

研 究 報 告 書

「革新的有機半導体分子システムの創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研 究 者: 岡本 敏宏

1. 研究のねらい

次世代電子デバイスとして期待される有機エレクトロニクスについて、巨大な市場形成を実現する回路素子への広範な応用を鑑みると、一段深いレベルでの有機半導体材料の科学的理解と分子技術のイノベーションが求められている。実用的な有機半導体材料に求められる要件は、1) 化学的かつ熱的に高い安定性、2) 印刷プロセス可能な溶解性、3) 印刷プロセスでの高い移動度、4) デバイスでの高い環境、バイアス、熱ストレス耐久性 である。これまでに多数の優れた有機半導体分子が研究開発されているが、上記の条件を満たす実用的な有機半導体は得られておらず、実用的な観点からの有機半導体材料の開発は喫緊の課題である。

我々は化学およびデバイスの双方からの分野横断的なアプローチにより設計・開発した屈曲型パイ電子系コア（以下、屈曲型パイコアと略す）である「硫黄架橋 V 字型ビナフタレン（DNT-V）誘導体」は、伝導に携わるパイ電子系コアに「屈曲」という新たな概念を導入し、大きな軌道係数を有する張り出した硫黄元素間の有効的な軌道の重なりによる高移動度化、屈曲させることによる溶解性の向上と分子の回転運動の抑制、即ち、結晶相の安定化を目指した分子である。すなわち、アルキル鎖を導入した DNT-V(Cn-DNT-VW)は簡便かつ高効率で合成可能であり、集合体構造（単結晶）で二次元伝導に有利なヘリングボーン構造を有し、塗布単結晶薄膜で $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を示す有機半導体材料であった。さらに、その伝導機構がバンドライク伝導であることも明らかになった。また、Cn-DNT-VW は代表的な高移動度有機半導体骨格である棒状のペンタセンやジナフト[2,3-*b*:2',3'-*f*]チエノ[3,2-*b*]チオフェン(DNTT)骨格では実現困難である 150°C 以上の結晶相安定性を有し、高いデバイス熱ストレス耐性も実現し(*Adv. Mater.* **2013**, 25, 6392–6397)、上記の条件を満たす前例のない有機半導体分子であることを見いだした。

このような背景のもと、分子の「形状」や「軌道形態」にこだわった特殊な電子状態を有する独自の発想により開発した「屈曲型パイコア」を基盤とし、有機合成技術、分子の電子状態制御技術、分子集合体構造制御技術および、溶液プロセス技術を駆使し、次世代電子デバイスの根幹を成すべき機能性有機半導体材料を創出し、実用的な観点からの有機半導体の学術基盤の構築を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では、新奇な屈曲型パイコア分子の戦略的探索と機能性有機半導体への展開を目指し、主として以下の4つの項目について研究を行った。

- ① 分子形状および分子軌道形態にこだわった新奇な屈曲型パイコア群の開発(有機合成技術、電子状態制御技術)
 - ② 新しい機能を有する有機半導体材料の開発(電子状態制御技術)
 - ③ 高性能化のための集集体構造制御法の開発(集集体構造制御技術)
 - ④ デバイス高性能化のためのプロセス開発(デバイス工学技術、溶液プロセス技術)
- それぞれの研究項目についての詳細な研究成果を以下に示す。

(2) 詳細

① 分子形状および分子軌道形態にこだわった新奇な屈曲型パイコア群の開発(有機合成技術、電子状態制御技術)

①-1 硫黄架橋 N 字型分子群

有機半導体材料として重要な性能の指標である移動度、駆動電圧および、熱ストレス耐久性の向上を指向し、アルキル置換硫黄架橋 V 字型分子(Cn-DNT-VW)をパイ拡張させたデシル置換硫黄架橋 N 字型分子 C10-DNBDT-NW を新たに設計した。C10-DNBDT-NW は硫黄 V 字型分子と同じ鍵反応を用いて得ることができ、パイ拡張による正孔の注入しやすさに関係するイオン化ポテンシャルの低下(5.24

