

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：14401
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750216
 研究課題名（和文）有機半導体の p 型・n 型極性と末端分子構造の相関
 研究課題名（英文）Relationship between p-n property and terminal structure on organic semiconductor materials
 研究代表者
 辛川 誠 (KARAKAWA MAKOTO)
 大阪大学・産業科学研究所・助教
 研究者番号：80452457

研究成果の概要（和文）：本研究では、末端分子構造のわずかな違いにより、発現する極性が変化することが見出された。有機半導体は、p 型、n 型、両極性のそれぞれの特性が末端構造に関係する事を示唆するもので、電極に依存しない極性変化を示す。

研究成果の概要（英文）：This study reveal the relationship between molecular terminal structure and semiconductor polarity on organic field-effect transistors. p-, n-, or ambipolar Semiconducting properties are selected by the design of molecular structure of terminal units.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・デバイス関連化学

キーワード：有機半導体、デバイス

1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料は、センサーや CMOS 集積回路、有機太陽電池などへの応用の期待から注目を集めている。一般に有機半導体は元来両極性を有しており、いずれの機能も発現できると言われているが、実際は p 型や n 型特性それぞれだけの場合が多い。そのため p 型および n 型特性は電極の仕事関数と半導体材料のエネルギー準位の整合性に強く依存していると考えられている。この知見から p 型特性、n 型特性、および双方を兼ね備えた両極性を発現させるためには何らかの方法を講じる必要があり、2 種類の半導体材料のブレンド膜、p 型-n 型ヘテロ界面構造の構築、電極材料の選択などの方法が報告されてきた。図 1 にブレンド膜のエネルギー準位と電

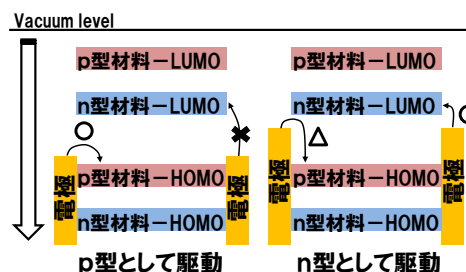


図1 ブレンド膜の準位と電極の仕事関数の調節によるp型およびn型特性の発現

極、p 型・n 型駆動の関係を示す。p 型材料の HOMO レベルへ電極からの電荷注入が優先すれば p 型特性が現れ、n 型材料の LUMO レベルへ電荷注入されれば n 型特性が現れ

る。すなわち電極との障壁を制御すれば任意の準位への電荷注入が可能となる。単に p 型だけの膜でも、LUMO レベルへの電荷注入が実現すれば n 型駆動が可能となるが、エネルギー準位の観点から有効な方法ではない。

一方、単一材料において p 型・n 型双方を兼ね備えた両極性を示す材料が、作製プロセス、高性能化、低電圧 CMOS 論理回路の構築において有利とする考えから、両極性半導体材料研究も行われている。有機半導体材料はこの 10 年で大きな飛躍を遂げたが、両極性有機半導体材料に関しては新規材料の報告例は未だ少ない。

2. 研究の目的

有機半導体材料は、エネルギー準位の調整や電極の選択等によって p 型および n 型半導体として駆動させることができることを記載した。現在の有機半導体材料研究はエネルギー準位の調整による n 型半導体材料研究に注力している。エネルギー準位の調整は有効な方法であるが、申請者はこれとは別に有機半導体の極性 (p 型、n 型、両極性) を決める要因が存在すると考えている。この考えから、末端構造が p 型、n 型特性を切り替える要因ではないかと仮定し、末端構造のみを変えた化合物を合成し、デバイス評価を行った。

3. 研究の方法

中心構造は同じで末端構造をわずかに変えることで p 型・n 型の各特性を発現する有機半導体材料を合成する。この様なほぼ同じ構造を有しながら極性の異なる有機半導体材料を一对とした、有機半導体特性に関する構造的要素の解明が目的である。

新規材料を用いた電界効果トランジスタを作製し、電界効果移動度で表わされる性能を比較する。トランジスタ性能と構造の相関から分子の設計、合成へ反映させる。最後に、p 型・n 型を効率よく切り替える末端構造を決定し、中心構造を最適化することで、ほぼ同じ分子構造でありながら、p 型・n 型の各特性を示す一对の有機トランジスタ材料の創製を目指した。

