

研究終了報告書

「有機半導体の構造制御技術による革新的熱電材料の創製」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：岡本 敏宏

1. 研究のねらい

有機半導体材料は、低温・溶液プロセスが可能であり、薄型・軽量・機械的柔軟性などの特長を有することから、プリントド・フレキシブルエレクトロニクスにおける鍵材料として期待されている。近年、半導体特性の指標の一つである移動度が $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える印刷可能な有機半導体材料が報告されるようになり、有機半導体材料を用いた応用展開が進んでいる。一方、モノのインターネット (Internet of Things: IoT) に関わる端末を駆動する上で、身の回りに存在する未使用エネルギーを電力として取り出す「エネルギーハーベスティング」技術が非常に注目されている。上記に述べた有機半導体材料の利点を活かして、熱エネルギーを電力に変換する熱電機能性の研究がなされているが、材料が限定されており、これが研究開発の最大のボトルネックとなっている。すなわち、フレキシブルエレクトロニクスデバイスなどを駆動するための熱電材料となる有機半導体材料の探索研究は喫緊の課題である。本研究者はこれまでの多彩な研究経歴を最大限に活かし、実用的な観点から求められる 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) 印刷デバイスにおける高い移動度、4) デバイスでの高い環境、バイアス、熱ストレス耐久性 を併せ持つ絶好の半導体分子群の開発に取り組んできた。

上記の背景のもと、本研究のねらいは、第一に、分子設計技術、有機合成技術、集合体構造制御技術、塗布プロセス技術を駆使し、p 型および n 型有機半導体材料として有望な低分子および高分子材料の開発である。第二に、ドーピング法、ドーパントの開発やドーピング量の最適化を行い、得られる有機半導体材料群の熱電変換効率の向上である。第三に、印刷プロセス技術によるデバイスの大面積化および高集積化を行い、低消費電力デバイスが駆動可能な 1-5 μW クラスの熱電デバイスの創製である。本研究者だからこそ出来る多角的な研究アプローチにより、得られる一連の有機熱電材料群および関連する新技術は、プリントド・フレキシブルデバイスなどの産業応用の起爆剤となる。

2. 研究成果

(1) 概要

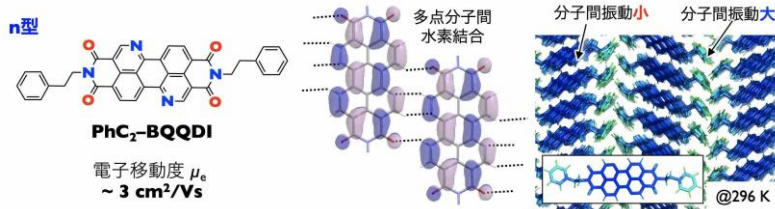
本研究者は、バンド伝導性低分子・高分子半導体およびそれらの導電体とその周辺材料を包括的に開発し、それぞれの材料に適したプロセス開発および物性評価を平行して進め、有機熱電材料の学理解明に取り組んだ。低分子半導体については、大気、熱、バイアスストレス耐性を有する実用性の高い p 型半導体を開発し、同様の耐性を有する n 型半導体の開発にも成功した。得られた材料群は塗布プロセス法で 10 cm 角の大面積単結晶薄膜 (有機半導体単結晶ウエハ) の作製が可能であり、そのウエハ上での 1600 個の有機トランジスタの集積に成功した。高分子半導体については、高結晶性の p 型半導体の開発に成功した。低分子半導体の単結晶薄膜に対する電界もしくは化学表面ドーピング、高結晶性高分子半導体に対する高分子内の空隙を活用した化学ドーピングにより、バンド伝導性有機半導体の熱電変換に関する学理解明に取り組んだ。以

下に、それぞれの研究項目についての詳細な研究成果をまとめた。

(2) 詳細

ロバストなバンド伝導性 n 型低分子半導体の開発

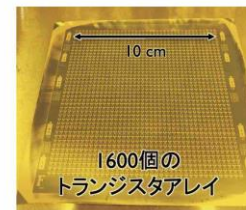
昨今の精力的な有機半導体の開発によって、実用化されているアモルファスシリコンよりも 1 桁以上高い $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 級の正孔移



