

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14302

研究課題名(和文)n型塗布有機半導体材料の高度化のための硫黄-硫黄相互作用と層状結晶性の構築

研究課題名(英文)Architecting sulfur-sulfur interaction and layered crystallinity for advanced n-type solution-processable organic semiconductors

研究代表者

東野 寿樹(Higahino, Toshiki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：30761324

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):本研究課題では、高性能な薄膜トランジスタ構築の要件となる優れた層状結晶性を示すことが期待される、アルキル鎖とフェニル基で拡張パイ電子骨格を非対称に置換した非対称分子に焦点をあて、高精度の結晶構造解析を通してその層状化を促す分子配列構造的特徴を突き止めるとともに、この非対称置換が、層状結晶性を示さないパイ電子骨格群の層状化にも有効であることを実証し、さらに含硫黄中員環を積極的に組み込むことで、非対称パイ電子骨格群の中で最高クラスのキャリア移動度を達成することに成功した。その一方で、半導体材料の塗布成膜に要求される、印刷下地層の表面濡れ性を簡便かつ適切に制御可能にする表面改質技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題は、これまで見過ごされてきた多くのパイ電子骨格を高性能な半導体材料として蘇らせる強力な結晶工学的手法を実証するものであり、有機エレクトロニクス材料基盤の開発をさらに加速化させることが見込まれる。特に、非対称パイ電子骨格への非対称置換は、有機合成化学的にもこれまで十分に検討されておらず、分子の自己組織化能を著しく変化させることから、有機結晶化学および構造有機化学的にも興味深い。また、印刷下地層の表面濡れ性を自在に制御する技術は、プリントエレクトロニクス技術基盤に関わるデバイス・プロセス開発を加速化させ、デバイスの高度化や製造工程の簡略化・低コスト化につながるがことが期待される。

研究成果の概要(英文):A significant and essential requirement for achieving high-performance organic thin-film transistors (TFTs) is that the material should have high layered crystallinity. The origin of the high layered crystallinity in the bilayer-type layered herringbone (b-LHB) packing has been clarified by the reliable crystal structure analysis of a unsymmetric rod-like molecule. Some "non-layered" and "antiparallel-stacked" -electron cores have been proved to acquire the layered crystallinity by introducing the adequate unsymmetric substitutions. The resulting molecules show record-high carrier mobility in solution-processed TFTs. Also, the formation of mixed self-assembled monolayers (SAMs) provides finely tunable surface wettability within the range of those for the single-component SAMs. This feature is quite effective for realizing the optimal solution-coating conditions for organic semiconductor inks, leading to improved TFT properties.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機トランジスタ 有機半導体 層状結晶性 結晶構造制御 拡張 置換基効果 構造多様性 自己組織化単分子膜

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機物は軽量で柔らかく溶媒に可溶なことから塗布工程で電子デバイスを作製できる特徴をもつ。このような印刷技術はプリントドエレクトロニクスと呼ばれ、既存のデバイス製造技術が不得手とする安価・大面積・フレキシブル・ウェアラブルな電子デバイスを省コスト・省資源・省エネルギーに製造でき、持続可能な社会の実現に向け大きく展開していくと予想される。その中で、例えばモノのインターネット (Internet of Things: IoT) の利用拡大に向けて独立電源を備えたメンテナンスフリーなセンシング端末を普及させることを想定すると、デバイスの省電力化につながる相補型集積回路の構築が鍵となる。この回路には、正孔輸送 (p 型) 材料と電子輸送 (n 型) 材料が要求され、高性能な p 型材料群が開発されつつある中で、n 型材料の開発が一步遅れているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究課題では、塗布成膜性やデバイス特性に優れた塗布型有機半導体材料群に焦点をあて、その構造・性質に関する分子科学・構造有機化学的な知見をさらに深め、材料基盤の高度化につなげるとともに、n 型有機半導体材料への適用可能性を探ることを目的とする。

3. 研究の方法

電子デバイスの構成素子となる薄膜トランジスタ (TFT) の高性能化に取り組んだ。近年、層状に自己組織化しやすい分子性材料が優れた塗布成膜性と高い TFT 特性を示すことが明らかになってきた。そこで、優れた層状結晶性が見いだされつつある 2 分子膜型分子配列構造と、その構造に凝集すると期待される、長鎖アルキル基とフェニル基で拡張パイ電子骨格を非対称に置換した非対称分子に焦点をあて、その分子配列・分子間相互作用を精査することで結晶性の理解深化を試みた。また、層状結晶性を示さないパイ電子骨格群を対象として、上記分子設計思想にもとづいて置換基修飾することで、層状結晶化を試みた。それと同時に、強固な分子間力にもとづく耐熱性の向上と移動度の向上を期待して、含硫黄五員環を積極的に組み込んだパイ電子骨格材料を開発した。その一方で、開発した塗布型有機半導体材料を「どこに」「どのように」塗るかに目を向け、印刷下地層の機能化による性能制御が広く用いられるデバイス開発と、印刷手法に応じて印刷下地層の表面濡れ性を適切に制御することが要求されるプロセス開発とをマツチングさせるための表面改質技術の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 優れた層状結晶性を示す非対称分子の構造的起源の解明

