

氏 名	井上 悟
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 1065 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 22 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	高性能・高安定な塗布型有機半導体の開発
論文審査委員	委員長 連携教授 青柳 昌宏 委員 教授 矢口 裕之 委員 准教授 土方 泰斗 委員 准教授 田井野 徹

論文の内容の要旨

印刷技術に基づいて電子デバイスを作成する「プリントドエレクトロニクス (PE)」が脚光を浴びている。従来、トランジスタなどの電子回路構築は蒸着、スパッタなどの真空技術が用いられてきたが、インクジェットやスリットコート、オフセット印刷などの印刷技術に基づいて電子デバイスが作成できれば、大面積かつ生産性の高いプロセスに基づく電子デバイスの生産が可能になるだけでなく、低温製膜が必要とされるフレキシブル基板への適用が可能になる。これによりディスプレイやデジタルサイネージ、照明などに薄い、軽い、割れない、形状にとらわれないなどの従来にない付加価値を付けた「フレキシブルエレクトロニクス (FE)」が創生できると期待されている。このような次世代エレクトロニクスの中核をなす材料として期待され、近年盛んに研究・開発が行われているのが有機半導体である。本博士論文は、このような次世代エレクトロニクス適合性の高い有機半導体材料の開発を目的として行った研究について記したものである。

1 章では既存の研究の背景と材料の応用に向けての問題点を明確にし、本研究における目標を設定した。まず、次世代エレクトロニクスとして注目を集めている PE・FE 技術がどのようなものかを明らかにするとともに、従来エレクトロニクスで開発・実用されている無機半導体と、次世代材料として開発が進められている有機半導体について、無機・有機半導体が備える本質的な性質を理解することを通じて有機半導体の高いエレクトロニクス適合性について言及した。さらに、これまでどのような有機半導体が提案されてきたかを調査・整理するとともに、これら材料を実際に PE に適合するためには現状どのような問題があるかを述べ、本研究において解決すべき課題を明確にした。本章で明らかにした事実は、有機半導体の PE 適合性に要求される特性は「溶解度」「耐熱性」「層状結晶性」の 3 つの物性であることはこれまでの知見により明らかである一方、これらに対する基礎的・系統的知見は十分に理解されていないとともに、これらをすべて満足する材料はいまだ創生に至っていない点である。

2 章では、前述の PE 適合性材料の有する課題を受け、最も有望とされる骨格であるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 骨格を非対称に化学修飾した Ph-BTBT-C_n をモデル材料として、PE 適合性の材料創生につながる基礎理解を試みた。アルキル鎖長の変化に対し、「溶解性」「耐熱性」「層状結晶性」がどのように変化するかを系統的に明らかにすることを目的に、アルキル鎖の異なる誘導体の諸物性を系統的に評価したところ、本モデル材料はアルキル基が長い場合 ($n \geq 5$) に高秩序な層状結晶構造であるバイレイヤー

構造を取ることができるようになる一方で、溶解度、耐熱性はいずれも鎖長の伸長に応じて低下する事実、アルキル基が短い ($n \leq 4$) 場合には結晶での構造内に独立したアルキル基の層を構成することができず、半導体特性には不利になる一方で溶解度と耐熱性はいずれも高くなるという事実を明らかにした。そして、計算科学的手法を用いて結晶構造を考察することで、これらのすべての特性とその相関は、固体の凝集状態と密接に関わっているという事実を見出した。これらのことより、PE 適合性の材料の創生のためには固体の凝集状態の制御が必要であるという知見を得ることができた。

3章では2章で得られた基礎的な知見を鑑み、置換位置の制御と π 共役骨格の制御に基づくという新たな二つの視点から固体凝集状態の制御を試み、新材料創生を目指した。2章で着目したモデル材料である Ph-BTBT-C_n を基軸にその置換位置異性体並びに、縮環構造を拡張したベンゾチエノナフトチオフェン (BTNT) を設計し、その溶解性、熱物性および層状結晶性の評価を試みたところ、置換位置異性体化には溶解度の向上、縮環構造の拡張には耐熱性の向上が期待できることを明らかにするとともに、その起源が結晶構造の緻密な変化に基づくものであることを結晶構造解析と計算科学的手法を用いた考察により明らかにした。そして、置換位置異性体化と縮環構造の拡張を両立した BTNT 誘導体においては、これら特性の両立が可能であることを見出すとともに、本材料からなる単結晶薄膜を用いた有機トランジスタを作製、評価することで本材料が従来材料に比肩するに足る非常に優れた半導体特性を有していることを実証した。以上、上記2つの特性制御がPE 適合性に必要な3つの特性を制御するために非常に有効なアプローチであることを明らかにするとともに、これら2つの特性制御を組み合わせることでPEに必要な3つの物性をすべて満足する材料の創生に成功した。

