

令和元年6月17日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14370

研究課題名(和文) 液晶性有機半導体の二分子膜構築と膜内相分離を利用した高機能化

研究課題名(英文) Fabrication of functional single molecular bilayers of liquid crystalline organic semiconductors achieved via two-dimensional intralayer phase separation

研究代表者

荒井 俊人 (Arai, Shunto)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師

研究者番号：40750980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：パイ電子骨格を直鎖アルキル基で非対称置換した有機半導体材料は、パイ電子骨格とアルキル鎖がそれぞれ層をなす2分子膜構造を形成し、これにより薄膜トランジスタ(TFT)高性能化に有利な高い層状結晶性を発現する。本研究課題ではこれら材料の層状結晶性を活用して単結晶TFTを構築した。得られたTFTは高いキャリア輸送特性を示すものの、分子積層数の増加と共に層間のアクセス抵抗が増加し実効的なキャリア移動度が低下することを見出した。そこで、アルキル鎖長の異なる2種類の分子を混ぜて製膜することで単層2分子膜を大面積で構築する手法を開発した。本手法を可能にする分子設計指針から、新規有機半導体材料の開発も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機半導体層の構築をソフトマター材料の自己組織化制御として捉えることで、半導体層の厚みを分子レベルで制御できる新しい手法を考案した。このような分子制御技術はソフトマター分野だけでなく有機エレクトロニクス分野における新たなツールとして展開できる。さらに、ここで用いた非対称置換という分子設計は、材料科学的にもこれまで十分検討されておらず、今後の物質開拓においても重要な設計指針となる。また、これら有機分子が自己組織的に均質に並ぶ技術を活用することで、電子デバイス製造工程の簡略化や低製造コスト化が見込める。

研究成果の概要(英文)：Some asymmetric rod-like organic molecules developed for printable organic semiconductors have been reported to exhibit high layered crystallinity associated with the formation of bilayer-type layered herringbone packing motifs. The resulting layered crystallinity enables efficient two-dimensional carrier transport allowing to realize high-performance organic thin-film transistors (TFTs). However, these materials usually form thin flake-like crystals composed of multiply-stacked molecular bilayer units. To realize uniform self-organized single molecular bilayers (SMBs) based on rod-shape organic semiconductors, we introduced geometrical frustration to prevent the multiple stacking of molecular bilayers by taking advantage of the controllable nature of substituent alkyl chain lengths. We successfully produced uniform SMBs at a large area applying this method. We also designed a new organic semiconductor based on the strategy of asymmetrical substitution of pi-electron skeletons.

研究分野：ソフトマター物理・プリンテッドエレクトロニクス

キーワード：有機半導体 2分子膜 薄膜トランジスタ 単結晶 結晶構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

両親媒性分子を用いた自己組織化では生体膜と類似した、2分子が向かい合わせり対をなす2分子膜構造をとることが知られ、これまでソフトマター物理やコロイド・界面科学の対象として詳しく調べられてきた。しかし、脂質分子や界面活性剤を用いて作製した2分子膜は主として水中で安定であり、大気中では構造を維持できず不安定なため電子デバイスなどの固体素子として応用する用途が著しく限られていた。一方、近年有機エレクトロニクス分野で半導体機能を担うパイ電子骨格の片側のみを直鎖アルキル基で置換した非対称置換型分子材料が開発され、多結晶薄膜でありながら高いキャリア輸送特性を示すことが確認された。これら棒状分子材料は2分子膜を単位とする結晶構造をとるだけでなく、スメクチック相と呼ばれる高次液晶相を発現する等、材料科学的にも非常に興味深い性質を示す。さらに、このような有機半導体は有機溶媒に可溶なことから、文字や写真を印刷するように、材料を塗布によりパターンニングすることで電子デバイスを構築可能であると期待される。この印刷技術を用いたデバイス製造はプリンテッドエレクトロニクスと呼ばれ、低製造コスト・大面積のデバイス製造を可能にする次世代デバイス製造技術として期待されている。

2. 研究の目的

本研究課題では、パイ電子骨格を非対称にアルキル置換した有機半導体材料を対象として、液晶性に由来する高い層形成能や、パイ電子骨格間・アルキル鎖間の相互作用を活用した高い結晶性を活用した薄膜単結晶構築を行い、そのキャリア輸送特性を系統的に調べると共に、プリンテッドエレクトロニクス実現へ向けた層状自己組織化の新しい制御手法の確立や、ゲスト分子を導入することによる高機能化を目指し研究を行った。また、得られた知見を基に層状結晶性や溶媒への溶解性を併せ持つ新しい半導体分子材料の開発を進めることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 層状結晶性を活用した薄膜単結晶の構築と高効率キャリア輸送

