

# 研究報告書

## 「液晶半導体のメソスコピック超構造を活用した有機電子デバイスの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成27年3月

研究者: 安田 琢磨

### 1. 研究のねらい

有機エレクトロニクス分野が飛躍的に発展しており、その中核を担う有機半導体の重要性は拡大の一途である。有機半導体の電子物性を担う分子軌道は方向性を持つため、優れた電子・光機能を実現しようとする場合、分子の組織化および配向制御は必要不可欠な課題である。即ち、有機半導体の持つ潜在的な機能性を最大限に発揮させるためには、分子の化学構造のデザインだけでなく、分子の集積構造をナノレベルから巨視的なスケールにおいて設計・制御していくことが求められる。さらに、有機デバイスへの応用を指向した場合、有機半導体－電極界面および活性層中でグレイン間の微界面が存在し、これらのインターフェイスを最適化することにより、更なる高機能・高効率化が期待できる。

液晶は、結晶固体と液体の中間領域に発現する物質の特殊な存在状態であり、液体の動的特性と結晶の秩序性(分子配向性)を併せ持つユニークなソフトマターである。現在、液晶は表示材料として広く液晶ディスプレイに利用されているが、それに留まらない機能性有機材料としてのポテンシャルを秘めている。即ち、液晶の優れた自己組織能を有機半導体の材料設計へ展開することにより、動的・異方的な機能を発現する光電子機能性液晶半導体へと昇華させることができる。本研究では、①ソフトマターとしての特性を有する革新的な液晶半導体を創出し、②ナノからマイクロメートルに至る空間スケールの階層間における分子配向構造(メソスコピック超構造)および相界面を制御し、③液晶半導体の超構造や相界面を能動的に活用した高機能エレクトロニクスデバイス(有機トランジスタ・有機太陽電池)の創出を目指す。

これまでの有機半導体材料の研究は、専ら巨視的階層と、分子スケールの微視的階層の両極に焦点を当てて進展してきた。しかし、これら両極の階層間のギャップを埋める、数ナノからマイクロメートルの空間スケールに介在するメソスコピック階層領域での機能性分子の集積構造・界面・配向を本質的に理解して自在に制御することが、次世代の有機半導体の材料設計に必須である。メソスコピック超構造および相界面を制御することによって、優れた半導体特性を発現し、自己組織化による省エネプロセスで作製可能な革新的・高機能エレクトロニクスデバイスを開発することが本研究の目標である。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本さきがけ研究においては、有機半導体デバイス物性の鍵となる分子レベル(1 nm)から実薄膜レベル(100 nm)間に介在するメソスコピック階層領域における有機半導体分子の集積・配向を能動的に制御するアプローチに焦点を当て、エネルギー高効率利用に資する高性能・高効率な有機エレクトロニクスデバイス(特に、有機トランジスタ・有機太陽電池)の開発を展開した。特異的な分子間相互作用を介して精緻に分子集積・配列することにより、マイクロリ

ボンおよびシート状構造体を形成する有機半導体材料を開発し、有機トランジスタへの適用について検討した。その結果、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを凌ぐ高速電荷移動度を達成し、バンド伝導機構に基づく高性能有機半導体材料の設計指針を開拓した。また、有機太陽電池の高効率化においても、分子自己組織化を利用して光電変換活性層中のメゾスケールの構造を制御する手法により、光電変換効率を飛躍的に向上できることを実証した。このように、液晶半導体独自の特異的挙動(自己組織能、ナノ相分離、界面形成)を能動的に活用して、機能性分子を高度に集積・配列制御するボトムアップ型材料構築法により、有機トランジスタや有機太陽電池の高性能化および高効率化を達成した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「液晶半導体を用いた有機トランジスタの開発」

分子の自己組織化を利用したボトムアップ型の材料構築は、省エネ・低コストかつ高効率な有機エレクトロニクスデバイスの開発に向けて極めて有用なアプローチである。これらの分子システムは溶液プロセスが適用可能であり、シリコンを中心とした従前の高エネルギー消費型デバイス・システムとは大きく異なり、将来的にはインクジェットを用いたパターン印刷等によるデバイス作製が可能という優位性を有している。有機エレクトロニクスの根幹的な課題の一つとして、有機半導体における電荷輸送の高効率化(高速化)が挙げられる。有機半導体の電荷移動度を  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上まで向上できれば、アクティブマトリクスディスプレイの高速表示スイッチングを可能にする高性能有機トランジスタが創製できる。さらに、有機半導体の移動度が多結晶シリコンに匹敵するようになれば、現行技術では実現し得ない新たな応用展開の可能性を拓くことができる。

