

超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト(超超PJ)  
最終成果報告会

有機半導体材料の研究開発

2022年1月18日(火)

東ソー株式会社  
佐藤 直基

## プリントドエレクトロニクス

塗布でデバイス作製できる次世代技術

- ・常圧・低温(200°C以下)の省エネプロセス
- ・プラスチック基板を用いたフレキシブルデバイスへの展開  
→ ロール to ロール 連続生産プロセスへの期待

## 有機半導体

プリントドエレクトロニクスのキーマテリアル

- ・有機トランジスタの電荷の流れを制御
- ・要求特性: **移動度**、閾値電圧、耐熱性、溶解性...etc



## デバイス特性の決定要因

- ・有機半導体の結晶構造、有効質量
- ・デバイス構成、界面状態
- …etc

## バンド理論

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

$\mu$  : 移動度,  $\tau$  : 緩和時間  
 $m^*$  : 有効質量

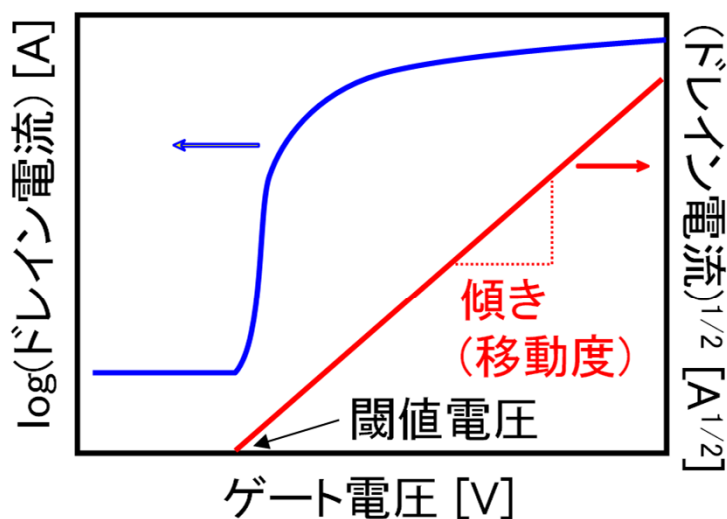


図 TFTの伝達特性図

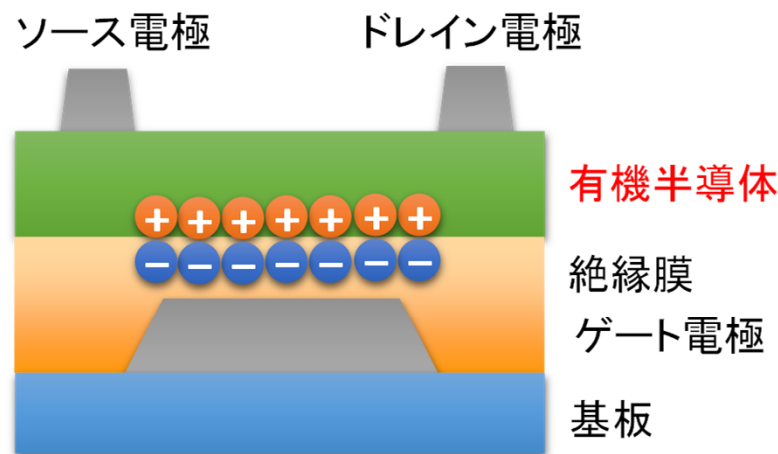


図 有機トランジスタの構造 (ボトムゲート/トップコンタクト構造)

