

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06135

研究課題名(和文)水素結合型有機半導体を用いた有機トランジスタ

研究課題名(英文)Organic transistors based on hydrogen-bond-functionalized organic semiconductors

研究代表者

東野 寿樹(Higahino, Toshiki)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：30761324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子系有機化合物であるベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)骨格を基盤として、水素結合能を有する置換基を導入した新規化合物群の合成に成功した。合成した新規分子は結晶中でヘリンボーン構造をもつ一方で、その薄膜構造は立体効果と水素結合相互作用によって制御され、その分子配列がトランジスタ特性を決定づけていることを示した。

また、合成した新規分子を無機アニオンと組み合わせて作成した電荷移動塩は、水素結合相互作用によって制御された分子配列を構築した。これによって、電子構造の次元性が向上し、BTBT系有機伝導体における金属的な電気伝導性の安定化に成功した。

研究成果の概要(英文)：New benzothienobenzothiophene (BTBT) derivatives tailored by incorporating two adjacent substituent groups having hydrogen-bonding ability at the 2,3- and 2,3,7,8-positions have been synthesized. The methoxy-substituted BTBT derivatives form a lamellar herringbone packing structure in the crystal, while the thin-film morphologies of each derivatives depend on the side-chain effect of the introduced methoxy groups and strongly influence the transistor properties. In addition, the hydroxy-substituted BTBT derivative produces a charge-transfer salt, in which the introduced hydroxy groups form a hydrogen-bonded chain structure with counter anions. This unique structural feature effectively increases the dimensionality of the electronic structure, leading to the stabilization of metallic conducting behavior.

研究分野：有機半導体と有機伝導体の合成と物性評価

キーワード：有機トランジスタ 有機半導体 有機伝導体 水素結合 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

有機物は軽量で柔らかく、溶媒に可溶なことから大面積エリアへ印刷可能といった応用的利点を持ち、有機エレクトロニクス分野において、曲面に対応できるフレキシブルディスプレイやシート型イメージスキャナ、自動認識システム (RFID タグ)、人工皮膚などの開発が期待されている。このような次世代有機デバイスの応用展開に向け、有機トランジスタや有機太陽電池を構成する有機半導体材料の開発研究が世界的規模で近年ますます盛んに行われている (例えば *Special Issue on Organic Electronics, Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1805-1954.)。

有機トランジスタの活性層となる有機半導体として、チエノアセン骨格が近年注目を集めている (K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347.)。代表例であるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体は、高周波応答に必要とされる $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高いキャリア移動度を示し (H. Minemawari *et al.*, *Nature* **2011**, *475*, 364; H. Iino *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6828.)、有機トランジスタの実用化や応用展開を見据えた研究が勢いを増している。一方で、長期間使用した際の耐久性や熱・酸素に対する安定性にはまだ課題が残されており、封止技術もさることながら化学的に安定な有機半導体の開発が重要視されている。

このような背景のもと、申請者らは有機半導体の化学的相互作用を用いた非結合性ネットワークの構築が、デバイス安定性の向上に有利に働くことを見出してきた (*J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1588; *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3569.)。特に、水素結合は有機分子の熱的安定性の向上にも寄与するため、水素結合型の有機半導体のさらなる追究によって耐久性・安定性に優れた材料開発につながる事が期待される。

2. 研究の目的

本研究課題では、耐久性や安定性に優れた有機トランジスタの開発を目的とし、水素結合相互作用に基づく強固な分子配列を有する有機半導体材料の合成を行う。水素結合型有機半導体分子の基礎物性を調べるとともに、固体中の水素結合様式・分子配列・電子構造を調べ、有機トランジスタにおけるデバイス物性と合わせて考察することで、水素結合型有機半導体の機能物性と物質探索における有益な知見を蓄積する。

3. 研究の方法

(1) 標的化合物の合成と基礎物性評価

水素結合能を有する芳香族化合物であるカテコールをベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 骨格に組み込んだ新規な π 電子系有機分子 BTBT(OH)₂ および BTBT(OH)₄ を設計した。まず、これらの新規 BTBT 誘導体を合成し、結晶構造と基礎物性を調査する。

