

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810118

研究課題名(和文)分子軌道と集合状態を精密に制御した高性能新奇有機半導体材料の創製

研究課題名(英文)Creation of high performance novel organic semiconductors by controlling molecular orbital and aggregation structure

研究代表者

三津井 親彦(Mitsui, Chikahiko)

東京大学・新領域創成科学研究科・特任助教

研究者番号：00615346

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機電界効果トランジスタは、安価で環境負荷が小さい塗布プロセスで製造可能であり、機械的柔軟性といったユニークな特徴を持つため、近年その社会的関心が集まっている。その一方で、高い移動度と塗布プロセスに適合した化合物の溶解性、化学的かつ熱的安定性を兼ね揃えた半導体材料の開発が十分に進んでいないのが現状である。そこで本研究では、これらの問題を解決するべく、分子軌道と集合体構造を同時に制御可能なW字型構造を有する有機半導体を新たに開発した。X線単結晶構造解析とトランスファー積分の計算の結果、ポテンシャルの高い有望な材料であることが示唆され、塗布プロセスによる単結晶薄膜成長技術を駆使し高性能を実現した。

研究成果の概要(英文)：Organic field-effect transistors have been paid much attention due to the low-cost and environment friendly solution processability and flexibility. However, there are still requirements of materials which possess high carrier mobility, sufficient solubility for solution process, and chemical and thermal stability. In this research, W-shaped organic semiconducting materials were newly developed to control the molecular orbital and aggregation structures. X-ray single crystal analyses and calculation of transfer integrals suggest their high potential utility. Indeed, these materials exhibited high performance by use of single crystal thin film prepared by solution process.

研究分野：有機化学

キーワード：有機電界効果トランジスタ 有機半導体 塗布プロセス 分子軌道 集合体制御 トランスファー積分  
単結晶

### 1. 研究開始当初の背景

地球規模の環境問題やエネルギー問題による社会構造の変化が進む中、有機半導体デバイスは安価で、しかも環境負荷が小さい塗布プロセスで製造可能であり、機械的柔軟性といったユニークな特徴を持つため、近年その社会的関心が集まっている。なかでも有機トランジスタは、低価格のスイッチング素子（電子回路の心臓部）として機能し、その移動度が向上すれば、市場も大規模に拡大することから多大な注目を集めている。しかしながら高い移動度と塗布プロセスに適合した化合物の溶解性、化学的かつ熱的安定性を兼ね揃えた半導体材料の開発が十分に進んでいないのが現状である。

研究代表者は、有機合成化学とデバイス工学の観点に立脚し、「塗布プロセス可能かつ高移動度な安定な有機半導体材料」を開発し、その性能を最大限に発揮するべく「塗布結晶化技術」を駆使することで、優れた性能を示すトランジスタを実現可能であると考えた。

高移動度を実現するために必要な条件として分子間で異位相の軌道の有効的なオーバーラップを実現し、大きなトランスファー積分 ( $t$ ) を有することが挙げられるが、精力的に開発されてきた従前の電子コアの多くは理想的な系を成していない。すなわち、ペンタセンに代表される直線状に電子が拡張したコアがこれまでの主流であるが、それらの多くは集合体構造において長軸方向にズレた構造体を形成している（図 1a および図 2a）。また、その分子軌道は周期的に位相が異なるため、分子のズレと熱振動に由来する反結合性の軌道間相互作用により  $t$  が著しく減少する（図 1a）。加えて、直線状の分子は一般に溶解性に乏しく、塗布プロセスに不適であることから、このような電子骨格が有機半導体における最適解とは言い難い。

(a) 位相が異なる軌道 (b) 同位相の軌道

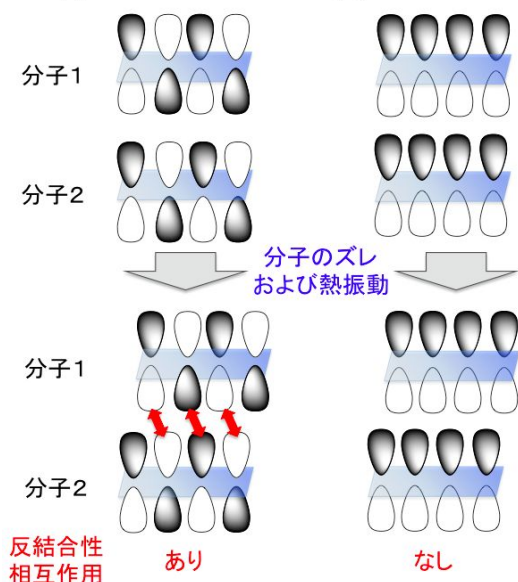


図 1. 分子間の軌道相互作用。

### 2. 研究の目的

研究代表者は、本研究にあたり分子軌道と集合体構造を同時に制御可能な分子骨格として「分子中央に硫黄元素を導入した W 字型分子：dinaphtho[1,2 b:2',1' d] thiophene（以下 DNT-W）」に着目し研究を展開している。これまでの研究で明らかとした DNT-W の特徴的な点は分子の長軸方向に対して同位相の軌道が広がっているため、長軸方向に対し反結合性軌道の寄与を受けないことが挙げられる（図 1b および図 2b）。また、コア同士が長軸方向にズレがなくスタックし、硫黄元素上に大きな軌道係数を有するため、有効的な分子軌道の重なり（大きな  $t$  値:40–62 meV）を実現している。実際に DNT-W を用いた単結晶トランジスタを評価したところ移動度  $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高性能を示すことを明らかとしている。（*Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3952–3956.）

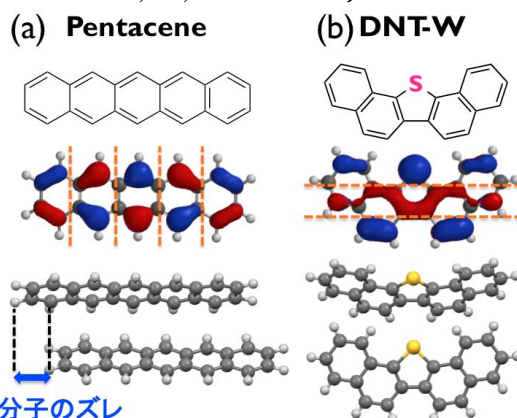


図 2. ペンタセンと DNT-W の構造。HOMO ならびにバックギング構造。

一方で、トランジスタ作製の低コスト化に向けては塗布プロセスで成膜することが求められるが、DNT-W 分子そのものは 0.1 wt% 程度の溶解性を示すものの、塗布による均一な結晶膜の成膜が困難であるという問題があった。そこで、本研究では DNT-W をコアに有する置換誘導体を基軸として塗布プロセス可能な高移動度の材料の開発に取り組んだ。また、集合体構造の解明と理論計算に基づくトランスファー積分ならび有効質量の算出を行い、集合体構造とデバイス特性の相関を明らかとすることを目的に研究を遂行した。

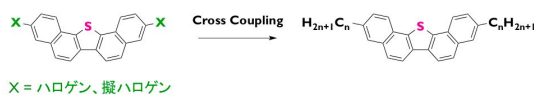
### 3. 研究の方法

精密な有機合成をおこなうため、マニホールドを用いた不活性雰囲気下で半導体材料の開発を行った。化合物の化学的および熱的な安定性評価については、熱重量測定、示差操作熱分析、吸収スペクトルの経時変化により評価した。また、集合体構造については単結晶 X 線構造解析により行った。分子軌道の重なりを度合いを表すトランスファー積分ならびバンド計算については PBE/6-31G(d) を関数として行った。

開発した新規物質のデバイス評価にあたっては、真のポテンシャルを発揮するべく「有機単結晶」をベースとしたトランジスタの評価を行った。特に溶液プロセスからの単結晶薄膜の作製はエッジキャスト法 (J. Takeya *et al.*, *Appl. Phys. Express*, 2009, 2, 111501.) により行った。用いる塗布溶媒ならびに結晶成長温度は有機半導体材料の溶解性を考慮し最適化を行った。トランジスタの特性は半導体パラメータにより測定した。

#### 4. 研究成果

DNT-W から位置選択的な官能基化が困難であったため、効率的な誘導体合成に向けた新たな合成法を開発した。鍵となる中間体は位置選択的にハロゲンおよび擬ハロゲン基を有する合成鍵中間体である。本鍵中間体からクロスカップリング反応により様々な置換基を有する化合物を一挙に合成する事が可能となった。



合成した代表的な材料として、DNT-W 骨格を有する半導体材料を溶液プロセス可能とする観点から、アルキル鎖を導入した  $C_n$ -DNT-W についてその詳細な物性を明らかとした。本化合物は大気中において安定であり、特にデシル基置換体 ( $C_{10}$ -DNT-W) においてその結晶相は 152 度の高温下まで保持できる熱耐久性にも優れた材料であることが明らかとなった。さらに、X 線による単結晶構造解析を行ったところ、 $C_{10}$ -DNT-W においてもコアのズレがない二次元伝導に理想的なヘリングボーン型の集合体構造を形成していることが明らかとなった (図 3a) また、無置換体である DNT-W との集合体構造を比較したところ、デシル基を導入することによって、分子間距離が短くなっていることがわかった。実際に、二分子間のトランスファー積分の計算をしたところ、分子間距離が短くなることにより、その値がすべての成分において増大していることが明らかとなった (図 3b)。

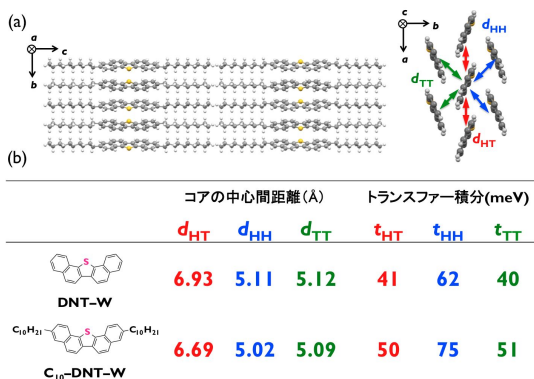


図 3.  $C_{10}$ -DNT-W の結晶構造 (a) ならびに、コアの中心間距離とトランスファー積分 (b)。

さらにバンド計算を行い、 $C_{10}$ -DNT-W のカラム方向の有効質量は 0.96 と最高移動度で  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示すブレンの有効質量 0.8 に迫る非常に小さな値を有し、高移動度を示すことが大いに期待された。

そこで、溶液から高い配向性の結晶薄膜を自己組織的に成長させる手法としてエッジキャスト法を適用した。本手法を  $C_{10}$ -DNT-W に適用したところ、単分子レベルのステップが見えるほど平坦で高品質な単結晶薄膜が  $100 \mu\text{m}$  以上で形成された (図 4a)。これに電極を蒸着しトランジスタを測定したところ、最高で移動度  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を達成した (図 4b)。

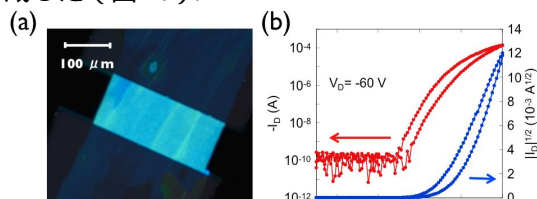


図 4.  $C_{10}$ -DNT-W の塗布結晶膜 (a) ならびにトランジスタの伝達特性 (b)。

このように、半導体コアの特性を活かしつつ、塗布プロセスを可能とし、移動度  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を実現する材料の創成に成功した。実際に、真空蒸着法により成膜した  $C_{10}$ -DNT-W の多結晶膜が移動度  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度であったことから、配向性の高い結晶膜を用いることにより、従来の有機半導体多結晶薄膜を用いた技術よりも 5 倍程度の高性能化を実現した。

さらなる研究の展開として、W 字型分子の特異な分子軌道を活かしたポリマーへの展開も進めている。ポリマー鎖間でコア同士がズレた凝集状態を形成しても、 $t$  の値は大きく損なわれないという利点を活かした従来のものとは一線を画す高性能、高機能ポリマーの実現が期待される。

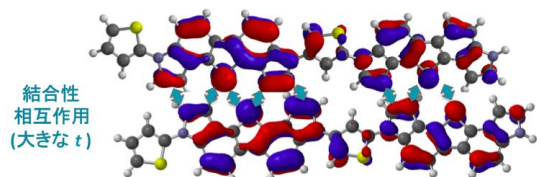


図 5. W 字型分子の特異な分子軌道を活用したポリマーユニットの HOMO。

#### 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 6 件)

三津井親彦, 岡本敏宏, 山岸正和, 鶴見淳人, 吉本和美, 中原勝正, 添田淳史, 広瀬友里, 佐藤寛泰, 山野昭人, 植村隆文, 竹谷純一, High-Performance Solution Processable N-Shaped Organic

Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase, *Adv. Mater.* 26 巻, 2014, pp. 4546-4551. (査読有)

中原勝正, 三津井親彦, 岡本敏宏, 山岸正和, 松井弘之, 上野高成, 田中祐二, 矢野将文, 松下武志, 添田淳史, 広瀬友里, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, V-Shaped Organic Semiconducting Materials with High Emission and High Mobility, *Chem. Commun.* 50 巻, 2014, pp. 5342-5344. (査読有)

三津井親彦, 岡本敏宏, 松井弘之, 山岸正和, 松下武志, 添田淳史, 三輪一元, 佐藤寛泰, 山野昭人, 植村隆文, 竹谷純一, Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d] chalcogenophenes: Comprehensive Investigation of the Effect of the Chalcogen Atoms in the Phenacene-Type -Electronic Cores, *Chem. Mater.* 25 巻, 2013, pp. 3925-3956. (査読有)

岡本敏宏, 三津井親彦, 山岸正和, 中原勝正, 添田淳史, 広瀬友里, 三輪一元, 佐藤寛泰, 山野昭人, 松下武志, 植村隆文, 竹谷純一, V-Shaped Organic Semiconductors With Solution Processability, High Mobility, and High Thermal Durability, *Adv. Mater.* 25 巻, 2013, pp. 6392-6397. (査読有)

添田淳史, 植村隆文, 岡本敏宏, 三津井親彦, 山岸正和, 竹谷純一, Inch-Size Solution-Processed Single-Crystalline Films of High-Mobility Organic Semiconductors, *Appl. Phys. Exp.* 6 巻, 2013, pp. 076503. (査読有)

中原勝正, 三津井親彦, 岡本敏宏, 山岸正和, 三輪一元, 佐藤寛泰, 竹谷純一, Single-crystal Field-effect Transistors with a Furan-containing Organic Semiconductor Having a Twisted -Electronic System, *Chem. Lett.* 42 巻, 2013, pp. 654-656. (査読有)

[学会発表](計9件)

三津井親彦, 高移動度を有する硫黄架橋 N字型屈曲パイ共役系化合物群(2): デバイス熱耐久性ならび集合体構造の温度依存性, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26-30日, 日本大学(千葉県, 船橋市)

三津井親彦, N字型屈曲パイ共役系材料が構築するナノ構造体と熱耐久性を有する有機トランジスタ, 第63回高分子討論会 2014年9月24-26, 長崎大学(長崎県, 長崎市)

三津井親彦, 熱ストレス耐久性を有する有機トランジスタに向けた屈曲 N字型パイ電子系分子, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17-20日, 北海道大学(北海道, 札幌市)

三津井親彦, N字型屈曲パイ共役系分子が構築する集合体構造と熱ストレス耐久性有機トランジスタ, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7-9日, 東北大学(宮城県, 仙台市)

三津井親彦, Facile Synthesis of V-shaped oxygen-bridged binaphthalene molecules and their applications to organic field-effect transistor, ICSM2014, 2014年6月30-7月5日, Turku, (フィンランド)

三津井親彦, Structures and charge transporting properties of V-shaped oxygen-bridged binaphthalenes organic semiconductors, MRS Spring Meeting, 2014年4月21-25日, San Francisco(米国)

三津井親彦, アルキル置換セレン架橋 V字型分子における特異な集合体構造変化, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋大学(愛知県, 名古屋市)

三津井親彦, アルキル置換セレン架橋 V字型パイ共役系分子の特異な集合体構造変化とキャリア輸送特性, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月17-20日, 青山学院大学(神奈川県, 相模原市)

三津井親彦, アルキル置換含カルコゲノフェン V字型縮環パイ共役系分子群のナノ構造体と電子機能物性, 2013年09月11-13日, 第62回高分子討論会, 金沢大学(石川県, 金沢市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三津井 親彦 (MITSUI CHIKAHIKO)  
東京大学大学院新領域創成科学研究科  
特任助教(常勤)  
研究者番号: 00615346

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし