

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288091

研究課題名(和文) 屈曲型π電子コアを基盤とする高性能かつ高熱耐久性塗布型有機半導体の創製

研究課題名(英文) Creation of high performance, high thermally durable, and solution processable organic semiconductors based on bent-shaped pi-electron cores

研究代表者

岡本 敏宏 (Okamoto, Toshihiro)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：80469931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：プリントド・フレキシブルエレクトロニクスに求められる有機半導体材料の要件は、化学的かつ熱的な安定性、印刷プロセス可能な溶解性、高い移動度、デバイスにおける耐久性などである。研究代表者らは本基盤研究において、化学およびデバイス工学の双方からのアプローチにより有機半導体材料の開発に取り組んだところ、有機半導体分子として新しい分子システムであるπ電子系コアに「屈曲」という新たな概念を導入したV字型およびその拡張系であるN字型π電子系分子が上記の条件を満たす新奇な有機半導体分子群であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：The general prerequisites for application to printed and flexible electronics are: 1) high chemical stability; 2) appropriate solubility in common organic solvents; 3) high carrier mobility; 4) high thermal durability in devices. It is noted that this project has developed state-of-the-art organic semiconductors based on bent-shaped pi-conjugated cores such as V- and N-shaped compounds. They are exceptional in satisfying the properties required for printed semiconductor devices, emerge as promising new candidates for the printed and flexible electronics industries.

研究分野：有機半導体科学

キーワード：π電子系材料 有機半導体 高移動度 高熱耐久性 塗布プロセス

1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料はシリコンに代表される無機半導体材料と比べて、安価、軽量、低環境負荷、機械的柔軟性の特長を持つ塗布プロセス可能な半導体であり、トランジスタをはじめとする能動素子に応用する有機エレクトロニクスへの期待が益々高まってきている。

有機半導体分野において、無機半導体であるアモルファスシリコンの移動度である $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える代表的な材料はペンタセンや化学的安定性を向上させたジナフトチエノチオフェン (DNNT) などのいわゆる棒状パイ電子系コアである。これらの分子は結晶中で分子間 C-H $\cdots\pi$ 相互作用により二次元伝導に有利なヘリングボーン型のパッキング構造

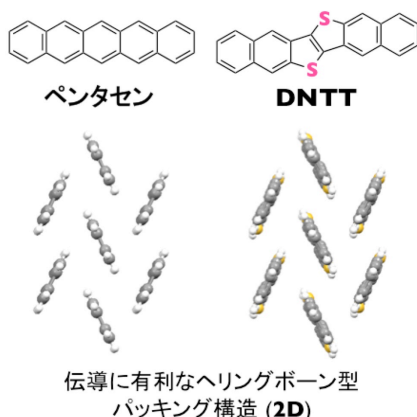


図 1. ペンタセンと DNNT の分子構造と結晶構造。

を形成し、高移動度を実現している (図 1)。しかしながら、棒状に高度に拡張したパイ電子系のため、一般的な有機溶媒に対して難溶解性であり、印刷プロセスなどには適さない。溶解性を向上させるアプローチとして、棒状パイ電子系コアに長鎖アルキル置換基 (炭素数が 10 以上) を導入することである程度の溶解性の改善が実現できている。アルキル鎖の導入はアルキル鎖間相互作用による分子の自己組織化を促進し、分子間の軌道の重なりがよくなり、さらなる高移動度化を可能にしている。(文献 1)。一方で、棒状パイ電子系コアに柔軟性の高い長鎖アルキル鎖を導入するアプローチは分子の長軸方向において回転運動しやすくなり、流動性の高い液晶相へ転移しやすい。実際、デシル基を導入したペンタセンや DNNT はそれぞれ $89 \text{ }^\circ\text{C}$ と $117 \text{ }^\circ\text{C}$ に相転移が観測されており (文献 2, 3)、相転移に伴うデバイス性能の低下が懸念される。実デバイスとして実用化の際には、電極配線やパターンニングのために通常 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ から $200 \text{ }^\circ\text{C}$ の工程を要する。したがって、この問題は非常に深刻である。