動度に加えて、実用に必要な環境ストレス耐性を有する有機半導体が報告されている。一方で、電子タグやマルチセンサーなどのハイエンドデバイスのためには、正孔移動度と同程度の電子移動度と環境ストレス耐性を併せ持つ電子輸送性(n 型)有機半導体の開発が喫緊の課題である。本研究では、新コンセプトかつ合理的な分子設計に基づいて開発した n 型有機半導体 PhC₂-BQQDI が高い電子移動度と高い環境ストレス耐性を併せ持つことを明らかにした。Hall 効果測定により、この材料における電子の伝導は、高移動度を示す無機半導体に類似したバンド伝導機構に起因することを実験的に証明した。また、伝導に寄与する骨格間の多点水素結合を実現し、有機半導体特有の伝導障害の主要因である分子間振動が効率的に抑制されることを分子動力学計算及び伝導計算により実証した。これらの結果として、印刷プロセスによって作製した PhC₂-BQQDI 単結晶薄膜は、n 型有機半導体としては最高レベルの $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を示し、6 ヶ月の大気下での保存や 180°C での熱ストレスによって素子特性が大きく劣化しないことがわかり、バンド伝導性 n 型低分子半導体の開発について概ね目標を達成できた。

バンド伝導性有機半導体材料を用いた大面積化と高集積化

有機半導体は、印刷などの低温プロセスによるコストダウンや環境への負荷の低減が期待できるという従来の無機半導体にはない特徴から、研究が活発に行われている。しかし、有機半導体の多くは、優れた半導体特



性と低温における印刷のしやすさの両立が容易でない。よって、実用的な電子デバイスの開発が遅れており、特性の均一性や再現性に優れたプロセスによる高性能有機トランジスタアレイが求められている。本研究では、本研究者のグループで独自に開発した「連続エッジキャスト法」により、新規有機半導体分子である C₉-DNBDT-NW を用いた極薄単結晶ウェハの作製に成功した。4インチ幅のノズルを用いて、有機半導体インクの濃度や印刷温度などの印刷条件を精密に制御することにより、3 分子層(約 12 nm)厚と 4 インチ幅の極薄単結晶ウェハが得られた。さらに、C₉-DNBDT-NW 単結晶ウェハは化学的に安定であり、フォトリソグラフィーにより 1600 個のトランジスタアレイを作製したところ、欠損なく全てのトランジスタが駆動した。得られた移動度の平均は、現状の有機トランジスタにおいて最高クラスの $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。得られた 12 nm 厚の極薄単結晶膜は電気伝導層としては最薄レベルに匹敵し、極めて高い材料効率を実現した。これによ

り、本研究項目の目標であった有機半導体を用いた大面積化と集積化のための技術が確立された。本高性能有機トランジスタアレイは、原理的にはノズル幅を拡げることにより単位面積あたりの印刷時間の削減が可能であり、安価に大量生産可能な IoT デバイスの開発が促進されると期待できる。

3. 今後の展開

本研究の成果物であるバンド伝導性低分子・高分子半導体およびそれらの導電体とその周辺材料をこれまで前例のない独創性と新規性を兼ね備えた分子設計戦略に基づき、包括的に開発した。また、それぞれの材料に適したプロセス開発および物性評価を平行して進め、明らかにならなかった有機熱電材料の学理解明に取り組んだ。とりわけ、バンド伝導性低分子半導体単結晶を用いた有機熱電に関する研究は国内外で類似研究は存在せず、独創性の高さを示しており、世界にさきがけた研究である。今後は、本研究で得られた知見に基づき、まず、低分子半導体は「高移動度化」に注力し、引き続き、有機熱電の材料科学に関する研究を中心に展開する。また、高分子半導体は、「高移動度化」に加えて、「高キャリア密度化」についても研究を行い、有機熱電に関する材料科学の研究をさらに展開する。一連の研究は、有機半導体および導電体に関係する有機材料科学の研究領域に高いインパクトを与え、また、有機材料が得意とするプリンテッド・フレキシブルエレクトロニクスなどのための有機環境発電素子の産業展開に貢献する。

