

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550038

研究課題名(和文) 電荷移動型自己組織化単分子膜による有機電子デバイスの界面ナノ空間の制御

研究課題名(英文) Control of Nano Interspace of Organic Electronic Devices by Charge Transfer Type Self-assembled Monolayers

研究代表者

小川 智 (OGAWA, Satoshi)

岩手大学・事務局・理事

研究者番号：70224102

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機電子デバイスのナノ界面空間の接合の問題を電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs: Self-assembled Monolayers)を用いた界面化学修飾により解決しようと試み、研究期間内に下記の四項目について研究成果を得た。1) 電荷移動型自己組織化単分子膜(SAMs)用分子群の設計、合成、構造解析を行った。2) SAMsの精密構造を制御し、その形成条件を確立した。3) ナノ界面空間の接合問題の理論的考察を行った。4) 有機電子デバイスの試作評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study I am going to solve the common problems of the nano-interspace of the organic electronic devices by surface treatment using the charge transfer type self-assembled monolayers (SAMs). I got results about following four items within a study period. 1) Design, synthesis, and structural characterization of the molecules for charge transfer type self-assembled monolayers (SAMs), 2) Structural characterization and formation conditions of the SAMs films, 3) Theoretical consideration of the interface problems of the nano-interspace, 4) Trial manufacture evaluation of the organic electronic devices.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学 先端機能デバイス 表面・界面物性 ナノ材料 ディスプレイ 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

近年、 π 電子系有機化合物あるいは有機金属化合物を用いた三種類の電子デバイス（三種の神器）である、有機 TFT（有機薄膜トランジスタ）、有機 EL（有機エレクトロルミネッセンス）、有機 PV（有機薄膜太陽電池）が注目されている。有機 TFT のキャリア移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、有機 EL の輝度が 200 cd/m^2 、有機 PV のエネルギー変換効率が 5% を超えるとの報告が国内外で相次ぎ、有機化合物を用いた実用的な電子デバイスの実現の可能性が示された。しかしながら、これらはチャンピオンデータであり、そのデバイスとしての安定性に欠け、実用化に向けて解決すべき問題点が多く残されている。本研究では、これらすべてに共通な問題として関わる界面問題を解決することを目的とする。

この三種類の電子デバイスに共通する界面問題は、以下の二つに大別され、いずれも有機化合物（有機半導体）と無機化合物（絶縁体基板や電極）との間のナノ界面空間の接合の問題である。これらを解決することが、伝導チャンネルを効果的にキャリアが移動できる実用的な電子デバイスの実現につながる。

- (1) 有機半導体-絶縁体（キャリア密度に関わるナノ界面空間問題）
- (2) 有機半導体-電極（電荷注入に関わるナノ界面空間問題）

残された学術的課題は、ナノ界面空間制御を、より効果的な SAMs を用いて実施することである。そのためには、単に電気双極子を有する SAMs を用いるのではなく、積極的に界面電子移動を起こすような電荷移動型 SAMs 分子群を設計、合成し、それらを用いてナノ界面空間を化学修飾し、伝導チャンネルのキャリア移動度を飛躍的に向上させる必要がある。

2. 研究の目的

(1) 研究の全体構想

本研究は、 π 電子系有機化合物あるいは有機金属化合物を用いた三種類の有機電子デバイス（三種の神器）である、有機 TFT（有機薄膜トランジスタ）、有機 EL（有機エレクトロルミネッセンス）、有機 PV（有機薄膜太陽電池）に共通するナノ界面空間の接合の問題を電荷移動型自己組織化単分子膜（SAMs: Self-assembled Monolayers）を用いての界面化学修飾により、解決しようとするものである。

(2) 本研究の具体的目的

- ① 電荷移動型自己組織化単分子膜（SAMs）用分子群の設計、合成、構造解析を行う。
- ② 電荷移動型自己組織化単分子膜（SAMs）の精密構造を制御する。

- ③ ナノ界面空間の接合問題の理論的考察を行う。
- ④ 有機 TFT、有機 EL、有機 PV を試作し、電荷移動型自己組織化単分子膜（SAMs）修飾を評価する。

