

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600073

研究課題名(和文) リニアマイクロ塗付プロセスによる異方性有機半導体薄膜の創製と電子・光機能応用

研究課題名(英文) Fabrication of anisotropic organic semiconductor thin-film by linear micro-wet process and its application for photonic and electronic devices

研究代表者

藤井 彰彦 (Fujii, Akihiko)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80304020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、メソゲン基を有する共役分子・高分子について分子配向制御を検討した。非対称型基板に対して毛細管現象に伴う自発的溶液フローを利用し、ライン状の分子配向薄膜の作製に成功した。光学的異方性、電気的異方性を明らかにすると共に、置換基長に依存した電荷輸送特性を明らかにした。また、発光特性を調べ、薄膜中で生成する励起子の拡散長を明らかにすると共に、分子間距離及びコンフォメーションとの相関性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, molecular alignment control of  $\pi$ -conjugated molecules and polymers with mesogenic substituents has been investigated. Linear shape molecular-oriented films have been successfully fabricated by using a spontaneous solution flow based on capillary action on an asymmetric structure substrate. The optical and electrical anisotropy and substituent length dependence of the carrier transport properties have been clarified. In the light-emission process, the exciton diffusion length has been evaluated and the correlation with molecular packing and conformation has been discussed.

研究分野：電気電子材料・デバイス

キーワード：有機・分子エレクトロニクス

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体を用いて高性能な電子デバイスを実現させるためには、マクロな領域での分子配向制御が必要であり、有機材料の光機能性、電子機能性を最大限発揮させるためにおいても、薄膜中に高度に分子配向させる手法の探索が重要である。

現在、有機材料を用いた種々の電子デバイスにおいて、ウェットプロセスでの実用化が検討されているが、その安定性の向上と高性能化のため、有機薄膜の高品質化が求められている。一軸配向、二軸配向等の分子配向・配列の制御は有機薄膜の安定性だけでなく、元来分子性材料が有する異方性により機能性の付与が可能であり、有機レーザーダイオードといった高度な材料性能が要求される新規電子デバイスへの展開が期待されている。

もちろんサーモトロピック液晶性を有する材料において既に一軸配向は実現されているが、必ずしもアクティブな電子デバイス用の材料ではないことから、適用可能な異方性の高い材料の選択と本質的な配向挙動のメカニズムの解明は重要である。

電子共役系の発達した分子、高分子の配向膜を作製するための従来手法としては、摩擦転写法やラビング法が提案され、高い二色性比が実現されており、偏光 EL 発光などのデバイス応用が示されてきた。これらの手法は、分子配向に顕著な効果をもたらすものの、有機薄膜に熱的、もしくは機械的なダメージを直接与えるため、材料劣化や純度低下など品質低下という問題点が存在する。

そこで、申請者は、製膜と同時に配向させる技術として、毛細管現象を利用した溶液フローに伴う分子配向という着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、高い蛍光量子効率を有し、大電流密度の電流注入可能な両極性共役分子・高分子及びその複合体薄膜を用いた配向膜の作製手法の開発とそのレーザー応用を目的とした。特に、以下の3項目について重点的に検討を行った。

- (A) 導電性と発光性を両立する有機半導体材料・複合体材料について、高品質な分子配向膜をシンプルなプロセスでかつ特定のミクロ領域に作製するため、製膜と同時に配向膜を得ることができるリニアマイクロ塗布プロセス技術を確立するとともに、配向メカニズムを明らかにする。
- (B) 作製した分子配向薄膜について、結晶構造解析や光学的な実験により分子構造に依存した配向方向と二色性比を調べ、光学的異方性と製膜方法の相関性を明らかにする。導電率、キャリア移動度測定における電気的異方性を調べ、光学的異方性との相関性を明らかにする。
- (C) デバイス応用として、トランジスタ構造、微小共振器付きの発光素子構造の活性層