eV)、2カ所の屈曲部位による V 字型分子よりも高い結晶相安定性(200 ° C 以上)を有することがわかった。また、単結晶構造解析から分子構造は V 字型分子と同様に平面からすこしずれた屈曲構造を有し、集集体構造は二次元伝導に有利なヘリングボーン構造を有することがわかった。C10-DNBDT-NW を用いた塗布結晶化法(エッジキャスト法、J. Takeya *et al. Appl. Phys. Express* 2009)により作製した単結晶薄膜デバイスは V 字型分子よりも高い移動度(最高で 16 cm²/Vs、平均 12.1 cm²/Vs)と低駆動電圧を実現した。さらに、デバイス熱ストレス耐久試験では 200 ° C までの熱ストレスに対して安定して駆動することがわかった。アルキル置換硫黄架橋 N 字型分子 C10-DNBDT-NW はこれまで類を見ない実用に耐える有機半導体材料であることを世界にさががけて明らかとした(研究成果: *Adv. Mater.* 2014)。

図 1. アルキル置換硫黄架橋 N 字型分子群。

①-2 新奇な V 字型パイコア(1)

アルキル置換硫黄架橋ビナフタレン誘導体(Cn-DNT-VW)は 10 cm²/Vs 級の高移動度有

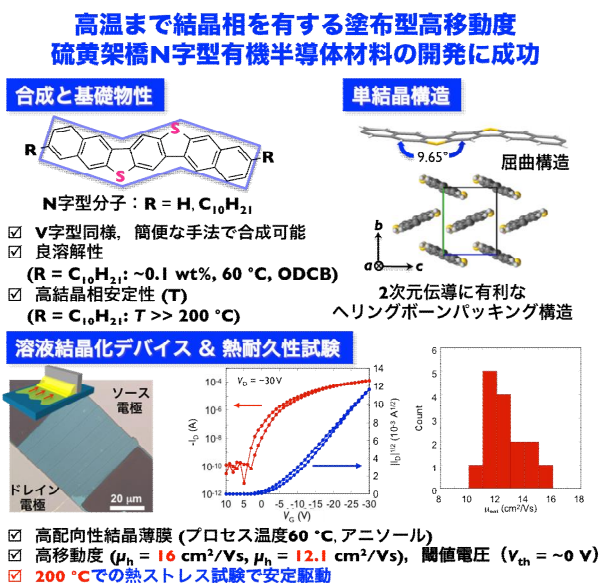


図 1. アルキル置換硫黄架橋 N 字型分子群。

機半導体材料であるが、イオン化ポテンシャル(5.46 eV)が大きいと、駆動電圧に課題が残る。また、末端のベンゼン環への直接官能基化は選択性が低いため、各種誘導体への展開のためには新たな合成法の開発が不可欠となる。そこで、末端のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたチエノ[3,2-*f*:4,5-*f'*]ビス[1]ベンゾチオフェン(TBBT-V)骨格に着目した。TBBT-V骨格はチオフェン環の・位に官能基や各種置換基の導入が容易に可能であり、V字型有機半導体分子のさらなる可能性の探

索研究を図るのに絶好の骨格である。TBBT-V骨格は既存の合成法(D. C. Necker *et al.* *J. Org. Chem.* 2004)に従って行い、続くプロモ化を経由して鍵前駆体である Br-TBBT-V を得た。アルキル置換硫黄架橋V字型分子との比較するために、同様のアルキル置換基を導入した化合物および、パイ拡張による駆動電圧の改善を目的として、主骨格とアルキル鎖の間にリンカーとしてチエニル基を導入した2種類の化合物の合成を行った。得られた誘導体のうち、アルキル置換誘導体はこれまでのV字型分子よりも飛躍的な溶解性の向上が見られた。またほぼ同等の移動度を与え、またチエニル置換体は期待通り、駆動電圧の改善が見られた(研究成果:*J. Mater. Chem. C accepted*)。

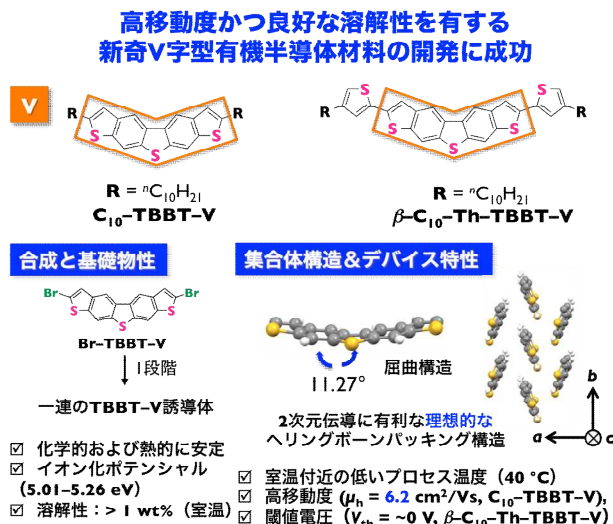


図 2. 新奇 V 字型分子群.

② 新しい機能を有する有機半導体材料の開発(電子状態制御技術)

②-1 酸素架橋 V 字型および N 字型分子群

V字型およびN字型有機半導体材料のさらなる展開として、硫黄を軽元素である酸素に置き換えたV字型およびN字型分子を新たに設計した。アルキル置換酸素架橋V字型(C10-DNF-VW, C10-DNF-VV)およびN字型分子(C10-DNBDF-NW, C10-DNBDF-NV)の合成法は、硫黄架橋類縁体と比較して、安価でかつ、環境低負荷の手法により合成可能であった。得られた一連の分子群は、酸素が硫黄よりも原子半径が小さいため、張り出した元素の効果は軽減され、硫黄と比較して結晶相の安定性は低下が見られた。単結晶構造解析の結果から、分子構造はより平面に近く、アルキル置換基の

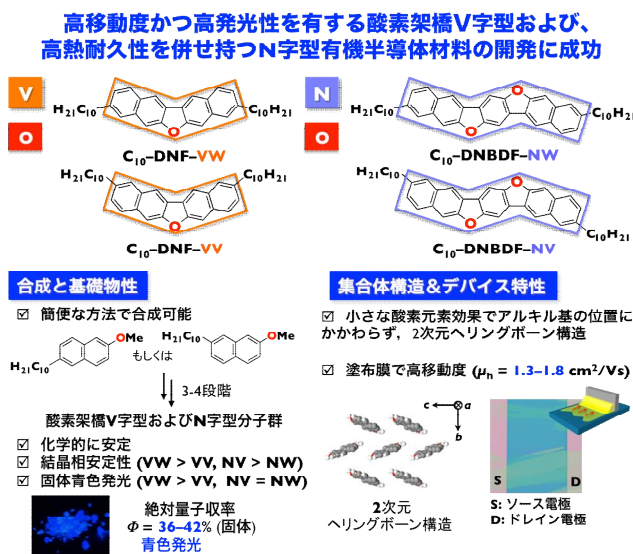


図 3. アルキル置換酸素架橋 V 字型および N 字型分子群.

位置に関わらず、二次元伝導に有利なヘリングボーン構造になっていることがわかった。それぞれの誘導体について、エッジキャスト法で単結晶薄膜を作製し、トランジスタ評価を行ったところ、アモルファスシリコンと同等の $1.1\text{--}1.8\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の良好な移動度を与えた。また、架橋元素を軽元素である酸素に置換した効果は固体状態で青色からスカイブルーの蛍光を示し、アルキル基の置換位置により異なるが、固体での絶対量子収率 η_f が 36–42%であった。すなわち、酸素架橋 V 字型および N 字型分子群はこれまで実現困難であった「高移動度」と「高青色発光性」を併せ持つ新奇な機能性有機半導体材料であることが明らかとなった。さらに、興味深いことに、酸素架橋 N 字型分子の結晶相の安定性は NV の方が極端に高く、硫黄類縁体とは異なる挙動が見られ、高蛍光を有する熱耐久性有機半導体材料として期待が持たれる。得られた材料は有機トランジスタと有機 EL 素子を一体化させた有機発光トランジスタ材料として期待される(研究成果: *Chem. Commun.* 2014、*RSC Adv.* 2016)。なお、酸素架橋 V 字型に関する論文は *Chem. Commun.* 誌の特集号である“2014 Emerging Investigators issue”に選出され、また、論文審査員およびエディタからの高い評価を受け、本特集号の Front cover に採用された。