本研究で用いる有機半導体は高い層状結晶性を有することから、簡便な溶液プロセスを介することで自己組織化により容易に薄膜単結晶を作製できる。そこで、本研究では得られた薄膜単結晶の良質な結晶性をクロスニコル顕微鏡観察や放射光を利用した薄膜X線回折により明らかにした。さらに薄膜の分子積層数を原子間力顕微鏡により調べ、その厚みに応じた薄膜トランジスタ特性を系統的に調べることで、材料のもつ本来的な特性を明らかにした。

(2) 新しい層状自己組織化制御手法の確立

非対称置換型の有機半導体を用いて作製した単結晶は通常2分子膜が積層した構造を持つ。この時半導体骨格だけでなく、アルキル鎖も同時に層状に配列することから、後述の通り絶縁的な層が形成され、実効的なデバイス移動度の低下が引き起こされることが明らかとなった。そこで、半導体の膜厚を分子レベルで制御するため、パイ電子骨格に連結したアルキル鎖の長さが自由に変えられるという特長を活かした、新たな製膜法を検討した。均質な厚みの層を得るため、半導体骨格に置換したアルキル鎖長をわずかに変えた分子を混ぜて製膜することで、アルキル鎖長の異なる2種の分子の混合溶液による製膜を行った。

(3) 新規有機半導体材料の研究開発

半導体機能を担うパイ電子骨格を非対称に直鎖アルキル基で置換した分子材料は高い層状結晶性を示し、薄膜単結晶構築に有利であることを確認した。また、非対称置換型の分子材料では積層構造に対するフラストレーションを導入することで単層の2分子膜を構築可能であり、アルキル鎖が持つ抵抗としての影響を最小化できることを明らかにした。そこで、さらなる特性向上のためにパイ電子骨格を拡張した材料をデザインし、その非対称アルキル置換を行うことで耐熱性や溶媒への溶解性を併せ持つ新しいプリンテッドエレクトロニクス用材料の開発を行った。

4. 研究成果

(1) 層状結晶性を活用した薄膜単結晶の構築と高効率キャリア輸送

高効率キャリア輸送を達成するために、非対称置換型有機半導体の単結晶薄膜の構築に取り組んだ。本研究課題では極めて高い層状結晶性を示す材料として、パイ電子骨格(BTBT)の片側をアルキル基、もう片側をフェニル基で置換したPh-BTBT-C_n系を用いた(図1a)。アルキル鎖長がn=10の分子を有機溶媒に溶かし、溶液を基板と撥水処理したガラスブレードで挟みこみ掃引することで、ブレードの端から結晶化させ、薄膜単結晶を得ることに成功した(図1b)。得られた薄膜単結晶は有機材料では例外的にラウエフリンジを観察できるほど良好な層状結晶性を示した(図1c)。クロスニコル観察から単一ドメインを切り出し、その分子積層数を原子間力顕微鏡で評価した。得られた薄膜を基に薄膜トランジスタを作製し、そのデバイス移動度を分子積層数に対して系統的に調べた結果を図に示す(図2a)。分子積層数の増加に従い実効的な

移動度が減少する様子を確認した。これは単結晶薄膜を作製したことでアルキル鎖が層をなし巨大なアクセス抵抗を示すことを表している(図2 b)。以上の成果は原著論文②, ④として発表した。