本さがけ研究において、特異的な分子集積構造を自発的に形成することで高速電荷輸送特性を発現する有機半導体および有機トランジスタの開発に成功した(図1)。ジチエノチオフェン誘導体 DTT は、精緻な分子集積・配列構造を有する結晶性マイクロリボン・シート構造を自己組織的に形成する。マクロスケールで特異的な形態を有するマイクロリボン・シートは、分子間 S...S 相互作用を駆動力にして形成されており、これが極めて効率的な電荷輸送チャンネルとして機能することを明らかにした。マイクロリボンを用いた有機トランジスタにおいて、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを遥かに凌ぐ  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える高速電荷移

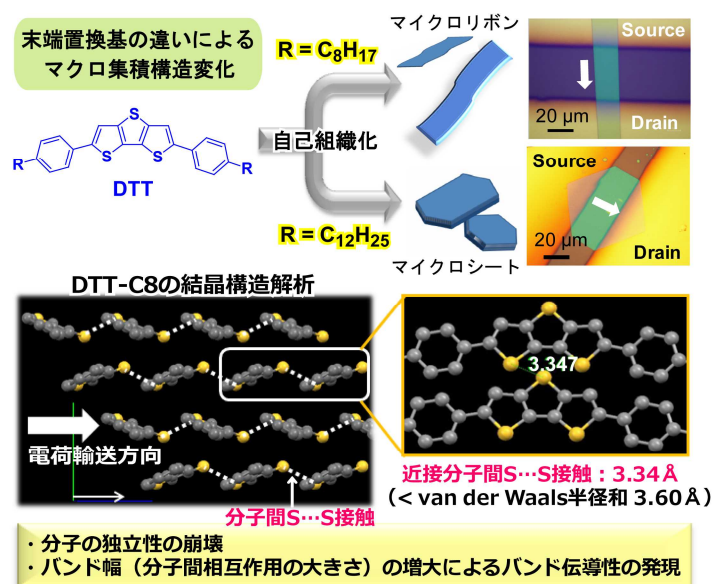


図1 DTT 誘導体によるマイクロリボン・シート形成(上)と特異的な分子集積に基づく高効率電荷輸送機能の発現(下)

動度を達成した。有機半導体において従来定説的であった分子間  $\pi-\pi$  相互作用を用いずに高速移動度を得ることに成功した。バンド計算より電荷輸送方向に大きなバンド分散性が認められ、バンド伝導性が支配的となることを物性・理論の両面から明らかにした。

## 研究テーマ B 「液晶半導体を用いた有機太陽電池の開発」

有機半導体色素を用いた高効率な有機薄膜太陽電池は、新たなクリーンエネルギーデバイスとして期待されている。本さがけ研究では、液晶半導体のもつ特異的な構造形成能を利用して光電変換活性層を構築する新しい手法を開拓した。液晶有機半導体をドナー材料に用いてフラレン誘導体(アクセプター材料)との複合化により光電変換層を形成し、液晶自己組織化を利用して分子集合構造を制御することで、電力変換効率が約 1.6 倍に飛躍的に向上することを実証した。偏光顕微鏡、原子間力顕微鏡観察、X 線回折測定、分子動力学シミュレーション等を補完的に活用してマクロからナノスケールに渡る階層領域での分子集合挙動を多角的に解析した結果、液晶相を媒介することで巨視的には均一で、かつ微視的(10~100 nm)にはナノ相分離した特異的形態を有する光電変換活性層が構築でき、これにより変換効率が向上することを明らかにした。

前述の結果を踏まえて、更なる光電変換の高効率化を目指し、量子化学計算を活用してより高い可視光吸収特性と最適なエネルギー準位、高い電荷輸送特性を有する狭バンドギャップオリゴマーを設計、開発した(図2)。そして、太陽電池素子中の約 100 nm の膜厚の活性層薄膜の内部においてドナー分子とアクセプター分子(フラレン誘導体)が数 10 nm スケールの相分離界面を自発的に形成し、表面エネルギーの小さいドナー分子がアノード側活性層表面に偏析することを透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析により明らかにした。このようなメソスケールでの明確な相分離構造を実現することにより、6%の電力変換効率が得られた。