## 高移動度材料開発の技術課題

- ・有機半導体の結晶構造、電気特性の予測スキームの確立 (高移動度有機半導体の探索技術構築)
- ・デバイス構成の最適化技術構築

## 超々プロジェクトにおける目標

- ・高移動度有機半導体の開発期間短縮
- ・開発コスト削減

## テーマの開発目標

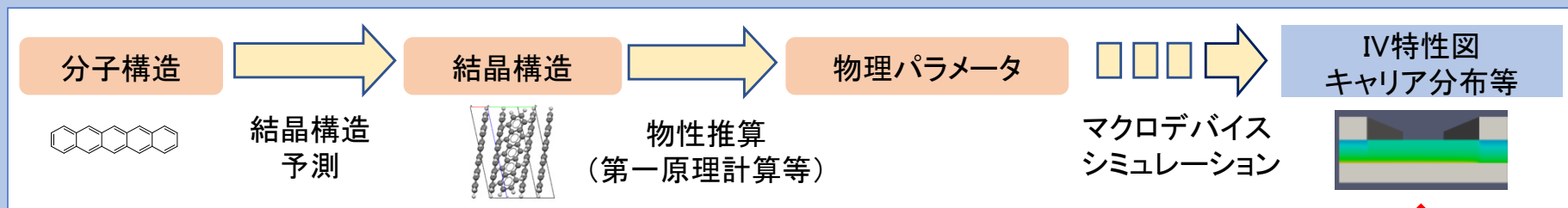
### ①計算テーマ

- ・有機半導体の結晶構造、物性予測(材料探索スキームの確立)
- ・物理パラメータ(予測物性)からデバイス特性を予測する技術の構築

### ②計測テーマ

- ・有機半導体の界面状態の計測技術構築

計算テーマ 化合物の構造からデバイス特性を予測するスキーム確立



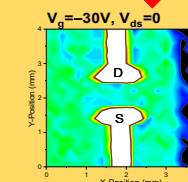
相互フィードバック

### 計測テーマ

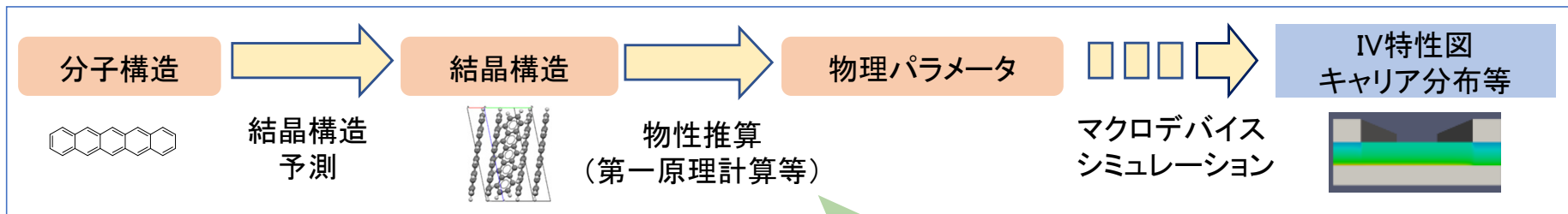
デバイス駆動状態での表面・界面状態の観測  
(SFG分光、プローブ顕微鏡)  
機能発現の起源の特定



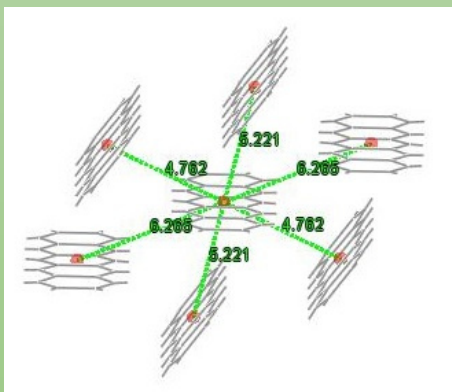
TFT素子



SFGマッピング

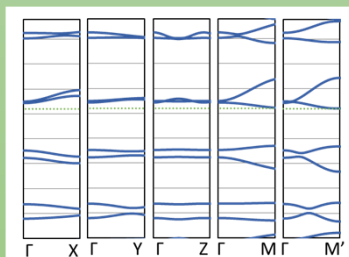


CONFLEX, 第一原理計算による高精度結晶構造予測



結晶構造

第一原理計算等による物性推算 (データ蓄積)

