

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05209

研究課題名（和文）非対称置換—非対称骨格型有機半導体の開発

研究課題名（英文）Development of organic semiconductors composed of unsymmetric skeletons and unsymmetric endcaps

研究代表者

井上 悟（Inoue, Satoru）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：00799562

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、優れた実用特性を有する塗布型有機半導体を開発することを目的に、非対称縮環構造を有するチエノアセン 電子骨格を非対称置換した棒状分子系に着目した材料開発を行った。電子骨格の検討によって非対称かつ縮環が拡張された構造がキャリア輸送性と熱耐久性の両立にきわめて効果的であることを明らかにするとともに、長鎖アルキル基の導入による層状結晶性の増強効果を明らかにした。さらに、置換基の運動自由度の制御による液晶相凍結構造の形成や、立体効果を付与による対称性が破れた極性結晶構造形成と非線形光学応答性などの、新デバイス構造の創発につながる知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で明らかにした層状分子配列技術は、半導体の分子配列がデバイス性能に直結する有機半導体研究にとって、きわめて重要な学理となる。特に今回の成果は、有機半導体として有望な 電子骨格の選定拡張性を大幅に広げるものであり、有機物質本来の強みである多彩な物質設計性を、より効果的に活用した材料開発を促進するものと期待される。さらに、本研究によって明らかにした新たな層状結晶とその構築原理は、液晶の持つ柔軟な性質と有機半導体を統合したソフトマターエレクトロニクス、光機能と電子機能が融合したオプトエレクトロニクスといった、融合デバイス創発に向けた手掛かりとなることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed solution-processable organic semiconductors (OSCs) with excellent practical properties by focusing on the molecular design of unsymmetrically substituted rod-like molecules with unsymmetrically fused-ring -skeletons. We revealed that the expansion of the fused-ring structure is quite effective for improving both carrier transport properties and thermal durability in the OSC device. Additionally, we clarified that the substitution of long-alkyl chains synergistically enhances the device performance. Furthermore, we found that controlling the degree of freedom of the substituents can form a distinctive layered solid crystalline phase, analogous to the liquid crystalline phase, and coupling of steric effects can form a polar crystal structure with strong nonlinear optical responses. These findings provide new insights leading to the emergence of novel device structures.

研究分野：有機機能材料

キーワード：有機半導体 有機エレクトロニクス クリスタルエンジニアリング プリンテッドエレクトロニクス

様式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、既存の無機半導体では困難な、常温・常圧下で既存の印刷技術を用いて電子デバイスを作製する「プリントエレクトロニクス」を実現するための基本要素となる材料である。中でも剛直なチエノアセン骨格と柔軟なアルキル基が連結した棒状分子有機半導体には、横繋りの分子層を形成しやすい性質(層状結晶性)があり、この性質はキャリア輸送に適した良質な半導体/絶縁膜界面の塗布製膜形成にきわめて効果的に作用する。この層状結晶性を高める分子設計要件として、電子骨格の非対称置換が有効であることが明らかになってきたものの、その適用例・拡張性やデバイスへの応用例はごく限られたものであった。多様化が進む電子デバイス構造に適用可能な一連の材料群を構築するためには、更なる材料探索を通じた基礎理解・設計指針の獲得が必須であった。

2. 研究の目的

本研究では、この種の分子開発が見過ごされてきたいくつかの電子骨格、特に非対称縮環構造を有するチエノアセン骨格を、多彩な設計可能性がある置換基で非対称置換した分子に注目し、その結晶構造・物性相関を明らかにするとともに、未だ実用化に至っていない有機トランジスタ研究分野においてベンチマークとなる高い実用特性を有する有機半導体材料を創製することを目的とする。

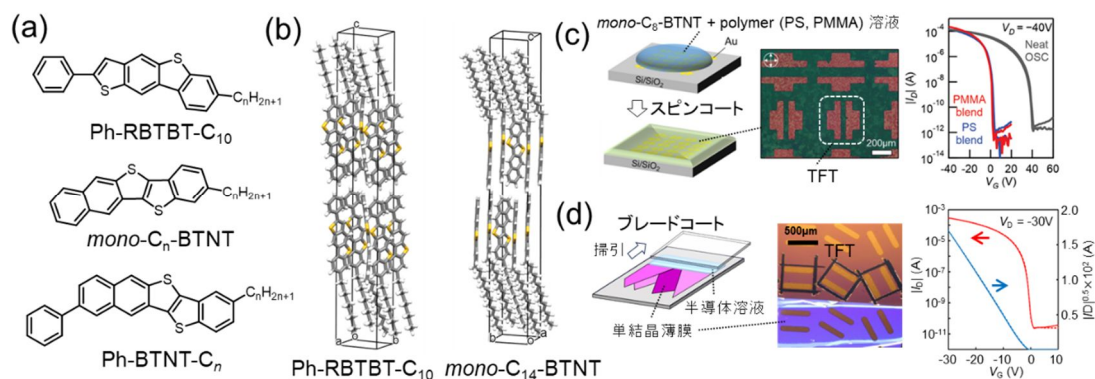
3. 研究の方法

非対称縮環構造およびアルキル基の対となる置換基の、層状結晶形成・デバイス物性に与える効果について焦点をあて、研究を行った。非対称縮環構造については、分子の長手方向に向かって非対称に構造が組み上げられたチエノアセン電子を有する新規分子の開発した。また、対置換基については、回転自由度や立体障害を考慮した設計の下、様々な置換基の導入検証を進めた。合成した化合物は単結晶構造解析を行うとともに、熱物性、有機トランジスタ構造における電気特性評価を中心とした物性評価を進め、得られた結晶構造とキャリア輸送性にどのような相関があるのかを網羅的に調査した。さらに、得られた構造座標から量子化学計算によって相互作用エネルギーを算出し、分子構造-層状結晶形成相関に関する基礎理解の深化を試みた。

4. 研究成果

(1) 共役拡張による有機半導体の高度化

図に示す一連の非対称縮環構造体を設計・合成し、その単結晶構造解析を行ったところ、いずれの縮環構造も、長鎖アルキル鎖等の適切な置換基の導入によって、2分子膜型の層状ヘリンボーン構造(*b*-LHB 構造)を形成することがわかった。中でも、チエノチオフェンにベンゼンとナフタレンが非対称に縮環した構造であるベンゾチエノナフトチオフェン(BTNT)は、単純な長鎖アルキル置換のみで、実用化に必須となる熱耐久性の向上効果があることを明らかにした。特に BTNT 誘導体には、対置換基位置の最適化によって室温での各種塗布製膜(スピコート、ブレードコート)が可能な溶剤溶解性があった。*mono*-C₈-BTNT を用いた絶縁高分子ブレンド系では、半導体の高い層状結晶性に由来した層分離効果が観測され、スピコート法を用いた簡易製膜によって高均一でトラップフリーな有機トランジスタが作成可能であることを実証した。さらに、拡張メニスカス塗布技術を用いた高撥液絶縁膜上への塗布製膜によって作製したボトムコンタクト型トランジスタは、理論限界に迫る高急峻なスイッチング特性(60mV/dec)とともに、高い経時耐久性を示すことが分かった。アルキル鎖の効果による層状結晶性への影響を調べたところ、そこでは鎖の伸長に応じた顕著な増強効果が現れ、*mono*-C₁₄-BTNT を用いた単結晶有機トランジスタは最大移動度 17 cm²/Vs となる、世界最高水準級の固有移動度を示すことが明らかになった。以上の結果から、非対称縮環構造にもとづく共役拡張が、層状結晶構造内のキャリア伝導面の強化に非常に有効であることを明らかにした。

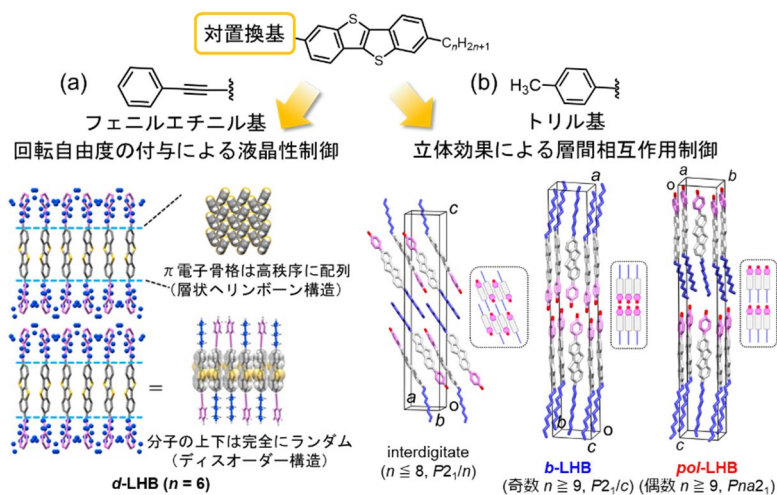


(2) 対置換基効果による新たな層状結晶構造発現

一連の非対称有機半導体では、ほぼそのすべてで棒状構造に由来した液晶相(スメクチック相)に転移する挙動が観察される。このような液晶性と、非対称分子にみられる高秩序な層状結晶性との関係性は、塗布製膜性やデバイス物性に密接な相関があると推察される。そこで本研究では、回転自由度

の導入によって液晶性が強化された、フェニルエチニル(PE)基導入型有機半導体:PE-BTBT- C_n を開発した。この系では、アルキル基の長さが PE 基よりも長い場合には室温で *b*-LHB 構造が形成され、高温でスメクチック E 相に転移する挙動が観測された。一方で、アルキル基と PE 基がほぼ同じ長さ ($n = 6$) になると、分子層内で逆向きに配向した分子がランダムに分布した、ディスオーダー型の LHB 構造 (*d*-LHB 構造と呼称)をとることを見出した。この構造は、スメクチック E 相の凍結相であるとともに、極薄で広い面積の層状結晶が得られやすい性質を示すことを電子回折や熱解析によって明らかにした。さらに、PE-BTBT- C_n 系では、アルキル鎖長の異なる分子の混合にみられる配向秩序化とその制御にもとづくデバイスの高度化が可能であることを実証した。以上の結果は、液晶性が溶液塗布による層状結晶膜の製膜過程(液中からの結晶成長過程)に密接に関わっており、その制御が高性能な有機トランジスタを作製する上で、特に重要な要素となることを示す、今後の塗布型有機半導体開発に欠かせない重要な知見である。

また、対置換基の立体効果が層状結晶構造の積層秩序に影響を及ぼすことが、パラトリル基を導入した *p*Tol-BTBT- C_n の開発を通じて明らかになった。*p*Tol-BTBT- C_n の結晶構造では、形成される各分子層同士の層間相互作用が弱められることで、分子層間の接続が互い違いになる反極性な *b*-LHB 構造と、層間が全て *head-to-tail* で接続した極性型積層構造 (*pol*-LHB と呼称)が、アルキル炭素数の偶奇により交互に現れることを初めて見出した。*pol*-LHB 構造では、スイッチングの急峻性が高い優れた有機トランジスタ特性(<100 mV/dec)を与える単結晶薄膜が室温で作製することが可能だけでなく、極性型の構造に由来した高強度の光第二次高調波発生も観測されており、極性を活用した光デバイスへの展開が期待される新たな知見を得ることができた。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nikaido Kiyoshi, Inoue Satoru, Kumai Reiji, Higashino Toshiki, Matsuoka Satoshi, Arai Shunto, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 9
2. 論文標題 Mixing Induced Orientational Ordering in Liquid Crystalline Organic Semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2201789 ~ 2201789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201789	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 Arai Shunto, Inoue Satoru, Tanaka Mutsuo, Tsuzuki Seiji, Kondo Ryusuke, Kumai Reiji, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 7
2. 論文標題 Temperature-induced transformation between layered herringbone polymorphs in molecular bilayer organic semiconductors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 025602 ~ 025602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.025602	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 Inoue Satoru, Nikaido Kiyoshi, Higashino Toshiki, Arai Shunto, Tanaka Mutsuo, Kumai Reiji, Tsuzuki Seiji, Horiuchi Sachio, Sugiyama Haruki, Segawa Yasutomo, Takaba Kiyofumi, Maki-Yonekura Saori, Yonekura Koji, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 34
2. 論文標題 Emerging Disordered Layered-Herringbone Phase in Organic Semiconductors Unveiled by Electron Crystallography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 72 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c02793	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 Miyata Ryo, Inoue Satoru, Nakajima Ken, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 14
2. 論文標題 Insulating Polymer Blend Organic Thin-Film Transistors Based on Bilayer-Type Alkylated Benzothieno[3,2- <i>b</i>]naphtho[2,3- <i>b</i>]thiophene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 17719 ~ 17726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c01676	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 Inoue Satoru, Higashino Toshiki, Nikaido Kiyoshi, Miyata Ryo, Matsuoka Satoshi, Tanaka Mutsuo, Tsuzuki Seiji, Horiuchi Sachio, Kondo Ryusuke, Sagayama Ryoko, Kumai Reiji, Sekine Daiki, Koyanagi Takayoshi, Matsubara Masakazu, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 11
2. 論文標題 Control of Polar/Antipolar Layered Organic Semiconductors by the Odd Even Effect of Alkyl Chain	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2308270-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202308270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Murata Keito, Kitahara Gyo, Inoue Satoru, Higashino Toshiki, Matsuoka Satoshi, Arai Shunto, Kumai Reiji, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 21
2. 論文標題 Stability of ternary interfaces and its effects on ideal switching characteristics in inverted coplanar organic transistors	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 124005-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.21.024005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Higashino Toshiki, Inoue Satoru, Arai Shunto, Tsuzuki Seiji, Matsui Hiroyuki, Kumai Reiji, Takaba Kiyofumi, Maki-Yonekura Saori, Kurokawa Hirofumi, Inoue Ichiro, Tono Kensuke, Yonekura Koji, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 36
2. 論文標題 Effects of Thiophene-Fused Isomer on High-Layered Crystallinity in -Extended and Alkylated Organic Semiconductors	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 848 ~ 859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c02500	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, Arai Shunto, Matsui Hiroyuki, Toda Naoya, Horiuchi Sachio, Azumi Reiko, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 33
2. 論文標題 Architecting Layered Crystalline Organic Semiconductors Based on Unsymmetric -Extended Thienoacenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7379 ~ 7385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c01972	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 Matsuoka Satoshi, Ogawa Kazuma, Ono Ryota, Nikaido Kiyoshi, Inoue Satoru, Higashino Toshiki, Tanaka Mutsuo, Tsutsumi Jun'ya, Kondo Ryusuke, Kumai Reiji, Tsuzuki Seiji, Arai Shunto, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly stable and isomorphous donor/acceptor stacking in a family of n-type organic semiconductors of BTBT/TCNQ derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 16471 ~ 16479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2tc03634g	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16件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 井上 悟、東野 寿樹、田中 睦生、村田 啓人、宮田 稜、荒井 俊人、都築 誠二、堀内 佐智雄、長谷川 達生
2. 発表標題 層状有機半導体 mono-Cn-BTNT 系における キャリア輸送性能の長鎖アルキル置換効果
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 悟、東野 寿樹、田中 睦生、村田 啓人、宮田 稜、荒井 俊人、都築 誠二、堀内 佐智雄、長谷川 達生
2. 発表標題 モノアルキル BTNT 系有機半導体の長鎖置換による 移動度向上効果
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上 悟、東野 寿樹、田中 睦生、村田 啓人、宮田 稜、荒井 俊人、松井 弘之、堀内 佐智雄、熊井 玲児、都築 誠二、長谷川 達生
2. 発表標題 モノアルキル BTNT 系層状有機半導体のアルキル置換効果
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上 悟
2. 発表標題 非対称置換層状有機半導体の開発
3. 学会等名 第7回 材料相模セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上 悟、二階堂 圭、宮田 稜、東野 寿樹、田中 睦生、松岡 悟志、荒井 俊人、都築 誠二、熊井 玲児、堀内 佐智雄、長谷川 達生
2. 発表標題 新規有機半導体・pToI-BTBT-Cnにおける層状構造の偶奇効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二階堂 圭、井上 悟、松岡 悟志、荒井 俊人、長谷川 達生
2. 発表標題 有機半導体混合系における高移動度相の発現
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東野 寿樹、荒井 俊人、井上 悟、松井 弘之、長谷川 達生
2. 発表標題 非対称骨格 / 非対称置換型分子Ph-BTBT-Cnの高移動 度半導体特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡 悟志、小川 和馬、井上 悟、都築 誠二、東野 寿樹、堤 潤也、荒井 俊人、長谷川 達生
2. 発表標題 非対称置換BTBT-TCNQ誘導体によるドナーアクセプター型錯体の積層構造と分子間相互作用
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二階堂 圭、井上 悟、東野 寿樹、熊井 玲児、松岡 悟志、荒井 俊人、長谷川 達生
2. 発表標題 液晶性半導体PE-BTBT-Cnの混合誘起配向秩序化と相競合の解析
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒井 俊人、吉田 海琉、井上 悟、関根 大輝、小柳 恭徳、松原 正和、長谷川 達生
2. 発表標題 層状有機半導体pTol-BTBT-Cnの分子膜積層様式制御と半導体特性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東野 寿樹、井上 悟、荒井 俊人、松井 弘之、都築 誠二、高場 圭章、眞木 さおり、黒河 博文、米倉 功治、長谷川 達生
2. 発表標題 Ph-BTBTT-Cn系有機半導体の分子構造異性による結晶構造の転換
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 悟、二階堂 圭、宮田 稜、東野 寿樹、田中 睦 生、松岡 悟志、荒井 俊人、都築 誠二、熊井 玲児、堀内 佐智雄、長谷川 達生
2. 発表標題 BTNT系有機半導体における極性型層間積層様式の発現 と制御
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 悟、東野 寿樹、二階堂 圭、宮田 稜、松岡 悟志、田中 睦生、都築 誠二、堀内 佐智雄、近藤 隆祐、佐賀山 遼子、熊井 玲児、関根 大輝、小柳 恭徳、松原 正和、長谷川 達生
2. 発表標題 層状有機半導体・pToI-BTBT-Cn系のCn偶奇効果とTFT特性との相関
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上 悟、東野 寿樹、二階堂 圭、都築 誠二、堀内 佐智雄、長谷川 達生
2. 発表標題 層状有機半導体Ph-BTNT-Cn系のCn偶奇効果による面内極性 / 反極性配列の制御
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 S. Inoue, T. Higashino, M. Tanaka, R. Miyata, S. Arai, H. Matsui, S. Horiuchi, R. Kumai, S. Tsuzuki, T. Hasegawa
2. 発表標題 Effects of Substituted Alkyl-Chain Length and Substitution Position in High Performance Organic Semiconductors: Case of mono-Alkylated BTNTs.
3. 学会等名 MRS Spring 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Inoue, T. Higashino, K. Nikaido, R. Miyata, S. Matsuoka, M. Tanaka, S. Tsuzuki, S. Horiuchi, R. Kondo, R. Sagayama, R. Kumai, D. Sekine, T. Koyanagi, M. Matsubara, T. Hasegawa
2. 発表標題 Parity Control of Interlayer Arrangements in High Performance Organic Semiconductor, pTol-BTBT-Cn.
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------