

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 液晶性有機半導体材料の開発

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

半那 純一 (東京工業大学像情報工学研究所 教授)

3. 研究実施概要

本研究では、液晶物質を自己組織的に配向する新しい有機半導体として位置づけ、その応用の可能性を追求して、従来の実施者らの研究を発展させ、有機トランジスタや有機 EL 素子などのデバイスに用いる際の基礎となる学術、および、工学的な基盤を構築し、実用の可能性を素子の試作を通じて、実証することを目的としている。本研究を進めるにあたり、①材料技術、②材料の基礎物性の理解、③材料のデバイス応用に必要なプロセス・デバイス要素技術の3つの観点から、総合的に取り組むことを目指した。具体的には、東工大グループが①、②、③に関わる基礎的な部分を担当し、大日本印刷グループが、特に、有機トランジスタに特化した材料評価、プロセス技術開発とデバイス評価を担当し、相互に連絡を取り、研究を遂行した。

液晶物質は非液晶物質と同様に結晶化することから、液晶相、及び、結晶相でデバイスとして用いることを念頭において、液晶相の発現温度領域、液晶の種類、電荷の高移動度化のための分子設計指針を得ることを目指した。後述するように、分子構造と電荷輸送特性について、また、液晶相、及び、多結晶薄膜として液晶物質を有機半導体材料として利用する際の、それぞれに対する明確な分子設計の指針を得ることができた。液晶相では、明らかにした分子設計指針に基づいて合成した複数の新規液晶物質において多結晶薄膜並みの $0.3\sim 0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を実現した。また、多結晶薄膜としての利用においては、大日本印刷グループの要請に答える優れた均一性と熱安定性に優れた高 FET 移動度材料の開発に取り組み、設計指針をもとに、 200°C を超える熱安定性と 30 素子平均 $3.3\pm 0.7\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高移動度を併せもつ液晶性 FET 材料の開発に成功した。他の材料開発に関わる取り組みとして、強誘電性、液晶性、及び、有機半導体として特性を併せ持つ材料の開発を行い、新規な機能発現(電荷注入の促進と光起電力効果)の発見、 $10^4\text{V}/\text{cm}$ の低電界領域における電極との接触抵抗の軽減に極めて有効な液晶側鎖の OH 基による化学修飾法を用いた機能化法を見出した。電荷輸送特性と分子の構造相関の知見をうるためのモデル材料、有機 EL 素子や太陽電池への応用を目的とした可視域に色をもつ新規液晶材料、有機トランジスタのモデル材料、大日本印刷への材料提供を含めて、あらたに合成した液晶材料は 130 に上り、この多くは新規物質である。

当該物質の基礎物性の理解では、液晶性有機半導体材料(液晶物質)が示す特異な電荷輸送特性を個別の分子構造と関連付けて合理的に理解することに成功し、また、シミュレーションによる特性の再現にも成功した。これは、別の観点から言えば、材料が示す電荷輸送特性に関する合理的な分子設計の指針を提供するもので、予め、量子化学計算により、好適な分子構造の選択を可能にし、実際、最終的な分子設計に利用することができた。さらに基礎物性に関連して液晶物質と高分子物質を混合した際に起こる相分離構造を利用したドーピング領域とキャリア輸送パスが異なる HEMT 様のキャリアドーピングの実現、液晶物質の電極界面の電気特性の改善を可能にする前述の新機能の発見とこれを利用した有機 EL 素子への展開、トランジスタにおける電極-液晶界面における接触抵抗の軽減が実現した。

デバイス応用のためのプロセス・デバイス要素技術の開発では、有機トランジスタの実用化を睨み、大日本印刷グループとの連携のもとに、トランジスタ材料に重きをおいて研究を展開した。東工大グループは液晶性を活用した真空蒸着膜並の均一性、平坦性に優れた多結晶薄膜材料をスピコート法で作製する技術、大日本印刷グループでは液晶性を活用した多結晶薄膜材料の3つのパターンニング法、及び、素子分離技術を開発した。あわせて、トランジスタ材料の熱安定性の改善要求に答える新材料の開発にも成功した。本材料を用いて、開発した液晶相でプロセスする薄膜形成法とパターンニング技術により素子間のばらつきの小さいボトムゲート・ボトムコンタクト型 FET(移動度: $1.6\text{cm}^2/\text{Vs}$)を実現し、それを用いたリングオシレータの試作を行い、 18KHz まで

の動作を確認した。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

本チームは、実用化に有力な結晶性有機半導体が溶媒に不溶であることを液晶化により克服出来ること、また、そのことによりプロセス性能が著しく向上して半導体材料への道を切り開く、また基板に対して自由に配向可能という統一された考えのもとに材料、基礎物性、デバイス応用の三本柱を基本に研究を推進して来た。130種類に上る液晶材料を独力で合成し、液晶物質を有機半導体として応用するために必要な材料としての材料設計指針を立て、液晶相における電荷輸送に関して、新しい知見を見出して行ったことは高く評価したい。液晶性半導体材料の分子設計、合成などの合成化学的側面と半導体性能の測定解析などの物理化学的側面の両者の協力関係をよくまとめるリーダーシップは卓越している。