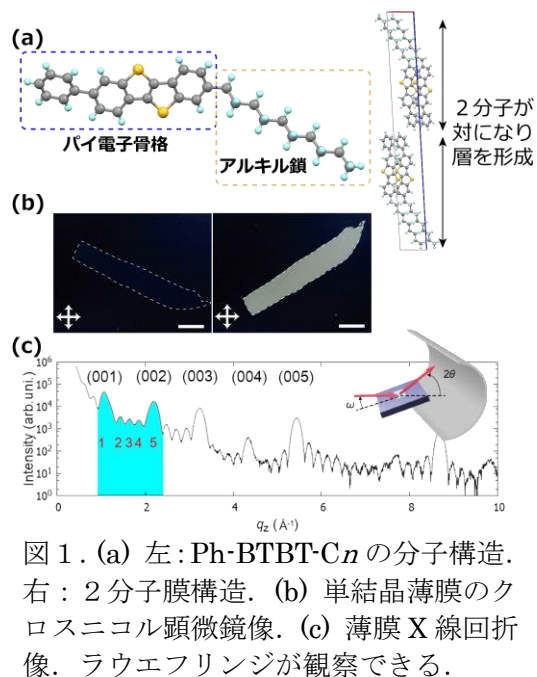


図1. (a) 左: Ph-BTBT-C_n の分子構造. 右: 2分子膜構造. (b) 単結晶薄膜のクロスニコル顕微鏡像. (c) 薄膜 X 線回折像. ラウエフリッジが観察できる.

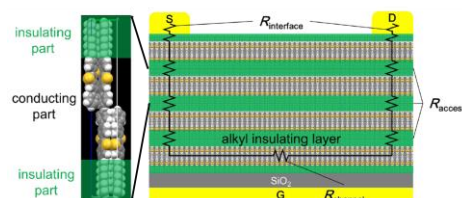
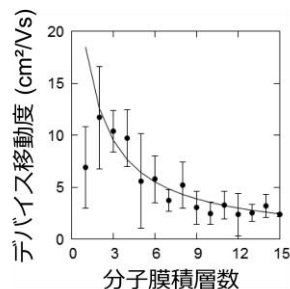


図2. (a) 分子積層数とデバイス移動度の関係. (b) アルキル鎖層の形成によりアクセス抵抗が生じる様子の模式図.

(2) 新しい層状自己組織化制御手法の確立
Ph-BTBT-C_n 系のパイ電子間の相互作用が分子積層の相互作用に比べ大きいことで、層状に結晶化しやすいことが明らかとなった。そこで、層内相互作用を変えずに分子積層の相互作用のみを弱めるため、パイ電子骨格は同一でアルキル鎖長がより長い分子を少量混ぜて製膜することで層間の積層に対するフラストレーションを導入し分子の多層積層を抑制する新しい製膜法の開発を行った。図3 a に新しい製膜法の概念図を示す。分子構造の大部分が共通のためパイ電子骨格は揃いつつアルキル鎖長のばらつきのため表面に微小な凹凸が生じる。この凹凸により効果的に積層構造を抑制することができるため単層2分子膜を再現よく得ることができる。実際 Ph-BTBT-C6 と Ph-BTBT-C10 の分子混合溶液を塗布することで、単一の分子を用いた場合と異なり効果的に分子積層を抑制できていることがわかる(図3 b)。さらにこの方法を用いることで再現よく6インチウエハの全面を単層2分子膜で覆うことができることを明らかにした(図4)。得られた薄膜の厚みは4.4ナノメートルと2分子膜1層分に相当し、クロスニコル配置での偏光観察から単一ドメインの大きさは10 cm²におよぶことを明らかにした。図5に2種類の分子の混合比を変えて製膜を行った結果を示す。得られた薄膜の光学顕微鏡像から長鎖アルキル分子を僅かに混合することで分子積層が効果的に抑制され、単層2分子膜を構築できていることがわかる。一方、長鎖分子の割合が大幅に増加することで、分子積層を抑制する効果がなくなり再び多重積層してしまう様子が確認できた。この様子は図5下のような直観的な模式図から理解できる。以上により作製した単層2分子膜を半導体層として用いて薄膜トランジスタを作製し、そのデバイス特性を評価した。得られた伝達特性は典型的な p 型動作を示し伝達特性を解析した結果デバイス移動度が飽和領域で6 cm²/Vs を超える非常に良好なキャリア輸送特性を示すことを確認した。以上の成果は原著論文①として発表し、国内外のプレスリリースも行った。

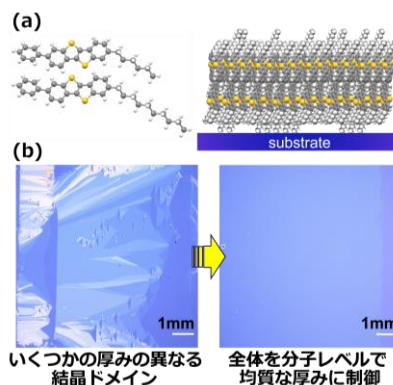


図3. (a) 製膜法の概念図. (b) 製膜法の比較. 顕微鏡像から厚み均質性を確認できる.

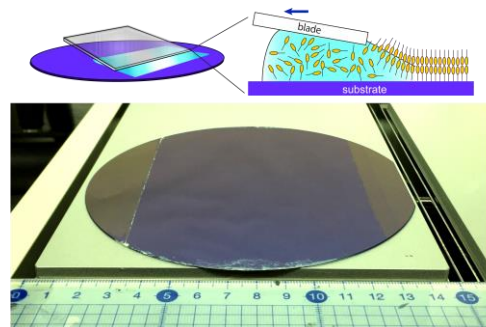


図4. 6インチシリコンウエハ上に構築した大面積単層2分子膜.

(3) 新規有機半導体材料の研究開発

非対称置換型の分子材料では積層構造に対するフラストレーションを導入することで単層の2分子膜を構築可能であり、アルキル鎖が持つ抵抗としての影響を最小化できることを明らかにした。そこで、さらなる特性向上のためにπ電子骨格を拡張した材料をデザインし、その非対称アルキル置換を行うことで耐熱性や溶媒への溶解性を併せ持つ新しいプリンテッドエレクトロニクスに適した材料の開発を行った。材料のアルキル鎖置換位置を変化させることで溶媒溶解性が大きく変化することを見出し、その中で最も結晶性・耐熱性・溶媒溶解性のバランスが優れた材料について、スピノコート法を用いて多結晶薄膜を作製・評価した。結果、層状自己組織化を表す明瞭な薄膜回折像が得られ、多結晶薄膜でありながら $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高いデバイス移動度を示すことを確認した。以上の成果は原著論文③として発表した。

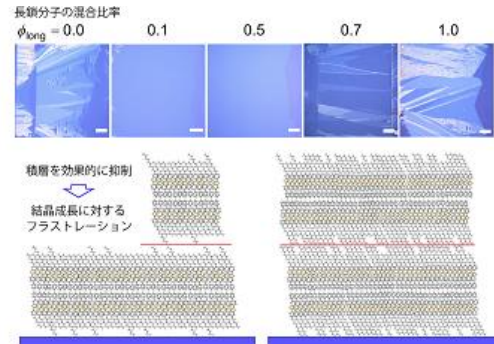


図5. 単層2分子膜の形成メカニズム.
上: 長鎖分子と短鎖分子の混合比を変えた薄膜の顕微鏡像. 下: フラストレーション効果の概念図.

5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① 荒井 俊人, 井上 悟, 浜井 貴将, 熊井 玲児, 長谷川 達生, "Semiconductive Single Molecular Bilayers Realized Using Geometrical Frustration", *Advanced Materials*, 査読有, 30巻, 170256:1-7, 2018年.
- ② 浜井 貴将, 荒井 俊人, 長谷川 達生, "Effects of tunneling-based access resistance in layered single-crystalline organic transistors", *Journal of Materials Research*, 査読有, 33巻, 2350-2363, 2018年.
- ③ 井上 悟, 品村 祥司, 貞光 雄一, 荒井 俊人, 堀内 佐智雄, 米谷 慎, 瀧宮 和男, 長谷川 達生, "Extended and Modulated Thienothiophenes for Thermally Durable and Solution-Processable Organic Semiconductors", *Chemistry of Materials*, 査読有, 30巻, 5050-5060, 2018年.
- ④ 浜井 貴将, 荒井 俊人, 峯廻 洋美, 井上 悟, 熊井 玲児, 長谷川 達生, "Tunneling and Origin of Large Access Resistance in Layered-Crystal Organic Transistors", *Physical Review Applied*, 査読有, 8巻, 054011: 1-12, 2017年.

[学会発表] (計17件)

- ① 荒井 俊人, 井上 悟, 熊井 玲児, 長谷川 達生, "Semiconductive Single Molecular Bilayers Realized Using Geometrical Frustration", The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors and Electronics, 愛知県, 2018年.
- ② 荒井 俊人, "Semiconductive single molecular bilayers realized using geometrical frustration", World Congress on Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures (招待講演), マレーシア, 2018年.
- ③ 荒井 俊人, 井上 悟, 東野 寿樹, 田中 睦生, 長谷川 達生, 「層状結晶性有機半導体の結晶-結晶転移とアルキル鎖層秩序の役割」, 日本物理学会 第74回年次大会, 福岡県, 2019年.
- ④ 荒井 俊人, 井上 悟, 東野 寿樹, 田中 睦生, 長谷川 達生, 「層状結晶性有機半導体の固相-固相転移とアルキル鎖層秩序化の役割」, 2019年 第66回 応用物理学会秋季学術講演会, 東京都, 2019年.
- ⑤ 荒井 俊人, 「ソフトマター物理を活用したプリンテッドエレクトロニクスの基盤技術開発」, 第7回 エヌエフ基金 研究開発奨励賞 研究発表会 (招待講演), 東京都, 2018年.
- ⑥ 荒井 俊人, 井上 悟, 熊井 玲児, 長谷川 達生, 「ヘリンボーン型層状分子配列におけるグレイ境界と薄膜トランジスタ特性」, 2018年 第79回 応用物理学会秋季学術講演会, 愛知県, 2018年.
- ⑦ 荒井 俊人, 井上 悟, 東野 寿樹, 熊井 玲児, 長谷川 達生, 「有機半導体を用いたフラストレート型単層2分子膜の構築」, 日本物理学会第73回年次大会, 千葉県, 2018年.
- ⑧ 荒井 俊人, 井上 悟, 浜井 貴将, 熊井 玲児, 長谷川 達生, "Single molecular bilayers of organic semiconductor molecules realized using geometrical frustration", APS March Meeting 2018, 米国, 2018年.

- ⑨ 浜井 貴将, 荒井 俊人, 峯廻 洋美, 井上 悟, 長谷川 達生, "Vertical tunneling transport and nonlinear access resistance in layered single-crystal organic transistors", APS March Meeting 2018, 米国, 2018 年.
- ⑩ 荒井 俊人, 森田 楓, 堤 潤也, 田中 睦生, 長谷川 達生, 「有機半導体単層 2 分子膜におけるヘリンボーン型分子配列とアルキル鎖層の役割」, 第 65 回 応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 2018 年.
- ⑪ 浜井 貴将, 荒井 俊人, 峯廻 洋美, 井上 悟, 長谷川 達生, 「層数制御した Ph-BTBT-C10 単結晶薄膜の低温トランジスタ特性」, 第 65 回 応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 2018 年.
- ⑫ 荒井 俊人, 井上 悟, 浜井 貴将, 長谷川 達生, "Ultrathin Single Bilayer Formation of Layered-Crystalline Organic Semiconductor as Induced by Frustration", 2017 MRS Spring Meeting, 米国, 2017 年.
- ⑬ 浜井 貴将, 荒井 俊人, 峯廻 洋美, 井上 悟, 長谷川 達生, "Charge transport in Layered Single-Crystalline Organic Transistors with Controlled Layer-Number Thickness", 2017 MRS Spring Meeting, 米国, 2017 年.
- ⑭ 荒井 俊人, 堤 潤也, 井上 悟, 熊井 玲児, 長谷川 達生, 「層間フラストレーションを用いた単層 2 分子膜の構築と膜内結晶構造」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手県, 2017 年.
- ⑮ 浜井 貴将, 荒井 俊人, 峯廻 洋美, 井上 悟, 長谷川 達生, 「層状結晶性有機半導体 Ph-BTBT-C10 の低温輸送特性」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手県, 2017 年.
- ⑯ 荒井 俊人, 森田 楓, 堤 潤也, 井上 悟, 田中 睦生, 熊井 玲児, 長谷川 達生, 「有機半導体単層 2 分子膜におけるヘリンボーン型層内分子配列とアルキル鎖層の役割」, 第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会, 福岡県, 2017 年.
- ⑰ 浜井 貴将, 荒井 俊人, 峯廻 洋美, 井上 悟, 長谷川 達生, 「有機薄膜トランジスタ特性におけるトンネル効果型アクセス抵抗の影響」, 第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会, 福岡県, 2017 年.

〔図書〕(計 1 件)

長谷川 達生, 荒井 俊人「放射光利用の手引き—農水産・医療, エネルギー, 環境, 材料開発分野などへの応用—」, 第 4 部 未来材料の開発・物質の新機能開拓への応用, 39. 放射光とブリテンテッドエレクトロニクス—塗布型有機 TFT の高性能化に向けて—

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: Organic semiconductor composition, organic thin film comprising same, and use thereof

発明者: 荒井 俊人, 長谷川 達生, 井上 悟

権利者: 同上

種類: 特許

番号: US20190048021A1

出願年: 2017 年

国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等

研究室: <http://hsgw.t.u-tokyo.ac.jp/>

個人: <https://sites.google.com/site/shuntoarai1010/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者: なし

(2) 研究協力者: なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。