以上のことから、これまでの棒状分子骨格からスタートする有機半導体の分子設計・創成技術では、塗布可能にするためのアルキル

鎖の導入、分子の自己組織化による高性能化のために結晶相の熱安定性を犠牲にしている。すなわち、有機デバイスを様々なアプリケーションとして実用化するためには、塗布性と高熱耐久性を併せ持つ高性能有機半導体の開発が急務であり、そのためには、これまでにない新奇な分子設計指針に基づく革新的な分子群の開発が求められる。

2. 研究の目的

研究代表者はこのような背景のもと、ごく最近、有機半導体として新しい分子システムであるパイ電子系コアに「屈曲」という新たな概念を導入した「V字型パイ電子系分子 (V

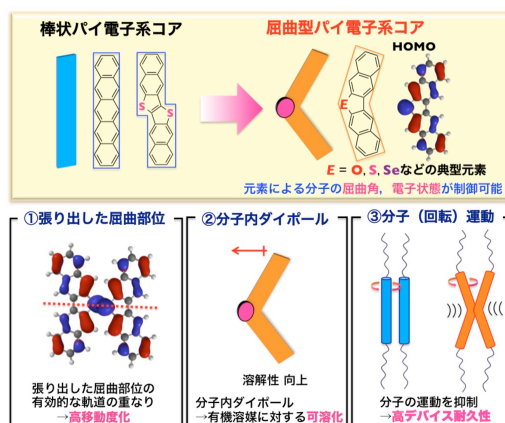


図 2. V字型パイ電子系分子の分子設計指針。

字型パイコア)」(図 2) を設計した。V字型パイコアは、①大きな軌道係数を有する張り出した典型元素 (E) 間の有効的な軌道の重なりによる高移動度化、屈曲させることによる、②溶解性の向上と③分子の回転運動の抑制、すなわち、結晶相の安定化が期待される分子である。また、典型元素 E 部位にさまざまな元素を導入することにより、元素が持つ性質が反映されたパイ電子系、元素のサイズによる分子の形、屈曲具合が異なるパイ電子系が構築できるため、典型元素化学の学術研究の絶好の対象となるパイコアでもある。

そこで、本研究では高性能かつ高熱耐久性塗布型有機半導体の開発することを目標に掲げ、開発済みの合成法により包括的に分子群を合成し、得られる分子群の形状からくる特有の電子状態、相転移挙動、結晶構造解析により明らかになる集合体構造とデバイス特性、物性評価の相関を包括的に検討し、屈曲型分子群の有機半導体材料としての学術基盤を構築することを目的とした。さらに屈曲型分子特有の張り出した典型元素の特徴を活かした機能性半導体材料として検討することも目的として、研究を遂行した。

3. 研究の方法

開発済みの一連の合成法を用いて、各種典型元素架橋屈曲型誘導体であるV字型およびN字型分子の合成とそれらに導入するアルキル鎖などの各種置換基を導入した誘導体への展開を行った。得られる化合物は溶液法や物理気相成長 (Physical Vapor Transport, PVT) 法などの昇華法を用いて、単結晶作製と構造解析を行った。得られる結晶構造の配置から見積もられるトランスファー積分から材料のポテンシャルを吟味し、この段階で有機半導体材料としてのスクリーニングを行った。また、熱分析測定 (DSC 測定) による相転移温度、POM 測定やXRD 測定による液晶相の解析、PYS によるイオン化ポテンシャルの測定を系統的に行った。

開発した新規物質のデバイス評価にあたっては、材料が持つ真のポテンシャルを発揮すべく「単結晶」をベースとしたトランジスタの評価を行った。特に溶液プロセスからの単結晶薄膜の作製はエッジキャスト法により行った (文献4)。用いる塗布溶媒ならび結晶成長温度は有機半導体材料の溶解性を考慮し最適化を行った。トランジスタの特性は半導体パラメータアナライザーにより測定した。

