



Title	液晶性有機半導体を用いた分子配向膜の作製と電気特性評価
Author(s)	東, 卓也
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55919">https://doi.org/10.18910/55919</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士 学位 論文

液晶性有機半導体を用いた  
分子配向膜の作製と電気特性評価

東 卓也

2016 年 2 月

大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻



---

## 目次

第 1 章 序論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 有機半導体 .....	2
1.2.1 有機半導体の電気的性質 .....	2
1.2.2 有機半導体の光学的性質 .....	6
1.2.3 有機半導体の分子配向制御 .....	8
1.3 有機薄膜トランジスタ .....	10
1.4 本論文の構成とアプローチ .....	18
第 2 章 溶液塗布形状の制御による導電性高分子薄膜中の分子配向制御 .....	21
2.1 緒言 .....	21
2.2 溶液塗布形状の制御と分子配向観察 .....	21
2.2.1 実験方法 .....	22
2.2.2 薄膜中の光学的異方性 .....	23
2.2.3 分子配向過程の考察 .....	25
2.3 熱処理効果の検討 .....	30
2.3.1 実験方法 .....	31
2.3.2 分子配向に対する熱処理効果 .....	32
2.3.3 結晶構造に対する熱処理効果 .....	34
2.4 薄膜トランジスタ素子への応用 .....	36
2.4.1 実験方法 .....	36
2.4.2 薄膜中の移動度異方性と熱処理効果 .....	37
2.5 結言 .....	41
第 3 章 加熱スピンドル法によるフタロシアニン誘導体薄膜中の分子配向制御 .....	43
3.1 緒言 .....	43
3.2 加熱スピンドル法による分子配向観察 .....	44
3.2.1 実験方法 .....	44
3.2.2 製膜温度依存性 .....	45
3.2.3 光学的異方性 .....	48
3.2.4 分子チルト角の測定 .....	49
3.3 導電性高分子の混合によるクラック抑制効果の検討 .....	51
3.3.1 実験方法 .....	51
3.3.2 クラックの発現への影響 .....	52
3.3.3 分子配向および結晶構造への影響 .....	54
3.4 薄膜トランジスタ素子への応用 .....	56

---

---

3.4.1 実験方法 .....	56
3.4.2 作製温度および導電性高分子混合によるキャリア移動度の変化 .....	57
3.5 結言 .....	59
第 4 章 溶媒蒸気処理によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長 .....	61
4.1 緒言 .....	61
4.2 フタロシアニン誘導体の結晶多形と溶媒蒸気下での転移 .....	62
4.2.1 実験方法 .....	62
4.2.2 溶媒蒸気下における薄膜観察 .....	63
4.2.3 結晶構造の変化 .....	64
4.2.4 成長薄膜中の分子配向の検討 .....	65
4.2.5 結晶構造変化の膜厚依存性 .....	68
4.3 薄膜トランジスタ素子への応用 .....	71
4.3.1 実験方法 .....	71
4.3.2 溶媒蒸気処理によるキャリア移動度の変化 .....	72
4.4 結言 .....	73
第 5 章 結論 .....	75
謝辞 .....	77
参考文献 .....	78
研究業績 .....	84

---

## 内容梗概

近年、簡便で安価な作製が可能であることから、有機半導体を用いた電子デバイスが盛んに研究されている。一方で、溶液印刷プロセスによって作製した有機半導体薄膜は一般に多結晶状態であり、ランダムな分子配向や結晶粒界でのキャリアトラップに影響された薄膜中の低いキャリア移動度はデバイスの性能を律速する要因となっている。ゆえに、溶液プロセスによる有機半導体薄膜中の分子配向制御、あるいは結晶性の改善によるキャリア移動度の向上が喫緊の課題である。

本博士論文では、可溶性を有する導電性高分子や低分子系有機半導体の薄膜におけるキャリア移動度の改善を目的として、有機半導体材料の液晶性を活用した薄膜作製手法を用いることによる分子配向制御、結晶性の向上について検討を行った。

### 第1章 序論

本章では、有機半導体薄膜中における電荷移動や分子配向制御、有機薄膜トランジスタの高性能化に向けた研究動向や既存デバイスと比較した位置づけ、本博士論文の構成や目的を述べた。

### 第2章 溶液塗布形状の制御による導電性高分子薄膜中の分子配向制御

本章では、分子配向を有する薄膜の作製手法の一つとして、溶液の塗布形状を制御する手法に着目し、液晶性を示す導電性高分子薄膜における分子配向制御やメカニズム、また、分子配向や結晶性、電気特性に対する熱処理効果について検討した。

溶液塗布形状を制御し作製した導電性高分子 poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT) の薄膜において、薄膜形成時の異方的な溶媒揮発に由来する、薄膜の長軸方向に平行な分子主鎖の配向を明らかにした。また、薄膜中の分子配向および結晶性に対する熱処理効果について検討を行い、熱処理による薄膜中の分子配向の一軸性の向上、薄膜中のラメラ積層構造の改善を明らかにした。pBTTT 薄膜を用いて薄膜トランジスタ素子を作製することで、薄膜中の正孔移動度の異方性や熱処理効果について検討を行い、分子配向に起因する薄膜中の正孔移動度の異方性、および熱処理による正孔移動度の改善を明らかにした。

薄膜中の分子配向および結晶性に対する熱処理効果について検討を行い、熱処理による薄膜中の分子配向の一軸性の向上、薄膜中のラメラ積層構造の改善を明らかにした。pBTTT 薄膜を用いて薄膜トランジスタ素子を作製することで、薄膜中の正孔移動度の異方性や熱処理効果について検討を行い、分子配向に起因する薄膜中の正孔移動度の異方性、および熱処理による正孔移動度の改善を明らかにした。

---

### 第3章 加熱下での溶液塗布によるフタロシアニン誘導体薄膜中の分子配向制御

本章では、有機半導体薄膜中の結晶性の改善に有効な手法の一つである加熱スピンドルコート法に着目し、液晶性を示すフタロシアニン誘導体 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine ( $C_6PcH_2$ ) の薄膜作製に用いた際の、薄膜中の分子配向や結晶性、電気特性に与える影響について検討を行った。

作製温度を  $C_6PcH_2$  が液晶相を示す温度に制御することで、 $C_6PcH_2$  のヘキサゴナルカラムナーメリヤー構造のカラム軸方向が一様に配向することを見出した。また、薄膜中における  $C_6PcH_2$  分子は、カラム軸に対し一定のチルト角を有することを見出した。

液晶相温度において作製した  $C_6PcH_2$  薄膜においては、冷却時に熱収縮によってクラックが生成するが、導電性高分子 poly(3-hexylthiophene) (p3HT) を混合することで、 $C_6PcH_2$  の分子配向を維持したクラックの抑制が可能であることを見出した。混合薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子において正孔移動度の評価を行い、加熱スピンドルコート法が薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを明らかにした。

### 第4章 溶媒蒸気処理によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長

本章では、結晶多形を示す有機半導体材料の薄膜に対する溶媒蒸気処理効果に着目し、結晶多形を示す  $C_6PcH_2$  の薄膜に溶媒蒸気処理を行った際の、薄膜中の結晶性に対する効果について検討を行った。

溶媒蒸気処理により、 $C_6PcH_2$  の結晶多形である  $\alpha$  相から  $\beta$  相への変化および  $\beta$  相結晶の単結晶成長が起こることを明らかにした。溶媒蒸気雰囲気下で薄膜中に生じた溶液状態を介して結晶多形間の転移が起こったと考えられ、転移機構について結晶多形間の異なった溶解度を用いて説明した。また、 $C_6PcH_2$  薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子の電気特性における溶媒蒸気処理効果を測定し、溶媒蒸気処理による薄膜中の結晶性の向上および  $\alpha$  相から  $\beta$  相への結晶構造の変化が薄膜中の正孔移動度の改善に有効であることを示した。

### 第5章 結論

第2章から第4章までの検討により得られた知見をまとめ、総括とした。

---

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

現代の快適な日常生活の実現と維持において、電化製品は非常に重要な役割を担っている。これらの電化製品に欠かすことのできない半導体の物性やデバイス応用における知見は、今までシリコンをはじめとする無機物の半導体を中心として蓄積されており、現在一般に普及している電化製品は無機半導体を用いたものがほとんどである。一方で、半導体デバイスの性能向上を支えてきた集積技術が限界を迎えることが予想されており、デバイスへの多様な要求に応えるため、従来にない新しい半導体材料の実現およびデバイス応用が急務となっている。このような背景から、有機半導体のデバイス応用に向けた研究が活発に行われている。

炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などの原子により構成される有機半導体は、その分子量によって低分子系と高分子系に大別される。1954年に赤松らによってペリレン臭素錯体における高導電性が発見され<sup>[1]</sup>、有機物も電気を流すということが認識されるようになった。その後、高分子系材料においても、1977年に白川らによって導電性のポリアセチレンが報告されて以降<sup>[2]</sup>、様々な導電性高分子が開発され、その特異な性質を活かした有機電子デバイスへの応用が広く研究されてきている。

有機半導体と無機半導体との相違点として、シリコン等の無機半導体が原子を構成単位とする結晶を構成するのに対し、有機半導体は分子同士が Van der Waals 力等により弱く結合した分子結晶を形成することが挙げられる。一般に有機半導体は無機半導体と比較して融点が低く、薄膜形成などの素子作製プロセスを低温にすることが可能であり、有機半導体自体も柔らかいことから、低融点のフレキシブルな基板を用いて素子を作製することで、電子デバイスに柔軟性をもたらす曲げられるデバイスを実現することができる。さらに、分子構造中に適切な置換基を導入することで有機溶媒に対する高い可溶性を持たせることができ、印刷プロセスでのデバイス作製による大面积化や製造コストの低減が期待できる。以上のような有機半導体の高い加工性は、生産性の向上だけでなく、人間と電子デバイスの親和性に繋がるものであり、医療や介護をはじめとする様々な分野におけるエレクトロニクスの可能性を大きく広げるものである。

一方で、分子間相互作用が弱いことから、多くの有機半導体固体の結晶性は低く、特に溶液プロセスによる有機半導体薄膜は一般に多結晶、またはアモルファス状態となる。このような結晶構造の乱れ、多結晶固体中の結晶粒界におけるキャリアトラップは半導体中のキャリア移動に影響し、有機半導体固体中のキャリア移動度を律速する。ゆえに、有機半導体固体における分子の凝集状態を制御することは、有機電子デバイスの性能向上において重要である。剛直なコア部と柔軟な置換基

---

---

を有する有機半導体は液晶相を示す場合があり、高秩序の結晶構造を形成する。このような材料の液晶性を薄膜作製に活用することで、薄膜中の分子の凝集状態の改善が期待され、有機半導体薄膜におけるキャリア移動度の向上につながると考えられる。

本論文では、有機半導体材料の液晶性を活かした薄膜作製手法に着目し、液晶性を有する有機半導体薄膜中における分子配向制御や結晶性、電気特性の改善について検討を行った。

## 1.2 有機半導体

### 1.2.1 有機半導体の電気的性質

導電性高分子、あるいは低分子系の有機半導体材料は、分子構造中に単結合と二重結合が交互に繰り返された共役系を有する。炭素原子間の二重結合は、孤立原子の  $s$ 、 $p_x$ 、 $p_y$  軌道が混成した  $sp^2$  混成軌道間の結合と、残った  $p_z$  軌道間の結合により構成される。これらの結合を比較すると、前者の結合は強く、この結合に寄与する  $\sigma$  電子は容易に動くことができない。一方で、後者の結合は弱く、結合に寄与する  $\pi$  電子は母体の原子から離れやすく非局在性に富んでいる。この  $\pi$  電子は、有機半導体の特異な電気的性質、さらには光学的性質の由来である。

炭素原子が等間隔で結合した理想的な鎖状導電性高分子において、 $\pi$  電子が高分子鎖の共役結合に沿って非局在化し自由に動けるとみなすと、 $\pi$  電子の挙動は一次元の箱型ポテンシャルモデルに帰着することができ、これを解くことで理解される。すなわち、基底状態と励起状態の間の禁止帯幅は共役長が伸びるにしたがって小さくなり、理想的には禁止帯の無い金属的なふるまいをすると考えられる。図 1.1 に示すトランス型ポリアセチレンの分子構造においては、全ての炭素原子が等価であり、理想的には等間隔で結合していることから、前述のような考察により金属的な挙動を示すと考えられる。しかしながら、実際は単結合の部分よりも二重結合の部分の間隔が狭く、パイエルス転移と呼ばれる格子周期の変化が起こり、結果禁止帯を生じることで半導体的な性質を示す。また、図 1.2 に分子構造を示すポリパラフェニレンなど多くの導電性高分子においては、前述のポリアセチレンとは異なり、全ての炭素原子が等価ではないことから禁止帯を生じ、絶縁体または半導体的な性質を示す。

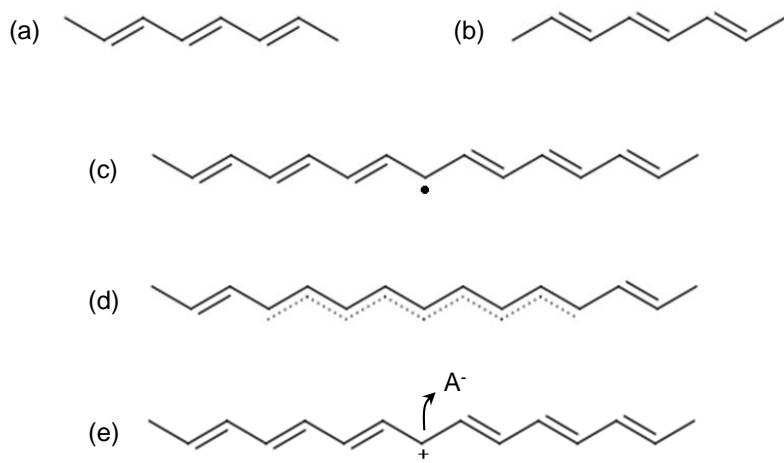


図 1.1 トランス型ポリアセチレン上のソリトン

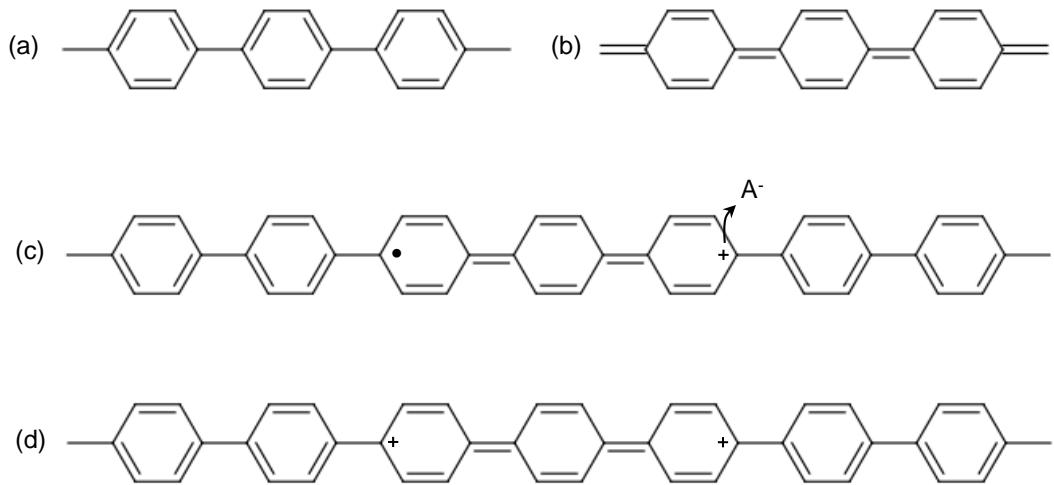


図 1.2 ポリパラフェニレン上のソリトン、ポーラロン、バイポーラロン

トランス型ポリアセチレンのような基底状態が縮退した導電性高分子の性質は、ソリトンの概念の導入により説明されている<sup>[3,4]</sup>。エネルギー的に等価な二つの構造(図 1.1(a)および(b))の領域が一本の鎖状に存在する場合、これらの領域が接するところにミスマッチが現れ、結合に寄与しない孤立 $\pi$ 電子と格子ひずみが生じる。これがソリトンと呼ばれるが、この孤立 $\pi$ 電子は内因的なものであるから実効的に中性であり、中性ソリトンと呼ばれる(図 1.1(c))。実際のソリトンは分子鎖上に分布している(図 1.1(d))。外的なドーピングによってソリトンの孤立 $\pi$ 電子を奪う、または電子を与えることで、ソリトンは正または負の電荷を有する荷電ソリトンとなる(図 1.1 (e))。また、ソリトンは高分子鎖の共役

---

結合に沿って自由に動けることから、荷電ソリトンは電荷のキャリアとなる。一本の高分子鎖上において中性ソリトン同士が出会った場合、孤立  $\pi$  電子同士が結合を形成することからソリトンは消滅する。しかし、荷電ソリトンと中性ソリトン、または同符号の荷電ソリトン同士が出会った場合は、電荷が相殺できないため消滅せずにペアを形成し、前者はポーラロン、後者はバイポーラロンと呼ばれる。以上のようなポリアセチレンにおけるソリトンの概念は Su、Schrieffer、Heeger によって提案され、SSH モデルと呼ばれる<sup>[3,4]</sup>。

一方、ポリパラフェニレンやポリチオフェンといった多くの導電性高分子は基底状態が縮退していない。このような非縮退系の導電性高分子の性質は、ポーラロンやバイポーラロンなどの概念の導入により説明されている<sup>[3]</sup>。ポリパラフェニレンにおいてはアロマティック構造(図 1.2 (a))およびキノイド構造(図 1.2 (b))が可能な構造として挙げられるが、これらの構造はエネルギー的に等価ではなく、通常はより安定な前者の構造をとる。ここにアクセプタをドープし一個の電子を引き抜いた場合、結合の組み替えによってキノイド構造が形成されるが、アロマティック構造と比較して不安定であることから、組み替えは高分子鎖上の限られた範囲のみで起こる。言い換えると、高分子鎖に対し電荷の注入または引き抜きを行うと、その周辺の格子がひずんでエネルギー的に安定化しようとする。このような電荷を持ち格子がひずんだ領域はポーラロンと呼ばれ、高分子鎖に沿って移動できることから電荷のキャリアとなる(図 1.2 (c))。また、ポーラロンに対しさらに電荷の注入や引き抜きを行う、またはポーラロン同士が出会うことにより二つの電荷を持つバイポーラロンが形成される(図 1.2 (d))。

導電性高分子の主鎖の長さは有限であることから、バルクや薄膜のようなマクロな距離の電荷移動においては、低分子系の有機半導体と同様に分子間の電荷移動を考慮する必要がある。分子固体におけるキャリア伝導は、電子で占有された分子軌道のうち最も高いエネルギー準位である最高被占軌道(HOMO)、および電子で占有されていない分子軌道のうち最も低いエネルギー準位である最低空軌道(LUMO)において起こる。これらの軌道(フロンティア軌道)のエネルギー準位は、分子固体中においては隣接分子間の相互作用により単分子におけるエネルギー準位と比較して安定化し、HOMO-LUMO 準位間のエネルギーギャップは小さくなる。特に、分子の凝集構造が長距離的な配向秩序を有する場合、この安定化エネルギーの分布幅は小さく、HOMO および LUMO 準位の分布幅も小さい。このような場合、これらのエネルギー準位は分裂しバンド構造を形成する。このような理想的な分子結晶におけるキャリア移動機構は、非局在化したキャリアによるバンド伝導となると考えられ、実験的には温度上昇とともにフォノン散乱によるキャリア移動度の低下が見られる。実際に、ナフタレン単結晶においてバンド伝導的なキャリア移動度の温度依存性が報告されている<sup>[5]</sup>。

このような高い配向秩序を有している分子結晶におけるキャリア伝導は、その固体中の結晶粒界の有無に大きく影響を受ける。粒界近傍の分子は周囲分子との相互作用による安定化エネルギーがバルク中の分子と異なることから、キャリア伝導に寄与するエネルギー準位に差異が生じる。この

---

粒界におけるキャリアトラップからの脱出過程がキャリア伝導を律速する。このようなキャリアの伝導機構は Poole-Frenkel モデルによって解釈がなされる<sup>[6]</sup>。すなわち、トラップからキャリアが脱出する際の障壁高さは、図 1.3 のように電界によって低下することから、キャリア移動度 $\mu$ は(1.1)式で示されるように電界依存性を示し、温度上昇によって増加する。なお、 $\mu_0$ は無電界時のキャリア移動度、 $E_t$ は無電界時の障壁高さ、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\Delta\Phi_{PF}$ は電界による障壁低下、 $F$ は電界強度を示す。

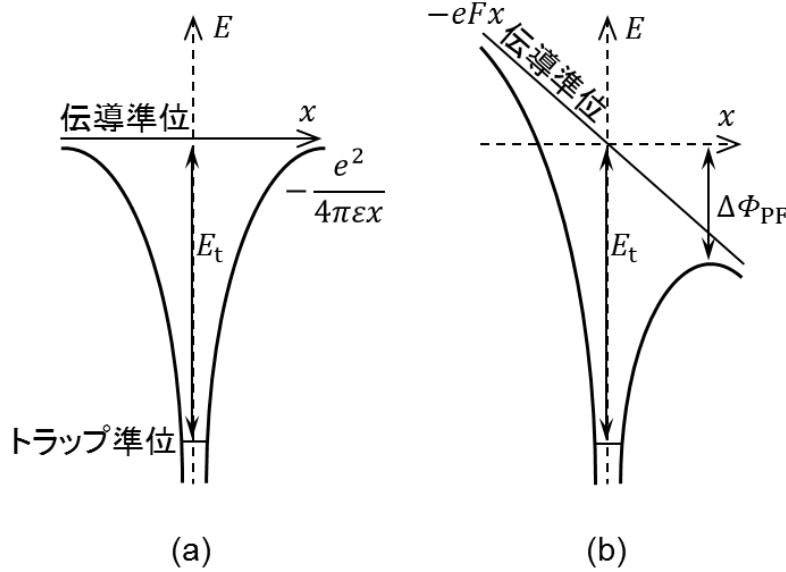


図 1.3 Poole-Frenkel モデルにおけるポテンシャル図<sup>[6]</sup>

(a)電界無印可時、(b)電界印可時

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_t - \Delta\Phi_{PF}}{k_B T}\right), \quad \Delta\Phi_{PF} = \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi \epsilon}} \quad (1.1)$$

一方で、分子配向方向や分子間距離が非秩序な状態となっている場合は、分子間相互作用による安定化エネルギーには揺らぎが生じ、図 1.4 に模式的に示すように、エネルギー準位に分布が生じる。このようなアモルファス性の分子固体においては、各分子内に局在したキャリアが、その局在準位間のエネルギー障壁を越えることで移動すると考えられる。この際、キャリアが一つの局在準位に滞在する時間は、そのキャリアとの相互作用により周囲分子に電子分極や分子振動の変化が誘起されるのにかかる時間よりも長い<sup>[7]</sup>。見方を変えると、キャリアは電子軌道や分子振動の偏りを纏って局在準位間を移動しており、これらを一つの準粒子としてみなしたもののがポーラロンである。また、このキャリア伝導機構は、局在準位間のエネルギー障壁を乗り越えて伝導していく描像から、ホッピング伝導モデルと呼ばれる。

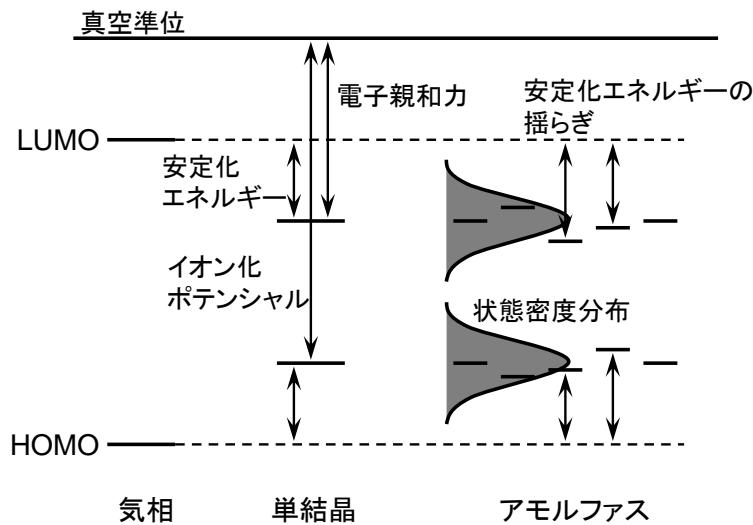


図 1.4 有機半導体のエネルギー準位の模式図<sup>[8]</sup>

Bässler は各分子に局在した軌道準位の状態密度分布が Gauss 型の正規分布に従うと仮定し、分子間距離の乱れも考慮することで、キャリア移動度を求める Gaussian Disorder モデルを確立した<sup>[9]</sup>。Monte-Carlo シミュレーションによりキャリア移動度の電界依存性を解析した結果、電界が十分に大きく、分子位置の乱れも大きい場合のキャリア移動度として、(1.2)式が得られている。なお、 $\mu_1$  はエネルギー的な disorder を考慮しない場合の仮想的な移動度、 $\sigma$  は状態密度の分布幅、 $\Sigma$  は幾何学的 disorder の程度を示すパラメーターを示し、 $C$  は定数である。導電性高分子のようなアモルファス性有機半導体の固体におけるキャリア移動度は、この Gaussian Disorder モデルとよく一致することが報告されている<sup>[10]</sup>。

$$\mu = \begin{cases} \mu_1 \exp \left\{ - \left( \frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right\} \exp \left[ C \left\{ \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} \sqrt{F} \right] & (\Sigma \geq 1.5) \\ \mu_1 \exp \left\{ - \left( \frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right\} \exp \left[ C \left\{ \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^2 - 1.5^2 \right\} \sqrt{F} \right] & (\Sigma < 1.5) \end{cases} \quad (1.2)$$

## 1.2.2 有機半導体の光学的性質

分子のエネルギー状態を考察する際には、Born-Oppenheimer 近似に基づいてその電子と原子核の運動を分けて考える場合が多い。この近似は、原子核の質量が電子の質量と比較して非常に大きいことによるものである。有機半導体分子のエネルギー状態は、図 1.5 のように模式的に表される。なお、 $v = 0$  から 3 と示した横線は各振動準位におけるエネルギーを表しており、配位座標は二原子

系においては核間距離と同義である。基底状態である  $S_0$  状態における電子は、 $S_0-S_1$  間に相当するエネルギーよりも大きなエネルギーを持った光を吸収し、励起状態へと励起される。この際、電子の励起に要する時間は原子の運動に要する時間よりも短いため、電子の励起に際して配位座標上の位置は変化しない(Franck-Condon 則)。ゆえに、電子が直接  $S_1^{v=0}$  状態へと励起されることは少なく、多くの電子はより高エネルギーの振動準位である  $S_1^{v \neq 0}$  状態へと励起され、その後、振動緩和により  $S_1^{v=0}$  状態へと落ち着く。これは、励起状態から基底状態への失活の際も同様であり、 $S_1^{v=0}$  状態の電子は配位座標上の位置を変化させずに  $S_0^{v \neq 0}$  状態へと遷移した後、振動緩和により  $S_0^{v=0}$  状態へと落ち着く。この際、失活は振動準位の基底状態である  $S_1^{v=0}$  状態からのみ起こる(Kasha 則)。

光吸収は、入射光の振動電場  $\mathbf{E}$  が分子中の電子分布に偏りを誘起し、分極  $\mathbf{P}$  を生じることによって起こり、その相互作用エネルギーは  $-\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$  で与えられる。基底状態から励起状態への遷移双極子  $\mathbf{p}_{eg}$  は、基底状態の波動関数  $\varphi_g$  および励起状態の波動関数  $\varphi_e$  を用いて、

$$\mathbf{p}_{eg} = -e \int \varphi_e^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.3)$$

で与えられる。ゆえに、基底状態と励起状態の波動関数の関係は、光との相互作用に影響を与え、入射光のうち吸収する偏光方向を決定する。

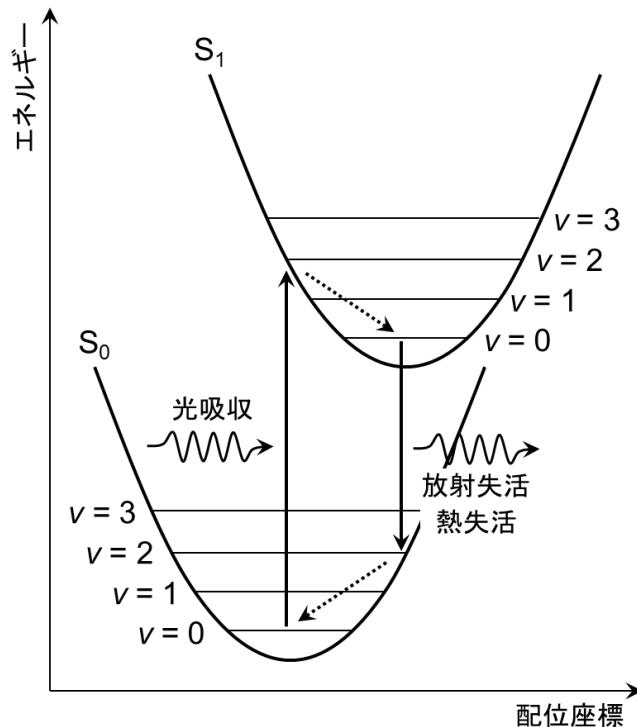


図 1.5 有機半導体分子のエネルギー状態図

以上の過程を考慮すると、有機半導体における模式的な吸収、発光スペクトルは図 1.6 のように示される。振動緩和の分だけ、励起に必要なエネルギーと失活により生じるエネルギーには差が生じる。発光スペクトルは吸収スペクトルと比較して長波長側へシフトし、ストークスシフトと呼ばれる。