4. 研究結果

(1) 成果概要

末端分子構造のわずかな違いにより、発現する極性が変化することが確認された。図 2 にその模式図を示す。この実験結果は、p 型、n 型、両極性のそれぞれの特性と末端構造に関係がある事を強く示唆している。既往の研究から末端構造を大きく変えることでエネルギー準位を調整し、p 型・n 型特性を引き出す方法は既知であるが、本研究ではこれとは異なる事象を対象としている。すなわち、

分子エネルギー準位の変化が小さいわずかな構造的変化が及ぼす半導体の極性への影響の解明に焦点がある。

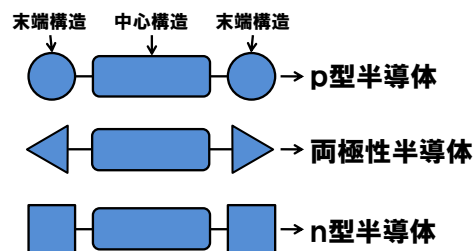


図 2 末端構造の違いによる p 型、n 型、両極性の発現

(2) 末端構造の異なる分子の合成

末端構造の異なる新規化合物の合成を行った。末端構造として、図 3 に示すフタルイミド誘導体、ベンゾシクロペンタン誘導体、チエノシクロペンタン誘導体、インドール誘導体をもとに π 共役を拡張させたイソインディゴ誘導体の各構造をそれぞれ中心骨格となるフルオレン、ベンゾジチオフェンに導

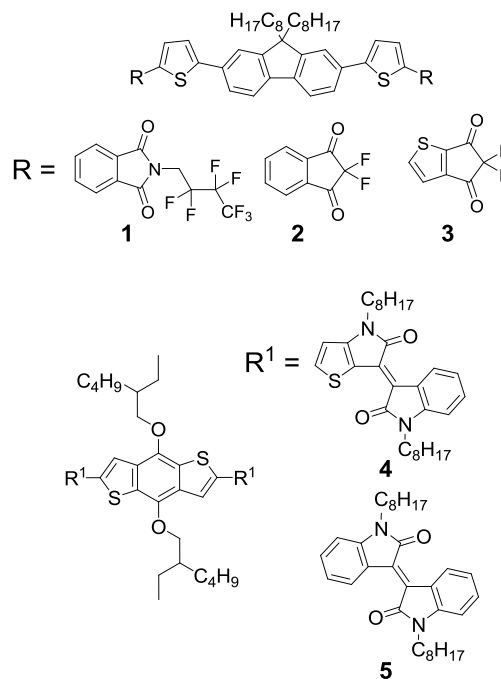


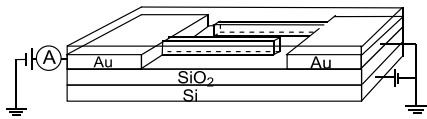
図 3 合成した化合物の構造

入し、化合物 1 - 5 とした。

化合物 1 - 3 は紫外可視吸収において、約 600 nm までの光を吸収することから、溶液は赤色を呈していた。一方、チエノイソインディゴ構造を含む化合物 4 は約 850 nm 付近までの可視全域に吸収が見られ、有機太陽電池材料としても適した性能を示した。化合物 5 は約 750 nm までの光吸収特性を示した。

(3) 有機トランジスタ特性

有機トランジスタは図に示す素子構造、条件により作製した。測定は真空中で行った。



Bottom contact device:
 (W = 29.4 mm, 3.8 mm, L = 25 mm, 5 mm)
 Spin-coat:
 1500 rpm, 1 min, Chloroform solution
 SiO2 surface:
 Bare, HMDS, OTS

図4 素子構造と作製条件

測定の結果、移動度は約 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 台であるが、化合物 1 は両極性、化合物 2 は p 型、化合物 3 は n 型半導体特性を示す電流-電圧特性が得られた。化合物 4 及び 5 は p 型半導体特性が得られた。

