

研 究 報 告 書

「 π 共役高分子鎖内の超高速電荷輸送を利用した有機トランジスタ」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研 究 者：安田 剛

1. 研究のねらい

有機エレクトロニクスは低コスト生産の可能性、大面積フレキシブルデバイスの実現を特徴とし、近年大きな注目を集めている。中でも活性層に有機半導体を用いる電界効果トランジスタ(organic field-effect transistor: 有機FET)は有機ELの実用化の後に続く開発対象として研究が進められている。本研究では、 π 共役高分子の歴史的な開発、発展経緯を踏まえ、高分子の優位性を再構築し、 π 共役高分子が現在の有機FETの主流材料である低分子系材料を遥かに超える可能性を示すことを目標とする。具体的には低分子有機半導体でのキャリア輸送の主流である隣接分子間の π 電子の重なり介してのキャリア輸送の限界(移動度 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度)を打破するため、高度に配向した π 共役高分子集合体の主鎖方向キャリア輸送を利用し、低分子を超える有機FETの可能性を検証する。以上のことは長い歴史を有する高分子加工技術を用いた π 共役高分子の共役拡張方法と申請者により確立した有機FET作製技術を組み合わせることで検証可能である。

2. 研究成果

2. 1 溶剤可溶型ポリアニリン延伸薄膜の導電率向上

まずは本研究にて、延伸薄膜の作製法とその効果を確認するため、溶剤可溶型ポリアニリン(Pani)(出光興産提供)の延伸薄膜作製と導電率測定を行った。本研究での延伸配向薄膜の作製法は、無延伸のポリプロピレン(PP)基板上にスピンコート法によりPani薄膜を形成し、図1に示す一軸延伸機にPP基板を固定した。材料の酸化を防ぐため延伸機槽内を窒素充填し、PP基板が軟化する 170°C まで槽内を加熱し、PP基板と共にPaniを延伸した。槽内を自然冷却し延伸後の薄膜を取り出すと、配向したPP/Paniを扱い易い薄膜形状で得ることが出来た。

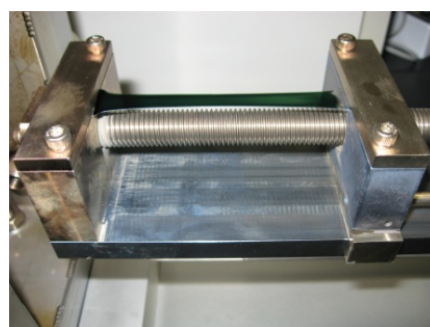


図 1. 一軸延伸機を用いて延伸した π 共役高分子、延伸前(左図)、延伸後(右図)

得られたPani薄膜に4端子測定用電極を真空蒸着により形成し導電率の測定を行ったところ、無延伸薄膜の導電率が $6.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であったのに対し、15 倍延伸薄膜の延伸方向での導電率は 71.5 S/cm にまで達し、延伸により導電率が約 1100 倍向上することを見出した(表 1)。古くより延伸により導電率が向上すると知られてはいたが、改めて延伸により π 共役高分子薄膜の電気特

表 1. Pani 延伸薄膜の延伸倍率と延伸方向での導電率

サンプル	導電率(S/cm)
無延伸(170°C加熱)	6.5×10^{-2}
5倍延伸(170°C加熱)	2.0
10倍延伸(170°C加熱)	12.3
15倍延伸(170°C加熱)	71.5

性が大幅に向上することを再認識し、本研究を行う意義を証明した。

延伸薄膜導電率の次元性を確認するため、室温から150Kでの導電率を測定し、伝導モデルをバリアブル・レンジ・ホッピング (VRH) に従って解析を行ったところ、5 倍、10 倍延伸、いずれも3次元のホッピング伝導を示した。150K 程度ではホッピングの低次元性が見られていないと考えられる。本サンプルは九州大学理学部物理学科 篠崎文重教授に興味を持って頂き、導電率の4K までの導電率低温測定、ゼーベック効果測定など、延伸薄膜伝導の一次元性に関する物理研究に発展している。

2. 2 延伸配向薄膜作製に適した π 共役高分子の探索

まずは高分子、低分子との比較実験として、低分子で代表的なペンタセンを PP 基板上に真空蒸着を行い217nm 薄膜の5倍延伸を行った。そのAFM 像では図2に示すように延伸前は多結晶の連続膜であったが、延伸後は海島状に結晶が点在しており、加工性という点で低分子は大きく劣っている。

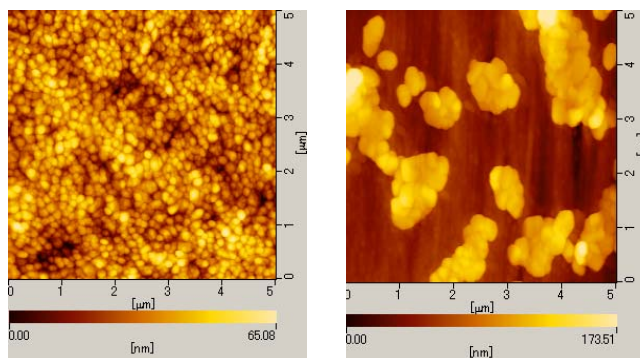


図2. ペンタセン蒸着膜の表面 AFM 像 (左図 延伸前、右図 5 倍延伸後)

π 共役高分子は、現在の有機エレクトロニクスで良く用いられている結晶性の rr-P3HT、液晶性の PFO、アモルファス性の MEH-PPV を延伸材料として試した。それぞれの材料をこれまでと同じ手法で5倍延伸した場合の偏光吸収スペクトルを図3に示す。いずれの材料においても偏光吸収の異方性を示し、延伸方向と平行に π 共役主鎖が配向していることが分かる。高分子の配向薄膜作製手法には様々な方法があるが、上記3つの結晶、液晶、アモルファス性薄膜いずれをも高度に配向させる手法は無く、延伸法が配向薄膜作製法として極めて優れていることを証明した。

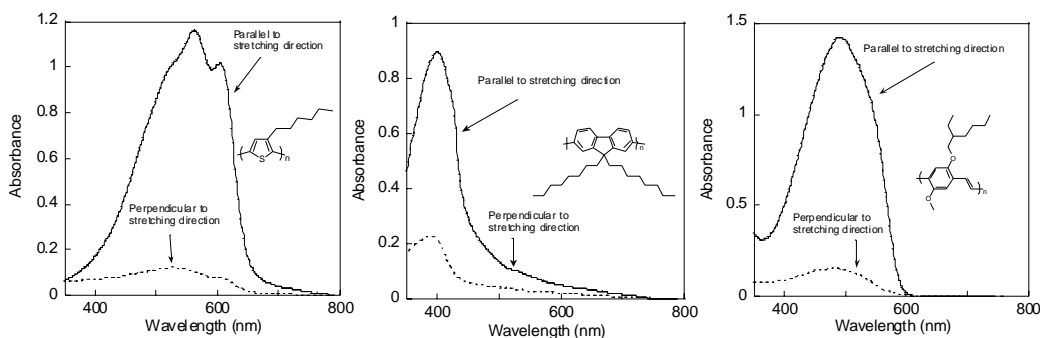


図3. 5倍延伸した π 共役高分子薄膜の偏光吸収スペクトル、左から順に rr-P3HT、PFO、MEH-PPV

唯一例外として延伸配向に適していない材料系は、薄膜中での結晶性が非常に高いチエノチオフェン構造を有するポリマー (PBTTC-C10) が挙げられる。このポリマーは有機トランジスタで最も高い正孔移動度 ($0.3\text{--}1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$) を示す材料ではあるが、膜質が多結晶の集合体となるため (図4(a)(b))、延伸後は低いながらも偏光吸収の2色性 (4.0, 561nm) を示すが、多

結晶間に大きなギャップが見られ、電気伝導には適していないことが分かる(図 4(c)(d))。

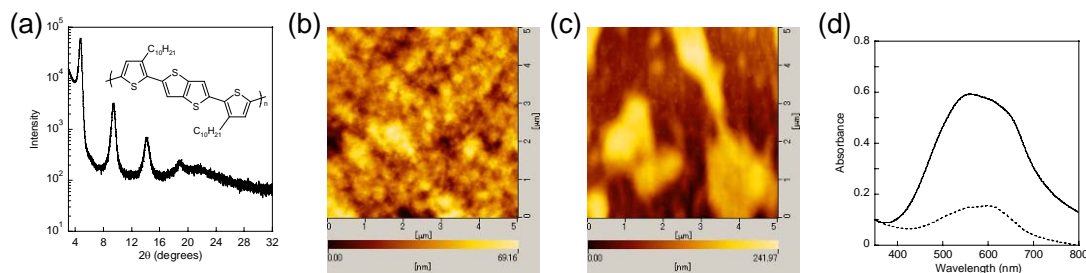


図 4. (a)PBTTC-C10 の構造式と薄膜 XRD、(b)延伸前の表面 AFM 像、(c)5 倍延伸後の表面 AFM 像、(d)5 倍延伸薄膜の偏光吸収スペクトル。

2.3 ポリチオフェン延伸膜の導電率測定とトランジスタへの応用

この配向薄膜の中で有機FET材料として一般的なrr-P3HTを用いて図 5 に示すトップゲート型の有機FETを作製した。絶縁膜には溶媒を用いないで製膜出来るパリレンCを用いている。これによりrr-P3HT配向薄膜を乱すことなくデバイス作製が可能となる。ソース・ドレイン電極の配置は延伸方向と平行(π 共役主鎖に沿って)に電流が流れる位置、及び延伸方向と垂直に電流が流れる位置になるように金電極を蒸着した。トランジスタ飽和電流より求めた平行方向での正孔移動度は $2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、延伸方向と垂直に電流を流した場合の移動度 ($8.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と比較して 3.4 倍である。様々な方法により作製したrr-P3HT配向薄膜を用いた有機FETにおいても移動度の異方性が確認され、いずれの場合も π 共役主鎖に沿ったキャリア移動度が大きいことが報告されており、延伸配向法で作製したrr-P3HT配向薄膜トランジスタも同様の傾向を示すことが分かった。しかしながら移動度の値では、絶縁膜SiO₂上にスピンコート法により作製したrr-P3HT無配向薄膜において $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が報告されていることを考えると、延伸配向による共役主鎖方向の伝導が十分に活かされていない。これは今回のデバイス構造では、AFMで観察している表面(図 6、5 倍延伸では最大高低差 122nmの筋状の模様)が、絶縁膜との界面であり、その界面がキャリア伝導のチャネルである。界面にここまで大きな凹凸を有していると、絶縁膜との密着性、筋間でのキャリアトラップ等、キャリア移動度に対し様々な問題が生じていると予想される。

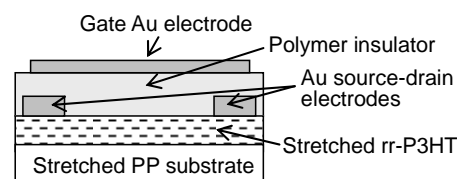


図 5. 本研究で採用したトップゲート型有機トランジスタ構造

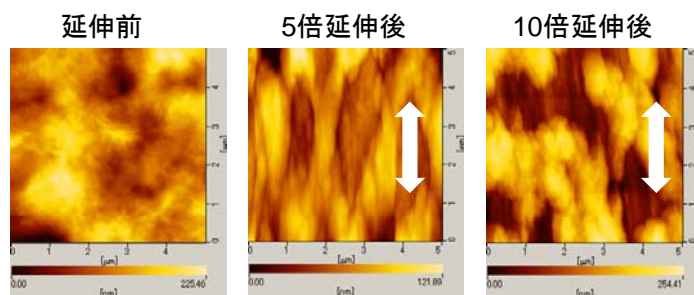


図 6. rr-P3HT薄膜の延伸前後での表面AFM像。10 倍延伸は延伸方向の結晶間に大きなギャップが観測され、この薄膜を用いた有機トランジスタの移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下であった。

以上の rr-P3HT の表面凹凸を軽減するために、アルキル鎖の長い rr-P3DDT を用いることにした。rr-P3HT の融点は 212°C であり、アルキル鎖を長くした rr-P3DDT では融点が 166°C まで下がり、延伸時の温度としている PP 基板の軟化温度 170°C に近くなる。5 倍延伸前後の

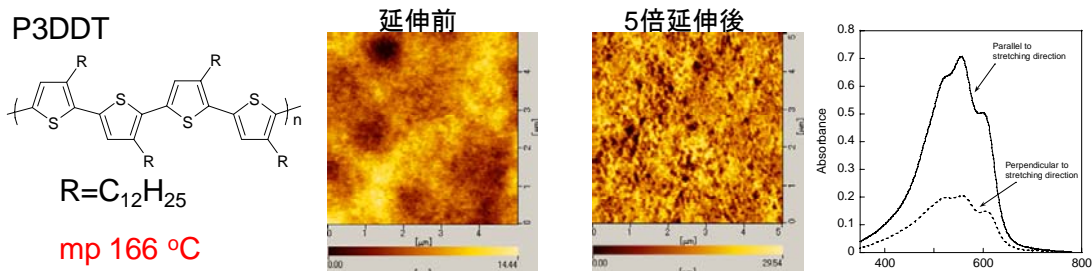


図 7. 左より P3DDT の構造式、延伸前の表面 AFM 像、5 倍延伸後の表面 AFM 像、5 倍延伸薄膜の偏光吸収スペクトル。

表面 AFM 像では狙い通り、rr-P3DDT が溶解しながら延伸された為、筋状の観測はされず表面凹凸が軽減している。しかしながら、配向も緩和されている為、偏光吸収の 2 色比は 3.4 でこれまでの材料で一番低い。これらの薄膜を用い rr-P3HT と同じ構造で有機 FET を作製し、図 8 に示すように比率と移動度で評価を行うと、延伸していない薄膜と比較して 1 桁の移動度向上に成功した。

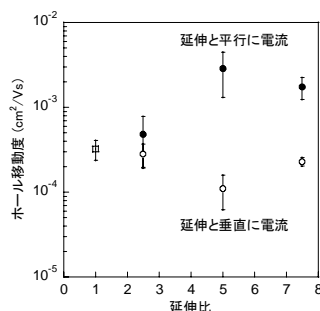


図 8. 正孔移動度と延伸比率

3. 今後の展開

研究により得られた知見や経験をふまえ、今後の実験方針や他デバイスに展開可能な知見以下に示す。

・有機トランジスタ作製プロセスの改良 有機トランジスタは有機半導体/絶縁膜界面が重要であり、高移動度の為にはデバイス構造・作製プロセスの更なる改善が必要である。図 6 に示すような凹凸のある有機半導体にはイオン液体を絶縁膜にすることで、有機半導体と絶縁膜の密着向上、電荷二重層による充分なゲート電圧印加が可能となると考えられる。以上は領域会議で得られたアドバイスである。また絶縁体の PP 基板と共に π 共役高分子を延伸配向しているが、この PP 基板を絶縁膜にするデバイス構造も考えられる。このデバイス構造での有機トランジスタ動作は高ゲート電圧で既に確認している。

・有機薄膜太陽電池への応用 現在の有機薄膜太陽電池の材料開発の主流は、太陽光の長波長側の吸収を担う材料の開発である。延伸配向した π 共役高分子は、高分子集合体中での折れ曲がり等が伸びて、実効的に共役長が延び、吸収も長波長にシフトする。実際にドナーの rr-P3HT とアクセプターの PCBM(フラーレン誘導体)混合延伸膜の吸収ピークは無延伸の薄膜に比べ 50nm 長波長側にシフトする。このように新規材料開発を行わなくても、配向という手法で有機薄膜太陽電池に有益な薄膜を提供できる可能性がある。

4. 自己評価

高分子の配向方法である古典的な延伸配向法にこだわり、高分子の持つ加工性とキャリアの主鎖伝導を利用して、 π 共役高分子が現在の有機エレクトロニクスの主流材料である低分子系材料を遥かに超える可能性を示すことを目標とし、失敗、改善の繰り返しで研究を進めてきた。延伸配向により、結晶、液晶、アモルファス性薄膜いずれにおいても偏光吸収の高い 2 色比で配向させることに成功し、延伸法が配向薄膜作製法として極めて優れていることを証明した。また延伸薄膜のバルクでの導電率は延伸前と比較して大幅に向上することも示した。例えばアクセプター F4TCNQ で正孔ドーピングした rr-P3HT と rr-P3DDT の 5 倍延伸薄膜の導電率は、延伸前と比べ 2 桁向上している。以上のように延伸法による π 共役高分子配向薄膜のバルクでの光学、電気特性を大きく向上させることに成功した。

その応用として有機トランジスタ測定で延伸と平行方向(主鎖方向)と垂直方向で移動度の異方性(rr-P3HTでは 3、rr-P3DDTでは 26)が得られ、主鎖方向に優位性が見られた。し

かし移動度向上という観点では絶縁膜SiO₂上にスピコート法で作製したrr-P3HT無配向薄膜において 0.1cm²/Vsが報告されていることを考えると、延伸配向による共役主鎖方向の伝導が十分に活かされていない。これらの問題の原因は明確となっているため、今後の展開で述べたようなデバイス構造の改善で、本研究の有用性を更に示したい。

5. 研究総括の見解

安田研究者は、高分子を薄く引き延ばして分子の向きをそろえる「延伸配向法」によって、配向π共役高分子集合体の主鎖分子内の高速キャリア移動を利用した高性能有機 FET の実現を目指しました。

彼はまず、ポリプロピレン基板にスピコートした溶剤可溶型ポリアニリンを引っ張り機で基板ごと最大 15 倍まで延伸し、延伸した膜に電極をつけて導電率を測定しました。その結果、導電率を 1000 倍にも高めることができました。これは大きな成果でしたが、延伸膜の導電率の温度変化を測定すると、すべて3次元のホッピングで説明でき、当初期待した1次元のバンド伝導にはなっていませんでした。

次に、延伸配向法に適した高分子を探索し、結晶(rr-P3HT)、液晶(PFO)、アモルファス(MEH-PPV)薄膜いずれにおいても一部の例外を除き、延伸による配向が起きることを、変更吸収の線二色性から確認しました。

このうち結晶性の rr-P3HT という高分子を延伸した薄膜について、ゲート絶縁膜として高分子を用いたトップゲート型の電界効果トランジスタを作製し、電界効果移動度を評価したところ、ホールの移動度に明確な異方性を見いだしました。しかし、移動度の値としては 0.003cm²/Vs 程度と小さなものしか得られませんでした。表面状態の凹凸など本質的でない原因で移動度が低下しているのではないかと考え、アルキル鎖の長い rr-P3DDT の 5 倍延伸をしたところ、延伸時に表面が一部融解することで改善され、これを用いた電界効果トランジスタは延伸前より1桁高い移動度を示しましたが、異方性は低下しました。このように、残念ながら、延伸法によっては所期の高移動度を実現できませんでした。領域会議では、延伸による移動度向上の物理的根拠が不明確であるという厳しい指摘があり、基礎に返っての研究再構築が必要ではないかと思われます。

安田研究者は、九州大学で助教でしたが、さがけ 2 年目に講座の教授が定年退官し、職を求めて NIMS に異動しました。このため、研究室の立ち上げ、大学時代と比べ人手がなくなったこと、さらに NIMS での任務が有機太陽電池ということなど、厳しい条件下でよく粘って研究をしたと思います。また、延伸膜は、有機トランジスタとしては道半ばですが、rr-P3HT/PCBM バルクヘテロ型有機太陽電池の効率改善につながる事がわかり、さがけ研究の波及効果として評価できます。また、本領域の運営においては、2-3 期生の有機デバイス研究者の兄貴分的存在で、後輩研究者の有機試料の電気的評価を引き受けるなどを通じて本領域に貢献してくれたことは、大いに評価できます。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura and T. Tsutsui, Conjugation-length dependency of unsubstituted oligo-p-phenylenevinylenes on the performance of organic field-effect transistors, Chem. Phys. Lett., 452 pp. 110-114 (2008)
2.	T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura and T. Tsutsui, Anisotropic carrier transport properties of highly aligned oligophenylenevinylenes in organic field-effect transistors, Appl. Phys. A, 95 pp.179-183 (2009)
3.	T. Yasuda, L. Han and T. Tsutsui, Fabrication of Stretch-Oriented Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Film and Its Application to Organic Field-Effect Transistors, J. Photopolym. Sci. Tech. 22 pp.713-717 (2009)
4.	T. Yasuda, T. Suzuki, M. Takahashi and T. Tsutsui, Synthesis and Carrier Transport Properties of Triarylamine-Based Amorphous Polymers for Organic Field-Effect Transistors,

	Chem. Lett. 38 pp.1040–1041 (2009)
	5. T. Yasuda, T. Ishi-i and L. Han, Benzothiadiazole –Triphenylamine Derivatives as Donor Materials for Bulk–Heterojunction Organic Solar Cells, J. Photopolym. Sci. Tech. 23 pp.307–312 (2010)
	6. H. Nagashima, M. Saito, H. Nakamura, T. Yasuda and T. Tsutsui, Organic field–effect transistors based on naphthyl end–capped divinylbenzene: performance, stability and molecular packing, Org. Electronics 11 pp.658–663 (2010)
	7. K. Sugiyasu, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki and M. Takeuchi, A Self–Threading Polythiophene: Defect–Free Insulated Molecular Wires Endowed with Long Effective Conjugation Length, J. Am. Chem. Soc. 132 pp.14754–14756 (2010)
	8. K. Sakamoto, T. Yasuda, K. Miki, M. Chikamatsu and R. Azumi, Anisotropic field–effect hole mobility of liquid crystalline conjugated polymer layers formed on photo–aligned polyimide films, J. Appl. Phys. 109 013702 (2011)

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

発 明 者: 中村浩昭、松浦正英、前田竜志、安田剛

発明の名称: 有機薄膜製造法及び該製造法を用いた有機薄膜と同該薄膜を用いた有機光電変換素子

出 願 人: 出光興産株式会社 独立行政法人 物質・材料研究機構

出 願 日: 2009/10/16

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

受賞

1. ナノ学会第六回大会 若手優秀発表賞、「有機分子配向制御による有機薄膜トランジスタの高性能化」 2008 年 5 月
2. 20th Korea–Japan Joint Forum on Organic Materials for Electronics and Photonics 2008 (KJF2008)) Poster Award、「Carrier transport properties of liquid crystalline π -conjugated oligomers in organic field–effect transistors」 2008 年 10 月
3. 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞、「延伸による π 共役高分子配向薄膜の作製と有機薄膜トランジスタへの応用」 2010 年 1 月

著作物

1. 有機半導体デバイス –基礎から最先端デバイスまで–(オーム社)
日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 編纂
分担執筆 有機トランジスタ 4.1.4 新材料設計 2010 年 10 月
2. 環境・エネルギー材料ハンドブック(オーム社)
物質・材料研究機構 監修
分担執筆 1.5 有機 EL・TFT 材料 2011 年 2 月