

機関番号：12608

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007~2010

課題番号：19350092

研究課題名 (和文) 新規な有機半導体に基づく高性能有機トランジスタの創出

研究課題名 (英文) Development of High-Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Novel Organic Semiconductors

研究代表者

山下 敬郎 (YAMASHITA YOSHIRO)

東京工業大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：90116872

研究成果の概要 (和文)：

新規な有機半導体を開発し、これらを活性層に用いた電界効果トランジスタ (O F E T) を作製した。物性と分子構造の関係を検討することにより、高性能を示す分子設計の指針を明らかにした。特に、従来、開発が遅れている大気安定な n 型半導体に重点を置いて、フロンティア軌道エネルギーおよび分子間相互作用を考慮して、ヘテロ環化合物を基本骨格とした  $\pi$  拡張電子系を用いて、高性能の n 型薄膜トランジスタの開発に成功した。

研究成果の概要 (英文)：

We have developed novel organic semiconductors and fabricated organic field-effect transistors based on them. Guidelines of molecular design for high-performance FETs have been proposed. In particular, n-type organic semiconductors with high stability in air have been successfully developed by considering energy levels of frontier orbitals and intermolecular interactions, leading to fabrication of high-performance n-type thin-film transistors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2008年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体、有機トランジスタ、有機エレクトロニクス、機能材料、合成化学

## 1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ (F E T) は将来の有機エレクトロニクスの主要な分野として期待されている。溶媒に可溶性有機物質を用いることにより、インクジェット法やグラビア印刷などの塗布法によって大面積に微細なトランジスタが低コストで製造可能となる。プラスチック基板を用いればフレキシブルトランジスタが、有機 E L の駆動を有

機 F E T で行うことによりアクティブ駆動のフレキシブルディスプレイも実現できる。また、トランジスタ特性を有機半導体の修飾により多様に変えることもできる。このように有機 F E T は大きな可能性を備えているが、現在 F E T の半導体層として広く用いられているアモルファスシリコンと比較して、有機 F E T は同程度のキャリア移動度を示すものの、安定性が低い、駆動電圧が高い、

再現性に乏しいことが有機FETの欠点として挙げられている。こうした欠点を克服し、アモルファスシリコンFETを凌ぐ性能と将来的な大面積・微細化および低コストを可能とする**高性能有機トランジスタ**の開発が、強く求められている。

高性能有機トランジスタの実現のためには、学術的な基礎研究が必要であり、中でも**革新的な有機半導体の開発**が極めて重要である。新規な有機半導体の開発研究は国内外で競って行われており、最近のマテリアル関係の国際誌には数多くの報告が掲載されている。従来の分子開発の研究では、好結果が見つかった分子への置換基修飾が主であり、新規骨格、新規電子構造の分子を対象とした研究は少ない。有機FETの場合、ペンタセンおよびチオフェンオリゴマーがp型特性を示す代表であり、それらの誘導体が多数報告されている。しかし、従来、提案されている物質では現状を超えるブレークスルーは困難と思われる。p型FETに対し、n型のFETは種類が少なく、性能も劣り、今までの最高の電子移動度は、ペリレンジミド誘導体を半導体としたFETでの  $0.62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

また、FET特性と界面の関係が指摘され、誘電体層の効果、電極と半導体のコンタクトを改善するための修飾電極が報告されている。しかしながら、未だ、界面の問題は解決されておらず、**キャリア注入、移動の機構**は重要な研究課題として残されている。

## 2. 研究の目的

①**新規な有機半導体の創出**により高いキャリア移動度、高いオン-オフ値、低い閾値、高い大気安定性を示す**高性能有機FET** (p-およびn-)を開発する。有機半導体の分子設計により、半導体分子のフロンティア軌道エネルギー準位の制御、強い分子間の相互作用 ( $\pi$ スタック構造の構築、分子間電荷移動、ヘテロ原子接触の利用)を実現する。軌道エネルギーの制御からp-型、n-型両方の特性を示す**ambipolar**トランジスタも開発する。②**界面制御の研究**では、半導体分子の末端置換基により分子配列の制御を行うと同時に、ゲート絶縁層と半導体界面での相互作用を制御する。また、2次元の結晶構造を構築し、結晶間の相互作用を強くして粒界の影響を小さくする。さらに、粒界のない**単結晶FET**により、高い移動度を実現すると同時に、キャリア移動の機構を考察する。カルコゲン原子を利用して金電極とのコンタクトの増大も図る。