として製膜し、配向膜のレーザー活性層媒質としての性能を評価し、有機発光トランジスタ構造及び微小共振器構造を用いた発光デバイスを実現する。

### 3. 研究の方法

以下に具体的な研究方法を示す。

- (A) 分子配向膜の作製および結晶構造解析
  - A- : 非対称型基板上へのマイクロフロー塗布技術の開発  
非対称型基板を用い、溶液の滴下と毛細管現象に基づく自発的溶液フローにより、ライン状及びストライプ状の薄膜を形成する。
  - A- : 薄膜固体のモルフォロジー観察及びミクロ相分離構造の制御  
作製した薄膜について、凝集状態、分子配向状態、モルフォロジーについて明らかにする。
  - A- : 薄膜固体の結晶構造解析  
薄膜中の結晶構造を調べ、分子配向秩序を明らかにする。特に、基板界面近傍、バルク内部、表面近傍における配向方向、結晶子サイズを明らかにし、製膜条件との相関性より分子配向メカニズムを提案する。
- (B) 光学的・電気的異方性の評価
  - B- : 光学的異方性の検討  
光物性を明らかにするとともに、偏光分光解析より、二色性比を明らかにする。時間分解蛍光測定により、蛍光寿命を明らかにし、配向膜中における共役分子・高分子の励起子の挙動と格子緩和の動的過程についての知見を得る。
  - B- : 電気的異方性の検討  
作製した薄膜について、電気的性質について調べ、導電率やキャリア移動度の異方性を評価し、光学的な異方性との相関性を明らかにする。
- (C) 発光デバイスの作製及び性能評価
  - C- : 超短パルス光励起による非線形現象の観察  
超短パルス光励起により、レーザー発振特性を評価し、その分子配向度と発振閾値との関係を明らかにする。
  - C- : 超短パルス電流注入による非線形現象の観察  
短パルスの電圧印加における注入電流及び発光の過渡応答を計測し、電圧上昇に伴う電流値および発光強度の非線形的変化を明らかにする。
  - C- : デバイス設計・作製と電界発光特性の評価  
短パルス入力による高速駆動のため、電気的時定数を抑制するデバイス構造を設計し、作製を行う。
  - C- : 低温における電界発光特性の評価と電流励起ダイナミクスの解明  
電荷注入によって観測される発光効率を低温下で測定し、従来型の発光素子との比較検討を行う。

#### 4. 研究成果

##### 4-1. 研究の主な成果

- (1) 毛細管現象を利用した溶液フローに伴う分子配向制御を検討した。100 ミクロン以下の均一な空間をもつ非対称型基板を作製し、溶液の滴下と毛細管現象により自発的溶液フローが起こり、ライン状の薄膜の作製に成功した。特に、メソゲン基を有する共役系高分子を溶質として用いた場合について、単体及び複合体薄膜の作製に成功した。
- (2) 作製した薄膜について、SEM、AFM、偏光顕微鏡での観察を行い、凝集状態、分子配向状態、モルフォロジーについて明らかにした。複合体については混合比に依存したミクロ相分離構造を明らかにした。
- (3) 面内、面外 XRD 測定により、薄膜中の結晶構造を調べ、分子配向秩序を明らかにした。特に、基板界面近傍では基板表面の規制力が働くのに対し、バルク内部では配向方向が異なることがわかった。
- (4) 吸収及び蛍光スペクトルなどの光物性を調べた。偏光分光解析より、二色性比と遷移双極子モーメントの方向を明らかにした。時間分解蛍光測定により、蛍光寿命を明らかにし、配向膜中における共役分子・高分子の励起子の挙動と格子緩和の動的過程についての知見が得られた。
- (5) 超短パルス光励起により、発光特性および電荷生成特性を評価し、その分子配向度に依存した発光強度、電荷移動度を明らかにした。
- (6) 三角波パルス電圧印加時における過渡光電流応答波形を計測し、電圧上昇に伴う電流値の非線形的変化を見出した。応答波形解析により、薄膜中における正孔移動度の算出に成功し、電気的異方性を明らかにした。また、置換基長の異なる同族列分子における電荷輸送特性においては、分子間距離及びコンフォメーションに依存した電荷輸送特性を有することを明らかにした。
- (7) 高速駆動用の単結晶薄膜の成長条件を見出し、この単結晶薄膜を用いた微小なデバイスの作製を行った。マイクロプローブ付き真空チャンバー中での測定により、電気的性質及び温度特性を明らかにし、電界効果移動度を明らかにした。
- (8) 発光効率の測定を行い、薄膜中で生成する励起子の拡散長を明らかにした。また、置換基長の異なる同族列分子について比較検討し、分子間距離及びコンフォメーションとの相関性を明らかにした。

