

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06137

研究課題名(和文) 高移動度ミクロン長 共役ポリマー半導体デバイス創成に向けた新規プロセス技術の開発

研究課題名(英文) Development of process technology toward creation of micron-length pi-conjugated polymer semiconductor devices

研究代表者

榎田 知克 (KUSHIDA, Tomokatsu)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任研究員

研究者番号：00759954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体における移動度の指標である小さな有効質量をもつ集合構造体の実現を目的として、有機半導体分子の一部分を共有結合で連結し、それを並べた、低分子-ポリマーハイブリッド型構造の構築を達成した。このような配列構造において、分子の一部を連結した効果により、これまでに報告されている中でも顕著に小さな有効質量を示すことを見出した。また、これらの半導体の薄膜を作製する新規プロセスの開発も行った。これらの成果は、有機半導体の分子設計指針およびデバイス作製プロセスに新たな知見を与えるものであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Construction of molecule-polymer hybrid-type structure, in which semiconducting organic pi-electron skeletons are partially connected with a covalent bond to each other, was achieved to realize the aggregated structures of the organic semiconducting materials possessing a small effective mass. It was actually clarified that such oriented structures show a remarkably small effective masses. In addition, a new process was also developed to fabricate the thin film of the organic semiconducting molecules synthesized in this research. These results should provide an important insight into the molecular design principle and electronic device fabrication process technology.

研究分野：有機化学

キーワード：有機エレクトロニクス 有機化学 有機半導体 パイ共役系 有機電界効果トランジスタ 有効質量

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタや有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクス技術は、有機分子の塗布あるいは印刷プロセスによる低コスト化や大面積化が可能であることや、フレキシブルデバイスの実現といった利点から、これまでの無機半導体を用いた電子技術に置き換わるものとして、学術的のみならず産業的にも非常に注目を集めている分野である。ここで主役となるのが、有機電子系化合物を主体とした有機半導体であり、一分子の電子構造設計から、成膜プロセスの最適化による集合状態における配向制御など、多角的な視点から材料のキャリア移動度向上に向けた研究が日進月歩で進んでいる。しかしながら、研究開始当初までのところ低分子有機半導体の電界効果トランジスタ (OFET) におけるキャリア移動度は数十 cm^2/Vs で頭打ちとなっていた。これは、有機半導体の集合状態が弱い分子間相互作用によるものであり、分子間のキャリア伝導が、分子軌道の重なり依存し効率的でないためであると考えられる。また、多結晶薄膜を半導体として用いた際の結晶ドメイン間のキャリア輸送障壁も材料としての移動度を下げる要因となっている。一方で、装着型端末 (ウェアラブルデバイス) などの次世代技術への応用にあたっては、さらなる高移動度を有する有機半導体材料を用いた素子の開発が不可欠であり、喫緊の課題である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、高移動度有機半導体材料の開発を目指して、集合状態における有機電子系を共有結合で直接連結する、すなわち OFET におけるチャネルを共役ポリマーで架橋することを着想した。これは、移動度低下の一因である分子間の軌道の重なりによるキャリア移動過程を極力廃し、もっぱら化学結合を介してキャリアを輸送することで、飛躍的に高い移動度を達成するというものである。しかしながら、チャネル長に匹敵するほどの長鎖・高分子量のポリマーの合成が困難であることに加え、高分子量化に伴う材料の不溶化や素子基板上での配向の乱れといった課題があり、既存の方法論を用いてはその達成は容易ではない。この課題に対して、基板上で薄膜作成プロセスと同時にポリマー合成 (重合) を行うことを考えた。これの達成により、不溶化や配向秩序の問題を解消しつつ、簡便な素子作成が可能となる。さらに、モノマー単位となる分子を適切に設計することで、二次元共役ポリマーへの展開も指向した。

本研究における高移動度ポリマー OFET 達成の鍵となるのは、合成化学と成膜プロセスの融合である。筆者の所属する研究室では、これまでに低分子有機半導体の結晶性薄膜を基板上に塗布・成膜する新規プロセスを開発している (T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K.

