

平成 22 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19550181

研究課題名（和文）縮環系有機半導体を基盤とする高機能有機トランジスタの開発

研究課題名（英文）Organic Field-effect Transistors Based on Fused Organic Semiconductors

研究代表者

功刀 義人（KUNUGI YOSHIHITO）

東海大学・工学部・准教授

研究者番号：90243518

研究成果の概要（和文）：有機トランジスタは柔軟、大面積、低価格な電子デバイスへの応用が期待され、近年活発に研究がおこなわれている。本研究では縮環系有機半導体に注目し材料開発研究を行った。ペンタセン誘導体、フルオランテン誘導体、クリセン誘導体などの種々の新規トランジスタ材料を用いて、塗布型、蒸着型、単結晶型のトランジスタ素子などを作製し、その性能を評価した。

研究成果の概要（英文）：Organic field-effect transistors (OFETs) are promising candidates for use in flexible, large-area and low-cost electronic devices, and they have undergone extensive improvements in recent years. In this study, we investigate the characterization of solution processed, vapor deposited and single crystal OFETs based on newly developed isomeric fused  $\pi$ -conjugated compounds, pentacene, fluoranthenes and chrysenes derivatives.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：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：有機電子材料、有機半導体、有機トランジスタ

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体は次世代の電子デバイス材料として近年脚光を浴びている。その理由として現行技術である、シリコンなどの無機半導体と比較して有機材料ならではの技術的利点が幾つかあるからである。まず、半導体膜

を常温またはそれに近い条件で形成できるため、製造設備が簡単な上に製造時のエネルギー消費が少ない、また、有機半導体そのものが柔らかいため、曲げることが可能なフレキシブルデバイスとのマッチングが良いなどである。これらの利点を生かし、フレキシ

ブルディスプレイ、RFID (Radio-Frequency Identification) タグ などへの応用が可能であると期待されている。

## 2. 研究の目的

有機半導体の魅力の一つに材料の豊富さがあり、溶媒への可溶性、液晶性など様々な機能を分子に付与することが可能なほか、特性のファインチューンが行えるなどの特長がある。本研究課題では有機トランジスタ材料の開発、特に縮環系有機半導体に注目して材料開発を行うと共に、有機トランジスタ素子への応用を行う。標的分子として、「縮環系 $\pi$ 共役低分子」、「 $n$ 型有機半導体」、「単結晶用デバイス材料」を柱に新規有機トランジスタ材料の創出を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1)有機トランジスタ材料の開発

有機トランジスタ材料はまず低分子系と高分子系に分類でき、通常はそれぞれさらに  $p$  型 ( $p$ -type, ホール (正孔) 輸送材料) と  $n$  型 ( $n$ -type, エレクトロン (電子) 輸送材料) に分類されて取り扱われる。低分子系は主に真空蒸着用の材料として、高分子材料は印刷技術を利用する溶液系の素子材料として開発されることが多い。実用面では印刷系の材料の開発が望まれているが、基礎を理解するためや学術的観点からは、蒸着系、単結晶系の低分子化合物の研究も必要である。中心コア部に縮環系 $\pi$ 共役分子を配し、 $n$ 型有機半導体、単結晶用デバイス材料などの新規有機トランジスタ材料を合成する。

### (2)有機トランジスタ素子の作製と評価

#### ① 有機半導体膜の作製と構造観察

有機半導体膜の性能は、その膜を構成している有機分子の電子状態と共に、膜のモロフォロジーが重要なファクターとなってくる。主に真空蒸着法 (低分子系) やスピコート法 (高分子系) などによって様々な条件下作製した有機デバイス材料の薄膜の X 線回折、SEM、AFM 観察を行い、分子構造、膜の作製条件の変化に伴い、膜の結晶構造、微結晶の会合状態、表面状態などがどのように変化するかを観測する。

#### ② デバイス化と評価

(1) で開発し、(2) の①で膜の同定を行った物について実際にトランジスタ素子を作製し、その性能を評価する。応答速度、効率などを比較・検討する。図 1 に本研究で使用した有機トランジスタ測定装置の模式図を示す。本研究課題では物質の性能を見極めるという観点から、特殊な素子構造や素材は用