##### 4-2. 成果の位置づけとインパクト

有機 EL 技術で使われる有機薄膜が現状アモルファスであるのに対し、メソゲン基を有する共役分子・高分子では分子間相互作用によりミクロに配列・配向、さらには階層的に高次構造を有することにより、高い導電性は

勿論、特異な電気伝導性や光学的性質も期待できる。また、異種分子との複合体形成も容易であることから、単一の蛍光性の有機物質に比べ、電子・光機能性の付与が容易である。また、ウェットプロセスが可能で、加工性にも優れることから、従来にない形態のデバイス創出の可能性が高い。

本研究において検討した製膜手法によりミクロに配向・配列したモノドメインの高次構造薄膜を作製することにより、これまで実用化が進められてきた有機 EL や有機トランジスタ、現在高効率化が進んでいる有機薄膜太陽電池などの有機デバイスへの技術移転が容易であり、有機デバイス全般の性能向上に寄与すると考えられる。

##### 4-3. 当初予期していなかった新たな知見

本研究における薄膜中に高度に分子配向させる手法の探索において、リニアマイクロ塗布プロセス技術をさらに発展させることにより、単結晶薄膜の作製に成功した。以下にその手法を述べる。

- (1) バークコート法における条件を最適化することにより、塗布製膜過程において、薄膜中に分子性結晶が成長することが明らかとなった。
- (2) 結晶多形が存在する有機半導体をスピンコート法などの既存の手法で等方的な薄膜を作製後、溶媒蒸気処理を施すことにより、薄膜内で結晶成長させることに成功した。また、結晶核が形成される場所をあらかじめ制御する方法を見出した。
- (3) 過冷却状態における準安定性を利用し、熱刺激を与えることにより、薄膜中で結晶成長させることに成功した。熱刺激を工夫することにより、一軸結晶成長に成功した。

##### 4-4. 今後の展望

有機半導体材料の一部は潜在的に液晶としての性質を持っており、製膜過程で直接液晶としての形態をとらなくても適度な自己組織能を有する。今後液晶性を積極的に生かした薄膜作製や電子物性が期待されるという点では、従来の半導体とは違った意味合いで、重要な材料であることは間違いない。それゆえ、液晶性有機半導体は、今後の有機薄膜デバイスの有望な候補材料であるのはもちろんのこと、キャリア輸送のメカニズムなどの解明により、新たな分子設計指針や、高度な電子デバイスの開発についてのヒントを秘めていると考えられる。その研究展開により、将来ローコストでハイパフォーマンスであり、かつ新概念の有機電子デバイスの創出を期待したい。

##### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

M. F. Ramanarivo, T. Higashi, M. Ohmori, K. Sudoh, A. Fujii and M. Ozaki, "Uniaxial crystal growth in thin-film by utilizing

supercooled state of mesogenic phthalocyanine”, to be published in Appl. Phys. Express., 査読有  
A. Fujii, S. Nakano, H. Fukui, T. Saito, M. Ohmori, Y. Shimizu and M. Ozaki, “Ambipolar Carrier Mobility in Binary Blend Thin Film of Non-Peripheral Alkylphthalocyanines”, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 704 (2016) 012006 (DOI: 10.1088/1742-6596/704/1/012006)  
M. Ohmori, C. Nakano, T. Higashi, T. Miyano, N. Tohnoi, A. Fujii and M. Ozaki, “Single Crystal Growth and X-ray Structure Analysis of Non-Peripheral Octahexyl Phthalocyanine”, J. Cryst. Growth, 査読有, 445 (2016) 9-14 (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.005)  
M. Ohmori, T. Higashi, A. Fujii and M. Ozaki, “Molecular Packing Structure of Mesogenic Octa-Hexyl Substituted Phthalocyanine Thin Film by X-ray Diffraction Analysis”, J. Nanosci. Nanotechnol., 査読有, 16 (2016) 3318-3321 (DOI: 10.1166/jnn.2016.12288)  
T. Higashi, M. Ohmori, M. F. Ramanarivo, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, “Single crystal growth in spin-coated films of polymorphic phthalocyanine derivative under solvent vapor”, APL Materials, 査読有, 3 (2015) 126107 (DOI: 10.1063/1.4937169)  
T. Higashi, M. F. Ramanarivo, M. Ohmori, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, “Macroscopically Aligned Molecular Stacking Structures in Mesogenic Phthalocyanine Derivative Films Fabricated by Heated Spin-coating Method”, Thin Solid Films, 査読有, 594 (2015) 1-4 (DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.051)  
T. Higashi, M. F. Ramanarivo, M. Ohmori, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, “Polymer Blend Effects on Fundamental Properties of Mesogenic Phthalocyanine Films Fabricated by Heated Spin-Coating Method”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54 (2015) 04DK08 (DOI: 10.7567/JJAP.54.04DK08)  
N. Yamasaki, T. Saito, J. Kim, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, “Monodomain Planar Alignment of 1,4,8,11,15,18,22,25-Octahexylphthalocyanine by Melt Growth Method”, Thin Solid Films, 査読有, 554 (2014) 99-101 (DOI: 10.1016/j.tsf.2013.05.062)