高品質な単結晶の育成に取り組み、高精度の構造解析により得た構造データにもとづいて、分子間相互作用を調べた。そこでは、非対称分子を構成するそれぞれの部位が、同種部位間が静電力や分散力でそれぞれヘリンボーン配列を形成することで、同種部位の相分離とも言える極性層状構造の構築を促し、その層構造的な多自由度にもとづいて優れた層状結晶性が実現していることを突き止めた。加えて、材料の耐熱性向上のためのパイ共役系拡張と溶解性向上のための置換位置制御が層状結晶化に効果的なことを実験的に示した (図 1)。

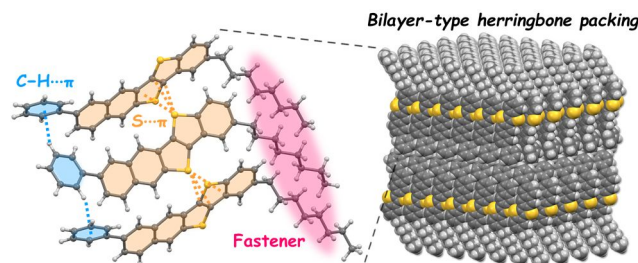


図 1. 2 分子膜構造層内の分子間相互作用。

(2) 非層状結晶性パイ電子骨格群の層状化に向けた結晶工学手法の実証

層状結晶性は、薄膜トランジスタの高性能化・性能平準化に深く関連するため、塗布型半導体材料における重要な要件となる。しかしながら、多くの拡張パイ電子骨格は層状結晶性を示さないために薄膜トランジスタ材料として適していない。これら非層状パイ電子骨格群に、上記分子設計思想にもとづいて、長鎖アルキル基とフェニル基を用いた非対称置換による層状結晶化を試みた。その中で、隣接分子どうしが長軸方向にスリップする対称パイ骨格 (図 2)、隣接分子どうしが反平行に向き合う非対称パイ骨格 (図 3) のそれぞれ

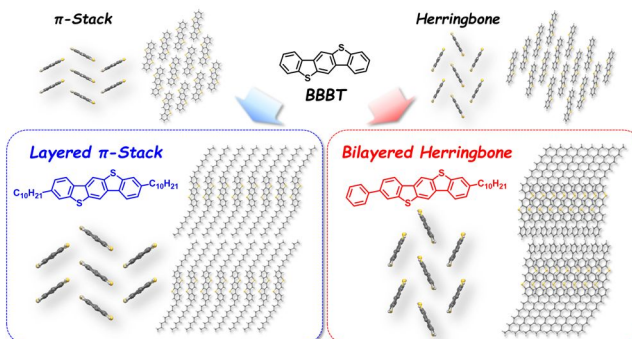


図 2. 非層状結晶性対称パイ骨格に対する層状化。

について、それぞれ誘導体が2分子膜構造の構築に伴って優れた層状結晶性を獲得でき、かつ TFT 特性が劇的に改善されることを実証した。前者については、非層状の無置換体と比べ、キャリア移動度が2桁以上改善され、後者については、含硫黄五員環を積極的に組み込んだことにより、非対称パイ骨格からなる材料群の中で最高クラスのキャリア移動度を示した。この結果は、上記結晶工学手法が、これまで見過ごされてきた多くのパイ電子骨格を高性能な半導体材料に変える強力な指導原理になること支持し、塗布型有機半導体材料基盤の開発をさらに加速化させることが見込まれる。

