

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」
平成 18 年度採択研究代表者

半那 純一

国立大学法人 東京工業大学 大学院理工学研究科 教授

液晶性有機半導体材料の開発

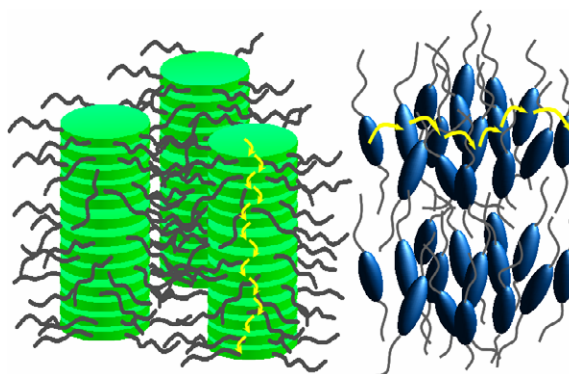
1. 研究実施の概要

液晶分子が自己組織的に形成するナノスケールの分子凝集相（液晶相）では、図に示すように液晶分子の分子形状に応じて、1次元、あるいは、2次元の電子的な伝導が見られ、結晶物質に匹敵する高い電荷輸送特性を示すことが見出された。さらに、液晶物質は、結晶物質とは異なり、ドメイン界面を含む分子配向の乱れに由来する構造的な欠陥が電荷輸送を阻害しないという、電子材料として極めて恵まれた特徴をもつ。

本研究では、従来、ディスプレイ用材料と考えられてきた液晶物質を有機半導体として応用するために必要な、材料としての学術的基盤の構築とデバイス作製のための工学的な基盤を構築し、「液晶性有機半導体」を用いたトランジスタやEL素子などの実現を目指す。

このアプローチとして、①材料設計の指針の確立、②材料精製技術の開発、③デバイス作製のためのプロセス・デバイス基礎技術の開拓を行い、最終的に、④実用性を評価できるデバイスの試作を行う。

初年度は、①実験・物性評価設備の整備、②材料設計の指針獲得のためのモデル材料系の選択と合成中間体・合成ルートの検討、③デバイスを検討するためのモデル用材料系の検討、④材料精製技術の検討、⑤合成した物質の基礎物性評価、⑥デバイスプロセス技術の開拓について基礎的な検討を進めた。今年度は、引き続き、①実験・物性評価設備の整備を進めるとともに、前年度の検討をもとに、②材料設計の指針獲得のための



円盤状、棒状液晶分子の凝集相における1次元および2次元伝導

モデル材料系の合成と評価、③デバイスを検討するためのモデル材料の構築、④材料精製技術の検討、⑤複合機能材料の開拓、⑥基礎物性評価、⑦デバイスプロセス技術の開拓について検討を進めた。

モデル材料系を用いた電荷輸送特性の検討から、スメクティック液晶相における電荷輸送特性を決定している要因と各相における移動度の一般的な値について最終的な見通しを得るとともに、電荷輸送特性に与える液晶分子の化学構造の影響について、それを支配する因子の一つについて手がかりを得た。さらに、従来、イオン伝導と考えられてきた低分子量のネマティック液晶物質においても、内因的な伝導は両極性の $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの移動度をもつ電子伝導であり、イオン伝導は不純物よるものあることを明らかにした。デバイス化のための基礎検討では、モデル系に選んだ複数の液晶物質を用いて、真空蒸着法によらない薄膜作製法の検討を行い、スピコート法を用いた液晶物質の高品質な多結晶薄膜の形成に成功し、これを用いて、従来の非液晶物質を用いて作製されている薄膜トランジスタ(TFT)と同等の特性を持つ、TFT を実現できることを明らかにした。

これらの結果は検討を始めて、日も浅い状況下での成果であり、今後、さらに多くの新たな知見と具体的な成果が上がるものと期待している。来年度は、今年度の成果を基盤として、検討を継続する予定である。

DNPグループでは、開発材料が有する特徴を活かした素子作製のためのプロセス技術について開発を行い、有機半導体としての電気特性評価のための素子の試作を行った。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

材料設計の指針を探るための検討では、モデル系4種(Phenylene系・Benzothiazole系・Thiophene系)に加え、液晶性高分子、および、液晶ガラス相を形成するモデル物質を合成し、Time-of-flight法による過渡光電流の測定からその電荷輸送特性を評価した。

精製したDialkoxyterphenyl誘導体(図1参照)のSmC、および、SmG相では、それぞれ $5 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、および、 $9 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ の両極性の移動度が観測された。この値は同様の構造を持つBiphenyl誘導値に比べ1桁以上の高い値である。[1] この違いは π -電子系のサイズの違いによるものと考えるのは容易であるが、その本質については今後の検討が必要である。