③ 高性能化のための集合体構造制御法の開発(集合体構造制御技術)

③-1: フェニル置換酸素架橋 V 字型分子群

酸素架橋 V 字型分子の高移動度かつ青色蛍光性に注目し、さらなる高機能化を目指し、骨格にフェニル基を導入した 2 種類の誘導体を新たに合成した。アルキル置換体と異なり、フェニル基の嵩高さにより置換位置により集合体構造の違いがみられ、VW 型は無置換体およびアルキル置換体と同様にヘリングボーン構造であるのに対し、VV 型はカラムナーヘリングボーン構造を形成した。集合体構造の違いは、移動度と固体の絶対量子収率の違いが見られ、VW 型がこれまでの同様の移動度(約 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$)に加えて、80%を超える高い固体での絶対量子収率を与え、有機発光トランジスタ材料としての有望であることを明らかとした(研究成果: *Chem. Lett.* 2017)。

④ デバイス高性能化のためのプロセス開発(デバイス工学技術、溶液プロセス技術)

④-1 ポリマーブレンドエッジキャスト法(ポリマーブレンド法)

有機半導体材料がもつ性能を最大限引き出すためには、グレインバンダリーの少ない単結晶が理想である。我々の研究グループでは、塗布単結晶薄膜成長法としてエッジキャスト法および、大面積化のための連続エッジキャスト法(T. Okamoto and J. Takeya *et al. Appl. Phys. Express* 2013)を最近開発した。「安定的な単結晶薄膜の作製」、「プロセスの高速化」を指向し、結晶性の有機半導体材料と絶縁性ポリマーである非晶性 PMMA を混合してプロセスする「ポリマーブレンドエッジキャスト法(ポリマーブレンド法)」の検討を行ったところ、結晶性の有機半導体材料と非晶性のポリマーがプロセス中に相分離を起こし、有機半導体単結晶薄膜と絶縁性ポリマーの間に均質な伝導面を簡便に構築することに成功し、デバイス性能の向上が観測された。また、プロセスの高速化とデバイ

ポリマーブレンド法による単結晶薄膜成長の安定化・プロセスの高速化を実現

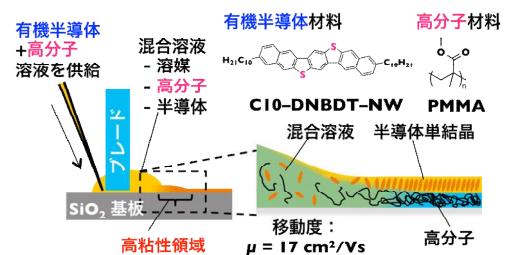


図 4. ポリマーブレンド法.

スのばらつきの改善も併せて達成した(研究成果: *Org. Electron.* **2016**)。なお、本プロセスは他の有機半導体材料にも適用可能であることも確認している。

3. 今後の展開

「分子の形」と「分子軌道形態」にこだわり分子設計した典型元素架橋 V 字型、N 字型パイコア群は、有機合成技術を駆使して簡便に合成ができ、また一連の化合物は化学的かつ熱的に安定であるため、特段な注意なく取り扱うことができる分子群である。系統的な集合体構造解析および理論計算により、各パイコアに適した各種誘導体群の開発を効率的に進めることができた。さらに、各分子に適した溶液プロセスの最適化およびプロセス法の開発に積極的に取り組み、材料がもつ本来の性能評価を行った結果、多くの化合物で $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 級の高移動度を実現した。特に、硫黄架橋 N 字型分子群については、化学的および熱的なプロセスに対する耐性も併せ持つ実用的な観点から有望な有機半導体材料である。また、屈曲部位の元素を硫黄から酸素に置き換えた分子は固体蛍光性を併せ持つ新しい機能性有機半導体材料であった。

今後の展開は、これまでの知見を活かし、硫黄架橋 V 字型パイコアの構造異性体で、特徴的な分子の軌道形態を有する W 字型および、W 字型の拡張型である Zigzag 型などの他の分子形状の屈曲型分子群、また、屈曲部位に他の元素を導入した分子群などの新奇有機半導体材料の開発を進める。プロセス法の開発も平行して進めることで、真に有望な実用的有機半導体材料の創出を行う。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況