4. 研究成果

酸素および硫黄架橋V字型および屈曲部位を2カ所あるN字型分子群はこれまでの研究ですでに開発済み的手法を用いて合成を行い、無置換体およびアルキル鎖長と位置の異なる各種誘導体を得た。得られた一連の化合物は化学的かつ熱的に安定であり、再結晶や昇華などによる高純度化が可能であった。また、デバイスでの熱耐久性の指標となる結晶相からの相転移温度を見積もったところ、酸

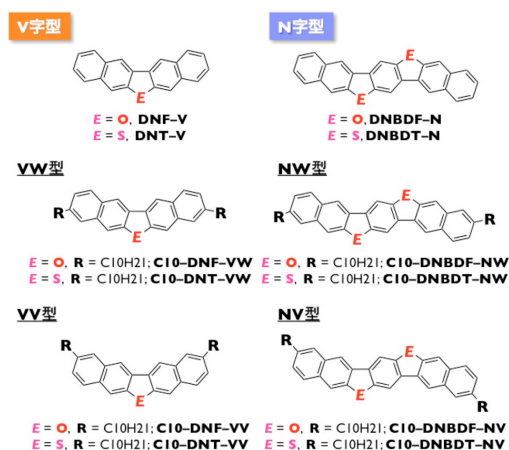


図3. 酸素および硫黄架橋V字型およびN字型分子群の構造。

素架橋体はVV型およびNV型、硫黄架橋体はVW型およびNW型で高温下まで結晶相が保持できる熱耐久性に優れた材料であることが明らかとなった (図3)。

得られた誘導体の集合体構造を明らかに

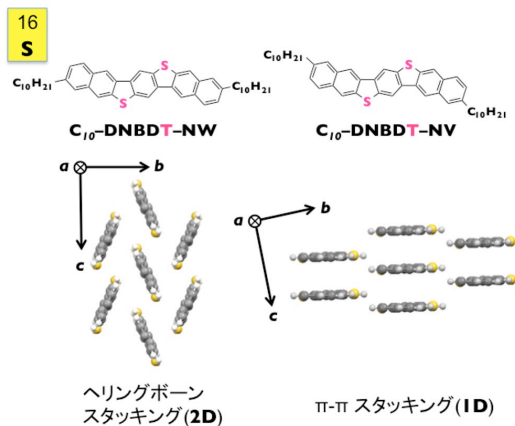


図4. 硫黄架橋N字型分子群の結晶構造。

するために単結晶構造解析を行った。V字型分子群は架橋部位の元素の種類、アルキル鎖長や位置の影響を受けにくく、大部分が二次元伝導に有利なヘリングボーン構造を形成することがわかった。N字型分子群は酸素架橋体ではV字型と同様のヘリングボーン構造を形成したが、硫黄架橋体は酸素架橋体とは異なり、アルキル鎖長と位置の影響を受けやすく、導入するアルキル鎖長等により集合体構造のチューニングが可能であった (図4)。得られた結晶構造を用いて理論計算に基づく2分子間のトランスファー積分を見積もったところ、デシル基を導入したN字型硫黄架橋体は異方性の小さいヘリングボーン構造を形成し、高移動度を示すことが大いに期待された。

そこで、溶液から高い配向性の結晶薄膜を自己組織的に成長させる手法としてエッ

表1. V字型およびN字型分子群の半導体特性

Compounds	μ_{\max} (cm ² /Vs)	μ_{avg} (cm ² /Vs)
C10-DNF-VW	1.1	n.a.
C10-DNT-VW	6.5	4.0
C6-DNT-VW	10	6.2
C10-DNBDT-NW	16	12.1
C10-DNBDF-NV	1.8	1.3

ジキャスト法を適用した。得られた単結晶性薄膜を用いて、トップコンタクトボトムゲート型トランジスタを作製し、半導体特性評価を行ったところ、C10-DNBDT-NWで最高で移動度 16 cm²/Vs を達成した (表1)。特に 10 cm²/Vs を超える移動度を有する C6-DNT-VW および C10-DNBDT-NW について、デバイスでの熱ストレス試験を行ったところ、それぞれ 150 °C と 200 °C まで安定に駆動する塗布可能な有機半導体材料であることを明らかとした。

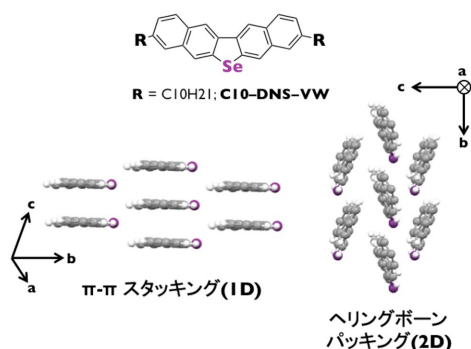


図 5. C10-DNS-VW の結晶構造.

得られた知見に基づき、さらなる高熱耐久性を目指し、新規な屈曲型パイ電子コアを合成し、非常に興味深いことに、100 °C 以上高い結晶相の安定性 (300 °C 以上) を有する化合物の開発に成功した。この化合物について、デバイスでの熱耐久性試験を行ったところ、これまで類をみない高いデバイス熱耐久性を実現した (論文執筆中)。

機能性半導体材料として、架橋部位にセレン元素を導入した分子は硫黄架橋体と同等の移動度に加えて、セレン元素のサイズ効果により、集合体構造がパイスタッキングした移動度が低い結晶相 ($\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) とヘリングボーンスタッキングした移動度が高い結晶相 ($\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の2つの相を持つことがわかった (図 5)。また、表 1 に示したように、酸素架橋体は硫黄架橋体よりも一桁低いアモルファスシリコンと同等の $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える良好な移動度に加えて、軽元素効果による高い固体発光性 ($\Phi_F = 50\%$) を持ち、発光デバイス向け有機半導体材料としても期待が持たれる。

最後に、本基盤研究を通じて、屈曲型パイ電子コア分子群は高性能かつ高熱耐久性塗布型有機半導体材料としての非常に有望であることを明らかとした。さらなる研究の展開として、他の屈曲型分子群の開発およびポリマーへの展開も現在進めている。

<引用文献>

- 1) K. Takimiya, *et al.*, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1222–1225.
- 2) K. Takimiya, *et al.*, 2010, WO2010/098372 A098371.
- 3) K. Ogino *et al.*, *Liq. Cryst.* 34 (2007) 1001.
- 4) J. Takeya *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* 2 (2009) 111501,

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① T. Kubo, R. Häusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui, J. Takeya, “Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing

strain”, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11156. (DOI: 10.1038/ncomms11156) (査読有)

- ② C. Mitsui, Y. Tanaka, S. Tanaka, M. Yamagishi, K. Nakahara, M. Yano, H. Sato, A. Yamano, H. Matsui, J. Takeya, T. Okamoto, “High performance oxygen-bridged N-shaped semiconductors with a stabilized crystal phase and blue luminescence”, *RSC Advances* 6 (2016) 28966–28969. (DOI: 10.1039/C6RA00922K) (査読有)
- ③ S. Sakai, J. Soeda, R. Häusermann, H. Matsui, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Ito, K. Hirose, T. Sekiguchi, T. Abe, M. Uno, J. Takeya, “All solution-processed organic single-crystal transistors with high mobility and low-voltage operation”, *Org. Electron.* 22 (2015) 1–4. (DOI:10.1016/j.orgel.2015.03.015) (査読有)
- ④ J. Soeda, H. Matsui, T. Okamoto, I. Osaka, K. Takimiya, J. Takeya “Highly Oriented Polymer Semiconductor Films Compressed at the Surface of Ionic Liquids for High-Performance Polymeric Organic Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6430–6435. (DOI: 10.1002/adma.201401495) (査読有)
- ⑤ C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, “High-Performance Solution Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase”, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4546–4551. (DOI: 10.1002/adma.201400289) (査読有)
- ⑥ K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, H. Matsui, T. Ueno, Y. Tanaka, M. Yano, T. Matsushita, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, J. Takeya, “Furan Fused V-Shaped Organic Semiconducting Materials with High Emission and High Mobility”, *Chem. Commun.* 50 (2014) 5342–5344. (DOI: 10.1039/C3CC47577H) (査読有)
- ⑦ C. Mitsui, T. Okamoto, H. Matsui, M. Yamagishi, T. Matsushita, J. Soeda, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, “Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]chalcogenophenes: Comprehensive Investigation of the Effect of the Chalcogen Atoms in the Phenacene-Type π Electronic Cores”, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3952–3956. (DOI: 10.1021/cm303376g) (査読有)
- ⑧ T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Matsushita, T. Uemura, J. Takeya, “V-Shaped Organic

- Semiconductors With Solution Processability, High Mobility, and High Thermal Durability”, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6392–6397. (DOI: 10.1002/adma.201302086) (査読有)
- ⑨ K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, “Single-crystal Field-effect Transistors with a Furan-containing Organic Semiconductor Having a Twisted π -Electronic System”, *Chem. Lett.* 42 (2013) 654–656. (DOI: 10.1246/cl.130133) (査読有)
- ⑩ K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Soeda, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, “Investigation of Hole Transporting Properties in Thin-Film and Single-Crystal Organic Field-Effect Transistor Based on Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophene”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 05DC10. (DOI: 10.7567/JJAP.52.05DC10) (査読有)

[学会発表] (計 87 件)

- ① 岡本敏宏, 「使いたくなる有機半導体への挑戦! ~分子の形へのこだわり~」日本化学会秋季事業第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船堀 (東京都) 2015 年 10 月 13 日. (招待講演)
- ② 岡本敏宏, 「屈曲型パイ電子コアに基づく実用向け有機半導体材料の開発」岡本敏宏, 第 60 回高分子夏季大学「進化する高分子」, 朱鷺メッセ (新潟県), 2015 年 7 月 10 日. (招待講演)
- ③ T. Okamoto, C. Mitsui, J. Takeya, “Sulfur-bridged Bent-shaped Organic Semiconductors for Printed and Flexible Electronics”, Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Tower Funabori, Tokyo, Japan, June 23, 2015. (Invited Talk)
- ④ T. Okamoto, “Next-generation Bent-shaped pi-Cores for Organic Electronics” EMN East Meeting 2015, Beijing, China, April 21, 2015. (Plenary Talk)
- ⑤ T. Okamoto, “Bent-shaped Organic Semiconductors for Printed and Flexible Electronics” The 1st International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program, Osaka, Japan, November 18, 2014. (Invited Talk)
- ⑥ 岡本敏宏, 「屈曲型パイ電子系コアに基づく新機能性有機半導体材料の開発」, 第 4 回化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 2014 年 10 月 15 日. (招待講演)
- ⑦ 岡本敏宏, 「産業応用を見据えた新規屈曲型有機半導体材料の開発」, プリントドエレクトロニクス講演会, 日本化学会化学会館, 2014 年 10 月 2 日. (招待講演)

- ⑧ 岡本敏宏, 「屈曲型パイ電子系コアに基づく実用向け有機半導体材料の研究」, 第 63 回高分子討論会、長崎大学文教キャンパス, 2014 年 9 月 25 日. (受賞招待講演)
- ⑨ T. Okamoto, “Bent-shaped Organic Semiconductors” 2014 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), June 24, 2014, Incheon/Soeul, South Korea. (Invited Talk)
- ⑩ T. Okamoto, “V-shaped organic semiconductors having solution-processed high mobility and high thermal durability” 2013 Optics+Photonics (SPIE) San Diego Convention Center, San Diego, California, USA, August 26, 2013. (Invited Talk)

[その他]

ホームページ等

<http://www.organicel.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 敏宏 (OKAMOTO Toshihiro)
 東京大学大学院新領域創成科学研究科
 准教授
 研究者番号 : 80469931

(2) 研究分担者

三津井 親彦 (MITSUI Chikahiko)
 東京大学大学院新領域創成科学研究科
 特任助教
 研究者番号 : 00615346

竹谷 純一 (TAKEYA Junichi)
 東京大学大学院新領域創成科学研究科
 教授
 研究者番号 : 20371289

植村 隆文 (UEMURA Takafumi)
 大阪大学産業科学研究所
 特任准教授
 研究者番号 : 30448097

(3) 連携研究者

該当無し