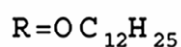
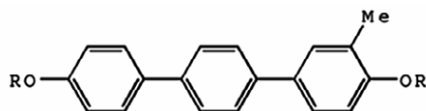


図1 Terphenyl誘導体の一例

Benzothiazole 系誘導体について行った検討では、棒状液晶物質において、最初に電子伝導が報告された 2-Phenylbenzothiazole 誘導体の電荷輸送特性について、相の同定とその移動度について誤りがあること見出した。再検討の結果、この物質について報告された Sm A 相における $5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という、極めて高い移動度は SmA 相直下に出現する結晶相における移動度に対応し、SmA 相の真の移動度は $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であること、したがって、同一液晶相で比較する限り、これまでの評価された種々の液晶物質における移動度とほぼ同程度、むしろ、若干小さい値であることが分かった。[2] この結果を含めて考えると、棒状液晶物質の移動度は、基本的に Sm 層の内の分子配向秩序によって決定されており、SmA、SmC 相では $10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、SmBHex、SmF 相では $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、SmE、SmG 相では $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値を持つものと考えられ、物質の化学構造の違いによる移動度の違いは、せいぜい 1 桁以内であろうと推測される。また、オリジナル論文ではこの物質については電子による伝導が報告されていなかったが、高純度に精製された物質では、正孔の移動度とほぼ同じ、 $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が観測されることを確認した。これは液晶性物質における本因的な伝導が両極性であるという従来の著者らの主張と一致する。

さらに、従来、イオン伝導と考えられているネマティック相における伝導について、同誘導体が示すネマティック相について、高純度に精製した試料の電荷輸送特性の検討を行った。その結果、ネマティック相においても両極性の電子伝導が観測され、同相においてしばしば観測されるイオン伝導は外因的なものであることが分かった。この低分子ネマティック相における電子伝導は高純度に精製した 2-phenylnaphthalene 誘導体についても観測され、電子伝導は低分子ネマティック相における本因的な特性であると考えられる。

デバイス作製およびそのプロセスの開拓のため、その検討を行うためのモデル材料系として、まず、p-channel、および、n-channel 動作用に、身近な液晶性の oligothiophene 系、および、perylene diimide 誘導体 (図 1 参照) を選択し、その合成を行ない、手始めとして結晶薄膜を活性層とする TFT の作製とそのプロセスを検討した。

液晶物質はアルキル鎖によって助長された構造的異方性をもち、かつ、液晶相を介して結晶相への相転移が起こるため、非液晶性物質に比べ分子配向の制御が容易で、かつ、有機溶媒に高い溶解性をもつため真空蒸着によらなくとも湿式プロセスによって多結晶薄膜を得ることが期待できる。そこで、それを実現するために、液晶物質の溶液を液晶相温度でスピコートすることにより液晶相の薄膜を形成後、それを室温まで冷却することにより、高品質な多結晶薄膜を形成できることを見出した。

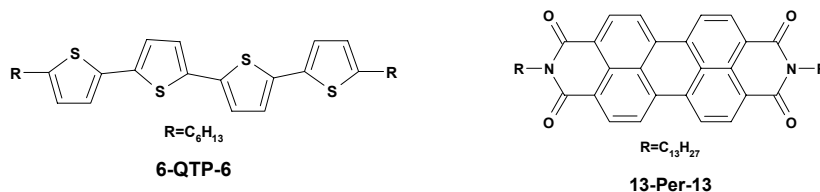


図 2 モデル系に選んだ Quaterthiophene (6-QTP-6) および Perylenediimide (13-Per-13) の化学構造

Dialkylquaterthiophene をもちいた例では、SiO₂/Si 基板に作製した TFT の移動度はスピノコートする際の温度に強く依存し、液晶相温度で作製する限り、温度によらず、均一な特性のそろった素子が作製できることが分かった。Quaterthiophene、および、Perylenediimide 誘導体では、それぞれ 75°C、および、110°C で s スピノコートした場合、移動度はそれぞれ 0.04cm²/Vs、8×10⁻³cm²/Vs の値で、特に、後者は 220°C の液晶相でアニールすることにより、移動度は 0.11cm²/Vs まで上昇した。これらの値は真空蒸着法によるものと比べてほとんど遜色のない値である。[3]

デバイスの基礎となる電極/液晶性有機半導体界面の特性の検討では、従来のアモルファス半導体材料などと同様に、液晶系においても基本的に Schottky 型の電荷注入に律速されていることを明らかにしてきたが、この特性は同様に SAM による電極材料の化学修飾によって促進可能であることを確認した。[4]