水素結合に基づく分子配列や電子状態の変化による電子供与性を調べ、無置換体、二置換体、四置換体を比較検討することで、BTBT 骨格への水酸基の導入効果を検討する。特に、水酸基の置換数に応じた水素結合ネットワークの変化、それに起因する BTBT 骨格同士の分子間相互作用への影響に興味をもたれる。

(2) 製膜条件の検討と薄膜評価

基板の表面処理および有機半導体の製膜条件を変えて薄膜を作製し、その薄膜構造を調べ結晶構造と比較することで、界面特性が分子配列に及ぼす影響を定性的に評価する。基板としては表面に熱酸化膜を形成した Si/SiO₂ または Al/Al₂O₃ を用い、種々のシランカップリング剤や高分子材料で表面処理することで、表面エネルギーと化学的相互作用を大きく変化させる。その上に BTBT 誘導体を製膜し、薄膜 X 線回折 (XRD) 測定や原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により薄膜構造を明らかにする。

(3) トランジスタ素子の作製と評価

前項で作製した多結晶薄膜と単結晶を活性層とし、金属材料や電荷移動錯体を用いてソースドレイン電極を形成することで、トランジスタ素子を作製する。得られたデータを薄膜 X 線回折による構造解析結果と照らし合わせることで、分子配列とトランジスタ特性との構造-物性相関を調べる。耐久性や安定性の評価については、真空下の測定結果をベースに大気暴露、繰り返し測定、時間経過による特性変化を測定する。

4. 研究成果

平成 27 年度

水素結合能を有する芳香族化合物であるカテコールをベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 骨格に組み込んだ新規な π 電子系有機分子 BTBT(OH)₂ および BTBT(OH)₄ の開発に取り組んだ。市販の材料から 6 段階の反応で、BTBT(OH)₂ および BTBT(OH)₄ の合成をそれぞれ達成した。BTBT(OH)₂ は単離後も比較的安定に存在するが、BTBT(OH)₄ は化学的に不安定であり、合成後の物性評価には適さなかった。BTBT(OH)₂ の電子供与性を DFT 計算と電気化学的測定から確認した。BTBT(OH)₂ のアセトン/ジクロロメタン溶液から得られた結晶について構造解析を行ったところ、[BTBT(OH)₂]₂·H₂O の組成で水分子を含んでいることが明らかとなった。分子配列は大きな二面角 (124.8°) を伴うヘリンボーン (θ) 構造に分類されるが、斜め方向の短い硫黄-硫黄短距離接触により二次元相互作用を保っている。また、 θ 型配列から明らかかなように、BTBT(OH)₂ は二次元層内で head-to-head 様式で均一に積層している。このような分子配列の制御については、BTBT(OH)₂ のカテコール部位と水分子を介

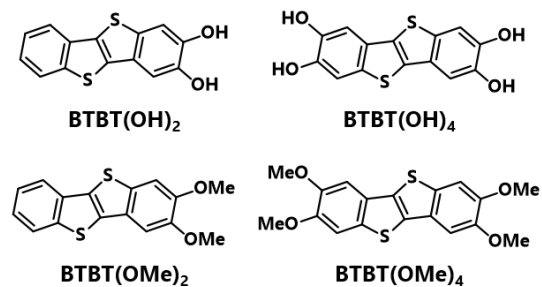
する二次元的なO-H...O水素結合の形成が大きく寄与していると考えられる。

BTBT(OH)₂の単結晶および薄膜を用いてトランジスタ特性の評価を行った。表面に熱酸化膜を形成したSi/SiO₂基板を用い、ヘキサメチレンジシラザン (HMDS), オクタデシルメトキシシラン (OTMS), ポリスチレン (PS) で表面修飾した後、真空蒸着法とスピコート法を用いて製膜を検討したが、均質な薄膜の形成が困難であった。一方で、[BTBT(OH)₂]₂·H₂Oの単結晶を基板に貼り付け、カーボンペーストでソースドレイン電極を形成したトップコンタクト型のトランジスタ素子は、ゲート変調を示さなかった。そこで、「研究が当初計画どおりに進まない時の対応」に従い、BTBT(OH)₂を電子ドナーに用いた水素結合型有機伝導体の開発に着手した。