具体的には、材料面では、高移動度化のための分子設計を行い、結晶に近い高次の液晶相の発現を目指すため、結晶化し易い大きな π -共役系縮合多環構造のコア部と小さな環構造のコア部を結合させて、高次の液晶相の発現に必要なコア間で回転運動(Flapping)の自由度を与え、さらに柔軟性に富んだ炭素水素鎖を結合させることにより分子に幾何学的な異方性と液晶性を導入するという基本的考え方を確立した。その結果、高次 SmE 相を発現させて高移動度化を実現し、Ph-BTBT-10 において結晶薄膜並みの $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 8-TP-BTBT では、 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を得え、それらの多結晶膜を用いた FET で、それぞれ、4,6 および $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を実現した。デバイス化に必要な高温下でのプロセスは、SmE 相の発現によって作成時に 200°C まで耐えられる。実際のデバイスへ応用として、ボトムゲートボトムコンタクト型 FET(FET 移動度: $1.6\text{cm}^2/\text{Vs}$)によりリングオシレータを試作し、 18kHz の発振を確認された。まだ、直ちに実用的な材料開発につながる段階ではないが、液晶性有機半導体材料を開発するための基盤を構築したと云っても間違いはない。今後は、応用面で企業とどのような協力関係を進めて行くかが重要である。また、材料を変え、有機 EL 素子、バルクヘテロジャンクション型太陽電池、OH 基を有する液晶に見られる電荷注入を促進したダイオードの試作など現在応用が拡大している。

- ① 原著論文(国内2 件、海外21 件)、その他の著作物・総説、書籍19 件
- ② 学会招待講演 (国内会議27 件、国際会議13 件)
- ③ 学会口頭発表 (国内会議97 件、国際会議25 件)、ポスター発表(国内会議10 件、国際会議40 件)
- ④ 国内特許出願 (12 件)、海外特許出願(2 件)
- ⑤ 受賞 9 件、新聞報道等 3 件

液晶性有機半導体の分子構造に基づく高い移動度、耐熱性、電荷注入などの基礎的な成果が適切に外部発表されている。原著論文数、招待講演数も研究グループの大きさを考えれば十分である。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

本研究の特長である液晶性半導体材料と云う新しい分野を切り開くため、液晶性半導体の基礎物性の解明とそれをベースに液晶性半導体材料の分子設計指針を確立し、さらにデバイスでの実証という当初の研究計画を、比較的短期間にも関わらず完遂したことは高く評価される。即ち、基礎物性に関して詳細に検討し、液晶相の伝導は基本的には電子伝導であり、Time-of-flight 法によるトラップ密度測定から局在準位を直接導く手法を開発し、局在準位はガウス型であり、その起源としてキャリア双極子相互作用から局在準位分布の幅を明確にするモデルを確立し、マーカス式による電子伝導の理解、量子化学計算を用いた分子設計の指針を確立するなど一級の成果を達成した。技術面では、何よりも高移動度化のための分子設計の指針を確立し、高次 SmE 相を発現させ、高移動度を保持しながら 200°C まで耐えられるプロセス温度をリングオシレータ試作で実証したことは大変な成果であり、今後の有機半導体の応用展開に向けて大きなインパクトを与えるものである。更に、有機 EL 素子では結晶相駆動による輝度 $65\text{cd}/\text{m}^2$ の発光、また強誘電性液晶の分極を利用して電荷注入を促進して輝度 $43\text{cd}/\text{m}^2$ の発光をそれぞれ得た。バルクヘテロ接合型太陽電池では新規液晶性ドナー材料を用いて 1.1%の変換効率を確認し、液晶/電極に OH 基を導入し、電荷注入を促進したダイオード、分極した強誘電

性液晶における光電効果など期間終了時に種々の可能性が見出された。ただ、現段階は基盤研究の成果として位置づけられるが、本研究で見出された液晶性半導体材料が与える現実のプロセスへの応用の可能性が非常に高いと考えられるため、今後の研究成果の応用面への展開が大いに期待される。実用化に向けては、大日本印刷(株)との連携が進んでいるが、デバイス化が進展すれば大きな社会的インパクトが期待できる。

4-3. 総合的評価

研究代表者が長年、信念を持って研究して来た液晶物質を有機半導体として利用し、デバイス応用に結実させるべく、基礎物性の解明に努め、液晶相における高移動度化への材料合成の指針を確立し、デバイスで実証したことは高く評価したい。その結果、当初目指していた目標を着実に達成し、特に、実際のデバイスへの応用例として、論理的な分子設計に基づき、高次 SmE 相を発現させ、高移動度を保持しながら 200°C まで耐えられるプロセス温度を確立し、塗布法によるすぐれた性能を持つ有機トランジスタを実現したことは、今後の応用研究に大いに役立つと考えられ、有機半導体の応用に向けて大きなインパクトを与えるものである。本研究で達成された有機デバイス開発への明確な指針とそれを実現して行った展開過程は、新たに液晶有機半導体デバイス開発に参入を志す方々に貴重な糧として生きるであろう。また、EL 発光デバイスやバルクヘテロ接合型太陽電池など期待できる展開が述べられているが、例えば太陽電池の場合、10%を超える効率向上への戦略が見えない。しかし、本研究への研究代表者が発揮した並々ならぬ能力をもってすれば、これまで培ってきた研究の一層の発展により、近い将来、現行レベルを大きくブレイクスルーし、実用化への扉を開いてくれるものと期待する。