

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26246011

研究課題名(和文)有機半導体における応力下構造物性相関の解明とデバイス応用

研究課題名(英文)Elucidating structure-property relations under mechanical strain in organic semiconductors for device applications

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体結晶が外力により電気伝導特性(移動度)が大きく変化することを見出すと共に、その現象が外力による結晶構造変化に依ることを証明した。外部応力と構造物性の詳細な相関を、X線構造解析、ホール効果測定、温度依存性測定および分子振動振幅計算により、分子間の距離が縮む効果の影響よりも分子振動が小さくなる効果の影響が主であることを明らかにする成果を得た。得られた物性により、新規に開発したチオフェン系有機半導体分子の単結晶膜を利用した薄型プラスチック基板上の有機トランジスタを、歪センサへの適用できることを示した。歪感度は、従来デバイスの10倍を超え、新型デバイスの有用性が極めて高いことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have found that electrical conductivity (mobility) greatly changes with the application of external force to the organic semiconductor crystal, and proved that this phenomenon depends on crystal structure change due to the external force. The detailed correlation between the external stress and the structural property is analyzed by X-ray structural analysis, Hall effect measurement, temperature dependence measurement and calculation of molecular oscillation amplitude. It turned out that the effect is dominantly attributed to reduced molecular vibration rather than shrinking the intermolecular distance. Based on the obtained physical property, we developed a technology to build a strain sensor with the single-crystal semiconductor films. We found that the sensitivity is more than one-order-of-magnitude higher than conventional devices, indicating definite advantage of the present organic single-crystal strain sensors.

研究分野：有機・分子エレクトロニクス、有機半導体、有機薄膜単結晶、分子素子材料、電子デバイス・集積回路

キーワード：高移動度有機半導体 単結晶有機薄膜 有機トランジスタ

### 1. 研究開始当初の背景

(1) シリコンに代表される無機半導体では、原子どうしが強い共有結合で結びついて、電子の伝導経路をしっかりと構成しているのに対して、有機半導体の分子を結びつけているのは、結合力が1桁小さいファン・デル・ワールス力であり、電子の伝導は、隣り合った分子の外側に広がった軌道のわずかな重なりによって重なりによってマクロな電子伝導を実現する。そのため、分子自身の化学的特徴に加え、分子配置、即ち「構造」が電子伝導等の「物性」を決定付ける。本研究では、柔らかいことを特徴とする有機半導体において、「応力」が集合体構造を大きく変調し、電子移動の速さを著しく増大させることを見出した研究成果に基づいて、応力下での構造と物性を精密に相関させる。さらに、得られた相関関係により応力歪を導入したデバイスを設計し、現状の有機半導体の限界をはるかに超える移動度を実現することを目的とする。このことは、軽量で曲げられる低コストのプリント LSI 技術を創成に結び付く。

(2) 大掛かりな装置を要するシリコンのデバイスとは対照的に、室温程度の温度で溶液を基板に塗布する、極めて簡便な方法で製造可能なことは有機半導体の大きな魅力である。このことは、シリコン半導体の場合とは全く異なり、様々な「もの」にも装着できるほどの低コストを実現可能にするので、自動的に情報の交換を行う社会を構築するためのキーマテリアルとして社会的に期待されている。本研究が実施する、有機半導体物質科学におけるイノベーションは、「ひと」が携帯する情報端末デバイスをベースとする現代情報社会をさらに進めて、安全・安心な自律的ネットワーク社会の実現に結びつくインパクトを持っている。

### 2. 研究の目的

有機半導体は、電子を含む1種類の有機分子が弱い分子間力で集合した系であり、隣り合った分子の外側に広がった軌道の重なりによってマクロな電子伝導を実現する。そのため、分子自身の化学的特徴に加え、分子配置、即ち「構造」が電子伝導等の「物性」を決定付ける。本研究では、柔らかいことを特徴とする有機半導体において、「応力」が集合体構造を大きく変調し、電子移動の速さを著しく増大させることを見出した研究成果に基づいて、応力下での構造と物性を精密に相関させる。さらに、得られた相関関係により応力歪を導入したデバイスを設計し、現状の有機半導体の限界をはるかに超える移動度を実現することを目的とする。このことは、軽量で曲げられる低コストのプリント LSI 技術を創成に結び付く。

### 3. 研究の方法

本研究では、柔らかいことを特徴とする有機半導体において、「応力」が集合体構造を大きく変調し、電子移動の速さを著しく増大させることを見出した代表者らの研究成果に基づいて、応力下での構造と物性を精密に相関させる。さらに、得られた相関関係により応力歪を導入したデバイスを設計し、現状の有機半導体の限界を超える移動度を実現することを計画した。まず、有機半導体に全方向から均一に応力を加えた際に、移動度が大幅に向上することを示した研究をベースに、より高い移動度を実現する一方向からの応力効果を解明した。すなわち、一軸応力下での X 線構造解析装置開発と各圧力での結晶構造解析を行った。また、一軸応力下において、ホール効果、4 端子伝導度の温度変化などの電子物性を精密に測定する手法を確立し、構造物性相関の詳細を解明した。さらに、基板上の有機半導体結晶に歪を加えて、これまでの有機半導体の限界を超越した高性能有機トランジスタを実現した。これらの結果をベースに、一軸応力下構造解析、一軸応力下物性解明、歪導入デバイス開発、を進めた。

### 4. 研究成果

代表者のグループにおいて新たに開発したチオフェン系有機半導体分子 C10-DNBDT の単結晶膜を利用し、一軸応力の歪を加えることに成功し、移動度の向上を実現した(図1)。本研究は、これまでに報告されている歪み効果の大きさを大幅に上回るだけでなく、単結晶の構造変化との相関を明らかにしている。移動度の歪み依存性について、信頼度の高いデータ取得をはじめて可能とすると共に、大きな歪み効果を説明するメカニズム解明のための移動度温度依存特性測定システムおよびホール効果測定システムを構築し、さらに理論グループとの共同研究を進めたことが本成果を生んでいる。

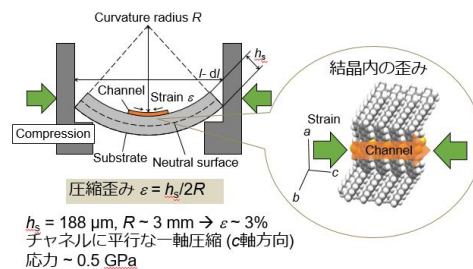


図1 基板の曲げによる歪み

本研究成果は、新たに開発したチオフェン系有機半導体分子 C10-DNBDT の単結晶膜を利用し、一軸応力の歪を加えることによって得られたものである。分担者の宍戸グループが均一に一軸方向に歪みを加えるための独自装置を開発し、さらに、プラスチック製の基板上に大面積かつ厚さ 50 nm 以下の極薄単結晶薄膜を形成することによって、可逆的に 3%

までの一軸歪を加えることを可能とし 70%に及ぶ移動度の向上を実現した(図2)

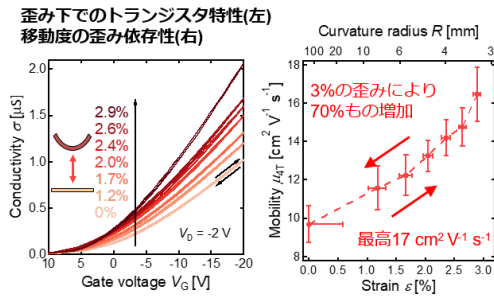
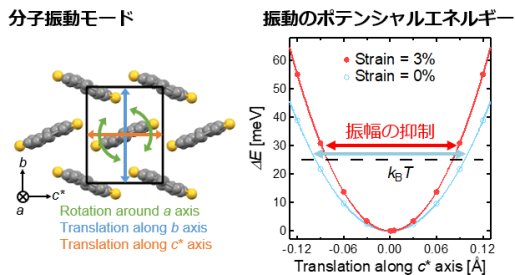


図2 歪み下での伝導度・移動度変化

また、単なる分子間距離の収縮では大きな移動度の変化を説明できなかったが、分担者の大島グループと大きな歪み効果を説明するメカニズム解明を行い、移動度向上は分子間距離の収縮ではなく分子運動が抑制される効果が大きいことを明らかにした(図3)



分子を平衡位置からずらして、歪みにより各振動モードでは系のエネルギーを計算  
8-16%の振幅減少  
→ 45-85 Kの冷却効果に相当

Software: Gaussian 09, Functional: PBE/PBE with Grimme's D2 dispersion correction

図3 密度汎関数法による分子振動振幅計算

さらに、外部応力と構造物性の詳細な相関を、X線構造解析、ホール効果測定、温度依存性測定および分子振動振幅計算により、分子間の距離が縮む効果の影響よりも分子振動が小さくなる効果の影響が主であることを明らかにしている(図4)

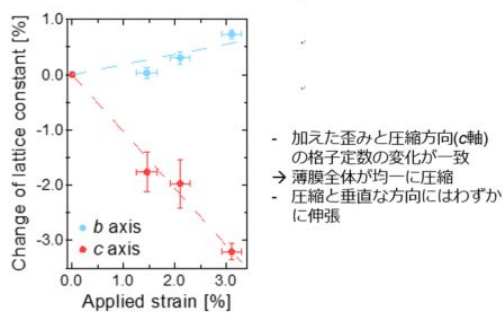


図4 X線回折実験による格子定数変化

詳細な磁場中及び低温での電子物性計測を進めるために、低温磁場下の環境を実現するクライオスタット装置の中で一軸応力を加えられるように新たな圧力セルを開発し、トランジスタサンプルを4.2 Kまでの低温、10 Tの磁場中での精密な電子伝導物性測定を可能としている。

これらの解析結果を基に分子振動発生の少

ない有機半導体分子の設計に取り組み、新たに開発した有機半導体材料(C10-DNBDT-NW)の塗布単結晶を用いた有機薄膜トランジスタをプラスチック基板上に作製し検討を進め、±2.5%の圧縮・伸長応力に対して±60%にも及ぶ良好な移動度変化を得ることに成功した。また、FET移動度は歪(～2.5%)の印加および冷却(～200K)により 35cm<sup>2</sup>/Vsを超える値を得ている。

本研究では、柔らかいことを特徴とする有機半導体において、「応力」が集合体構造を大きく変調し、電子移動の速さを著しく増大させることの構造と物性を精密に相関させる成果を得ると共に、得られた相関関係により、新たに開発したチオフェン系有機半導体分子の単結晶膜を利用しプラスチック基板上にトランジスタを構築する技術を開発した。

### 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)

[雑誌論文](計7件)

M. I. Nugraha, H. Matsui, S. Watanabe, T. Kubo, R. H&auml;usermann, S. Z. Bisri, M. Sytnyk, W. Heiss, M. A. Loi, and J. Takeya, Strain-Modulated Charge Transport in Flexible PbS Nanocrystal Field-Effect Transistors, *Adv. Electron. Mater.*, 査読有, 3巻, 2017, pp. 1600360, DOI: 10.1002/aelm.201600360

Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Mullen, and J. Takeya, Mobility Exceeding 10 cm<sup>2</sup>/(V·s) in Donor-Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport, *Chem. Mater.*, 査読有, 28巻, 2016, pp.420-424, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04567

Takayoshi Kubo, Roger H&auml;usermann, Junto Tsurumi, Junshi Soeda, Yugo Okada, Yu Yamashita, Norihisa Akamatsu, Atsushi Shishido, Chikahiko Mitsui, Toshihiro Okamoto, Susumu Yanagisawa, Hiroyuki Matsui & Jun Takeya, Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain, *Nature Communications*, 査読有, 7巻, 2016, pp.11156, DOI: 10.1038/ncomms11156

Kenichi Sakai, Yugo Okada, Takafumi Uemura, Junto Tsurumi, Roger H&auml;usermann, Hiroyuki Matsui, Tatsuya Fukami, Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose and Jun Takeya, The emergence of charge coherence in soft molecular organic semiconductors via the suppression of thermal fluctuations, *Nature Asia Materials*, 査読有, 8巻, 2016, pp.e252, DOI: 10.1038/am.2016.30

Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Felix Hinkel, Yugo Okada, Junshi Soeda, Wojciech Zajackowski, Martin Baumgarten, Wojciech Pisula, Hiroyuki Matsui,\* Klaus Mullen, and Jun Takeya\*, Transition Between Band and Hopping Transport in Polymer Field-Effect Transistors, *Advanced Materials*, 査読有, 26巻, 2014, pp. 8169-8173, DOI: 10.1002/adma.201403767

Junshi Soeda, Hiroyuki Matsui, Toshihiro Okamoto, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Jun Takeya, Highly Oriented Polymer Semiconductor Films Compressed at the Surface of Ionic Liquids for High-Performance Polymeric Organic Field-Effect Transistors, *Advanced Materials*, 査読有, 26巻, 2014, pp. 6430-6435, DOI: 10.1002/adma.201401495

N. Akamatsu, W. Tashiro, K. Saito, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda, J. Takeya, S. Fujikawa, A. Priimagi and A. Shishido, Facile strain analysis of largely bending films by a surface-labelled grating method, *Sci. Rep.*, 査読有, 4巻, 2014, pp. 5377, DOI: 10.1038/srep05377

〔学会発表〕(計6件)

J. Takeya, High-mobility strained organic semiconductor single crystals, ICFPE 2016 (招待講演)(国際学会) 2016年09月06日~2016年09月06日, Yamagata Univ. Yamagata, Japan

C. Mitsui, J. Takeya, A. Yamamura, and M. Uno, A-few-monolayer organic semiconductor crystals and high-performance transistor circuits on plastic substrates, IMID 2016 (招待講演)(国際学会) 2016年08月26日~2016年08月26日, Jeju, Korea

Atsushi Shishido, Mechanical analysis of soft materials by a surface labeled grating method, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (招待講演)(国際学会) 2015年12月15日~2015年12月20日, Honolulu, Hawaii, USA

Jun Takeya, Giant effect of structural deformation on high-mobility organic transistors, The 9th International Conference on Advanced Materials and Devices (招待講演)(国際学会) 2015年12月07日~2015年12月07日, Jeju, Korea

Jun Takeya, Effect of structural deformation on charge transport in organic single-crystal semiconductors, IMID2015, EXCO (招待講演)(国際学会) 2015年08月19日~2015年08月19日, Daegu, Korea

Atsushi Shishido, Photoinduced molecular alignment control in liquid crystal systems, 98th Canadian Chemistry

Conference (CSC2015), (招待講演)(国際学会) 2015年06月13日~2015年06月17日, Shaw Centre, Ottawa, Canada

〔図書〕(計3件)

赤松 範久・小池 泰徳・藤川 茂紀・宍戸 厚, 湾曲したフィルムの簡便な表面歪み計測法と定量解析、ウェアラブルデバイスの小型、薄型化と伸縮、柔軟性の向上技術、技術情報協会、2015, pp. 217-224

宍戸 厚, 表面ラベルグレーティング法による高分子フィルムの歪み解析、*応用物理*、*応用物理学会*, 84巻, 2015, pp. 338-341

宍戸 厚, 光分子配向法とフィルムの力学解析、*液晶*、*日本液晶学会*, 19巻, 2015, pp. 15-22. 表紙

〔その他〕

ホムペ - ジ :  
[http://www.k.u-tokyo.ac.jp/materials/j/lab\\_txt2/02/takeya.html](http://www.k.u-tokyo.ac.jp/materials/j/lab_txt2/02/takeya.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

宍戸 厚 (SHISHIDO, Atsushi)

東京工業大学・科学技術創成研究院 化学生命科学研究科・教授

研究者番号： 40334536

大島 義文 (OSHIMA, Yoshifumi)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号： 80272699

松井 弘之 (MATSUI, Hiroyuki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号： 80707357

(平成27年度まで)

### (3) 連携研究者

該当なし

### (4) 研究協力者

該当なし