 国立大学法人岩手大学, 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特許第 5590659 号

出願年月日: 2010 年 3 月 1 日

取得年月日: 2014 年 8 月 8 日

国内外の別: 国内

名称: 磁場中有機半導体結晶薄膜作製法及び作製装置

発明者: 吉本則之、荒木俊行、藤代博之、小川智

権利者: 国立大学法人岩手大学, 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特許第 5590659 号

出願年月日: 2010 年 3 月 1 日

取得年月日: 2014 年 8 月 8 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://crystal.mat.iwate-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 則之 (YOSHIMOTO, Noriyuki)

岩手大学・工学研究科・教授

研究者番号: 80250637