本研究課題の目的は、化学とデバイス工学の双方からの分野横断型研究アプローチにより、屈曲型パイコアに基づき、実用的な観点からの有機半導体材料の学術基盤を構築することである。我々は、化学的なアプローチとして、分子の電子状態制御技術により設計した新奇な分子群について、有機合成技術を駆使し、簡便な合成法を開発し、得られた一連の誘導体の徹底した集合体構造解析と実際の集合体構造データを基にしたバンド計算などの理論計算による有機半導体の伝導性評価に系統的かつ戦略的に取り組んだ。また、溶液プロセスおよびデバイスのアプローチとして、有機半導体材料の本質の移動度を引き出すために、単なる溶液プロセスの検討にとどまらず、新たなプロセス法の開発にも積極的に取り組んだ。その結果、屈曲型パイコア群がこれまでの有機半導体材料と一線を画する実用に耐えうる次世代有機半導体材料であることを示すことができ、有機半導体材料の新しい学術基盤の創成につながった。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

研究実施体制は、本研究者が中心となり、同研究室の学部生、大学院生、また、共同研究先と連携して研究を推進した。研究費執行状況として、物品購入は、1 年次に、分子設計した分子群の反応開発および合成を行うための実験環境を整備するために、合成に不可欠なドラフトチャンバー類を導入した。合成で得られた分子群の化学的および熱的安定性などの基礎物性を調べるために、熱物性装置等を導入した。2 年次は、有機合成反応の再現性、および半導体性能

を正確に評価するために、半導体分子および一連の前駆体の高純度化を目的として、増額申請によりグラム単位での精製が可能な GPC 分取システムを導入することで研究を加速させた。溶液プロセスの環境を整えるために、クリーンブースとそのなかにプロセス専用のダクトレスドラフトを導入することで、プロセスの再現性が向上した。研究後半は、誘導体の合成を行いつつ、主に、半導体材料の光、電子物性やデバイス評価の効率化を狙い、酸素架橋分子群の発光特性評価のために蛍光光度計、単結晶薄膜の観察のために偏光顕微鏡、半導体材料評価の高速化を狙ったソースメーターなどを導入し、迅速に分子設計にフィードバックを行える体制を確立した。得られた成果は国内外の学会、シンポジウムでの口頭発表や招待講演で積極的に発信した。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究で得られた「屈曲型パイコア」を母体とした高移動度分子群は、有機合成化学の学術的イノベーションを基盤とし、かつ実用化での適性に優れたオリジナル材料である。即ち、プリントエレクトロニクス応用に不可欠な、高溶解性、高熱安定性、高性能であり、しかも簡便な手法で合成可能な材料であるといえる。V字型化合物から始まり、拡張型であるN字型分子系、分子の軌道形態にこだわって設計したさまざまな屈曲型パイコアを展開し、「分子の形」と「分子の軌道形態」にこだわり、また溶液プロセス法も併せて研究を進めることで、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 級の世界最高レベルの移動度を実現した。本研究者が開発したこれら一連の化合物群は、従来材料の性能をはるかに超える革新的な高性能有機半導体材料であるため、有機エレクトロニクス分野に新潮流を起こすに違いなく、次世代エレクトロニクス産業の戦略物質となり、市場規模を大きく拡大する。フレキシブル基板上の曲がるディスプレイから、スマート社会の要素技術である電子タグなどの開発が加速するため、社会への貢献は計り知れない。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究領域の分子の挙動を制御する革新的・挑戦的および独創的な「分子技術」を創出するという観点から、分子を設計・合成し、集合体構造とそれに伴う伝導性や熱耐久性、溶液プロセス性を併せ持つ革新的有機半導体の開発は格好の研究課題であった。屈曲型という新しい概念を導入した分子群を開発し、集合体構造解析と実際の構造に基づいた理論計算を効果的にもちい、さらには新しく開発したプロセスを駆使して、有機半導体材料の機能を創出した成果は、学術および産業の両分野をより一層盛り上げるものである。研究の遂行にあたっては、研究の進捗状況を見極めて、効果的な装置導入、また本さがけ領域内での交流の成果としての共同研究のたちあげにより、研究の促進・深度化がなされていた。さらに、本さがけの成果はめざましいものであり、国内外の学会での招待講演が増え、本分野を牽引する一人として注目されるに至り、研究者として大きく飛躍した。本研究課題で創出した高移動度、高熱耐久性、高溶液プロセス性を有する革新的な「屈曲型パイコア」と、それに付随する構造と機能性を結びつける系統的な分子技術は、有機エレクトロニクスをはじめとする学術分野の新潮流となる。それと同時に、産業分野の観点からは、有機電子デバイスの社会実装にむけた研究開発の動機付け・科学的根拠となり、甚大な社会・経済への波及効果を与えると期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. C. Mitsui, T. Okamoto,* M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and J. Takeya*, “High-Performance Solution Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase”, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4546–4551. (査読あり).
2. K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto,* M. Yamagishi, H. Matsui, T. Ueno, Y. Tanaka, M. Yano, T. Matsushita, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, and J. Takeya*, “Furan Fused V-Shaped Organic Semiconducting Materials with High Emission and High Mobility” *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5342–5344. (査読あり) [Front cover]
3. C. Mitsui, Y. Tanaka, S. Tanaka, M. Yamagishi, K. Nakahara, M. Yano, H. Sato, A. Yamano, H. Matsui, J. Takeya, T. Okamoto*, “High performance oxygen-bridged N-shaped semiconductors with a stabilized crystal phase and blue luminescence” *RSC Adv.* **2016**, *6*, 28966–28969. (査読あり)
4. J. Soeda, T. Okamoto,* C. Mitsui, and J. Takaya*, “Stable Growth of Large-area Single Crystalline Thin Films from an Organic Semiconductor/Polymer Blend Solution for High-mobility Organic Field-effect Transistors”, *Org. Electron.* **2016**, *39*, 127–132. (査読あり)
5. C. Mitsui, H. Tsuyama, R. Shikata, Y. Murata, H. Kuniyasu, M. Yamagishi, H. Ishii, A. Yamamoto, Y. Hirose, M. Yano, T. Takehara, T. Suzuki, H. Sato, A. Yamano, E. Fukuzaki, T. Watanabe, Y. Usami, J. Takeya, and T. Okamoto*, *J. Mater. Chem. C* accepted. (査読あり)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 8 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