最後に4章は、1章で明らかにした本研究の主題に基づき、2章および3章で明らかにした本研究の成果をまとめ、総括とした。

論文の審査結果の要旨

近年、スマートフォン、タブレットなどの高機能携帯端末の普及が進みネットワークを経由したアプリケーションを人々が享受するとともに、あらゆる機器がネットワークにつながるIoT (Internet of Things) 社会が到来しつつある中で、高機能・低消費電力化、軽量・小型化だけでなく、より携帯性を高めた高機能フレキシブル電子機器の実現が期待されており、印刷技術に基づいて電子デバイスを作製する「プリントドエレクトロニクス (PE)」が脚光を浴びている。従来、シリコン半導体トランジスタをベースとする電子回路の構築技術では蒸着、スパッタなどの高コストの空製膜技術が用いられてきたが、インクジェットやスリットコート、オフセット印刷などの低コストの印刷技術に基づいて電子デバイスが作成できれば、大面積かつ生産効率の高いプロセスに基づく電子集積回路の生産が可能になるだけでなく、低温製膜が必要とされる樹脂シートをベースとしたフレキシブル基板への適用が可能になる。これによりディスプレイ、デジタルサイネージ (電子看板)、照明などに薄い、軽い、割れない、形状にとらわれないなどの従来にない付加価値を付けた「フレキシブルエレクトロニクス (FE)」が創生できると期待されている。シリコン半導体では対応できないフレキシブル性を付与できるために、有機パイ電子材料を用いた有機半導体が、フレキシブルエレクトロニクスの中核デバイス技術として世界的に注目されている。塗布法、印刷法など、いわゆる“プリントド”印刷プロセスとの相性の良さが魅力となっている。さらに、有機材料が有する優れたフレキシブル特性や構造制御の容易さにより、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイなどの大面積で表示可能な電子機器に加え、新たな分野 (生体工学・医療) での応用展開にも期待が高まっている。ここ数年間において、基礎研究段階で公表された有機トランジスタの諸特性は、飛躍的な進展を遂げている。本研究では、将来のフレキシブルエレクトロニクスにおける中心的要素である電子集積回路への適合性の高い優れた有機半導体材料の開発に取り組んだ。

1章では、既存の有機トランジスタ研究の背景と有機半導体材料の応用に向けての問題点を明確にし、本研究における目標を設定した。まず、次世代エレクトロニクスとして注目を集めているプリントドエレクトロニクス PE・フレキシブルエレクトロニクス FE 技術がどのようなものかを明らかにするとともに、従来エレクトロニクスで開発・実用されているシリコンを中心とする無機半導体と、次世代材料として開発が進められている有機半導体について、無機・有機半導体が備える本質的な性質を理解することを通じて有機半導体の高いエレクトロニクス適合性についてまとめた。さらに、これまでどのような有機半導体が提案されてきたかを調査・整理するとともに、これら材料を実際に PE に適合するためには現状どのような問題があるか、本研究において解決すべき課題を明確にした。本章では、有機半導体の PE 適合性に要求される特性として、印刷技術を用いて製膜する際にインク形成特性に関わる「溶解度」、デバイス工程後における実装プロセスで要求される「耐熱性」、薄膜トランジスタを形成する際に半導体特性に関わる「層状結晶性」の3つの物性が重要であることを、これまでの知見により明らかにするとともに、目標値として、溶解度: 0.1wt% 以上、耐熱温度: 150°C 以上を設定した。また、これらの3物性に対する基礎的・系統的知見がまだ十分に理解されておらず、現状で知られている有機半導体材料の中ですべてを満足する材料は開発されていないことを確認した。

2章では、前述のプリントドエレクトロニクス PE に適合した有機半導体材料に関する課題の解決に向けて、優れたトランジスタ特性が実現できることが既に知られており、有望材料と認識されている分子基本骨格構造のベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) について、非対称にフェノール基 Ph とアルキル基 Cn を化学修飾した Ph-BTBT-Cn をモデル材料に選定して、PE に適合した材料創生につながる基礎的知見の蓄

