

平成22年4月9日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2010

課題番号：19350092

研究課題名 (和文) 新規な有機半導体に基づく高性能有機トランジスタの創出

研究課題名 (英文) Development of High-performance Organic-field Effect Transistors Based on Novel Organic Semiconductors

研究代表者

山下 敬郎 (YAMASHITA YOSHIRO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：90116872

研究代表者の専門分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機エレクトロニクス・有機トランジスタ・有機半導体・合成化学・機能材料

1. 研究計画の概要

高性能有機トランジスタの実現のためには、革新的な有機半導体の開発が極めて重要である。本研究では新規な有機半導体の創出により高いキャリア移動度、高いオン-オフ値、低い閾値、高い大気安定性を示す高性能有機電界効果トランジスタ (OFET) (p-, n-, ambipolar 型) を開発する。(1) 有機半導体の分子設計では、半導体分子のフロンティア軌道エネルギー準位の制御を行い、トランジスタ特性と軌道準位との関係を明らかにし、閾値電圧に影響するキャリア注入の向上を図る。

(2) 高いキャリア移動度に必要な強い分子間の相互作用に向けて構造制御の研究を行い、次元性の向上を目指す。構造制御としてπスタック構造の構築、分子間電荷移動、ヘテロ原子接触を利用する。さらに界面制御を目指して、半導体分子の末端置換基により分子配列の制御を行うと同時に、ゲート絶縁層と半導体界面での相互作用を制御する。

2. 研究の進捗状況

新規な有機半導体を開発し、高性能の p 型および n 型有機トランジスタの開発に成功した。

(1) p 型 OFET では、π系を拡張したテトラシアフバレンやジピラニリデン誘導体で高性能を実現した。また、ナフトチオフェンの 2 量体であるビナフトチオフェンを新規に合成したが、この分子は HOMO-LUMO ギャップの大きいため大気安定性に優れており、大気中でのホール移動度は $0.67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

(2) n 型 OFET では平面構造が期待され

るヘテロ環をトリフルオロメチルフェニル基で置換したヘテロ環コオリゴマーを半導体として、高い電子移動度を実現した。ペンタセンジオンの誘導体では嵩高い置換基の導入でキノイド構造の安定化を図り、n 型特性を実現した。ベンゾビスチアゾール骨格は、高い電子受容性を有しており、この骨格を有する化合物が高い電子移動度 $0.77 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すことを見つけた。この化合物を用いた FET の大気安定性は非常に高く、50 日以上、大気下で駆動できた。

(3) ambipolar OFET の開発では、ジフルオロフェニル基を置換したペンタセン誘導体が大気安定性にすぐれ、ambipolar の特性を示した。さらに、分極したドナー・アクセプター型のヘテロ環化合物で新規な ambipolar 特性を実現した。

(4) ボロンを含むヘテロ環のπ共役系を開発し、高性能のトランジスタ特性を得ることができた。ジアザボロール環は、電子供与体として働き、この骨格を有するヘテロ環オリゴマーは p 型特性を示した。しかし、キノン構造を導入することで n 型特性や ambipolar 特性を示すことを初めて明らかにした。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

p 型 OFET では大気下で高いホール移動度を実現できた。この物質では単結晶構造解析が出来て、構造と物性の特性を明らかに出来た。一方、n 型半導体では大気安定で高性能を示すものがほとんどないが、当研究では大気下で高い移動度を示す 2 種類の半導体を開発できた。また、従来、3 価のボロン原子

を含む半導体は報告されていなかったが、本研究では p、n および ambipolar 半導体を開発できた。

4. 今後の研究の推進方策

これまでに得られた知見を基にして、さらに高特性の半導体を開発する。これらの物質を有機太陽電池やフレキシブルディスプレイに応用する。また、長鎖アルキル基を導入して有機溶媒に可溶性な物質として、溶液法でデバイスを作製する。

5. 代表的な研究成果

(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 5 件)