4. 自己評価

研究目的の達成状況

本研究の目的は、主として 3 つの研究項目からなる。第一は、分子設計技術、合成技術、集合体構造制御技術、塗布単結晶化技術を駆使し、低分子系および高分子系の新奇な半導体材料の開発である。低分子系は、p 型および n 型について実用的な観点から優れたバンド伝導性半導体の開発と塗布プロセスによる大面積化と高集積化を達成した。また、高分子系は、p 型について有望な新規バンド伝導性材料の開発に成功したが、n 型については、引き続き検討中である。第二は、得られる半導体について、ドーパ量の最適化や適切なドーパントを用いた熱電変換効率の向上である。低分子系は、先述した両半導体に対して、既存もしくは新たに開発したドーパントを用いて有機半導体単結晶の熱電変換効率の評価を行った。高分子系は、分子設計と塗布プロセスを駆使し、結晶性を向上させることに加えて、ドーパ法や新規なドーパントによるドーパ量の最適化により、伝導度と PF の関係を明らかとした。第三は、印刷プロセス技術によるデバイスの大面積化、高集積化および厚膜化を行い、低消費電力デバイスが駆動可能な 1-5 μW クラスの熱電デバイスの創製である。高分子半導体を用いた大面積化および厚膜化の検討は完了しており、プロセスフローの検討もすでに完了している。10 cm^2 サイズのデバイスの試作については、引き続き検討中である。以上のように、連続体として取り扱えるバンド伝導性有機半導体材料を用いた研究に取り組み、有機熱電の材料科学と材料に適した基盤技術・モジュール化技術の指針を示すことにつながった。

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、共同研究者、また共同研究先と密に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、第 1 年次に、

合成で得られる低分子および高分子半導体群の各種伝導計算を行うために、理論計算用ワークステーション一式を導入した。とりわけ、低分子半導体は、集合体構造制御の観点から、骨格ごとに複数の置換基を検討し、新規分子の理論計算を行っているため、当該ワークステーション式の導入は全研究期間において大きな役割を果たした。また、研究室内で開発した on-chip サーモメータを用いた半導体群の熱電評価のために、熱電評価プローバー一式も導入した。高分子半導体の分子量の違いによる移動度、伝導度、熱電特性の相関を明らかとするために、第 2 年次の増額申請により、高分子材料分取用 GPC システム(中スケール用)を導入し、研究を大幅に加速させた。研究後半で、低分子半導体の高移動度化検討を通じて明らかとなった移動度の低下の主要因である分子間振動を如何に制御するかに迅速かつ合理的に取り組むために、最終年度に分子動力学計算用ハイパフォーマンス・コンピューター一式を増額申請で導入し、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、投稿論文(オープンアクセス誌を含む)、国内および国際学会、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)

本研究で開発した高性能有機半導体・導電体群は、分子設計技術と有機合成技術の学術的イノベーションを礎として、独自のコンセプトと着眼点により性能向上を実現した材料群である。材料開発にあたっては、実用化までを想定し、環境ストレスへの耐性も考慮した。すなわち、プリントド・フレキシブルエレクトロニクス応用に不可欠な高性能、高信頼性、高安定性を併せ持ち、これまでの材料とは一線を画す熱電材料である。本研究で着眼したバンド伝導性有機半導体群は、その高結晶性・高周期性から広く有機エレクトロニクス分野の学理探求に貢献することが可能である。また、材料群と合わせて開発された成膜技術や集積技術は次世代電子デバイスのための基盤技術となる。本研究を通じて得られた材料群および技術体系は、有機環境発電の分野に新しい潮流を起こし、研究を活性化・高度化することが期待される。さらに、これらは次世代エレクトロニクス産業の戦略材料・技術となり、超スマート社会へのパラダイムシフトを促進するため、本研究の社会・経済への波及効果は計り知れない。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 19件