3. 研究の方法

(1) 電荷移動型自己組織化単分子膜（SAMs）用分子群の設計、合成、構造解析

① 分子設計

分子設計については、十分な電子移動能を有するかについて、非経験的分子軌道計算により、ドナー型 SAMs 分子については、その HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 軌道のエネルギーレベル、アクセプター型 SAMs 分子については、その LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 軌道のエネルギーレベルを算出することにより、実施する。研究に着手するにあたり、以下の五つの化合物（ドナー型 SAMs 分子 (1) ~ (3)、アクセプター型 SAMs 分子 (4), (5)）を候補とする（図 1）。

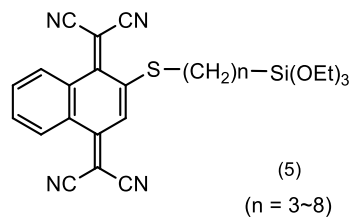
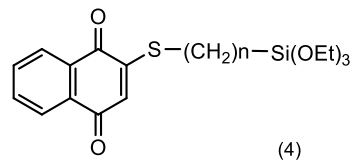
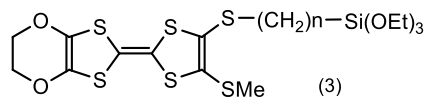
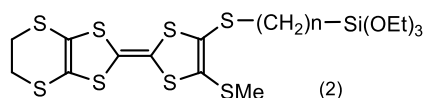
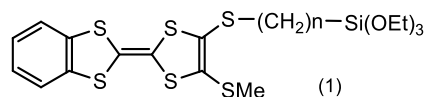


図 1 標的分子群

② 精密有機合成

標的分子群は、独自に開発した合成経路に従い、有機合成の手法により高効率で精密合成する。

③ 構造解析

合成した SAMs 分子群については、融点、赤外吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、核磁気共鳴、質量分析、元素分析、および X 線構造解析装置により、構造を確定する。

- (2) 電荷移動型自己組織化単分子膜（SAMs）の精密構造制御

シリコン酸化膜基板に電荷移動型 SAMs を溶液法により作製し、その膜構造を、接触角、斜入射 X 線構造解析、X 線光電子分光等の手法を用い決定する。また、SAMs の形成段階についても前記手法により観測し、最適な膜形成条件を確立する。膜形成段階における課題は、①SAMs を溶解する溶媒の選定、濃度、②そこへ基板を浸漬する温度、時間、③その後の基板の処理条件等、多くの要因が存在する。それらを実験計画法等の統計的手法を用いて解析し、最適な SAMs の精密構造制御を達成する。

(3) ナノ界面空間の接合問題の理論的考察

非経験的分子軌道計算により、合成を達成した SAMs 分子の長軸方向の長さを算出し、斜入射 X 線構造解析結果から実験的に得られた単分子膜の厚さとの一致を確認する。また、理論的に得られる電子移動能と電気化学的手法により実験的に得られる値との相関を検証する。

(4) 有機 TFT、有機 EL、有機薄膜 SC における、電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) 修飾の評価

三種類の有機電子デバイスの作製を行う。

一例として、有機 TFT デバイスの作製方法を示す。高ドーピングしたシリコンをゲート電極に用い、その上に SiO₂ ゲート絶縁膜と金・クロムで作製されたソース、ドレイン電極を配置し、ソース、ドレイン間の電流値を、ゲート電圧によって制御できる構造を作製する。SAMs はゲート絶縁膜上に溶液法により作製し、その膜構造は、X 線光電子分光 (XPS)、X 線反射率等により決定する。また、SAMs の形成段階についても接触角測定や XPS により観測し、最適条件の確立に役立つ。最適条件で形成した SAMs の上に超高真空下 (UHV) でペンタセンあるいはフタロシアニンを蒸着し、TFT 特性を評価する。この際、数種の SAMs におけるデバイス特性の比較評価のため、同時に同一条件で有機半導体の成膜を行い、SAMs が直接デバイスに与える影響のみを観測できるように注意する。

4. 研究成果

本研究は、 π 電子系有機化合物を用いた三種類の有機電子デバイスである、有機 TFT (有機薄膜トランジスタ)、有機 EL (有機エレクトロルミネッセンス)、有機 PV (有機薄膜太陽電池) に共通するナノ界面空間の接合の問題を電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs: Self-assembled Monolayers) を用いての界面化学修飾により、解決しようとするものである。本研究では、研究期間内に下記の四項目について研究成果を得た。

(1) 電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) 用分子設計については、十分な電子移動能を

有するかについて、非経験的分子軌道計算により、その HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 軌道のエネルギーレベルを算出し、以下の示す三つの化合物 (Ben-TTF (1), DET-TTF (2), DEO-TTF (3)) の合成に着手した (図 2)。

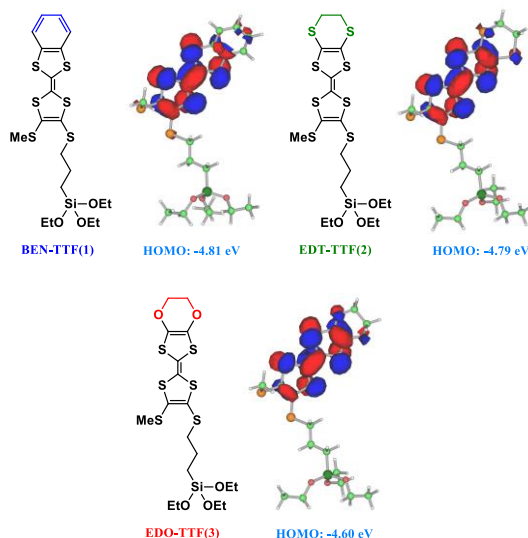


図 2 ドナー型 SAMs の最適化構造と HOMO

合成は、有機合成の手法を活用し、高効率で精密合成を達成した。一例として、ドナー型 SAMs 分子 (1) については、チオフェノールを出発物質として、芳香環を有するチオンを合成した。また、二硫化炭素を出発物質として、シアノエチル保護基を有するケトンを合成した。得られたチオンとケトンへテトラチアフルベレン (TTF) 型化合物を合成した。さらに得られた TTF 型化合物にブチルリチウム、引き続き 3-ブロモプロピルトリエトキシシランを作用させることにより、ドナー型 SAMs 分子 (1) の合成に至った。これ以外の SAMs 分子も当初の計画どおり合成に至った (図 3)。また、合成を達成した分子群については、核磁気共鳴、質量分析、単結晶 X 線構造解析等の手法を用い、その分子構造を確定した。

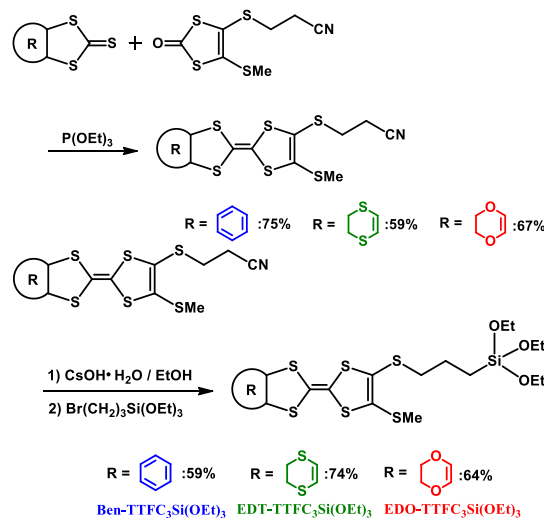


図 3 合成経路

(2) 電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) の精密構造を制御することを目的とし、シリコン酸化膜基板に電荷移動型 SAMs を溶液法により作製し (図4)、その膜構造を、接触角、斜入射X線構造解析、X線光電子分光 (XPS) 等の手法を用い決定した。

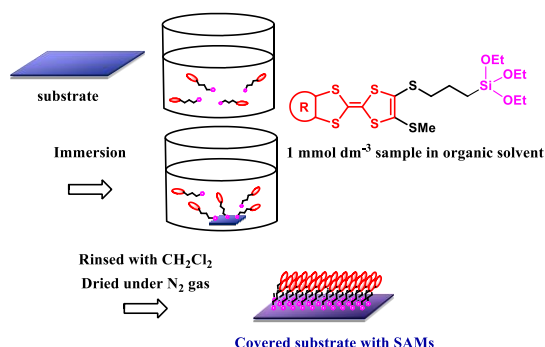


図4 SAMs 作製プロセス

XPS の S 2p スペクトルにおいて、浸漬時間が長くなるにつれて、S 2p のピーク面積が増大していることが観測された。また、Si で規格化した硫黄の存在割合と接触角の値も同様に増加した。このことから、浸漬時間が長くなるにつれて、SAMs の吸着量が増えていることが明らかになった。

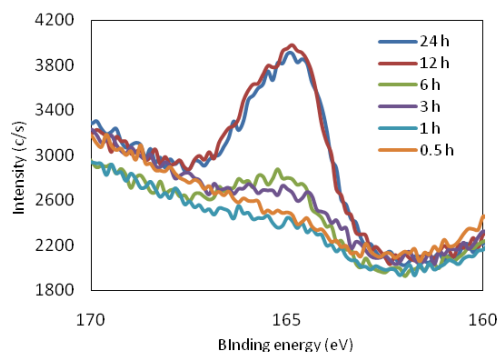


図5 XPS の S2p スペクトル

(3) ナノ界面空間の接合問題の理論的考察を行うため、非経験的分子軌道計算により、分子の長軸方向の長さを算出し、斜入射X線構造解析結果から実験的に得られた単分子膜の厚さとの一致を確認した (図6)。さらに、理論的に得られる電子移動能と、電気化学的手法により実験的に得られる値との相関についても検証した。

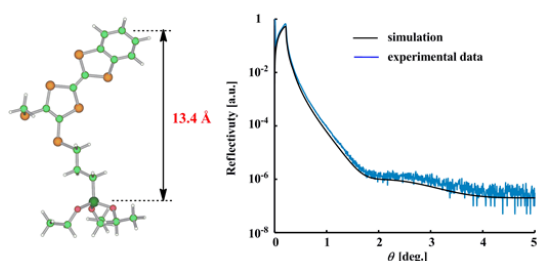


図6 分子長の理論値 (左) と実験結果 (右)

(4) 電荷移動型自己組織化単分子膜 (SAMs) 修飾による有機電子デバイスの試作評価を目的とし、有機 TFT について、基板上に所定の電極を配置し、その上に電荷移動型 SAMs を形成させ、所定のデバイス構造を作製し、その出力特性を評価した (図7)。

三種類のドナー型 SAMs 修飾有機 TFT は、HMDS 処理の値 (比較対象) と比較して、閾値電圧がマイナス側にシフトし観測された。この結果は、n 型の有機 TFT に、電子ドナー型 SAMs を組み込むことで、半導体層のキャリア密度を上昇し、キャリアが流れやすくなり、閾値電圧がマイナスシフトした。すなわち、ノーマリーオン状態が達成され、当初の考え方が正しいことが証明された (図8)。

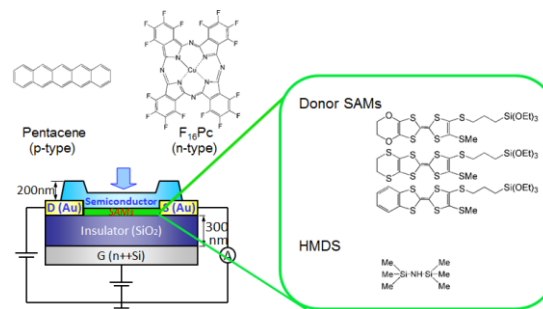


図7 有機 TFT デバイス構造

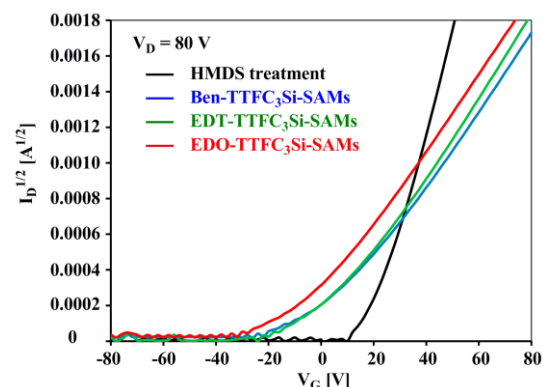


図8 出力特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ① T. Hosokai, H. Muraoka, M. Mori, R. Kurihara, S. Ogawa, N. Yoshimoto, Characterization of aryl-functionalized 2,4,6-tris(2-thienyl)-1,3,5-triazine thin films and their application to organic field-effect transistors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読あり, **53**, 01AB15-1-01AB15-6 (2013). <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.01AB15>
- ② K. Shimada, T. Higashi, Y. Gong, S. Aoyagi, Y. Takikawa, S. Ogawa, SnCl₄-Induced Unsymmetrical Cleavage of Bis(N,N-diethylcarbamoyltelluro)arylm

- ethanes: Generation of Tellurobenzaldehydes. *Heteroatom Chem.*, 査読あり, **24**, (No.6), 482-489 (2013).
DOI 10.1002/hc
- ③ H. Ito, T. Yamamoto, N. Tsushima, H. Muraoka, S. Ogawa, Organic Semiconductor Molecules with Nonaromatic Core of 1,4-Dithiin. *Chem. Lett.*, 査読あり, **42**, (No. 6), 646-648 (2013).
DOI 10.1246/cl.130129
- ④ H. Muraoka, S. Ogawa, Synthesis and Electrochemical Properties of Ferrocene Dimers and Trimers Bridged by an Oligothiophene Spacer. *Pure and Appl. Chem.*, 査読あり, **85**, (No. 4), 777-784 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-12-06-14>
- ⑤ H. Ito, T. Yamamoto, N. Yoshimoto, N. Tsushima, H. Muraoka, S. Ogawa, Synthesis and Properties of Thieno[3,2-b]Thiophene Derivatives for Application of OFET Active Layer. *Heteroatom Chem.*, 査読あり, **24**, (No. 1), 25-35 (2013).
DOI 10.1002/hc
- ⑥ S. Ogawa, S. Ohwada, M. Yoshida, H. Muraoka, Synthesis and Structural Characterization of a Novel Tellurane with Four Sulfur Ligands. *Heteroatom Chem.*, 査読あり, **22**, (No.3/4), 586-589 (2011).
DOI 10.1002/hc
- ⑦ H. Muraoka, T. Tanifuji, S. Ogawa, Systematic Synthesis and Characterization of a Series of Tetra(5-aryl-2-thienyl)thiophenes. *Chem. Lett.*, 査読あり, **40**, (No.9), 964-966 (2011).
DOI 10.1246/cl.2011.964
- ⑧ S. Ogawa, H. Kobayashi, H. Muraoka, Synthesis, Structure, and Redox Properties of, 1,1'-Bis(aryloligothieryl)ferrocenes *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and Related Elements*, 査読あり, (No.5), **186**, 1238-1245 (2011).
DOI 10.1080/10426507.2010.524178
- [学会発表] (計 26 件)
1. 村岡宏樹、窪田駿平、小川 智、ピロールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成及び物性、日本化学会第 94 春季年会、2014. 3. 27~30、名古屋大学 (愛知県)。
2. 河野富一、大橋暁香、村岡宏樹、小川 智、複素環で架橋した共役系フェノール誘導体の合成及び物性、日本化学会第 94 春季年会、2014. 3. 27~30、名古屋大学 (愛知県)。
3. 村岡宏樹、遠藤崇正、小川 智、テトラ (3-アルール-2-チエニル) チオフェン-1-オキシド及び 1,1-ジオキシド誘導体の合成及び物性、日本化学会第 94 春季年会、2014. 3. 27~30、名古屋大学 (愛知県)。
4. 村岡宏樹・森 正義・小川 智、アルール基で機能化した 2,4,6-トリ (2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性、日本化学会第 94 春季年会、2014. 3. 27~30、名古屋大学 (愛知県)。
5. 村岡宏樹、森 正義、小川 智、アリール基で機能化した 2,4,6-トリ (2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成および物性、第 40 回有機典型元素化学討論会、2013. 12. 5~7、近畿大学 (大阪府)。
6. 村岡宏樹、氏家心平、窪田駿平、小川 智、ヘテロールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性、第 43 回複素環化学討論会、013. 10. 17~19、長良川国際会議場 (岐阜県)。
7. H. Muraoka, T. Endo, S. Ogawa, Synthesis and characterization of tetra(5-aryl-2-thienyl)thiophene-1,1-dioxide derivatives, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of Chemical Society of Japan, Sep. 28-30, Tohoku University (Miyagi, Japan).
8. H. Muraoka, S. Kubota, S. Ogawa, Synthesis and characterization of aryl-functionalized X-Shaped oligothiophene derivatives with pyrrole core. International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of Chemical Society of Japan, Sep. 28-30, Tohoku University (Miyagi, Japan).
9. T. Kawano, T. Ohashi, S. Ogawa, Synthesis and properties of novel conjugated phenol derivatives bridged by heterocycles. International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of Chemical Society of Japan, Sep. 28-30, Tohoku University (Miyagi, Japan).
10. 伊藤央貴、山本達也、村岡宏樹、小川 智、チオフェン縮合型 1,4-ジチン類の合成と有機半導体への応用に関する研究、日本化学会第 93 春季年会、2013. 3. 22~25、立命館大学 (滋賀県)。
11. 村岡宏樹、森 正義、小川 智、アリール基で機能化した 2,4,6-トリ (2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性、日本化学会第 93 春季年会、2013. 3. 22~25、立命館大学 (滋賀県)。
12. 村岡宏樹、氏家心平、小川 智、ホスホールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性、日本化学会第 93 春季年会、2013. 3. 22~25、立命館大

- 学 (滋賀県)。
- 伊藤央貴、山本達也、村岡宏樹、小川 智、 π 共役拡張チオフェン縮合型 1,4-ジチイン類の合成と性質、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012. 12. 6~8、いわて県民情報交流センター (岩手県)。
 - 村岡宏樹、氏家心平、小川 智、ホスホールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性、第 42 回複素環化学討論会、2012. 10. 11~13、京都テルサ (京都府)。
 - 村岡宏樹、森 正義、小川 智、アリール基で機能化した 2,4,6-トリ (2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性、第 23 回基礎有機化学討論会、2012. 9. 19~21、京都テルサ (京都府)。
 - 村岡宏樹、森 正義、小川 智、アリール基で機能化した 2,4,6-トリ (2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性、化学系学協会東北大会、2012. 9. 15~16、秋田大学 (秋田県)。
 - S. Ogawa, Synthesis and Redox Properties of Organic-organometallic Hybrid Molecules Containing Thiophene and Ferrocene Fragments, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, May. 20-25 Kyoto University (Kyoto, Japan).
 - H. Ito, T. Yamamoto, H. Muraoka, S. Ogawa, Synthesis and Properties of Novel Distyryl Thiophene Derivative, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, May. 20-25, Kyoto University (Kyoto, Japan).
 - H. Muraoka, T. Tanifuji, S. Ujiie, S. Ogawa, Synthesis and Characterization of X-shaped Tetra(5-aryl-2-thienyl)thiophenes, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, May. 20-25, Kyoto University (Kyoto, Japan).
 - 伊藤央貴、村岡宏樹、山本達也、小川 智、新規な有機半導体分子群の合成と物性、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3. 25~28、神奈川大学 (神奈川県)。
 - 村岡宏樹、谷藤隆則、小川 智、アリール基で機能化した分岐型テトラチエニルチオフェン誘導体の合成及び物性、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3. 25~28、神奈川大学 (神奈川県)。
 - 村岡宏樹、氏家心平、小川 智、ホスホールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3. 25~28、神奈川大学 (神奈川県)。
 - 村岡宏樹、森 正義、小川 智、アリール基で機能化した 2,4,6-トリ (2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3. 25~28、神奈川大学 (神奈川県)。

- 村岡宏樹、谷藤隆則、小川 智、アリール基で機能化した分岐型テトラチエニルチオフェン誘導体の合成及び物性、第 38 回有機典型元素化学討論会、2011. 12. 7-9、石川県立音楽堂 (石川県)。
- 村岡宏樹、西川尚男、小川 智、シラン末端自己組織化単分子膜の作製と物性、第 22 回基礎有機化学討論会、2011. 9. 21~23、筑波大学 (茨城県)。
- 村岡宏樹、氏家心平、小川 智、ホスホールをコアユニットとした分岐型オリゴチオフェン誘導体の合成と物性、化学系学協会東北大会、2011. 9. 17~18、東北大学 (宮城県)。

[図書] (計 1 件)

- ① 高田十志和、村井利明、小川 智、佐藤 総一 編、化学同人、現代有機硫黄化学、2014、434 (編集 全ページ、執筆 77-119)。

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：半導体装置及び半導体装置の製造装置
発明者：吉本則之、藤代博之、小川 智
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2013-76349
出願年月日：25 年 4 月 1 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：薄膜の製造方法及び半導体製造装置
発明者：吉本則之、藤代博之、小川 智
権利者：同上
種類：特許
番号：特許第 5273429
取得年月日：25 年 5 月 24 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等
有機機能化学研究室
<http://www.chem.iwate-u.ac.jp/labo/organic/organic-function-chem.html>
学科トピックス
<http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/faculty/cbe/feature.html>
研究室探訪 Labo. Navi 有機機能化学研究室
小川 智 教授
<http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/labo/ogawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 智 (OGAWA Satoshi)
岩手大学・事務局・理事
研究者番号：70224102