

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810106

研究課題名(和文)自己組織化による有機半導体の分子配向制御と高性能塗布型電子デバイスの創製

研究課題名(英文)Development of high-performance organic electronic devices using self-organization of organic semiconductors

研究代表者

儘田 正史(Mamada, Masashi)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：60625854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：塗布製膜可能であり高移動度かつ大気安定という特徴を有する新規な有機半導体材料を開発し、構造とキャリア輸送性能に関する知見を得る一方、これらを用いることで高性能な有機トランジスタデバイス、さらに、有機CMOS回路やディスプレイの作製に成功した。本研究では、分子配向制御に着目し、単結晶X線構造解析などの結果とともに、材料の物性・量子科学計算・デバイス特性の関係を検証した。その結果、分子間相互作用や結晶性の改善がデバイスの高性能化に非常に重要であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The novel organic semiconductors with a high mobility, air stability and solution processability have been successfully developed, which will contribute not only to the fundamental understanding of charge transport character in the solid state, but also to develop high performance electronic circuits based on organic transistors. We focused on controlling molecular orientation and alignment, resulted in better device performances due to the improved intermolecular interactions and crystallinity.

研究分野：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 有機結晶 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機薄膜太陽電池(OPV)などの有機デバイスは、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。有機デバイス開発の歴史のごく初期には、その特性は非常に低いものであったが、新規半導体材料の創出とともにデバイス性能は格段に向上した。しかし、実用化を目指した場合、さらなる高性能(高移動度や高光電変換効率)化、溶液プロセスへの適用性、優れた安定性・再現性の獲得などが必要である。特に、有機半導体を集積化した場合、単素子に比べ移動度が1桁以上低下することから、基本性能のさらなる向上が実用化に際して強く求められる。これまでの開発では、適切な $\pi$ 電子系の構築や構造修飾が物性のチューニングを可能にしており、特に分子配向に関連した分子間相互作用や結晶性の変化とデバイス特性の相関についての知見のさらなる蓄積とそのフィードバックが求められている。

### 2. 研究の目的

機能発現の主要な過程が分子構造・電子構造および分子間での相互作用に強く依存するという観点の下、分子配向制御に着目した新規 $\pi$ 共役化合物を設計・合成する。具体的には、本質的に高移動度を示す有機半導体に自己組織化能を付与し、分子配向を制御することで、さらなる高移動度化とその分子設計指針を提供する。また、溶液からの製膜に難があるような材料についても、分子配向制御により結晶性を改善し、塗布型デバイスに適用可能であることを示す。

### 3. 研究の方法

本研究では、p型半導体とn型半導体それぞれについて高溶解性を有する新規材料を設計・合成し、溶液からの結晶化や分子配向を調査し、有機トランジスタデバイスへの応用を行った。実用的な高性能デバイスの実現も目標にしていることから、得られた新規材料は、基礎物性の評価、基本的な構造でのデバイス作製や評価の他、相補型回路の作製なども行った。構造-物性-機能の相関についての知見は、分子設計にフィードバックさせ、さらなる化合物開発への展開を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ルブレノ類縁体の開発

新規ルブレノ類縁体(図1)の合成と結晶構造解析および有機トランジスタの作製を行い、分子構造・分子配向と電荷輸送性能の相関についての知見を得た。

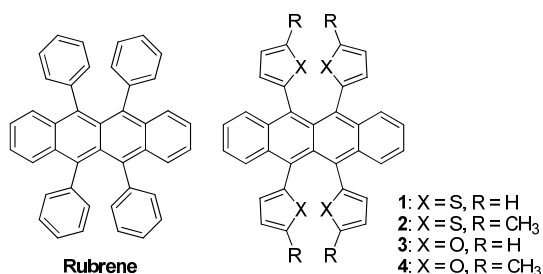


図1. 新規ルブレノ類縁体の化学構造

ルブレノは、単結晶が  $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という非常に高いホール移動度を示すことから魅力的な材料であるが、溶液から作製したルブレノ薄膜は、ほとんど電荷輸送能を示さなかった。一方、新規ルブレノ類縁体は、溶液法で作製したデバイスにおいても良好なホール輸送性を示すことを見出した。また、これらは、通常ルブレノの合成法よりも簡便な合成経路により得ることが可能であり、また、ルブレノに比べ溶液中での安定性が向上した。

単結晶構造解析から、チオフェン誘導体は、よく知られたルブレノの $\pi$ - $\pi$ スタック型のパッキング構造とは異なり、CH- $\pi$ 相互作用を有するパッキング構造を示した(図2a)。一方、フラン誘導体は、チオフェンに類似した構造と $\pi$ - $\pi$ スタック構造(図2b)の両方を示した。また、溶媒の極性によりこれらの構造を作り分けられることも見出した。それぞれのパッキング構造とデバイス性能を比較したところ、 $\pi$ スタックの構造においてより高いホール移動度を示すことが分かった。

