

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

高性能ディスプレイ用有機半導体の
超臨界下合成技術の開発

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人新産業創造研究機構

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「高性能ディスプレイ用有機半導体の超臨界下合成技術の開発」

目 次

第1章 研究開発の概要 -----	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標-----	1
(1) 研究の目的-----	1
(2) 研究の目標-----	1
(3) 研究の概要-----	1
(4) 実施内容-----	2
1-2 研究体制-----	5
(1) 研究組織-----	5
(2) 管理体制-----	6
(3) 管理者及び研究員-----	8
(4) 経理担当者及び業務管理者-----	9
(5) アドバイザー委嘱委員-----	9
1-3 成果概要-----	10
1-4 当該プロジェクトの連絡窓口-----	10
第2章 有機半導体材料の合成技術の開発 -----	11
2-1 炭酸ガス超臨界下での合成反応技術の開発-----	11
(1) 超臨界流体装置および合成反応条件探索-----	11
2-2 有機半導体材料の高純度化技術の開発-----	14
(1) 高分子有機半導体材料の高純度化技術-----	14
2-3 高次構造を有する有機半導体材料の合成-----	15
(1) 高分子有機半導体材料の炭酸ガス超臨界処理による検討-----	15
2-4 合成有機半導体材料の評価-----	15
(1) 合成物の同定、純度確認-----	15
(2) 有機半導体特性の評価-----	23

第3章 接合界面改質した有機半導体デバイスの開発-----	26
3-1 有機半導体層と絶縁層界面の炭酸ガス超臨界処理改質の技術開発-----	26
(1) 電界効果型有機トランジスタ素子の作成および評価-----	26
3-2 界面改質した有機半導体デバイスの作成-----	27
(1) FET素子基板上有機半導体層の超臨界処理-----	27
3-3 界面改質した有機半導体デバイスの評価-----	28
(1) 高分子有機半導体のトランジスタ素子の超臨界流体処理前後の比較-----	28
第4章 全体総括-----	29

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究の目的

液晶ディスプレイは鮮明な画像を提供するが、バックライトにより大電力を消費し、超大画面化には不向きである。近年注目を浴びているデジタルサイネージにおける大面積ディスプレイには電子ペーパーが省電力の観点から有利である。これらの電子ペーパーの駆動には半導体デバイスが必要であるが、薄膜大面積の点で高性能有機半導体が必要である。この要求に応えるべく、超高純度有機半導体の超臨界下での合成技術を確立し、また、超臨界処理により有機半導体デバイスの界面改質を行い、ヒステリシスのない半導体デバイスを供給する。

(2) 研究の目標

上記目的に応じた研究開発項目および技術的目標値は以下の通りである。

①有機半導体材料の合成技術の開発

- ・炭酸ガス超臨界下での有機半導体の合成で収率95%、純度98%以上を達成する

②接合界面改質した有機半導体デバイスの開発

- ・ヒステリシスのない移動度 $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の有機半導体デバイスを開発する

(3) 研究の概要

電子ペーパー (Electronic Paper) は、従来型フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display:FPD) より更に軽量で、大画面、薄型かつ湾曲可能な画面を提供することができる、エネルギー消費の少ない優れた表示素子であり、今後広範囲にわたって積極的な活用が期待されている。電子ペーパーでは、基本的に電力が必要なのはデータの書き換え時のみであり、極めて消費電力の少ない表示装置が実現できる。また、棚札、本、新聞、広告媒体など、従来のディスプレイが用いられていなかった分野への応用が期待でき、広範囲に使用されていくと予想される。

近年、電子 Book 等に代表される紙媒体の電子化が進み、表示装置にはより高精細な表示が求められているとともに、大型のデジタルサイネージ (電子看板) が急速に普及しており、画面サイズの大面積化も望まれている。これまでに種々の方式の電子ペーパーが提案・上梓されてきているが、現状における大きな課題は、光学的機能においては表示媒体のカラー化であり、それを駆動する電子機能においては、高精細・高速な表示を実現するための画像駆動部の半導体デバイスの高機能化 (要求移動度 $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上) が希求されている。

一方、製造コストが安価で低環境負荷な製造手段である塗布 (印刷) によるデバイ

ス製造は省エネルギーの観点からも大きな期待が寄せられている。これらのニーズに応えるために、機能性インクを用いた塗布プロセスで製造するプリンテッドエレクトロニクス技術が注目されおり、特に、駆動トランジスタに有機半導体を使用して素子作成する試みが精力的になされている。しかし、従来の機能性有機材料の化学合成法では、高純度（98%以上）・高機能の材料を得る合成法は未だ完成されておらず、昇華精製などのスキルの必要な複雑な精製プロセスによる材料の純度の向上が、デバイスの高性能化に大きく影響を与えることがわかっており、安定した工業的な材料提供を阻んでいる。

これらの問題を解決すべく、革新的技術である超臨界炭酸ガス下での有機機能材料の化学合成の基盤技術を確立することで、高純度な有機半導体材料を合成し、高性能な有機半導体デバイスを作成できる高純度有機半導体材料の供給を目指す。また、有機半導体デバイス作成時において超臨界炭酸ガス処理を行うことで絶縁層との界面における有機半導体の構造を制御することによる新しい半導体デバイスの高機能化手法についての技術確立を行う。

(4) 実施内容

① 有機半導体材料の合成技術の開発（神戸天然物化学株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所、兵庫県立工業技術センター）

①-1 炭酸ガス超臨界下での合成反応技術の開発（神戸天然物化学株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所）

・今日の一般的な有機合成方法は、反応に対応する最適な溶媒を選択することに労力を使用し、言わばトライアンドエラーで最適な溶媒を選択している。これは、合成反応が拡散律則の場合が多く、如何に反応活性分子どうしの衝突確率を向上するかに苦慮しており、どんな合成反応にも理想的な溶媒は無く、最適な溶媒を選択して使用している。そこで、分子拡散が格段に優れている超臨界流体を用いて、拡散律則の場合でも速やかに合成反応ができる利点に注目し、比較的低温で超臨界となる炭酸ガスを反応媒体として以下の項目について、 π 電子系をコアにもつ既存の有機半導体の合成技術の基盤開発を進める。

技術目標：炭酸ガス超臨界下での反応条件を見出し、収率95%以上を達成する

①-2 有機半導体材料の高純度化技術の開発（神戸天然物化学株式会社）

・上記で説明したように、炭酸ガス超臨界合成反応では媒体が高い拡散性を有することから、合成反応自体も、副生成物が少ない。また、炭酸ガス超臨界下での合成反応なので、嫌気下が必要な合成反応でも優位に反応が進行し、副生成物が少なくなる。さらに、生成物を分取するバックプレッシャーレギュレーターの温度管理で、主生成物と副生成物

を分取することが可能であり、従来のような追加精製を必要としない。

技術目標：炭酸ガス超臨界下の合成・分取後の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析で98%以上の純度を達成する

①-3 高次構造を有する有機半導体材料の合成（神戸天然物化学株式会社）

- ・超臨界下での重合反応では特性の一つとして特異的に高度に配向した生成物が得られる。また、有機半導体では半導体層の高次構造の構築が移動度などの半導体特性を大きく向上する。そこで、高分子系の有機半導体を炭酸ガス超臨界下で合成し、高次構造を有する有機半導体材料を合成する。

技術目標：炭酸ガス超臨界下で高次構造を制御した有機半導体材料を合成する

①-4 合成有機半導体材料の評価（独立行政法人産業技術総合研究所、兵庫県立工業技術センター、神戸天然物化学株式会社）

- ・合成生成物の確認は一般的な有機物の同定手法である NMR、IR、マススペクトロメーター等で同定し、純度は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）にて確認する。また、半導体材料の適正確認はタイムオブフライト法で移動度の評価を行う。

技術目標：超臨界下で合成した有機半導体材料についてその同定および移動度の評価を行う

② 接合界面改質した有機半導体デバイスの開発（神戸天然物化学株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所、兵庫県立工業技術センター）

②-1 有機半導体層と絶縁層界面の炭酸ガス超臨界処理改質の技術開発（神戸天然物化学株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所）

- ・有機半導体デバイスにおいて有機半導体層と絶縁層界面を良好な状態にするために、絶縁層を炭酸ガス超臨界下で処理して清浄な表面を作成する技術を開発する。

技術目標：超臨界下において半導体デバイス用基板の処理が可能な装置を開発し、処理スキームを確立する

②-2 界面改質した有機半導体デバイスの作成（独立行政法人産業技術総合研究所、神戸天然物化学株式会社）

- ・超臨界下で処理を行い有機半導体活性層と絶縁層あるいは電極との界面の改質を行った有機半導体デバイス（ここでは電界効果型トランジスタ：FET）を作成する。絶縁層および電極界面を超臨界炭酸ガスにより処理し、その上に通常の手段で有機半導体活性層の成膜や、超臨界下でダイレクトに合成・成膜を行う。

技術目標：炭酸ガス超臨界下において界面改質した電界効果型有機トランジスタ素子を

作成する

②-3 界面改質した有機半導体デバイスの評価（独立行政法人産業技術総合研究所、兵庫県立工業技術センター、神戸天然物化学株式会社）

- ・超臨界下で合成された高純度な有機半導体材料は従来に比べて高い移動度など高性能な半導体デバイスとなることが期待される。また、上記で述べたように活性層と電極・絶縁層との界面はデバイスの特性に大きく影響することが知られている。そこで、絶縁層および電極界面を超臨界炭酸ガスにより処理することによるデバイスの高性能化について移動度やヒステリシス特性等の半導体パラメータを測定することにより評価する。

技術目標：ヒステリシスのない移動度 $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の有機半導体デバイスを開発する

③研究全体の統括、プロジェクトの管理運営（公益財団法人新産業創造研究機構）

- ・研究を円滑に推進するため、研究推進会議を行うと共に必要に応じ検討会を開催し、プロジェクト運営を効率的、かつ着実に推進し、年度末に成果報告書のとりまとめを行う。

③-1 進捗管理（公益財団法人新産業創造研究機構）

- ・各研究について、進捗の状況を把握し、分担課題間を横断する問題について検討すると共に、それぞれの課題間の調整を行い、円滑な研究の進捗を図る。（含む再委託先の経理指導）

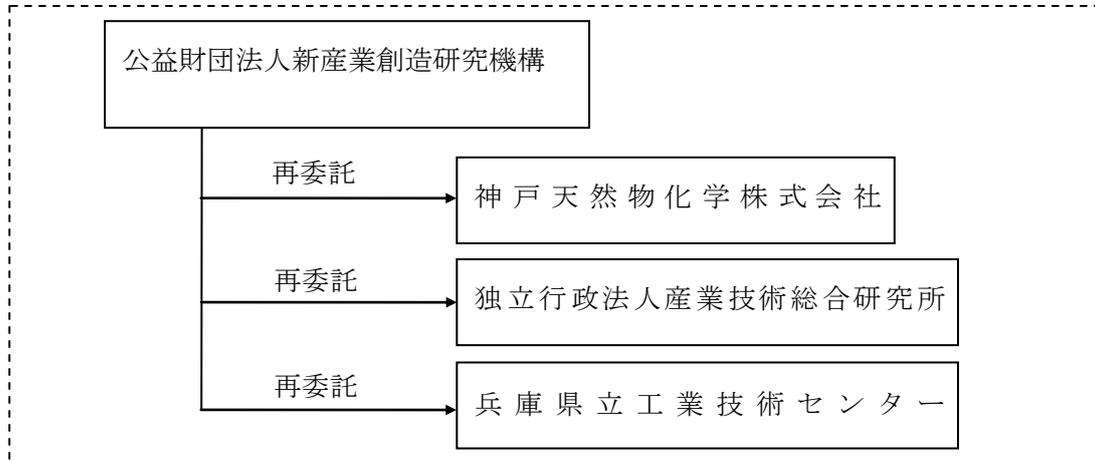
③-2 研究推進会議の開催（公益財団法人新産業創造研究機構）

- ・研究推進のため、研究推進会議を開催すると共に、必要に応じ実務者による検討会を開催し、プロジェクト運営を効率的、かつ着実に推進する。

③-3 報告書のとりまとめ（公益財団法人新産業創造研究機構）

1 - 2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

(1) 研究組織



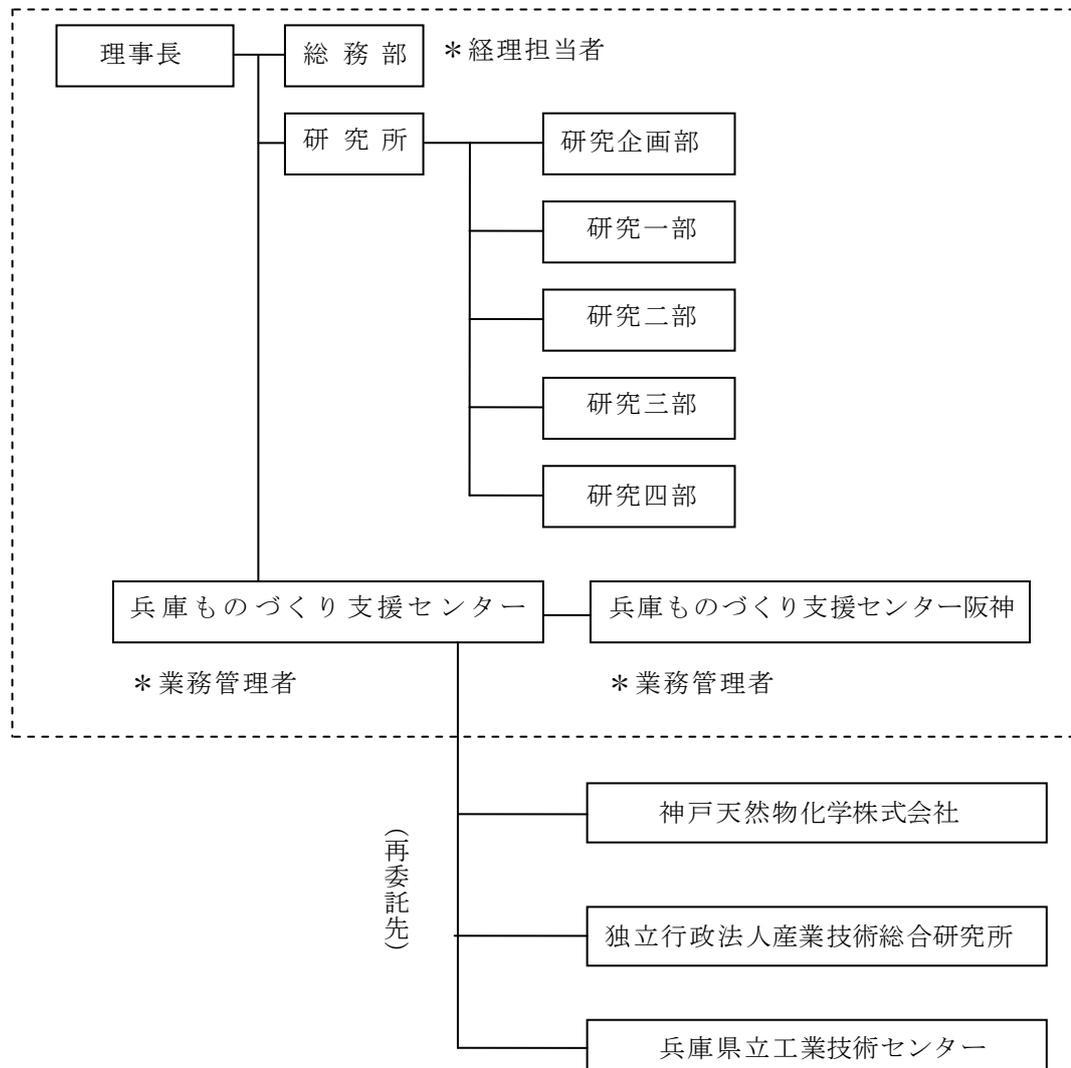
総括研究代表者（P L）
神戸天然物化学株式会社
機能材料開発室 室長
本間 清史

副総括研究代表者（S L）
独立行政法人産業技術総合研究所
ユビキタスエネルギー研究部門 主任研究員
物部 浩達

(2) 管理体制

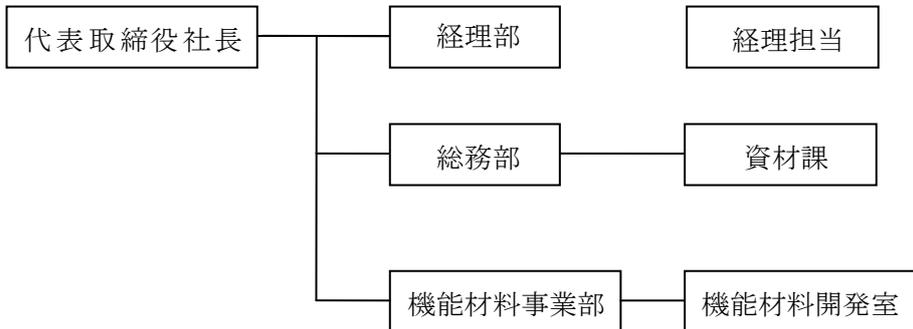
(2-1) 事業管理者

[公益財団法人新産業創造研究機構]

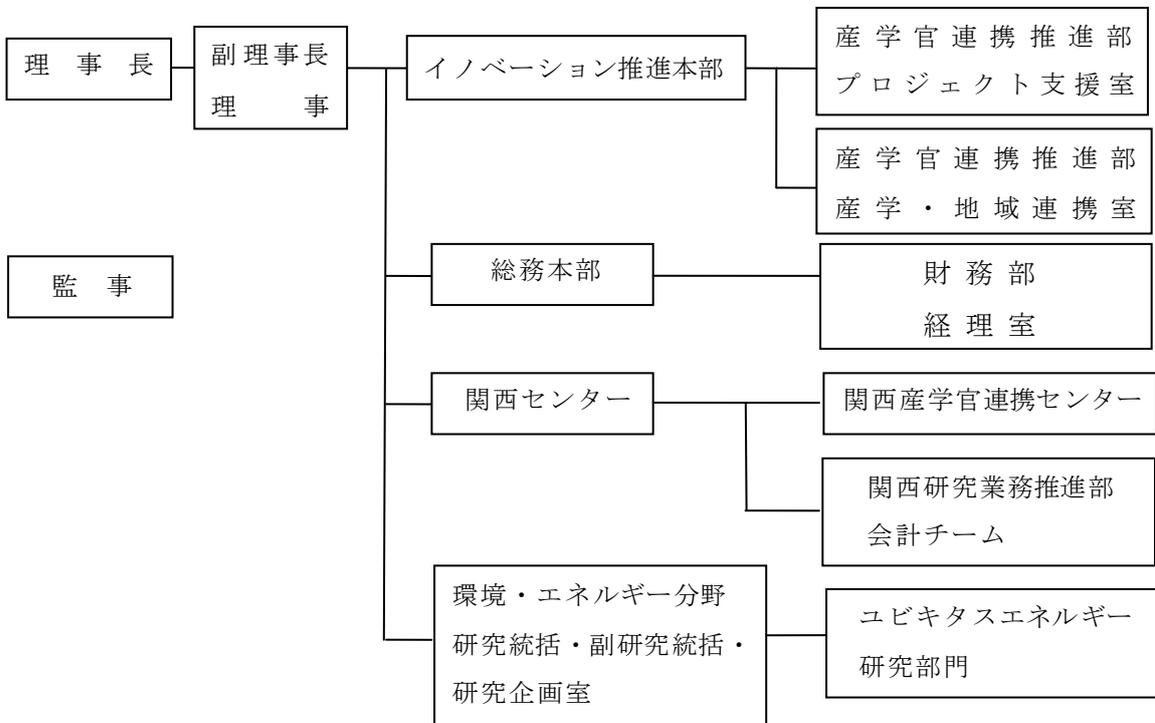


(2-2) 再委託先

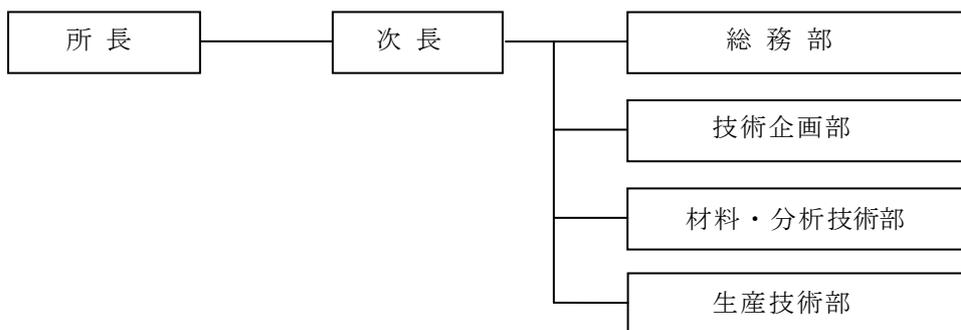
[神戸天然物化学株式会社]



