

「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

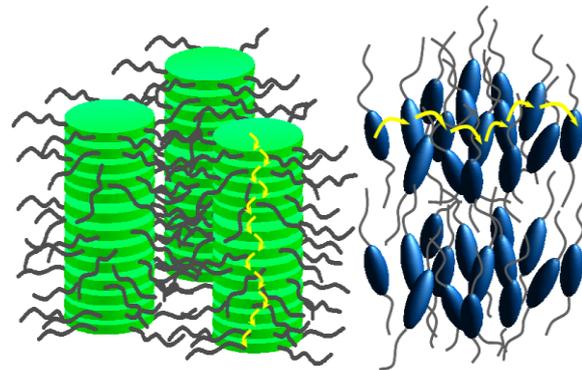
半那 純一

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 次元の高速な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、液晶相では、結晶物質とは異なり、ドメイン界面をはじめとする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。



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

本研究では、従来、ディスプレイ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。

前年度までは、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てきた。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モデル材料系の合成と評価、③材料精製技術の検討、④合成した物質の基礎物性評価、⑤複

合機能材料の開拓、⑥モデル材料をもちいたデバイスプロセスの開拓、⑦基礎物性評価、⑦デバイスの特性評価について研究を進めた。

研究を開始し、具体的な検討が進むに連れて、基礎物性、材料設計、及び、デバイス作製に関して新たな知見が蓄積されつつある。現在の段階では、まだ、まとまった成果を記述する段階にはないが、今後、多くの新たな知見と具体的な成果が得られるものと期待している。

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 (Phenylene 系・ Benzothiazole 系⁶⁾・ Thiophene 系) を中心に液晶物質を合成し、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の評価を進めた。

合成した Alkylalkoxy 誘導体 (図 1 - 1 参照)¹⁾ は 163.5°C、144.85°C、115.8°C、および、100.0°C で相転移 (降温過程) し、0.01cm²/Vs から高次の相に転移するに従い移動度は向上し、Dialkyl 誘導体 (図 1 - 2 参照) の最も結晶に近い SmX 相では移動度は 0.1cm²/Vs を超える。Quaterthiophene 誘導体のような大きな π -電子共役系をもつ Sm 相では 0.1cm²/Vs を超える移動度が知られているが、Terphenyl のような比較的小さなコア部を持つ液晶物質においても 0.1cm²/Vs を超える移動度が観測される事実は特筆に値する。

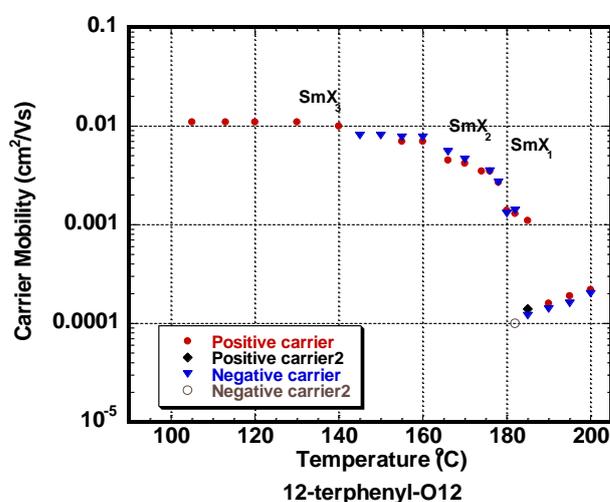


図 1 - 1 Terphenyl 系液晶物質の移動度の一例

Dimer 構造をもつ液晶物質では、Dimer 構造による液晶相の安定化が期待されるが、この観点から、Biphenyl 誘導体 (図 2 参照) をモデル系に用いて、その合成と電荷輸送特性について検討した。Dimer 構造を持つ Biphenyl 誘導体は、Dimer 構造をもたない Biphenyl 誘導体に比べて高い液晶化温度を示し、monomer 構造をもつ Biphenyl 誘導体 (10⁻³cm²/Vs @SmB_{hex}) に比べて同一液晶相において数倍高い (5~6×10⁻³cm²/Vs @SmB_{hex}) 移動度が観測され、移動度の温度・電場依存性も示さないことがわかった。

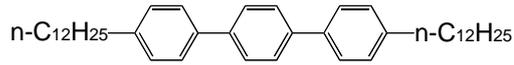


図 1 - 2 Terphenyl 系液晶物質の例

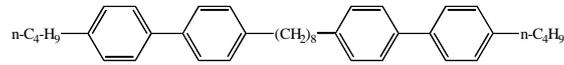


図 2 Dimer 構造をもつ Biphphenyl 系液晶物質の例

これは、Dimer 構造が液晶相の安定化とそれによる電荷輸送特性の改善に有効であることを示唆している。

液晶物質における電荷輸送特性の解明では以下の点について新しい知見を得た。

液晶物質における電荷輸送特性は分子の異方的な構造のために電荷輸送特性も分子の配向に応じた異方性を示すと考えられるが、実験的にそれを明らかにした例はほとんどない。合成した Biphphenyl 液晶を用いて配向制御した液晶セルを作製し Time-of-flight 法により移動度の異方性を検討した。垂直配向セルでは光電荷の生成効率が著しく小さく、光電荷生成層 (TiO₂) を利用することにより初めて移動度の測定が可能であった。垂直配向セルでは水平配向セルに比べて分子長に由来する大きな移動度の低下を初めて実験的に観測し、異方性を確認した。

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、前年度から開発を進めてきた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 Disorder モデルによる凝集体におけるマクロな電荷輸送特性の解析手法の開発を進めた。これまでの研究から、液晶物質における伝導はアモルファス有機半導体物質と同様に局在準位間のホッピング伝導としてモデル化でき、その状態密度の分布幅は 50meV 程度と小さいことを明らかにしてきたが、分子間の電荷移動については、状態密度の分布幅が 100meV を超えるアモルファス有機半導体と異なり、小さな分布幅をもつ液晶物質においては、分子のイオン化に伴う再配置エネルギーの効果を無視することができなくなる。このため、アモルファス有機半導体において採用されている分子間の電荷移動速度式 (Miller-Ablaham の式) に代わって、液晶相における電荷輸送のモデル化には、分子間の電荷移動の際の移動速度を記述する Marcus の電荷移動速度式を用いることが必要となる。そこで、従来の Monte-Carlo シミュレーションを拡張し、分子間の電荷移動に Marcus の電荷移動速度式を取り入れた状態密度の分散モデル (Disorder モデル) を提案し、そのシミュレーションと液晶相における電荷輸送特性のデータとの比較を行うことにより、その有効性を検討した。その結果、このモデルは、液晶物質における電荷輸送の低温での温度・電界依存性と室温以上の温度領域における電場・温度に依存しない液晶物質特有の電荷輸送特性をうまく説明できることを明らかにした。さらに、この特性の解析から、電荷輸送特性の最大値を記述する基本式を導くことができた。この式を用いて Sm 相における代表的な状態密度のエネルギー分布幅、分子の再配置エネルギーの値から、Sm 相が示す最大移動度を見積もると、その最大値はおおよそ 1cm²/Vs 程度となることがわかった。この値は、これまでの実験結果や結晶物質の移動度との比較から、妥当な値と判断された。この手法は、個々の分子の再配置エネルギーを見積もることにより、個々の液晶物質の特性を反映した液晶凝集相の電荷輸送特性のモデル化につながるもので、理論面から材料設計に関する基礎的な知見

を得る上で、有効な手法となると期待できる。

さらに、デバイス特性の解析を行うため、界面でのトラップによる電荷輸送を過渡電流の時間的応答から解析を行う手法を考案した。この手法を用いて、Biphenyl 液晶物質の示す Time-of-flight 法による過渡光電流波形を解析した結果、液晶物質/電極界面に形成されるとトラップ分布とバルクの電荷輸送特性を分離して解析できることが示された。

デバイス化のための基礎検討では、oligothiophene 系液晶物質 (terthiophene および、quaterthiophene 誘導体：図 3 参照) をモデル材料に用いて、スピコート法による液晶物質の高品質な多結晶薄膜の形成法を確立するとともに、その特性を支配する因子、素子作製プロセスの最適化について検討し、薄膜トランジスタ(TFT)を試作した。³⁾ その結果、最適化した条件では、従来の非液晶物質の多結晶薄膜を用いて作製されている TFT と同等の $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの移動度をもつ TFT をウェットプロセスにより容易に作製できることを示した。特に、Pentacene などに比べて小さい π -電子共役系である terthiophene をコア構造にもつ terthiophene 誘導体において、 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ もの高い移動度を実現できたことは、結晶相における分子配向制御に液晶相の利用が有効であることを示す結果であり、注目に値する。

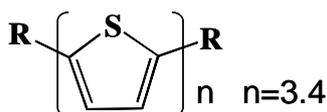


図 3 Oligothiophene 誘導体

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

液晶性有機半導体材料の開発とデバイス応用に向けた基盤の構築

(2)「DNP」グループ

①研究分担グループ長:前田 博己(大日本印刷株式会社、有機デバイス研究所所長)

②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. Takayashiki, H. Iino, T. Shimakawa, and J. Hanna, “Ambipolar carrier transport in terphenyl derivatives” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **480**, 295-301 (2008).
2. K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, “Electronic conduction in nematic phase of small molecules” *Phys. Rev. B* **79**, 033201 (2009).
3. H. Iino and J. Hanna, “Polycrystalline organic TFT fabricated by solution

- process using liquid crystalline material” Mol. Cryst. Liq. Cryst. (In Press).
4. A. Ohno, T. Nakamura, and J. Hanna, “Effect of Dipoles on Charge Carrier Transport in Smectic Liquid Crystal” Mol. Cryst. Liq. Cryst. (In Press).
 5. K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, “One-dimensional to Three-dimensional Electronic Conduction in Liquid Crystalline Mesophases” Mol. Cryst. Liq. Cryst. (In Press).
 6. K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, ”Charge Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives” Mol. Cryst. Liq. Cryst. (In Press).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 3 件 (CREST 研究期間累積件数 : 5 件)