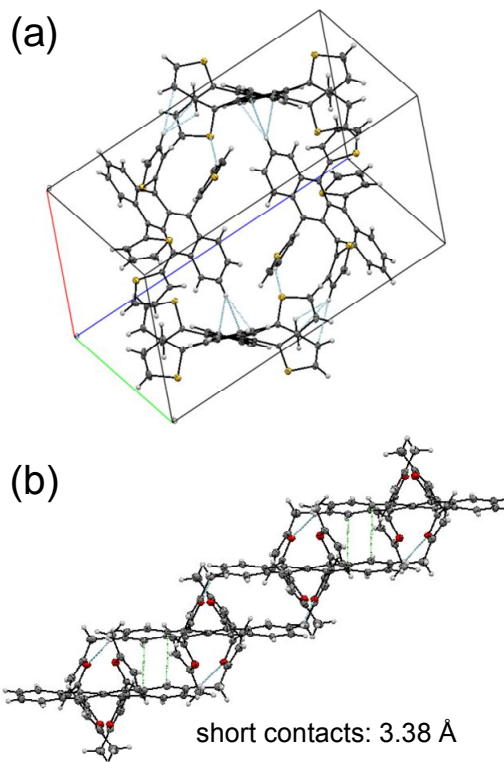


図2 ルブレノ類縁体の結晶構造

## (2) 高溶解性を示す n 型有機半導体の開発

高性能な n 型有機半導体,特に塗布プロセスにより高移動度かつ大気安定性が得られる材料は非常に数が少ない。パラトリフルオロメチルフェニル基を有する有機半導体は,優れた n 型特性を示すことが知られているが,溶解性が非常に低いことから実用性に難がある。低い溶解度は,直線状の分子形状のパラ置換体により密な構造を有することからも理解できる。そこで,末端のトリフルオロメチル基の置換位置に着目し,メタおよびオルト誘導体を合成した(図 3)。また,トリフルオロメチル基に加え,トリフルオロメトキシ基も比較対象として検討した。

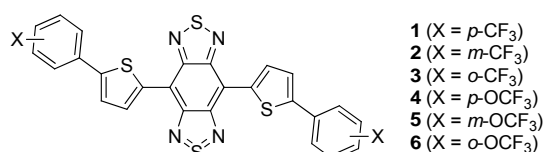


図 3. 新規 n 型材料の化学構造

初めに,合成した化合物の溶解性を調査した。パラ誘導体は,一般的な有機溶媒にほとんど溶解しなかったが,メタおよびオルト誘導体は,薄膜デバイスを作製するために必要な濃度以上の溶解性を示した。実際にメタ誘導体を用いて塗布法により作製した有機トランジスタは,パラ誘導体を用いた蒸着デバイスと同等の  $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という優れた電子移動度を示した。これは可溶性 n 型半導体材料としては非常に高い値である。また,作製した n 型有機トランジスタを大気中に保管しても移動度の低下はほとんど見られず,大気安定な n 型半導体材料であることが分かった。これらの化合物の単結晶を作製し,構造解析により分子間相互作用を調べた。メタ置換体はパラ置換体同様に,分子面内方向に非常に強い  $\text{S} \cdots \text{S}$  および  $\text{S} \cdots \text{N}$  相互作用を示し,3 次元的に大きな分子軌道の重なりを有していることが明らかとなった(図 4)。一方,オルト誘導体は異なる配向をとっており,比較的低いトランジスタ特性との相関が見られた。このようにメタ誘導体では,溶解性を高めながらも理想的な分子配向を実現しており,優れた材料の創出につながった。

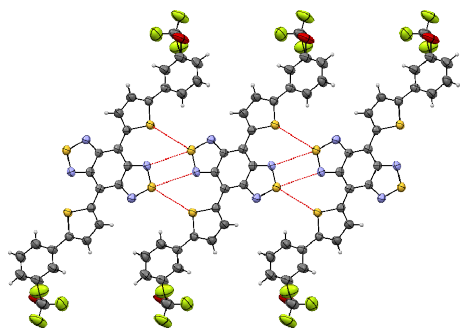


図 4 メタ誘導体の分子間相互作用

得られた材料を用いて相補型回路の作製・評価も行った(図 5)。インバータは,最低駆動電圧  $7.5 \text{ V}$  で良好に駆動し,駆動電圧  $20 \text{ V}$  時の最大ゲインは 29 を示した。これらの結果から,高性能な n 型材料の導出に成功しただけでなく,可溶性 n 型材料のための新たな分子設計指針の導出にも成功した。

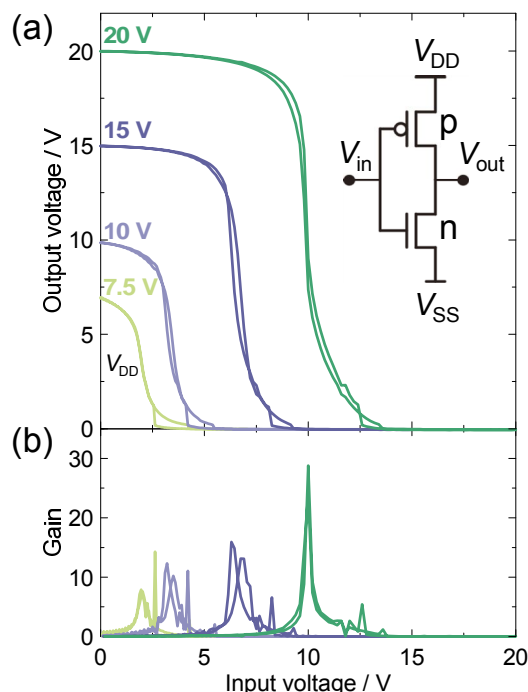


図 5. CMOS インバータ特性

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 6 件)

M. Mamada, H. Fujita, K. Kakita, H. Shima, Y. Yoneda, Y. Tanaka and S. Tokito, "Crystal structure and modeled charge carrier mobility of benzobis(thiadiazole) derivatives", *New J. Chem.* **2016**, *40*, 1403–1411. DOI:10.1039/C5NJ02302E (査読有)

M. Mizukami, S. Oku, S.-I. Cho, M. Tatetsu, M. Abiko, M. Mamada, T. Sakanoue, Y. Suzuri, J. Kido, and S. Tokito, "A Solution-Processed Organic Thin-Film Transistor Backplane for Flexible Multiphoton Emission Organic Light-Emitting Diode Displays", *IEEE Electron Device Lett.* **2015**, *36*, 841–843. DOI:10.1109/LED.2015.2443184 (査読有)

K. Sbagoud, M. Mamada, J. Marrot, S. Tokito, A. Yassar, and M. Frigoli, "Diindeno[1,2-b:2',1'-n]Perylene: a Closed Shell related Chichibabin's Hydrocarbon, Synthesis, Molecular Packing, Electronic and Charge Transport Properties", *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3402–3409. DOI: 10.1039/C5SC00652J (査読有)

M. Mamada, H. Shima, Y. Yoneda, T.

Shimano, N. Yamada, K. Kakita, T. Machida, Y. Tanaka, S. Aotsuka, D. Kumaki, and S. Tokito, "A Unique Solution Processable n-Type Semiconductor Material Design for High Performance Organic Field-Effect Transistors", *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 141–147. DOI: 10.1021/cm503579m ( 査読有 )

M. Mamada, H. Katagiri, T. Sakanoue, and S. Tokito, "Characterization of New Rubrene Analogues with Heteroaryl-Substituents", *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 442–448. DOI: 10.1021/cg501519a ( 査読有 )

〔学会発表〕(計 19 件)

南豪、儘田正史、片桐洋史、時任静士、メリティックトリミド誘導体の合成とその分子認識能、第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2015 年 6 月 6 日、宮城県仙台市、東北大学川内北キャンパス

儘田正史、片桐洋史、坂上知、時任静士、ルブレン類縁体の合成と構造および物性、第 8 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム、2014 年 11 月 21 日、佐賀県佐賀市、ホテル龍登園

渡辺翔一、儘田正史、片桐洋史、時任静士、テトラアミノナフタレン誘導体の合成とトランジスタ応用、平成 26 年度化学系学協会東北大会、2014 年 9 月 20 日、山形県米沢市、山形大学工学部

垣田一成、島秀好、米田康洋、田中康裕、儘田正史、熊木大介、時任静士、ベンゾビスチアジアゾール骨格を有する高溶解性、高移動度の新規塗布系 n 型有機 TFT、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17 日、北海道、北海道大学札幌キャンパス

水上誠、安彦美穂、立津雅弘、奥慎也、儘田正史、趙勝一、時任静士、塗布型有機 TFT を用いたフレキシブル有機 EL ディスプレイの開発、有機 EL 討論会第 18 回例会、2014 年 7 月 17 日、千葉県千葉市、千葉大学けやき会館

〔図書〕(計 1 件)

M. Mamada and Y. Yamashita "S-Containing Polycyclic Heteroarenes: Thiophene-Fused and Thiadiazole-Fused Arenes as Organic Semiconductors", in "Polycyclic Arenes and Heteroarenes: Synthesis, Properties, and Applications", Edited by Q. Miao, Wiley-VCH, **2015**, Chapter 11 pp. 277–308.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 6 件)

名称：テトラセン誘導体及びその合成方法並びにそれを用いた有機エレクトロニクスデバイス

発明者：儘田正史、坂上知、時任静士、片桐

洋史

権利者：国立大学法人山形大学

種類：特許

番号：特願 2014-077476

出願年月日：2014 年 4 月 4 日

国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

儘田 正史 (MAMADA, Masashi)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60625854