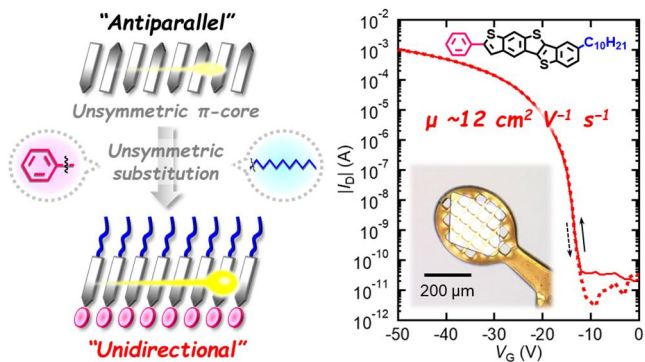


図3．反平行積層型非対称パイ骨格に対する層状化．

(3) デバイス/プロセス開発を加速化するための印刷下地層の表面改質技術の開発

デバイス開発では印刷下地層の機能化による性能制御が広く用いられ、プロセス開発では、機能化された印刷下地層の表面濡れ性を印刷手法に応じて適切に制御することが鍵となる。そこで、印刷下地層と印刷手法をマッチングさせるための表面改質技術の開発に取り組んだ。親液性の自己組織化単分子膜 (SAM) 材料を新たに開発し、既存の撥液性材料と組み合わせることで、その混合比をパラメータとして表面濡れ性を自在に制御できることを見いだした (図4)。この特徴により様々なインク溶媒に対して高均質な半導体薄膜を形成することが可能となり、印刷下地層の機能性を妨げることなく薄膜トランジスタの低電圧駆動および性能ばらつき低減に有効であることを実証した。この技術は、半導体に限らず機能性材料全般の塗布成膜に適用でき、あらゆる表面への最適な印刷条件を与えることでデバイス開発の高度化やプロセス開発の加速化につながると期待される。

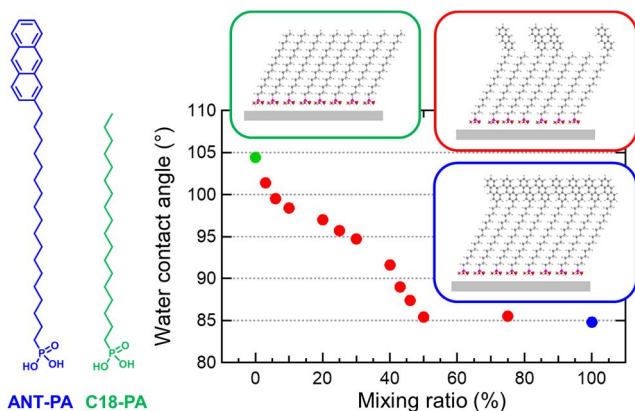


図4．撥液性と親液性の2種類のSAM材料の混合比をパラメータとした表面濡れ性の微細制御。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Higashino Toshiki, Arai Shunto, Inoue Satoru, Tsuzuki Seiji, Shimoi Yukihiro, Horiuchi Sachio, Hasegawa Tatsuo, Azumi Reiko	4. 巻 22
2. 論文標題 Architecting layered molecular packing in substituted benzobisbenzothiophene (BBBT) semiconductor crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3618 ~ 3626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/DOCE00285B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Higashino Toshiki, Ueda Akira, Mori Hatsumi	4. 巻 43
2. 論文標題 Di- and tetramethoxy benzothienobenzothiophenes: substitution position effects on the intermolecular interactions, crystal packing and transistor properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 884 ~ 892
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NJ04251A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Higashino Toshiki, Inoue Satoru, Sadamitsu Yuichi, Arai Shunto, Horiuchi Sachio, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 48
2. 論文標題 Bilayer-type Layered Herringbone Packing in 3-n-Octyl-9-phenyl-benzothieno[3,2-b]naphtho[2,3-b]thiophene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 453 ~ 456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.181038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Higashino Toshiki, Kuribara Kazunori, Toda Naoya, Uemura Sei, Tachibana Hiroaki, Azumi Reiko	4. 巻 49
2. 論文標題 Direct Preparation of Mixed Self-assembled Monolayers Based on Common-substructure-tailored Phosphonic Acids for Fine Control of Surface Wettability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1302 ~ 1305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200460	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計28件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Toshiki Higashino, Shunto Arai, Tatsuo Hasegawa
2. 発表標題 Development of Layered-Crystalline BBT-based Organic Semiconductor Materials with Long Alkyl Chain
3. 学会等名 14th International Symposium on Functional -Electron Systems (FP114) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Higashino, Shunto Arai, Satoru Inoue, Tatsuo Hasegawa, Reiko Azumi
2. 発表標題 Synthesis and TFT Properties of an Asymmetrically-Substituted BTBT
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Higashino, Tatsuo Hasegawa
2. 発表標題 Layered-crystalline organic semiconductors based on BBT, tailored by introducing long alkyl chains: Synthesis, structures, and TFT properties
3. 学会等名 The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop "Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東野 寿樹, 荒井 俊斗, 井上 悟, 長谷川 達生, 阿澄 玲子
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有する非対称置換BTBT系有機半導体の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東野 寿樹, 荒井 俊斗, 井上 悟, 都築 誠二, 下位 幸弘, 長谷川 達生, 阿澄 玲子
2. 発表標題 長鎖アルキル置換BBBT半導体結晶における層状分子配列の構築
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東野 寿樹, 長谷川 達生
2. 発表標題 アルキル鎖により対称/非対称置換したBBBT系材料の開発とTFT特性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東野 寿樹, 荒井 俊斗, 長谷川 達生
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有する層状結晶性BBBT系有機半導体の開発
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機半導体材料および有機薄膜トランジスタ	発明者 東野 寿樹	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2019-160622	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------