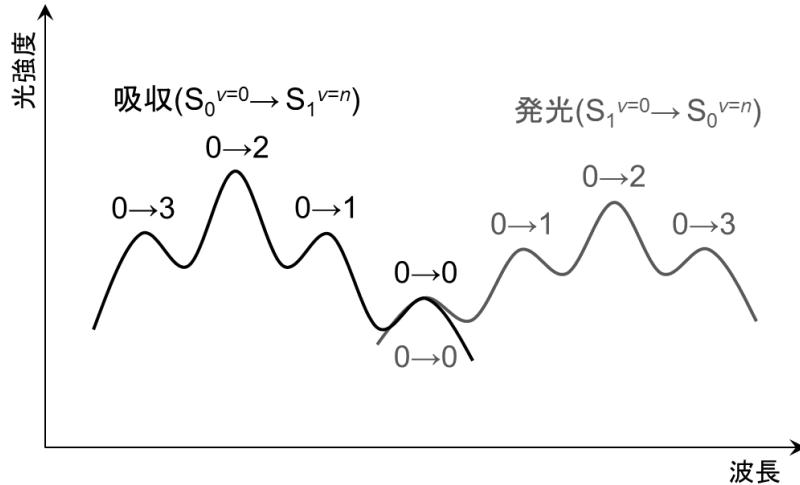


図 1.6 有機半導体における模式的な吸収、発光スペクトル

### 1.2.3 有機半導体の分子配向制御

有機半導体固体中においてキャリアがマクロな距離を移動する場合、各分子内に局在した準位間をホッピングにより移動することが必要となる。二分子間の電子移動理論を記述した Marcus 則においては、隣接分子間の電子移動確率  $k_{\text{ET}}$  は(1.4)式で表される<sup>[11]</sup>。

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1.4)$$

なお、 $h$ はプランク定数、 $t$ は二分子の HOMO 間あるいは LUMO 間の移動積分、 $\lambda$ は再配置エネルギーである。導電性高分子固体中のキャリア移動が各分子間の電子移動に律速される場合、キャリア移動度はこれらのパラメーターによって決定される。このうち、移動積分は二分子間における分子軌道の重なり積分に依存し、キャリア移動度は移動積分の二乗に比例して大きくなる。ゆえに、導電性高分子薄膜中における分子の凝集構造を制御し、フロンティア軌道の重なり積分を増大させることは、キャリア移動度の向上において有効である。

このような分子凝集構造の制御を目的として、有機半導体の液晶性が活用される場合がある。有機半導体は共役結合が発達した剛直なコア部を有することから導電性を示し、また、アルキル基等の柔軟な置換基を導入することで、多くの有機溶媒に高い可溶性を示す。さらに、剛直な部位と柔

軟な部位を併せ持つことから、液晶性を示すものも多く、高い秩序を持った凝集構造を示す。特に、導電性高分子の場合は、室温まで冷却した際に整った凝集構造がガラス状態として保持される場合があり、簡便な加熱-冷却の過程により、図 1.7 に示すように分子の凝集構造を改善することが可能である<sup>[12]</sup>。このようなアニール処理は有機デバイスの特性向上に有効であり、広く用いられる。

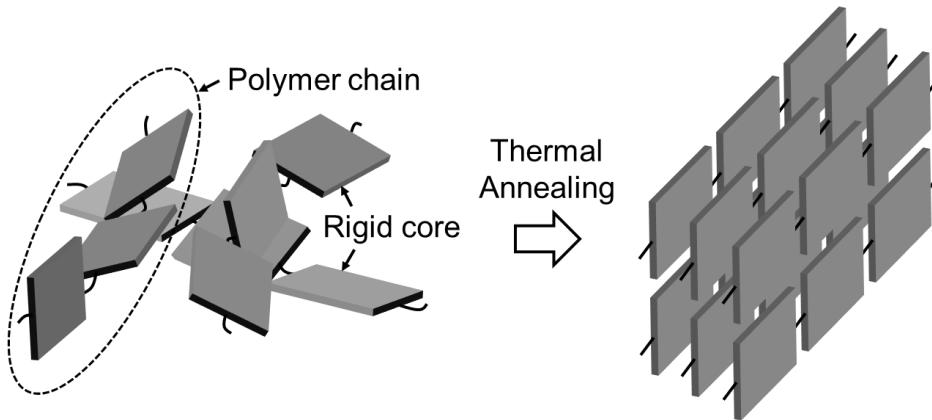


図 1.7 導電性高分子固体に対する Annealing 処理

このような薄膜中のミクロな分子凝集構造の制御に加え、マクロな範囲の分子配向を均一化し制御することも、有機デバイスの高性能化を目的として広く研究されている。多くの有機半導体は異方的な分子構造を有しており、異方的な光学的、電気的性質を示す。このミクロな異方性は、多結晶またはアモルファス状態の有機半導体薄膜においてはマクロな物性として観測されないが、分子配向方向を一様に制御した薄膜においてはマクロな物性として発現させることができる。例えば、導電性高分子 poly(3-alkylthiophene)の配向膜はその主鎖配向方向に高いキャリア移動度を示し<sup>[13]</sup>、また、主鎖配向方向に平行な偏光に対し高い吸収を示す<sup>[14]</sup>。

有機半導体配向膜の作製手法は多岐にわたり、薄膜を直接ラビングする手法や<sup>[15]</sup>、薄膜を一軸方向に延伸する手法<sup>[14]</sup>、ずり応力を加えて層方向の変位速度勾配を誘起し配向させる手法<sup>[16]</sup>、高分子のブロックを基板に擦り付け薄膜を形成する摩擦転写法などといった<sup>[13,17]</sup>、機械的に分子鎖を配向させる手法や、ポリイミドのラビング膜やポリテトラフルオロエチレンの摩擦転写膜といった下地配向層を用いて界面から配向を誘起する手法<sup>[18-21]</sup>、磁場を印加して配向を誘起する手法といった場を利用する手法<sup>[22]</sup>などが報告されている。さらに、有機半導体の可溶性を活かした配向膜作製手法の確立を目的として、基板上での溶液のメニスカスの形状や乾燥過程の制御が、薄膜中の分子配向に与える影響について検討されている<sup>[23]</sup>。

分子配向の一様な制御による素子性能の向上は、後述するように有機薄膜トランジスタにおいて特に顕著であるが、有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池においても性能改善や多機能化が報

---

告されている。摩擦転写法により作製された導電性高分子 poly(9,9'-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)の配向膜を発光層として用いた有機発光ダイオード素子においては、発光強度スペクトルの積分値より求めた二色比が 31 に達する偏光発光や、無配向素子と比較して高い電流効率が報告されている<sup>[17]</sup>。有機薄膜太陽電池においても、直接ラビングを行うことで作製した導電性高分子 poly(3-hexylthiophene) (p3HT) の配向膜上にフラーレン誘導体層を作製した素子において、光電変換効率の改善が報告されており、導電性高分子層における分子面の配向が基板面外方向から面内方向へと変化した結果であると考察されている<sup>[24]</sup>。また、このような素子は偏光フィルターとしての機能を持つことから、液晶ディスプレイへの応用による低消費電力化など多くの可能性を有する<sup>[25]</sup>。

### 1.3 有機薄膜トランジスタ

有機半導体を用いた有機薄膜トランジスタは、従来の電子デバイスの大面積化や薄型化、あるいはフレキシブルディスプレイのような新しい概念に基づいたデバイスへの幅広い応用が期待されている。有機材料は炭素を中心とした軽元素で構成されているため軽く、弱い分子間相互作用により構成されていることから高い柔軟性を有し、低温での素子作製プロセスが可能となる。また、可溶性の有機材料を用いることで、真空プロセスを必要としない塗布手法を用いて、低コストで大面積な素子の作製が可能となる<sup>[26]</sup>。

Heilmeier らは 1964 年に銅フタロシアニン薄膜における導電率の電界依存性を報告しており、現在の有機薄膜トランジスタに用いられる素子構造は、この測定における素子構造を基にしている<sup>[27]</sup>。また、工藤らは 1984 年にメロシアニン色素薄膜の電界効果移動度を、櫛形電極素子を用いた素子によって報告しており、正孔移動度は  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の値が算出されている<sup>[28]</sup>。その後、有機材料開発や素子作製工程の改善により、90 年代の後半にはアモルファスシリコンに匹敵する電界効果移動度が得られるようになり<sup>[29]</sup>、現在では単結晶を含め様々な有機半導体材料を用いた薄膜トランジスタが報告されている<sup>[30]</sup>。

これらの有機材料はその分子量によって大まかに高分子系と低分子系に分けられる。低分子系の材料は主に蒸着法によって作製された多結晶薄膜が素子に用いられ、結晶子のサイズや結晶粒界が素子性能に影響を及ぼす。一方で、高分子系の材料は主にスピンドルコート法などの溶液プロセスにおいて作製されたアモルファスな薄膜が素子に用いられ、分子凝集構造の非秩序性から一般に低分子系材料と比較して低いキャリア移動度を示す。最近では、可溶性を有する低分子系材料や<sup>[31,32]</sup>、高秩序な結晶構造を示す高分子系材料についても報告されており<sup>[33,34]</sup>、素子性能の向上に向けた液晶性の活用も報告されている<sup>[35,36]</sup>。

---

素子構造においても多様化が見られており、キャリアが基板に対し垂直に移動する縦型トランジスタも報告されているが<sup>[37,38]</sup>、一般に広く用いられるのは MIS 型の構造である。MIS 型トランジスタとは、図 1.8 に示すように金属-絶縁体-半導体(Metal-Insulator- Semiconductor)の積層構造を有する素子である。ゲート電極と半導体層間に電界を印加することで、半導体層の絶縁層近傍におけるキャリア密度を制御し、ソース-ドレイン電極間の導電率を変化させスイッチングを実現する。図 1.8(a)に示す従来の単結晶シリコンを用いたトランジスタが、シリコン基板に対するイオン注入によるドーピングや酸化膜の形成によって作製されるのに対し、図 1.8(b)に示す有機薄膜トランジスタは様々な素子構造や基板材料を利用して作製されることが特徴の一つとなっている。有機薄膜トランジスタに用いられる素子構造の例を図 1.9 に示す。

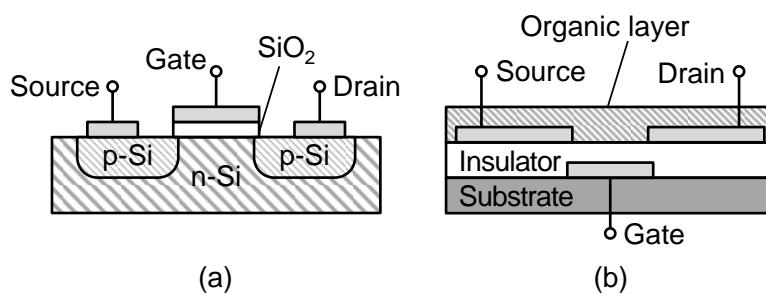


図 1.8 MIS 型トランジスタの素子構造

(a) 単結晶シリコントランジスタ、(b) 有機薄膜トランジスタ

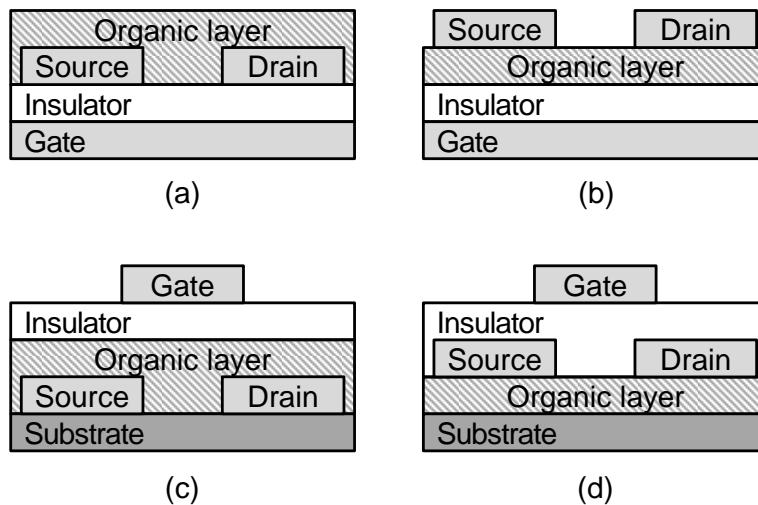


図 1.9 有機薄膜トランジスタの素子構造

(a) ボトムコンタクト-ボトムゲート構造、(b) トップコンタクト-ボトムゲート構造  
(c) ボトムコンタクト-トップゲート構造、(d) トップコンタクト-トップゲート構造

薄膜トランジスタの動作原理に関する知見は元々シリコン等の無機半導体を用いた素子において確立されており、有機半導体を用いた素子にもその一部が適応できるが、いくつかの重要な相違点があり、注意を要する。

第一に、多くの無機トランジスタの半導体層には不純物ドープが行われており、ドープする不純物によって電子もしくは正孔の伝導が支配的な n 型、p 型のトランジスタである。n 型トランジスタの半導体層は p 型にドープされており、これによりオフ状態が実現される。ゲート電界を徐々に印加していくと、半導体層の絶縁層近傍にはキャリアが誘起され、空乏層を経由して n 型の反転層を形成され、オン状態となる。一方で、有機薄膜トランジスタにおける半導体層の多くは無ドープ、すなわち真性半導体の状態であり、図 1.10 に示されるようにゲート電圧の極性によってキャリアの極性が可変な両極性のトランジスタである。この場合、半導体領域のキャリアの少なさによってオフ状態が実現されている。ゲート電界を印加することで、コンタクト電極のフェルミ準位に対する半導体層の HOMO あるいは LUMO の準位が相対的に変化し、コンタクト電極よりキャリアが注入される。このキャリアが半導体層中の絶縁層近傍に蓄積されることで、オン状態となる。

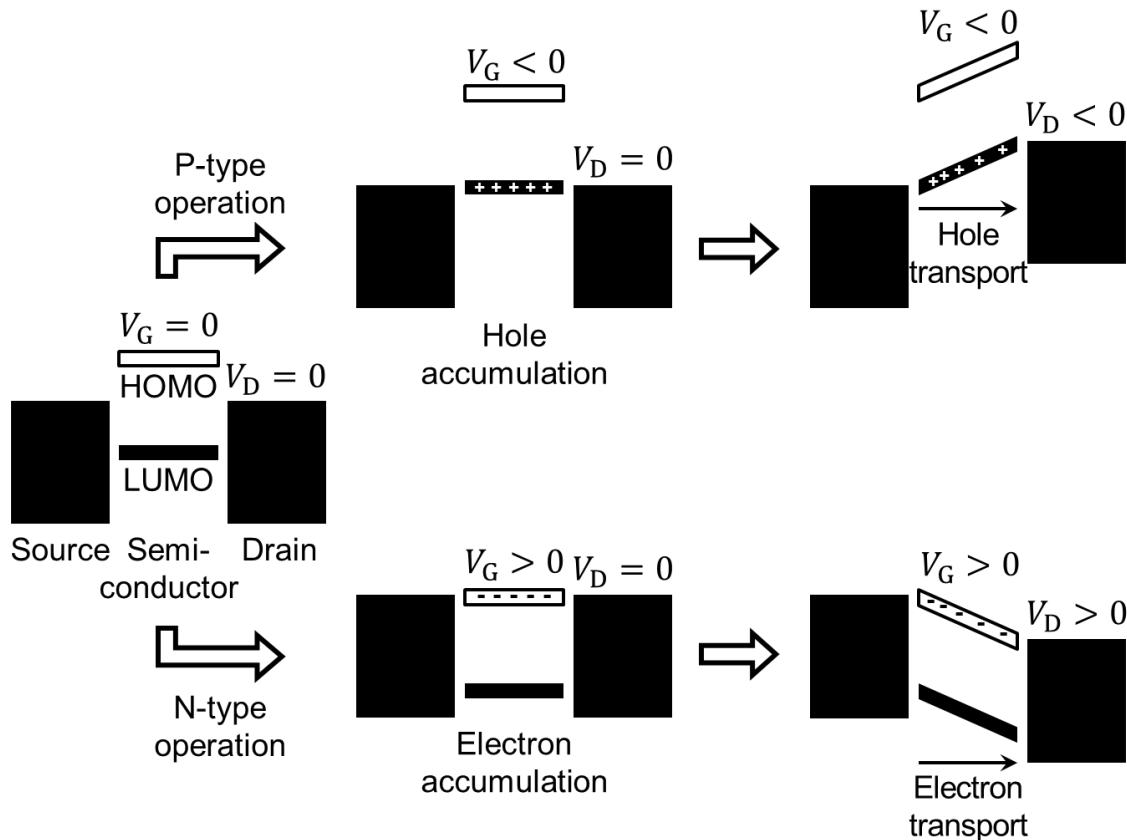


図 1.10 有機薄膜トランジスタにおける両極性伝導<sup>[39]</sup>

第二に、半導体層とソース、ドレインの各コンタクト電極との界面に着目すると、無機トランジスタにおいては精密なドーピングにより注入障壁が十分に小さいオーミックな接触が実現可能であるのに対し、有機薄膜トランジスタにおいては図 1.11 に示すような電極金属のフェルミ準位と有機半導体の HOMO、LUMO 準位差に相当する注入障壁が存在する。この注入障壁はチャネル形成時の電荷注入の阻害<sup>[26,40]</sup>、および動作時の接触抵抗の増加の原因となる<sup>[41]</sup>。また、この障壁高さはピン止めされており、ゲート電界は図 1.12 に示すように障壁幅の低下によるトンネル電流の増加に寄与すると考えられている<sup>[42]</sup>。以上の理由から、有機薄膜トランジスタ素子においては有機半導体材料に対し適切な電極材料を選択する必要があり、実際の素子において両極性伝導が観測されにくい一因となっている。

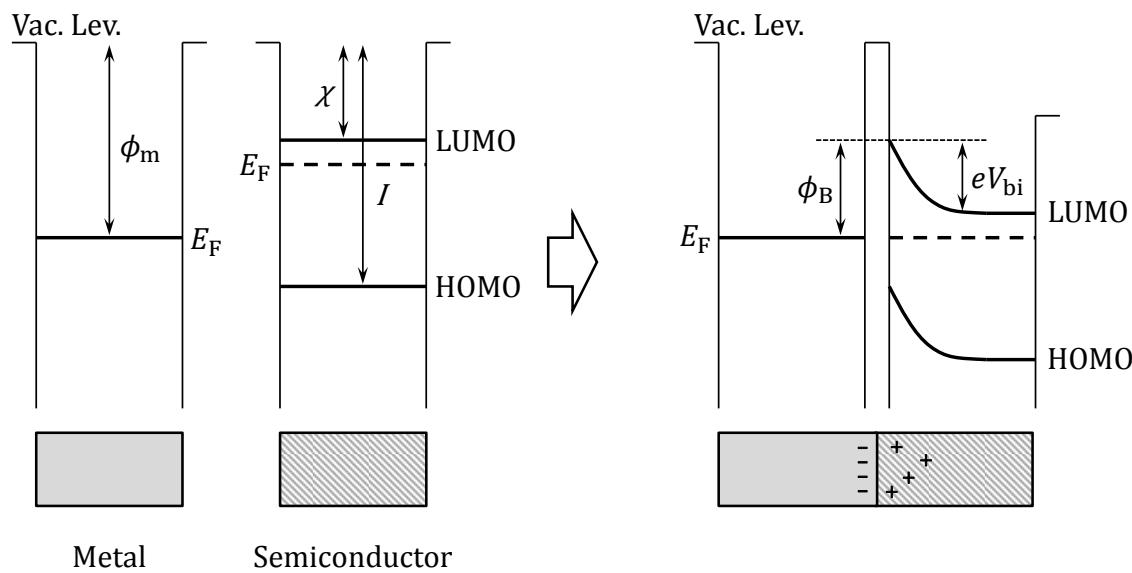


図 1.11 電極-半導体接合界面におけるエネルギー図<sup>[7]</sup>

$\phi_m$ : 仕事関数,  $\chi$ : 電子親和力,  $I$ : イオン化エネルギー

$\phi_B$ : 注入障壁高さ,  $V_{bi}$ : 内蔵電位

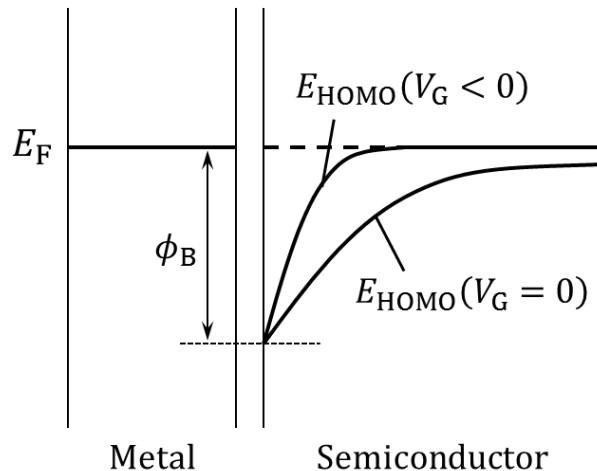


図 1.12 ゲート電界による注入障壁幅の変化<sup>[42]</sup>

両極性伝導を阻害するもう一つの要因として、雰囲気中の水や酸素、あるいは絶縁層として広く用いられる酸化シリコン膜表面のヒドロキシ基が、有機半導体に対しアクセプタとして働くことで電子に対するトラップが形成され、n型動作を阻害することが報告されている<sup>[43,44]</sup>。これらの制限要素を除外することで、従来はp型動作しか見られなかった導電性高分子p3HTを用いた有機薄膜トランジスタにおいて、両極性伝導が報告されている<sup>[44]</sup>。

有機薄膜トランジスタ素子の電気特性を評価する際には、無機半導体のトランジスタにおいて確立してきた知見に基づき、「半導体層におけるキャリアの移動度が一定である」、「ドレイン電圧による基板に平行な方向の電界がゲート電界と比較して無視できるほど小さい（グラジュアルチャネル近似）」、といった幾つかの近似を用いることで導かれる動作特性式に基づいた解析が行われる<sup>[45,46]</sup>。この特性式には半導体層のキャリア移動度も含まれることから、有機半導体のキャリア移動度評価手法として有機薄膜トランジスタ素子の作製および電気特性の測定が用いられることが多い。

図 1.13 に薄膜トランジスタ素子の模式図を示す。ゲート電界により半導体層の絶縁体層近傍に生成する電荷の面電荷密度 $Q(x)$ は、接地したソース電極より距離 $x$ だけ離れた場所において

$$Q(x) = C_{\text{ox}}[V_G - V(x)] \quad (1.5)$$

と表される。なお、 $C_{\text{ox}}$ は絶縁層の単位面積あたり静電容量、 $V_G$ はゲート電極の電位、 $V(x)$ は半導体層の絶縁体層近傍における電位である。この電荷がドレイン電圧 $V_D$ による $x$ 軸方向の電界 $F_x$ によりドリフトすることによって、ソース-ドレイン電極間にドレイン電流 $I_D$ が流れる。

$$\begin{aligned}
I_D &= W\mu Q(x)F_x = W\mu C_{ox}\{V_G - V(x)\} \frac{dV}{dx} \\
&= \frac{1}{L} \int_0^L W\mu C_{ox}\{V_G - V(x)\} dV \\
&= \frac{W}{L} \mu C_{ox} V_D \left( V_G - \frac{V_D}{2} \right)
\end{aligned} \tag{1.6}$$

なお、 $\mu$ は半導体層中のキャリア移動度、 $W$ はチャネル幅、 $L$ はチャネル長である。実際の素子においては、ゲート絶縁層中の電荷等により内因的な電界が生じており、これを打ち消すような閾値 $V_T$ をゲート電極に印加した時点でドレイン電流が流れ始める。このことを考慮すると(1.6)式は

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_{ox} V_D \left\{ (V_G - V_T) - \frac{V_D}{2} \right\} \tag{1.7}$$

と表される。

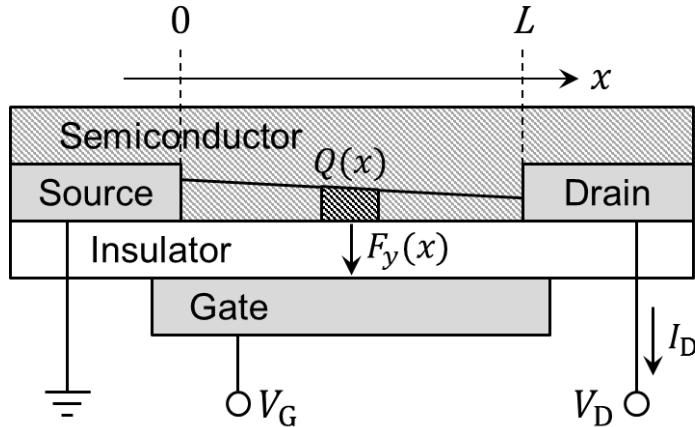


図 1.13 薄膜トランジスタ素子動作の模式図<sup>[47]</sup>

ドレイン電圧がゲート電圧と比較して非常に小さい場合、(1.7)式よりドレイン電流は

$$I_{D,lin} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} V_D (V_G - V_T) \tag{1.8}$$

となり、ドレイン電圧に対し線形に変化する。ドレイン電圧が増加しゲート電圧と等しくなると、ドレイン電極近傍においては電荷が蓄積されなくなり、チャネル層が途中で途絶えるピンチオフ点が生じる。この状態からさらにドレイン電圧を増加させても、ピンチオフ点がソース電極側へ移動するのみであり、ドレイン電流は増加せず飽和する。この時の飽和ドレイン電流は

---


$$I_{D,\text{Sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_{\text{ox}} (V_G - V_T)^2 \quad (1.9)$$

と表される。

このように、トランジスタの特性式はドレイン電圧の値によって複数の特性式を有することから、素子特性よりキャリア移動度を算出する際も複数の方法がある。まず、出力特性( $V_D - I_D$ 特性)より飽和電流値を、伝達特性( $V_G - I_D$ 特性)より閾値電圧をそれぞれ見出し、パラメーターと共に(1.9)式に代入することでキャリア移動度の値を得ることができる。また、(1.8)式および(1.9)式をキャリア移動度 $\mu$ について整理すると、以下の式が得られる。

$$\mu_{\text{Lin}} = \frac{L}{WC_{\text{ox}}V_D} \frac{\partial I_{D,\text{Lin}}}{\partial V_G} \quad (1.10)$$

$$\mu_{\text{Sat}} = \frac{2L}{WC_{\text{ox}}} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{D,\text{Sat}}}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (1.11)$$

図 1.14 のように伝達特性のグラフより傾きを求め、(1.10)式および(1.11)式に代入することで移動度が求められる。コンタクト電極での注入障壁に起因する接触抵抗が大きい場合を考えると、飽和領域におけるドレイン電流は影響を受けないのでに対し、線形領域におけるドレイン電流は接触抵抗の増加に伴い減少する<sup>[47]</sup>。ゆえに、注入障壁が十分に小さい場合は、(1.10)式より得られる $\mu_{\text{Lin}}$ と(1.11)式より得られる $\mu_{\text{Sat}}$ に大きな差異は生じないが、注入障壁が大きい場合前者は後者に対して小さくなる。このことから、接触抵抗の評価をする際に両移動度の導出および比較が用いられる<sup>[48]</sup>。

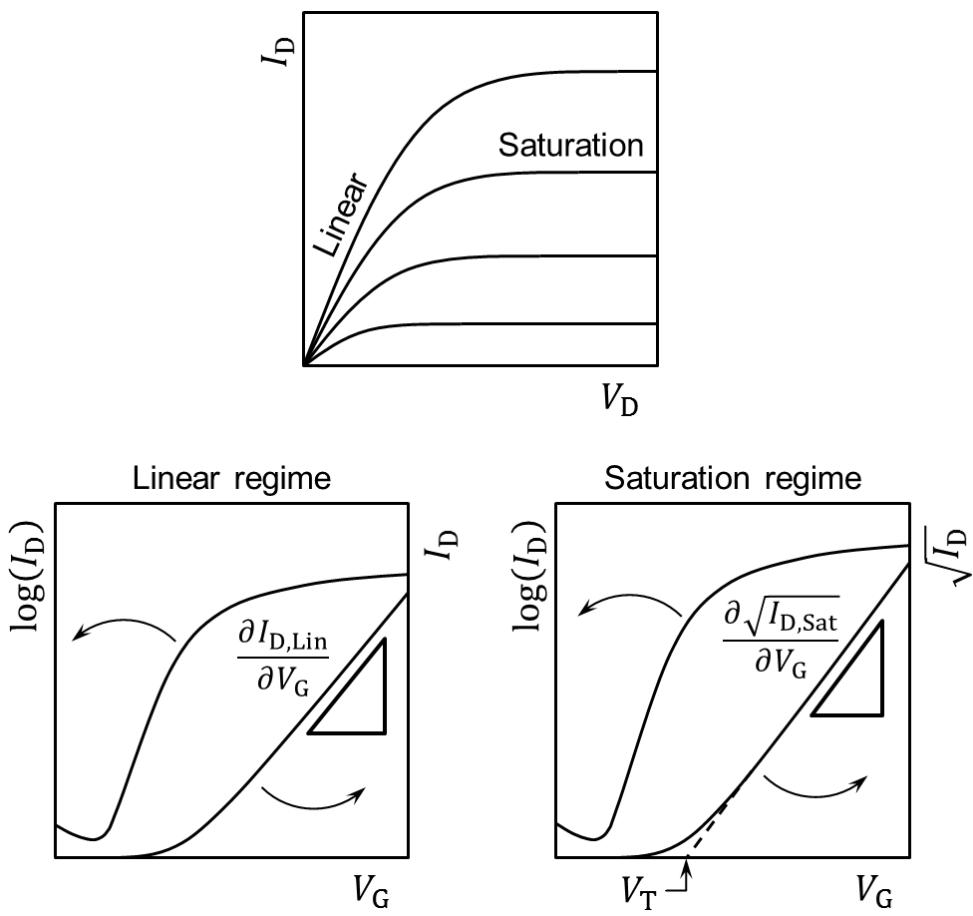


図 1.14 有機薄膜トランジスタの電気特性と移動度算出<sup>[46]</sup>

以上のモデルは無機半導体を用いたトランジスタに基づいたモデルであり、キャリア移動度は電界に対し無依存であるという仮定のもと成り立っている。しかしながら、多くの有機半導体は前述のように電界強度に依存してキャリア移動度が変化することから矛盾が生じており、キャリア移動度の電界依存性を考慮したモデルもいくつか報告されているが<sup>[40,49]</sup>、広く用いられるには至っていない。また、算出されるキャリア移動度はコンタクト電極における接触抵抗などの外因的な要素に大きく影響を受けることから、飛行時間(Time-of-Flight)法などにより測定される有機半導体の内因的なキャリア移動度とは分けて考察される場合が多い。

有機薄膜トランジスタにおける素子の高性能化を目的として広く用いられる手法として、有機半導体層の分子配向の制御が挙げられる。前述のような各種製膜手法を用いて作製された配向膜は、面内方向においてキャリア移動度の異方性を示す。有機半導体層におけるキャリアの移動方向に着目すると、有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池が基板に対して垂直な面外方向であるのに対し、有機薄膜トランジスタにおいては基板に対して平行な面内方向である。ゆえに、有機薄膜トラン

ジスタの半導体層において適切な分子配向制御を用いることで、素子におけるキャリア移動度の向上が可能である。例えば、導電性高分子においては一般に  $\pi$  電子共役系の発達した主鎖方向のキャリア移動が支配的であることから、図 1.15 に示すようにソース-ドレイン電極間のチャネルに平行となるよう分子主鎖方向を揃えることでキャリア移動度の向上が実現できる。実際に、下地配向層を用いて作製した導電性高分子 poly((9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene) の配向膜や<sup>[19]</sup>、摩擦転写法を用いて作製した poly(3-dodecylthiophene) の配向膜を用いた有機薄膜トランジスタ素子において<sup>[13]</sup>、キャリア移動度の異方性が報告されており、いずれも 8 程度のキャリア移動度比が得られている。

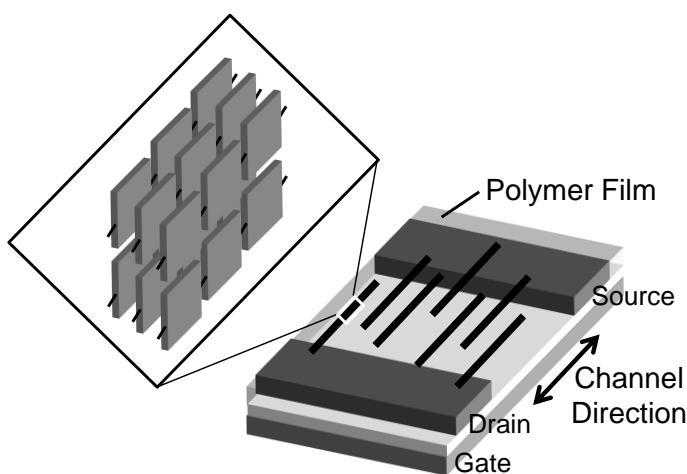


図 1.15 分子配向制御による素子特性の向上

## 1.4 本論文の構成とアプローチ

本論文においては、液晶性を示す導電性高分子およびフタロシアニン誘導体の溶液プロセスによる薄膜作製手法に着目し、薄膜中の分子配向制御や結晶性の向上、電気特性の改善について検討を行う。

第 2 章では、溶液塗布形状の制御を用いた薄膜作製手法に着目し、液晶性を示す導電性高分子の薄膜作製に同手法を用いた場合の、薄膜中の分子配向に与える影響やそのメカニズムについて検討を行う。また、薄膜中の分子配向や結晶性の向上、キャリア移動度の改善に対する熱処理効果、およびその熱処理温度依存性について検討を行う。

第 3 章では、液晶性を活かした薄膜作製手法として加熱スピンドルコート法に着目し、同手法によるフタロシアニン誘導体薄膜中の分子配向や結晶性の温度依存性について検討を行う。また、薄膜中

---

のクラックの抑制や電気伝導の改善を目的として、導電性高分子を混合した際の薄膜特性に与える影響について調べ、キャリア移動度の改善について検討を行う。

第4章では、有機半導体薄膜中の結晶性の改善を目的として広く用いられる溶媒蒸気処理に着目し、フタロシアニン誘導体薄膜に溶媒蒸気処理を行った際の、薄膜中の結晶構造やキャリア移動度への影響について検討を行う。

第5章では、第2章から第4章までの検討により得られた知見をまとめ、総括としている。



---

## 第2章 溶液塗布形状の制御による 導電性高分子薄膜中の分子配向制御

### 2.1 緒言

近年、有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池、有機発光ダイオードなど、有機半導体を用いた電子デバイスの研究が加速しており、有機半導体の軽量、可溶性といった特異な性質を活かした、低温で作製可能なフレキシブルな電子デバイスの実現に向け期待が集まっている。有機半導体は高分子系と低分子系とに大きく分類される。導電性高分子は、剛直な主鎖上に発達した $\pi$ 電子共役系により導電性を示し、側鎖の導入により有機溶媒への可溶性を示す。さらに、剛直な部位と柔軟な部位をその分子構造中に併せ持つことから、poly(3-hexylthiophene) (p3HT) などいくつかの導電性高分子は液晶性を示し、熱処理によって自己組織的に整った結晶構造を形成する。導電性高分子薄膜における分子内および分子間の電荷移動は、分子の集合状態を反映することから、導電性高分子の液晶性を活かした結晶性の向上は、有機デバイスにおけるキャリア移動度の向上に有効である。

また、導電性高分子は異方的な分子構造を有し、光学的、電気的性質に異方性を示す。ゆえに、薄膜中のマクロな領域で分子主鎖の配向方向を一様に制御することで、キャリア移動度の向上や偏光発光といった有機デバイスの高性能化が可能である。導電性高分子薄膜の配向制御手法としては延伸法や摩擦転写法などが報告されており、いずれの手法においても高い異方性を有する配向膜の作製が報告されている<sup>[13,14]</sup>。このうち、溶液プロセスによる製膜という有機半導体の利点を活かした手法の一つとして、溶液の塗布形状を制御した薄膜作製手法が挙げられ、同手法によるpoly(3-alkylthiophene)の分子配向膜作製が報告されている<sup>[50]</sup>。

本章では、液晶性を示す導電性高分子を用い、薄膜作製に同手法を用いた場合の薄膜中の分子配向に与える影響について検討を行った。また、薄膜中の分子配向や結晶性の向上、電気特性の改善を目的として熱処理効果について検討を行い、その熱処理温度依存性について検討を行った。

### 2.2 溶液塗布形状の制御と分子配向観察

溶液のキャピラリ効果を用いた薄膜作製の概略図を図 2.1 に示す。基板上にガラスファイバを用

---

いて橋形の構造を作製し、基板とファイバとの間にキャピラリ効果を用いて溶液を流動させ基板上に塗布する手法である。本節では、液晶性を示す導電性高分子の薄膜作製に同手法を用いた際の、薄膜中における分子配向、ならびに薄膜形成時の分子配向メカニズムについて検討を行った。

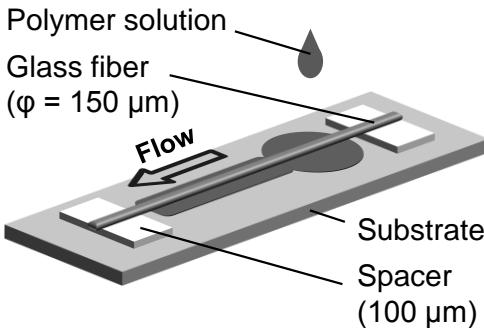


図 2.1 キャピラリ効果を用いた導電性高分子薄膜の作製

## 2.2.1 実験方法

導電性高分子 poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT) (Merck, Lisicon SP210) の分子構造を図 2.2 に示す。pBTTT は今まで広く研究が行われている導電性高分子 poly(3-alkylthiophene) と同様のチオフェン系導電性高分子である。昇温過程においては、140 °C から 240 °C の温度範囲において液晶相を示すことが報告されている<sup>[34,51]</sup>。pBTTT は有機薄膜トランジスタ素子において  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達する高いキャリア移動度が報告されており<sup>[52]</sup>、高い大気安定性、および有機溶媒への高い可溶性を示す<sup>[51]</sup>。pBTTT の粉末を電子天秤にて量りとり、トリクロロエチレンに  $3.3 \text{ g L}^{-1}$  の濃度で溶解させ溶液を調製した。

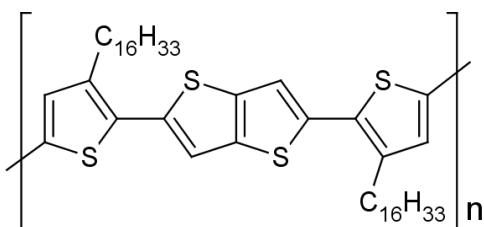


図 2.2 pBTTT の分子構造

図 2.1 のように、洗浄したガラス基板上に厚さ  $100 \mu\text{m}$  の 2 枚のスペーサを互いに  $15 \text{ mm}$  ほど離して配置し、スペーサ間に石英ガラスファイバ(ジーエルサイエンス、外径  $150 \mu\text{m}$ )を渡した。pBTTT 溶液をガラスファイバの上方から数  $\mu\text{l}$  滴下すると、溶液は毛細管現象によってガラスファイバに沿つ

て基板上を流動した。溶媒が完全に揮発するまで室温にて静置したのちガラスファイバを除去し、基板上に幅 1 mm 程の pBTTT 薄膜を得た。

作製した薄膜の偏光吸収スペクトルの測定および異常光屈折率方向の同定は、偏光顕微鏡 (Nikon, Eclipse LV100POL) を用いた測定系にて行った。ハロゲンランプを光源とし、偏光子に通した光を基板上の薄膜に照射し、透過光をファイバープローブを通して分光測光装置(浜松ホトニクス, PMA-11)に取り込み、スペクトルを測定した。なお、対物レンズの倍率やファイバープローブの径より決定されるステージ上の観察領域は直径約 100  $\mu\text{m}$  である。また、入射光の偏光方向は偏光子を回転させることで変化させた。

作製した薄膜の膜厚は、原子間力顕微鏡(キーエンス, VN-8000)を用いて測定した。測定は、探針を試料に接触させない非接触方式を用い、1.2 秒/Line のスキャンスピードで行った。

## 2.2.2 薄膜中の光学的異方性

溶液のキャピラリ効果を用いた手法で作製した pBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像を図 2.3 に示す。なお、図の中抜き矢印は製膜時の溶液流動方向を示す。また、原子間力顕微鏡を用いて、溶液流動方向に垂直な方向の薄膜の断面プロファイルを測定した結果を図 2.4 に示す。なお、距離はガラスファイバの直下であった薄膜中央部からの距離を示している。測定により、基板上に幅約 600  $\mu\text{m}$ 、厚さ約 200 nm の均一な薄膜が形成されたことが明らかになった。また、クロスニコル観察において顕微ステージを回転させた際に増光減光周期が見られ、作製した薄膜中の分子配向に起因すると考えられる屈折率異方性が見出された。

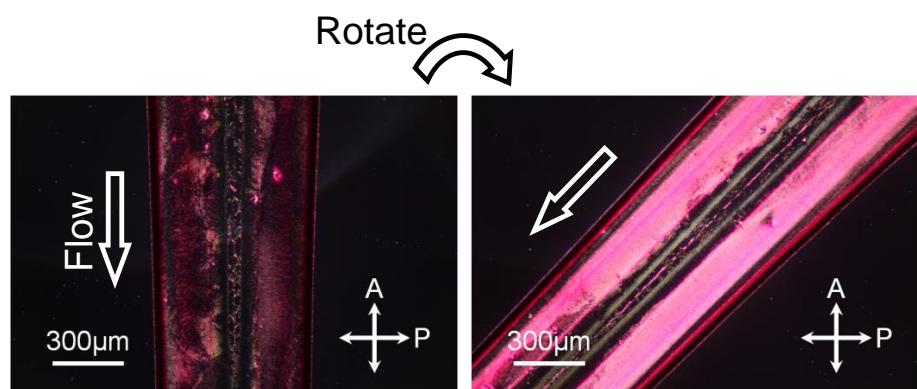


図 2.3 作製した pBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像

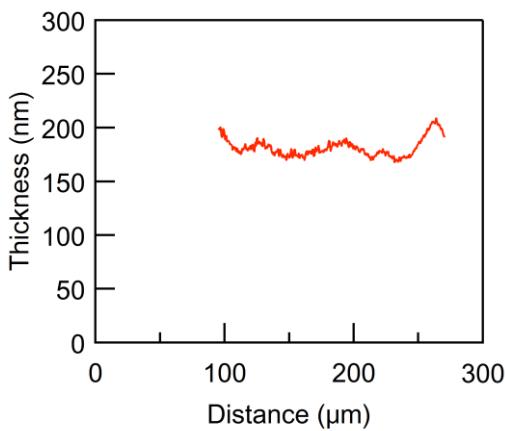


図 2.4 作製した pBTTT 薄膜の断面プロファイル

薄膜中の異常光屈折率方向の同定を行うため、ベレックコンペンセーターを用いて位相補償を行った際の顕微鏡像を図 2.5 に示す。なお、 $z'$ で示された矢印は、コンペンセーターによる位相補償方向である。薄膜をコンペンセーターに対し回転させながら観察を行ったところ、位相補償方向と溶液流動方向を平行にした際に、位相補償による干渉色の消失が見られた。ゆえに、作製した pBTTT 薄膜中の異常光屈折率方向は、溶液流動方向と平行な方向であると考えられる。薄膜中の分子主鎖が一軸方向に配向しており、その配向方向と異常光屈折率方向が一致していると仮定すると、溶液流動方向に平行な分子配向を有する配向膜が得られたと考えられる。

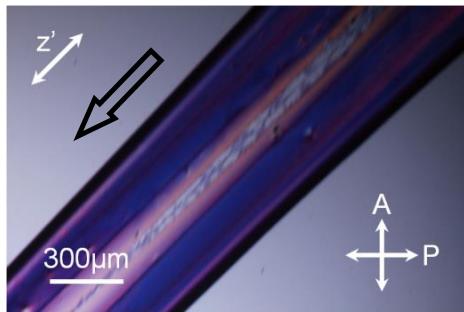


図 2.5 作製した pBTTT 薄膜の位相補償観察像

以上の考察内容について確かめるため、薄膜の偏光吸収スペクトルの測定を行った。溶液流動方向に平行および垂直な偏光に対する吸収スペクトルと、吸収ピーク波長における吸光度の入射偏光角度依存性を図 2.6 および図 2.7 にそれぞれ示す。図中の Parallel および Perpendicular は入射偏光方向と溶液流動方向との関係を示しており、偏光角度は  $0^\circ$  および  $180^\circ$  が Perpendicular に、 $90^\circ$  が Parallel に対応する。

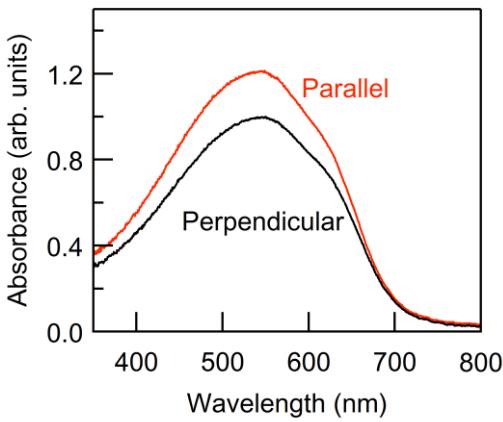


図 2.6 作製した pBTTT 薄膜の偏光吸収スペクトル

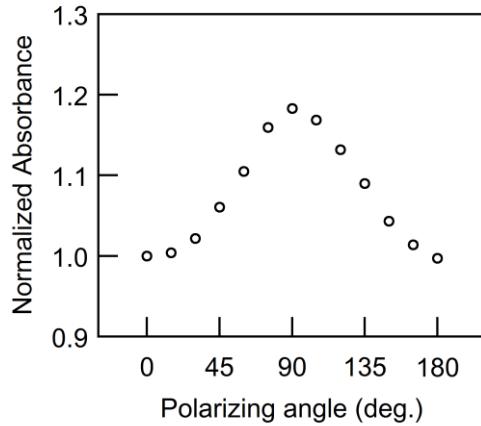


図 2.7 作製した pBTTT 薄膜の吸収ピーク波長における吸光度の偏光角度依存性

$\pi-\pi^*$ 遷移に対応した 540 nm 付近の吸収ピーク波長において、吸光度が入射偏光方向に依存する吸収異方性が見られ、吸収ピーク波長における二色性比は 1.18 となった。また、入射偏光角を変化させた際の吸光度の極大点は一点のみであり、溶液流動方向に平行な入射偏光に対し高い吸光度を示した。pBTTT はその分子主鎖に沿った方向の遷移双極子モーメントを有することが報告されており<sup>[68]</sup>、観測された吸収異方性は薄膜中の分子主鎖の一軸配向に起因すると考えられる。このように、前述の位相補償法において得られた考察を裏付ける薄膜中の分子配向が見出された。

### 2.2.3 分子配向過程の考察

前述のような溶液のキャピラリ効果を用いる手法において分子配向が得られる要因には、薄膜作製における二つの過程が複合的に関係していると考えられる。すなわち、キャピラリ効果により溶液

が流動する過程と、異方的な形状に塗布された溶液から溶媒が揮発していく過程である。配向メカニズムの解明においては、これら二つの過程を分離し、それぞれ独立した考察を行うことが重要であると考えられる。そこで、これら二つの過程のうち後者に着目し、溶液塗布形状の制御が薄膜中の分子配向に与える影響について検討を行った。

図 2.8 に基板上の親溶媒性、疎溶媒性のパターンを用いた導電性高分子薄膜の作製の概略を示す。洗浄したガラス基板上にポジ型フォトレジスト (OFPR-800, 東京応化) をスピンドルコート (500 rpm, 5 s の後 3000 rpm, 30 s) し、プレベーク (110 °C, 1 min) の後フォトマスクを通して紫外露光 (Hypercure, 1 min) を行った。再度ベーク (135 °C, 1 min) を行った後、現像 (NMD-3、東京応化)、リシス (純水) を行い、最後にポストベーク (135 °C, 1 min) を行った。その後、SAM 材料である 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane の入った小瓶と共に基板を蓋付きガラス容器中に静置し、グローブボックス中にて加熱 (100 °C, 2 h) することで基板上に SAM を形成した。取り出した基板をトルエン、レジスト剥離剤 (剥離液 106, 東京応化)、2-プロパノール中で各 10 分間超音波洗浄することで、余剰 SAM 分子を除去したのちフォトレジスト膜を除去した。ガラス棒に付着させた pBTBT 溶液を基板上に掃引することで、pBTBT 溶液の塗布を行った。

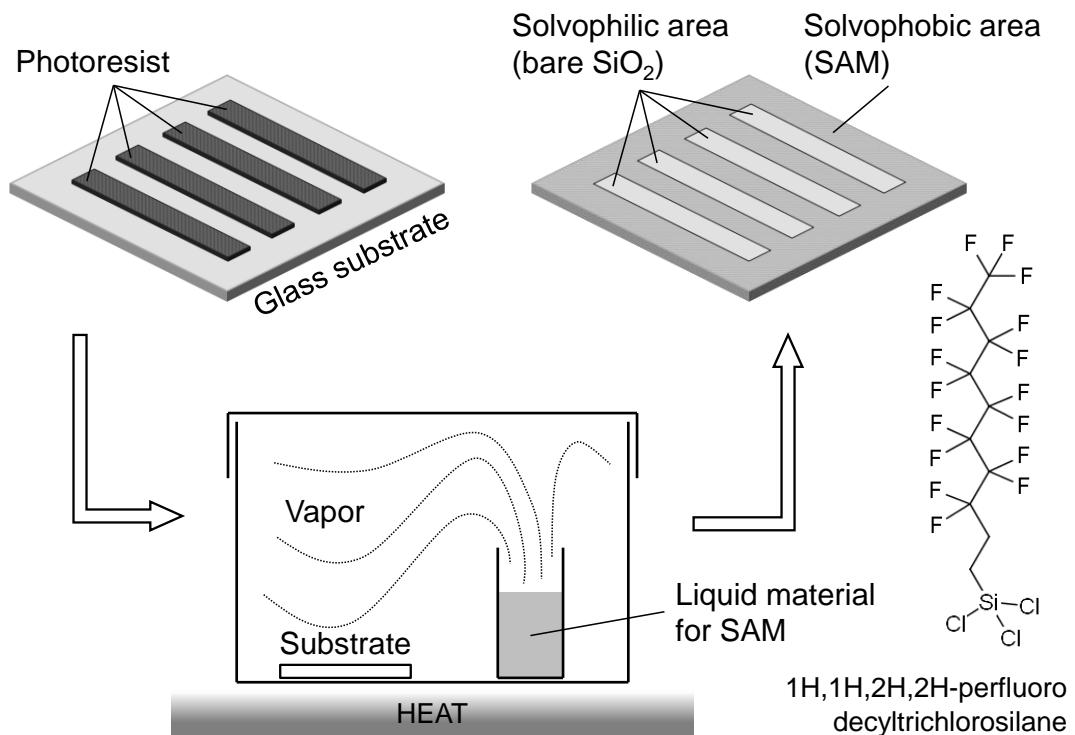


図 2.8 SAM を用いた親溶媒性、疎溶媒性領域のパターンの作製

図 2.9 および図 2.10 に作製した薄膜の偏光顕微鏡像、および原子間力顕微鏡を用いて測定した薄膜短軸方向の断面プロファイルを示す。なお、基板上の親溶媒領域および疎溶媒領域の幅はそれぞれ 200  $\mu\text{m}$  とした。



図 2.9 作製した pBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像

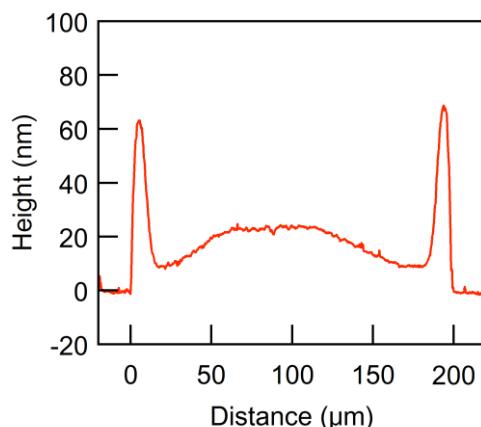


図 2.10 作製した pBTTT 薄膜の断面プロファイル

測定により、溶液が塗布された基板上の親溶媒領域に沿って幅約 200  $\mu\text{m}$ 、厚さ約 20 nm の一様な導電性高分子薄膜が形成されることが明らかになった。また、クロスニコル観察においてステージを回転させた際に増光減光周期が見られ、薄膜中の分子配向に起因する屈折率異方性が見出された。ゆえに、導電性高分子薄膜を作製する際の溶液塗布形状の制御は、作製される薄膜中の分子配向に影響を与えると考えられる。

薄膜中における分子配向について詳細な検討を行うため、薄膜の偏光吸収スペクトルを測定した。図 2.11 および図 2.12 に作製した pBTTT 薄膜の偏光吸収スペクトル、および吸収ピーク波長における吸光度の入射偏光角度依存性を示す。なお、図中の Parallel および Perpendicular は入射偏光方向と薄膜長軸方向との関係を示しており、偏光角度は  $0^\circ$  および  $180^\circ$  が Perpendicular に、 $90^\circ$  が Parallel に対応する。

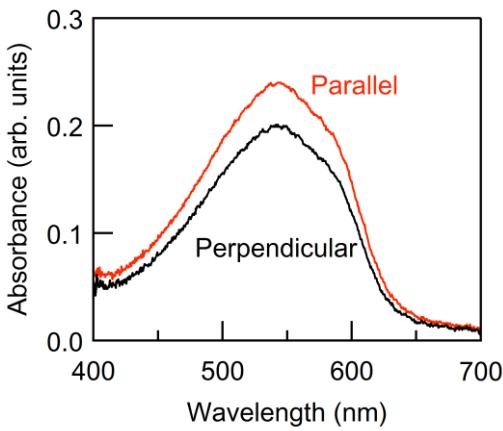


図 2.11 作製した pBTTT 薄膜の偏光吸収スペクトル

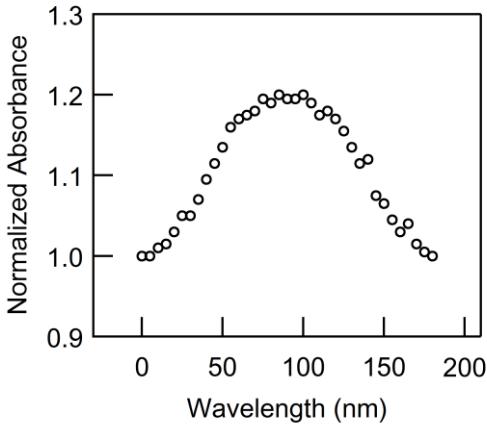


図 2.12 作製した pBTTT 薄膜の吸収ピーク波長における吸光度の偏光角度依存性

作製した薄膜において、 $\pi-\pi^*$ 遷移に対応した 540 nm 付近の吸収ピーク波長において、吸光度が入射偏光方向に依存する吸収異方性が見られた。吸収ピーク波長における二色性比は 1.20 と得られた。また、入射偏光角を変化させた際の、吸光度の極大点は一点のみであり、薄膜の長軸方向に平行な入射偏光に対し高い吸光度を示した。ゆえに、作製した薄膜中において、キャビラリ効果を用いた手法と同様に、薄膜の長軸方向に平行な分子配向が得られたと考えられる。

図 2.13 に点線の囲みで示すように、作製した薄膜の中央部には、クロスニコル観察において常に暗く観察される線状の領域が見られた。断面プロファイルの測定においては同領域における膜厚の変化は見られないことから、薄膜中央部においてはその他の部分と異なり分子の配向が等方的になっていると考えられる。ディップコート法において応用されているような<sup>[53]</sup>、異方的な溶媒揮発過程において分子配向が発現したと考えると、溶媒の揮発過程は薄膜中央部を軸に対称であり、図 2.14 に示すような薄膜短軸方向の溶媒揮発が薄膜長軸方向の揮発と比較して支配的であると考え

られる。図 2.15 に示すように、溶液からの溶媒の揮発により薄膜が形成される際に、その着液線が動かない場合は、着液線の縮小に抗う方向に溶液の流動が発生することが考察されている<sup>[54]</sup>。本手法では、溶液を塗布した領域にそのまま薄膜が形成され、着液線の移動に伴う薄膜の縮小(shrink)は見られないことから、図 2.15(b)に示すように、溶媒揮発の際に溶液中において流動が発生すると考えられる。この溶液の流動が溶液の塗布形状を制御することで異方的となり、分子配向に影響を与えた可能性が考えられる。

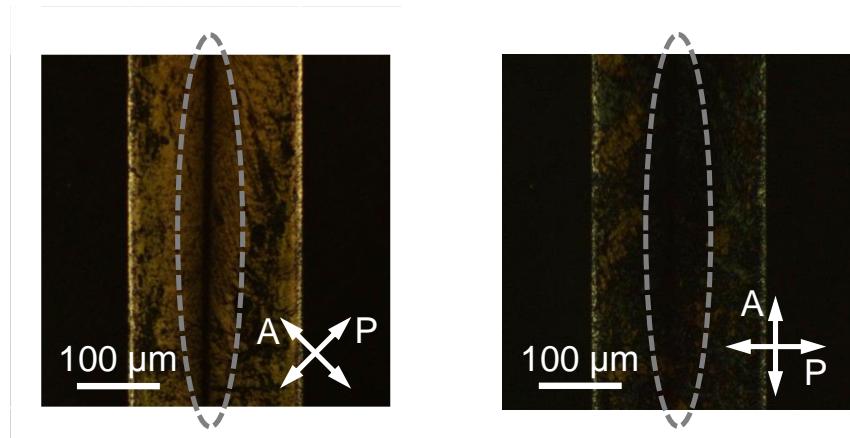


図 2.13 作製した pBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像

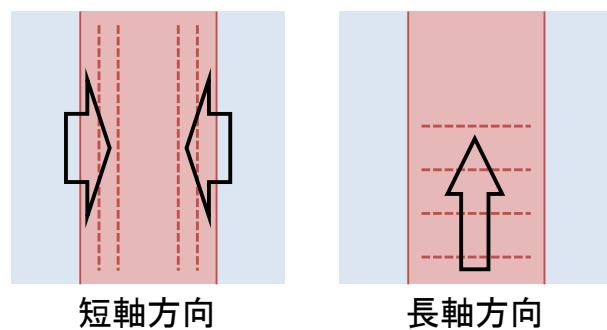


図 2.14 薄膜形成過程における溶媒揮発の概念図  
(着液線およびその移動方向を点線および矢印でそれぞれ示す。)

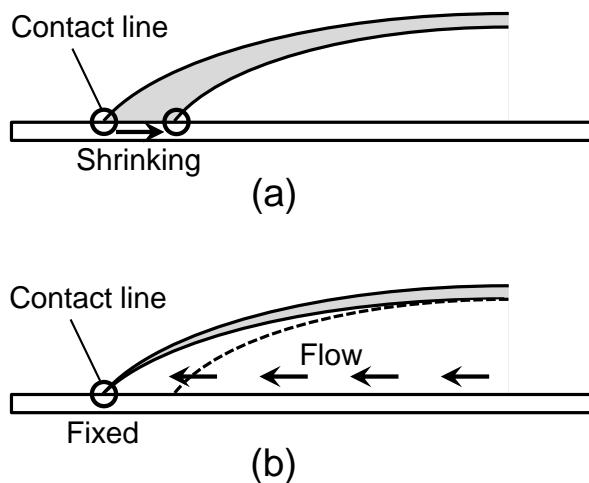


図 2.15 溶媒揮発過程の模式的な断面図<sup>[54]</sup>  
(a)着液線が移動する場合、(b)着液線が固定された場合

このような、溶液塗布形状の制御によって誘起される異方的な溶媒の揮発は、溶液のキャピラリ効果を用いた導電性高分子配向膜の作製においても起こると考えられ、同作製手法において分子配向が得られる一因であると考えられる。また、溶液塗布形状の制御を用いた製膜は、既存の導電性高分子配向膜作製手法と比較すると非常に簡便であり、印刷プロセスという点においても優位性を有する。ゆえに、さらに詳細な検討により薄膜中の分子配向の向上が実現すれば、新規配向膜作製手法として有機デバイスの性能向上に寄与すると考えられる。

## 2.3 热処理効果の検討

導電性高分子薄膜に対する熱処理は、デバイスの性能向上を実現するため広く用いられる。前節において述べた実験においては、溶液のキャピラリ効果を用いて作製した導電性高分子薄膜中の分子配向が見出されたが、薄膜に対する熱処理効果については検討されなかった。熱処理による分子配向の向上に関する知見は、デバイスの性能向上に有用と考えられる。

そこで本節では、溶液のキャピラリ効果を用いて作製した導電性高分子配向膜の、分子配向および結晶性に対する熱処理効果について検討を行った。

### 2.3.1 実験方法

pBTM 薄膜の作製は 2.1.1 項に示す方法で行った。熱処理効果の検討においては、図 2.16 に概要を示すように、測定と熱処理を複数回連続して行った。熱処理時間は各 1 時間、窒素雰囲気下にて行い、熱処理温度は pBTM が液晶相を示す 150、210 °C と等方相を示す 250 °C とした。

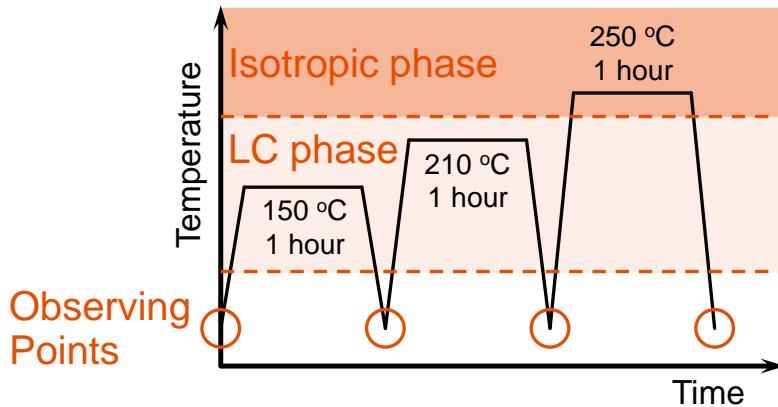


図 2.16 热処理、測定プロセスの概略図

作製した薄膜の偏光吸収スペクトルの測定は、偏光顕微鏡(Nikon, Eclipse LV100POL)を用いた測定系にて行った。ハロゲンランプを光源とし、偏光子に通した光を基板上の薄膜に照射し、透過光をファイバープローブを通して分光測光装置(浜松ホトニクス, PMA-11)に取り込み、スペクトルを測定した。なお、対物レンズの倍率やファイバープローブの径より決定されるステージ上の観察領域は直径約 100 μm である。また、入射光の偏光方向は偏光子を回転させることで変化させた。顕微鏡の試料台に固定した加熱ユニットを用いて熱処理を行うことにより、薄膜基板を固定したまま熱処理および測定を連続して行った。

薄膜中の結晶構造評価は、水平型多目的 X 線回折装置(リガク, SmartLab)を用いた X 線回折測定により行った。X 線は波長 0.15418 nm の CuK $\alpha$  線を用い、線源の管電圧および管電流はそれぞれ 45 kV、200 mA とした。温度依存性を測定する際は、付属の加熱測定ステージを用いた。回折パターントより、(2.1)式に示す Sherrer の式を用いて、結晶子サイズ $L_{\text{cry}}$ の算出を行った。なお $\lambda$ は X 線の波長、 $\theta_B$ はピークにおける角度 $2\theta$ 、 $B$ はピークの半値幅であり、補正係数である $K$ は 0.9 とした。

$$L_{\text{cry}} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.7)$$

---

### 2.3.2 分子配向に対する熱処理効果

作製した pBTTT 薄膜の、各測定点における偏光吸収スペクトルならびに対応する偏光顕微鏡像を図 2.17 に示す。また、吸収ピーク波長における二色性比を図 2.18 に示す。なお、グラフ中の $\parallel$ (平行)および $\perp$ (垂直)の記号は入射偏光方向と製膜時の溶液流動方向との関係を示す。また、顕微鏡像の中抜き矢印は製膜時の溶液流動方向を示す。

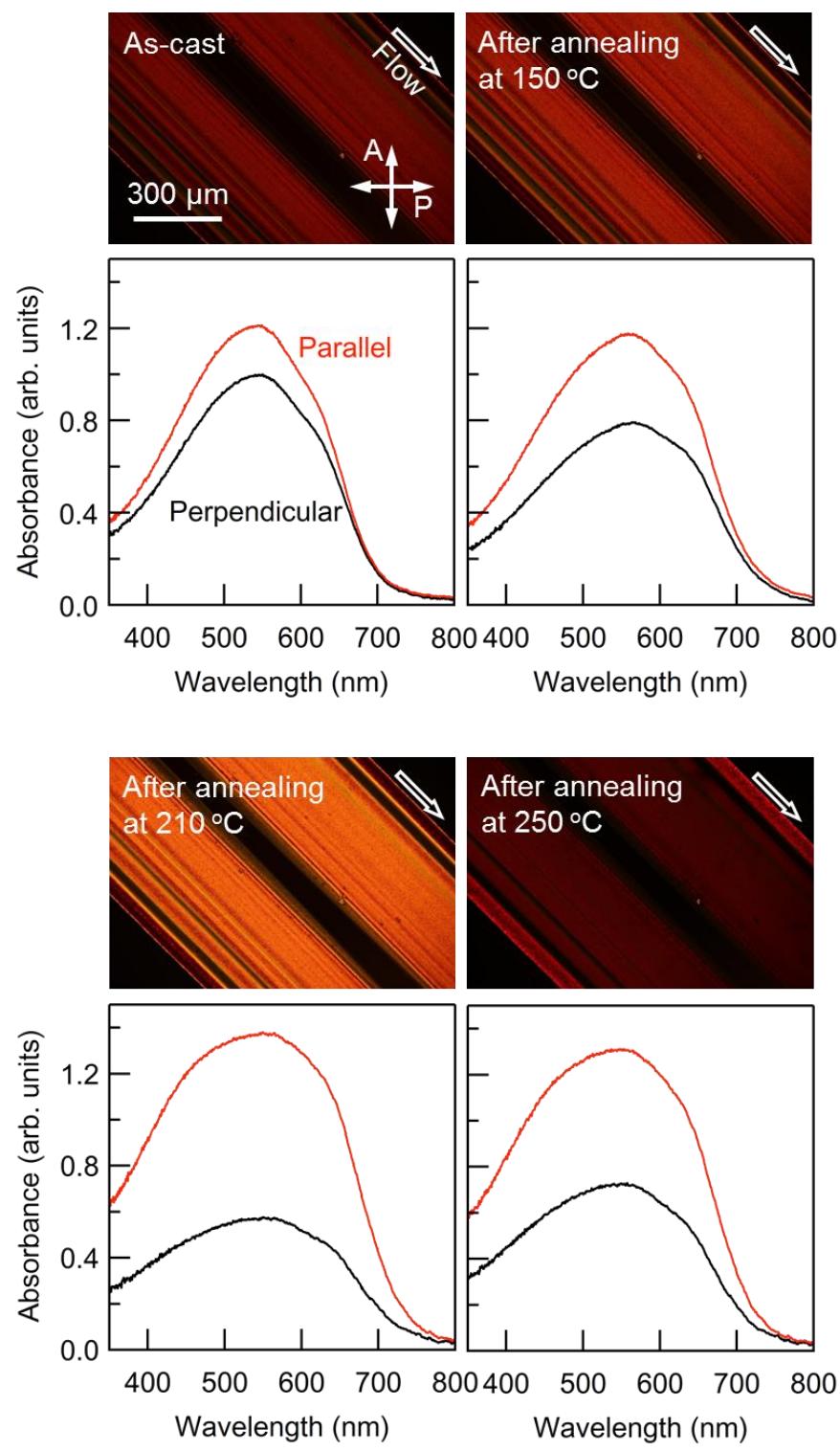


図 2.17 作製した pBTTT 薄膜の偏光吸収スペクトルおよび偏光顕微鏡像

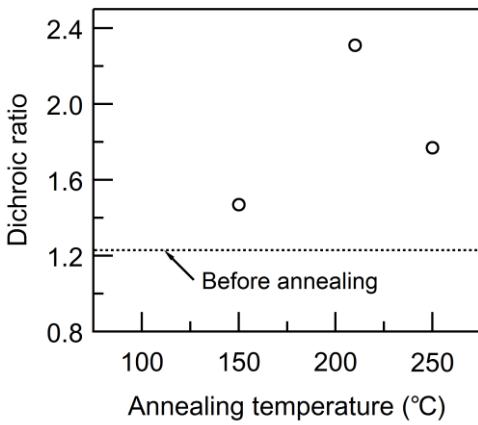


図 2.18 作製した pBTTT 薄膜の吸収ピーク波長における吸収二色性比

各点での測定において、 $\pi-\pi^*$ 遷移に対応した吸収ピーク波長において吸光度が入射偏光方向に依存し、吸収異方性が見られた。吸収極大方向は熱処理の前後において常に一定であった。pBTTT 配向膜の吸収ピーク波長における二色性比は、熱処理前に 1.22 であった吸収ピーク波長における二色性比は、液晶相である 150 °C および 210 °C での熱処理後、それぞれ 1.47、2.31 と増大し、さらに等方相である 250 °C での熱処理後、1.77 と減少した。また、各配向膜のクロスニコル観察において、ステージを回転させた際に増光減光周期が見られた。増光減光のコントラストは二色性比と同様に、液晶相における熱処理によって増加した後、等方相における熱処理によって低下した。

前節における考察より、薄膜中において分子主鎖が一軸方向に配向しており、その配向方向は製膜時の溶液流動方向と平行になっていると考えられる。また、薄膜中の分子配向は液晶相における熱処理によって向上した後、等方相における熱処理によって低下したと考えられる。このように、熱処理によって薄膜中の分子配向の一軸性を向上させることができること、および、この熱処理効果は液晶相と等方相で異なることが見出された。

### 2.3.3 結晶構造に対する熱処理効果

作製した pBTTT 薄膜の、各測定点における X 線回折パターンを図 2.19 に示す。また、X 線回折パターンより算出された結晶子の大きさを図 2.20 に示す。

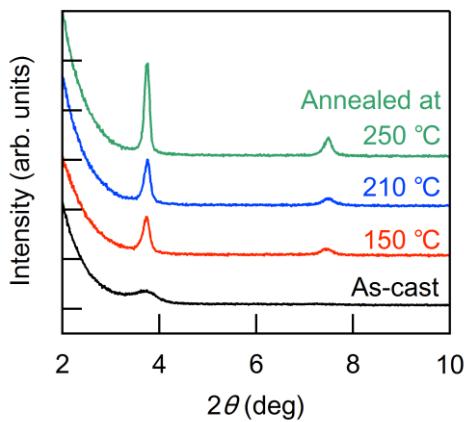


図 2.19 作製した pBTTT 薄膜の X 線回折パターン

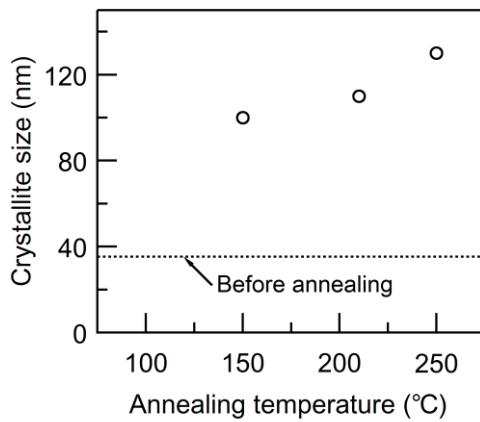


図 2.20 作製した pBTTT 薄膜の結晶子サイズ

各点において測定したいずれのパターンにおいても、 $2.4\text{ nm}$  の格子面間隔に起因する回折ピークが、 $2\theta = 3.8^\circ$  および  $7.5^\circ$  の位置に得られた。これらのピークは、各温度における熱処理によって先鋭化し、結晶子の大きさは、熱処理前が  $35\text{ nm}$ 、液晶相である  $150\text{ °C}$  および  $210\text{ °C}$  での熱処理後が、それぞれ  $100\text{ nm}$  および  $110\text{ nm}$ 、等方相である  $250\text{ °C}$  での熱処理後が、 $130\text{ nm}$  と算出された。  
pBTTT 分子は熱処理を行うことで自己組織的に整った凝集構造をとることが報告されており、図 2.21 に示すように複数の剛直な主鎖が  $\pi$ - $\pi$  スタッキングにより形成したラメラ面同士が、側鎖を互いに咬み合わせることでラメラ積層構造を形成すると考えられている<sup>[55]</sup>。pBTTT 薄膜において得られた格子面間隔は pBTTT 分子において報告されているラメラ積層間隔と一致することから<sup>[55]</sup>、回折ピークは pBTTT 薄膜中のラメラ積層構造に起因すると考えられ、液晶相および等方相における熱処理によって、pBTTT 薄膜中のラメラ積層構造が発達し分子凝集構造の秩序が向上したと考えられる。

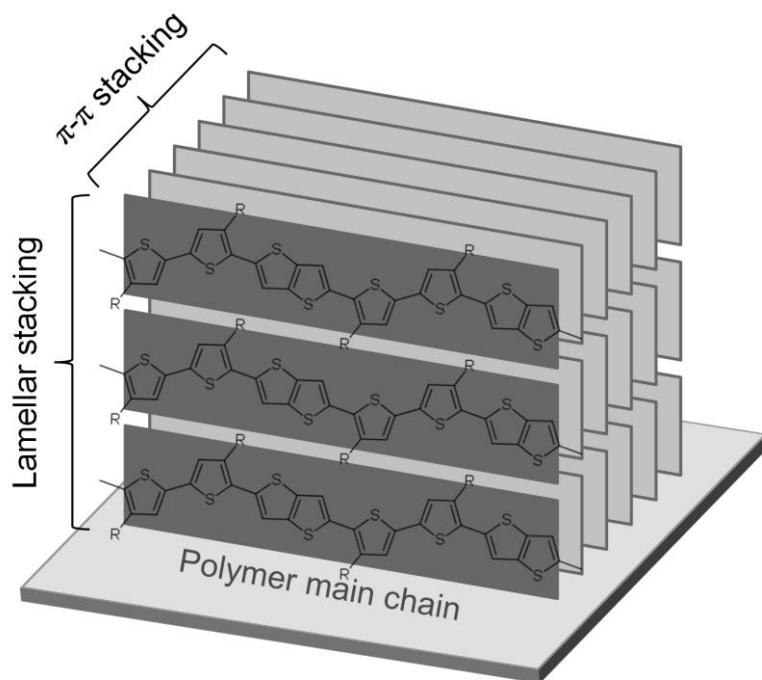


図 2.21 pBTTT 分子の凝集構造<sup>[55]</sup>

以上、作製した薄膜に対する熱処理が、薄膜中の分子配向の一軸性の向上、ならびに結晶性の向上に有効であることが明らかになった。熱処理は簡便なプロセスで可能であることから、本手法で用いた溶液プロセスの簡便さという利点を損なうことなく、薄膜中のキャリア移動度の向上が可能であると考えられる。

## 2.4 薄膜トランジスタ素子への応用

本節では、作製した導電性高分子薄膜における電気的異方性の評価を行い、素子性能の向上について調べるため、本手法を用いて作製した pBTTT 薄膜を半導体層とする薄膜トランジスタ素子を作製し、素子特性および熱処理効果について検討を行った。

### 2.4.1 実験方法

以下の方法でボトムコンタクト構造の薄膜トランジスタ素子を作製した。酸化膜(厚さ 300 nm)付きの n 型高ドープシリコン基板上にポジ型フォトレジスト(東京応化, OFPR-800)をスピンドルコート(500 rpm, 5 s の後 3000 rpm, 30 s)し、プリベーク(100 °C, 10 min)の後パターン露光(マスクレス露光装置, ナ

---

ノンシステムソリューションズ, DL-1000)を行った。再度ベーク(150 °C, 10 min)を行った後、現像(東京応化, NMD-3)、リンス(純水)を行い、真空チャンバーに導入した。クロム(膜厚 3 nm, 0.3 Å/s)、金(膜厚 50 nm, 1.0 Å/s)の順番で真空蒸着し、120 °C に加熱したジメチルスルホキシド中でレジスト膜上の金属をリフトオフすることで、コンタクト電極を形成した。電極のチャネル長  $L$  は 50 μm、チャネル幅  $W$  は 4 mm とした。この基板上に 2.1.1 項に示す方法により pBTTT の薄膜を作製し、半導体層を形成した。なお、薄膜の電気的異方性を測定するため、コンタクト電極のチャネル方向と製膜時の溶液流動方向との関係が、平行および垂直となる二種類の素子を作製した。基板上の半導体層の一部を溶媒で拭き取り、酸化膜の一部をダイアモンドカッターを用いて削り取り、そこに銀ペーストを塗布することで、ゲート電極とした。

作製した素子の電気特性は、パラメータアナライザ(Agilent, 4155C)を真空チャンバー内の素子に接続し、10 Pa 以下の減圧下で行った。電圧値制御の刻み幅は 1 V、電流値測定の積分時間は 0.01 秒、測定レンジを示す Compliance 値は 100 μA とした。

熱処理効果の検討においては、図 2.16 に概要を示すように、測定と熱処理を複数回連続して行った。熱処理時間は各 1 時間、窒素雰囲気下にて行い、熱処理温度は pBTTT が液晶相を示す 150、210 °C と等方相を示す 250 °C とした。

#### 2.4.2 薄膜中の移動度異方性と熱処理効果

作製した薄膜トランジスタ素子の顕微鏡像を図 2.22 に示す。電極のチャネル方向と薄膜作製時の溶液流動方向を垂直とした素子(以下、垂直配向素子とする)については、4 mm のチャネル幅全てにわたって薄膜で覆われたのに対し、平行とした素子(以下、平行配向素子とする)については一部分しか覆われなかつた。そのため、各素子における実効的なチャネル幅を顕微鏡像から見積もり、4 mm および 0.3 mm として移動度の算出を行つた。

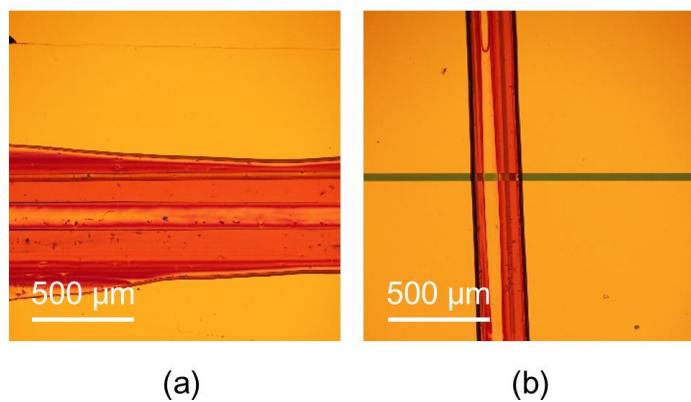


図 2.22 作製した(a)垂直配向素子および(b)平行配向素子の顕微鏡像

垂直配向素子および平行配向素子の、各測定点における出力特性を図 2.23 および図 2.24 にそれぞれ示す。また、各素子の出力特性より算出した正孔移動度および移動度比を図 2.25 に示す。

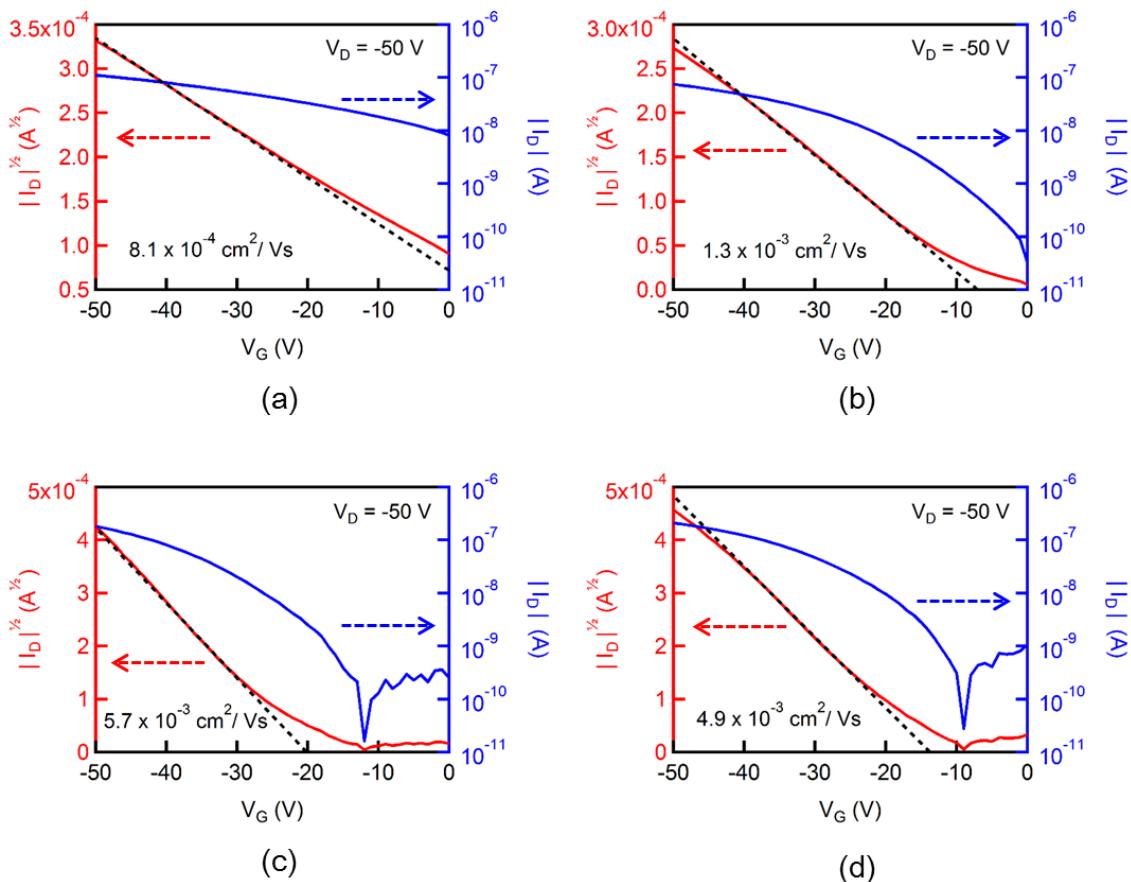


図 2.23 pBTTT 薄膜を用いた垂直配向素子の出力特性

(a)熱処理前 (b) 150 °C 热処理後 (c) 210 °C 热処理後 (d) 250 °C 热処理後

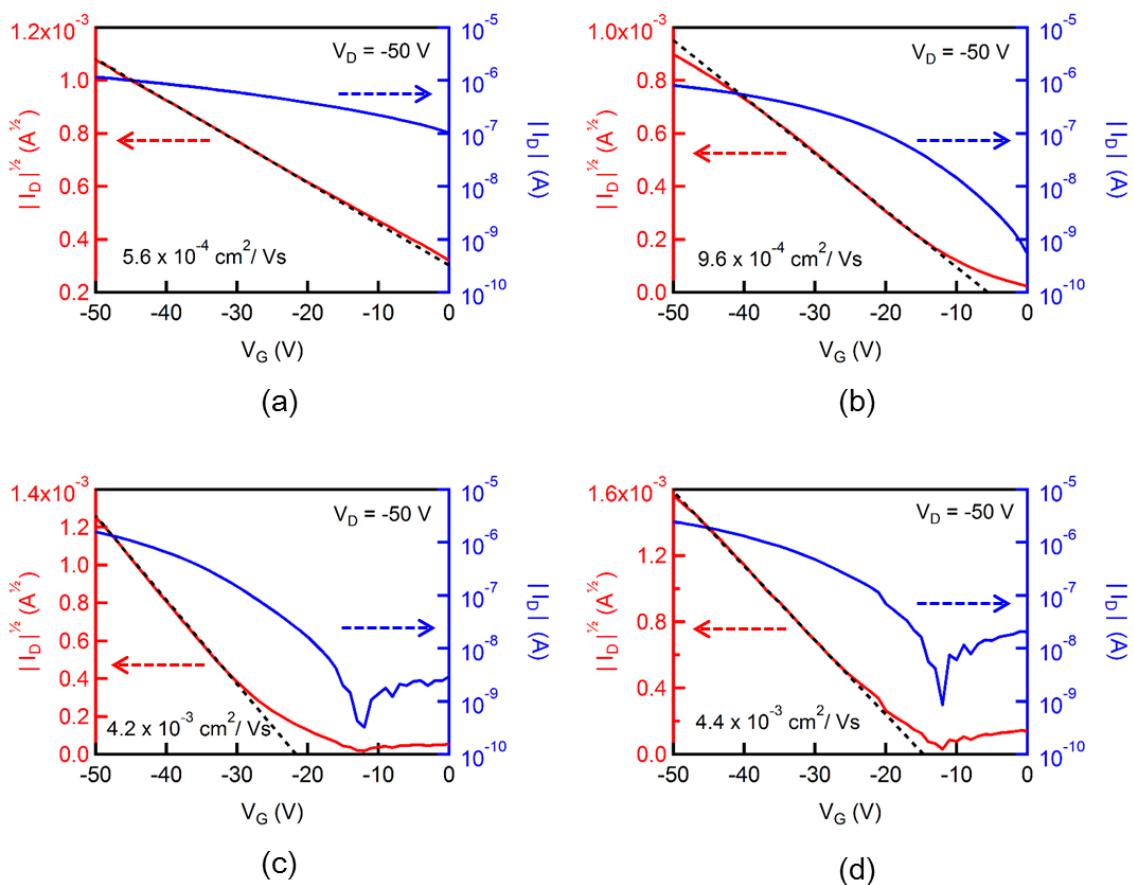


図 2.24 pBTBT 薄膜を用いた平行配向素子の出力特性

(a)熱処理前 (b) 150 °C 热処理後 (c) 210 °C 热処理後 (d) 250 °C 热処理後

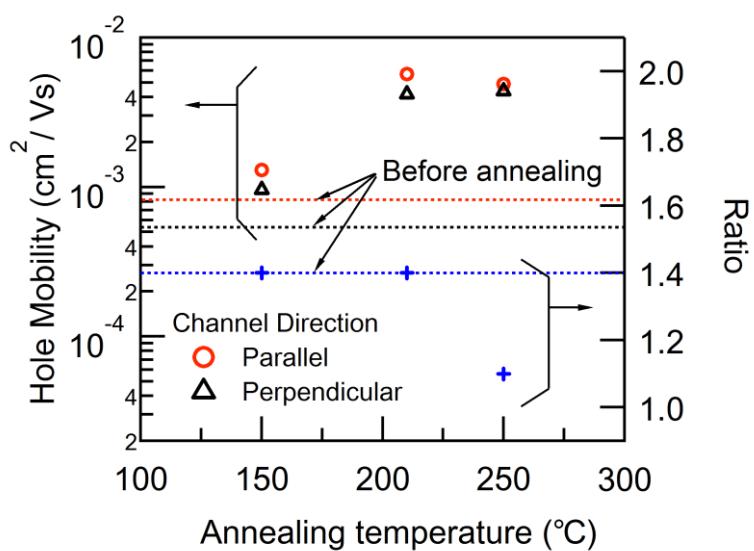


図 2.25 pBTBT 薄膜における移動度異方性および移動度比

---

熱処理前の薄膜中における正孔移動度は、薄膜作製時の溶液流動方向に平行なチャネル方向(以下、平行チャネル方向とする)が  $8.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、溶液流動方向に垂直なチャネル方向(以下、垂直チャネル方向とする)が  $5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、移動度比は 1.4 となった。平行チャネル方向における高い移動度は、前節までの考察において明らかになっている、溶液流動方向に平行な分子主鎖の配向に起因するものと考えられる。

液晶相温度である  $150^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C}$  での熱処理後、各チャネル方向の正孔移動度はそれぞれ向上し、平行チャネル方向において  $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、垂直チャネル方向において  $9.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となった。前節において明らかになっている薄膜中の結晶性の向上によって各チャネル方向の移動度が向上したと考えられる。一方で、いずれの温度での熱処理においても移動度比は変化せず、薄膜中の分子配向の一軸性はほとんど変化していないと考えられる。これは、前節における光吸収異方性より考察された分子配向の一軸性の向上とは異なる結果となつたが、この相違は薄膜中の基板近傍と薄膜中とで異なった熱処理効果を反映していると考えられる。すなわち、薄膜トランジスタ素子の測定では、酸化膜近傍のチャネル層における分子配向が反映されるのに対し、吸収異方性の測定では、薄膜中の全ての層の分子配向が反映される。このことから、液晶相温度での熱処理によっては、薄膜中の分子主鎖配向方向の一軸性の向上が見られる反面、基板近傍における分子配向への影響は少ないと考えられる。

等方相温度である  $250^\circ\text{C}$  での熱処理によって、平行チャネル方向の正孔移動度は減少し  $4.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となったが、一方で垂直チャネル方向の正孔移動度は増加し  $4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となった。移動度比は低下し 1.1 となった。等方相での熱処理によって薄膜中の多結晶化が進み、分子配向の一軸性が低下した結果であると考えられる。

また、各測定点におけるゲート電圧の閾値は一致せず、熱処理の前後で異なった値となった。この実験と同じ導電性高分子 pBTTT を用いたボトムゲート型トランジスタ素子の研究において、薄膜中における pBTTT の分子配向の変化、すなわち分子面が面内方向となった face-on 構造から、面外方向となった edge-on 構造への変化により、薄膜中の正孔移動度および閾値電圧の値に変化が見られることが報告されている<sup>[52]</sup>。このことから、同様の分子配向の変化が熱処理によって起こった結果、閾値電圧の変化が見られたと考えられる。

以上のように、熱処理による pBTTT 薄膜中の分子配向の一軸性の向上、結晶性の向上による薄膜中のキャリア移動度の改善が可能であることが明らかになった。

---

## 2.5 結言

本章では、液晶性を示す導電性高分子 pBTTT の薄膜作製に溶液塗布形状の制御を利用した際の薄膜中の分子配向に与える影響、薄膜特性への熱処理効果および温度依存性について検討を行った。これより得られた知見をまとめ、以下に示す。

1. pBTTT の溶液塗布による薄膜作製において、基板上の溶液塗布形状の制御による異方的な溶媒揮発の発生により、薄膜の長軸方向に平行な分子主鎖配向方向が得られることを明らかにした。
2. pBTTT が液晶相を示す温度における熱処理は、薄膜中の分子配向の一軸性の向上に有効であるのに対し、等方相を示す温度における熱処理は、薄膜中の多結晶化に有効であることを示した。
3. 薄膜中の分子配向に起因する正孔移動度の異方性や熱処理に伴う正孔移動度の向上を見出し、溶液塗布形状の制御を利用した薄膜作製手法の利用が、pBTTT 薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを明らかにした。



---

## 第3章 加熱スピノコート法によるフタロシアニン 誘導体薄膜中の分子配向制御

### 3.1 緒言

有機半導体材料はその分子量によって導電性高分子と低分子系材料とに大別される。導電性高分子の製膜においては、その可溶性を活かした溶液プロセスを中心に研究されてきたのに対し、低分子材料の製膜は真空蒸着によるものが中心であった。しかし近年、簡便、大面積、低コストといったような溶液プロセスの利点が有機半導体デバイス独自の特徴として期待されることから、可溶性を有する低分子系材料の開発が加速している。

低分子系有機半導体の薄膜中において、キャリアは各分子間の熱励起ホッピングを繰り返すことで移動する。二分子間の電荷移動確率は反応速度論を用いた議論によると、各分子の電子軌道間の重なり積分および各分子の安定化エネルギーに依存するが<sup>[11]</sup>、このうち重なり積分は有機半導体分子の異方的な形状を反映し、キャリアの移動方向によって異なった値となる。すなわち、多くの有機半導体固体はキャリア移動度に異方性を示す。ゆえに、薄膜中における分子配向方向の一様な制御により、デバイスにおける実効的なキャリア移動度を改善することができる。さらに、多結晶薄膜中の結晶粒界におけるキャリアトラップは薄膜中のキャリア移動を律速することから、薄膜の結晶性の向上もキャリア移動度の向上に有効である。

スピノコート法といった溶液プロセスによる有機半導体薄膜は一般に多結晶状態であり、分子配向制御や結晶性向上によるキャリア移動度の改善が課題となっている。この問題を解決するため、有機半導体材料の液晶性を活用する製膜手法が着目されており、その一つに加熱スピノコート法が挙げられる。加熱スピノコート法は、スピノコート法による薄膜作製時のプロセス温度を制御する手法であり、同手法を用いたスマクチック液晶材料の薄膜作製、液晶相温度での製膜による薄膜中の結晶性および正孔移動度の向上が報告されている<sup>[56]</sup>。一方で、ディスコチック液晶相を示す有機半導体材料の薄膜作製における同手法の効果については明らかになっていない。

本章では、ディスコチック液晶相を示す有機半導体の薄膜作製に加熱スピノコート法を用いた際の、薄膜特性に与える影響について調べ、薄膜中のキャリア移動度の向上について検討を行った。

## 3.2 加熱スピノコート薄膜中の分子配向観察

本節では、加熱スピノコート法により液晶性を示すフタロシアニン誘導体の薄膜を作製し、製膜温度の制御が薄膜中の分子配向に与える影響や、薄膜中の分子配向状態について検討を行った。

### 3.2.1 実験方法

図 3.1 に 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine ( $C_6PcH_2$ ) の分子構造を示す。 $C_6PcH_2$  の特徴として、フタロシアニン環の non-peripheral 位にアルキル基を有し、有機溶媒に高い可溶性を示すことが挙げられる。さらに、Time-of-Flight 法を用いた光過渡電流測定において高い両極性の移動度が報告されており、正孔は  $1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、電子は  $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  に達するキャリア移動度が得られている<sup>[57]</sup>。また、 $C_6PcH_2$  は昇温時に 161 から 170 °C、降温時に 170 から 140 °C の温度範囲でヘキサゴナルカラムナー構造の液晶相を示す<sup>[57]</sup>。 $C_6PcH_2$  の合成は既報<sup>[57]</sup>の手法にて行い、さらにカラムクロマトグラフィーによって精製を行った。

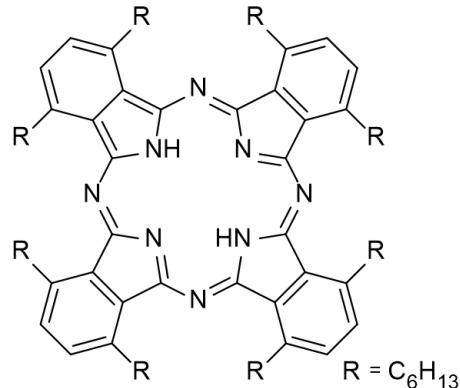


図 3.1  $C_6PcH_2$  の分子構造

洗浄したガラス基板上に、加熱スピノコート法を用い溶液を塗布することで薄膜の作製を行った。溶液は  $C_6PcH_2$  を 1,4-diethylbenzene 中に  $15 \text{ gL}^{-1}$  の濃度で溶解させ調製した。あらかじめホットプレートを用いて溶液の温度を制御するとともに、加熱型スピノコーター (EHC, SC-158H2) を用いてスピノコートによる溶液塗布時の基板表面の温度を制御した。以後、この温度を製膜時のプロセス温度とする。スピノコートによる製膜は、500 rpm、60 秒の条件で窒素雰囲気下にて行った。

作製した薄膜の偏光吸収スペクトルの測定は、偏光顕微鏡 (Nikon, Eclipse LV100POL) を用いた

測定系にて行った。ハロゲンランプを光源とし、偏光子に通した光を基板上の薄膜に照射し、透過光をファイバープローブを通して分光測光装置(浜松ホトニクス, PMA-11)に取り込み、スペクトルを測定した。なお、対物レンズの倍率やファイバープローブの径より決定されるステージ上の観察領域は直径約 100  $\mu\text{m}$  である。また、入射光の偏光方向は偏光子を回転させることで変化させた。

薄膜中の結晶構造評価は、水平型多目的 X 線回折装置(リガク, SmartLab)を用いた X 線回折測定により行った。X 線は波長 0.15418 nm の CuK $\alpha$  線を用い、線源の管電圧および管電流はそれぞれ 45 kV、200 mA とした。

### 3.2.2 製膜温度依存性

作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の偏光顕微鏡像を図 3.2 に示す。薄膜のテクスチャは製膜時のプロセス温度に依存して変化した。C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の液晶相温度範囲は昇温時に 161 から 170 °C、降温時に 140 から 170 °C であり<sup>[57]</sup>、(a)が降温時の結晶相温度、(b)および(c)が降温時の液晶相温度、(d)が等方相温度にそれぞれ対応する。

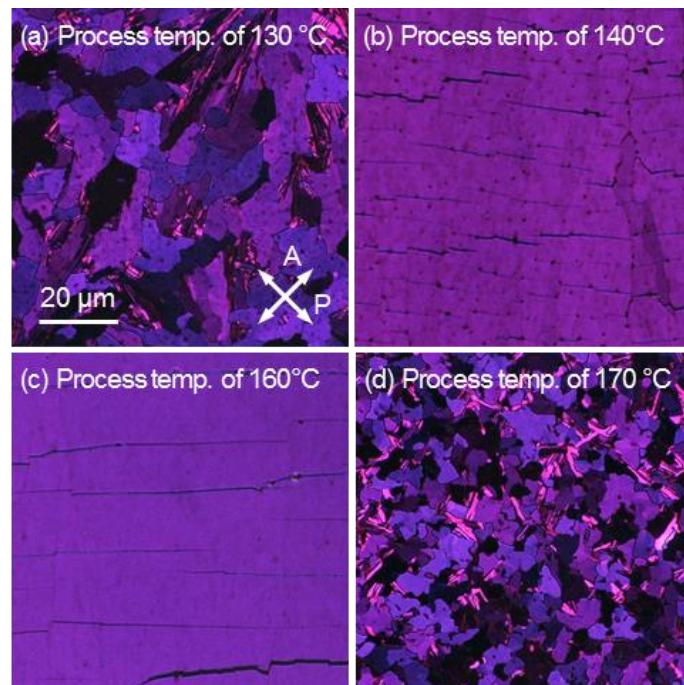


図 3.2 (a)130 °C、(b)140 °C、(c)160 °C、(d)170 °C にて作製した薄膜の偏光顕微鏡像

プロセス温度を結晶相温度範囲とした場合、プロセス温度の上昇に伴ってドメインが大きくなつた。一方で、各ドメインの光学軸方向はいずれのプロセス温度においてもランダムな向きとなつた。室温

で作製し結晶相温度において熱処理を行った薄膜においても、同様のテクスチャが見られることから、結晶相温度における製膜が薄膜にもたらす影響は、熱処理効果と類似していると考えられる。

プロセス温度を液晶相温度範囲とした場合、各ドメインの大きさは結晶相の場合と比較して著しく向上した。さらに、各ドメインの光学軸方向はほぼ揃っており、図 3.3 に示すように直径 1 mm を超えるような広い領域において一様であった。

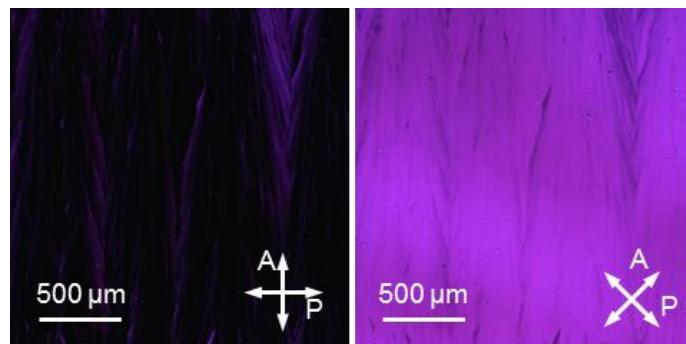


図 3.3 150 °C にて作製した薄膜の偏光顕微鏡像

プロセス温度を等方相温度範囲とした場合、各ドメインは縮小し、光学軸方向はランダムな向きとなつた。また、厚さが均一な薄膜は 170 °C のプロセス温度においてのみ得られ、170 °C より高いプロセス温度においては得られなかつた。170 °C においてのみ製膜が可能である理由として、製膜時の基板の回転および溶媒の蒸発により基板表面の温度が液晶相温度範囲まで低下することが考えられる。製膜後の等方相温度範囲への再加熱により、薄膜中の各ドメインの光学軸方向はランダムな向きに乱されたと考えられる。

有機半導体配向膜の作製手法として多くの溶液プロセスによる手法が報告されており、特に Blade-coating 法や Dip-coating 法、混合溶媒を用いる手法においては、今回得られた結果と同様のマクロな領域での分子配向が報告されているが<sup>[58-60]</sup>、スピンドルコート法を利用した作製は現在までに報告されていない。また、一様な分子配向はプロセス温度を C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の液晶相温度範囲に設定した場合のみ得られた。このことから、製膜過程における液晶相の発現が薄膜の分子配向に影響を与えていていると考えられる。

図 3.4 に 150 °C のプロセス温度において作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の偏光顕微鏡像、および薄膜中の光学軸の方向を示す。中央の低倍率像に破線の囲みで示しているのが左右に示した顕微鏡像に対応する位置であり、白実線で光学軸の方向、白い丸でスピンドルコート時の回転軸の位置を示す。薄膜中の光学軸の方向はスピンドルコート時の回転軸を中心として渦状に広がっており、薄膜作製時の基板の回転に伴う溶液の流動に沿っていることが示唆される。飯野らは、加熱スピンドルコート法を用いるこ

とによってスメクチック液晶材料薄膜中のキャリア移動度が向上する理由について、結晶薄膜の前駆状態として液晶状態の薄膜が存在し、結晶状態に影響を与える可能性について挙げている<sup>[56]</sup>。この液晶状態の薄膜が C6PcH<sub>2</sub> の薄膜作製時にも現れ、基板の回転による遠心力によりマクロな領域での流動が発生し、一様な分子配向となった可能性が考えられる。

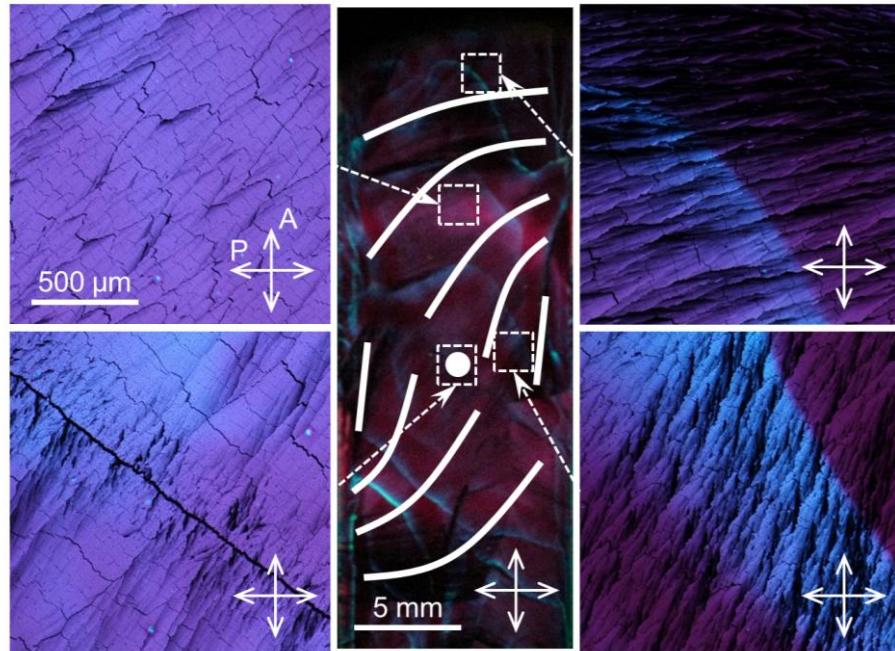


図 3.4 作製した C6PcH<sub>2</sub> 薄膜中の光学軸方向の分布

作製した C6PcH<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折パターンを図 3.5 に示す。いずれのパターンにおいても見られる、 $2\theta = 4.9^\circ$  の位置のピークは、C6PcH<sub>2</sub> のヘキサゴナルカラムナー構造に由来する<sup>[61,62]</sup>。図 3.5(a) に示すように、回折ピークの強度は製膜時のプロセス温度に依存して変化した。特に、プロセス温度を C6PcH<sub>2</sub> の液晶相温度に対応する 150°C とした薄膜においては、高次の回折ピークについても明瞭に観測された。

また、図 3.5(b) に示すように、回折ピークの半値幅についても製膜時のプロセス温度に依存して変化した。ピーク位置の変化については、プロセス温度を室温あるいは 120°C とした薄膜において、カラム間隔の分布が比較的大きいために生じたものであると考えられる。液晶相温度範囲における製膜はカラム間隔の分布が小さく、C6PcH<sub>2</sub> 薄膜の結晶性の向上に有効であると考えられる。

基板方向に対するカラム軸方向の分布についても測定を行った。測定系における回折ベクトルの方向を固定し、回折角  $\theta$  は一次回折ピークの値に固定した。基板を傾けた際の、基板の法線ベクトルと測定系の回折ベクトルとの間の角度を  $\chi$  とした。回折強度の  $\chi$  への依存性について測定したグラ

フを図 3.5(c)に示す。いずれの作製条件においても、 $\chi=0^\circ$ において回折強度が最大となっており、カラム軸方向は基板に対して平行となる傾向があると考えられる。また、測定されたピークの半値幅は作製条件に依存して変化し、最小で  $10^\circ$  程度の半値幅となった。

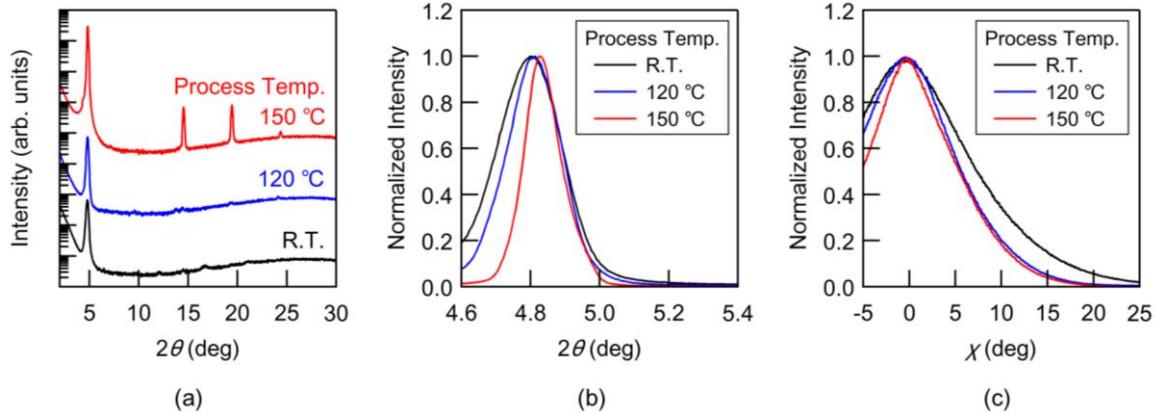


図 3.5 作製した  $C_6PcH_2$  薄膜の X 線回折パターン  
(a) $\theta$ - $2\theta$  法による測定、(b)一次回折ピークの拡大図、(c)回折強度の  $\chi$  依存性

### 3.2.3 光学的異方性

偏光顕微鏡による観察、および X 線回折測定の結果より、 $C_6PcH_2$  の液晶相温度範囲において作製した薄膜中においては、ヘキサゴナルカラムナー構造のカラム軸がプラナー配向していると考えられる。また、図 3.2(c)および(d)の偏光顕微鏡像に見られるように、薄膜中においてはクラックが同一の方向に生じる傾向が見られた。そこで、クラックの方向に対するカラム軸の配向方向について検討した。

図 3.6 に、 $150^\circ\text{C}$  のプロセス温度において作製した  $C_6PcH_2$  薄膜の偏光吸収スペクトルを示す。Parallel および Perpendicular はクラックの方向に平行および垂直な偏光を入射した際の吸収スペクトルをそれぞれ示す。フタロシアニンの Q バンドに起因する吸光度は、入射偏光方向がクラックの方向に対し平行および垂直となった際にそれぞれ極大、極小となった。Q バンドの光吸収に対応する遷移双極子モーメントは  $C_6PcH_2$  分子の面内方向を向いていると考えられることから、分子面の法線ベクトルの方位はクラックの方向に対し垂直となっていると考えられる。すなわち、ヘキサゴナルカラムナー構造のカラム軸は、クラックに対して垂直に配向していると考えられる。

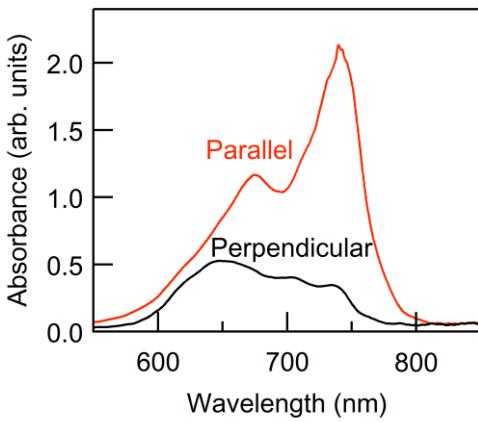


図 3.6 作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の偏光吸収スペクトル

### 3.2.4 分子チルト角の測定

カラム軸に対する C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 分子のチルト角を同定するため、薄膜の光学軸方向の測定を行った。150 °C のプロセス温度において作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を、図 3.7 のようにクロスニコルとした 2 枚の偏光子の間の回転可能な試料ホルダーに固定した。この際、薄膜中のカラム軸方向は顕微鏡観察により前もって決定し、入射光の方向および試料ホルダーの回転軸に対し垂直な向きとした。レーザー光(波長 532 nm、出力 1 mW)を入射し、試料を回転させた際の透過光強度の変化をフォトダイオード(S1337-1010BR、浜松ホトニクス)を用いて測定することで、基板面に対する薄膜の光学軸方向の同定を行った。レーザーのスポット径は 1 mm とし、偏光方向は試料ホルダーの回転軸に対し 45° 傾けた。計算においては、大気中の屈折率および C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜層の平均屈折率を 1.0 および 1.5 とそれぞれ仮定し、図 3.5(c)で示した X 線回折測定におけるカラム軸方向の分布を考慮するとともに、界面におけるフレネル反射を考慮した。すなわち、大気中および薄膜層の屈折率を  $n_1$  および  $n_2$ 、入射角を  $\alpha$ 、屈折角を  $\beta$  とすると、透過率  $T$  は以下のようになる。

$$T = \sqrt{\frac{1 + \sin^2 \alpha}{2}} T_s + \sqrt{\frac{\cos^2 \alpha}{2}} T_p \quad (3.1)$$

ここで、 $T_p$  および  $T_s$  は P 偏光、S 偏光の透過率であり、

$$T_p = \frac{\sin 2\alpha \sin 2\beta}{\sin^2(\alpha + \beta) \cos^2(\alpha - \beta)}, \quad T_s = \frac{\sin 2\alpha \sin 2\beta}{\sin^2(\alpha + \beta)} \quad (3.2)$$

となる。

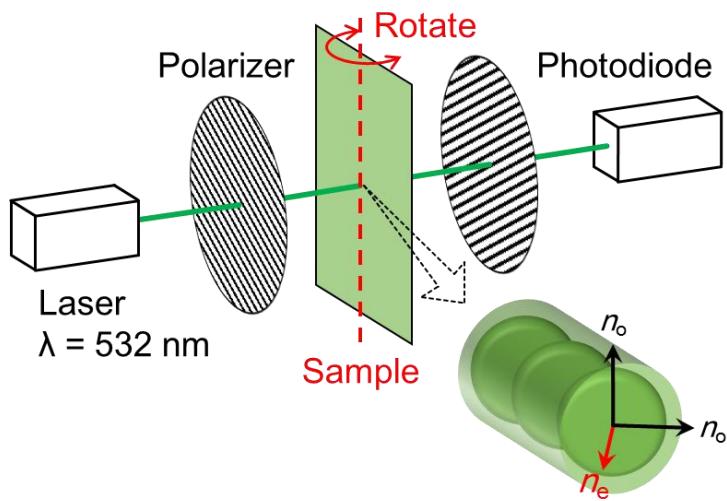


図 3.7 光学軸方向の測定の概略図

測定により得られた透過光強度の試料回転角度依存性を図 3.8 に丸印のプロットで示す。透過光強度は試料回転角がおよそ  $-40^\circ$  となった時に最小となり、図 3.7 中に  $n_e$  で示した光学軸方向が入射光方向に平行になっていると考えられる。また、薄膜の光学軸方向と入射光方向との間の角度を  $24^\circ$ 、膜厚を  $200\text{ nm}$  と仮定した際の計算結果を図 3.8 に実線で示す。この計算結果と測定値とは良い一致を示したことから、薄膜中における  $\text{C}_6\text{PcH}_2$  分子面の法線ベクトルとカラム軸との間の角度は  $66^\circ$  であると考えられる。この値は、 $\text{C}_6\text{PcH}_2$  単結晶中において測定されたチルト角  $64^\circ$  に近い値である<sup>[61,62]</sup>。そのため、スピンドルコートによる製膜にもかかわらず、作製された  $\text{C}_6\text{PcH}_2$  薄膜中においては単結晶に近い高秩序な結晶状態が実現していると考えられる。

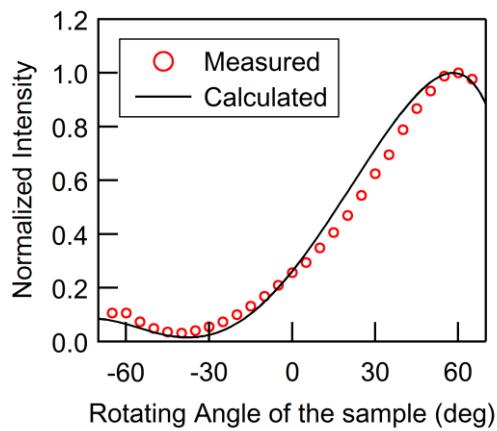


図 3.8 透過光強度の回転角依存性

### 3.3 導電性高分子の混合によるクラック抑制効果の検討

加熱スピノコート法によって C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を作製することで、液晶相温度での薄膜作製が薄膜中のカラム軸方向の一様な配向、および結晶性の向上に有効であることが前節の議論において明らかになった。一方で、図 3.4 の偏光顕微鏡像において見られるように、プロセス温度を C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の液晶相温度として作製した薄膜中においては幅 10 μm 程度の幅広いクラックが見られた。このクラックは薄膜中の電荷移動を妨げる要因になると考えられる。この問題の解決には、クラック部における電荷移動を補助するような導電性高分子の混合が有効であると考えられる。有機薄膜太陽電池のドナー層の検討において、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と導電性高分子 poly(3-hexylthiophene) (p3HT) の混合材料が、光吸収の広帯域化および電荷移動の観点から有効であることが見出されている<sup>[65]</sup>。そこで本節では、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の加熱スピノコート薄膜に導電性高分子 p3HT を混合した際の、薄膜特性に与える影響について検討を行った。

#### 3.3.1 実験方法

洗浄したガラス基板上に加熱スピノコート法を用い溶液を塗布することで薄膜の作製を行った。薄膜作製時のプロセス温度は、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> が降温時に液晶相を示す 150 °C に制御した。溶液は C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と、立体規則性を有する p3HT (Merck, SP001) の混合物を 1,4-diethylbenzene 中に 15 gL<sup>-1</sup> の濃度で溶解させ調製した。図 3.9 に p3HT の分子構造を示す。C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と p3HT は、p3HT の重量比が 0、5、10、30、50 % となるように混合した。スピノコートによる製膜は、500 rpm、60 秒の条件で窒素雰囲気下にて行った。

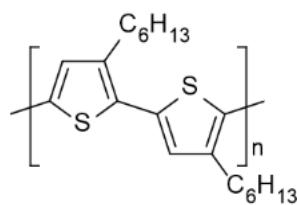


図 3.9 p3HT の分子構造

作製した薄膜の偏光吸収スペクトルの測定は、偏光顕微鏡 (Nikon, Eclipse LV100POL) を用いた測定系にて行った。ハロゲンランプを光源とし、偏光子に通した光を基板上の薄膜に照射し、透過光をファイバープローブを通して分光測光装置 (浜松ホトニクス, PMA-11) に取り込み、スペクトルを測

定した。なお、対物レンズの倍率やファイバープローブの径より決定されるステージ上の観察領域は直径約 100  $\mu\text{m}$  である。また、入射光の偏光方向は偏光子を回転させることで変化させた。

薄膜中の結晶構造評価は、水平型多目的 X 線回折装置(リガク, SmartLab)を用いた X 線回折測定により行った。X 線は波長 0.15418 nm の CuK $\alpha$  線を用い、線源の管電圧および管電流はそれぞれ 45 kV, 200 mA とした。

作製した薄膜の表面プロファイルは、原子間力顕微鏡(キーエンス, VN-8000)を用いて測定した。測定は、探針を試料に接触させない非接触方式を用い、1.2 秒/Line のスキャンスピードで行った。

### 3.3.2 クラックの発現への影響

製膜後の冷却過程における顕微鏡観察を行い、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜中のクラック発現について検討を行った。製膜後のスピンドルコート装置の試料台から、温度を保った状態で顕微鏡のステージへと薄膜基板を移動し、約 10 °C / min で冷却しながら観察を行った。図 3.10 に徐冷中の薄膜の偏光顕微鏡像を示す。図 3.10(a)に示すように、製膜後温度を保った状態においては、薄膜中において前述のようなクラックは見られなかった。一方で、図 3.10(b)および(c)に示すように、薄膜を冷却するとともに、光学軸方向に垂直な方向にクラックが現れ始めるとともに、クラックの幅が徐々に拡大した。冷却時の薄膜の相転移および熱収縮によって薄膜中の結晶構造が変化し、クラックが現れたと考えられる。このように、薄膜中のクラックが製膜後の冷却時に現れることが明らかになった。

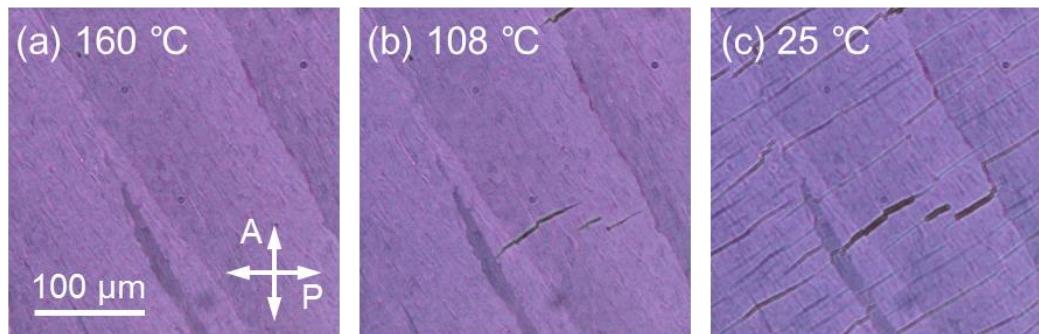


図 3.10 製膜直後、冷却中の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の偏光顕微鏡像

図 3.11 に p3HT の混合比を変化させ作製した薄膜の偏光顕微鏡像を示す。薄膜のテクスチャは p3HT の混合比によって変化した。C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の単膜においては、図 3.11(a)に見られるように、直径数 mm の範囲で光学軸方向が一様であり、前節における考察より、薄膜中における C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のカラム軸方向の一軸配向に起因すると考えられる。同様の光学軸方向の配向は、図 3.11(b), (c) および(d)に

見られるように、p3HT を 30 wt% 程度混合した薄膜においても見られたが、p3HT の混合比を 50 wt% とした薄膜においては、図 3.11(e)のように見られなかった。このことから、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のカラム軸方向の配向は、少量の p3HT を混合した場合でも維持されると考えられる。

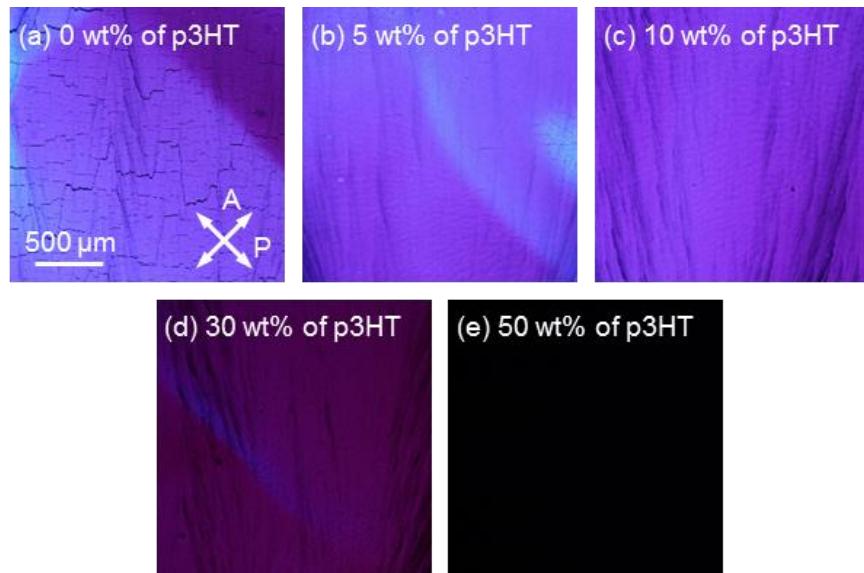


図 3.11 作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT 混合膜の偏光顕微鏡像(低倍率)

薄膜中のクラックの形状についても、p3HT の混合比に依存した変化が見られた。図 3.12(a)のように C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の単膜においては、幅 10 μm 程度のクラックが薄膜中に見られるのに対し、図 3.12(b)や(c)のように、p3HT を混合した薄膜においては、同様の幅広いクラックは観察されなかった。図 3.13 に結果を示すような原子間力顕微鏡による薄膜の表面観察においても、p3HT の混合によってクラック形状の変化が同様に見られ、すなわち、図 3.13(a)において見られる幅広いクラックは、図 3.13(b) や(c)のような、p3HT を混合した薄膜においては観察されなかった。

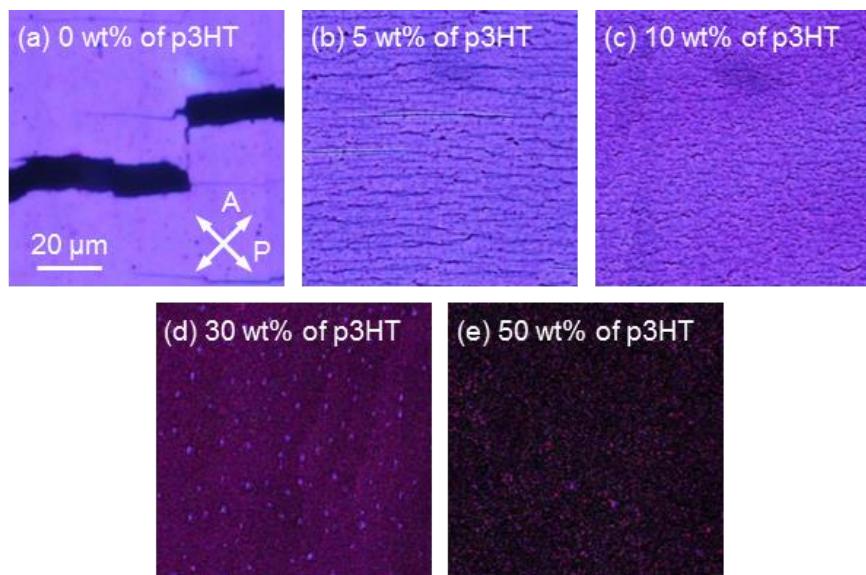


図 3.12 作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT 混合膜の偏光顕微鏡像(高倍率)

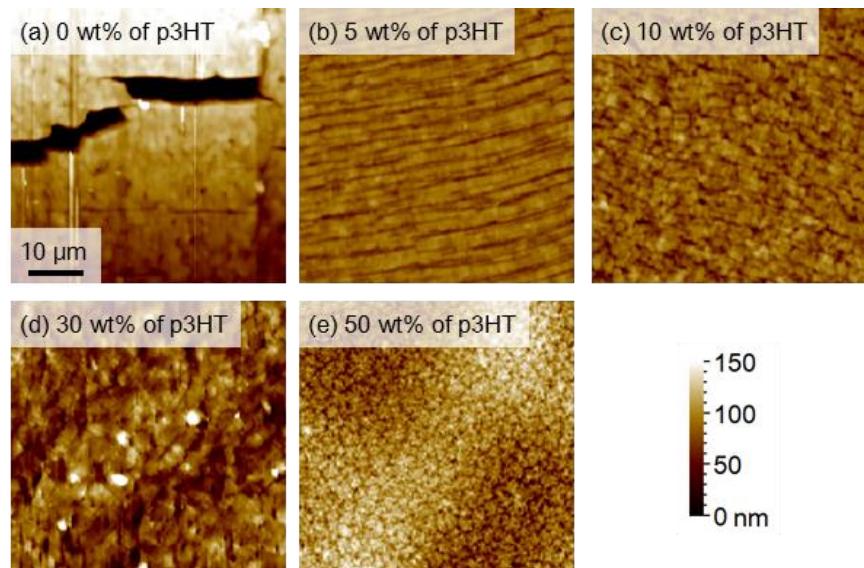


図 3.13 作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT 混合膜の AFM 像

### 3.3.3 分子配向および結晶構造への影響

図 3.14 に作製した薄膜の偏光吸収スペクトルを示す。フタロシアニンの Q バンドに対する波長 700 nm 付近の吸収強度が極大および極小となった際の吸収スペクトルを赤線および黒線で示す。なお、これらのスペクトルに対応する入射偏光方向は、いずれの薄膜においても互いに垂直であった。C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の単膜においては、図 3.14(a)に見られるように、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> に由来する 700 nm 付近の吸

吸波長帯において、吸収スペクトルが入射偏光方向によって変化し、異方性がみられた。前節の考察より  $C_6PcH_2$  のカラム軸方向の薄膜中における一軸配向に起因すると考えられる。このような吸収スペクトルの異方性は、図 3.14(b)、(c)、および(d)に見られるように、p3HT を混合した薄膜においても見られたが、混合濃度の増加に従って吸収二色性比は減少した。p3HT の混合比を 50 wt%とした薄膜においては、図 3.14(e)に示すように、ほぼ等方的な吸収スペクトルとなった。一方で、p3HT の  $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する波長 550 nm 付近の吸収に着目すると、いずれの混合比の場合も吸光度に異方性は見られなかった。このことから、混合膜中においては、 $C_6PcH_2$  のカラム軸が一軸配向している一方で、混合した p3HT 分子の分子主鎖は配向していないと考えられる。p3HT の混合比を増加させることで、 $C_6PcH_2$  のカラム軸の分子配向が乱され、光吸収が等方的になったと考えられる。

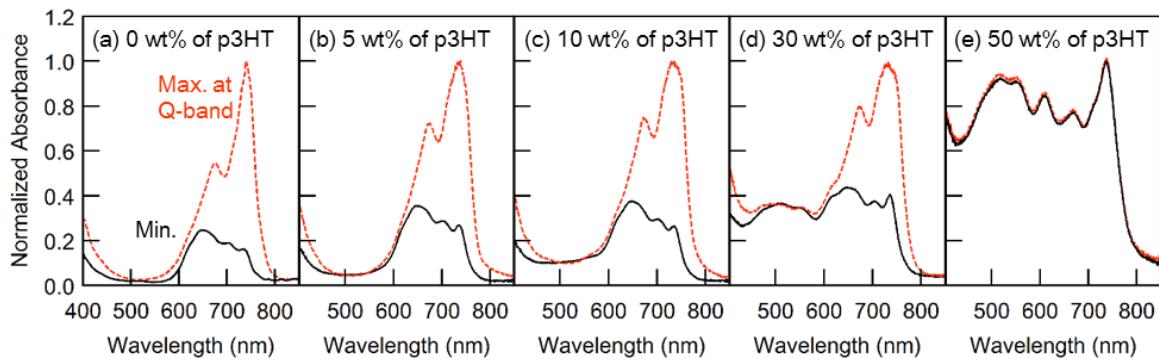


図 3.14  $C_6PcH_2$ :p3HT 混合膜の偏光吸収スペクトル

図 3.15 に作製した薄膜の X 線回折スペクトルを示す。各混合膜においては、 $C_6PcH_2$  のヘキサゴナルカラムナー構造に由来する<sup>[61,62]</sup>一次、および多次回折ピークが、 $2\theta = 4.9, 9.8, 14.8$ 、および  $19.7^\circ$ において見られるとともに、p3HT の主鎖間隔に対応したピークが、 $2\theta = 5.3, 10.6$ 、および  $15.9^\circ$ において見られた。p3HT の混合比の増加に伴って  $C_6PcH_2$  由来のピークの回折強度は低下し、 $C_6PcH_2$  と p3HT のそれぞれに由来するピークの共存が見られたが、新たな格子面間隔に由来するピークの発現は見られなかった。ゆえに、混合薄膜中においては  $C_6PcH_2$  と p3HT は互いに相分離して共存していると考えられる。

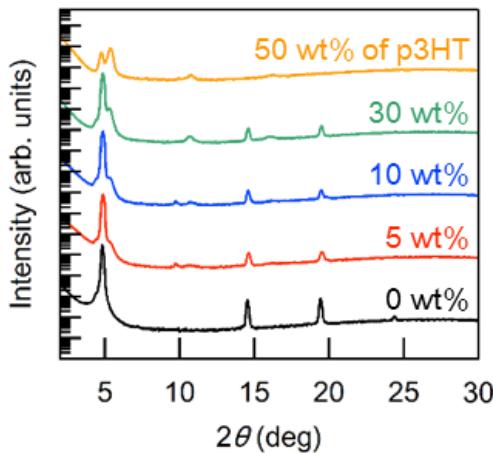


図 3.15 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT 混合膜の X 線回折パターン

このような C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と p3HT の混合系は、有機薄膜太陽電池における混合ドナー材料としての適用が検討されており<sup>[65]</sup>、光電変換特性の解析によって、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と p3HT との相分離構造およびその間の電荷移動が報告されている。このことから、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の加熱スピンドルコート薄膜においても p3HT の混合による電荷移動の促進が期待される。

## 3.4 薄膜トランジスタ素子への応用

本節では、作製した加熱スピンドルコート薄膜を半導体層に利用した薄膜トランジスタ素子を作製し、同素子の電気特性より薄膜中におけるキャリア移動度の測定、室温にて作製した薄膜中の電気特性との比較を行うことで、加熱スピンドルコート法のキャリア移動度改善に対する効果について検討を行った。

### 3.4.1 実験方法

以下の方法でボトムコンタクト構造の薄膜トランジスタ素子を作製した。酸化膜(厚さ 300 nm)付きの n 型高ドープシリコン基板上にポジ型フォトレジスト(東京応化, OFPR-800)をスピンドルコート(500 rpm, 5 s の後 3000 rpm, 30 s)し、プリベーク(100 °C, 10 min)の後パターン露光(マスクレス露光装置、ナノシステムソリューションズ, DL-1000)を行った。再度ベーク(150 °C, 10 min)を行った後、現像(東京応化, NMD-3)、リンス(純水)を行い、真空チャンバーに導入した。クロム(膜厚 3 nm, 0.3 Å/s)、金(膜厚 50 nm, 1.0 Å/s)の順番で真空蒸着し、120 °C に加熱したジメチルスルホキシド中でレジスト膜上の金属をリフトオフすることで、コンタクト電極を形成した。電極のチャネル長 L は 50 μm、チャネル

幅  $W$  は 4 mm とした。この基板上に加熱スピンコート法を用い溶液を塗布することで半導体層を形成した。薄膜作製時のプロセス温度は、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> が降温時に液晶相を示す 150 °C に制御した。溶液は C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と、立体規則性を有する p3HT (Merck, SP001) の混合物を 1,4-diethylbenzene 中に 15 gL<sup>-1</sup> の濃度で溶解させ調製した。スピンコートによる製膜は、500 rpm、60 秒の条件で窒素雰囲気下にて行った。基板上の半導体層の一部を溶媒で拭き取り、酸化膜の一部をダイアモンドカッターを用いて削り取り、そこに銀ペーストを塗布することで、ゲート電極とした。

作製した素子の電気特性は、パラメータアナライザ (Agilent, 4155C) を真空チャンバー内の素子に接続し、10 Pa 以下の減圧下で行った。電圧値制御の刻み幅は 1 V、電流値測定の積分時間は 0.01 秒、測定レンジを示す Compliance 値は 100 μA とした。

### 3.4.2 作製温度および導電性高分子混合によるキャリア移動度の変化

図 3.16 に作製した素子の伝達特性を示す。C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のみを用いた素子においては、電極間のわずかなリーク電流に由来すると考えられる微小な電流のみが観測され、ゲート電界の印加によるドレイン電流の変化はほとんど観測されなかった。一方で、10 wt% の p3HT を混合した薄膜を用いた素子においては、ゲート電界の印加によるドレイン電流の変化が見られ、10<sup>2</sup> 程度の on-off 比が得られた。前節において、p3HT の混合により薄膜中のクラックが抑制され、薄膜中において C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> と p3HT とが互いに相分離して存在していることが明らかになっていることから、薄膜中におけるクラックの低減や p3HT による C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> ドメイン間の電荷移動によってドレイン電極間のキャリア伝導が発現し、素子特性の変化が起こったと考えられる。

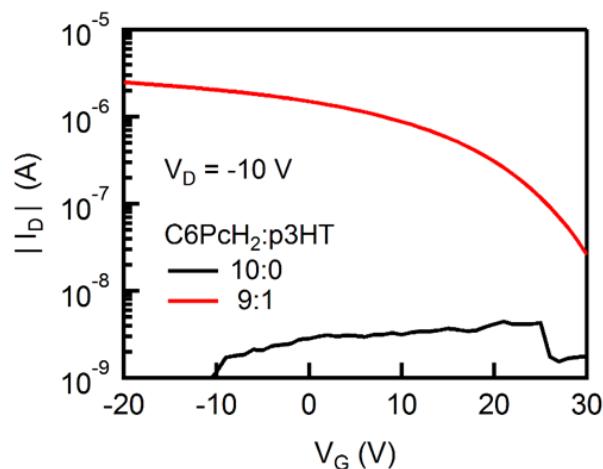


図 3.16 加熱スピンコート法による薄膜を用いたトランジスタ素子の伝達特性

図 3.17(a)に、室温で製膜した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を用いた素子の伝達特性を示す。また、図 3.17(b)に、加熱スピンコート法により製膜した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT (p3HT 混合比 10 wt%)薄膜を用いた素子の伝達特性を示す。各素子の伝達特性より得られる薄膜中の正孔移動度は、それぞれ  $9.6 \times 10^{-4}$ 、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と算出された。加熱スピンコート法を用いることによる薄膜中の結晶性の向上に由来する正孔移動度の改善が素子特性に反映されたと考えられる。

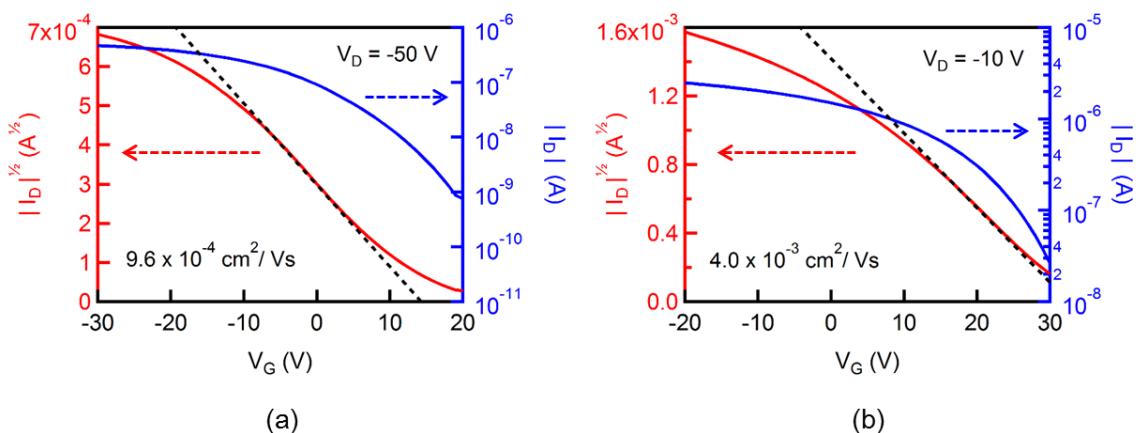


図 3.17 作製したトランジスタ素子の伝達特性  
(a)C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 単体膜、室温製膜 (b)C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT 混合膜、加熱スピンコート

一方で、図 3.18 に示すように、加熱スピンコート法によって薄膜中のドメインサイズは向上し、チャネル長を超えるような大きさのドメインが得られているが、各ドメインの分子配向方向は一致しておらず、電極間のキャリア移動方向との関係もランダムな状態になっている。ゆえに、電極間のキャリア移動方向に対する分子配向方向を一様に制御することで、素子におけるキャリア移動度のさらなる向上につながると考えられる。

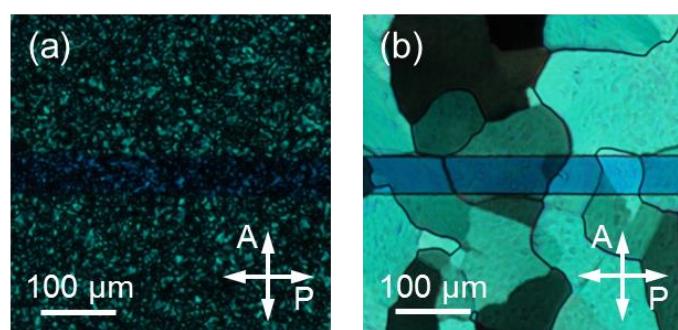


図 3.18 作製したトランジスタ素子のチャネル部における偏光顕微鏡像  
(a)C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 単体膜、室温製膜 (b)C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>:p3HT 混合膜、加熱スピンコート

---

以上のように、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の作製における加熱スピノコート法の利用が、薄膜を利用したトランジスタ素子におけるキャリア伝導の発現、薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを示した。

### 3.5 結言

本章では、ディスコチック液晶相を示す有機半導体材料 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の薄膜作製に加熱スピノコート法を用いた際の、薄膜特性に与える影響について調べ、薄膜中のキャリア移動度の向上について検討を行った。これより得られた知見をまとめ、以下に示す。

1. 作製温度を C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> が液晶相を示す温度として、薄膜中で 1 mm 四方を超えるマクロな領域で一様なカラム軸の配向が得られることを明らかにした。
2. 液晶相温度において作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜中の分子チルト角は C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 単結晶における値と一致しており、加熱スピノコート法の利用が薄膜中の結晶性の向上に有効であることを明らかにした。
3. 薄膜作製直後の降温時に薄膜中にクラックが発生することを明らかにした。また、導電性高分子 p3HT の混合により、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の分子配向を維持したクラックの抑制が可能であることを見出した。
4. 加熱スピノコート法の利用が薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを示した。



---

## 第4章 溶媒蒸気処理によるフタロシアニン 誘導体の単結晶薄膜成長

### 4.1 緒言

有機半導体の特異な性質を活かした電子デバイスに関する研究が加速する中で、可溶性を有する有機半導体材料の開発、並びに溶液プロセスを用いた簡便な製膜手法に関する研究が注目を集めている。一般に、スピンドルコート法といった溶液プロセスにより作製される有機半導体薄膜は多結晶状態となっており、薄膜中に存在する結晶粒界によって律速された低いキャリア移動度はデバイスの高性能化を妨げる要因となっている。このことから、薄膜中の分子配向制御や結晶性の向上を、製膜プロセス、あるいは製膜後の処理によって施すことは、デバイス性能向上の観点から重要である。

前章で述べたように、液晶性を示す有機半導体であるフタロシアニン誘導体 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine ( $C_6PcH_2$ ) は、有機溶媒への可溶性や高いキャリア移動度といった特長を有することから注目を集めている。これに加え、 $C_6PcH_2$  は結晶多形を示し、結晶化手法に依存して図 4.1 に示すような異なる結晶構造を示す<sup>[66]</sup>。このうち  $\alpha$  相は、比較的短時間で結晶化させることによって現れ、一方で  $\beta$  相は静置溶液中のゆっくりとした結晶化によって現れる。従来、スピンドルコート法などの溶液プロセスによって作製された  $C_6PcH_2$  薄膜は  $\alpha$  相の結晶構造に基づいているが、多結晶状態となっており、結晶性の改善が課題となっている。

有機半導体薄膜に対する簡便でかつ有効な処理手法の一つとして、溶媒蒸気処理が挙げられる。この手法では、溶媒蒸気で満たした中に薄膜を静置することにより、分子の再配列や再結晶化を促す効果が期待でき、実際に有機半導体薄膜中の結晶性の向上や、有機薄膜太陽電池の光電変換効率の改善を目的として広く用いられている<sup>[67,68]</sup>。一方で、 $C_6PcH_2$  のような、結晶多形を有する有機半導体薄膜に対する溶媒蒸気処理の効果は明らかになっておらず、結晶多形間の転移といった効果が期待される。

本章では、 $C_6PcH_2$  の薄膜について溶媒蒸気処理を行った際の、薄膜中の結晶構造に対する影響について調べ、薄膜の結晶性の向上、電気特性に対する効果について検討を行った。

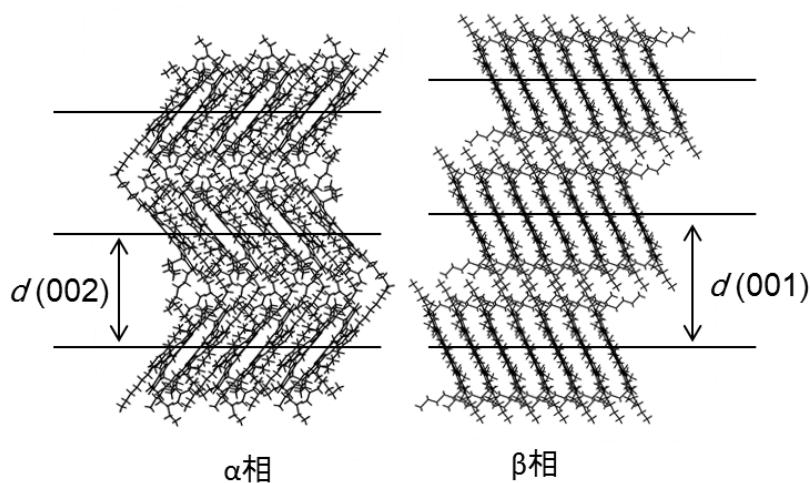


図 4.1 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の結晶多形<sup>[66]</sup>と回折面間隔

## 4.2 フタロシアニン誘導体の結晶多形と溶媒蒸気下での転移

本節では、溶媒蒸気雰囲気下に静置した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の変化について調べ、溶媒蒸気処理が薄膜中の結晶構造に与える影響や、そのメカニズムについて検討を行った。

### 4.2.1 実験方法

洗浄したガラス基板上に C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のクロロホルム溶液をスピンドルで塗布することで、基板上に厚さ約 500 nm の一様な薄膜を作製した。溶液の濃度は 60 g L<sup>-1</sup> とし、スピンドルによる膜形成は、1000 rpm、60 秒の条件で窒素雰囲気下にて行った。溶媒蒸気処理の概略図を図 4.2 に示す。溶媒 (p-キシレン) と C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜基板をガラス容器内に密封し、室温下で静置することで溶媒蒸気処理を行った。

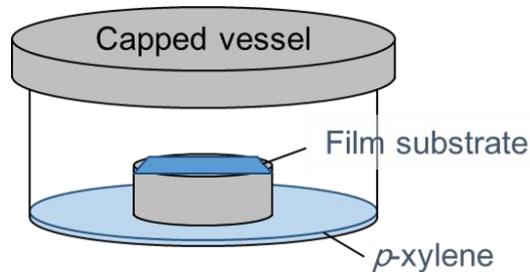


図 4.2 溶媒蒸気処理の概略図

作製した薄膜の吸収スペクトルの測定は、偏光顕微鏡(Nikon, Eclipse LV100POL)を用いた測定系にて行った。ハロゲンランプを光源とし、偏光子に通した光を基板上の薄膜に照射し、透過光をファイバープローブを通して分光測光装置(浜松ホトニクス, PMA-11)に取り込み、スペクトルを測定した。なお、対物レンズの倍率やファイバープローブの径より決定されるステージ上の観察領域は直径約100 μmである。

薄膜中の結晶構造評価は、水平型多目的X線回折装置(リガク, SmartLab)を用いたX線回折測定により行った。X線は波長0.15418 nmのCuK $\alpha$ 線を用い、線源の管電圧および管電流はそれぞれ45 kV、200 mAとした。

薄膜の表面プロファイルは、原子間力顕微鏡(Asylum Reserch, MFP-3D-BIO)を用いて測定した。測定は探針を試料に接触させない非接触方式を用い、スキャンスピードは10 μm/sとした。

#### 4.2.2 溶媒蒸気下における薄膜観察

図4.3に、溶媒蒸気雰囲気下のC<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>薄膜の偏光顕微鏡像を示す。観察は溶媒蒸気雰囲気下に約1時間静置したのちに行った。図4.3(a)に示すように、溶媒蒸気雰囲気下の薄膜においては、針状結晶の領域A、板状結晶の領域C、領域A、Cに属さない領域Bに大別できる。領域Bは、クロスニコル観察において暗領域として観察されることから、等方的な領域と考えられ、3つの異なる相が共存している。また、経時観察を行ったところ、図4.3(b)の顕微鏡像の10分後に撮影した図4.3(c)の顕微鏡像に示されるように、結晶の形状に変化が見られた。領域Cの板状結晶は等方的な領域Bに向かって徐々に成長するのに対し、領域Aの針状結晶は動き回りながら、等方的な領域Bの近傍で徐々に消滅した。このことから、溶媒蒸気雰囲気下において、等方的な領域を介した針状結晶から板状結晶への転移、および板状結晶の成長が示唆される。

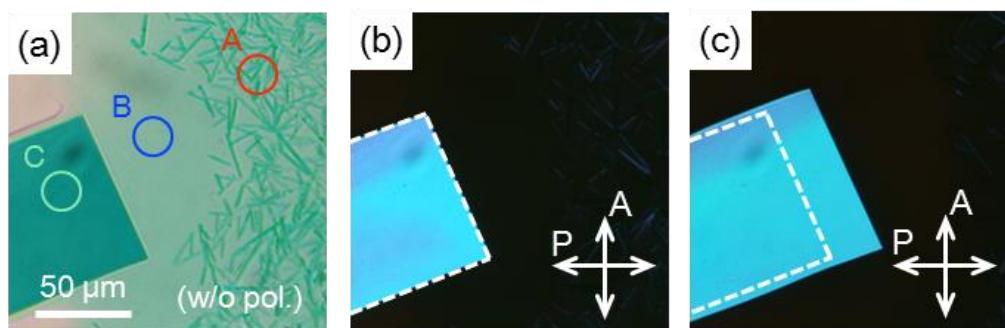


図4.3 蒸気雰囲気下におけるC<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>薄膜の顕微鏡像  
(c)は(b)を撮影した10分後に撮影した。

図 4.4 に、領域 A、B、および C において測定した吸収スペクトル、および C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 溶液の吸収スペクトルを示す。等方的な領域 B の吸収スペクトルの形状に着目すると、溶液の吸収スペクトルの形状との類似点が見られる。また、等方的な領域 B に接している部分の針状結晶が動き回っている様子が見られたことから、等方的な領域 B は流動性を持った状態であると考えられる。すなわち、等方的な領域 B は C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の溶液状態を示していると考えられる。

以上のことより、溶媒雰囲気下の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜中においては、溶液状態を介した針状結晶から板状結晶への変化が起こっていると考えられる。溶液状態を介した結晶多形間の転移については、相対的に高溶解度の準安定相、および低溶解度の安定相がそれぞれ選択的に溶解、析出することにより、準安定相から安定相への溶液を介した転移が起こると考えられている<sup>[69]</sup>。溶媒雰囲気下の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜においてもこれに類似した結晶構造の変化が起こっていると考えられる。

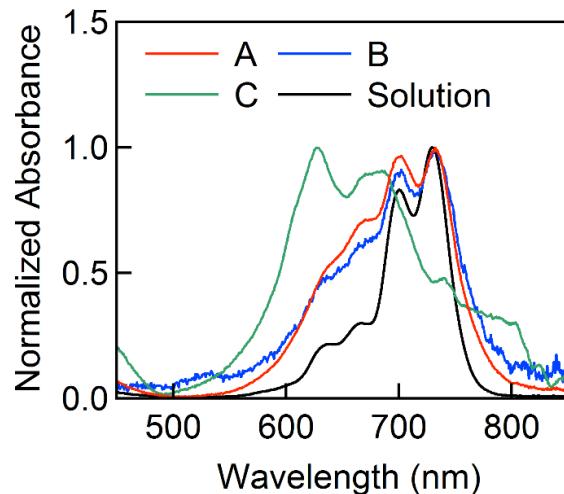


図 4.4 蒸気雰囲気下における C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の吸収スペクトル

### 4.2.3 結晶構造の変化

溶媒蒸気処理による薄膜中の結晶構造の変化について、X 線回折測定による検討を行った。図 4.5 に溶媒蒸気処理前後の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折パターンを示す。いずれの薄膜においても、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のヘキサゴナルカラムナー構造に起因する一次および多次回折ピークが見られた。これらのピークの強度は溶媒蒸気処理時間の増加に伴って増加したことから、溶媒蒸気処理による薄膜中の結晶性の向上が明らかになった。また、一次回折ピークに着目すると、ピーク角度が溶媒蒸気処理により  $2\theta = 4.8^\circ$  から  $2\theta = 4.5^\circ$  へ変化が見られた。この変化は回折面間隔の 2.0 nm から 1.8 nm へ

の変化に対応するが、これらの面間隔は図 4.1 に示すような C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の  $\alpha$  相の(002)面および  $\beta$  相の(001)面の間隔にそれぞれ対応する。このことから、溶媒蒸気処理によって薄膜中の結晶構造が、 $\alpha$  相から  $\beta$  相へ変化したと考えられる。

従って、蒸気雰囲気下の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜において、針状結晶である準安定な  $\alpha$  相が溶解し溶液状態となり、板状結晶である安定な  $\beta$  相が析出することで、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の結晶多形間の転移が起こったと考えられる。従来、 $\beta$  相の結晶を発現させるためには溶液状態を長時間保持することが必要であったが、薄膜を溶媒雰囲気下に静置することで溶液の揮発速度が抑えられた結果、 $\beta$  相の結晶成長の条件が満たされ、速度の遅い結晶構造の転移が実現したと考えられる。

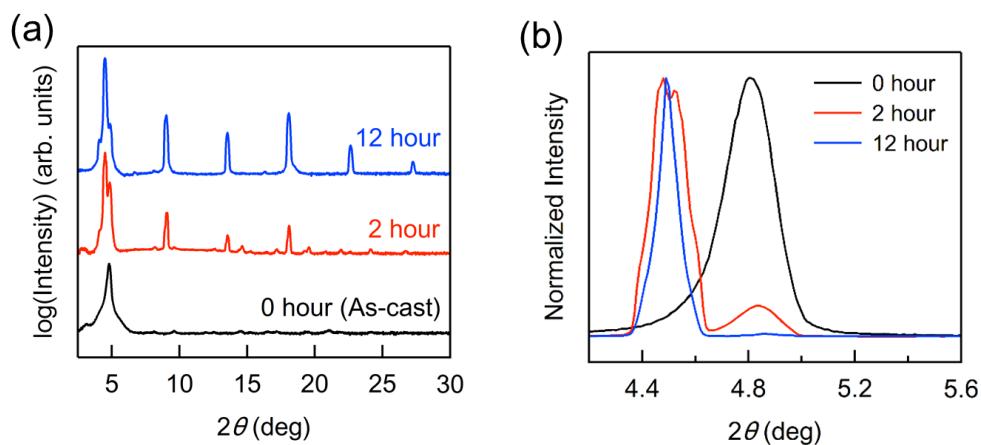


図 4.5 蒸気処理前後の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折パターン  
(b)は(a)の一部を拡大し、ピーク強度で規格化し示した。

#### 4.2.4 成長薄膜中の分子配向の検討

溶媒蒸気処理後の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を部分的に削り取り、モノドメイン薄膜を作製した。この薄膜が単結晶であるか調べ、蒸気雰囲気下における C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の  $\beta$  相の単結晶成長について検討を行った。図 4.6(a)に作製した C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のモノドメイン薄膜の偏光顕微鏡像を示し、図 4.6(b)に、モノドメイン薄膜の AFM 像を示す。図 4.6(c)は、図 4.6(b)の 2 次元データ内の破線部における表面プロファイルを示す。モノドメイン薄膜の表面においては、薄膜中の結晶構造に由来すると考えられる高さ 2.0 nm のステップ状の構造が見られた。C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の  $\beta$  相の結晶構造に着目すると、(001)面が 2.0 nm の面間隔を有することから、薄膜中において(001)面が面内配向しており、その端の部分が分子ステップとして観察されたものと考えられる。

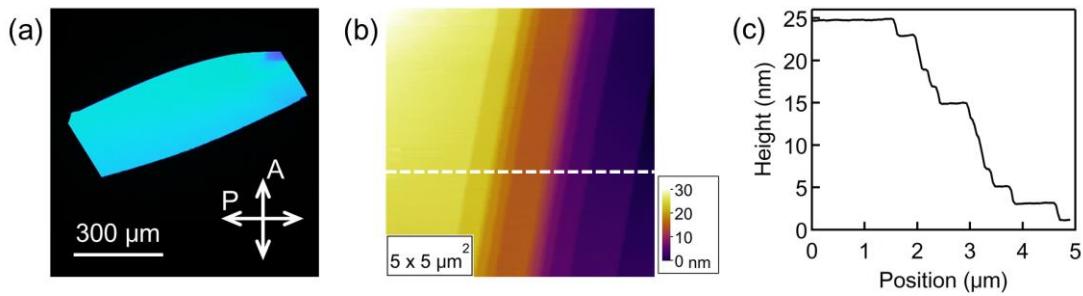


図 4.6 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> のモノドメイン薄膜の(a)偏光顕微鏡および(b)AFM 像  
(c)は(b)の破線部における表面プロファイルを示す。

また、モノドメイン薄膜の X 線回折測定を行なった。測定における散乱ベクトルの方向は、図 4.7(a)の挿入図に示すように、基板面に対するあおり角  $\alpha$  および方位角  $\beta$  の 2 つの角度を用いて示した。方位角  $\beta$  については、長方形の薄膜の長軸方向と散乱ベクトルの方位が平行となる場合に  $\beta = 0^\circ$  とした。まず、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の  $\beta$  相の(001)面に着目し、これに由来する回折強度のあおり角  $\alpha$  依存性について測定を行った。図 4.7(a)に示すように、回折面の面内配向に対応する  $\alpha = 90^\circ$ においてのみ回折が観測されたことから、薄膜中における(001)面は基板面内方向に配向していると考えられる。

図 4.8 に示すように、(001)面が面内配向している場合に、面外方向成分を有する 2 つの面(12̄3) および(2̄1̄1)に着目し、これらの面に由来する回折強度の方位角  $\beta$  依存性について測定を行った。測定の際の  $2\theta$  およびあおり角  $\alpha$  については、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の  $\beta$  相の単結晶構造データより算出した値を用い、(12̄3) 面については  $2\theta = 23.60^\circ$ 、 $\alpha = 24^\circ$ 、(2̄1̄1) 面については  $2\theta = 20.85^\circ$ 、 $\alpha = 10^\circ$  とした。図 4.7(b)に示すように、(12̄3) 面および(2̄1̄1) 面に由来する回折は、(12̄3) 面は  $\beta = 114^\circ$ 、(2̄1̄1) 面は  $\beta = 18^\circ$  においてのみ観測された。ゆえに、これらの面は薄膜中においてそれぞれ一つの方位にのみ配向していると考えられる。

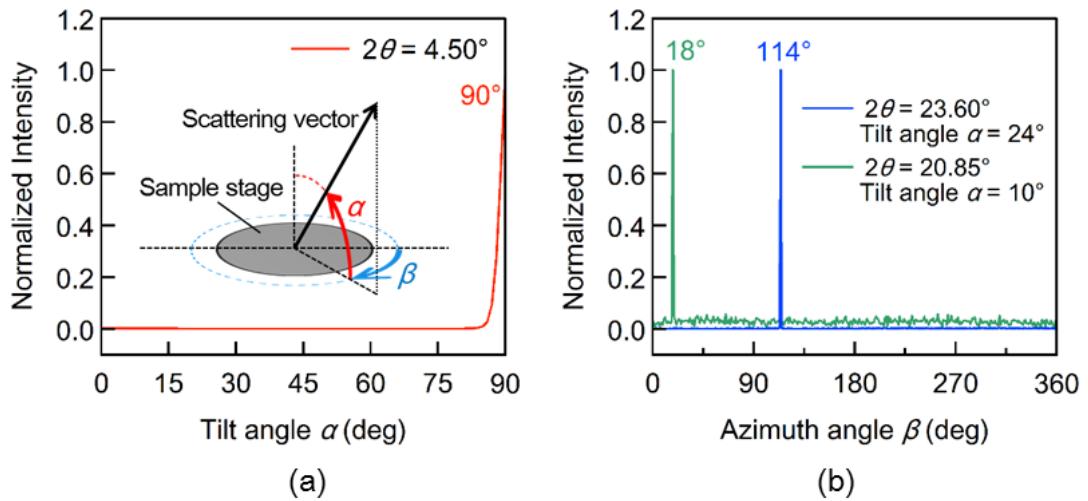


図 4.7 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>のモノドメイン薄膜のX線回折パターン

- (a) (001)面由来の回折強度のあおり角  $\alpha$  依存性
- (b) (12̄3) および (21̄1) 面由来の回折強度の方位角  $\beta$  依存性

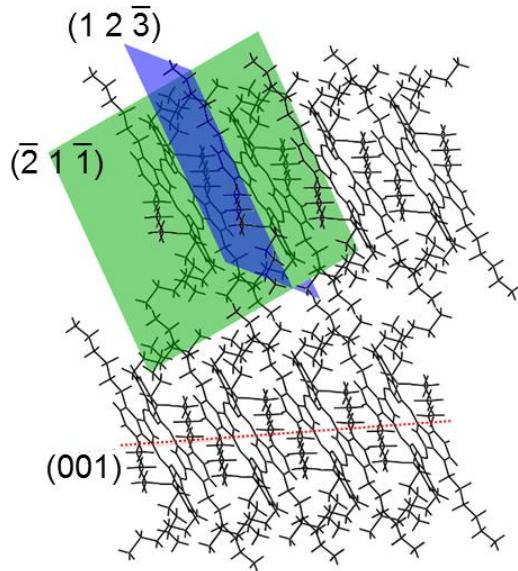


図 4.8 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の $\beta$ 相の単結晶構造データおよび着目した回折面

図 4.9(a)に、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の $\beta$ 相の単結晶構造データより得られる、薄膜面内の逆格子ベクトルの方位および角度について示す。ここでは、三斜晶であるC<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の $\beta$ 相の格子定数  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ を用い、 $a$ および $b$ の面内方向成分をそれぞれ  $|a'| = a \sin \beta$ 、 $|b'| = b \sin \alpha$  とし、また、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、 $a'$ 軸と $b'$ 軸の差角を  $\gamma$  と近似している。 $(12\bar{3})$ 面および $(\bar{2}1\bar{1})$ 面に対応する逆格子ベクトルの方位の差角は

94.95°と求められた。一方で、測定より求められるこれらの逆格子ベクトルの差角は 96°となり、計算に近い結果となった。

図 4.9(b)に、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>のβ相の単結晶構造データより得られた結晶の形状および対応する方位を示す。結晶構造描画処理ソフトである Mercury を用い、Bravais–Friedel–Donnay–Harker モデルを用いて計算を行った。(001)面が薄膜の面内方向に配向していることを考慮すると、(10l)または(01l)、すなわち  $a'$  軸または  $b'$  軸の方位の結晶成長が薄膜において支配的であると考えられる。ここで、(211̄)面に由来する回折が現れる方位に着目すると、図 4.9(b)に示すように、回折測定における散乱ベクトルを薄膜の長軸方向から 18°回転させた点において(211̄)面に由来する回折が得られている。また、図 4.9(a)に示すように、(211̄)面に対応する逆格子ベクトルの方位角と  $a'$  軸の方位角の差角が 21.01°と得られている。従って、薄膜の長軸方向と  $a'$  軸の方位は一致していると考えられ、 $a'$  軸方向の結晶成長が支配的である結果、細長い形状の単結晶薄膜が得られると考えられる。

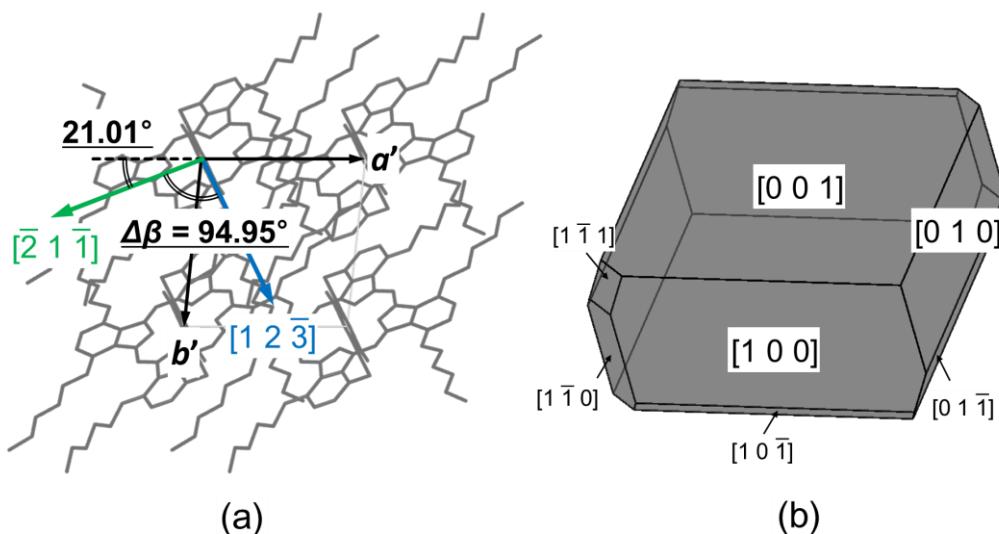


図 4.9 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>β相の単結晶構造データより得た  
(a)薄膜面内の結晶方位および(b)結晶形状

以上の考察より、溶媒雰囲気下において C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の単結晶薄膜成長が起こっていると考えられる。

#### 4.2.5 結晶構造変化の膜厚依存性

本節では、様々な膜厚を有する C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>薄膜や、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>を封入したガラスサンドイッチセルに対する溶媒蒸気処理の効果について調べた。

洗浄したガラス基板上に C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>のクロロホルム溶液をスピンドルコートすることで、基板上に薄膜を作

製した。スピンドルによる製膜は、1000 rpm、60 秒の条件で窒素雰囲気下にて行い、溶液濃度を変化させることで膜厚の制御を行った。また、スペーサー(PET シート)を間に挟んだ 2 枚のガラス基板(10×15 mm)をクリップで固定し、端部に紫外線硬化樹脂をつけて紫外光を照射することで、セル厚 2  $\mu\text{m}$  のガラスサンドイッチセルを作製した。180 °C に加熱した等方相状態の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>をキャピラリ効果によりセル内に導入することで、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>を封入したガラスサンドイッチセルを作製した。蒸気処理後、ガラスサンドイッチセルの片面を取り去ることで C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>層を露出させ、X 線回折測定を行った。

図 4.10 に、蒸気雰囲気下に 12 時間静置した後の薄膜、およびセル中の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>層の X 線回折パターンを示す。なお、図 4.8(b)は一次回折ピークの部分を拡大し、さらにピーク強度で規格化したパターンを示す。膜厚を 200 nm とした薄膜においては、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の  $\alpha$  相に由来する  $2\theta = 4.8^\circ$  の一次回折ピークおよび多次回折ピークが支配的であり、 $\beta$  相に由来する  $2\theta = 4.5^\circ$  の一次回折ピークの強度は相対的に弱かった。一方で、膜厚を 400 nm 以上とした各薄膜においては、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の  $\beta$  相に由来する  $2\theta = 4.5^\circ$  の一次回折ピークおよび多次回折ピークが支配的であった。これより、蒸気雰囲気下における C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>薄膜の  $\alpha$  相から  $\beta$  相への転移の有無が膜厚に依存して変化することが明らかになった。基板近傍の分子は基板表面との相互作用により、バルク中の分子と比較してその結晶構造を変化させにくいことに由来すると考えられ、基板近傍の分子の挙動が支配的であると考えられる。

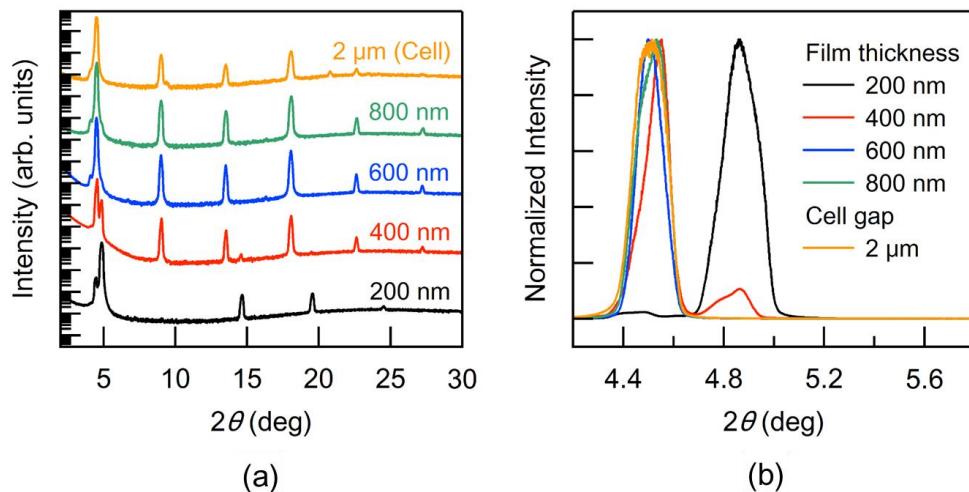


図 4.10 蒸気処理後の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>薄膜、ガラスサンドイッチセル中の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>層の X 線回折パターン  
(b)は(a)の一部を拡大し、ピーク強度で規格化し示した。

また、蒸気雰囲気下に 12 時間静置した後のガラスサンドイッチセル中の C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>層の X 線回折パターンおよび蒸気雰囲気下における偏光顕微鏡像を、それぞれ図 4.10 および図 4.11 に示す。X 線回折パターンに着目すると、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の  $\beta$  相に由来する  $2\theta = 4.5^\circ$  の一次および多次回折ピーク

が支配的であった。また、偏光顕微鏡観察において、図 4.11(a)から(c)に見られるように、薄膜の場合と同様の板状結晶の成長が見られた。以上の結果より、薄膜の場合と同様に、ガラスサンドイッチセル中においても蒸気雰囲気下における $\alpha$ 相から $\beta$ 相への転移や、 $\beta$ 相の単結晶成長が起こると考えられる。

一方で、図 4.11(d)から(f)に見られるように、溶媒蒸気処理の途中でセルを大気下に戻した場合、セル中における $\beta$ 相の単結晶成長はその後も継続している様子が見られた。これは、大気下に戻した直後に基板上の溶媒が揮発し、 $\beta$ 相の単結晶成長は停止するといった薄膜において見られる現象とは異なる。蒸気雰囲気下において、膜の上面が溶媒蒸気に直接曝される薄膜の場合とは異なり、ガラスサンドイッチセル中のC<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>層は溶媒蒸気に直接接していないと考えられる。ゆえに、 $\alpha$ 相から $\beta$ 相への転移に必要な溶液状態の保持に着目すると、薄膜とガラスサンドイッチセル中とでは異なったメカニズムによるものと考えられる。

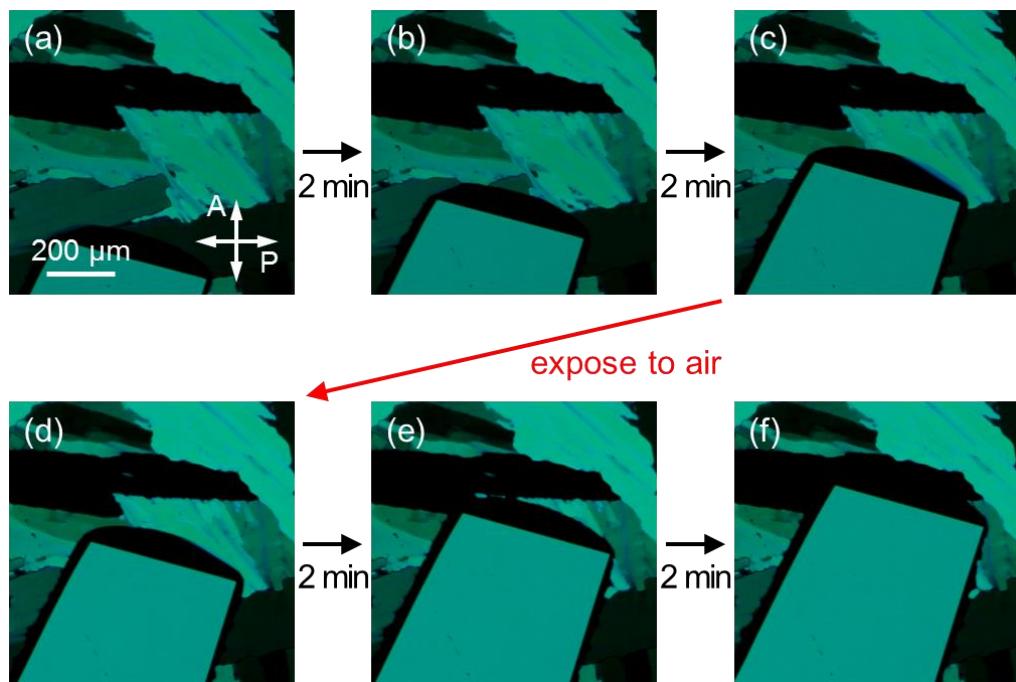


図 4.11 C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 封入セルの偏光顕微鏡像

(a)から(c)は溶媒雰囲気下、(d)から(f)は大気下において撮影した。

溶液状態における溶媒に着目し、溶媒雰囲気からの供給や雰囲気中への気化が起こらず、析出結晶中の残留もないと仮定すると、 $\alpha$ 相結晶の溶解から $\beta$ 相結晶の析出を通じて溶媒の量は一定となり、その位置は結晶転移に伴って $\beta$ 相結晶から $\alpha$ 相結晶の方へ移動していくと考えられる。これと似た現象がガラスサンドイッチセル中においても起こっていると考えられる。すなわち、溶媒はセルの

---

端部など C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 層と溶媒雰囲気とが接している部分から供給され、結晶転移の発生に伴って  $\alpha$  相結晶の存在するセル内部へと移動していった後は、両面の基板によって雰囲気中への気化が抑えられたことにより長時間維持されたと考えられる。

## 4.3 薄膜トランジスタ素子への応用

本節では、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子を作製し、その電気特性を調べ溶媒蒸気処理効果について検討を行った。

### 4.3.1 実験方法

以下の方法でボトムコンタクト構造の薄膜トランジスタ素子を作製した。酸化膜(厚さ 300 nm)付きの n 型高ドープシリコン基板上にポジ型フォトレジスト(東京応化, OFPR-800)をスピンドルコート(500 rpm, 5 s の後 3000 rpm, 30 s)し、プリベーク(100 °C, 10 min)の後パターン露光(マスクレス露光装置、ナノシステムソリューションズ, DL-1000)を行った。再度ベーク(150 °C, 10 min)を行った後、現像(東京応化, NMD-3)、リンス(純水)を行い、真空チャンバーに導入した。クロム(膜厚 3 nm, 0.3 Å/s)、金(膜厚 50 nm, 1.0 Å/s)の順番で真空蒸着し、120 °C に加熱したジメチルスルホキシド中でレジスト膜上の金属をリフトオフすることで、コンタクト電極を形成した。電極のチャネル長 L は 50 μm、チャネル幅 W は 4 mm とした。この基板上に C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> の溶液をスピンドルコートすることで半導体層を形成した。溶液は C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> をクロロホルム中に 60 gL<sup>-1</sup> の濃度で溶解させ調製した。スピンドルコートによる製膜は、1000 rpm、60 秒の条件で窒素雰囲気下にて行った。基板上の半導体層の一部を溶媒で拭き取り、酸化膜の一部をダイアモンドカッターを用いて削り取り、そこに銀ペーストを塗布することで、ゲート電極とした。

作製した素子の電気特性は、パラメータアナライザ(Agilent, 4155C)を真空チャンバー内の素子に接続し、10 Pa 以下の減圧下で行った。電圧値制御の刻み幅は 1 V、電流値測定の積分時間は 0.01 秒、測定レンジを示す Compliance 値は 100 μA とした。

溶媒蒸気処理の概略図を図 4.2 に示す。溶媒(*p*-キシレン)と C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜基板をガラス容器内に密封し、室温下で 12 時間静置することで溶媒蒸気処理を行った。

### 4.3.2 溶媒蒸気処理によるキャリア移動度の変化

図 4.12 に、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を用いた素子の溶媒蒸気処理前後の伝達特性を示す。各素子の伝達特性より得られる薄膜中の正孔移動度は、それぞれ  $9.6 \times 10^{-4}$ 、 $6.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と算出され、溶媒蒸気処理による薄膜中の正孔移動度の向上を明らかにした。

図 4.13 に、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub> 薄膜を用いた素子の溶媒蒸気処理前後の偏光顕微鏡像を示す。溶媒蒸気処理によって薄膜中のドメインは拡大し、チャネル長を上回るサイズとなっている。このドメインサイズの変化や、 $\alpha$  相から  $\beta$  相への転移によって、薄膜中の正孔移動度の向上が起こったと考えられる。一方で、薄膜の光学軸の方向は揃っておらず、電極の形状により決定されるチャネル方向とも一致していない。ゆえに、薄膜中の分子配向方向を制御し、正孔移動度が極大となる結晶方位と素子のチャネル方向とを揃えることで、トランジスタ素子におけるキャリア移動度のさらなる向上につながると考えられる。

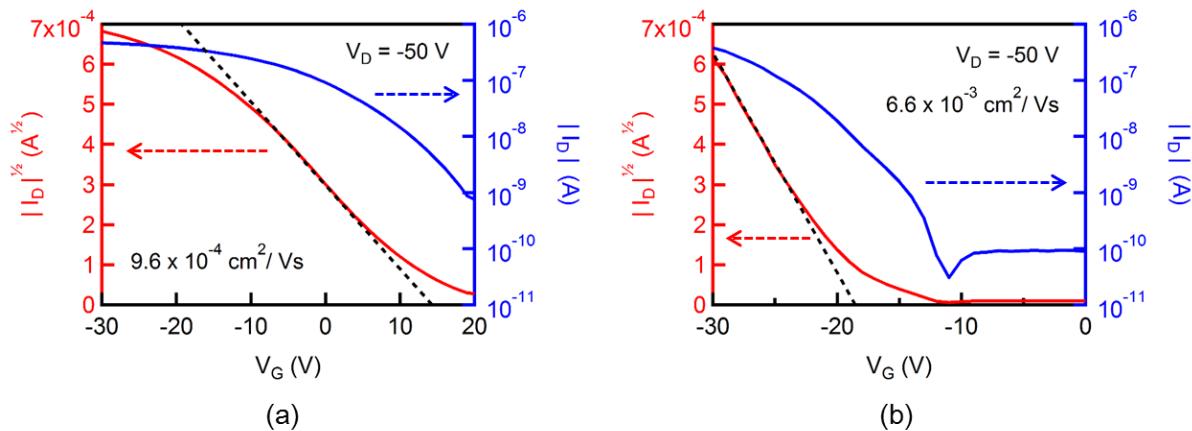


図 4.12 作製したトランジスタ素子の(a)蒸気処理前および(b)蒸気処理後の伝達特性

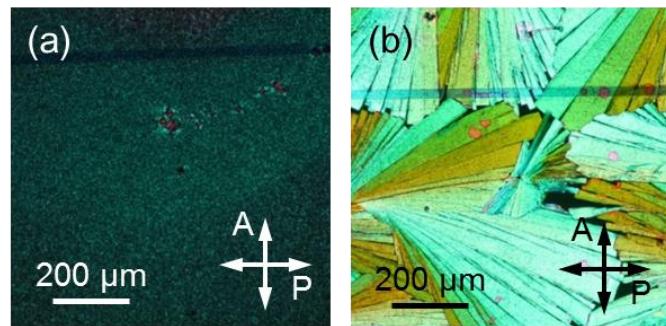


図 4.13 作製したトランジスタ素子の(a)蒸気処理前および(b)蒸気処理後の偏光顕微鏡像

以上のように、 $C_6PcH_2$ 薄膜への溶媒蒸気処理による薄膜の結晶性の向上が、薄膜中の正孔移動度の改善に有効であることが明らかになった。

#### 4.4 結言

本章では、結晶多形を示す有機半導体  $C_6PcH_2$  の薄膜について溶媒蒸気処理を行った際の、薄膜中の結晶構造に対する影響について調べ、薄膜の結晶性の向上、電気特性の改善について検討を行った。これより得られた知見をまとめ、以下に示す。

1. 溶媒蒸気雰囲気下の  $C_6PcH_2$  薄膜において、溶液状態を介した針状結晶から板状結晶への転移、並びに板状結晶の単結晶成長が起こることを見出した。針状および板状の結晶は、 $C_6PcH_2$  の互いに異なった結晶構造である  $\alpha$  相および  $\beta$  相にそれぞれ対応することを示し、溶媒雰囲気下において準安定相である  $\alpha$  相から安定相である  $\beta$  相への溶液状態を介した結晶構造の変化が起こることを明らかにした。
2.  $C_6PcH_2$  薄膜への溶媒蒸気処理による  $\alpha$  相から  $\beta$  相への結晶構造の変化について膜厚依存性を検討し、膜厚の増加に従って薄膜中における  $\beta$  相への変化が支配的になることを明らかにした。
3. ガラスサンドイッチセル中の  $C_6PcH_2$  層に対する溶媒蒸気処理効果について検討し、薄膜と同様に  $\alpha$  相から  $\beta$  相への結晶構造の変化が起こることを明らかにし、結晶構造の変化に必要な溶液状態の保持の観点で結晶成長メカニズムを検討した。
4.  $C_6PcH_2$  薄膜を用いた薄膜トランジスタ素子の電気特性より薄膜中の正孔移動度の測定を行い、溶媒蒸気処理による薄膜中の正孔移動度の向上を明らかにした。



---

## 第5章 結論

本博士論文では、可溶性を有する導電性高分子や低分子系有機半導体の薄膜におけるキャリア移動度の改善を目的として、有機半導体材料の液晶性を活用した薄膜作製手法に特に注目し、薄膜中の分子配向制御、結晶性の向上について検討を行った。第2章から第4章の結論を以下にまとめるとめる。

第2章では、分子配向を有する薄膜の作製手法の一つとして、溶液の塗布形状を制御する手法に着目し、液晶性を示す導電性高分子薄膜における分子配向制御やメカニズム、また、分子配向や結晶性、電気特性に対する熱処理効果について検討した。

溶液塗布形状を制御し作製した導電性高分子 poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT) の薄膜において、薄膜形成時の異方的な溶媒揮発に由来する、薄膜の長軸方向に平行な分子主鎖の配向を明らかにした。また、薄膜中の分子配向および結晶性に対する熱処理効果について検討を行い、熱処理による薄膜中の分子配向の一軸性の向上、薄膜中のラメラ積層構造の改善を明らかにした。pBTTT 薄膜を用いて薄膜トランジスタ素子を作製することで、薄膜中の正孔移動度の異方性や熱処理効果について検討を行い、分子配向に起因する薄膜中の正孔移動度の異方性、および熱処理による正孔移動度の改善を明らかにした。

第3章では、有機半導体薄膜中の結晶性の改善に有効な手法の一つである加熱スピンドルコート法に着目し、液晶性を示すフタロシアニン誘導体 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine ( $C_6PcH_2$ ) の薄膜作製に同手法を利用した際の、薄膜中の分子配向や結晶性、電気特性に与える影響について検討を行った。

作製温度を  $C_6PcH_2$  が液晶相を示す温度に制御することで、 $C_6PcH_2$  のヘキサゴナルカラムナー構造のカラム軸方向が一様に配向することを明らかにした。また、薄膜中における  $C_6PcH_2$  分子は、カラム軸に対し一定のチルト角を有することを明らかにした。液晶相温度において作製した  $C_6PcH_2$  薄膜においては、冷却時に熱収縮によってクラックが生成するが、導電性高分子 poly(3-hexylthiophene) を混合することで、 $C_6PcH_2$  の分子配向を維持したクラックの抑制が可能であることを見出した。混合薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子において正孔移動度の評価を行い、加熱スピンドルコート法が薄膜中の正孔移動度の向上に有効であることを明らかにした。

第4章では、結晶多形を示す有機半導体材料の薄膜に対する溶媒蒸気処理効果に着目し、結晶多形を示す  $C_6PcH_2$  の薄膜に溶媒蒸気処理を行った際の、薄膜中の結晶性に対する効果につい

---

---

て検討を行った。

溶媒蒸気処理により、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>の結晶多形であるα相からβ相への変化およびβ相結晶の単結晶成長が起こることを明らかにした。溶媒蒸気雰囲気下で薄膜中に生じた溶液状態を介して結晶多形間の転移が起こったと考えられ、転移機構について結晶多形間の異なった溶解度を用いて説明した。また、C<sub>6</sub>PcH<sub>2</sub>薄膜を半導体層に用いた薄膜トランジスタ素子の電気特性における溶媒蒸気処理効果を測定し、溶媒蒸気処理による薄膜中の結晶性の向上およびα相からβ相への結晶構造の変化が薄膜中の正孔移動度の改善に有効であることを示した。

以上の結果より、有機半導体の液晶性を活用した薄膜の作製が、薄膜中における分子配向制御や結晶性の向上、またキャリア移動度の改善に有効であることを示した。これらは、簡便なプロセスによる電子デバイスの高性能化に寄与する知見であると考えられる。

---

## 謝辞

本論文を結ぶにあたり、終始御親切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学の尾崎雅則教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の執筆にあたり、御親切な御助力を頂きました大阪大学の森勇介教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。また、著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中、御親切な御指導を賜りました大阪大学の伊藤利道教授、片山光浩教授、栖原敏明教授、近藤正彦教授、森伸也教授、八木哲也教授、大森裕名誉教授、谷口研二名誉教授、森田清三名誉教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、直接の御親切な御指導と御教示を賜りました大阪大学の藤井彰彦准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多くの御指導や御助言を賜りました産業技術総合研究所の清水洋博士、米谷慎博士、大阪大学の吉田浩之助教、梶井博武助教、久保等助教、川山巖准教授、WDB(株)派遣研究員の上門敏也博士、井谷弘道氏、大阪大学大学院博士研究員の Dao Quang Duy 博士に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行にあたり多くの御協力を頂きました JNC 株式会社の三宅康雄博士、日東電工株式会社の堀哲郎博士、ポリプラスチックス株式会社の山崎修幸博士、株式会社豊田中央研究所の松井崇行博士、ローム株式会社の内海秀之氏、株式会社 NTT ドコモの林健氏、堀場製作所株式会社の齋藤崇志氏、パナソニック株式会社の中野翔平氏、大阪大学大学院博士後期課程学生の大森雅志氏、大阪大学大学院博士前期課程学生の宇野貴志氏、Ramananarivo Mihary Fiderana 氏、臼井稔喜氏、大阪大学学生の安西佑策氏、秘書の松本光子氏、西川千恵子氏、並びに尾崎研究室の諸先輩、諸氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

最後に、本研究は筆者の学生生活および研究活動に理解と援助を惜しまず御協力下さった両親や家族に支えられたものであることを記し、心から感謝の言葉を申し上げます。

---

## 参考文献

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga “Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex”, *Nature* **173** (1954) 168.
  - [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$ ”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578.
  - [3] 吉野勝美, 小野田光宣『高分子エレクトロニクス』コロナ社 (1996).
  - [4] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger “Solitons in Polyacetylene”, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1698.
  - [5] W. Warta and N. Karl “Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities”, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 1172.
  - [6] J. G. Simmons “Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems”, *Phys. Rev.* **155** (1967) 657.
  - [7] 安達千波矢 編『有機半導体のデバイス物性』講談社 (2012).
  - [8] 谷忠昭『有機半導体の物性の評価と理論およびデバイス応用』情報機構 (2011).
  - [9] H. Bässler “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors: A Monte Carlo Simulation Study”, *Phys. Stat. Sol. B* **175** (1993) 15.
  - [10] M. A. Abkowitz, J. S. Facci, W. W. Limburg, and J. F. Yanus “Electronic transport in a model tetraphenylbenzidine main-chain polymer: Direct comparison of time-of -flight hole drift mobility and electrochemical determinations of hole diffusion”, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6705.
  - [11] R. A. Marcus “Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment”, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 599.
  - [12] 液晶便覧編集委員会編『液晶便覧』丸善出版 (2000), Chap. 2.
  - [13] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase “Polymer field-effect transistors by a drawing method”, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4608.
  - [14] M. Onoda, Y. Manda, and K. Yoshino “Anisotropy of Absorption and Photoluminescence Spectra of Stretched Poly(3-alkylthiophene)”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1490.
  - [15] M. Hamaguchi and K. Yoshino “Polarized electroluminescence from rubbing-aligned poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylenevinylene) films”, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3381.
-

- 
- [16] M. Fujimoto, M. Ishida, A. Fujii, Y. Sakamoto, N. Fujita, S. Shinkai, and M. Ozaki “Optical and electrical anisotropies of polydiacetylene derivative film aligned by shear stress”, *Synth. Met.* **159** (2009) 871.
- [17] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase “Highly polarized polymer light-emitting diodes utilizing friction-transferred poly(9,9-dioctylfluorene) thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 243503.
- [18] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo “A glass-forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications”, *Adv. Mater.* **9** (1999) 798.
- [19] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, and D. D. C. Bradley “Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase”, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 406.
- [20] J. C. Wittmann and P. Smith “Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials”, *Nature* **352** (1991) 414.
- [21] X. L. Chen, Z. Bao, B. J. Sapjeta, A. J. Lovinger, and B. Crone “Polarized Electroluminescence from Aligned Chromophores by the Friction Transfer Method”, *Adv. Mater.* **12** (2000) 344.
- [22] J. Oguma, R. Kawamoto, H. Goto, K. Itoh, and K. Akagi “Magnetically forced alignment of liquid crystalline aromatic conjugated polymers and their electrical and optical anisotropies”, *Synth. Met.* **119** (2001) 537.
- [23] Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, and S. C. B. Mannsfeld “Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films”, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2145.
- [24] V. Vohra, G. Arrighetti, L. Barba, K. Higashimine, W. Porzio, and H. Murata “Enhanced Vertical Concentration Gradient in Rubbed P3HT:PCBM Graded Bilayer Solar Cells”, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 1820.
- [25] R. Zhu, A. Kumar, and Y. Yang “Polarizing Organic Photovoltaics”, *Adv. Mater.* **23** (2011) 4193.
- [26] 岩佐義宏, 竹延大志 “基礎講座 有機トランジスタ”, *応用物理* **77** (2008) 432.
- [27] G. H. Heilmeier and L. A. Zanoni “Surface studies of  $\alpha$ -copper phthalocyanine films”, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 603.
- [28] K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi “Field Effect Measurement of Organic Dye Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1983) 130.
-

- 
- [29] D. I. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson “Pentacene-based organic thin-film transistors”, *IEEE Trans. Electron Devices* **44** (1997) 1325.
- [30] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa “Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels”, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 102120.
- [31] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, and T. N. Jackson “Organic Field-Effect Transistors from Solution-Deposited Functionalized Acenes with Mobilities as High as  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ”, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4986.
- [32] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui “Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 15732.
- [33] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, *Nature* **401** (1999) 685.
- [34] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, Weimin Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney “Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility”, *Nat. Mater.* **5** (2006) 328.
- [35] M. Funahashi “Development of Liquid-Crystalline Semiconductors with High Carrier Mobilities and Their Application to Thin-film Transistors”, *Polym. J.* **41** (2009) 459.
- [36] 半那純一 “液晶性有機半導体の開発 -液晶物質における伝導とそのデバイス応用”, *液晶* **16** (2012) 112.
- [37] K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka “Schottky gate static induction transistor using copper phthalocyanine films”, *Thin Solid Films* **331** (1998) 51.
- [38] T. Takano, H. Yamauchi, M. Iizuka, M. Nakamura, and K. Kudo “High-Speed Operation of Vertical Type Organic Transistors Utilizing Step-Edge Structures”, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 071501.
- [39] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann “Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors”, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4436.

- 
- [40] R. Tamura, E. Lim, T. Manaka, and M. Iwamoto “Analysis of pentacene field effect transistor as a Maxwell-Wagner effect element”, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 114515.
- [41] L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus “Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors”, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6129.
- [42] V. Podzorov “Charge Carrier Transport in Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors”, in *Organic Field-Effect Transistors*, ed. Z. Bao and J. Locklin (CRC Press, 2007), Chap. 2.
- [43] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, and K. Yase “Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors”, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 5088.
- [44] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend “General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors”, *Nature* **434** (2005) 194.
- [45] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 1981) 2nd ed., Chap. 6.
- [46] J. Zaumseil and H. Sirringhaus “Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors”, *Chem. Rev.* **107** (2007) 1296.
- [47] 中村雅一 “有機薄膜トランジスタ -基礎と現状-”, 日本画像学会誌 **45** (2006) 40.
- [48] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, T. N. Jackson, P. V. Necliudov, and M. S. Shur “An experimental study of contact effects in organic thin film transistors”, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 024509.
- [49] H. Nishizawa and Y. Majima “Analytical Model of Organic Field-Effect Transistor Based on Gradual Channel Approximation with Field-Dependent Mobility”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L27.
- [50] N. Yamasaki, Y. Miyake, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki “Solution Flow Assisted Fabrication Method of Oriented  $\pi$ -Conjugated Polymer Films by Using Geometrically-Asymmetric Sandwich Structures”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 020205.
- [51] I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, and W. Zhang “Semiconducting Thienothiophene Copolymers: Design, Synthesis, Morphology, and Performance in Thin-Film Organic Transistors”, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 1091.
- [52] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito “Surface-energy-dependent field-effect mobilities up to  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  for polymer thin-film transistor” *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 024516.
-

- 
- [53] J. Jang, S. Nam, K. Im, J. Hur, S. N. Cha, J. Kim, H. B. Son, H. Suh, M. A. Loth, J. E. Anthony, J.-J. Park, C. E. Park, J. M. Kim, and K. Kim “Highly Crystalline Soluble Acene Crystal Arrays for Organic Transistors: Mechanism of Crystal Growth During Dip-Coating”, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 1005.
- [54] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”, *Nature* **389** (1997) 827.
- [55] P. Brocorens, A. V. Vooren, M. L. Chabiny, M. F. Toney, M. Shkunov, M. Heeney, I. McCulloch, J. Cornil, and R. Lazzaroni “Solid-State Supramolecular Organization of Polythiophene Chains Containing Thienothiophene Units”, *Adv. Mater.* **21** (2009) 1193.
- [56] H. Iino and J. Hanna “Availability of Liquid Crystallinity in Solution Processing for Polycrystalline Thin Films”, *Adv. Mater.* **23** (2011) 1748.
- [57] Y. Miyake, Y. Shirakawa, K. Okada, H. Monobe, T. Hori, N. Yamasaki, H. Yoshida, M. J. Cook, A. Fujii, M. Ozaki, and Y. Shimizu “High carrier mobility up to  $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in Non-peripheral octahexyl phthalocyanine” *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 021604.
- [58] Y. Diao, B. C.-K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stolenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao “Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains”, *Nat. Mater.* **12** (2013) 665.
- [59] C. Müller, M. Aghamohammadi, S. Himmelberger, P. Sonar, M. Garriga, A. Salleo, and M. Campoy-Quiles “One-step macroscopic alignment of conjugated polymer systems by epitaxial crystallization during spin-coating”, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 2368.
- [60] C. W. Sele, B. K. C. Kjellander, B. Nielsen, M. J. Thornton, J. B. P. H. van der Putten, K. Myny, H. J. Wondergem, A. Moser, R. Resel, A. J. J. M. van Breemen, N. van Aerle, P. Heremans, J. E. Anthony, and G. H. Gelinck “Controlled deposition of highly ordered soluble acene thin films: effect of morphology and crystal orientation on transistor performance”, *Adv. Mater.* **21** (2009) 4926.
- [61] I. Chambrier, M. J. Cook, M. Helliwell, and A. K. Powell, “X-ray crystal structure of a mesogenic octa-substituted phthalocyanine”, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1992) 444-445.
- [62] M. Yoneya, T. Makabe, A. Miyamoto, Y. Shimizu, Y. Miyake, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki “Tilt orientationally disordered hexagonal columnar phase of phthalocyanine discotic liquid crystals”, *Phys. Rev. E* **89** (2014) 062505.

- 
- [63] N. Yamasaki, T. Saito, J. Kim, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, and M. Ozaki “Monodomain planar alignment of 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine by melt growth method”, *Thin Solid Films* **554** (2014) 99.
- [64] K. Asare-Yeboah, R. M. Frazier, G. Szulczewski, and D. Li “Temperature gradient approach to grow large, preferentially oriented 6,13-bis(triisopropylsilyl ethynyl) pentacene crystals for organic thin film transistors”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **32** (2014) 052401.
- [65] T. Masuda, T. Hori, K. Fukumura, Y. Miyake, Q. D. Dao, T. Hayashi, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, and M. Ozaki “Photovoltaic properties of 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanine doped polymer bulk heterojunction solar cells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 02BK15.
- [66] M. Ohmori, C. Nakano, T. Higashi, T. Miyano, N. Tohnai, A. Fujii, and M. Ozaki “Single Crystal Growth and X-ray Structure Analysis of Non-Peripheral Octahexyl Phthalocyanine”, submitted to *J. Mater. Chem. C*
- [67] V. Kittichungchit, T. Hori, H. Moritou, H. Kubo, A. Fujii, and M. Ozaki “Effect of solvent vapor treatment on photovoltaic properties of conducting polymer/C<sub>60</sub> interpenetrating heterojunction structured organic solar cell”, *Thin Solid Films* **518** (2009) 518.
- [68] T. Hori, H. Moritou, N. Fukuoka, J. Sakamoto, A. Fujii, and M. Ozaki “Photovoltaic Properties in Interpenetrating Heterojunction Organic Solar Cells Utilizing MoO<sub>3</sub> and ZnO Charge Transport Buffer Layers”, *Materials* **3** (2010) 4915.
- [69] E. Garcia, S. Veesler, R. Boistelle, and C. Hoff “Crystallization and dissolution of pharmaceutical compounds: An experimental approach”, *J. Cryst. Growth* **198** (1999) 1360.

---

## 研究業績

### 学術雑誌発表論文

1. Takuya Higashi, Naoyuki Yamasaki, Hideyuki Utsumi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki  
“Anisotropic Properties of Aligned  $\pi$ -conjugated Polymer Films Fabricated by Capillary Action and Their Post-Annealing Effects”  
Applied Physics Express, Vol. 4, No. 9, pp. 091602-1 - 091602-3 (2011).
2. Takuya Higashi, Naoyuki Yamasaki, Hideyuki Utsumi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki  
“Thermal Annealing Effects on Optical Anisotropy of Aligned Thiophene-based  $\pi$ -conjugated Polymer Films Fabricated by Capillary Action”  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, No. 2, pp. 02BK11-1 - 02BK11-4 (2012).
3. Takuya Higashi, Mihary Fiderana Ramananarivo, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Polymer Blend Effects on Mesogenic Phthalocyanine Derivative Films Fabricated by Heated Spin-Coating Method”  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, No. 4, pp. 04DK08-1 - 04DK08-4 (2015).
4. Quang-Duy Dao, Lydia Sosa-Vargas, Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Hiromichi Itani, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki  
“Efficiency enhancement in solution processed small-molecule based organic solar cells utilizing various phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles”  
Organic Electronics, Vol. 23, pp. 44-52 (2015).
5. Takuya Higashi, Mihary Fiderana Ramananarivo, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Macroscopically Aligned Molecular Stacking Structures in Mesogenic Phthalocyanine Derivative Films Fabricated by Heated Spin-coating Method”  
Thin Solid Films, Vol. 594, pp. 1-4 (2015).

- 
6. Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Mihary Fiderana Ramananarivo, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Single crystal growth in spin-coated films of polymorphic phthalocyanine derivative under solvent vapor”  
APL Materials, Vol. 3, pp. 126107-1 - 126107-6 (2015).

## 国際学会発表

1. Takuya Higashi, Naoyuki Yamasaki, Hideyuki Utsumi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Thermal Annealing Effects on Aligned  $\pi$ -Conjugated Polymer Films Fabricated by Capillary Action” (P-10-2) (Poster Presentation)  
International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), Aichi Industry & Labor Center, Nagoya, Japan, September 28-30, 2011.
2. Naoyuki Yamasaki, Takuya Higashi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Thermal Annealing Effects on Aligned Polymer films Fabricated by a Solution Flow Assisted Method” (PP-174) (Poster Presentation)  
International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -10), Beijing, China, October 13-17, 2011.
3. Takuya Higashi, Naoyuki Yamasaki, Hideyuki Utsumi, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Fabrication of Aligned Liquid-crystalline  $\pi$ -Conjugated Polymer Films by Controlling Solution-casting Patterns” (PI-56) (Poster Presentation)  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012), Atlanta, Georgia, USA, July 8-13, 2012.
4. Masashi Ohmori, Takuya Higashi, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Study on Molecular Packing Structure of Mesogenic Octa-Hexyl Substituted Phthalocyanine Thin Film by X-ray Diffraction Analysis” (PI-36) (Poster Presentation)  
11th International Conference on Nano-molecular Electronics (ICNME 2014), Kobe International Conference Center, Hyogo, Japan, December 17-19, 2014.

- 
5. Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Mihary Fiderana Ramananarivo, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Fabrication of Liquid-Crystalline Non-Peripheral Octahexylphthalocyanine Films by Heated Spin-Coating” (Q3.32) (Poster Presentation)  
2014 MRS Fall Meeting, Hynes Convention Center, Boston, USA, November 30 - December 5, 2014.
  
  6. Takuya Higashi, Mihary Fiderana Ramananarivo, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Polymer Blend Effects on Mesogenic Phthalocyanine Films Fabricated by Heated Spin-Coating Method” (PP-70) (Poster Presentation)  
International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -12), Seattle, USA, July 19-24, 2015.
  
  7. Takuya Higashi, Masashi Ohmori, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki  
“Single Crystal Film Growth of a Phthalocyanine Derivative by Solvent-Vapor Treatments” (PP-58) (Poster Presentation)  
13th European Conference on Molecular Electronics (ECME2015), Strasbourg, France, September 1-5, 2015.

## 国内学会発表

1. 東卓也, 山崎修幸, 内海秀之, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「キャピラリ効果を利用した導電性高分子配向膜の作製と光学的・電気的異方性」(30p-V-7) (口頭発表)  
第 72 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2011/8/29-9/2) 山形大学
  
2. 東卓也, 山崎修幸, 内海秀之, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「キャピラリ効果による導電性高分子配向膜の作製および熱処理効果」(30A4-20) (ポスター発表)  
電気関係学会関西支部連合大会 (2011/10/29-30) 兵庫県立大学
  
3. 山崎修幸, 金載錡, 内海秀之, 東卓也, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「有機半導体配向膜の作製法と物性評価」(口頭発表)  
電気材料技術懇談会 (2011/12/14) 中央電気俱楽部

- 
4. 東卓也, 大森雅志, Mihary Fiderana Ramananarivo, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「加熱スピノコート法を用いた液晶性フタロシアニン薄膜の作製及び基礎物性評価」  
(18a-A5-11) (口頭発表)  
第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2014/9/17-20) 北海道大学
  5. 東卓也, Mihary Fiderana Ramananarivo, 大森雅志, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「加熱スピノコート法による液晶性フタロシアニン配向膜の作製」(OME2014-41) (口頭発表)  
電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (2014/10/10) 大阪大学中之島センター  
一
  6. 大森雅志, 東卓也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「Non-peripheral 型ヘキシルフタロシアニン薄膜における X 線構造解析」  
電気関係学会関西連合大会 (2014/11/23-24) 奈良先端科学技術大学院大学  
(電気関係学会関西支部連合大会奨励賞 受賞)
  7. 東卓也, Mihary Fiderana Ramananarivo, 大森雅志, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「液晶性フタロシアニンの加熱スピノコート薄膜における導電性高分子混合効果」(11p-D2-6) (口頭発表)  
第 62 回 応用物理学会春季学術講演会 (2015/3/11-14) 東海大学
  8. 大森雅志, 東卓也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「アルキル鎖長の異なる液晶性フタロシアニンの薄膜 X 線構造解析」(14a-D14-2) (口頭発表)  
第 62 回 応用物理学会春季学術講演会 (2015/3/11-14) 東海大学
  9. 東卓也, 大森雅志, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「溶媒蒸気処理によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」(14p-1E-5) (口頭発表)  
第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2015/9/13-16) 名古屋国際会議場
  10. 大森雅志, 中野知佳, 東卓也, 藤内謙光, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「溶媒蒸気処理によるフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」(16a-2N-2) (口頭発表)  
第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2015/9/13-16) 名古屋国際会議場
  11. 東卓也, 山崎修幸, 内海秀之, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則
-

---

「結晶多形を示すフタロシアニン誘導体の単結晶薄膜成長」(G6-9) (口頭発表)  
電気関係学会関西支部連合大会 (2015/11/14-15) 摂南大学

## 受賞

1. 電気関係学会関西連合大会奨励賞 (平成 26 年 11 月 24 日)  
大森雅志, 東卓也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「Non-peripheral 型ヘキシルフタロシアニン薄膜における X 線構造解析」

## 採択

1. 平成 25 年度日本学術振興会特別研究員 DC1 (25・82)  
「溶液塗布による有機半導体配向膜の新規作製手法および発光素子の高機能化に関する研究」

## その他

1. 東卓也, 山崎修幸, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「キャピラリ効果を用い作製したチオフェン系導電性高分子配向膜における熱処理効果」  
電子情報通信学会 信学技報 vol.112, no. 304, pp. 11
2. 東卓也, ミハリ フィデラナ ラマナナリヴォ, 大森雅志, 吉田浩之, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「加熱スピンドル法による液晶性フタロシアニン配向膜の作製」  
電子情報通信学会 信学技報 vol.114, no. 241, pp. 21