Takimiya, J. Takeya, *Appl. Phys. Exp.* **2009**, 2, 111501., J. Soeda, T. Uemura, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, J. Takeya, *Appl. Phys. Exp.* **2013**, 6, 076503.)。これは、支持板を活用することで、有機半導体溶液の乾固する向きを制御し、結晶の成長方向を揃え均質な結晶性薄膜を作製する手法である。これを活用したポリマーの重合反応と成膜プロセスを一体化させた新規プロセスの構築を目的とした。この新規プロセスが確立できれば、有機半導体の合成から塗布までのプロセスを一元化できることから作業工程の短縮につながるだけでなく、巨大分子量の長鎖ポリマーの高配向化薄膜の作製も可能になると期待される。このように作製したポリマー薄膜を用いた OFET 素子を作製し、その性能評価を行うことで、従来の低分子有機半導体の常識を打ち破る飛躍的な移動度の向上、そして高性能 OFET 素子の創成が達成目標であった。

本研究において、基板上での重合-成膜プロセスを検討する半導体ポリマーの一つとして、ポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) を選択した。P3HT は、共役ポリマーとして代表的な化合物であり、これまでにその構造や半導体特性等について幅広く研究が行われている (R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93., P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20009.)。また、位置選択的な重合反応も確立されており (R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904., A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2004**, 37, 1169.)、本研究における新規プロセスの検討に適した材料であると考えられる。さらに、一次元共役ポリマーで得られた結果を足掛かりとして、二次元共役ポリマー系への展開も目的とした。また、研究期間途中からは、半導体のバンド伝導モデルにおける移動度の指標である有効質量に着目し、これを小さくする新規な分子設計指針に基づいた有機半導体の開発を行った。

3. 研究の方法

(1) 合成 - ポリマー半導体合成のためのモノマーユニットの化学合成ならびにスラスコスケールでのポリマー合成および条件最適化。また、新規分子設計指針に基づいた有機半導体分子 (後述) の化学合成。

(2) 構造解析 - 合成したモノマーや有機半導体分子の結晶中での配列構造を明らかにするための単結晶 X 線構造解析。ならびに、半導体薄膜中での配列構造を明らかにするための X 線回折測定。

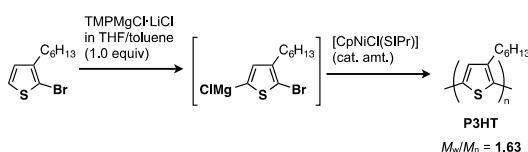
(3) 薄膜作成 - 筆者の所属する研究室で開発された有機半導体の結晶性薄膜を作製する手法である Edge cast 法やイオン液体上での圧縮配向法。ならびに、イオン液体を用いた

新規な有機半導体薄膜作製手法の開発（後述）。

(4)半導体特性評価 - 有機半導体の薄膜作製・電極となる金属の真空蒸着等による有機電界効果トランジスタやダイオードデバイスの作製および性能測定・解析。

4. 研究成果

これまでに報告されている反応（S. Tamba, K. Fuji, H. Meguro, S. Okamoto, T. Tendo, R. Komobuchi, A. Sugie, T. Nishino, A. Mori, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 281.）を活用して、フラスコスケールにおいて高分子量のポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）を合成した（式1）。



式1. ポリ-3-ヘキシルチオフェンの合成

得られたポリマーの同定および分子量分布の決定は、核磁気共鳴分光法（NMR）およびサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって行った。このとき、合成の際に用いる塩基の溶媒を文献に記載されているテトラヒドロフラン（THF）溶液から、THF/トルエン混合溶媒の溶液とすることで、分子量は比較的小さいものの、重量平均分子量/数平均分子量比のより小さなポリマーが得られることが明らかとなった。合成したポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いて、有機電界効果トランジスタを作製した。筆者の所属する研究室ですでに報告しているイオン液体上での圧縮配向法（J. Soeda, H. Matsui, T. Okamoto, I. Osaka, K. Takimiya, J. Takeya, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6430.）によりポリ-3-ヘキシルチオフェンの薄膜を作製し、偏光顕微鏡で観察することで、この薄膜内に結晶性のドメインがあることを確認した。これを、フッ素化されたアルキルシランの自己組織化単分子膜で表面処理したシリコン基板にのせ、アセトニトリルにつけ置きすることでイオン液体を洗い流したのち、コンタクト電極として金を真空蒸着することでトランジスタ素子を作製した。作製した素子は、良好なp型トランジスタ特性を示した。この結果は、共役系ポリマーであるポリ-3-ヘキシルチオフェンが本研究における高分子モチーフとして適当であることを示していると言える。