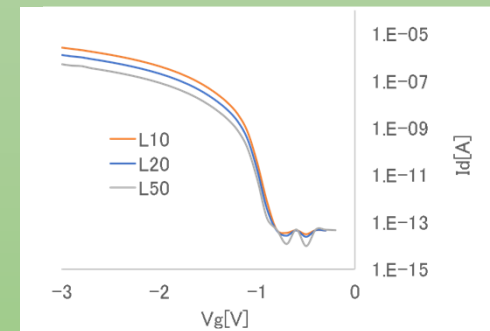


有効質量  
バンドギャップ



DPF

ImpulseTCADによるデバイス性能予測



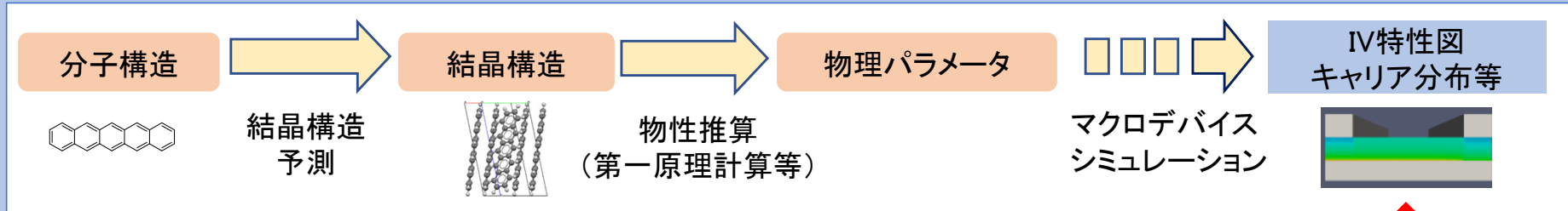
TFTの伝達特性

分子構造→材料性能を予測する一連のスキームを構築

本スキームにより材料開発の大幅な加速が期待される

## 開発目標

計算テーマ 化合物の構造から結晶構造、デバイス特性を予測するスキーム確立



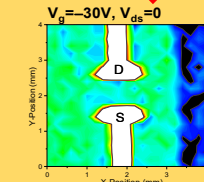
相互フィードバック

## 計測テーマ

デバイス駆動状態での表面・界面状態の観測  
(SFG分光、プローブ顕微鏡)  
機能発現の起源の特定



TFT素子



SFGマッピング

## 計算テーマ

- : 結晶構造予測
- : 有機半導体の物性推算(有効質量)
- : デバイスシミュレータの有機材料への適応
- : DPFに向けたデータの蓄積

## 計測テーマ

- : 和周波分光(SFG)測定系の構築
  - △: 多物性同時測定系の構築
  - △: 表面・界面計測によるデバイス構成とデバイス特性との相関把握(SFG、ナノプローブ)
- : 成功した開発項目、△: 現在、実施中

- 1) 新規有機半導体材料の材料探索スキームを確立  
分子構造から結晶構造を予測し、予測結晶構造から有効質量を計算するスキームを確立。スキームに従い計算した有効質量と移動度との相関を確認し、スキームの有効性を検証。
- 2) デバイスシミュレータを有機材料へ適応  
無機材料向けのマクロデバイスシミュレータを有機材料に適用する為に移動度モデルを変更し、有機デバイスのシミュレーションが可能となった。
- 3) 開発期間短縮効果 1/29を達成  
材料探索スキームに従って有望な候補分子を絞り込むことに依り、実際に合成する材料の数を減らす効果が見込まれ、開発期間を従来の1/29に短縮可能と推算。
- 4) 有機半導体の界面の電荷蓄積状態の計測技術を構築
- 5) DPFに有機半導体分子の結晶構造、キャリア有効質量データを35件蓄積  
(目標: 50件)
- 6) 学会発表  
口頭発表1件(応用物理学会)

$$T_p / T_t = 1/29$$

## ◆従来型開発 (T<sub>t</sub>)

勘と経験による材料選定

5/4

材料合成

1/12

デバイス試作・評価

合成した全ての材料について  
試作・評価を実施

1/3

## ◆プロジェクト型開発 (T<sub>p</sub>)

計算による材料の絞込み

スクリーニングにより  
合成数を1/12に減

計算を活用した試作・評価回数の削減

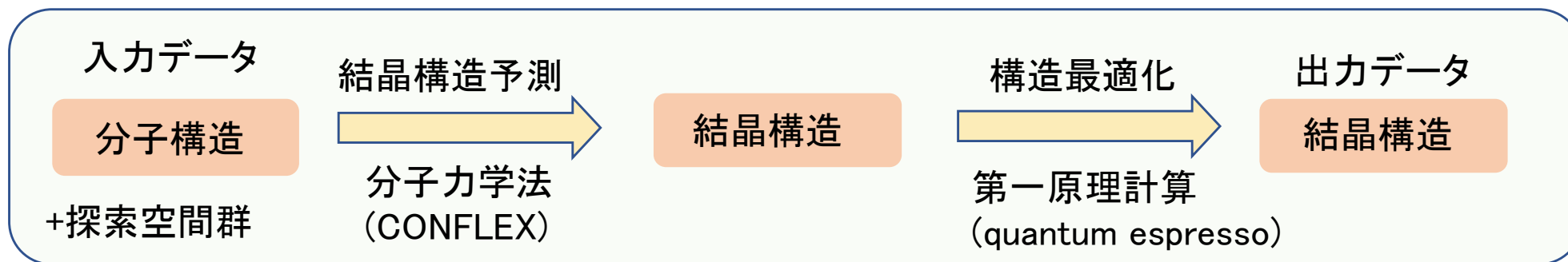
実験構造にて再度物性推算を実施  
⇒ 有望な材料のみ試作・評価を実施

プロジェクト型開発により、開発期間1/29を達成



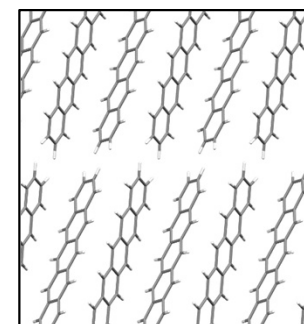
## ◆CONFLEX, 第一原理計算を用いた結晶構造予測

商用ソフトウェアCONFLEXと第一原理計算を組み合わせた結晶構造予測を実施  
 実験構造に近い予測構造を得られることを確認

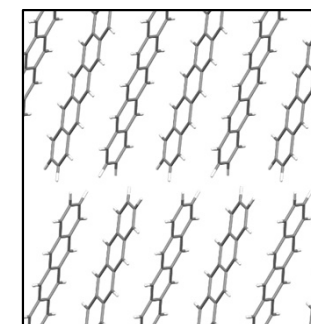


### 第一原理計算を取り入れた結晶構造予測スキーム

pentacene	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V
計算	6.05	8.10	14.73	96.22	99.16	93.69	705.85
実験	6.27	7.79	14.51	76.65	87.50	84.61	685.49
tetracene	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V
計算	6.01	8.17	12.41	100.75	97.91	93.62	591.21
実験	6.06	7.84	13.01	77.13	72.12	85.79	572.97
anthracene	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V
計算	9.52	5.95	8.68	90.00	104.42	90.00	476.04
実験	9.29	5.97	8.41	90.00	102.62	90.00	455.26
picene	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V
計算	8.55	6.17	13.54	90.00	89.33	90.00	713.98
実験	8.48	6.15	13.52	90.00	90.46	90.00	705.27



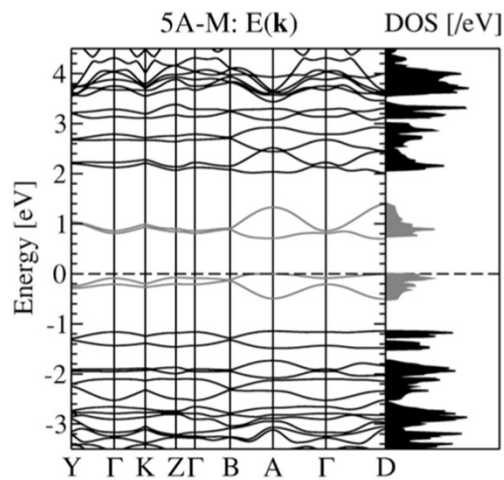
Pentacene  
結晶構造  
(実験)



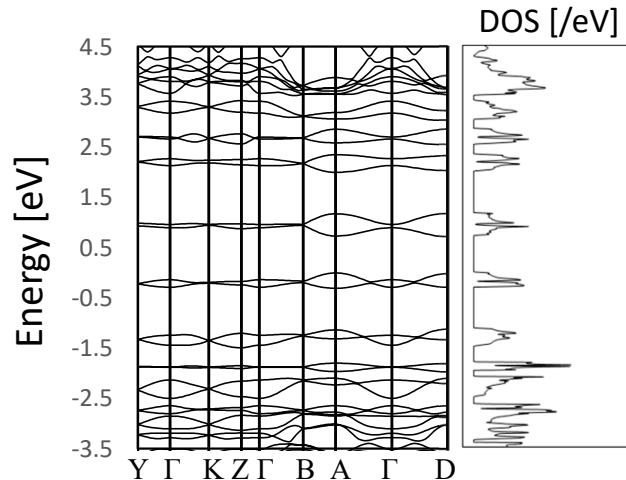
Pentacene  
結晶構造  
(予測)

## ◆第一原理計算による物性推算

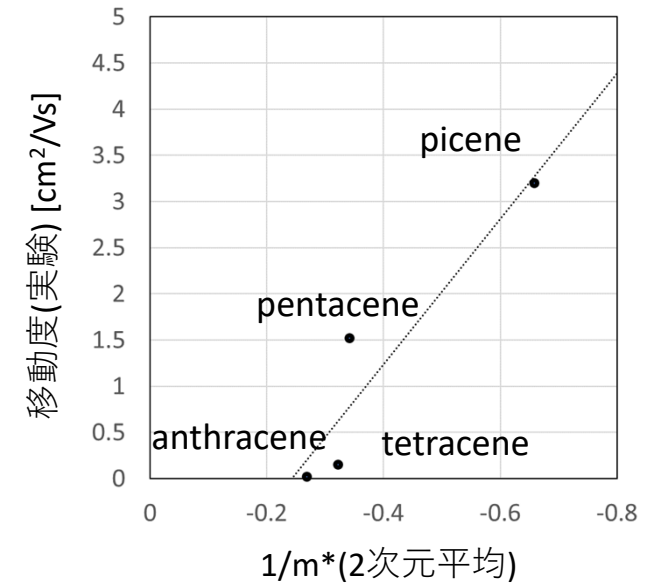
第一原理計算により予測結晶構造からバンド構造および有効質量を計算  
 有効質量と実測移動度との相関を確認 ( $\mu \propto 1/m^*$ )  
 高移動度有機半導体開発に資する有効質量データの蓄積 ➡ DPF



Pentacene  
バンド構造(先行研究)



Pentacene  
バンド構造(計算)



\*移動度(実験)：サンプル状況にも依存

	有効質量 $1/m^*$ (2次元平均)	実験移動度 $\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	参照
picene	-0.658	3.2 <sup>a</sup> a: thinfilm	Kawasaki, N., Kubozono, Y., Okamoto, H., et al. Appl. Phys. Lett. 94, 043310 (2019)
pentacene	-0.341	1.52 <sup>a</sup>	<a href="https://www.tcichemicals.com/JP/ja/product/organic-electronics/organic-transistor/featured-articles/P2524">https://www.tcichemicals.com/JP/ja/product/organic-electronics/organic-transistor/featured-articles/P2524</a>
tetracene	-0.323	0.15 <sup>a</sup>	Cicoira, F., Santato, C., Dinelli, F., Murgia, M., Loi, M., Biscarini, F., Zamboni, R., Heremans, P. and Muccini, M. Adv. Funct. Mater. 15, 375-380 (2005)
anthracene	-0.269	0.02 <sup>b</sup> b: single crystal	J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, and Y. W. Park. Appl. Phys. Lett. 84, 5383-5385(2004)

## ◆プールフレンケルモデルの改良

- ・有機半導体: 異方性が強い結晶構造は異方的な電気伝導を示す  
⇒ 移動度モデルを改良し、伝導モデルに異方性効果を導入

従来の移動度モデル  
(プールフレンケル移動度モデル)

$$\mu_{PF} = \mu_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right) \exp\left(\frac{q}{kT} \beta \sqrt{E}\right)$$

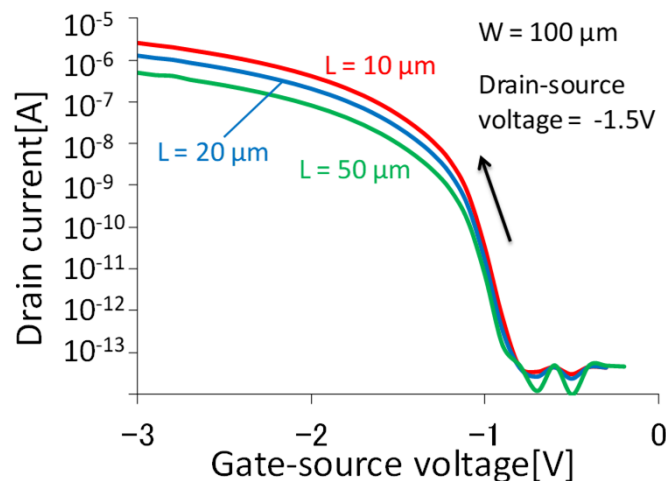
改良した移動度モデル

$$\mu_{xy} = \mu_{0xy} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{axy}}{kT}\right) \exp\left(\frac{q}{kT} \beta_{xy} \sqrt{E}\right)$$

$$\mu_z = \mu_{0z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{az}}{kT}\right) \exp\left(\frac{q}{kT} \beta_z \sqrt{E}\right)$$

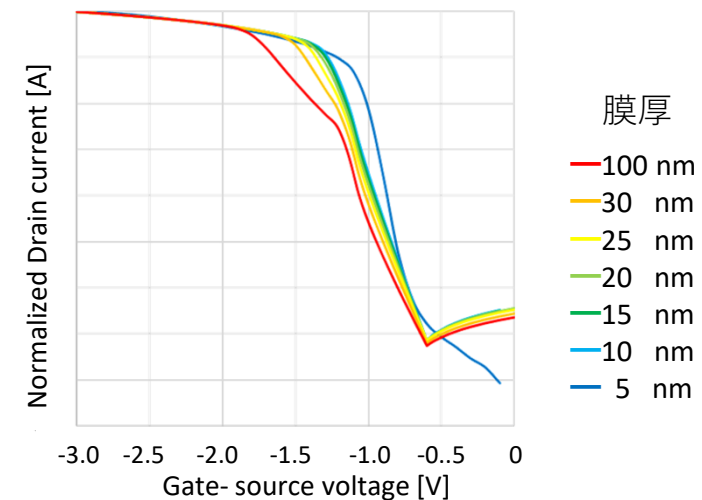
## ◆チャンネル長(L)依存性の再現

実測に近いI-V特性の計算に成功



## ◆膜厚依存性の再現

膜厚に応じた電流値の変化を再現



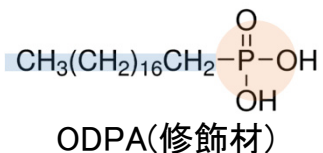
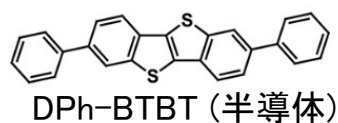
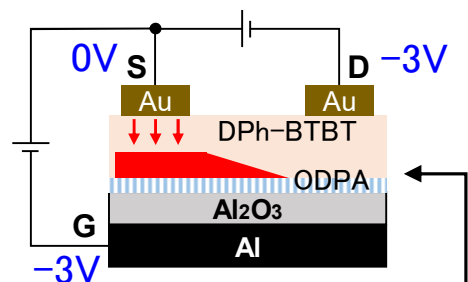
- ◆SFG測定: 電極の端部に電荷が蓄積している様子を観測
- ◆シミュレーション: 電極端部にホールが蓄積する傾向を再現

## SFGイメージング測定\*

表面・界面分子の振動スペクトルを選択的に解析  
 2次元マッピングからSFG強度分布を取得  
 ⇒ Au電極縁のMethylの強度が変化: 電荷の偏り示唆

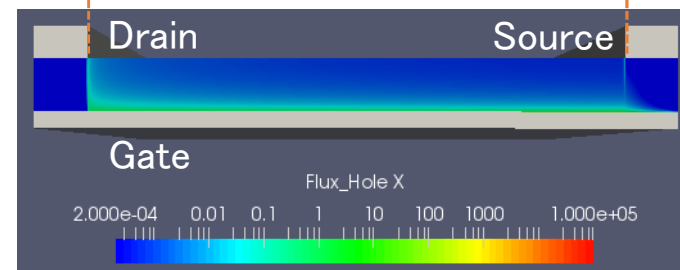
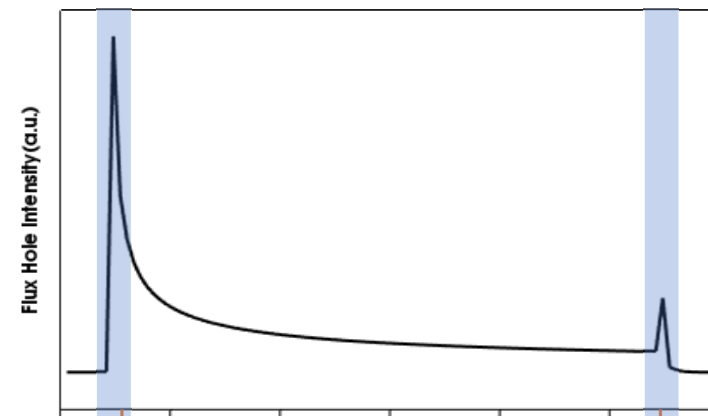
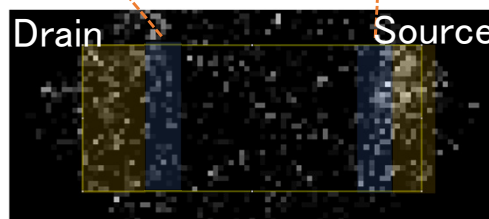
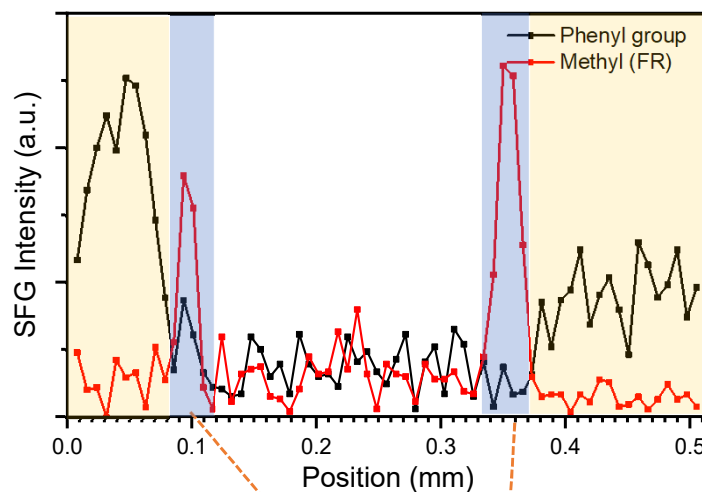
## ImpulseTCAD

SFG測定条件でシミュレーション  
 電極端部へ電荷が蓄積  
 ⇒SFGの傾向を再現



半導体/修飾材界面  
 のSFG光を観測

(修飾材のMethyl基を選択的に観測)

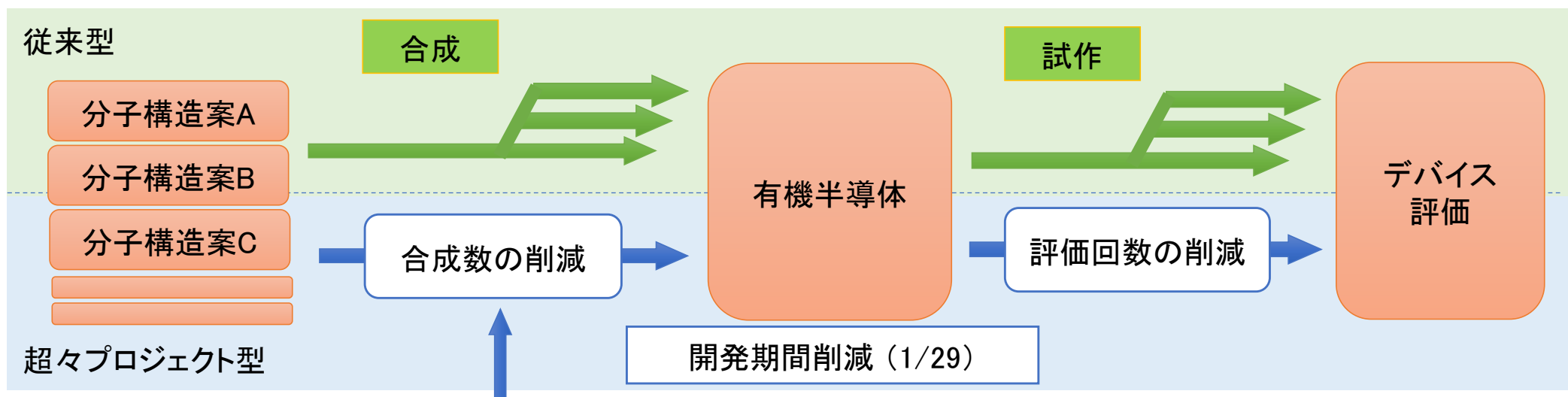


\*協力: Prof. Steven Baldelli (Department of Chemistry University of Houston)

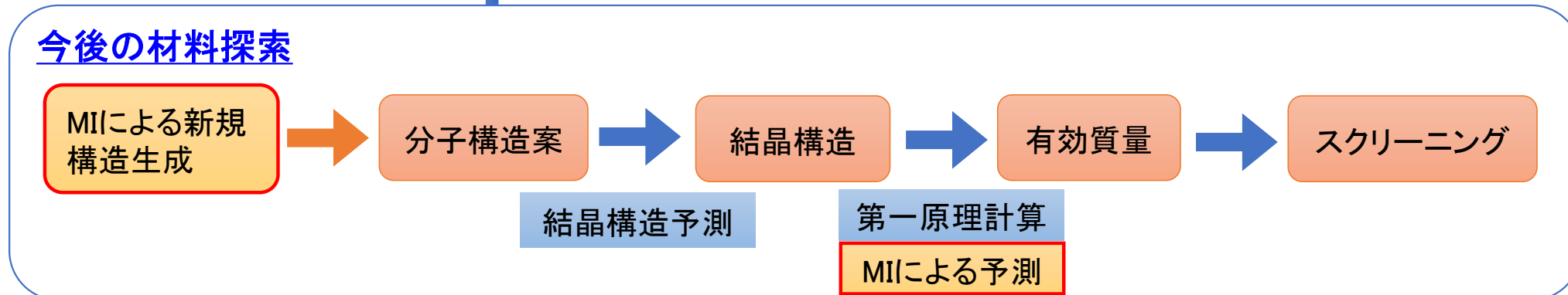
## ◆本PJ成果の展開・活用

- ・新規分子構造を生成する機械学習モデルと組み合わせ材料探索を実施
- ・結晶構造予測技術の高精度化、有効質量のMIによる予測
- ・マクロデバイスシミュレータを活用した最適デバイス構造の設計
- ・材料探索スキーム及びDPFデータの活用・展開(コンソーシアム)

## 現行の材料探索



## 今後の材料探索



## <産総研>

中村恒夫、下位幸弘、三浦俊明、福田浩一、都築誠二<sup>a</sup>、  
時崎高志、井藤浩志、赤池幸紀、片桐千帆<sup>b</sup>

a : 2021.3まで

b : 2021.6まで

## <豊橋技科大>

濱田信次、後藤仁志

## <東ソ一株式会社・ADMAT研究員>

宮下真人、森 貴裕

以上