

「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1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。

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を進め、さらに、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、①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、②材料精製技術の検討、③合成した物質の基礎物性評価、④複合機能

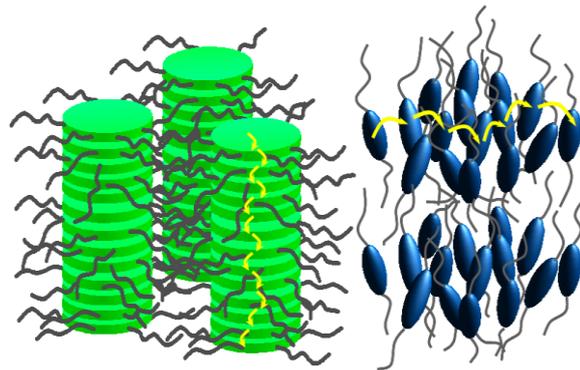


図1 円盤状、棒状液晶分子の凝集相における1次元および2次元伝導

材料の開拓、⑤モデル材料をもちいたデバイスプロセスの開拓、⑥基礎物性評価に加えて、1年計画を前倒し、⑦デバイスの特性評価についても研究を進めた。

§ 2. 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、所長)

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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1) 東工大グループ

材料設計の指針を得るための検討では、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。これまでの検討から、コア構造の違いにより、同一液晶相であっても移動度が1桁程度に違いが見られることがわかった。

基礎物性に関する検討では、強誘電性液晶の分極構造と分子配向の電荷輸送に与える影響を明らかにするため、類似構造をもつ非光学活性体およびラセミ体を合成し、time-of-flight 法によりその電荷輸送特性を調べた。図2は、各誘導体の SmC、及び、SmC*相における依存性である。図に示すように、強誘電性液晶物質では印加電場によって双極子の配向のみでなくその秩序も制御でき、低電界側での移動度の増加が見られる。これは、分子のもつキラリティにより低電場で大きく乱れていた双極子が電場印加によって配向秩序性そのものも向上してエネルギーのディスオーダーが低減したことを示すと考えられる。これに対し、ラセミ体および非光学活性体ではキャリアの拡散を反映して低電界側では見かけの移動度は大きいもの、電場の増加に対し移動度の低下が見られる。一方、非光学活性体では移動度が他の誘導帯に比べて、約一桁大きな値となっている。

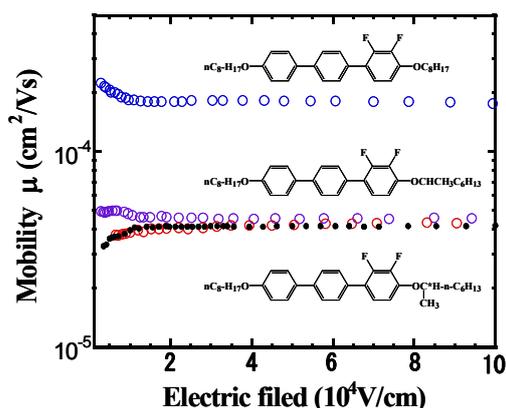


図2 強誘電性を支めず terphenyl 誘導体および、そのラセミ体、非光学活性体の SmC, SmC*相における移動度の電場依存性

更に、液晶の秩序性と”エネルギーのディスオーダー”(キャリア準位の空間的な乱れ)の関係について知見を得るため、分子のもつ双極子から受けるキャリアの静電ポテンシャルがこの原因であると考え、スメクティック相の分子配向・配列の下で、ランダムに混合した双極子分子によって生ずる乱れを計算した。その結果、この乱れはほぼガウス分布になり、このときの標準偏差 σ_d は、双極子の濃度 c 、双極子の大きさ p 、層間距離 d 、層内の分子間距離 a を用いて、以下のように記述できることがわかった。

$$\sigma_d = \sqrt{\langle U^2 \rangle} = \frac{ep}{4\sqrt{2\pi\epsilon_r\epsilon_0}a} \left(\frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{1 + \cos^2 \theta}{d^2} \right)^{1/2} \sqrt{c}$$

この関係は、実際に双極子分子を液晶材料に混ぜて移動度の伝導特性から求めたエネルギーのディスオーダーの実験値(図3参照)とよく一致し、液晶構造中の双極子の配置がディスオーダーにどの様に影響を与えるのかが明らかにできた。⁴⁾

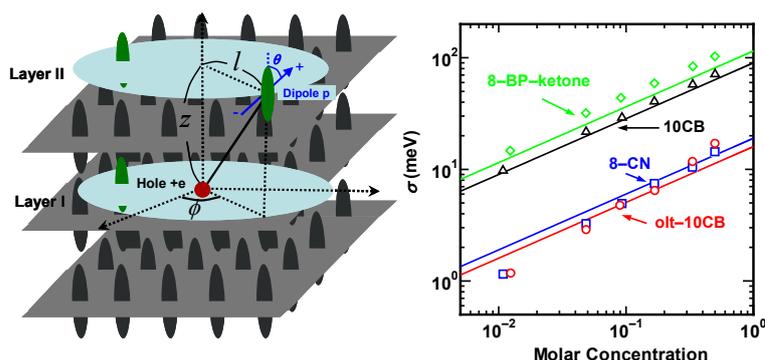


図3 双極子の電荷輸送に与える効果を検討するためのモデルと双極子をもつ物質をスメクティック液晶に添加したときの状態密度の分布幅(σは Gauss 分布幅)に与える効果を解析した結果と実験値との比較

現在、有機 FET 材料の開発では、大きな π-電子共役系をもつ有機化合物の多結晶薄膜が有望視され、溶液プロセスによる薄膜形成を実現するために溶解度の改善を目的に炭化水素鎖を分子構造にもつ物質の検討が盛んに行われている。この分子設計の考え方は液晶相の発現を目指す分子設計の考え方と同一であるため、こうした物質の多くは必然的に液晶性を発現する。しかし、

このような FET 材料が示す液晶性の有用性についてはほとんど認識されていない。これまで本研究を通じて、液晶相を経由した多結晶膜の形成がその高品質化に極めて有効であることを液晶セル内で形成した多結晶薄膜を用いて実証してきたが、モデル液晶物質 (ω, ω' -Dioctylterthiophene) を用いて、スピコート法による垂直配向した多結晶薄膜の作製し、それを用いた FET の試作と特性の評価を通じて、その有効性を実証した。

図4に SiO₂/Si 基板上に、Terthiophene 誘導体のトルエン溶液を異なる温度でスピコートすることによって作製した多結晶薄膜の偏光顕微鏡写真とソース、ドレイン電極として Au を蒸着し作製した FET の移動度と、異なる相における液晶セル中での Time-of-flight (TOF) 法により測定した移動度を示す。顕微鏡写真から明らかなように、結晶相温度でスピコートした試料では再結晶が起こり、膜は不均一となる。また、等方相温度でスピコートした場合には液晶物質の基板への濡れが悪く局所的に凝集が起こり、同様に、得られる多結晶膜は不均一となる。これに対し、液晶相温度でスピコートした場合には均一な多結晶膜が得られる。これは FET 特性にも反映しており、移動度の値とばらつきの違いを見れば明らかである。TOF 法で求めた移動度とも良い一致が見られ、これは、本 FET 特性が界面特性が余り依存していないことを反映している。

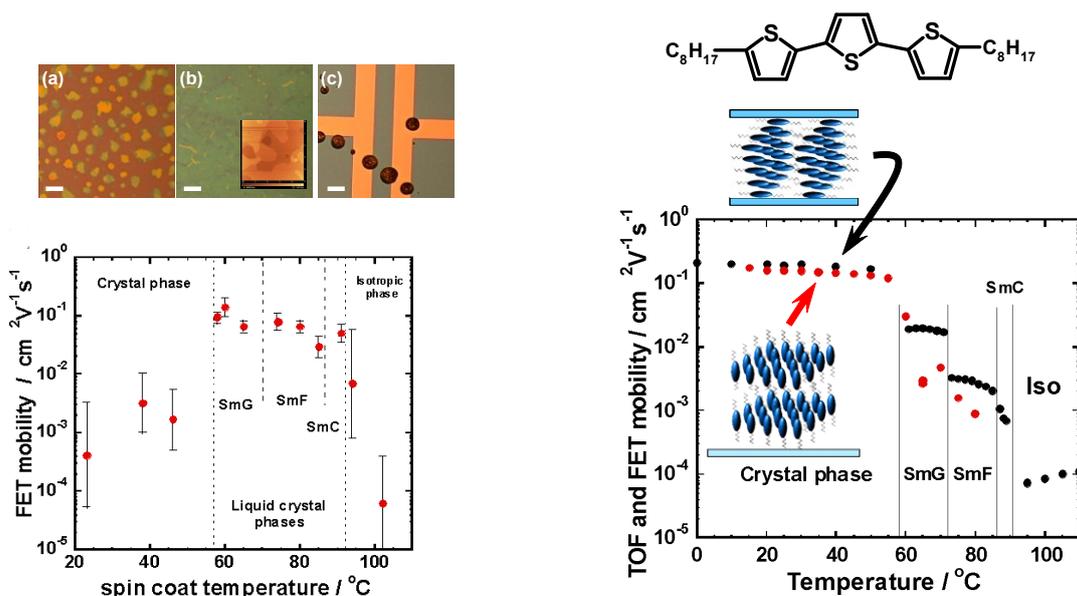


図4 様々な温度で spin コートして作製した Terthiophen 誘導体薄膜の偏光顕微鏡写真と FET 移動度、及び、TOF 移動度の温度依存性

FET 移動度と TOF 移動度の良い一致が見られることは、絶縁膜/半導体界面の欠陥密度が小さいことを反映している。ここでの評価において、液晶セルの多結晶相の膜厚 (20 μ m) とチャンネル長 (50 μ m) がほぼ同じであることに注目されたい。

一般に行われる液晶相を経由しない spin コート法では、溶媒の気化速度を考慮した溶媒の選択や spin コートの最適化が必要となるのに対し、液晶相を経由する多結晶薄膜の作製は、再現性よく均一な高品質多結晶薄膜を簡便に得る方法として有用である。

もう一つのターゲットである有機 EL 素子では、高輝度を実現するためには、電荷注入の促進とキャリアの効率的な再結合を実現する必要がある。従来のアモルファス有機半導体を用いた有機 EL 素子では、有機半導体材料の HOMO、LUMO を考慮した電極材料の選択と n 型、及び、p 型有機半導体の極薄膜の積層構造を利用してキャリアの再結合を促進する工夫が行われている。液晶物質を用いて EL 素子を実現する場合、液晶物質の特質を活かす液晶セル構造を利用した単層型 EL 素子の実現が望まれる。積層構造の形成が困難な液晶物質を半導体層に用いる場合、EL 素子を実現するためには、利用可能な電極材料の制約の中で、電荷注入、特に、電子注入を如何に促進するかがポイントとなる。そこで、こうした観点から、従来の方法とは異なる原理に基づく新しい電荷注入法の開拓が不可欠であり、この要素技術の開発を進めている。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, “Electronic conduction in nematic phase of small molecules” *Phys. Rev. B* **79**, 033201 (2009).
2. J. Wu, T. Usui, A. Ohno, and J. Hanna, “Charge Carrier Transport Properties of Biphenyl Liquid Crystals with a Dimer Structure” *Chem. Lett.* **38**, 592-593 (2009).
3. H. Iino and J. Hanna, “Polycrystalline organic TFT fabricated by solution process using liquid crystalline material” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **510**, 259-267 (2009).
4. A. Ohno, T. Nakamura, and J. Hanna, “Effect of Dipoles on Charge Carrier Transport in Smectic Liquid Crystal” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **510**, 293-299 (2009).
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.* **510**, 250-258 (2009).
6. K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, “Charge Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **510**, 241-249 (2009).

(4-2) 特許出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)