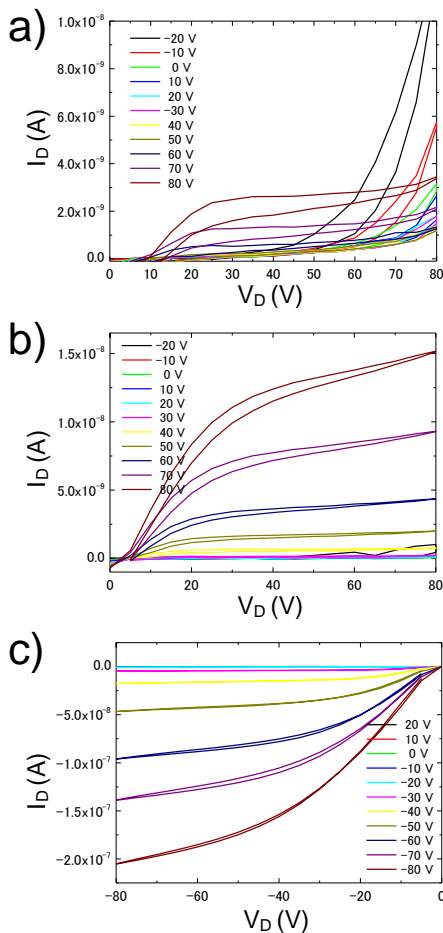


図5 末端構造により特性の異なる有機トランジスタ出力特性 (a) 化合物 1 (b) 化合物 2 (c) 化合物 3

(4) 分子軌道計算

合成された化合物の分子軌道計算によるエネルギー準位計算結果を図 6 に示す。いずれも異なる極性を示しているが、最低非占有分子軌道 (LUMO) と最高占有分子軌道 (HOMO) はわずかな変化しかない。

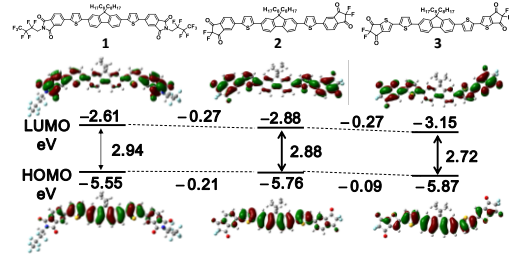


図6 末端構造の違いと半導体特性の変化 1

これらは、分子構造とトランジスタ基板との相互作用、分子自体の構造的特徴によって、その変化が惹起されている可能性を示唆する。

n 型極性を示した材料は、その LUMO レベルが、電界効果トランジスタに使用した金電極の仕事関数との間に約 2 eV の差があり、電荷注入障壁が大きく電極との整合性がないにも関わらず、電荷が LUMO へ注入されたという事を示す。これは末端基と電極の界面近傍において、末端基に導入したフッ素原子が電荷注入過程に影響したものではないかと推測される。フッ素原子は同様に本研究において合成された他の分子にも存在するが、中央との結合部分がベンゼンであるため、分子のねじれと LUMO エネルギーの局在化がその効果を抑制しているのではないかとと思われる。n 型を発現した分子は、末端基の酸素原子、中央部分との平面性を高めるチオフェンを介した結合によって、分子全体のキノイド構造への変化が生じ、n 型特性発現に繋がったと考えられる。この結果は、末端に導入した元素、分子の平面性が半導体自体の極性を決定しているように思われ、逆に言えば、正孔と電子は分子に注入される際、障壁の小さいものが優先され、それは分子の末端構造とその先の構造に影響されると考えられる。

化合物 4、5 の分子軌道計算によるエネルギー準位計算結果を図 7 に示す。p 型特性を示したこれら化合物の LUMO の数値は同じく p 型特性を示した化合物 2 に近似している。HOMO の位置は化合物 1 - 3 に比べて浅く、金電極と整合性の取れる範囲で、これが p 型特性を示す要因とも考えられる。