初年度のポリ-3-ヘキシルチオフェンをモチーフとしたポリマー半導体の成果をもとに二次元系への展開を図った。二次元共役ポリマー構築を目指して、共役系モノマーユニットの合成およびそのポリマー化の検討を行った。しかしながら、目的とするモノマーの化学的な合成が難しく、加えてポリマー化の最適条件を見出すに至らなかった。また、

半導体のバンド伝導モデルにおける移動度の指標に有効質量があり、周期構造中においてこれが小さいことが高移動度材料としての目安となるが、計算化学的手法による検討の結果、有効質量が小さくなる二次元構造モチーフがほとんど見出されないことがわかった。そこで、小さな有効質量をもつ集合構造体の実現を目的として、有機半導体分子の一部を共有結合で連結し、それを並べた、低分子-ポリマーハイブリッド型構造の構築へと展開した（図1）。種々の分子骨格長や側鎖置換基を有する誘導体を合成し、核磁気共鳴分光法（NMR）や質量分析法によりその分子構造を同定した。さらに、合成した種々の誘導体の単結晶を作成し、X線結晶構造解析によりそれらの結晶中での集合構造を明らかとした。その結果、いくつかの誘導体において、分子間で π 軌道の重なりを保ちつつ図1に示したような望んだ配列構造が確認された。さらに、このような配列構造において、分子の一部を連結した効果により、これまでに報告されている有機半導体の中でも顕著に小さな有効質量を示すことを見出した。

従来の低分子有機半導体



高分子(ポリマー)半導体



ハイブリッド型構造

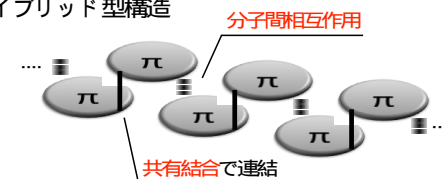


図1. 有機半導体集合体構造における配列構造の模式図

次に、これらの誘導体を半導体層にもちいた電子デバイスを作成するために、これらの化合物の結晶性薄膜を作成する新規プロセスの開発を行った。先に述べたイオン液体上での圧縮配向法を参考に、イオン液体の液滴上に半導体化合物の有機溶媒溶液を1~2滴のせ、アニールによって有機溶媒をゆっくり蒸発させることによって、イオン液体上ないしは中に半導体分子の薄膜が得られることを見出した。このとき、用いるイオン液体のカチオン部の分子構造、対アニオンの種類、半導体化合物を溶解する有機溶媒の選定の組み合わせが重要であることがわかり、条件

の最適化を行った。得られた薄膜の厚みは約 100 nm 程度であり、結晶性および結晶方位については X 線回折測定により確認した。さらに、この薄膜を用いた有機電界効果トランジスタやダイオードデバイスを作製し、半導体特性を評価した。これらの成果は、有機半導体の分子設計指針およびデバイス作製プロセスに新たな知見を与えるものであると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 1 件)

櫛田知克・三谷真人・三津井親彦・青木佑司・村田祥典・四方良二・脇本貴裕・矢野将文・竹谷純一・岡本敏宏

"ピラジン環を有する N 字型縮環 共役分子の合成と半導体特性"

日本化学会第 97 春季年会

2017 年 3 月 18 日

慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜)

[その他]

東京大学大学院新領域創成科学研究科竹谷研究室ホームページ URL : <http://www.organicel.k.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫛田 知克 (KUSHIDA, Tomokatsu)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任研究員

研究者番号 : 00759954