[学会発表](計22件)

宇野貴志、大森雅志、中谷光宏、藤井彰彦、尾崎雅則、「バーコート法による液晶性フタロシアニン分子配向薄膜の作製」、2016年第63回応用物理学関係連合講演会(2016/3/19-22)東京工業大学大岡

山キャンパス

Mihary Fiderana Ramanarivo, Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Koichi Sudoh, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, 「Uniaxial crystal growth in thin-film by utilizing supercooled state of mesogenic phthalocyanine」, 2016年第63回応用物理学関係連合講演会(2016/3/19-22)東京工業大学大岡山キャンパス  
大森雅志、宇野貴志、中野知佳、藤井彰彦、尾崎雅則、「微小角入射広角 X 線散乱による液晶性フタロシアニン配向薄膜の結晶構造解析」, 2016年第63回応用物理学関係連合講演会(2016/3/19-22)東京工業大学大岡山キャンパス  
東卓也、大森雅志、藤井彰彦、尾崎雅則、「結晶多形を示すフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」, 平成27年電気関係学会関西支部連合大会(2015/11/14-15)摂南大学寝屋川キャンパス  
大森雅志、中野知佳、東卓也、藤内謙光、藤井彰彦、尾崎雅則、「薄膜中における Non-peripheral 型ヘキシルフタロシアニンの分子パッキング構造の決定」, 平成27年電気関係学会関西支部連合大会(2015/11/14-15)摂南大学寝屋川キャンパス  
大森雅志、中野知佳、東卓也、藤内謙光、藤井彰彦、尾崎雅則、「Non-Peripheral 型ヘキシルフタロシアニン薄膜の分子パッキング構造と単結晶の多形構造解析」, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(2015/10/23)大阪大学中之島センター  
大森雅志、中野知佳、東卓也、藤内謙光、藤井彰彦、尾崎雅則、「Non-peripheral 位にヘキシル基を有するフタロシアニン誘導体の単結晶作製と X 線構造解析」, 2015年第76回応用物理学学会学術講演会(2015/9/13-9/16)名古屋国際会議場  
東卓也、大森雅志、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、「溶媒蒸気処理によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」, 2015年第76回応用物理学学会学術講演会(2015/9/13-9/16)名古屋国際会議場  
T. Higashi, M. Ohmori, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, "Single Crystal Film Growth of a Phthalocyanine Derivative by Solvent-Vapor Treatments", 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2015), University of Strasbourg, France, September 1-5, 2015.  
T. Higashi, M. F. Ramanarivo, M. Ohmori, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, "Polymer Blend Effects on Mesogenic Phthalocyanine Films Fabricated by Heated Spin-Coating Method", 12th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems ( $F\pi$ -12), Seattle, USA, July 19-24, 2015.  
大森雅志、東卓也、藤井彰彦、尾崎雅則、