- ・ 国内学会 21 件(日本化学会、応用物理学会、高分子学会主催等)
 - ・ 国際学会・シンポジウム 12 件(基調講演 1 件を含む)
- 1) 「屈曲型分子群が切り拓く有機半導体材料の新展開」第 64 回応用物理学会春季学術講演会 2017 年 3 月 14–17 日、パシフィコ横浜(神奈川県).
 - 2) 「柔らかい分子からフレキシブルデバイスへのアプローチ」日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年 11 月 14–16 日、タワーホール船堀(東京都).
 - 3) 「屈曲型パイ電子コアに基づく実用向け有機半導体材料の開発」岡本 敏宏、第 60 回高分子夏季大学「進化する高分子」2015 年 7 月 8–10 日、朱鷺メッセ(新潟県).
 - 4) “Next-generation Bent-shaped pi-Cores for Organic Electronics” EMN East Meeting 2015, April 20–23, 2015, Beijing, China, April, 21st, 2015.
 - 5) “Bent-shaped Organic Semiconductors” 2014 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), Jun. 23–27, 2014, Incheon/Seoul, South Korea.

学会発表

- ・ 国内学会
 - 口頭発表 54 件(共著を含む)
 - ポスター発表 24 件(共著を含む)
- ・ 国際学会
 - 口頭発表 15 件(共著を含む)
 - ポスター発表 3 件(共著を含む)

受賞

- ・ 平成 26 年度高分子学会日立化成賞

解説記事

- 1) 岡本敏宏 “先進有機半導体材料の開発と分析・解析・計測技術”, 工業材料, (2016) (解説記事, 査読無)
- 2) 岡本敏宏 “屈曲型パイ電子コアが切り拓く次世代有機半導体材料”, 液晶(*Ekisho*), **20**, 165-174 (2016). (解説記事, 査読有)