1. T. Okamoto*, S. Kumagai, E. Fukuzaki, H. Ishii, G. Watanabe, N. Niitsu, T. Annaka, M. Yamagishi, Y. Tani, H. Sugiura, T. Watanabe, S. Watanabe, J. Takeya, "Robust, High-Performance n-Type Organic Semiconductors", *Sci. Adv.*, **2020**, *6*, eaaz0632. (プレスリリース)

有機半導体からなるハイエンドデバイスの創製のために、高いキャリア移動度と環境ストレス耐性を有する実用性の高い有機半導体の開発が求められている。p 型有機半導体については、本研究者が中心となり、研究が展開され、すでに実用レベルまで実現できているが、n 型有機半導体の開発は遅れていた。本論文では、新規な含窒素 π 電子骨格を設計・開発し、そのなかで、PhC₂-BQQDI が骨格間の多点水素結合により分子間振動が効果的に抑制され、電子の伝導性と大気、熱、バイアスなどの外部刺激に対する耐性が高

| | |
|----|--|
| | い実用的な n 型半導体であることを明らかにした。 |
| 2. | S. Kumagai*, A. Yamamura, T. Makita, J. Tsurumi, Y. Y. Lim, T. Wakimoto, N. Isahaya, H. Nozawa, K. Sato, M. Mitani, T. Okamoto, S. Watanabe*, J. Takeya*, “Scalable Fabrication of Organic Single-Crystalline Wafers for Reproducible TFT Arrays”, <i>Sci. Rep.</i> , 2019 , <i>9</i> , 15897. (プレスリリース) |
| | 有機半導体からなるプリントド・フレキシブルデバイスを簡便かつ安価に造るためには、有機半導体の特長である塗布プロセスを用いた大面積化および高集積化が重要である。本論文では、本研究者の研究グループで独自に開発した大面積単結晶薄膜が得られやすい有機半導体分子 C ₉ -DNBDT-NW と高信頼性の集積回路を構成できる溶液プロセスである連続エッジキャスト法により、4 インチサイズの極薄単結晶ウエハを作製した。得られたウエハは化学的に安定であり、フォトリソグラフィーによって、1600 個の有機トランジスタアレイの作製が可能であった。得られたトランジスタアレイは、欠損なく全ての素子が動作し、平均移動度は 10 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ であった。 |
| 3. | T. Kurosawa, T. Okamoto,* D. Cen, D. Ikeda, H. Ishii, J. Takeya, “Chrysenodithiophene Based Conjugated Polymer: An Elongated Fused π-Electronic Backbone with a Unique Orbital Structure towards Efficient Intermolecular Carrier Transport”, <i>Macromolecules</i> , 2020 in press (プレスリリース予定) |
| | 高分子半導体は低分子半導体と比べて、一般的に、結晶性が低く、高分子鎖同士が絡み合った複雑な集合体構造を形成しているため、高分子鎖内の移動度を高くするための分子設計が行われていた。本論文では、高分子半導体の高移動度化の新戦略として、分子間の軌道の重なりを考慮した分子設計を考案した。すなわち、高分子主鎖方向に同位相の軌道を有する ChDT を構成ユニットとした新規高分子半導体を開発し、分子間の軌道の重なりを介し、有効な電荷輸送が実現できていることを確認した。また、適切な側鎖を選ぶことにより、基板に対する配向(エッジオンもしくはフェイスオン)を制御できる高分子半導体であることも明らかとした。 |