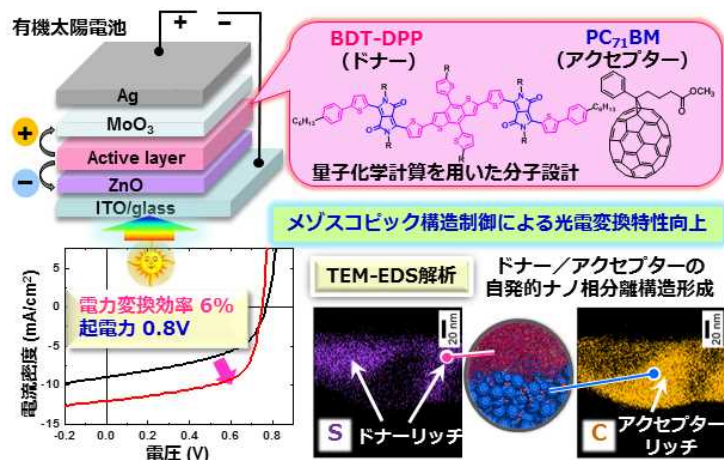


図2 相分離を用いたメソスコピック超構造形成による高効率な塗布型有機太陽電池の構築

以上のように、液晶材料が有するユニークな特徴、即ち三次元的自己組織能、ナノ相分離、界面形成を能動的に活用して、適切に電子構造設計した有機半導体分子を高度に集積・配列制御するボトムアップ型材料構築法により、有機トランジスタや有機太陽電池の高性能化および高効率化を達成した。本さがけ研究は、従来のシリコンを中心とした高エネルギー消費型デバイス・システムとは一線を画し、有機半導体分子の自己組織化を活用した省エネルギープロセス・材料設計により、エネルギー高効率利用に資する次世代の有機エレクトロニクスデバイスの創出に繋がるものと期待できる。



### 3. 今後の展開

有機半導体の高速電荷輸送と有機トランジスタ応用に関しては、高速電荷輸送特性がどのような機構で発現するかを理論化学により解明し、本系のみならず有機半導体全般の電荷輸送を記述、予測できる方法論の開拓へ繋げていきたい。また、実デバイスを指向した場合、プリンタブル、かつ分子配向の揃った有機結晶超薄膜の作製が鍵となるため、これらの課題についても検討を進めていくことで、次世代のプリントエレクトロニクス分野への貢献が期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

本さがけ研究では、液晶半導体のメソスケールの階層領域における分子集積・配向・界面形成の制御に立脚して、多様な有機エレクトロニクスデバイスの高性能化・高効率化を実現する研究課題に取り組んできた。当初の研究計画での提案内容に沿う形で、有機トランジスタの高移動度化や液晶自己組織化プロセスによる有機太陽電池の高効率化を達成し、コンセプトを実証することができた。その中でも、特に超高速電荷輸送能を示す有機半導体材料の発見など、計画段階では予想していなかった多くの顕著な研究成果を得ることができた。本さがけ研究で得られた成果を拡大発展させ、今後も継続的にエネルギー高効率利用に資する次世代有機光エレクトロニクスデバイスの開発研究に精力的に取り組んでいきたい。

(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、さがけ研究会、及び年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)。

当初の研究計画に掲げた通り、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池材料における高性能、高効率化に成功し、従来に無いメソスケール領域で分子集積・配向・界面形成を精緻に制御することによって、液晶材料の動的特性と結晶の秩序性を最大限に活用した多様かつ高機能な有機材料を形成できることを明らかにしました。

また、新たな発見もあり、さがけ研究としては十分成果があったと評価します。

特に、メソスコピック超構造の有用性を明らかにし、自己組織化能を高度に制御・活用して、従来の有機半導体だけでなく、アモルファスシリコンを凌ぐ、世界最高水準の電子移動度を達成する新しい有機半導体材料とその設計指針を開拓しました。

さらに、それらをトランジスタや太陽電池材料へと応用し、実際のデバイスにおいて実証したことは高く評価できます。

また、研究会や領域会議においても積極的に活発な議論をし、様々な刺激を受け、多くのネットワークを形成したこと、また俯瞰的な視点からの課題や解決方法や最短な解決ルートを意識するなどの研究手法に関する見識を深めたことは本人にとって研究の推進の助力となり、また今後も役立つ知見を得たものと思われまます。

ネットワーク形成においては、館山研究者との共同研究へ発展し、新しい材料の機能発現機構を見極め、共著論文を執筆したことは特筆に値します。

本さがけ研究において見出した硫黄系の超分子は大変興味深く、新しいワイドバンドギャップ材料として既存の III-V 族半導体材料に無い大きな優位性を持つなど、今後の展開も期待

されます。

## 5. 主な研究成果リスト

本研究課題に関連して研究者主導で得られた成果について、代表的なものを中心に**各項目5つ程度を目安**に記載してください。ただし、特許については、本課題の成果であれば全て記載してください。**公開項目**です。