材料精製技術の開発については、まず、有機化学的精製法（再結晶、蒸留、昇華）について検討を進めている。

基礎物性評価については、合成した新規液晶物質の電荷輸送特性の評価を行うとともに、Biphenyl 誘導体に特異的に見られる移動度の温度、電場依存性の起源を探るため、物質の純度、構造欠陥、ドメインサイズなどの電荷特性に影響を与える因子について実験とモデルの解析から検討した。その結果、この物質の示す電荷輸送特性も基本的に Gaussian Disorder モデルで解析でき、起源は明らかでないものの DOS の分布の違いによるものであることを明らかにした。[5] さらに、基礎的な問題として電荷輸送特性に与える dipole の影響をモデル物質系を用いて検討した。モデル系には、これまでの検討から電荷輸送特性について知見の豊富な 2-Phenyl naphthalene 誘導体をモデル物質に用いて、CN 基や C=O 基などの dipole を構造にもつ液晶性、非液晶性の物質を添加した試料を作製し、その電荷輸送特性を調べた。その結果、規則的な配向秩序をもつ液晶相においても dipole の影響は大きく、伝導に関わる状態密度分布 (DOS) の分布幅を広げ、移動度の低下と温度依存性を発現させる結果となることが分かった。DOS の分布に与える影響は配向をもたないアモルファス物質とは異なり、dipole の濃度の 1/2 乗に比例し、これは液晶分子の凝集相をモデル化した系の解析から演繹される結果と良い一致が見られた。興味深いことに、この影響は dipole が電荷輸送が起こる層内にあるとき顕著に見られ、dipole がマイクロ相分離され、層外に排斥される場合にはほとんど影響を与えないことが分かった。

液晶分子凝集相における電荷輸送特性の物理的基盤の構築では、分子間の電荷移動プロセスにポーラロンによる電子移動過程を取り入れた Monte-Carlo シミュレーションをもとに分子構造の違いを電荷輸送特性に反映できるマクロな電荷輸送特性の解析手法を開発し、それを用いて実験データの解析を行った。この解析に従うと、DOS の分布幅である σ は配向秩序によってほぼ決定されており、その値は 40~60meV 程度でこれまでの結果と同様な値を与えた。Marcus の式で表される reorganization エネルギー、 λ は、 σ と同様に、電荷輸送特性に与える影響は大きく、電荷輸送特性を支配する重要な因子であることが指

摘される。同様に、分子配向の秩序性が DOS の分布に与える影響について解析した結果では、Sm 層構造をもつ分子凝集相では DOS に分布幅 σ に与える温度の効果はネマティック相に比べて明らかに小さいことがわかった。

従来行ってきた **time-of-flight**-法による過渡光電流の解析を利用した液晶物質におけるトラップ分布の解析をもとこれに一般化し、予めトラップ分布を仮定することなく、過渡光電流波形の時間ドメインでの測定データから、直接、材料中のトラップ分布を解析する手法を確立した。[6]

DNPグループでは、液晶性有機半導体材料の特徴を活かしたデバイス製造技術の開発を目的として、液晶性有機半導体材料を基板上でパターン形成することにより、有機トランジスタを作製し、その特性測定を通じてプロセスの開発を行った。

3. 研究実施体制

(1)「東工大」グループ

① 研究分担グループ長:半那 純一(東京工業大学、教授)

② 研究項目

・液晶性有機半導体の材料基盤技術の開拓

(2)「大日本印刷」グループ

① 研究分担グループ長:前田 博己(大日本印刷 (株)、グループリーダー)

② 研究項目

・液晶性有機半導体のデバイス応用技術の開拓

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. Y. Tlakayasili, H. Iino, T. Shimakawa, and J. Hanna, Ambipolar Carrier Transport in Terphenyl Derivatives, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 480 pp295-301 (2008).
2. K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, Reinvestigation of Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives, *J. Phys. Chem. B*, 111, pp12041-12044 (2007).
3. H. Iino and J. Hanna, Fabrication of polycrystalline thin films of liquid crystalline materials by solution process and its application to OFETs, *Proc. Mat. Res. Soc.*, to be published (2008).

4. 戸田 徹、半那純一、谷忠昭、液晶性有機半導体/電極界面における低電界オーム電流の解析、日本写真学会誌、第 71 巻、2 号、pp96-101 (2007).
5. A. Ohno, and J. Hanna, Charge-carrier transport in smectic mesophases of biphenyls, *J. Appl. Phys.*, 102, 083711-1-083711-11 (2007).
6. A. Ohno, J Hanna, and D.H. Dunlap, Analysis of Trap Distribution Using Time-of-flight Spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 pp1079-1088 (2008).
7. 半那純一、液晶物質における電子伝導、日本液晶学会誌「液晶」、第 11 巻、3 号、pp199-206 (2007).

(2) 特許出願

平成 19 年度国内特許出願件数： 2 件 (CREST 研究期間累積件数： 2 件)