「アルキル鎖長の異なる液晶性フタロシ  
アニンの薄膜 X 線構造解析」, 2015  
年第 6 2 回応用物理学関係連合講演会  
(2015/3/11-14) 東海大学湘南キャンパス  
東卓也、Mihary Fiderana Ramanarivo、  
大森雅志、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅  
則、「液晶性フタロシアニンの加熱スピン  
コート薄膜における導電性高分子混合効  
果」, 2015 年第 6 2 回応用物理学関係  
連合講演会 (2015/3/11-14) 東海大学湘南  
キャンパス

藤井彰彦「液晶性フタロシアニンの分子  
パッキング構造と光電機能応用」, 日本学  
術振興会情報科学用有機材料第 142 委員  
会有機光エレクトロニクス部会 第 63 回  
研究会 (2015/1/21) 東京理科大学 森戸  
記念館

M. Ohmori, T. Higashi, A. Fujii and M.  
Ozaki, "Study on Molecular Packing  
Structure of Mesogenic Octa-Hexyl  
Substituted Phthalocyanine Thin Film by  
X-ray Diffraction Analysis", The 11th  
International Conference on Nano-Molecular  
Electronics (ICNME 2014), Kobe  
International Conference Center, Kobe,  
Hyogo, Japan, December 17-19, 2014.

T. Higashi, M. Ohmori, M. F. Ramanarivo,  
H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki,  
"Fabrication of Liquid-Crystalline  
Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine  
Films by Heated Spin-Coating", 2014 MRS  
Fall Meeting, Hynes Convention Center,  
Boston, USA, November 30-December 5,  
2014.

大森雅志、東卓也、藤井彰彦、尾崎雅則、  
「Non-peripheral 型ヘキシルフタロシ  
アニン薄膜における X 線構造解析」, 平成  
26 年電気関係学会関西支部連合大会  
(2014/11/23-24) 奈良先端科学技術大学院  
大学

東卓也、ミハリ フィデラナ ラマナナリ  
ヴォ、大森雅志、吉田浩之、藤井彰彦、  
尾崎雅則、「加熱スピンコート法による液  
晶性フタロシアニン配向膜の作製」  
(OME2014-41)、電子情報通信学会有機エ  
レクトロニクス研究会 (2014/10/10) 大  
阪大学中之島センター

大森雅志、藤井彰彦、清水洋、尾崎雅則、  
「液晶性フタロシアニン薄膜の結晶構造  
における置換基種依存性」, 2014 年第  
7 5 回応用物理学学会学術講演会  
(2014/9/17-9/20) 北海道大学

東卓也、大森雅志、Mihary Fiderana  
Ramanarivo、吉田浩之、藤井彰彦、尾  
崎雅則、「加熱スピンコート法を用いた液  
晶性フタロシアニン薄膜の作製及び基礎  
物性評価」, 2014 年第 7 5 回応用物理  
学会学術講演会 (2014/9/17-9/20) 北海道  
大学

T. Higashi, M. Ohmori, M. F. Ramanarivo,

H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki,  
"Fabrication and Optical Anisotropy of  
Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine  
Films with Large Mono-Domain", 2014  
International Conference on Solid State  
Devices and Materials (SSDM 2014),  
Tsukuba International Congress Center,  
Tsukuba, Ibaraki, Japan, September 8-11,  
2014.

21 大森雅志、藤井彰彦、清水洋、尾崎雅則、  
「液晶性フタロシアニン薄膜の X 線構造解  
析に関する研究」, 第 294 回電気材料技術  
懇談会 (2014/7/23) 大阪大学中之島センタ  
ー

22 A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Charge  
Transport Properties of Non-Peripheral  
Alkyl-Substituted Phthalocyanines and Their  
Application for Solution-Processable  
Bulk-Heterojunction Solar Cells" (Invited),  
International Conference on Porphyrins and  
Phthalocyanines (ICPP-8), Istanbul Lütfi  
Kirdar Convention and Exhibition Centre,  
Istanbul, Turkey, June 22-27, 2014.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井彰彦 (FUJII, Akihiko)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 80304020

### (2) 研究協力者

尾崎 雅則 (OZAKI, Masanori)  
吉田 浩之 (YOSHIDA, Hiroyuki)  
清水 洋 (SHIMIZU, Yo)  
Maxim Shkunov (SHUKUNOV, Maxim)  
Rahmat Hidayat (HIDAYAT, Rahmat)