[独立行政法人産業技術総合研究所]



[兵庫県立工業技術センター]



(3) 管理者および研究員

(3-1) 事業管理者 公益財団法人新産業創造研究機構

①管理員 (プロジェクト管理員)

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
小坂 宣之	兵庫ものづくり支援センター 阪神 研究コーディネーター	③-1、③-2、③-3
川口 雅弘	研究所所長	③-1、③-2、③-3

②研究員：なし

(3-2) 再委託先

神戸天然物化学株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
本間 清史	機能材料開発室 室長	①-2、①-3、①-4 ②-1、②-2、②-3
古山 浩也	機能材料開発室 副主席研究員	①-2、①-3、①-4 ②-1、②-2、②-3
古田 圭吾	機能材料開発室 研究員	①-2、①-3、①-4 ②-1、②-2、②-3
濱崎 智浩	機能材料開発室 研究員	①-2、①-3、①-4 ②-1、②-2、②-3

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
清水 洋	ユビキタスエネルギー研究部門 研究グループ長	①-4 ②-1、②-2、②-3
物部 浩達	ユビキタスエネルギー研究部門 主任研究員	①-4 ②-1、②-2、②-3

兵庫県立工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
石原 マリ	材料・分析技術部 主席研究員	①-4、②-3
平瀬 龍二	材料・分析技術部 主任研究員	①-4、②-3
本田 幸司	材料・分析技術部 主任研究員	①-4、②-3
吉岡 秀樹	材料・分析技術部 部長	①-4、②-3

(2) 経理担当者及び業務管理者

(事業管理機関)

公益財団法人新産業創造研究機構

(経理担当者) 総務部長 大田 篤義

(業務管理者) 兵庫ものづくり支援センター 副センター長 柏木 茂

兵庫ものづくり支援センター阪神

研究コーディネーター 小坂 宣之

(再委託先)

神戸天然物化学株式会社

(経理担当者) 経理部 部長 中谷 哲也

(業務管理者) 機能材料開発室 室長 本間 清史

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 関西研究業務推進部 会計チーム チーム長 青木 一彦

(業務管理者) ユビキタスエネルギー研究部門 部門長 谷本 一美

兵庫県立工業技術センター

(経理担当者) 総務部次長兼課長 大谷 雄治

(業務管理者) 次長 福地 雄介

(3) アドバイザー委嘱委員

大日本印刷株式会社研究開発センター有機デバイス研究所所長 前田 博巳

株式会社ブリヂストン電子ディスプレイ開発室 増田 善友

東京工業大学生命理工学研究科講師 松田 知子

東京工業大学大学院理工学研究科教授 碓屋 隆雄

東京工業大学大学院理工学研究科助教 榎木 啓人

広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門教授 滝島 繁樹

横浜国立大学大学院環境情報研究院人工環境と情報部門教授 跡部 真人

東北大学未来科学技術共同研究センター産学連携促進研究プロジェクト

(阿尻プロジェクト) 教授 鈴木 明

1-3 成果概要

(1) 進捗状況

(1-1) 当初計画の履行状況

①有機半導体材料の合成技術の開発

最終年度において超臨界下にて収率目標の95%を達成できる低分子半導体の合成に目途がついた。更に、超臨界にての精製処理で、純度目標の98%を達成できる高分子半導体を見出した。また、高分子半導体の超臨界処理での高次構造の構築を確認した。また、大気曝露無しでの材料評価方法を確立し、正確な評価を進めた。今後、更なる補完研究にて実用化検討を進める。

②接合界面改質した有機半導体デバイスの開発

超臨界炭酸ガス処理により、有機電界効果トランジスタ(OFET)デバイスがヒステリシスを示さないことを確認した。特に超臨界処理品の高分子半導体では移動度が処理前後で10倍以上向上し、ヒステリシスのない特性が得られ目標を達成した。また、大気曝露の影響を排除するデバイスの作成方法および評価方法を確立した。しかし、移動度は $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下であった。これは検討した材料のイントリンジックな限界である。今後は、補完研究にて各種の骨格(分子構造)の高分子有機半導体を用い、本開発の超臨界処理手法を適応し、移動度に関しても目標達成が可能と見込まれる。

(1-2) 進捗管理について

(公財)新産業創造研究機構の主催する研究推進会議を各年度4回開催し、各機関の進捗報告を受けて研究内容の詳細を議論し、またアドバイザー委嘱委員からの具体的提言を採用して、実施計画のスムーズな履行に努めた。

1-4 当該プロジェクトの連絡窓口

公益財団法人新産業創造研究機構 (担当 小坂 宣之)

〒650-0047 神戸市中央区港島南町1丁目5-2

TEL 078-306-6801

FAX 078-306-6812

第2章 有機半導体材料の合成技術の開発

2-1 炭酸ガス超臨界下での合成反応技術の開発

(1) 超臨界流体装置および合成反応条件探索

物質は「固体」・「液体」・「気体」の状態が存在している。「固体」とは構成する原子、分子の配置が一定のものである。「気体」は流動性に富み（原子、分子の配置が不定）、密度は低い。これらに対して「液体」は原子、分子の配置がほぼ一定距離を保ちつつ流動性も持つ。「気体」と「液体」では密度がほぼ3桁異なるが、その境界は曖昧である。臨界点を越えた非常に圧力の高い領域では、「気体」または「液体」の差異が困難な状態が出現し、この状態は「超臨界流体」と呼ばれている。図2-1-1に示すように、超臨界状態では「気体」のように分子運動は活発で、「液体」のような大きな密度を持っている。すなわち「気体」のような拡散力と「液体」のような溶解力を併せ持っている。この両特性を活かした工業的応用を目指した開発が進んでいる。

炭酸ガス（二酸化炭素）の臨界点（臨界温度：31.1℃、臨界圧力 7.38MPa、密度 0.464g/cm³）は他の物質と比較して低温の為に取り扱いが容易で、さらに臨界温度が常温付近であるので被溶解物の損失等のリスクが低く工業的応用が期待され、洗浄や抽出の分野で開発が進んでいる。

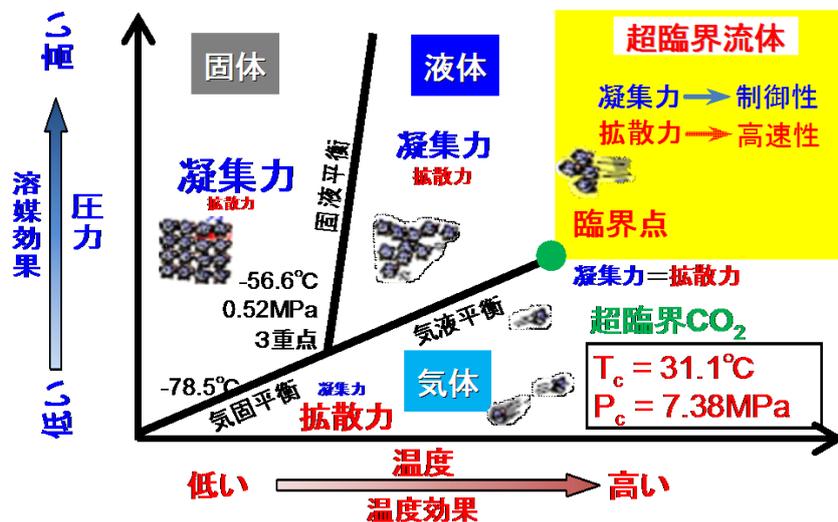


図2-1-1 超臨界流体の状態図

今日の一般的な有機合成方法は、反応に対応する最適な溶媒を選択することに労力を使用し、言わばトライアンドエラーで最適な溶媒を選択している。これは、合成反応が

拡散律則の場合が多く、如何に反応活性分子同士の衝突確率を向上するかに苦慮しており、どんな合成反応にも理想的な溶媒は無く、その中で最適な溶媒を選択し使用している。そこで、本研究開発では分子拡散が格段に優れている超臨界流体を用い、拡散律則の場合でも速やかに合成反応ができる利点に注目し、比較的低温で超臨界状態となる炭酸ガスを反応媒体として、 π 電子系をコアにもつ有機半導体材料の合成技術および周辺技術の基盤研究開発を進めた。

○超臨界流体装置について

日本分光製の装置を平成23年度に導入し使用した。種々の合成反応の条件探索の他、素子基板処理にも使用する為に、容量の異なる耐圧容器数種の追加導入を行った。また、耐圧容器入口側および出口側の超臨界炭酸ガス配管について、リボンヒーターによる保温装置を追加した。装置の構成を次図に示す。



