

半那純一

東京工業大学 像情報工学研究所・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結晶物質に匹敵する1次元、あるいは、2次元の高い電荷輸送特性を示すことが見出された。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。

今年度は、材料設計の指針獲得のために検討するモデル材料の合成とその評価、デバイスを検討するためのモデル用材料の合成とその応用、材料精製技術の検討、新規材料である液晶ガラスの開発とその特性評価、配向凝集系における電荷輸送特性のモデル化と解析、デバイスプロセス技術の開拓、有機 FET の試作と特性評価について検討を進めた。

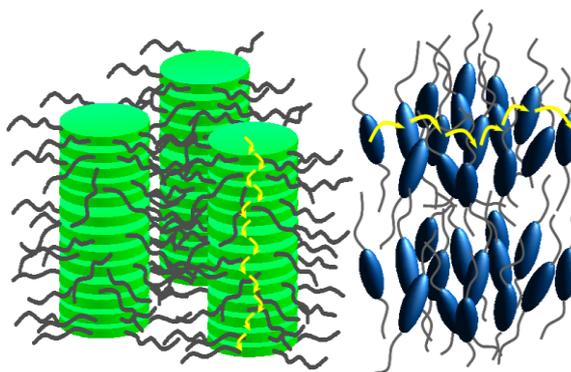


図1 円盤状、棒状液晶分子の凝集相における1次元および2次元伝導

§2. 研究実施体制

① 研究分担グループ長:半那純一 (東京工業大学 像情報工学研究所、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のための材料、基礎物性、デバイス応用
- ・ 液晶性有機半導体材料の液晶相を利用した素子製作手法の開発
- ・ 有機トランジスタの作製

§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)

材料に関する研究では、材料設計の指針を得るため合成したモデル材料(Phenylene 系・Benzothiazole 系・Thiophene 系)を中心に 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。従来、液晶相の電荷輸送特性は電場・温度依存性を示さないとされてきたが、これまでの検討から、コア構造に大きな双極子を持つ液晶物質では、同一の液晶相であっても小さな双極子を持つ液晶物質に比べ移動度が1桁程度に小さく、また、室温付近以上の温度領域において移動度に電場・温度依存性が現われること、解析によって見積もられる電荷輸送に関わる状態密度の分布幅 σ も 100~150meV と、従来、明らかにされてきた液晶物質の σ (40~60meV) に比べて大きな値を示すことが分かった。

これまでの研究から、同一のコア構造を持つスメクチック液晶にあつては、電荷輸送特性は分子配向の秩序に強く依存し、より結晶に近い高次の分子配向をもつ液晶相ほど高い移動度を持つことが明らかされてきた。したがって、高い移動度を示す液晶物質を実現するためには、まず、高次の液晶相を発現するための分子設計の指針を明らかにすることが重要となる。この観点から、高次の液晶相を発現し、高い移動度を示す液晶物質の分子設計の指針を提案し、その有効性を実証した。

液晶物質の分子配向を持ったまま、分子の運動性が固定された液晶ガラス物質は、いわば、結晶とアモルファス物質の中間的な凝集形態をもつ新規な材料として興味をもたれる。この液晶ガラスの有機半導体としての可能性を調べるため、モデル物質を設計し、その合成と液晶性、ガラス相の形成の有無、電荷輸送特性を検討した⁴⁾。液晶のメソゲン部にはこれまで、多くの蓄積のある 2-phenylnaphthalene 誘導体を用い、ガラス相の形成に有利と考えられるオリゴマー構造を採用した。図2は、モデル系として設計、合成した物質の構造を示す。

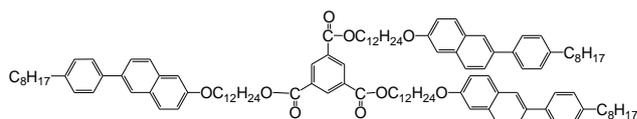


図 2 2-Phenylnaphthalene をメソゲン部に用いたモデル物質

この物質は、Iso.-131°C-SmA-106°C-SmB_{hex}-77°C-Cryst. の相転移挙動を示し、2-Phenylnaphthalene 誘導体でしばしば発現する SmA、SmB_{hex} を発現した。この物質を等方相、あるいは、SmA 相、SmB_{hex} 相の温度から急冷すると液晶ガラス相を示すことが分かった。Time-of-flight 法による電荷輸送特性の評価からこの物質は基本的にモノマー構造の対応する液晶相と同等の電荷輸送特性を示し、液晶ガラス相においても移動度の大きな変化は見られなかった。この結果から判断すると、液晶ガラスは、液晶をガラス化することにより液晶の運動性を凍結した固体膜として利用可能な新しい材料として興味をもたれる。

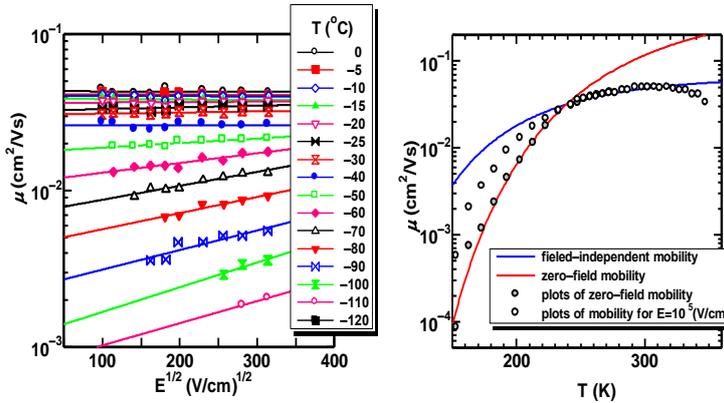


図3 8-PNP-O4における移動度の電場温度依存性とモデルの適用

基礎物性に関する研究では、液晶物質における電荷輸送においてこれまで、液晶物質におけるホッピング電荷輸送を、分子間の電子移動と考え、分子内又は分子間の緩和を reorganization energy として、非断熱過程での Marcus の式:

$$k_{ij} = \frac{|J_{ij}|^2}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp[-(\lambda + \Delta G_{ij})^2 / 4\pi\lambda k_B T]$$

実際、この電子移動の式に基づいて Gauss 型の状態密度 DOS:

$$g(\varepsilon) = \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 / 2\sigma^2] / \sigma\sqrt{2\pi}$$

で表されるエネルギー準位の揺らぎを導入したディソオーダーモデルを構築したが、このモデルにより、初めて -100°C から室温近辺以上の領域に渡り、同一モデルで液晶物質の電荷輸送の挙動を表すことが出来ることを明らかにした。図3に示すように、8-PNP-O4 における移動度の電場・温度依存性を本モデル式で示すことが出来た。特に移動度の温度依存性は室温近辺では殆ど変化ないにもかかわらず、室温以下の温度領域では $\ln(\mu) \propto -T^{-2}$ で示される熱活性化型の振る舞いよりも急峻な低下を示し、この現象は本モデルでなければ説明の付かない現象である。

次にエネルギーのディソオーダー (DOS の分布幅 σ で表す。) の起源について検討した。キャリアと周辺分子の永久双極子との相互作用によるエネルギーの揺らぎに関する理論モデルを構築した。現在のところネマチック液晶を特徴付ける配向の秩序パラメータ S とスメクチック液晶を特徴付ける並進秩序パラメータ τ を用いて σ を対応付けることに成功している。本モデルではエネルギーの2次のモーメントの表式の分布関数が秩序パラメータの n 次の展開式で表されることから、エネルギーのディソオーダーを高次の項を無視して計算することにより求めた。得られたエネルギーのディソオーダー σ を併進の秩序パラメータに関して求めたものを図4に示す。

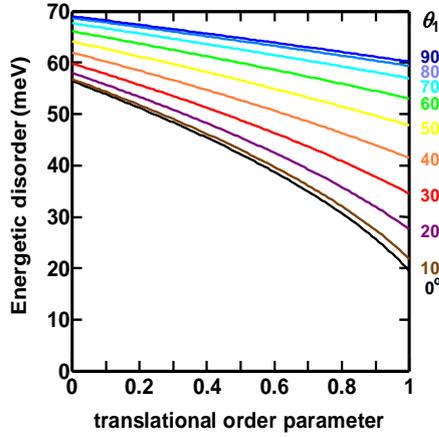


図4 エネルギーのディスオーダーの並進
秩序パラメータ τ 依存性

$$\langle U^2 \rangle = \frac{\pi\sigma_0}{2d} \left(\frac{ep}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^2 \left\{ (1 + \cos^2 \theta_1) \left(\frac{1}{d} + \frac{\Theta_{d/2l_c}}{l_c} \right) + (3\cos^2 \theta_1 - 1) \frac{2d}{4l_c^2 + d^2} + 2\tau_1 \left[(1 + \cos^2 \theta_1) \left(\frac{\pi}{2l_c} e^{-2\pi d/l_c} + \frac{2 + \pi\kappa_1}{d} \right) - (3\cos^2 \theta_1 - 1) \frac{\pi^2}{d} e^{-2\pi d/l_c} \right] - \frac{4\pi\cos^2 \theta_1}{d} \left(\kappa_1 + \frac{2}{\pi} \right) + (5\cos^2 \theta_1 - 1) \frac{2\pi}{d} \left(\frac{\kappa_1}{6} - \frac{2 - \pi^2}{3\pi^3} \right) \right\}$$

但し $\phi_{d/2l_c} = \tan^{-1}(d/2l_c)$ $\kappa_1 = \text{Si}(\pi) - \pi$

同様に、ネマチックの秩序パラメータに対するディスオーダーの表式も計算し、長軸方向に 4.5debye の永久双極子を有する pentylcyanobiphenyl (5CB) をモデル化した棒状モデル分子を想定して、それぞれ N/Iso、SmA/N 相相転移を起こした場合、配向・並進秩序性が形成する場合のディスオーダーの変化と移動度を図 5 に示した。このモデルにより、移動の相転移近傍での変化が説明できる。

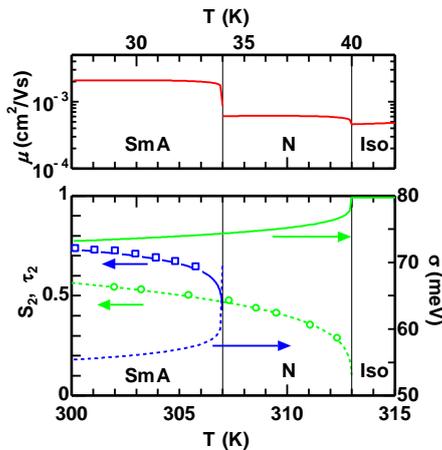


図5 モデル分子の配向・並進秩序パラメータの温度変化に伴うディスオーダー σ の変化と移動度変化のモデル計算
緑線はネマチック相、青線はスメクチック相のシミュレーション結果を示す。

液晶分子の個別の化学構造を考慮した電荷輸送特性のモデル化の基礎として、ランダムに向かい合う液晶分子におけるトランスファー積分 J 値をまず計算で求めることを検討した。ベンゾ

チエノベンゾチオフェンの誘導体 1-BTBT-1 をモデルとして、量子化学計算 DFT の手法を応用し、仮想 dimer 下での計算から J を求めた。図 6 に示すように、分子間距離依存性は $\sim 4\text{\AA}$ 以上ではほぼ指数関数減衰するものの、2 分子のメソゲン面の面する角度によりさまざまに変化することがわかった。但し、平均としては極端なケースを除き、分子間距離が 5.2\AA の $5\sim 10\text{meV}$ のところに分布している。

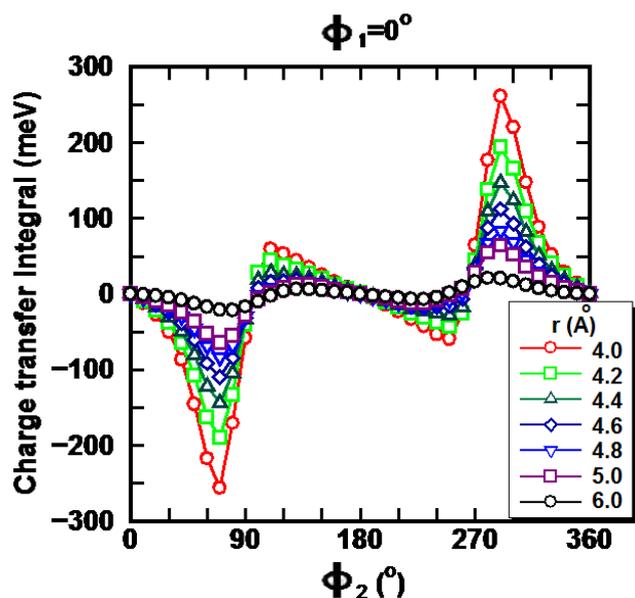


図 6 1-BTBT-1 分子を 1 分子固定しておきもう片方を 360 度回転させたときのトランスファー積分の変化

この J の値はより分子間距離が近接し、結晶状態に近づくとき指数関数的に増大するが、分子回転自身は阻害されるので J の分布は限定されるようになる。このことはディスオーダーモデルでの位置のディスオーダーと関係があり、それを明らかにすることは今後のモデル構築における課題の一つである。

デバイス応用に関する研究では、これまでオリゴチオフェン液晶系²⁾で検討してきた液晶薄膜を前駆体として利用する均一な多結晶薄膜の作製とその薄膜トランジスタ応用について、その一般性を示すために高い FET 移動度を示すことで知られる BTBT 誘導体を用いて評価を行った。液晶薄膜を利用した均一な多結晶薄膜の作製を試みたところ、図 7 に示すように分子スケールでの均一な多結晶薄膜が作製でき、その多結晶薄膜を用いた FET 移動度は $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達することが分かった^{1), 3)}。この値は、報告されている室温スピコートおよび加熱アニールにより作製された不均一な多結晶薄膜の FET 特性 $0.2\sim 1\text{cm}^2/\text{Vs}$ に比べて大きな値で、表面処理した SiO_2 を絶縁膜に用いて真空蒸着法により形成した多結晶薄膜を用いて作製した FET と同等以上の値である。

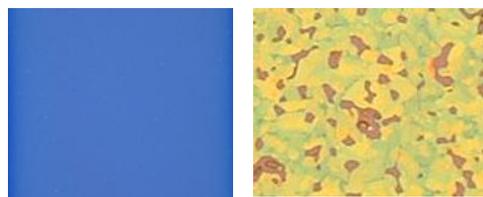
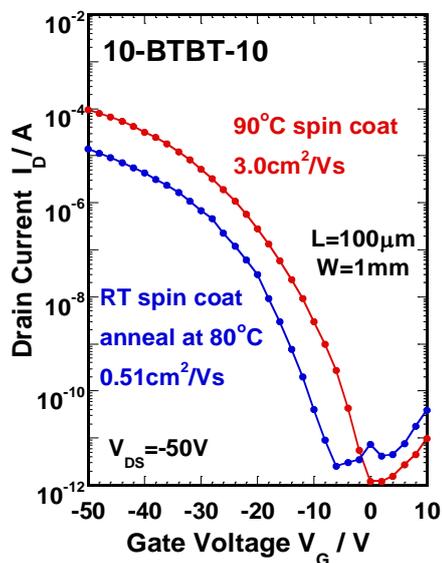


図 7 液晶薄膜を利用した多結晶薄膜の作製とその FET 特性。液晶薄膜を経由した多結晶薄膜（上左図）と従来の室温でスピコート法により作製した多結晶薄膜（上右図）の偏光顕微鏡像と FET 特性（左図）。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, "Availability of Liquid Crystallinity in Solution Processing for Polycrystalline Thin Films", *Advanced Materials*, in press, 2011 (DOI: 10.1002/adma.201004474)
2. Kyohei Nakano, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, "Bulk mobility of polycrystalline thin films of quaterthiophene derivatives", *Applied Physics Letters*, vol. 98, No. 10, pp.103302-1-3, 2011 (DOI: 10.1063/1.3555435)
3. Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna, "Liquid crystalline thin films as a precursor for polycrystalline thin films aimed at field effect transistors", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, No. 7, pp.074505-1-5, 2011 (DOI: 10.1063/1.3563586)
4. Jiang Wu, Takayuki Usui and Jun-ichi Hanna, "Synthesis of a novel smectic liquid crystalline glass and characterization of its charge carrier transport properties", *J. Mat. Chem.*, in press (2011).

(4-2) 特許出願

- ① 平成 22 年度特許出願内訳(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 6 件)