## 3. 研究の方法

### (1) 高性能有機トランジスタを与える新規な有機半導体の開発

フロンティア軌道エネルギーおよび分子

間相互作用を考慮して、キャリア移動度が大きいことが期待されるヘテロ環化合物を基本骨格とした **$\pi$ 拡張電子系**を設計・合成する。具体的には以下の方針で分子設計を行い、高いキャリア移動度を示す半導体を開発するとともに、**物性と分子構造の関係**を究明し、高性能を示す分子設計の指針を明らかにする。具体的な分子系として以下の系を系統的に研究する。

### ①テトラチアフルバレン (TTF) 関連化合物

### ②ヘテロ環オリゴマー

### ③ビシクロヘテロ環を $\pi$ 電子コアとする電子系

#### (2) FETデバイスの作製

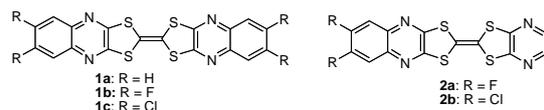
蒸着法による薄膜デバイスは、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板、金電極を用いてボトムコンタクトおよびトップコンタクトで作製する。ソースやドレイン電極の種類と構造がFET特性に及ぼす効果を検討する。ゲート絶縁層(誘電体層)である $\text{SiO}_2$ 表面をSAM修飾し、結晶成長や分子配向を促進することでキャリアトラップやグレインの影響を低減させ移動度を向上させる。AFM, SEMで薄膜構造を観察し、基板、電極界面の様子を明らかにする。

溶液中に可溶性化合物の場合には、スピンドコートなどの**塗布法によるデバイス作製**を行う。

## 4. 研究成果

### (1) TTF誘導体

芳香環およびピラジン環等のヘテロ環を縮合したTTF誘導体が高いホール移動度のFETを与えることを見つけた。ジナフトTTFの薄膜FETは、 $0.42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を示した。多環芳香族化合物は電子間反発のためにヘリングボーン型の結晶構造を取り易い。これに対し、電子受容性のキノキサリン環を縮合したTTF誘導体 **1a** は、 $\pi$ スタック構造を取った。これは電子供与性のTTF骨格と電子受容性のキノキサリン環の間の分子間電荷移動相互作用のためと考えられる。**1a** は  $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  のホール移動度を示し、ジナフトTTFよりも電子ドナー性が減少するために酸素に対する安定性が増加した。ハロゲンを置換した **1b, c** は、さらに電子ドナー性が低下し、これらのFETデバイスはn型特性を示した。これらはn型特性を示すTTF誘導体の最初の例である。

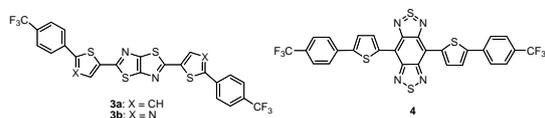


一方、ヘテロ環を非対称に縮環したTTF誘導体 **2a, b** は、共役系が縮小するためハロゲン置換にもかかわらず **1a** と類似のLUMO準位を持ち、p型特性を示した。この結果

はFETの極性が有機半導体のフロンティア軌道エネルギーで決定されることを示しており、置換基で極性を制御できることを示している。

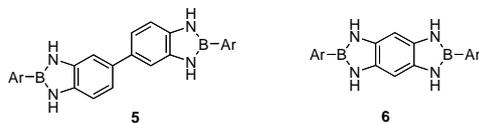
#### (2) ヘテロ環オリゴマーに基づくFET

平面構造が期待されるヘテロ環をトリフルオロメチルフェニル基で置換した**3a**を合成した。**3a**を用いたFETデバイスを作製したところ、移動度が $0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$  (on/off  $10^6$ )のn型FETを作製でき、デバイス構造を最適化することで移動度は $1.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ まで向上した。この移動度はn型有機FETの移動度としては今までに報告されている最も高いクラスに属する。このデバイスの欠点は閾値電位が60V以上と高いことである。そこで**3a**のチオフェン環を電子受容性のチアゾール環に換えた**3b**を合成した。期待したように**3b**のLUMO準位が低下し、閾値電圧は24V ( $0.64\text{cm}^2/\text{Vs}$ )となった。さらに、ベンゾビスチアジアゾールの骨格を有する分子**4**を新規なn型半導体として開発した。**4**は低いLUMO準位と、ヘテロ原子の相互作用で強い分子間の相互作用を持つ。イオン化ポテンシャルと吸収末端から見積もったLUMOは $-5.05\text{eV}$ であった。**4**を活性層とするボトムコンタクトのFETは、蒸着温度を高くすると移動度が向上し、 $130^\circ\text{C}$ で $0.77\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達した。また、このFETデバイスは大気安定性に優れており、50日以上、大気下で駆動できた。薄膜をTEMおよびAFM観測し、高い結晶性とその連続性が高性能の理由であることを明らかにした。



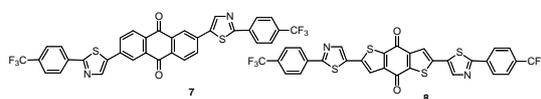
#### (3) ボロン原子を含む $\pi$ 共役系

空の $2p$ 軌道を有するボロン原子を含む $\pi$ 系の半導体特性は興味深いが、従来、3価のボロン原子を含む $\pi$ 系をOFETに用いた例は報告されていない。これは安定性の理由からで、3価のボロン原子を含む $\pi$ 共役系は不安定であり、安定化のために嵩高い置換基を導入することが必要であった。嵩高い置換基なしでも安定に存在する化合物としてジアザボロールが知られている。このジアザボロール環により $\pi$ 共役系をリンクすることができると考え、化合物**5**および**6**を合成し、構造、物性を検討し、FETに応用した。アミノ基が存在するために電子供与性が高く、p型の半導体特性を示した。FETの移動度は $10^{-2} - 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ と良好であり、無色ということで透明半導体の特長を備えている。



#### (4) キノン誘導体

キノン類は電子受容性が大きくn型半導体としての特性が期待されるが、従来、キノン類を用いた有機FETの報告は無い。これは安定性と薄膜での分子配向の問題のためと考えられる。こうした点を考慮して、アントラキノ誘導体**7**を設計した。また、末端にトリフルオロメチルフェニル基を置換することで、分子が基板に立つ配向が期待された。これらのFETは低い閾値電圧(ca. 25 V)で良好な電子移動度を示し、キノン類をn型FETに用いた最初の例となった。大気下でFET駆動するにはLUMOレベルが $-4\text{eV}$ 以下であることが求められた。そのため、電子受容性が高い、**8**を設計合成した。**8**のLUMOは約 $-4\text{eV}$ と推定され、期待されたように大気下でも $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ の電子移動度を示した。この結果はキノン類が大気安定なn型半導体として有望であることを示している。



#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 35 件)

- ① Dye-Sensitized Solar Cells Based on Novel Diphenylpyran Derivatives, A. Bolag, J. Nishida, K. Hara, Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, **40**(5) 510-511 (2011). (査読有)
- ② Organic Field-effect Transistors Based on Novel Organic Semiconductors Containing Diazaboroles, T. Kojima, D. Kumaki, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **21**(8) 6607-6613 (2011). (査読有)
- ③ Synthesis and Properties of Terthiophene and Bithiophene Derivatives Functionalized by  $\text{BF}_2$  Chelation: A New Type of Electron Acceptors Based on Quarupolar Structures, K. Ono, A. Nakashima, Y. Tsuji, T. Kinoshita, M. Tomura, J. Nishida, Y. Yamashita, *Chem. A Eur. J.*, **16**(45) 13539-13546 (2010). (査読有)
- ④ n- and p-Channel Field-Effect Transistors Based on DiquinoxalinoTTF Derivatives, N. Borjigin, J. Nishida, S. Tokito, L. Theogarajan, Y. Yamashita, *Synth. Metal*, **160**, 2323-2328 (2010). (査読有)
- ⑤ Molecular Design of Organic Dye toward Retardation of Charge Recombination at Semiconductor/Dye/Electrolyte Interface: Introduction of Twisted  $\pi$ -Linker,

J. Nishida, T. Masuko, C. Y. Cui, K. Hara, H. Shibuya, M. Ihara, T. Hosoyama, R. Goto, S. Mori, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **114**(41) 17920-17925 (2010). (査読有)

⑥ Spin-Carrying Naphthalenediimide and Perylenediimide Derivatives, S. Nakatsuji, K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, T. Kojima, J. Nishida, Y. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**(9) 1079-1085 (2010). (査読有)

⑦ Air-stable n-Type Organic Thin-film Transistor Array and High Gain Complementary Inverter on Flexible Substrate, Y. Fujisak, Y. Nakajima, D. Kumaki, T. Yamamoto, S. Tokito, T. Kono, J. Nishida, Y. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, **97**(13) 133303 (3 pages) (2010). (査読有)

⑧ Synthesis and Characterization of 1,3,2-Diazaborine Derivatives for Organic Thin-film Transistors, Y. Lu, A. Bolag, J. Nishida, Y. Yamashita, *Synth. Metals*, **160**, 1884-1891 (2010). (査読有)

⑨ Synthesis and FET Characteristics of Phenylene-vinylene and Anthracene-Vinylene Compounds Containing Cyano Groups, K. Shoji, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **20**(31) 6472-6478 (2010). (査読有)

⑩ Dithenylbenzobis(thiadiazole) Based Organic Semiconductors with Low LUMO Levels and Narrow Energy Gaps, T. Kono, D. Kumaki, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Commun.*, **46**(19) 3265-3267 (2010). (査読有)

⑪ Novel Semiconducting Quinone for Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors, M. Mamada, D. Kumaki, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**(5) 1303-1307 (2010). (査読有)

⑫ Organic Field-Effect Transistors Based on pi-Extended Dibenzotetrafulvalene Analogues with Thiophene Spacers, K. Omata, M. Mamada, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**(5) 575-581 (2010). (査読有)

⑬ Low-voltage and hysteresis-free N-type organic thin film transistor and complementary inverter with bilayer gate insulator, Y. Fujisaki, M. Mamada, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *Jpn J. Appl. Phys.*, **48**, 111504 (2009). (査読有)

⑭ Synthesis of n-Type Semiconductors Based on Heterocycles and Application to FET Devices, J. Nishida, A. Amada, S. Murakami, Y. Yamashita, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **22**(5), 675-676 (2009). (査

読有)

⑮ Synthesis, Crystal Structure and Electron-Accepting Property of BF<sub>2</sub> Complex of a Dihydroxydione with a Perfluorotetracene Skeleton, K. Ono, J. Hashizume, H. Yamaguchi, M. Tomura, J. Nishida, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, **11**(19), 4326-4329 (2009). (査読有)

⑯ Field-Effect Transistors Based on Tetraphenyldipyranilidenes and the Sulfur Analogues, A. Bolag, M. Mamada, J. Nishida, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **21**(19) 4350-4352 (2009). (査読有)

⑰ Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 7,14-Disubstituted Pentacene-5,12-diones Containing a Methylenequinoid Structure, J. Nishida, Y. Fujiwara, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, **11**(8), 1813-1816 (2009). (査読有)

⑱ New n-Type Field-effect Transistors Based on Pyrimidine-containing Compounds with Trifluoromethylphenyl Groups, T. Kojima, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, **38**(5) 428-429 (2009). (査読有)

⑲ Anthraquinone Derivatives Affording n-Type Organic Thin Film Transistors, M. Mamada, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Commun.*, **45**(16) 2177 - 2179 (2009). (査読有)

⑳ The First Organic Radical Compounds Exhibiting n-Type FET Properties, K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, T. Kojima, Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, **38**(2) 112-113 (2009). (査読有)

㉑ Synthesis and Properties of BF<sub>3</sub> Complexes to Dihydroxydiones to Tetracene and Perylene: Novel Electron Acceptors Showing n-Type Semiconducting Behavior, K. Ono, H. Yamaguchi, K. Taga, J. Nishida, Y. Yamashita, *Org Lett.*, **11**(1) 149-152, (2009). (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

①西田純一、小島崇寛、呂銀祥、藤田智博、藤崎好英、時任静士、山下敬郎、ジアゾボロール及びジアザボロニン誘導体で架橋された平面π電子化合物の物性と半導体的性質、第37回有機典型元素化学討論会、2010年11月25日、室蘭

②塚口晋悟、西田純一、山下敬郎、キノイド構造を有するインダセン誘導体の合成と物性、第4回有機πシンポジウム、2010年11月20日、神戸

③西田純一、小島崇寛、呂銀祥、藤田智博、藤崎好英、時任静士、山下敬郎、ジアゾボロール及びジアザボロニン誘導体の電気化学

の性質及び構造解析、第4回有機 $\pi$ シンポジウム、2010年11月20日、神戸

④山下敬郎、有機半導体のトランジスタ特性と結晶構造の相関、第19回有機結晶シンポジウム、2010年11月12日、大阪

⑤中山光、西田純一、高田徳幸、山下敬郎、トリボルミネッセンスを示すイミド化合物の結晶構造と物性との相関、第19回有機結晶シンポジウム、2010年11月12日、大阪

⑥藤田智博、西田純一、藤崎好英、時任静士、山下敬郎、キノン骨格を有するジアザポロール誘導体の合成、物性及びn型トランジスタへの応用、第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋

⑦小野克彦、中島章裕、西田純一、山下敬郎、ジフルオロボロンによるチオフェン誘導体の機能化とn型有機半導体の開発、第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋

⑧塚口晋悟、西田純一、山下敬郎、キノイド構造を有するインダセン誘導体の合成と物性、第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋

⑨中山光、西田純一、高田徳幸、山下敬郎、トリボルミネッセンスを示すイミド化合物の構造と物性、第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋

⑩ A. Bolag, J. Nishida, K. Hara, Y. Yamashita, Development of Novel Organic Electronic Materials Based on Diphenylpyran Compounds and Their Applications, 清華大学研究交流Workshop(WOCJC-7)、2010年9月4日、台湾

⑪藤田智博、西田純一、山下敬郎、キノン骨格を有するジアザポロール誘導体の合成と物性、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、大阪

⑫小俣景子、儘田正史、西田純一、山下敬郎、ベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンが置換したチオフェン誘導体の合成、物性、およびFET特性、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、大阪

⑬中山光、西田純一、山下敬郎、トリフルオロメチルフェニル基を有するイミド化合物の構造、物性とメカノルミネッセンス、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、大阪

⑭市村彰宏、西田純一、山下敬郎、フェニルスルホン基を有する新規白金錯体の合成と物性、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、大阪

⑮中島章裕、小野克彦、戸村正章、西田純一、山下敬郎、1,3-ジケトンホウ素錯体を電子アクセプタユニットに用いたオリゴチオフェンの合成と性質、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、大阪

⑯荘司貢平、西田純一、山下敬郎、アントラ

センをコアユニットとしたドナー・アクセプター型化合物の合成と物性、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、大阪

〔図書〕(計4件)

①山下敬郎、日本学術振興会情報科学用有機材料部会編、n型材料設計、有機半導体デバイス、オーム社、2010年、pp 227-231

②山下敬郎、サイエンス&テクノロジー、低分子有機半導体の合成、小野昇 監修、低分子有機半導体の高性能化、2009年、pp 67-79

③山下敬郎、シーエムシー出版、有機トランジスタ材料の評価と応用 II、森健彦、長谷川達生 監修、有機トランジスタ材料、2008年、pp 21-31

④山下敬郎、シーエムシー出版、電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用、檜山為次郎監修、有機トランジスタ材料、2007年、pp 303-313

〔産業財産権〕

○出願状況(計6件)

①名称：ジアザポロール化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ

発明者：山下敬郎、藤田智博、杉岡尚

権利者：東京工業大学および(株)クラレ

種類：特願

番号：2009-278733

出願年月日：2009/12/8

国内外の別：；国内

②名称：チエノピラジン化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ

発明者：山下敬郎、中山光、杉岡尚

権利者：東京工業大学および(株)クラレ

種類：特願

番号：2009-278734

出願年月日：2009/12/8

国内外の別：；国内

③名称：捻れた $\pi$ 共役部分を有するドナー・アクセプター型色素、及びこれを用いた色素増感型太陽電池

発明者：西田純一、山下敬郎、増子達也

権利者：東京工業大学

種類：特願

番号：2009-211998

出願年月日：2009/9/14

国内外の別：；国内

④名称：フェニレンピレン化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ；

発明者：山下敬郎、荘司貢平、杉岡尚

権利者：東京工業大学および(株)クラレ

種類：特願

番号：2009-210751

出願年月日：2009/9/11

⑤名称：チオフェン化合物及びその製造方法、ならびにこれを用いて得られる重合体

発明者：山下敬郎、杉岡尚、金平浩一

権利者：東京工業大学および（株）クラレ  
種類：特願  
番号：2009-134980  
出願年月日：2009/6/4  
国内外の別：；国内  
⑥名称：ビスナフトチオフェン誘導体、及び  
電界効果トランジスタ  
発明者：山下敬郎  
権利者：東京工業大学および（株）三井化学  
種類：特願  
番号：2008-221147  
出願年月日：2008/8/29  
国内外の別：；国内

○取得状況（計1件）  
名称：ジシアノピラジノキノキサリン誘導体  
発明者：山下敬郎、那日蘇、西田純一  
権利者：東京工業大学  
種類：特許  
番号：第4491543号  
取得年月日：2010/4/16  
国内外の別：；国内

〔その他〕  
ホームページ  
<http://www.echem.titech.ac.jp/~yamashita/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山下 敬郎 (YAMASHITA YOSHIRO)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
研究者番号：90116872

### (2) 研究分担者

西田 純一 (NISHIDA JUNICHI)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教  
研究者番号：70334521