積を進めた。なお、Ph-BTBT-Cn (n=10) は、薄膜トランジスタにおいて高移動度 ($10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上) を達成できるが、耐熱性に課題があることが知られている。

Ph-BTBT-Cn モデル材料について、アルキル鎖長の変化に対し、「溶解性」「耐熱性」「層状結晶性」がどのように変化するかを系統的に明らかにした。Ph-BTBT-Cn では、アルキル鎖の鎖長が長い場合 ($n \geq 5$) に、高秩序な層状結晶構造であるバイレイヤー構造を取る一方で、溶解度、耐熱性はいずれも鎖長の伸長に応じて低下すること。アルキル鎖が短い ($n \leq 4$) 場合に、結晶の構造内に独立したアルキル鎖の層を構成することができず、半導体特性には不利になる一方で溶解度と耐熱性はいずれも高くなるという事実を明らかにした。そして、計算科学的手法を用いて結晶構造を考察することで、これらのすべての特性とその相関は、固体の凝集状態と密接に関わっているという事実を見出した。これらのことより、プリントドエレクトロニクス PE に適合した材料の創生には固体の凝集状態の制御が重要であるという知見を得ることができた。

3章では2章で得られた基礎的な知見に基づき、新材料の創生を目指して、置換位置の制御と π 共役骨格の分子構造制御を新たに導入して、二つの視点から固体凝集状態の制御を試みた。2章で着目したモデル材料である Ph-BTBT-Cn を基軸にその置換位置異性体および縮環構造を拡張したベンゾチエノナフトチオフェン (BTNT) を設計・材料合成し、その溶解性、耐熱性、層状結晶性の3物性の評価を行った。置換位置異性体化については、溶解度の向上が期待でき、縮環構造の拡張については、耐熱性の向上が期待できることを明らかにした。また、そのような特性改善の起源が結晶構造の緻密な変化に基づくものであることを結晶構造解析と計算科学的手法を用いた考察により明らかにした。

そして、置換位置異性体化と縮環構造の拡張を両立した BTNT 誘導体 Ph-BTNT-C10 Isomer において、溶解性、耐熱性、層状結晶性について、溶解度： $0.1\text{ wt}\%$ 、耐熱温度： 180°C 、層状結晶構造を実験的に確認して、3物性の両立が可能であることを見出した。さらに、本材料を用いて、ブレードコート製膜法による単結晶薄膜を用いたボトムゲートトップコンタクト (BGTC) 型薄膜トランジスタを作製し、特性の評価を行った。その結果、本材料が従来の有望材料に並ぶ優れたトランジスタ特性 (キャリア移動度 $6.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$) を有していることが実証できた。以上、上記、置換位置異性体化と縮環構造の拡張による2種類の分子構造制御について、PE 適合性に必要な3つの物性を制御するために有効なアプローチであることを明らかにした。これら2つの制御方法を組み合わせることにより、PE に必要な3つの物性をすべて満足する有機半導体材料の創生に成功した。

これらの研究成果については、査読付き学術論文2編、口頭発表2件、ポスター発表5件により、公表されている。

以上をまとめると、高性能の有機薄膜トランジスタを得るための有機半導体の研究として、ベンゾチエノベンゾチオフェン BTBT を分子基本骨格とする Ph-BTBT-Cn を有機半導体モデル材料とした結晶構造の制御方法に関する研究により、固体の凝集状態の制御が物性制御に有効であることを見出し、BTBT に置換位置異性体化と縮環構造の拡張による分子構造制御を適用して、ベンゾチエノナフトチオフェン (BTNT) の設計・材料合成・評価により、溶解性、熱物性、層状結晶性の3物性が両立した有機半導体材料の創成に成功した。開発した有機半導体材料を用いたボトムゲートトップコンタクト型薄膜トランジスタの試作に成功し、キャリア移動度、 $6.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を達成した。

論文の内容は、電子工学分野の研究として、工学的に重要な課題を解決したすぐれた内容となっており、有機半導体デバイスの実用的応用分野を拡大させて、新たな技術領域を切り開く可能性を有するものである。したがって、博士の学位論文として価値のあるものと認め、合格とした。