(2)特許出願

研究期間累積件数:51 件(権利が成立した件数:31 件、PCT 出願、各国移行出願:20 件、特許公開前のものも含む)

| | | |
|---|-------|--|
| 1 | 発明者 | 岡本 敏宏、竹谷 純一、谷 征夫、白兼 研史、渡邊 哲也 |
| | 発明の名称 | 有機半導体素子、有機半導体組成物、有機半導体膜、有機半導体膜の製造方法、及び、これらに用いるポリマー |
| | 出願人 | 富士フイルム株式会社、国立大学法人東京大学 |
| | 出願日 | 2018/01/23 |
| | 出願番号 | 特願 2018-008590 |
| | 概要 | 半導体特性を大気下においても維持する耐久性の優れた有機半導体素子、有機半導体膜、製造方法、ポリマー及び組成物。特定の式で表される構造を含む繰り返し単位を有する特定のポリマーを含有する有機半導体層を備える。 |
| 2 | 発明者 | 岡本 敏宏、竹谷 純一、三谷 真人、松室 智紀、伊藤 陽介 |
| | 発明の名称 | カルコゲン含有有機化合物、有機半導体材料、有機半導体膜、及び有機電界効果トランジスタ |

| | |
|---------|--|
| 出 願 人 | 国立大学法人東京大学、パイクリスタル株式会社 |
| 出 願 日 | 2019/8/29 |
| 出 願 番 号 | 特願 2018-163938 |
| 概 要 | 所定のジグザグ型構造をもつ7環式のカルコゲン含有有機物半導体化合物。五員環中心に S、O、又は Se を持つと共に、側鎖を規定することで高移動度を実現する。 |

(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)

プレスリリース 6 件 (JST と共同プレスリリース 3 件を含む)

1. 特異な分子軌道形態を用いた有効的な分子間伝導パスの実現 (p 型高分子半導体 PChDT-BT 関連) (プレスリリース予定)
2. 印刷できる高性能 n 型有機半導体単結晶を開発 —有機 IoT デバイスの実現に期待— (n 型低分子半導体 PhC₂-BQQDI 関連)
3. 世界最小クラスの接触抵抗を示す電子輸送性有機半導体を開発 (n 型低分子半導体 PhC₃-BQQDI 関連) (PhC₃-BQQDI は富士フイルム和光純薬から市販予定)
4. **【JST と共同プレスリリース】** 特異な構造相転移挙動を活用した高い製造プロセス適性を持つ高性能な有機半導体を開発 (p 型低分子半導体 C₁₀-DNS-VW 関連)
5. **【JST と共同プレスリリース】** 世界初! 大気・熱・バイアスストレス耐性を有する高信頼性かつ高移動度電子輸送性有機半導体材料の開発に成功 (n 型低分子半導体 PhC₂-BQQDI 誘導体関連) (PhC₂-BQQDI は富士フイルム和光純薬から市販中)
6. **【JST と共同プレスリリース】** 1,600 個以上の超高移動度印刷有機トランジスタアレイ、実用レベルの均一性と信頼性を達成 ~高密度・高信頼性・超低コストの印刷型集積回路事業化へ~ (p 型低分子半導体 C₉-DNBDT-NW 関連)

レビュー論文

本研究者が開発を行った p 型低分子半導体分子群に関するレビュー論文がアメリカ化学会(ACS)で権威ある論文誌の 1 つである *Journal of the American Chemical Society* (JACS) 誌に掲載された。

招待講演

1. T. Okamoto, “High Mobility Single-crystalline Organic Semiconductors Exhibiting Chemical and Thermal Robustness”, International Display Workshops 2018 (IDW18), 2018 年 12 月, Nagoya, Japan.
概要: 化学的かつ熱的にロバストな高移動度有機単結晶性半導体材料に関する研究 (*Adv. Mater.* 2014) について詳しく述べた。また、印刷プロセスによる大面積化 (*Sci. Rep.* 2019) などを議論し、産業応用に対する高い適応性についても述べた。
2. T. Okamoto, “Recent Advances in Molecular Semiconductors towards High-end Organic Electronics”, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2020), 2020 年 9 月, オンライン。
概要: 前年の SSDM2019 での招待講演からさらに発展した研究、すなわち、本研究者

がこれまで取り組んできた産業応用に耐えうる p 型および n 型低分子半導体材料に関する研究 (*Sci. Adv.* 2020, *J. Am. Chem. Soc.* 2020) について、チュートリアル講演を行った。また、一連の実用性の高い半導体材料を用いた実デバイス応用についても紹介、議論を行った。