### (1)論文(原著論文)発表(代表的なもの5つ)

1. W. Shin, T. Yasuda,\* Y. Hidaka, G. Watanabe, R. Arai, K. Nasu, T. Yamaguchi, W. Murakami, K. Makita, and C. Adachi,\* “ $\pi$ -Extended Narrow-Bandgap Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomers for Solution-Processed Inverted Organic Solar Cells”, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1400879.
2. W. Shin, T. Yasuda,\* G. Watanabe, Y. S. Yang, and C. Adachi,\* “Self-Organizing Mesomorphic Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient Solution-Processed Organic Solar Cells”, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2549–2556.
3. Y. S. Yang, T. Yasuda,\* H. Kakizoe, H. Mieno, H. Kino, Y. Tateyama, and C. Adachi,\* “High Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Single-Crystal Microribbons and Microsheets of Solution-Processed Dithieno[3,2-*b*2',3'-*d*]thiophene Derivatives”, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 6483–6485.
4. J. Y. Kim, T. Yasuda,\* Y. S. Yang, and C. Adachi,\* “Bifunctional Star-Burst Amorphous Molecular Materials for OLEDs: Achieving Highly Efficient Solid-State Luminescence and Carrier Transport Induced by Spontaneous Molecular Orientation”, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2666–2671.
5. Y. S. Yang, T. Yasuda,\* and C. Adachi,\* “Organic Single-Crystal Transistors Based on  $\pi$ -Extended Heteroheptacene Microribbons”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2012**, *85*, 1186–1191.

### (2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発明者: 安田 琢磨、新居 遼太、シン ウン、日高 優、安達 千波矢

発明の名称: 有機材料及び光電変換素子

出願人: 九州大学、株式会社リコー

出願日: 2014/4/1

出願番号: 特願 2014-075301

2.

発明者: 安達 千波矢、安田 琢磨、ヤン ユソク、垣添 勇人、三重野 寛之

発明の名称: 有機半導体デバイスとその製造方法、および化合物

出願人: 九州大学

出願日: 2012/8/3



出願番号：特願 2012-173276  
US13/566290

(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)

受賞：日本化学会 進歩賞(2014/3)  
有機合成化学協会 九州山口支部奨励賞(2013/11)  
高分子学会 日立化成賞(2013/9)  
日本化学会 BCSJ 論文賞(2012/11)  
日本化学会 優秀講演賞(学術)(2012/4)

招待講演・受賞講演(代表的なもの 5 つ)：

1. T. Yasuda, "A New Paradigm in Design for High Efficiency Organic Light-Emitting Materials and Devices", *11th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2014)* (2014/12/19).
2. T. Yasuda, "A New Paradigm in Design for High Efficiency Organic Light-Emitting Materials and Devices", *NIMS Conference 2014: A Strong Future from Soft Materials*, (2014/7/2).
3. 安田 琢磨, "有機半導体分子の自己組織化を活用した高機能電子デバイスの開発", 日化学会第 94 春季年会 進歩賞受賞講演(2014/3/27).
4. T. Yasuda, "Materials Design of Self-Organizing Organic Semiconductors toward Applications to Organic Electronics", *2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors (SOMS)* (2014/2/28).
5. 安田 琢磨, "自己組織性有機半導体材料の創製と有機エレクトロニクスへの応用", 第 62 回高分子討論会 日立化成賞受賞講演(2013/9/12).

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク(相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載)

| 相手先分類         | 相手先名称          | 形態   | 概要                                   |
|---------------|----------------|------|--------------------------------------|
| 領域内<br>(さきがけ) | NIMS<br>館山佳尚博士 | 共同研究 | 有機半導体材料における実験-理論の<br>コラボレーション、共著論文執筆 |
| 企業            | 株式会社リコ<br>ー    | 共同研究 | 非公開                                  |

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本さきがけ領域の研究会・領域会議は、エネルギーに関する幅広い分野の研究者が集い、通常参加する学会等では知ることのできない多彩な研究内容について学ぶことのできる貴重な機会であった。更に、年 10 回に及ぶ研究会・領域会議での総括・総括補佐・アドバイザーの先生方からの御助言や御指導により、エネルギーという重要な切り口や実社会と基礎研究の関わり方等のこれまであまり意識してこなかった事項についての見識を深めることができ、これらを強く意識して研究活動を遂行することの重要性を学ぶ貴重な勉強の場でもあった。また、

異分野の多くの先生方やメンバーとの活発な議論を通じて密度の濃い時間を共有できた極めて有意義な研究会・領域会議であったと強く感じる。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

これまで、自分自身の材料や技術シーズを核にしてそれに捕われて研究を行ってきたが、本さきがけ研究(研究会や領域会議)を通じて、より俯瞰的な視点から課題や目的、解決法を抽出し、設定していく研究手法や取組み方を学ぶことができた。研究の明確な目的(ゴール)を設定した際に、そこに最短で辿り着くための道筋の描き方やツールの選択について、これまでに蓄積された知見活用の重要性を認識することができるようになったと感じる。