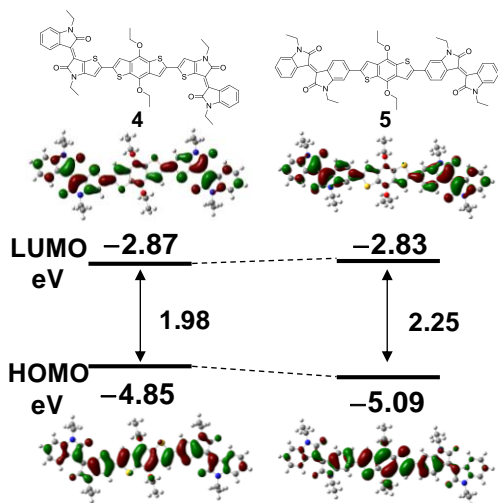


図7 末端構造の違いと半導体特性の変化 2

(5) 表面および薄膜構造分析

化合物 1 – 3 を使った有機トランジスタの薄膜表面分析を原子間力顕微鏡 (AFM) および X 線回折 (XRD) 測定により行った (図 8)。化合物により表面状態が大きく異なる事が分かる。化合物 1 の像は細かな粒状の構造が見られる。化合物 2 のものは、1 より大きな結晶状の表面がであり、化合物 3 は一転して非晶質のような表面となっている。このような表面状態を支持するように、図 8 d – f の XRD 回折は化合物 2 の結晶性が他に比較して高い事が良く分かる。化合物 1 は AFM 像の様子に反して、最も結晶性が低い。このような結晶構造の違いが、電荷の輸送経路に影響し、極性変化に寄与しているのかもしれない。

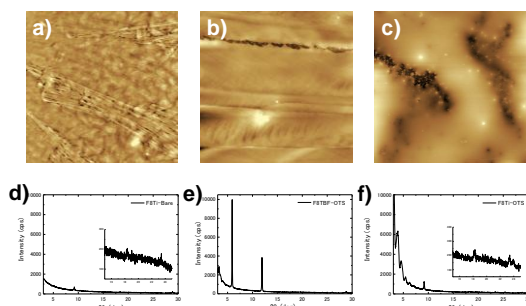


図8 化合物 1 – 3 薄膜の AFM 像 (a: 1, b: 2, c: 3) と XRD 回折 (d: 1, e: 2, f: 3)

(6) まとめ

本研究では、末端分子構造のわずかな違いにより、発現する極性が変化することが見出された。理論化学計算の結果からは、それぞれの化合物の HOMO および LUMO にはわずかな違いしかなく、トランジスタ素子における電極からの電荷注入において優位差は

無いと考えられる。有機半導体は、p 型、n 型、両極性のそれぞれの特性が末端構造に関係する事を示唆するもので、電極に依存しない極性変化を示すことが分かった。n 型特性を示す化合物において、共鳴構造の点から末端にカルボニル基を含むことによるキノイド構造の形成が優位となる。よって、末端に導入した元素、分子の平面性が半導体自体の極性を決定する要因かもしれない。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 家裕隆、西田和史、辛川誠 (3 番目)、(他 2 名)、Electron-Transporting Oligothiophenes Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene: Chemical Tuning for Air-stability in OFETs、J. Org. Chem. 査読有、76 巻、2011、6604 – 6610、DOI:10.1021/jo200890d
- ② 家裕隆、西田和史、辛川誠 (3 番目)、(他 5 名)、Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Solution-Processable Electronegative Oligomers Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene、Chem. Eur. J. 査読有、17 巻、2011、4750 – 4758、DOI:10.1002/chem.201002995

[学会発表] (計 4 件)

- ① M. Karakawa (代表) 他 1 名、Synthesis and Characterization of New Red-NIR Absorption Materials Containing Thienopyrrolidone for Organic Photovoltaics、Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics、2013年3月18日、福岡国際会議場 (福岡)
- ② M. Karakawa (代表) 4 名、Organic Solar Cell using Transparent Paper Substrate、The 2nd Organic Photovoltaics workshop、2013年1月10日、しいのき迎賓館、(金沢)
- ③ M. Karakawa (代表) 他 2 名、Effects of Perfluoroalkyl Chain Lengths Introduced to Buckminsterfullerene Derivatives on Their Field-Effect Transistor Performances、The 7th Solid State Device and Materials、2012 年 9 月 26 日、京都国際会議場 (京都)
- ④ M. Karakawa (代表) 他 4 名、Printable Transparent Silver nanowire networks for Organic Photovoltaic Cell electrodes、KJF International

Conference on Organic Materials for
Electronics and Photonics、2012年8
月31日、東北大学、(仙台)

[図書] (計2件)

- ① 辛川誠、能木雅也、菅沼克昭、シーエムシー
出版、銀ナノワイヤ透明導電膜ならびに有機
太陽電池の開発、2012年、205-211頁 (282
頁)
- ② 辛川誠、月刊化学、化学同人、見えないけれ
ど太陽電池、2013年、65-66頁、(76頁)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辛川 誠 (KARAKAWA MAKOTO)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：80452457

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし