

プラスチックに数層の分子配向膜を形成する手法の開発とその応用に成功
～基板を選ばず分子配向膜を形成できるため、
フレキシブルエレクトロニクスへの応用に期待～

1. 発表者：

- 横田 知之 (Ph.D) (東京大学 大学院工学系研究科 講師)
染谷 隆夫 (Ph.D) (東京大学 大学院工学系研究科 教授／科学技術振興機構 ERATO 研究総括)
福島 孝典 (Ph.D) (東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 教授)
梶谷 孝 (Ph.D) (東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 特任准教授／理化学研究所 放射光科学総合研究センター 客員研究員)
関谷 毅 (Ph.D) (大阪大学 産業科学研究所 先進電子デバイス研究分野 教授)

2. 発表のポイント：

- ◆従来の技術では困難であったプラスチックなどのさまざまな基板の上に数層の分子配向膜を実現し、分子配向膜を形成することで、基板の表面エネルギー制御に成功しました。
- ◆分子配向膜を有機トランジスタの絶縁膜上に形成することで、有機トランジスタ、集積回路の駆動電圧の低減をはじめとした高性能化を実現しました。
- ◆分子の末端基を設計することで、プラスチック表面にさまざまな機能を付加できるようになり、高性能・高機能なフレキシブルエレクトロニクスの実現が期待されます。

3. 発表概要：

JST戦略的創造研究推進事業の一環として、東京大学の横田 知之 講師、染谷 隆夫 教授、東京工業大学の福島 孝典 教授、梶谷 孝 特任准教授、大阪大学の関谷 毅 教授らのグループは、プラスチック基板上に自己組織化単分子膜のような数層からなる分子配向膜の形成手法を開発し、有機集積回路への応用に成功しました。

フレキシブルエレクトロニクスは、次世代のエレクトロニクスとして非常に注目を集めています。しかしながら、プラスチック基板上には金属や酸化物のように、薄い均一な分子配向膜（微細な溝のある板）を形成する技術がないために、エレクトロニクスの高性能化・高機能化が難しいという問題点がありました。本研究グループは、二次元に配向する3枚羽プロペラ状の分子であるトリプチセンを用いることで、プラスチック基板上に数層の分子配向膜を形成することに成功しました。さらに、この技術を有機集積回路に用いると、デバイスの電気特性が向上しました。今後、トリプチセンの分子設計を行うことで、新規分子デバイス創出など多様な応用展開が期待されます。

本研究成果は、2017年12月18日（イギリス時間）に「Nature Nanotechnology」誌のオンライン速報版で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究プロジェクトによって得られました。

JST 戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究 (ERATO)

研究プロジェクト 「染谷生体調和エレクトロニクスプロジェクト」

研究総括 染谷 隆夫 (東京大学 大学院工学系研究科 教授)

研究期間 平成 23 年 8 月～平成 29 年 3 月

上記研究プロジェクトでは、シリコンに代表される従来の無機材料に代わり、柔らかく、かつ生体との適合が期待できる有機材料に着目し、生体とエレクトロニクスを調和させ融合する全く新しいデバイスの開発の実現を目指しています。

4. 発表内容：

フレキシブルエレクトロニクスは、従来のエレクトロニクスにはない柔軟性や軽さを活かして、曲がるディスプレイ、大面積センサなどへの応用が盛んに研究されています。研究グループはこれまで、アルミ酸化膜と自己組織化単分子膜（SAM）（注 1）を用いることで、低電圧駆動可能な有機トランジスタや集積回路などを開発してきました。しかし、アルミ酸化膜はプラスチックなどのポリマー材料と比べて硬いという問題点があり、フレキシブルエレクトロニクスの長所を活かしきれていませんでした。

有機トランジスタは、電極、ゲート絶縁層、有機半導体層などからなる多層構造から構成されます（図 1）。デバイスの性能は、有機半導体層の性能に大きく依存するため、ゲート絶縁膜上に有機半導体分子をどのように成膜させるかが重要になります。ゲート絶縁膜として金属酸化物を用いた既存のデバイスでは、金属酸化物表面を SAM で修飾すると、修飾しない場合と比べてデバイス性能が向上することが知られていました。これは、SAM によって金属表面の性質が改質されるため、表面上で結晶性の高い有機半導体層が形成されやすくなるためです。しかし、ポリマー薄膜をゲート絶縁層に用いた場合では、SAM を利用することができません。なぜならポリマー薄膜は、金属酸化物がもつような、SAM と結合する足場がないからです。このため、ポリマー絶縁膜を用いたフレキシブルデバイスの性能を向上させることは困難でした。

研究グループは、この課題を解決するために、独自に開発した「三脚型トリプチセン（注 2、文献 1）」をポリマー表面の修飾に利用しました。この三脚型トリプチセンは、3 枚のベンゼン環が 120 度の角度で配列したトリプチセンと呼ばれるプロペラ型分子の骨格上に、位置を制御して SAM 分子と類似のアルキル鎖が複数導入されています（図 2）。三脚型トリプチセンは、自己集合によって、プロペラ部位が入れ子状に密に詰まった二次元シート構造を形成する能力があります。そのため、SAM の場合とは大きく異なり、三脚型トリプチセンと基板表面との間に結合がなくても、ポリマーを含む多種多様な基板上で、構造規則性と配向性の高い薄膜を形成することができます。

この分子配向膜を形成したさまざまな基板の表面物性を理研ビームライン「BL45XU」を用いて評価したところ、ポリマー基板、酸化物基板などの種類に依らずに同等の表面エネルギー（注 3）を示すことが分かりました。一方で、分子配向膜を形成しない基板では表面エネルギーが異なっており、今回の分子配向膜が基板に依らずに表面エネルギーを一定にできることが分かりました。さらに、この分子配向膜上に有機半導体であるジナフトチエノチオフェン（DNTT）（注 4）を成膜したところ、分子配向膜がない状態と比較して結晶性が向上していることが分かりました。

この技術を有機トランジスタと集積回路に応用したところ、電気特性が劇的に向上することが分かりました。特に、絶縁膜に 30 nm のパリレンと呼ばれるポリマーと 5 nm のトリプチセン分子配向膜を用いた場合には、1 V 以下の低電圧で駆動する有機回路を実現することに成功しました。作製した有機発振回路（注 5）の発振速度は、従来のアルミ酸化膜と自己組織化単分子膜を用いた発振回路と比較して、4 倍以上速い発振速度を示しました。

本研究成果により、さまざまな基板の上にわずか数層の分子配向膜を形成する技術と、フレキシブルエレクトロニクスへの応用を実現しました。今回用いたトリプチセン分子の末端基は

さまざまな官能基に変更することができます。そのため、トリプチセンの分子設計を適切に行うことで、ポリマー基板に機能性を付加することができ、さまざまな高機能、高特性のフレキシブルエレクトロニクスが実現できると期待されます。

本研究成果は、東京大学大学院工学系研究科、科学技術振興機構、東京工業大学、大阪大学産業科学研究所、理化学研究所、ヨハネスケプラー大学の共同研究によるものです。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Nanotechnology」（12月18日、オンライン版）

論文タイトル：A Few-Layer Molecular Film on Polymer Substrates to Enhance the Performance of Organic Devices

著者：Tomoyuki Yokota*, Takashi Kajitani, Ren Shidachi, Takeyoshi Tokuhara, Martin Kaltenbrunner, Yoshiaki Shoji, Fumitaka Ishiwari, Tsuyoshi Sekitani, Takanori Fukushima*, Takao Someya*

DOI 番号：10.1038/s41565-017-0018-6

6. 注意事項：

日本時間 12 月 19 日（火）午前 1 時（イギリス時間：18 日（月）午後 4 時）以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

<研究に関すること>

東京大学大学院工学系研究科 電気系工学専攻

教授 染谷 隆夫（そめや たかお）

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Tel：03-5841-0411 Fax：03-5841-6709

E-mail：someya@ee.t.u-tokyo.ac.jp

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所

教授 福島 孝典（ふくしま たかのり）

〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Tel：045-924-5221 Fax：045-924-5976

E-mail：fukushima@res.titech.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部

古川 雅士（ふるかわ まさし）

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel：03-3512-3528 Fax：03-3222-2068

E-mail：eratowww@jst.go.jp

<報道担当>

東京大学 大学院工学系研究科 広報室
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
Tel : 03-5841-1790 Fax : 03-5841-0529
E-mail : kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門
〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 12-1
Tel : 03-5734-2975 Fax : 03-5734-3661
E-mail : media@jim.titech.ac.jp

科学技術振興機構 広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3
Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432
E-mail : jstkoho@jst.go.jp

理化学研究所 広報室 報道担当
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
Tel : 048-467-9272 Fax: 048-462-4715
E-mail : ex-press@riken.jp

大阪大学 産業科学研究所 広報室
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1-1
Tel : 06-6879-8524 Fax : 06-6879-8524
E-mail : kouhou@sanken.osaka-u.ac.jp

8. 用語解説：

(注1) 自己組織化単分子膜 (SAM)
金属や金属酸化物に結合できる官能基 (トリアルコキシシラン、チオール、ホスホン酸など) をもつ有機分子で、金属や金属酸化物の表面を修飾することにより得られる高い規則構造を有する単分子薄膜。Self-Assembled Monolayer の頭文字をとり、SAM と呼ばれ、SAM 形成に用いられる有機分子は SAM 分子と呼ばれる。

(注2) トリプチセン
3 枚のベンゼン環が 120 度の角度で連結された剛直なプロペラ状分子

文献 1

Rational synthesis of organic thin films with exceptional long-range structural integrity
N. Seiki, Y. Shoji, T. Kajitani, F. Ishiwari, A. Kosaka, T. Hikima, M. Takata, T. Someya, T. Fukushima, Science 2015, 348, 1122–1126

(注3) 表面エネルギー
固体表面への液体の濡れ性 (親和性) などを評価する指標

(注4) ジナフトチエノチオフェン (DNIT)
大気下安定で高い移動度を示す高性能有機半導体材料

(注5) 有機発振回路
電圧を加えることで発振する有機トランジスタを用いた回路

9. 添付資料：

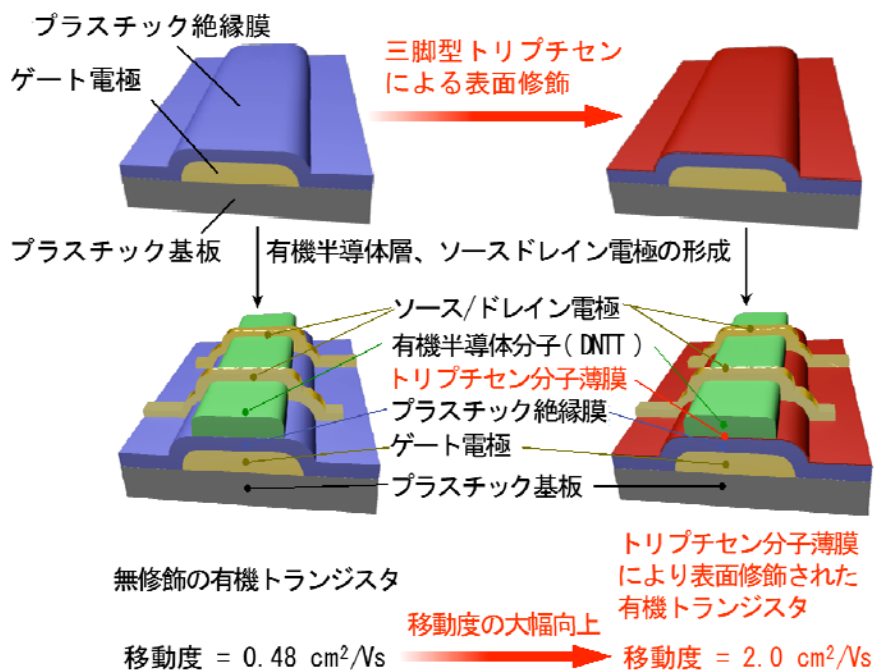


図1 トリプチセン分子を用いた有機トランジスタの絶縁膜表面の修飾
絶縁膜表面をトリプチセン分子で修飾することにより、有機トランジスタの移動度が大幅に向上した。

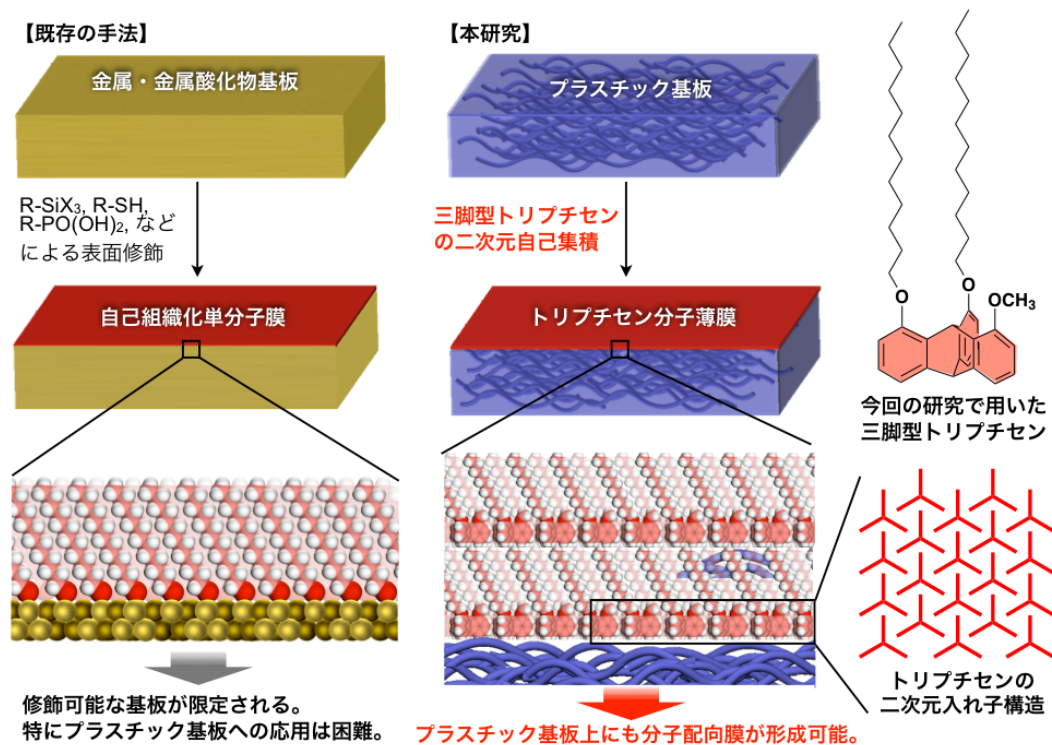


図2 基板上への分子配向膜の形成手法

- (左) 従来の自己組織化単分子膜を用いた手法。金属や酸化膜上に自己組織化的に単分子膜を形成する。
- (右) 本研究で開発したトリブチセン分子を用いた手法。金属や酸化物以外のポリマー上などにも数層からなる分子配向膜を形成できる。