図 2-1-2 超臨界流体装置外観図

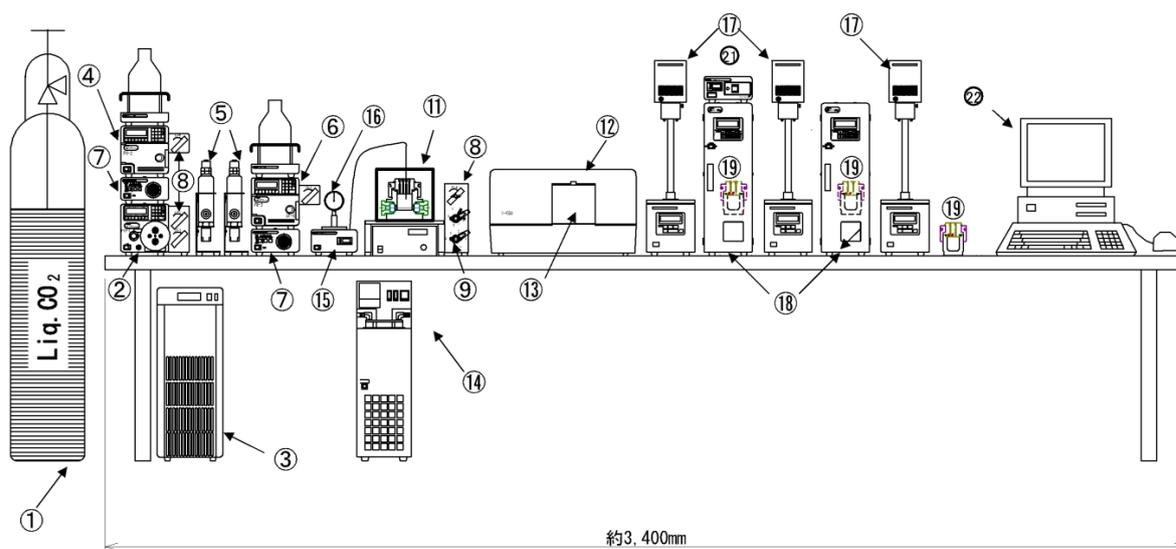


図 2 - 1 - 3 超臨界流体装置システム構成図

- ① 化炭酸ポンプ： 純度 99.9995%の二酸化炭素サイホン管付を使用。
- ②CO₂ポンプ： 流量 max 20mL/min のポンプを導入した。
- ③溶媒送液ポンプ： 補助溶媒（エントレーナー）または洗浄溶媒を送液する時に使用。
- ⑥反応溶媒送液ポンプ： 反応溶媒や試薬を容器に送液する時に使用。
- ⑦溶媒切替バルブ： 最大 6 溶媒の切替えが可能で、反応条件検討や洗浄する際に使用。
- ⑩反応容器： 内容積 100mL 最大使用温度 80℃、最大使用圧力 25MPa、材質 SUS316。4 箇所 の 導 入 口 が 付 加 さ れ、超臨界二酸化炭素の入口、出口、薬品投入用、温度計を装着出来る。
- ⑪窓付き容器： 内容積 100mL 最大使用温度 80℃、最大使用圧力 25MPa、材質 SUS316、窓材 石英ガラス、光路長 70mm、4 箇所 の 導 入 口 が 付 加 さ れ、超臨界二酸化炭素の入口、出口、薬品投入用、温度計を装着できる。容器内で基板洗浄用治具も作成。
- ⑫紫外線可視分光光度計： 光ファイバーユニットを用い、窓付き容器内を反応中に確認可能。
- ⑰自動圧力調整弁： 3 台設置。系内の圧力を制御するレギュレータで、本装置より上流側の圧力を制御する。同時に出口側気液分離容器に目的成分を捕集し、同時に炭酸ガスの分離が可能。目的物質を超臨界流体中の溶解度差で精製する。カラムオープンを用いて高压気液分離器の調温可能。
- ⑱コンピュータ： 紫外可視吸収スペクトルのデータ測定解析、ポンプと自動調整弁の制御を行う。反応条件の設定後同条件のバッチ反応・処理が可能。

本研究開発では、有機半導体材料の超臨界炭酸ガス下合成技術の開発を行い、バッチプロセスでの反応条件探索を行った。最終的には、連続プロセスでの合成にも取り組み、実用化に向けたコストダウンを図る。

2-2 有機半導体材料の高純度化技術の開発

(1) 高分子有機半導体材料の高純度化技術

省電力に対する社会ニーズの高まりから電子ペーパーへの要望が高くなっており、バックプレーンドライバーとしての有機半導体の開発要望がある。本開発においては、技術アドバイザーとの意見交換と助言により、ある特定の高分子有機半導体材料を選定し検討した。原料として次の三種類について超臨界炭酸ガス処理の検討を行った（表2-2-1）。

表2-2-1 使用した特定高分子有機半導体化合物（モデル1）一覧

メーカー	カタログ値/実測値	Mn	head to tail	PDI
A社	カタログ値	15,000-45,000	>95%	≤ 2
	実測値	44742	95%	1.72
A社	カタログ値	30,000-60,000	>98%	≤ 2.5
	実測値	61370	98%	1.87
KNC	実測値	35163	98%	1.44

炭酸ガス超臨界処理は下図の装置を用いた（図2-2-1）。カラム管の中にサンプルを挿入し処理を行った。高純度品はカラム管中に残り、洗浄物は受器にて回収した。移動相はポンプで任意の比率で導入し、カラム管までの配管部をヒーターで加熱し、バックプレッシャーレギュレータで圧力を制御して超臨界条件を設定した。

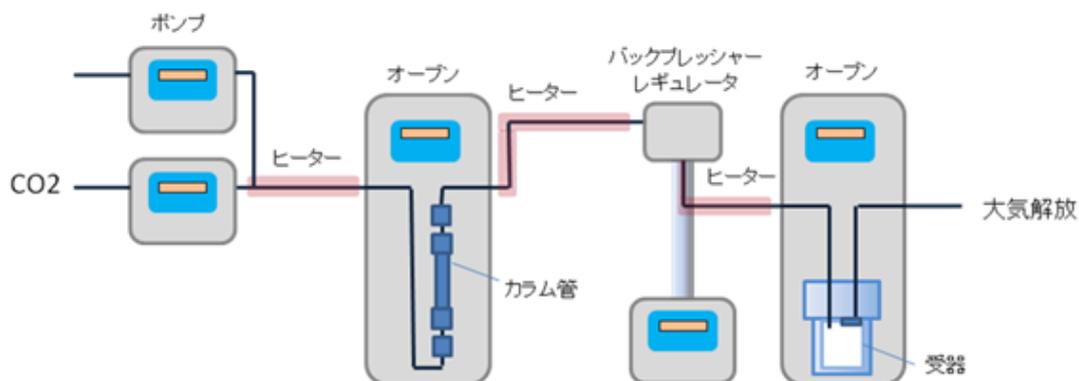


図2-2-1 装置全体図

超臨界炭酸ガスによる精製について、モデル1以外の高分子有機半導体材料に対しても有用性を確認する為に、分子骨格の異なるモデル2（A社製）についても前節と同様に検討を行った（図2-2-2）。

Mol. weight	average Mn >20,000
semiconductor properties	P-type (mobility=5x10 ⁻³ cm ² /V·s)

図2-2-2 高分子有機半導体（モデル2）のカタログデータ

2-3 高次構造を有する有機半導体材料の合成

(1) 高分子有機半導体材料の炭酸ガス超臨界処理による検討

超臨界下での重合反応では特異的に高度に配向した生成物が得られる。また、有機半導体では半導体層の高次構造の構築が移動度などの半導体特性を大きく向上する可能性がある。本研究開発では、ランダムに並んでいたポリマーが超臨界処理で超臨界流体の拡散性により高度に配向する可能性を期待して検討を行った。具体的には高分子半導体を基板にキャストして炭酸ガス超臨界処理を行った。

2-4 合成有機半導体材料の評価

(1) 合成物の同定、純度確認

① FT-IR スペクトル測定

■目的：試料の化学構造の同定

■装置：日本分光(株)製 FT/IR660Plus

■測定条件：

・分解能 4 cm⁻¹

・積算回数 30回

・KBr disk法（リファレンスは乾燥空気）

■測定試料：①～③の各KBr disk

①ブROM化モデル1（KNC製 Lot

No. 292-008-27-1)

②モデル1（KNC製 Lot No.

292-008-32-1)

③モデル3（KNC製 Lot No. 292-008-34-1)

■結果および考察：

図2-4-1に各試料のFT-IRスペクトルを示す。高分子有機半導体ブROM化モデル1と

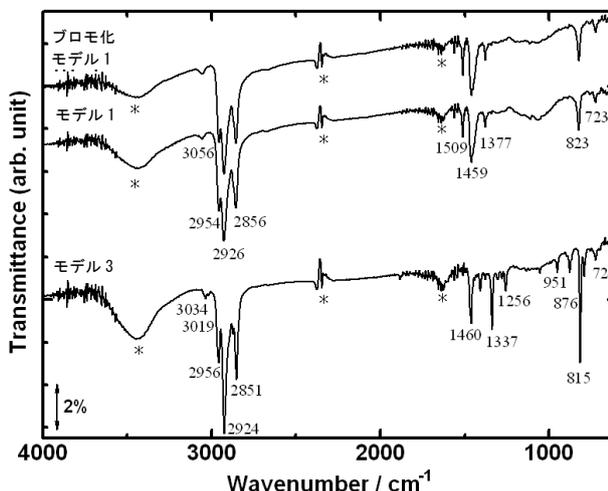


図2-4-1 各試料のFTIRスペクトル

(*は試料作製の際に吸着した水分等試料と無関係の吸収)

モデル1は、ヘテロ環に基づくと考えられる吸収 (CH 伸縮振動 : 3056、C=C 伸縮振動 : 1509,1459、CH 変角振動 : 823) およびアルキル基に基づくと考えられる吸収 (CH 伸縮振動 : 2954,2926,2856、CH 変角振動 : 1377、CH 変角 : 723) が観測され、同様のスペクトルを示した。液晶性有機半導体モデル3のスペクトルにおいて、ヘテロ環に基づくと考えられる吸収 (CH 伸縮振動 : 3034、C=C 伸縮振動 : 1460、CH 変角振動 : 815)、芳香環に基づくと考えられる吸収 (CH 伸縮振動 : 3019) およびアルキル基に基づくと考えられる吸収 (CH 伸縮振動 : 2956,2924,2851、CH 変角振動 : 1377、CH 変角 : 724) が観測された。

②熱重量測定 (TG)

■目的：試料の温度上昇に伴う昇華、酸化、熱分解等による重量変化を測定することにより、熱的な安定性および特性を把握する。

■装置：(株)リガク製 TG8120

■測定条件：昇温速度：10°C/min、パン：アルミナ、雰囲気：窒素あるいは空気

■測定試料：①ブロム化モデル1 (KNC 製 Lot No. 292-008-27-1)、②モデル1 (KNC 製 Lot No. 292-008-32-1)、③モデル3 (KNC 製 Lot No. 292-008-34-1)、④モデル1 (B 社品、参考試料)、⑤モデル4 (C 社品、参考試料))

■結果および考察：液晶性および低分子有機半導体 (モデル3、モデル4) については窒素雰囲気、高分子有機半導体 (ブロム化モデル1、モデル1、モデル1 B 社品) については空気雰囲気での測定を行った。結果を図2-4-2に示す。

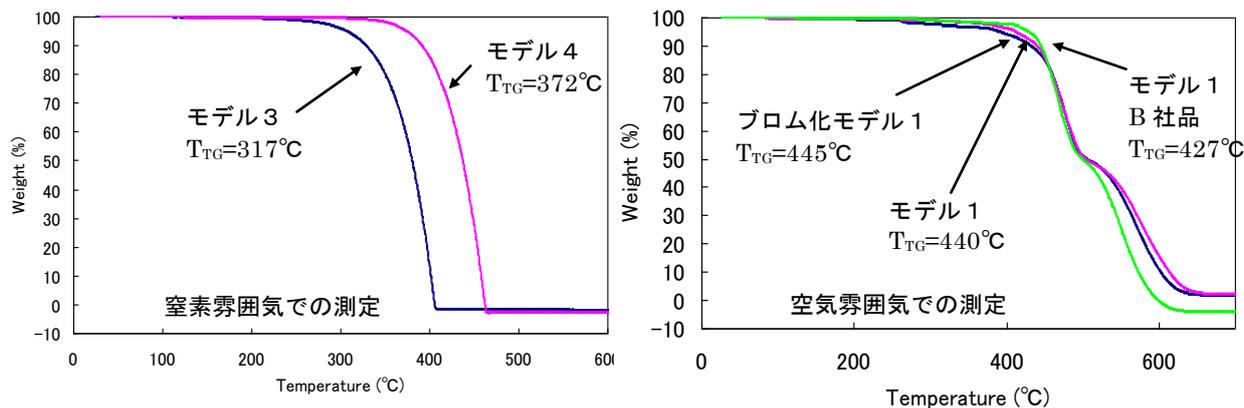


図2-4-2 各種材料のTG測定結果

液晶性および低分子有機半導体のTG測定は窒素雰囲気下の測定から、重量減少は化合物の昇華に由来すると言える。骨格に芳香族基が置換しているモデル4の重量減少外挿開始温度は372°Cを示し、置換基がアルキル基であるモデル3は317°Cと重量減少外挿開始温度が大きく低下した。いずれの材料も測定終了時には完全に消失していた。空気雰囲気で行った高分子有機半導体材料のTG測定では、いずれの材料も重量減少曲線が2段に分かれた。1

段目の重量減少は酸化分解に由来すると考える。重量減少外挿開始温度はほぼ同様であった。2段目の重量減少は1段目の分解で生成した炭素の酸化によるものと推測する。液晶性および低分子有機半導体と同様に、いずれの材料も測定終了時には完全に消失した。

③示差走査熱量測定 (DSC)

■目的：試料と基準物質との間の熱量差の計測で、相転移（融解、液晶化、ガラス転移等）等の温度を把握する。

■装置：PerkinElmer 製 DSC8500

■測定条件：温度変化速度：10°C/min、パン：アルミ（密封）、雰囲気：窒素（20ml/min）

■測定試料：①ブロム化モデル1（KNC 製 Lot No. 292-008-27-1）、②モデル1（KNC 製 Lot No. 292-008-32-1）、③モデル3（KNC 製 Lot No. 292-008-34-1）、④モデル1（B 社品、参考試料）、⑤モデル4（C 社品、参考試料）

■結果および考察：昇温、降温プロセス（First run）にて熱履歴を消去した後、再度昇温して（Second heating run）測定した。

液晶性有機半導体モデル3および低分子有機半導体モデル4について測定した結果を図2-4-3に示す。モデル4は371°Cに融点と思われる吸熱ピークのみを示した。モデル3は、相転移温度が117°Cと大きく低下し、液晶相と推測される領域が認められた

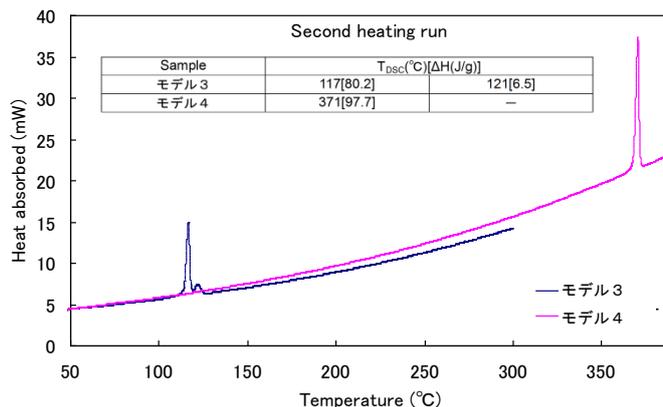


図2-4-3 低分子材料のDSC測定結果

(117°C~121°C)。高分子有機半導体材料（ブロム化モデル1、モデル1、モデル1B社品）についての測定結果を図2-4-4に示す。本図は吸熱ピーク部分を拡大して示した。

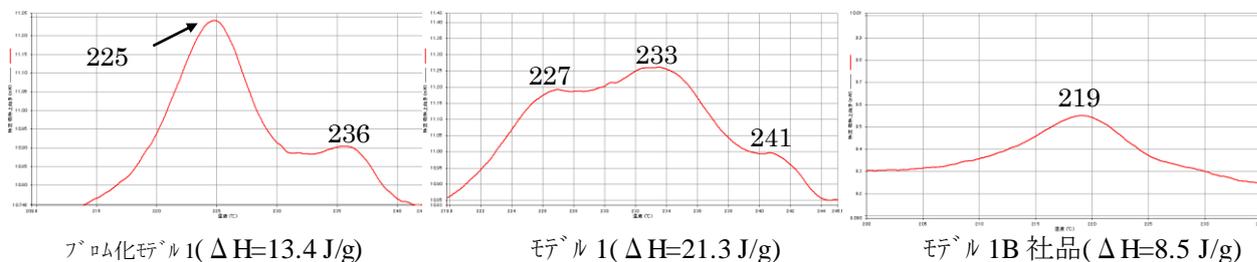


図2-4-4 高分子材料のDSC測定結果

吸熱ピークは材料の融点と考えられ、これは材料の分子量分布に依存すると考察した。

④誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)

■目的：材料中に含有する微量金属成分量を把握する。

■装置：セイコーインスツルメント(株)製 SPS5000

■測定条件:RF パワー:1200W、プラズマガス:アルゴン、測定元素(波長 nm):Al(396.152)、B (249.678)、Ba (455.403)、Ca (396.847)、Cd (226.502)、Co (230.786)、Cr (205.560)、Cu (324.754)、Fe (238.204)、Ga (294.363)、K (766.491)、Li (610.365)、Mg (279.553)、Mn (257.610)、Na (586.592)、Ni (221.648)、Pb (217.000)、Se (196.026)、Sr (407.771)、Te (214.282)、Tl (351.923)、Zn (202.548)

■測定試料：①ブロム化モデル1 (KNC 製 Lot No. 292-008-27-1)、②モデル1 (KNC 製 Lot No. 292-008-32-1)、③モデル3 (KNC 製 Lot No. 292-008-34-1)、④モデル1 (B 社品、参考試料)

■結果および考察：測定材料の前処理は、JIS K 6550 を参考に行った。材料約 200mg を精秤し、ケルダールフラスコに投入した。97%硫酸 3ml、60%硝酸 4ml を用い、ホットプレート上で加熱してほぼ無色の透明液体まで酸化分解を行った。冷却後、得られた液体を蒸留水にて 20ml にメスアップし測定サンプルとした。標準溶液は MERCK の ICP Multi Element Standard Solution VIII (100mg/L)を 100 倍希釈して用いた(1mg/L)。

Al、B、Ba、Ca、Fe、K、Na についてはブランクと測定溶液との濃度差がほとんど見られず、今回の試料溶液での定量は困難であった。Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mn、Pb、Se、Sr、Te、Tl は検出されなかった。今回の測定で定量できた元素は、Mg、Ni、Zn であった。結果を表 2-4-1 に示す。ブロム化モデル1にはMgおよびNiの含有を確認した。モデル1はブロム化モデル1を処理して得られたものであり、その過程でMg、Niが除去されたと考えられる。Znの増加については原因不明である。市販品のモデル1 (B 社品、参考試料)と比較すると、今回合成したモデル1は Ni、Zn の含有量は低量であった。モデル3については、今回の測定条件では金属は検出されず、金属不純物は微量と考察した。

表 2-4-1 ICPによる含有金属定量結果

材料	材料中濃度(ppm)		
	Mg	Ni	Zn
ブロム化モデル1	208	30	0
モデル1	15	3	14
モデル1(B社製)	0	63	52
モデル3	0	0	0

⑤X線回折 (XRD)

■目的：基板上に作製した薄膜の配向性、面間隔等の構造を把握する。

■装置：(株)リガク製 SmartLab

■測定条件：測定方法： θ - 2θ 測定、X線出力：45kV、200mA、波長：CuK α /1.541867Å

■測定試料：産業技術総合研究所にて作製したデバイスを測定試料とした。①モデル3 (KNC

製 Lot No. 292-008-34-1)、②モデル4 (C社製品、参考試料)、③ブロム化モデル1 (KNC製 Lot No. 292-008-27-1)、④モデル1 (KNC製 Lot No. 292-008-32-1)、⑤モデル1 (A社製品、参考試料)、⑥モデル1 (A社製品別ロット、参考試料)

■結果および考察：液晶性および低分子有機半導体材料の測定結果を図2-4-5(左)に示す。両試料とも強い1次回折ピークと高次回折ピークが観察され、高度に配向した構造であることが考察できる。1次回折ピークより算出した面間隔は、モデル3は $d = 24.4 \text{ \AA}$ 、モデル4は $d = 19.6 \text{ \AA}$ であった。高分子有機半導体材料の測定結果を図2-4-5(右)に示す。1次回折ピーク位置はいずれも同様である。しかし、1次回折ピークの強度は微弱で、また高次ピークは特異には観察されないことから、配向性は低いと考えられる。

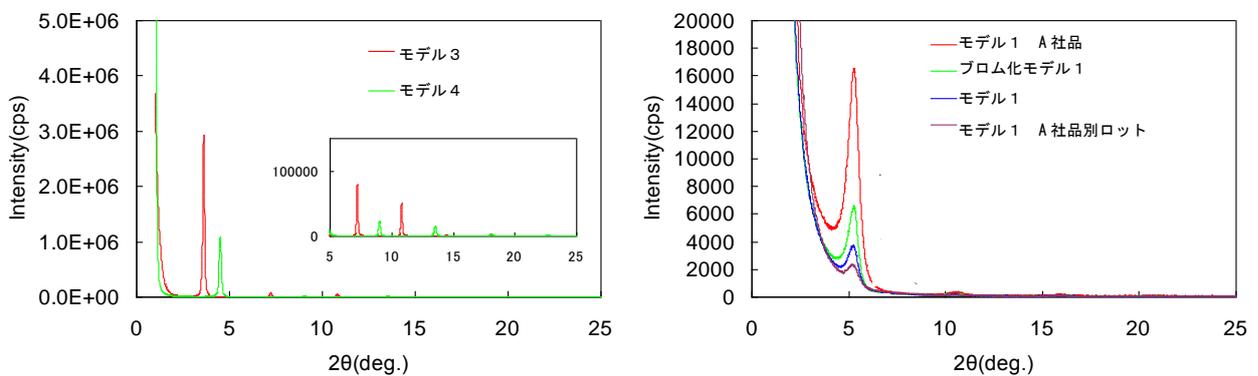


図2-4-5 X線回折測定結果

⑦走査プローブ顕微鏡 (SPM) による表面形態の観察

■目的：基板上に作製した薄膜表面の形態観察を把握する。

■装置：エスアイアイ・ ナノテクノロジー (株) 製 E-sweep

■測定条件

カンチレバー：Si製、片面Alコート、バネ常数 20~80 N/m、共振周波数 280~330 kHz

観察モード：ダイナミックフォースモード (DFM) *

走査周波数：0.5~1 Hz

走査エリア：5 μm^2

■観察試料

1. モデル3 (KNC製 Lot No. 292-008-34-1)
2. モデル4 (C社製品、参考試料)
3. ブロム化モデル1 (KNC製 Lot No. 292-008-27-1)
4. モデル1 (KNC製 Lot No. 292-008-32-1)
5. モデル1 (A社製品、参考試料)
6. モデル1 (A社製品別ロット、参考試料)

* カンチレバーを共振させた状態で、レバーの振動振幅が一定になるように探針-試料間の距離を制御しながら表面形状を測定するモード。

■ 結果

各試料について、形状像の観察と表面粗さの解析を行った。各試料の形状像と粗さ解析の結果を図2-4-6～9に示す。液晶性有機半導体であるモデル3および低分子有機半導体のモデル4に関しては、他の高分子有機半導体（ブロム化モデル1およびモデル1）と比べて大きく異なる表面形態が観察された。一方、ブロム化モデル1および各種モデル1に関しては各々の試料で表面形態および粗さに大きな差異は確認されなかった。

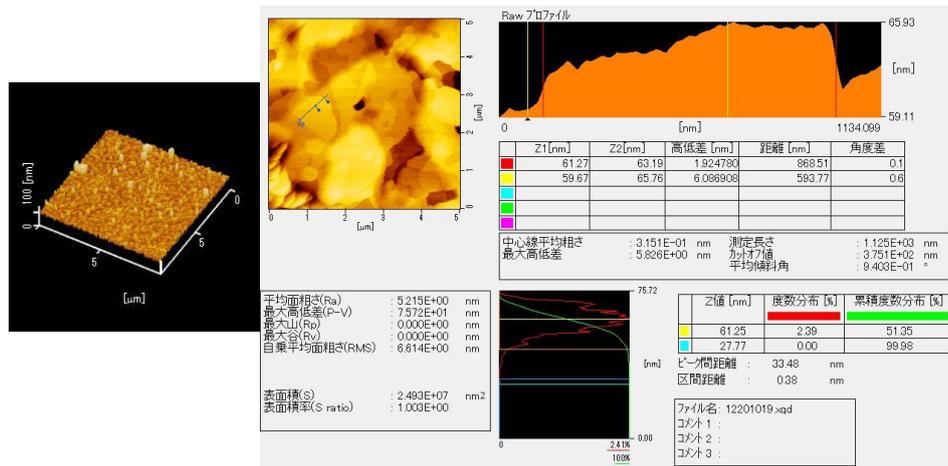


図2-4-6 モデル3の表面形態像（左）と表面粗さ解析の結果（右）

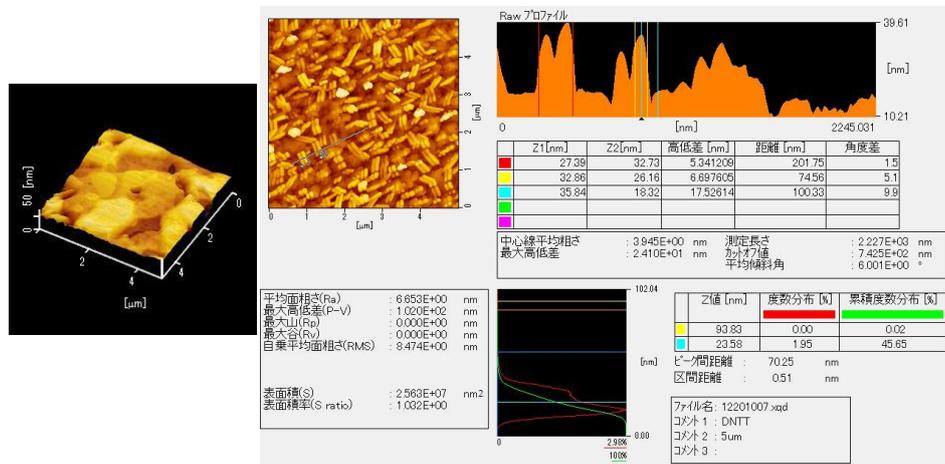


図2-4-7 モデル4の表面形態像（左）と表面粗さ解析の結果（右）

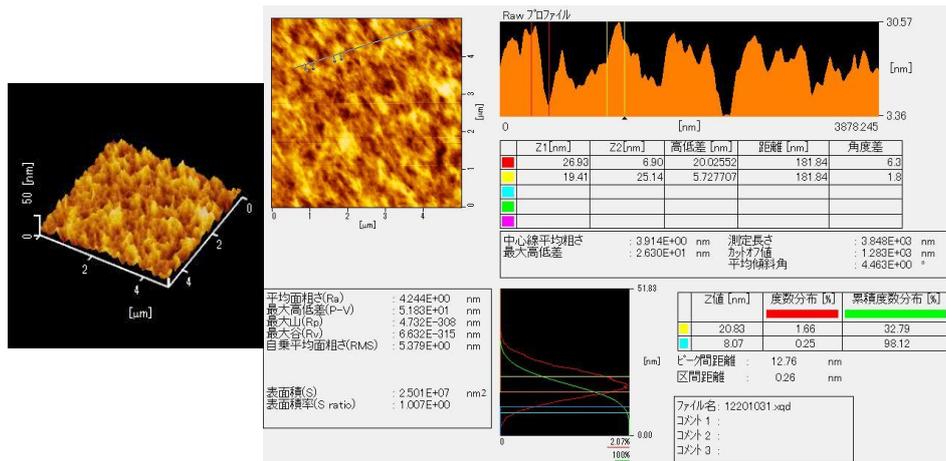


図 2-4-8 ブロム化モデル1の表面形態像（左）と表面粗さ解析の結果（右）

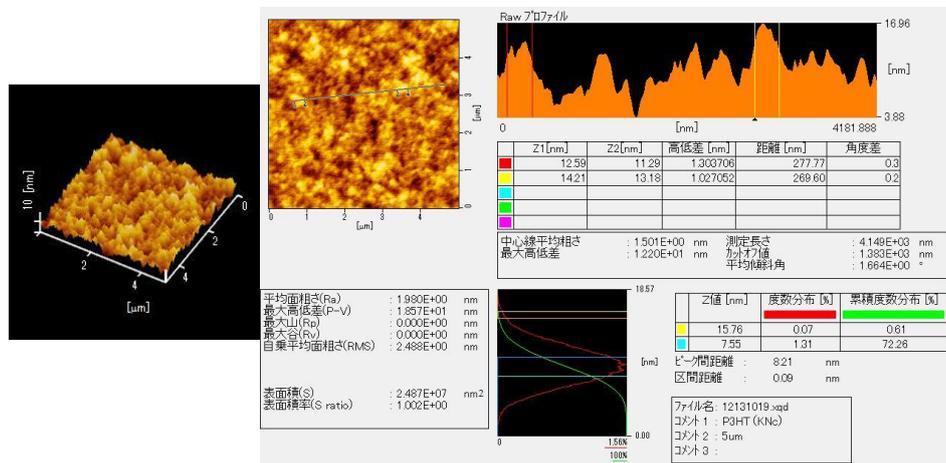


図 2-4-9 モデル1 (KNC) の表面形態像（左）と表面粗さ解析の結果（右）

⑧ X線光電子分光分析 (XPS)

■目的：試料の表面組成を分析する。

■装置：ULVAC PHI 製 ESCA5500

■測定条件：励起X線：Mg K α 15kV-200W、測定面積： ϕ 400 μ m、Pass Energy：93.9 eV (ワイドスキャン)、積算回数：5回 (ワイドスキャン)

■測定試料：①モデル1 (KNC)、②モデル1 (A社製品)、③モデル1 (A社製品別ロット)

④ブロム化モデル1 (KNC)、⑤モデル3 (KNC)、⑥モデル4 (C社製品、参考試料)

■結果および考察：図2-4-10に材料①～⑥のワイドスキャンの結果を示す。いずれの試料も表面に存在する成分として炭素、イオウ、酸素が検出され、類似したスペクトルであった。炭素とイオウは化合物中に含有するが、酸素は表面に吸着したものと考えられる。③モデル1 (A社製品別ロット) についてはSiが検出され、酸素のピークが大きく観察されている。塗布の状態が不十分であるか、試料の測定位置により不均一があり、一部下地が測定された可能性が考えられる。

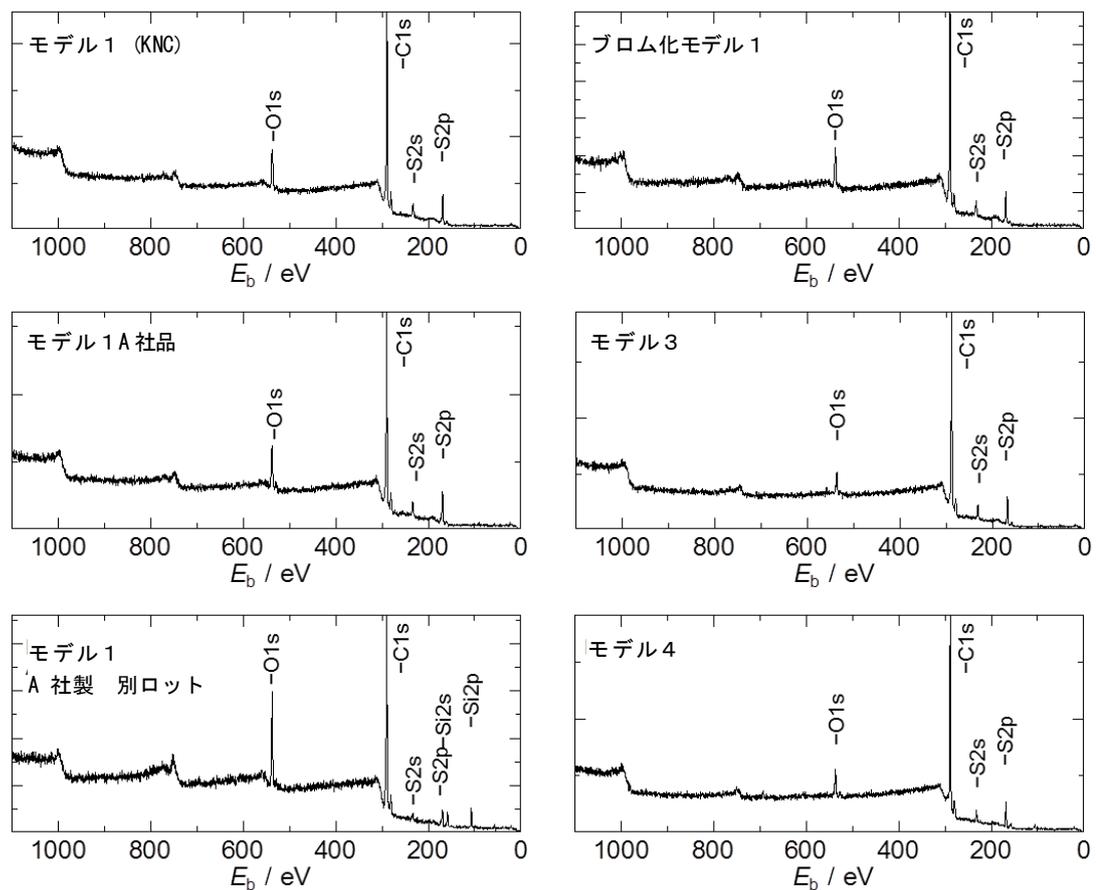


図2-4-10 試料①～⑥のワイドスキャンスペクトル

(2) 有機半導体特性の評価

①タイムオブフライト (TOF) 法によるドリフト電荷移動度の評価

従来法により合成された液晶性有機半導体モデル3のドリフト移動度をTOF法で測定した。下図にTOF法によるドリフト移動度測定概念図を示す。

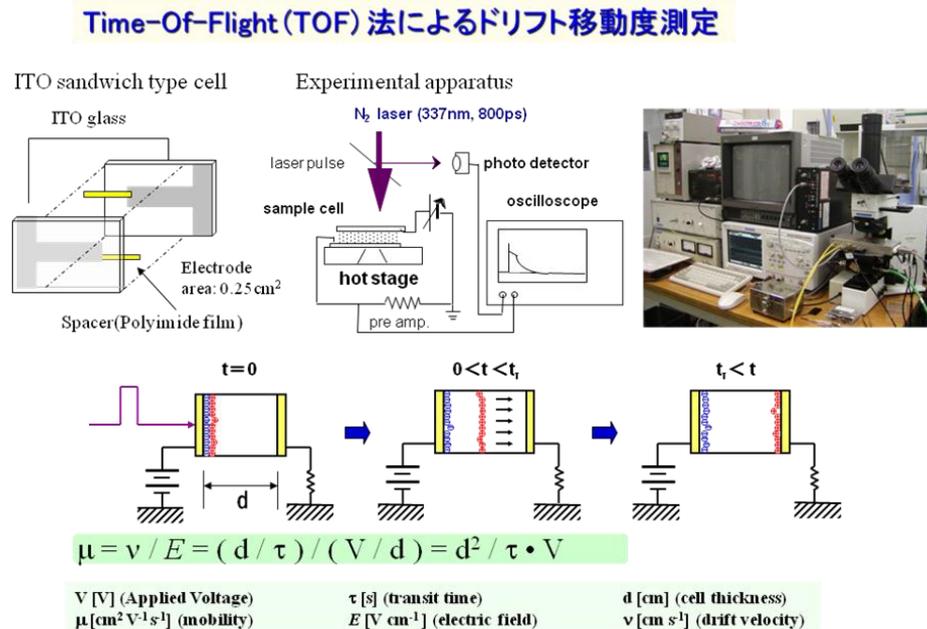


図2-4-1-1 タイムオブフライト (TOF) 法によるドリフト移動度の測定概念図

セル厚 15.1 μm の I T O 電極付セルにモデル3を等方性液体相温度で注入し、徐冷にて試料セルを作成した。偏光顕微鏡下、ホットステージに試料セルをセットし、波長 337nm、800ps の窒素レーザーパルス光を照射して過渡光電流波形を記録し、そのキंक点確認から電荷のトランジットタイムを見積り、ドリフト移動度を算出した。

モデル3の相転移挙動 Cryst. 116 SmA 121 Iso. (昇温過程)

Iso. 116 SmA 103 Cryst. (降温過程)

115°C	SmA	$\mu_p = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $\tau_t = 24.75 \mu\text{s}$ (30kV/cm)
90°C	Cryst.	$\mu_p = 7.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $\tau_t = 669 \text{ ns}$ (30kV/cm)

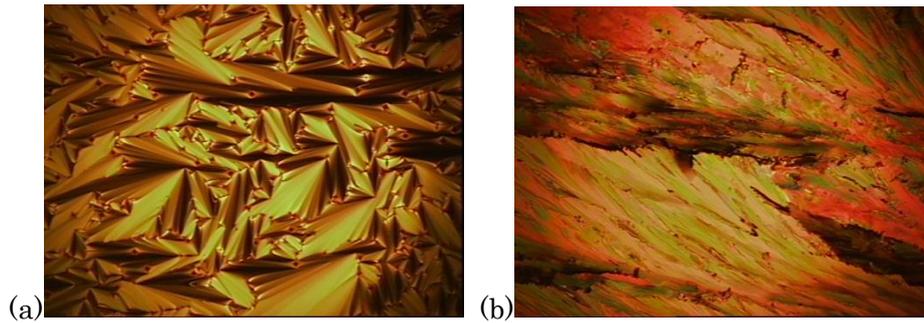


図 2-4-1-2 IT0 セルの偏光顕微鏡写真 (a) 115°C (SmA) (b) 90°C (Crystal)

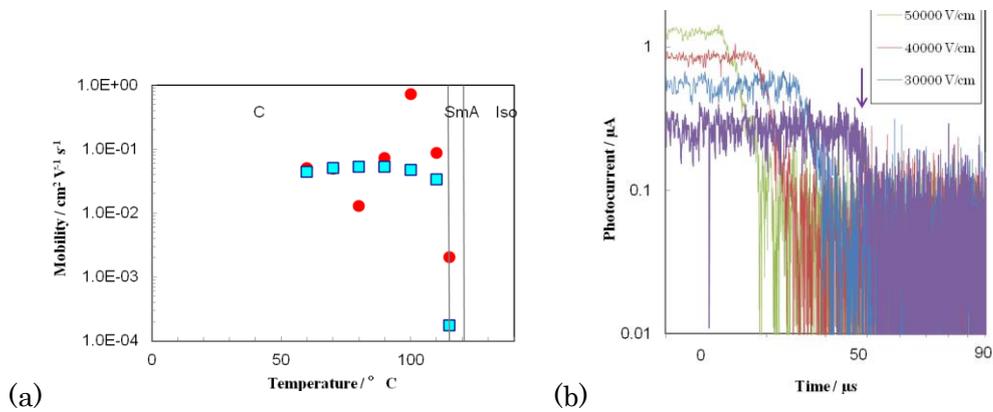


図 2-4-1-3 (a) ドリフト電荷移動度の温度依存性および (b) SmA 相での過渡光電流波形の電圧依存性

②有機半導体素子作製プロセス

高分子有機半導体材料と各種溶媒を用いて塗布用溶液を調製した (0.1~1 wt%)。300nm の熱酸化膜付 *n*-Si 基板上に有機半導体溶液をスピコートあるいはキャストし、有機半導体層を形成した。上部電極としての Au のソース/ドレイン電極はシャドーマスクを通して真空蒸着し(40nm)、チャンネル長 56 μm 、幅 2 mm のボトムゲート・トップコンタクト型 FET 素子を作製した。さらにゲート絶縁膜 (熱酸化膜) 表面に自己組織化単分子膜(SAM)を形成し、基板表面エネルギーを調整した素子も同時に作製し、室温下、真空中で図 2-4-1-4 に示す装置で FET 特性評価を行った。また、FET 素子自体を超臨界炭酸ガス中で処理し FET 特性向上の検討を行った。

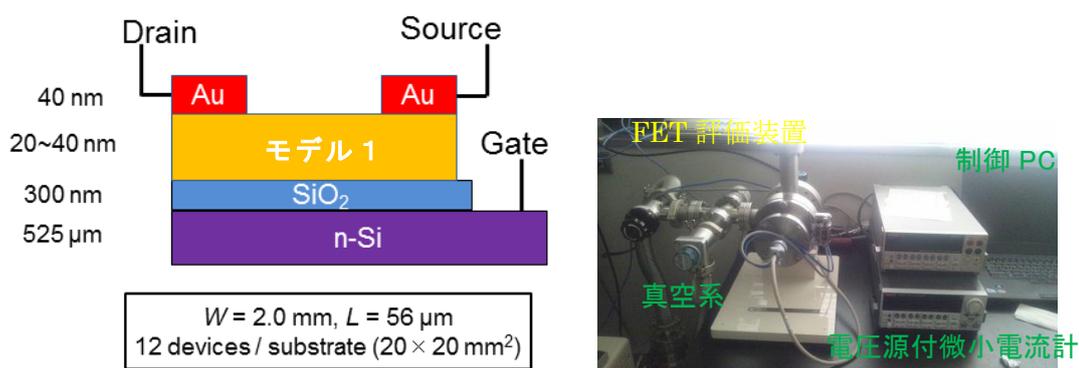


図 2 - 4 - 1 4 OFET 素子模式図および FET 特性評価装置

③ 高分子有機半導体材料モデル 1 OFET 素子の評価結果

モデル 1 をスピコート等によりシリコン基板上に有機半導体層を形成した。その後、130°C 1 時間の熱アニール処理を行った。モデル 1 は市販品 2 種類 (A 社製品・Mw15,000~30,000 (A)、Mw30,000~60,000 (B)) および KNC 合成品 (末端 HBr・Mw50,000 (K)) を用い、超臨界炭酸ガス処理、未処理の材料を用いた。これまでに、高分子系の試料については高圧・高温下において高次構造の形成が報告されており、FET 性能の向上 (移動度、ヒステリシス特性) が期待される。モデル 1 について熱アニール処理の有無、有機半導体層成膜後の超臨界炭酸ガス処理を行った基板に金電極を蒸着し FET 評価用素子の作成を行い検討した。

第3章 接合界面改質した有機半導体デバイスの開発

3-1 有機半導体層と絶縁層界面の炭酸ガス超臨界処理改質の技術開発

(1) 電界効果型有機トランジスタ素子の作成および評価

高性能電子ディスプレイ用有機半導体デバイスとして、電界効果型有機トランジスタ (OFET) の開発を進めた。有機半導体評価用の素子は、図3-1-1に示すようなボトムゲート・トップコンタクト型とした。

神戸天然物化学 (KNC) 株式会社で従来法により合成された試料および市販試料について FET 素子を作製し、特性評価を行った。

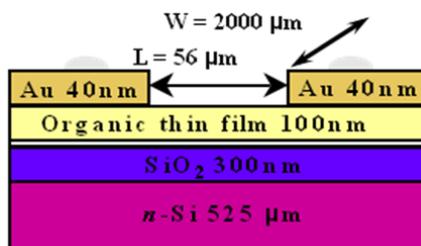


図3-1-1 FET素子構造

・FET素子の作製

従来法で合成した各有機半導体材料および市販材料を適当な溶媒を用いて塗布用溶液を調製した (0.1~1 wt%)。300nmの熱酸化膜付き n-Si 基板上に有機半導体溶液をスピコートあるいはキャストし、有機半導体層を形成した。上部電極として Au のソース/ドレイン電極を真空蒸着し(40nm)、チャンネル長 56μm、チャンネル幅 2mm のボトムゲート・トップコンタクト型 FET 素子を作製した。さらにゲート絶縁膜表面に自己組織化単分子膜(SAM)を形成することで基板表面エネルギーを抑制でき、FET 特性が向上することが知られているため、熱酸化膜表面を適宜処理した素子も同時に作製し、室温下真空中で FET 特性評価を行った。



図3-1-2 有機半導体層・電極形成に用いた装置



図 3-1-3 導入した F E T 評価装置写真

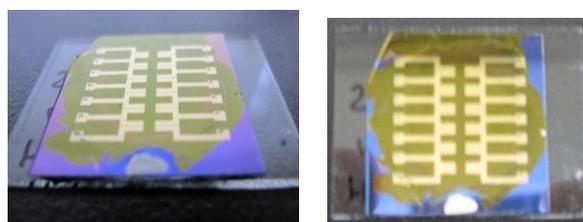


図 3-1-4 作成した F E T 評価用素子の写真

・ FET 特性評価結果

下記に、各材料について評価された電界効果電荷移動度、伝達特性および出力特性について列挙する。各分子構造に由来する特性が確認された。

表 3-1-1 検討を行った有機半導体材料

低分子有機半導体	液晶性有機半導体	高分子有機半導体
モデル5	モデル3	モデル1
文献値: $\mu_{\text{FET}} = 0.73 \sim 2.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	文献値: $\mu_{\text{FET}} = 0.36 \sim 0.45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (16.4~31.3 for C ₈)	文献値: $\mu_{\text{FET}} = 0.001 \sim 0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
本PJ: $\mu_{\text{FET}} = 0.66 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	本PJ: $\mu_{\text{FET}} = 1.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	本PJ: $\mu_{\text{FET}} = 0.0005 \sim 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3-2 界面改質した有機半導体デバイスの作成

(1) FET 素子基板上的有機半導体層の超臨界処理

予めスピコート等により基板上有機半導体層を形成し、その素子について超臨界炭酸ガス処理を行った。高分子系の試料については高圧・高温下において高次構造の形成が起こることが報告されている。本既存報告結果を半導体応用に特化して、高秩序化

等による FET 性能の向上（移動度、ヒステリシス特性）について検討を行った。液晶性有機半導体材料であるモデル 3 について同条件で処理を行ったところ膜剥離が認められ、モデル 3 については超臨界炭酸ガスに可溶であることが示唆された。

電極形成後の素子について、超臨界炭酸ガス中に曝露した場合でも電極の剥離がみられなかったことから、界面改質した有機半導体デバイスの作製が可能であることが示唆された。

3-3 界面改質した有機半導体デバイスの評価

(1) 高分子有機半導体（モデル 1）のトランジスタ素子の超臨界流体処理前後の比較

第 2 章の 2-4 (2) ③において示した方法によって作成した素子について、超臨界炭酸ガス処理前、処理後について FET 特性等を比較し、素子自体の後処理による FET 性能変化のメカニズムについて明らかにした。

さらに特性の向上を引き出す超臨界炭酸ガス処理条件の探索と、生産性の向上に寄与する素子間特性のバラつき低減を図る処理条件の検討を行う。

第4章 全体総括

本研究最終年度現在の社会情勢は、省電力化の社会ニーズが益々高まり、再生エネルギーの探索と相まって、パワー半導体の開発による電力の有効利用、LEDによる照明の省電力化など、広範囲に省電力化のデバイス等の開発が進みつつある。本開発テーマである高性能ディスプレイは電力を消費しない長所を有し、日本国内でも電子本として確実に普及し始めている。本開発が目指す有機半導体では塗布での製造の低コスト化、樹脂基板を用いることでの軽量化、さらには巻き取り可能な新規な革新的ディスプレイの実現が見込まれる。本新規ディスプレイおよび有機半導体は低電力で作動することから、スマートカー、スマート医療、スマートハウス、スマートシティなど安全安心の人と機械のインターフェースとしてクラウドに接続して運用することで、社会機構に大変重要な要素技術である。高齢化が進む日本と世界の動向に対しても本要素技術は必須の基盤技術として期待される。

①-1 「炭酸ガス超臨界下での合成反応技術の開発」

平成24年度は有機半導体化合物の中から、低分子化合物としてモデル5、液晶性化合物としてモデル3、高分子化合物としてモデル1を選択し、従来合成と超臨界下での合成の収率を比較検討した。モデル1が63%で、それ以外は低い収率である結果から保留とした。最終年度は、 π 電子系をコアにもつ低分子有機半導体材料を選定し、従来合成法と超臨界下合成を行い、収率等を比較検討した。その結果、炭酸ガス超臨界下合成で、目標の95%に近い高い収率が得られた。今後の補完研究にて、使用触媒、超臨界条件等の最適化で高収率化の達成を目指す。

①-2 「有機半導体材料の高純度化技術の開発」

最終年度は高純度化と収率向上を目指し、カラム管中にサンプルを挿入した超臨界洗浄を行った。精製品はカラム管中に残留した。本精製技術は広範囲な有機エレクトロニクス材料の純度の向上と性能の向上にも期待される革新的な技術となる可能性がある。今後の補完研究で超臨界処理条件の最適化を進めると同時に市場性の高い高分子有機半導体の高純度化手法として、画期的な高収率かつ大量生産技術の完成を目指す。

①-3 「高次構造を有する有機半導体材料の合成」

本研究開発において市販品および通常合成品の高分子有機半導体材料モデル1について、炭酸ガス超臨界処理による高次構造の発現について詳細な比較を系統的に行った。更にモデル1以外の高分子材料への適応性の確認を行った。今後さらなる高次構造構築を行うための処理条件を引き続き探索する。

①-4 「合成有機半導体材料の評価」

従来合成法で調製した有機半導体材料を用いて、NMR、FT-IR、マスペクトロメーター、電子吸収スペクトル測定によって生成物同定方法を確立した。また、安定性はTG、DTAにて判定した。有機半導体は不純物としての金属含有を微量でも嫌うため、金属含量を誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）で測定評価した。また、高速液体クロマトグラフィーでの生成物の純度測定方法も確立した。さらに、従来法で合成した有機半導体材料について、過渡光電流測定よりタイムオブフライト法で電荷移動度の評価を行い、合成した有機半導体材料のバルクでのドリフト移動度の測定方法を確定した。有機半導体膜の成膜状態はX線回折（XRD）で解析した。塗膜の表面形状は走査プローブ顕微鏡（SPM）により解析を行った。試料の表面状態はX線光電子分光分析（XPS）で解析を行うなど評価手法を確立した。

②-1 「有機半導体層と絶縁層界面の炭酸ガス超臨界処理改質の技術開発」

超臨界炭酸ガスでのデバイスの超臨界処理により半導体性能向上がみとめられた現象について詳細な検討を行い、そのメカニズムについて考察した。補完研究にて更なる高性能化を進める。

②-2 「界面改質した有機半導体デバイスの作成」

有機半導体デバイスにおいて、電極形成後に高压容器内での炭酸ガス超臨界処理プロセスについて手順を確立した。また、基板の超臨界炭酸ガスによる清浄化、容器内の常圧化、スピコート用原料導入、スピコート、再度の超臨界炭酸ガス処理にて、汚染なく有機半導体を塗布する方法を確立した。補完研究にて、炭酸ガス超臨界処理条件の最適化を行い、小型印刷装置を用いた電極・有機半導体層の成膜性についての検討を行い、プリントエレクトロニクス素子への応用展開を図る。

②-3 「界面改質した有機半導体デバイスの評価」

本研究開発において、FET素子の評価を進めた結果、有機半導体デバイスに対する炭酸ガス超臨界処理の有用性が示された。ヒステリシス特性は目標を達成できたが、移動度は目標値に到達できる材料自身の選定が必要で、補完研究にて、さらに特性の向上を引き出す炭酸ガス超臨界処理条件の探索と、生産性の向上に寄与する素子間特性均質化処理条件の検討を進める。

3年間で、11回の研究推進会議を開催し、アドバイザーの先生方より適切のご提言を頂いた。

本研究期間に実施した、①-2「有機半導体材料の高純度化技術の開発」、①-3「高次構造を有する有機半導体材料の合成」、および①-4「合成有機半導体材料の評価」の結果から、

「有機高分子半導体の超臨界処理による高性能化」の発明をまとめた。更に、②-1「有機半導体層と絶縁層界面の炭酸ガス超臨界処理改質の技術開発」、②-2「界面改質した有機半導体デバイスの作成」および②-3「界面改質した有機半導体デバイスの評価」の結果から「有機半導体素子の超臨界処理による高性能化」の発明をまとめた。本二件の発明成果から特許明細書二件の作成を行った。これらについて特許出願手続き中であり、本研究の成果である。

また、化学構造を選択した高分子有機半導体を用い、本研究開発の超臨界処理手法を適応することで、今後、移動度に関しても目標達成が可能と見込まれる。引き続き、補完研究を実施し、実用化および事業化へ向けた推進を図る。

これまで研究を進めた各研究実施機関の方々の努力を讃えるとともに、アドバイザーの先生および関係者様、本研究をご援助とご支援をいただきました近畿経済産業局様には謝意を表します。