BTBT(OH)₂のジクロロメタン溶液に対して、電解質の存在下、電解結晶成長させることで、黒色針状結晶 beta-[BTBT(OH)₂]₂ClO₄を得た。単結晶 X 線構造解析から組成を確認し、分子配列を明らかにした。BTBT(OH)₂は head-to-tail 様式で均一に積層し、カラム構造を構築している。カラム間方向において、カテコール部位と ClO₄ アニオン間の O-H...O 水素結合の形成が確認され、分子配列の制御・安定化に寄与していることが示唆された。この分子配列に基づいて、拡張ヒュッケル法により隣接分子間のトランスファー積分を計算した。カラム内には、π-π 相互作用に起因する大きな遷移積分が存在し、それに加えてカラム間方向にも有意な相互作用を有している。強束縛近似に基づいたバンド計算では、波打ったフェルミ面が示され、バンド幅 0.4 eV 程度の擬一次元的な電子構造の形成が示唆された。四端子法で電気抵抗率の温度依存性を測定した。比較的低い室温抵抗率 (5.5×10⁻³ Ω cm) を示し、室温以下では金属的に振る舞い、60 K 以下において数 meV の活性化エネルギーを伴う絶縁化が観測された。以上の結果は、BTBT 系分子性伝導体において、水素結合の導入によって次元性の向上および金属挙動の安定化を達成したとして、国際誌の *Inside Back Cover* に採択された (T. Higashino *et al.*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3426.)。

次に、BTBT(OH)₂ および BTBT(OH)₄ に替わるトランジスタ材料として、メトキシ置換 BTBT 誘導体 (二置換体: BTBT(OMe)₂, 四置換体: BTBT(OMe)₄) を開発した。これらの誘導体は、①BTBT 骨格の反応不活性部位にも置換基を有する、②隣接部位に置換基が並んで存在する、という特徴を有している。DFT 計算と電気化学的測定から、電子供与性の向上を確認した。酢酸エチル溶液から得られたそれぞれの単結晶において構造解析を行った結果、両誘導体ともにヘリンボーン構造を有していることが明らかとなった。このうち、BTBT(OMe)₄ のメトキシ基は隣接分子間で

C-H...O 相互作用のネットワークを構築しているのに対し、BTBT(OMe)₂ はそのような短距離接触を有していない点が対照的となっている。真空蒸着法で作製した薄膜において、BTBT(OMe)₄ は、バルクと同様の分子配列を構築し、良好な p 型トランジスタ特性を示した。その一方で、BTBT(OMe)₂ は基板表面に依らず非晶質な薄膜を形成し、ゲート変調を示さなかった。以上の結果は、隣り合ったメトキシ基の置換基効果が薄膜のモルフォロジーに影響し、トランジスタ特性を決定していることを示唆している。



新規 BTBT 誘導体

平成 28 年度

最終年度である 2 年目は、①前年度に開発した水素結合型 BTBT 系擬一次元有機伝導体 beta-[BTBT(OH)₂]₂ClO₄ における低温での絶縁化の起源についての調査、②これに空間的自由度を組み込んだ擬二次元有機伝導体 lambda-[EDO-BTBT(OH)₂]₂ClO₄ の合成と構造物性評価、③前年度に開発したメトキシ置換 BTBT(OMe)₂ および BTBT(OMe)₄ について、デバイス作製条件の最適化とその考察を行った。

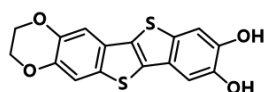
①については、まず、室温金属相と低温絶縁相における単結晶 X 線構造解析実験を試みた。その結果、beta-[BTBT(OH)₂]₂ClO₄ の室温相 (293 K) と低温相 (4 K) において同形構造が得られ、絶縁化する 60 K 付近においても構造相転移は生じていないことが示唆された。また、衛星反射も観測されなかったことから、電荷不均化による影響も考えにくい。これはラマン分光測定 of 温度依存性からも支持されている。ESR 分光測定の結果、絶縁化温度近傍において静磁化率の減少に伴う線幅の急激な増加が観測された。したがって、構造相転移・電荷不均化ではなく、磁気的なゆらぎもしくは短距離秩序の形成によって絶縁化が生じていることが示唆された。

②については、前年度の知見を基に、水素結合型 BTBT 系伝導体における次元性のさらなる拡張を試みた。すなわち、分子骨格の空間的自由度に着目し、BTBT(OH)₂ 分子にエチレンジオキシ基などの飽和六員環を導入したドナー分子を設計した。市販の材料から 6 段階の反応で EDO-BTBT(OH)₂ を合成した。EDO-BTBT(OH)₂ のジクロロメタン溶液に対

して、電解質の存在下、電解結晶成長させることで、黒色針状結晶として新規電荷移動塩 λ -[EDO-BTBT(OH)₂]₂ClO₄ を得た。X 線構造解析とバンド計算の結果、空間的自由度と水素結合形成により制御された分子配列を構築し、より二次元的に広がった電子構造を得ることに成功した。

③については、薄膜および単結晶デバイスについて作製条件を検討した結果、BTBT(OMe)₂ は基板表面に依存せずトランジスタ特性を示さなかったのに対し、BTBT(OMe)₄ は基板表面に依存してトランジスタ特性が向上した (HMDS<OTMS<PS)。これにより、置換基同士の水素結合形成と立体効果に基づく構造—物性相関についてより詳細な知見が得られた。

これらの結果は、投稿論文としてまとめ報告する予定である。



EDO-BTBT(OH)₂

新規 BTBT 誘導体

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 7 件)

- ① Toshiki Higashino, Akira Ueda, Junya Yoshida, Hatsumi Mori, Improved stability of a metallic state in benzothienobenzothiophene-based molecular conductors: an effective increase of dimensionality with hydrogen bonds, *Chemical Communications*, 査読有, vol.53, 2017, pp.3426–3429.
DOI: 10.1039/c7cc00784a
- ② Ryonosuke Sato, Masaki Dogishi, Toshiki Higashino, Tomofumi Kadoya, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Charge-Transfer Complexes of Benzothienobenzothiophene with Tetracyanoquinodimethane and the n-Channel Organic Field-Effect Transistors, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, vol.121, 2017, pp.6561–6568.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00902
- ③ Toshiki Higashino, Masaki Dogishi, Tomofumi Kadoya, Ryonosuke Sato, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Air-Stable n-Channel Organic Field-Effect Transistors Based on Charge-Transfer Complexes Including Dimethoxybenzothienobenzothiophene and Tetracyanoquinodimethane Derivatives, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, vol.4, 2016, pp.5981–5987.
DOI: 10.1039/c6tc01532h

- ④ Chika Fujisue, Tomofumi Kadoya, Toshiki Higashino, Ryonosuke Sato, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Air-Stable Ambipolar Organic Transistors Based on Charge-Transfer Complexes Containing Dibenzopyrrolopyrrole, *RCS advances*, 査読有, vol.6, 2016, pp.53345–53350.
DOI: 10.1039/c6ra10606d
- ⑤ Minoru Ashizawa, Naoaki Masuda, Toshiki Higashino, Tomofumi Kadoya, Tadashi Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, Takehiko Mori, Ambipolar Organic Transistors Based on Isoindigo Derivatives, *Organic Electronics*, 査読有, vol.35, 2016, pp.95–100.
DOI: 10.1016/j.orgel.2016.05.013
- ⑥ Toshiki Higashino, Olivier Jeannin, Tadashi Kawamoto, Dominique Lorcy, Takehiko Mori, Marc Fourmigué, A Single-Component Conductor Based on a Radical Gold Dithiolenene Complex with Alkyl-Substituted Thiophene-2,3-dithiolate Ligand, *Inorganic Chemistry*, 査読有, vol.54, 2015, pp.9908–9913.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01678
- ⑦ Yasuhiro Kiyota, Tomofumi Kadoya, Kaoru Yamamoto, Kodai Iijima, Toshiki Higashino, Tadashi Kawamoto, Kazuo Takimiya, Takehiko Mori, Benzothienobenzothiophene-Based Molecular Conductors: High Conductivity, Large Thermoelectric Power Factor, and One-Dimensional Instability, *Journal of American Chemical Society*, 査読有, vol.138, 2016, pp.3920–3925.
DOI: 10.1021/jacs.6b01213

[学会発表] (計 12 件)

- ① Toshiki Higashino, Junya Yoshida, Akira Ueda, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Hiromichi Yamakawa, Tatsuya Miyamoto, Hiroshi Okamoto, Kaoru Yamamoto, Hatsumi Mori, Synthesis, Structures and Physical Properties of A Quasi-One-Dimensional Molecular Conductor Based on Hydrogen-Bond-Functionalized Benzothienobenzothiophene, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016), Sendai International Center (Sendai, Japan), 2016.
- ② Toshiki Higashino, Akira Ueda, Hatsumi Mori, Symmetric and Asymmetric Methoxy-substitution on BTBT: Steric and Hydrogen-bonding Interactions, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals in 2016 (ICSM2016), Guangzhou Baiyun International Convention Center (Guangzhou, China), 2016.

- ③ 東野 寿樹, 上田 顕, 熊井 玲児, 村上 洋一, 森 初果, 水素結合型新奇 BTBT 系有機伝導体の構造と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学 日吉キャンパス (横浜, 神奈川), 2017.
- ④ 横森 創, 東野 寿樹, 上田 顕, 森 初果, メトキシ基を有する金属ジチオレン錯体を基盤とした新規分子性導体の合成, 構造および物性, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学 日吉キャンパス (横浜, 神奈川), 2017.
- ⑤ 飯嶋 広大, Yann Le Gal, Agathe Filatre-Furcate, 東野 寿樹, Dominique Lorcy, 森 健彦, 含硫黄有機半導体を用いた大気安定ヘテロ接合アンバイポーラトランジスタ, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜 (横浜, 神奈川), 2017.
- ⑥ 東野 寿樹, 上田 顕, 森 初果, 水素結合型新奇 BTBT 系有機伝導体の合成と物性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸ファッションマート (神戸, 兵庫), 2016.
- ⑦ 飯嶋 広大, Yann Le Gal, Agathe Filatre-Furcate, 東野 寿樹, Dominique Lorcy, 森 健彦, ビロダニン誘導体を用いた n 型有機電界効果トランジスタ, 第 10 回分子科学討論会, 神戸ファッションマート (神戸, 兵庫), 2016.
- ⑧ 飯嶋 広大, Yann Le Gal, Agathe Filatre-Furcate, 東野 寿樹, Dominique Lorcy, 森 健彦, ビチアゾール誘導体を用いた大気安定 n 型有機トランジスタ, 第 77 回応用物理学秋季学術講演会, 朱鷺メッセ (新潟, 新潟), 2016.
- ⑨ Toshiki Higashino, Shohei Kumeta, Sumika Tamura, Yoshio Ando, Ken Ohmori, Keisuke Suzuki, Agathe Filatre-Furcate, Dominique Lorcy, Takehiko Mori, Air-Stable Ambipolar and n-Channel Organic Transistors with Hydrogen-Bond and Sulfur-Sulfur Network, Pacificchem2015, Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii, USA), 2015.
- ⑩ 東野寿樹, 吉田順哉, 上田顕, 小林賢介, 熊井玲児, 村上洋一, 山川大路, 宮本辰也, 岡本博, 山本薫, 森初果, 水素結合を活用した擬一次元有機伝導体 β -[BTBT(OH)₂]₂ClO₄ の構造と物性, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス (京田辺, 京都), 2015.
- ⑪ 東野寿樹, 上田顕, 森初果, 対称・非対称型 BTBT 誘導体を用いた有機トランジスタ, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス (目黒, 東京), 2015.
- ⑫ 東野寿樹, 吉田順哉, 上田顕, 森初果, カテコール部分構造を有するベンゾチエノベンゾチオフェンの合成と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス (目黒, 東京), 2015.

6. 研究組織

(1)研究代表者

東野 寿樹 (HIGASHINO, Toshiki)
 東京大学・物性研究所・特任研究員
 研究者番号：30761324