① A. Bolag, M. Mamada, J. Nishida, Y. Yamashita, Field-Effect Transistors Based on Tetraphenyldipyranilidenes and the Sulfur Analogues, *Chem. Mater.* **21**(19), 4350-4352 (2009). 査読有

② J. Nishida, Y. Fujiwara, Y. Yamashita, Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 7,14-Disubstituted Pentacene-5,12-diones Containing a Methylenequinoid Structure, *Org. Lett.*, **11** (8), 1813-1816 (2009). 査読有

③ M. Mamada, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, Anthraquinone Derivatives Affording n-Type Organic Thin Film Transistors, *Chem. Commun.*, (16) 2177 – 2179 (2009). 査読有

④ T. Nakagawa, D. Kumaki, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, High Performance n-Type Field-Effect Transistors Based on Indenofluorenone and Diindenopyrazinedione Derivatives, *Chem. Mater.*, **20** (8) 2615-2617 (2008). 査読有

⑤ M. Mamada, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, n-Type Organic Field-Effect Transistors with High Electron Mobilities Based on Thiazole-thiazolothiazole Conjugated Molecules, *Chem. Mater.*, **19** (22) 5404-5409 (2007). 査読有

[学会発表] (計 5 件)

① 小俣景子・儘田正史・西田純一・時任静士・山下敬郎、第 36 回有機典型元素化学討論会、2009 年 12 月 11 日、鳥取

② 藤田智博・西田純一・山下敬郎、キノン骨格を有するジアザボロール誘導体の合成と物性、第 36 回有機典型元素化学討論会、2009 年 12 月 11 日、鳥取

③ 中山光・西田純一・山下敬郎、新規チエノキノキサリン誘導体の合成、物性と FET、特性第 36 回有機典型元素化学討論会、2009 年 12 月 11 日、鳥取

④ 市村聡・西田純一・山下敬郎、末端置換基を導入したジインデノピラジンジオン誘導

体の合成と物性および FET への応用、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 29 日、群馬大学

⑤ 山下敬郎、高性能有機 FET を与える有機半導体の分子設計、2009 年 9 月 12 日、東京農工大

[図書] (計 5 件)

① 山下敬郎、有機トランジスタを与える複素環系有機半導体材料、化学と工業、84(1), 22-30 (2010).

② 西田純一、山下敬郎、含窒素複素環を活用した新規な有機 FET 材料の開発、化学工業、60(11), 875-882 (2009).

③ 山下敬郎、有機トランジスタ材料、有機トランジスタ材料の評価と応用 II、森健彦、長谷川達生 監修、シーエムシー出版、pp 21-31 (2008).

④ 山下敬郎、西田純一、最近のトピック、有機トランジスタを高機能化させる新しい材料、ヘテロ環縮合構造を利用した有機半導体材料の開発、化学 Vol. 63, No1, 74-75 (2008)

⑤ 山下敬郎、有機トランジスタ材料、電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用、檜山為次郎監修シーエムシー出版、pp 303-313 (2007)

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)

① ジアザボロール化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ；発明者：山下敬郎、藤田智博、杉岡尚、出願人東京工業大学および(株)クラレ、特願 2009-278733 (2009/12/8 [出願])、国内

② チエノピラジン化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ；発明者：山下敬郎、中山光、杉岡尚、出願人東京工業大学および(株)クラレ、特願 2009-278734 (2009/12/8 [出願])、国内

③ 捻れた π 共役部分を有するドナー・アクセプター型色素、及びこれを用いた色素増感型太陽電池；発明者：西田純一、山下敬郎、増子達也、出願人東京工業大学、特願 2009-211998 (2009/9/14 [出願])、国内

④ フェニレンピニレン化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ；発明者：山下敬郎、荘司貢平、杉岡尚、出願人東京工業大学および(株)クラレ、特願 2009-210751 (2009/9/11 [出願])、国内

⑤ ビスナフトチオフェン誘導体、及び電界効果トランジスタ；発明者：山下敬郎、出願人東京工業大学および(株)三井化学、特願 2008-221147 (2008/8/29 [出願])、国内