

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850011

研究課題名（和文） トランジスタに応用可能な新奇 n 型半導体ポリマーの開発

研究課題名（英文） Development of n-type semiconducting polymers applicable for organic transistors

研究代表者

二谷 真司 (NITANI MASASHI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：40611471

研究成果の概要（和文）：新奇な電気陰性ポリマーとしてフルオロアシル基を導入したポリチオフェンを設計・合成した。このポリマーは平面性と電子受容性の向上が確認され、トランジスタ測定の結果、p 型の半導体として駆動することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Nobel polythiophenes possessing fluoroacyl groups have been designed and synthesized as electronegative semiconducting polymer. These polymers are increased planarity and electronegativity, and are performed as p-type semiconductor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体材料

1. 研究開始当初の背景

有機半導体への応用という観点から、パイ共役化合物についての研究が精力的に行われてきた。しかしながら、多くのパイ共役化合物は電子豊富であるため本質的にホール輸送性が強く、電子をキャリアとする n 型半導体の開発は遅れている。現在のところ報告されている n 型半導体材料は溶解性の低い低分子がほとんどであり、溶液法による簡便な素子作製が可能となるポリマー材料の報告例は極めて少なく、喫緊の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、高性能 n 型半導体ポリマーの創出を目指し、分子構造と半導体機能の関係性

解明を究極的な研究目的とする。

有機化合物を n 型半導体材料として機能させるためには、電子受容性を高めつつ分子の構造・配列制御を行うことが肝要である。しかし、低分子材料と比べてポリマーは制御が難しく研究が大きく遅れている。そこで、極性基を導入した新奇電子受容性モノマーを創製し重合することにより、配列の制御された n 型半導体ポリマーを構築する。合成したポリマーは、電界効果トランジスタ (FET) 素子を用いた機能評価を行うと共に、基礎物性評価ならびに薄膜状態での分子配列の評価を行う。分子構造と各測定結果を比較することにより構造・物性・機能の相関関係を解明することで、半導体材料としての高性能化へと

向けた分子設計指針を確立する。

3. 研究の方法

半導体ポリマーの開発を目的として、新奇なモノマーを創製し、そのポリマー化を行う。合成したポリマーについて、物性評価・機能評価を行うことで、分子構造と機能の関係性解明を目指す。その目的達成のために、次の研究活動を実施した。

(1) 新奇半導体ポリマーの合成と物性評価

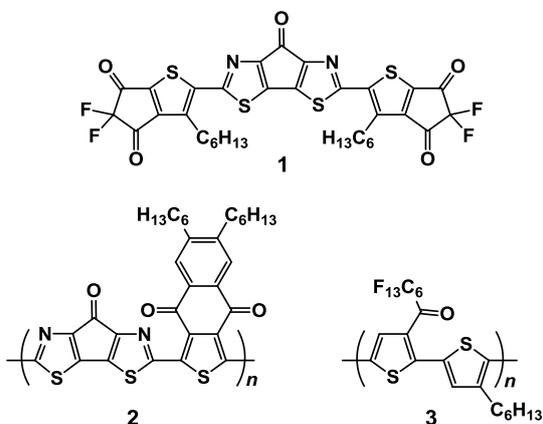
新奇なモノマーユニットを設計・合成しつつ、金属触媒を用いたクロスカップリング反応によりポリマー化を行った。合成したポリマーについては、紫外・可視光吸収スペクトル測定により共役状態を評価、サイクリックボルタンメトリーによるポリマーの酸化還元電位の測定と分子軌道準位を見積もりを実施した。

(2) トランジスタ素子の作製と特性評価

合成したポリマーについて、スピコート法やドロップキャスト法などの溶液法を用いて薄膜を作製し、電界効果トランジスタ(FET)素子を用いた半導体特性を評価する。作製した薄膜は、X線回折測定により薄膜状態での分子の配向や原子間力顕微鏡により薄膜の微細構造について評価する。

4. 研究成果

(1) n型有機半導体材料を志向した、新規な架橋型 π 共役化合物を合成した。母骨格となる芳香族化合物には、チオフェン、ベンゼン、より電子受容性の高いチアゾール及びこれらの混合系を用いた。さらに、電子求引性基としては、分子間相互作用の期待されるカルボニル基を導入した。ポリマー化へと到る前段階として、母骨格を組み込んだ可溶性低分子化合物を合成した(化合物 1)。得られた化合物については、X線結晶構造解析による分子の平面性ならびに結晶中での分子配列の評価、サイクリックボルタンメトリー法による酸化還元電位測定、吸収スペクトル・蛍光スペクトル測定による共役拡張性の評価を行った。その結果、優れた平面性・分子配列・



電子親和性・共役拡張性が明らかとなった。さらに、スピコーティング法により有機半導体層(活性層)とする素子を作製して、電界効果トランジスタ(FET)特性の評価を行ったところ、電子移動度 $0.011 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する良好なn型 FET 特性(図 1)と、n型としては珍

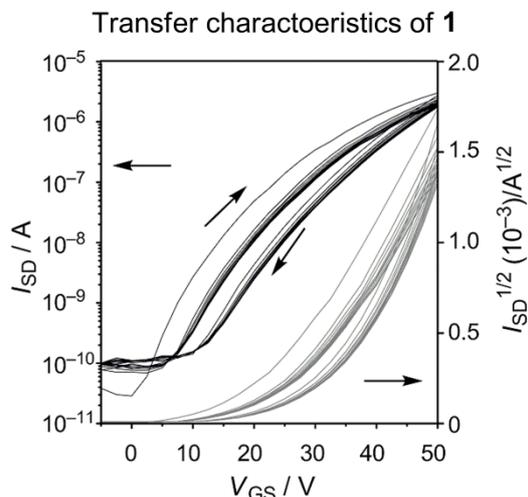


図1 化合物1の大気中におけるFET特性

しい大気下駆動安定性を示した。作製した化合物 1 薄膜について、薄膜 X 線回折測定を行った(図 2)。化合物 1 をスピコートした後、薄膜を 200°C で熱アニリングすることにより、五次までの高次回折が確認された。この結果より、薄膜中で化合物 1 が高い秩序性を有していることが示唆された。カルボニル基による芳香環の架橋がない化合物ではこのような高次の回折ピークは観測されないことから、化合物 1 はカルボニル基による架橋が薄膜中での分子配列に大きく寄与し、FET 素子における電子移動度の向上が達成したと考えられる。

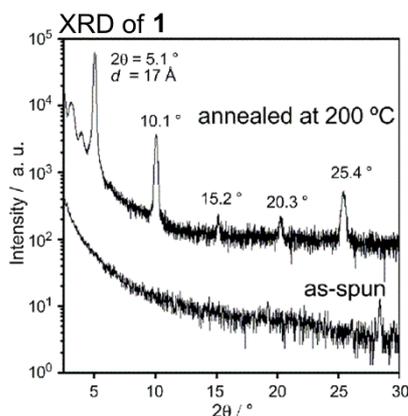


図2 化合物1薄膜のX線回折図

工業化などの応用面を考慮すると、オリゴマーなどの低分子ではなくポリマーの半導体材料の開発が望まれている。しかしながら、

合成した新奇ユニットをモノマーとして合成したポリマー**2**は溶解度に乏しく、その分子量は5 kg/mol以下のポリマーしか生成しなかった。また、その低い分子量のために有機溶媒に溶かして薄膜化することが困難であり、FET素子への応用ができなかった。この結果より、電子受容性と平面性を維持しつつ、化合物の溶解性を大幅に高める新たな分子設計が必要となった。

(2) 新奇な電気陰性ポリチオフェンとしてフルオロアシル基を導入した可溶性ポリマーを設計・合成した(化合物**3**)。このポリマーは分子量5 kg/mol程度まで伸長しており、著しい平面性の向上とこれに付随する吸収波長の長波長化が確認された。また、このポリマーの溶液状態での吸収スペクトルと固体薄膜状態でのスペクトルを比較すると、薄膜状態において吸収スペクトルの100nmを超える長波長シフトが観測された(図3)。このことより、半導体デバイスの駆動におい

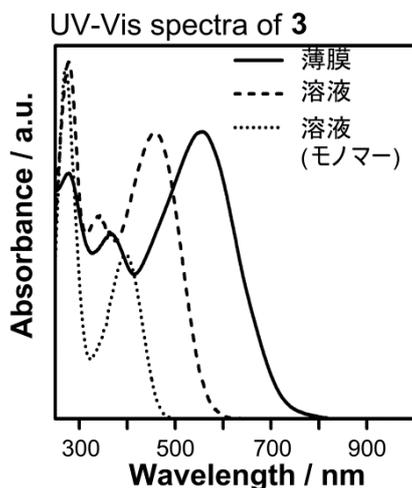


図3 化合物3の吸収スペクトル

て重要である、固体状態での分子間の相互作用が強いことが示唆された。

さらに、ポリマー**3**に導入しているアルキル基を、酸素原子を持つアルコキシル基に変換したポリマー**4**の合成を行った。ポリマー**4**の吸収スペクトルはポリマー**3**と比較すると120nm以上長波長シフトしており、また可視光の吸収帯も広がっている(図4)。これは、電子供与性の高いアルコキシル基を導入したことにより、電子受容性のフルオロアシル基との間でドナー・アクセプター型の電子準位を形成したためであると考えられる。

合成したポリマーについてFET測定を行った結果、このポリマーはn型ではなくp型の半導体特性を示すことが明らかとなった。n型半導体として機能させるためには、さらなる電子受容性の向上が必要であると考えられる。しかしながら、合成したポリマー**3,4**は長波長域に及ぶ吸収帯を有しており、太陽

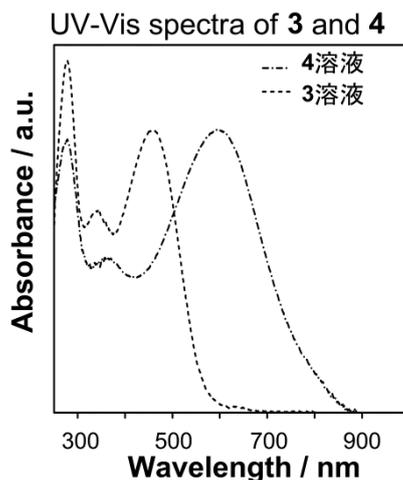
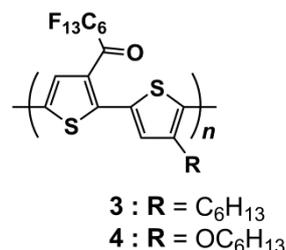


図4 化合物3、4の吸収スペクトル

電池の半導体材料としての利用が期待できる。

以上、本研究から得られた結果より、電子親和性や分子配向などの基礎物性とFET特性の相関関係が一部明らかとなった。特に、分子中にカルボニル基導入した化合物については優れた性能が得られており、今後の新たな分子設計指針に応用可能である。n型有機半導体の開発はまだ発展途上であり、今回得られた研究データは有機半導体材料の実用化に向けた大きな前進となりえる。

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1件)

- ① 二谷真司、家裕隆、多田博一、安蘇芳雄
Solution-Processable n-Type Organic Field-Effect Transistor (OFET) Materials Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole and Dioxocyclopentene-Annelated Thiophenes、Chemistry – An Asian Journal、査読有、6巻、2011、2352–2361

[学会発表] (計9件)

- ① 二谷真司、Development of

- Solution-Processible n-Type OFFT Materials Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole Unit, Seventh International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013年03月17日、福岡
- ② 二谷真司、Development of Oligomers Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole Unit, The 16th SANKEN International Symposium 2013, 2013年01月22日、大阪大学
- ③ 二谷真司、Development of Conjugated Oligomers Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole Unit toward Solution-Processible n-Type OFFTs, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2012年12月10日、大阪大学
- ④ 二谷真司、Development of Oligomers Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole for Solution-Processible n-Type OFFT Materials, 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012年09月06日、東京大学
- ⑤ 二谷真司、Development of Oligomers Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole for Solution-Processible n-Type Organic Field-Effect Transistors, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012, 2012年07月08日、Atlanta USA
- ⑥ 二谷真司、電子求引性基としてフルオロアシル基を導入した β 位置換ポリチオフェンの合成と物性、日本化学会第92春季年会、2012年3月25日、慶應義塾大学、横浜
- ⑦ 二谷真司、Development of Conjugated Oligomers Based on Carbonyl-bridged Bithiazole for Solution-processable n-Type Organic Field-effect Transistors, The 3th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π -space and Its Function, 2011年11月18日、Tsukuba, Japan
- ⑧ 二谷真司、 β 位に電子求引性基としてフルオロアシル基を導入したポリチオフェンの合成と物性、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月22日、つくば国際会議場、つくば
- ⑨ 二谷真司、カルボニル架橋ビチアゾールをコアユニットとする塗布系 n 型FET材料の開発、第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月30日、山形大学、山形
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
二谷 真司 (NITANI MASASHI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：40611471
- (2) 研究分担者
該当なし
- (3) 連携研究者
該当なし