

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14699

研究課題名（和文）全塗布プロセス適応化に向けた2分子膜型有機電子材料の開発

研究課題名（英文）Development of Bilayer-type Organic Electronic Materials for All-Printing Processes

研究代表者

東野 寿樹 (Higashino, 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・主任研究員

研究者番号：30761324

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、目標の変更はありながらも、分子設計性に富む非対称な有機半導体材料の高度化に向けた分子配列構造の制御技術開発に取り組んだ。非対称骨格に長鎖アルキル基を含む置換基を導入した誘導体を開発した結果、骨格どうしが同一方向に向きかつ層状に配列した2分子膜構造が得られることを結晶構造解析から明らかにし、かつ非対称骨格からなる材料群の中で最高クラスとなる移動度 $12\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及び優れたデバイス動作を確認した。これによりアルキル鎖を含む非対称分子置換は非対称骨格に対しても層状結晶性を向上させることができ、結晶工学手法として有効であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機半導体材料が抱える全塗布プロセスへの適応性、すなわち塗布成膜した薄膜が後工程のさらなる重ね塗りに対して耐性を欠いていることに着目し、その解決を図るべく材料基盤技術の開発に取り組んだ。開発した材料は溶媒に不溶で、熱的安定性にも優れ、後工程に十分耐えうる性質を示したが、溶解性の調整機構が機能せず、塗布成膜への適性を欠いてしまった。本課題の直接的な解決には至らなかったものの、より根本的な課題の抽出に至り、目標を研究開始当初より修正し、その方針転換にそって半導体機能の向上につながる構造制御技術を見いだし、今後のプリントエレクトロニクスの発展につながる成果をあげている。

研究成果の概要（英文）：Herein, we demonstrate that engineered end-cap substitution for unsymmetric extended π -cores effectively achieves well-ordered two-dimensional (2D) molecular packing and thus realizes high-performance organic semi-conductors (OSCs). We developed phenyl- and decyl-substituted benzothieno- [6,5-b]benzothieno[3,2-b]thiophenes (BTBTs) as solution-processable OSCs, providing layered single-crystalline thin-film transistors with a hole mobility of up to $12\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. The compound formed a bilayer-type layered herringbone packing in which the unsymmetric π -core aligned unidirectionally to form the respective molecular layers, owing to the well-balanced contributions of intermolecular interactions between the π -cores and between the respective end substituents. The eventual close intralayer molecular packing afforded a small effective mass and high thermal stability. These findings will be crucial for expanding the ability to develop high-performance OSCs.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機半導体 有機トランジスタ 層状結晶性 結晶構造制御 置換基効果 トポケミカル反応 溶解性 制御 耐熱性

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。

1. 研究開始当初の背景

常温常圧下での簡便な塗布プロセスにより省資源・省エネルギーに電子デバイスを製造するプリンテッドエレクトロニクスは、持続可能な社会の実現に向けた低環境負荷デバイス技術として期待される。有機半導体材料は、有機分子に特有の自己組織化能を活かして高品質の結晶性薄膜デバイスを塗布プロセスで作製できるとともに、その機械的柔軟性・生体親和性を活かしてソフト/バイオエレクトロニクスデバイスへの応用展開を可能とする。

一方、これらデバイスの社会実装に向けた最大のボトルネックは、全塗布プロセスへの適応性、すなわち塗布成膜した薄膜が後工程のさらなる重ね塗りに対して耐性を欠いていることである。電子デバイスの基本素子となる薄膜トランジスタを想定すると、半導体薄膜上への絶縁層、電極、または封止膜の積層が考えられる。これら後工程に塗布プロセスを適用するにあたり、半導体薄膜には、重ね塗りに対する溶媒耐性やレジスト封止に対する耐熱性が求められる。これは、塗布型有機半導体材料に求められる溶媒溶解性や塗布成膜性と相反する。全塗布プロセス技術の真の実現に向けて、これら塗布性と重ね塗り耐性のトレードオフ関係を解決することが急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、全塗布プロセス適応性を下記3つの特徴を兼ね備えることと位置づけ、それを満たす塗布型有機半導体材料の開発とその分子設計指針を見いだすことを目的とする。

- ①インク状態の安定性を保持するための溶媒溶解性、
- ②大面積かつ均質な薄膜を形成するための塗布成膜性（層状結晶性）
- ③後工程のための重ね塗り耐性（溶媒耐性と耐熱性）

3. 研究の方法

この目的の達成に向け、足掛かりとなる分子設計を整理した。①と②については、これまでの取り組みで、棒状非対称分子からなる極性単分子層を構成単位とし、これが反転して積層する2分子膜構造を構築することが鍵になることがわかってきている。この棒状分子は、 π 電子骨格の両端にアルキル鎖と対置換基がついており、アルキル鎖が溶媒溶解性を担保すると同時に、層状分子配列の秩序形成にも深く関わっている。①②③を両立するための素直な解決策は、可溶性材料を塗布した薄膜に外部刺激を与え不溶化するという従来のレジスト方式である。上述の2分子膜構造は、単分子層の層内と層間で同じ置換基が隣接することを特徴とするため、この特徴に基づく2つのアプローチを検討した。

一つは、塗布成膜後の不溶化手法である。2分子膜構造の層内もしくは層間方向で外部刺激応答性の置換基どうしを隣接させ、それらを薄膜中で架橋/環化させ非対称分子を2量体化もしくは高分子化することで不溶化させる。しかしながら、このアプローチについては具体的な検討には至らなかった。分子設計に向け、既存の2分子膜構造の結晶構造データをもとに対置換基またはアルキル鎖への刺激応答部位の導入を模索したが、2分子膜構造の構築および不溶化反応後の構造維持の2つの要請、特にキャリア輸送を担う π 電子骨格の分子配列を乱すことなくトポケミカル反応を進行させる分子構造の具体化に難航したためである。

もう一つのアプローチは、塗布成膜中の不溶化である。外部刺激応答性の骨格(A)で非対称分子(B)をつないだ疑似2分子膜(B-A-B)型分子を対象にする。成膜下の溶液中にて、2分子膜構造由来の優れた層状結晶性を利用しつつ、外部刺激による構造変化がもたらす溶解性の変化により不溶性薄膜を形成する。次項では、このアプローチに対する結果とこれら検討を受けて修正した目標に対する取り組みの結果について報告する。

4. 研究成果

(1) 塗布成膜中の不溶化

標的とする疑似2分子膜(B-A-B)型分子を設計・合成した。分子の合成に成功したと思われるが同定には至らなかった。有機溶媒にまったく不溶なうえ、分子量が大きいと昇華点より先に分解点を迎えてしまい、各種機器分析での同定および結晶構造解析に至っていない。外部刺激による分子の構造変化を試みたものの、検討の範囲内では溶媒に不溶のままで、溶液を得ることはできなかった。一方、この分子の固相の安定性は、ベースの非対称分子(B)に比べて100℃以上上昇していること、試料粉末の色も非対称分子(B)の白色から橙色に変わることから、B-A-B型の標的分子が合成されている可能性は十分にある。仮にそうであれば、これら性質は当初想定していた溶媒耐性と耐熱性そのものであり、設計した疑似2分子膜型分子は重ね塗り耐性を十分にもつことを示している。低分子量化やアルキル鎖の調整など、溶解性を確保するための検討を続けている。一方で、一つ目の塗布成膜後の不溶化の検討にて、2分子膜構造の構築を叶

える分子修飾手法についての理解をより深めることの重要性を再認識したことから、既存手法のアルキル鎖と対置換基のはたらきを詳しく調べるための検討を行った。

(2) 反平行の整列する非対称骨格の平行分子配列化 (図1)

対称性にとられない多様な分子デザインは、有機半導体のさらなる高性能化や機能化につながりうるが、非対称な棒状 π 電子骨格は互いに反平行に配列しやすく、結果的に半導体特性が制限されてしまうことも知られていた。そこで、このような非対称 π 電子骨格に着目し、アルキル鎖と対置換基の導入効果を調べた。その結果、 π 骨格どうしが同一方向に向きかつ層状に配列した2分子膜構造が得られることを結晶構造解析から確認し、かつ非対称 π 骨格からなる材料群の中で最高クラスとなる移動度 $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及ぶ優れたデバイス動作を確認した。これにより、アルキル鎖を含む非対称分子置換は非対称 π 骨格に対しても層状結晶性を向上させることができ、結晶工学手法として有効であることを実証した。

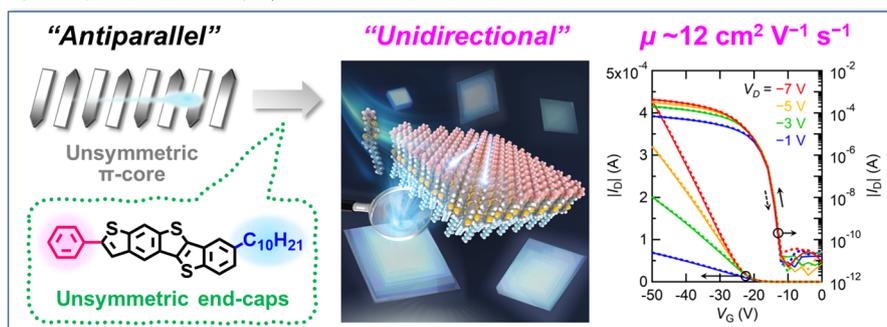


図1 反平行に整列する非対称 π 骨格の平行配列化

T. Higashino, S. Inoue, S. Arai, H. Matsui, N. Toda, S. Horiuchi, R. Azumi and T. Hasegawa, *Chem. Mater.*, **2021**, *33*, 7379.

(3) 低分子系両極性輸送材料の設計指針 (図2)

2分子膜構造を得る分子修飾手法を活用して、これまでのp型有機半導体に加え、電子輸送の難しさから材料開発が一步遅れているn型もしくは両極性有機半導体の開発に着手するべく、有望な π 電子骨格の選定に取り組んだ。キャリア選択性が鋭敏に現れる両極性輸送材料に焦点を当て、トラップレスなキャリア(電子)輸送に深く関連するエネルギー準位の議論に立ち戻り、その電位窓を満たしうる低分子系材料250種以上(青色色素・ドナー-アクセプター型分子・ π 拡張型芳香族・金属錯体・中性ラジカル種・キノイド骨格・反芳香族化合物)およびドナー-アクセプター型共結晶30種以上について、分子設計のコンセプトで各物質を分類することで π 電子骨格の機能性を精査するとともに、HOMO・LUMO準位(バンドギャップ)/成膜手法(固相の形態)/正孔・電子移動度/デバイス構造(電極・誘電材料)についての一覧表を整備し、レビュー論文にとりまとめた。

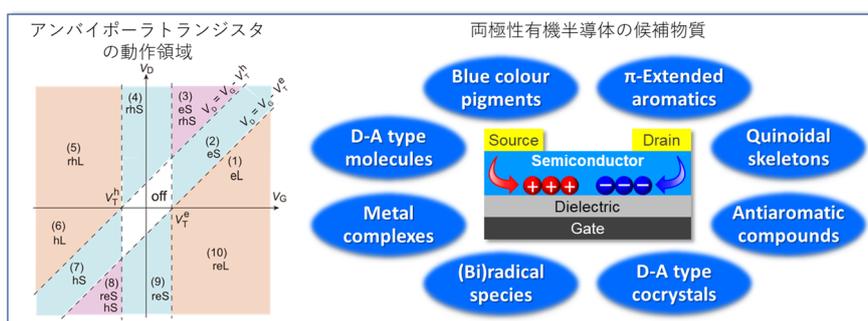


図2 低分子系両極性輸送材料の設計指針

T. Higashino and T. Mori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 9770.

(4) 半導体/電極界面の接触抵抗の低減に向けた有機電極の開発指針 (図3)

有機デバイスに含まれる有機半導体-金属電極接合が本質的に抱える問題、すなわち半導体-電極の2元界面に生じる接触抵抗に改めて着目し、その低減手法について精査した。ドーパントや単分子膜、有機電極を用いて界面のエネルギーレベルを調整して注入効率を向上させる手法に加え、有機電極を塗布プロセスで形成する手法や半導体層の任意のエリアを選択的に有機電極化する手法についてまとめた。また、新たな有機電極候補の探索に向け、有機伝導体の歴史を振り返ると同時に、高性能半導体材料をベースとした高伝導の電荷移動塩/錯体の形成につ

いて最近の開発動向を整理し、レビュー論文としてとりまとめた。

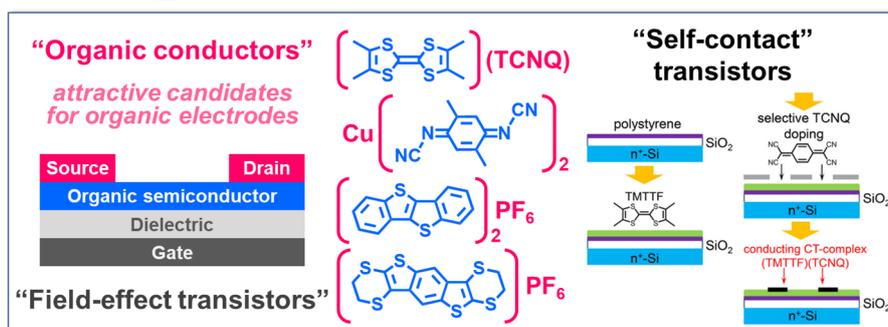


図3 半導体/電極界面の接触抵抗の低減に向けた有機電極の開発指針
T. Kadoya and T. Higashino, *CrystEngComm*, **2023**, *25*, 3846.

(5) 非対称有機半導体における syn/anti 構造異性効果 (図4)

成果(2)に引き続き、非対称 π 電子骨格の材料開発を精力的に進めた。非対称 π 電子骨格 (synCn) について、周辺物質の開発を進め構造-物性相関を調べた。まず、アルキル鎖長の効果について調べたところ、synCnはアルキル鎖長 ($n = 6, 10$) によらず2分子膜構造を形成し、優れた層状結晶性と $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度を維持することを実証した。一方、非対称 π 骨格の末端チオフェン環の向きを変えた構造異性体 (antiCn) では、アルキル鎖長にかかわらず2分子膜構造を形成せず、隣接分子どうしが反平行に一部重なる構造を形成し、塗布成膜性およびデバイス性能が制限された。計算科学的アプローチにより、この構造異性にもとづく結晶構造転換が、分子の剛直部位の形状および疑似対称性に起因することを確認し、このような分子構造的特徴が、非対称 π 骨格を高性能半導体材料にかえるための重要な指導原理になることを見いだした。

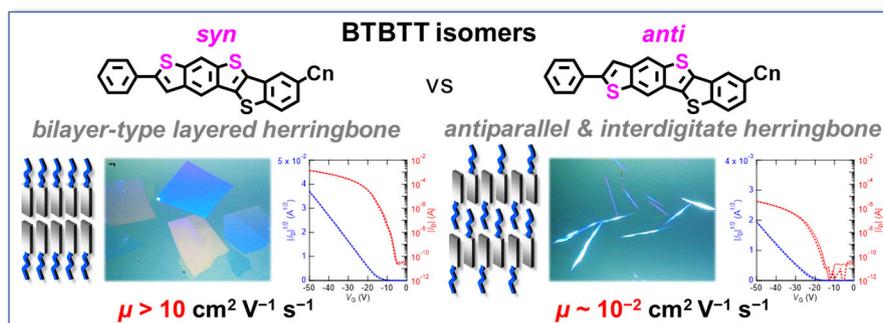


図4 非対称有機半導体における syn/anti 構造異性効果

T. Higashino, S. Inoue, S. Arai, S. Tsuzuki, H. Matsui, R. Kumai, K. Takaba, S. Maki-Yonekura, H. Kurokawa, I. Inoue, K. Tono, K. Yonekura and T. Hasegawa, *Chem. Mater.*, **2024**, *36*, 848.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

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 Higashino Toshiki, Mori Takehiko	4. 巻 24
2. 論文標題 Small-molecule ambipolar transistors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 9770 ~ 9806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05799E	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 Kadoya Tomofumi, Higashino Toshiki	4. 巻 25
2. 論文標題 Boundary research between organic conductors and transistors: new trends for functional molecular crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3846 ~ 3860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CE00305A	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 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 東野 寿樹, 井上 悟, 荒井 俊人, 都築 誠二, 長谷川 達生
2. 発表標題 層状結晶性有機半導体の非対称置換基の変調による極性/非極性構造の制御
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 東野 寿樹, 井上 悟, 長谷川 達生
2. 発表標題 高次縮環非対称有機半導体BTNTTの開発
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 東野 寿樹, 井上 悟, 荒井 俊人, 都築 誠二, 長谷川 達生
2. 発表標題 BTBT系有機半導体へのトリル基導入による層状分子配列の制御
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 東野 寿樹, 井上 悟, 荒井 俊人, 都築 誠二, 長谷川 達生
2. 発表標題 BTBT系半導体への非対称アルキル置換による層状分子配列の制御
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 東野 寿樹
2. 発表標題 層状結晶性有機半導体を用いた塗布型薄膜トランジスタ
3. 学会等名 凝縮系セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021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-BTBT-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

〔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
---------	---------