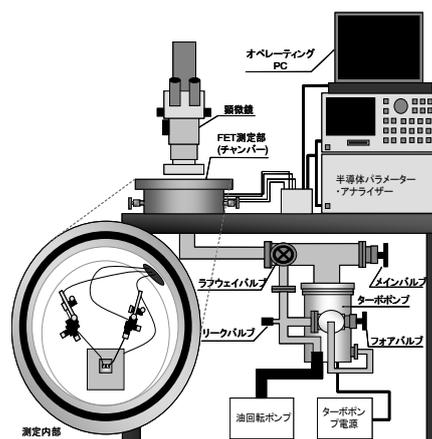


図 1 有機トランジスタ測定装置の模式図

いず、評価の確立している基本的な素子構造、素子素材を用いてデバイスを組み、その性能の評価を行う。

## 4. 研究成果

### (1)フルオランテン誘導体

これまでに無い新しい骨格の有機トランジスタ材料として、アセナフトフルオランテン誘導体を合成しその特性を調べた。アセナフトフルオランテン (AF) と 7,14 位にメトキシカルボニル基 (DMAF) やエトキシカルボニル基 (DEAF) を導入した化合物を真空蒸着法を用いて Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に析出させた後、その上に金をソース・ドレーン電極として析出させてトップ型のトランジスタ素子を作製した。これら 3 つの化合物は、中心骨格は同じで 7,14 位の置換基が異なっているだけの構造であるが、興味深い結果が得られている。無置換の AF、メトキシカルボニル基を導入した DMAF では、トランジスタ応答が全く得られなかったのに対し、DEAF では、典型的な  $p$  チャンネル駆動の応答曲線が得られた。これは、有機トランジスタ材料の分子設計をするうえで重要な指針を与えている。

図 2 に Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に蒸着したフルオランテン誘導体の X 線回折 (XRD) を示す。AF 膜では XRD のピークは観察されず、蒸着膜はアモルファス状であることが示唆された。DMAF 膜では  $2\theta = 8.9^\circ$  ( $d = 0.99$  nm) に小さなピークが観察されている。一方、DEAF 膜では、 $d = 1.12$  nm に対応するピークが 3 次回折まで観察されており、エトキシカルボニル基を分子に導入することにより、蒸着膜の配向が劇的に改善されたことを示している。また、原子間力顕微鏡 (AFM) によって有機薄膜のグレインと呼ばれる結晶状粒を観察したところ、AF 膜と DMAF 膜のグレインは大きさが不規則で、膜には大きな高低差が観察さ

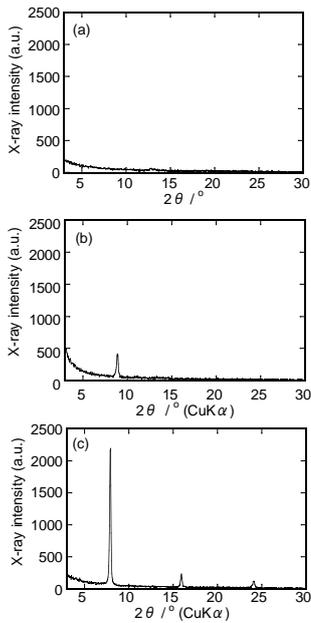


図 2 Si/SiO<sub>2</sub>基板上の (a)AF, (b)DMAF, (c)DEAF蒸着膜のXRF

れたのに対し、DEAF膜では、グレインの大きさが均一で膜の高低差も小さいことが明らかとなった。本実験結果より有機薄膜内の電子移動を向上させるためには、隣り合う分子同士の配向性の向上 ( $\pi$ 電子雲の重なり) や膜質の向上が重要であることが確認された。

### (2) 2,9-ジアルキルペンタセン

ペンタセンは最も代表的な有機トランジスタ材料である。本研究課題では2,9位にアルキル基やアルコキシ基を導入した化合物について検討を行った。全て *p* 型の半導体特性が得られ、ここでは、エチル基を導入したもの (C<sub>2</sub>-PEN) について報告する。有機半導体を  $T_{\text{sub}} = \text{室温 (rt)}$  で真空蒸着させて作製した素子では、キャリア移動は  $1.1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であったのに対し、基板温度を上げるとキャリア移動度が上昇し、 $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$  では移動度は  $4.8 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であった。この原因を調べる目的で各蒸着膜のAFM観察を行った。図3にSi/SiO<sub>2</sub>基板上に各基板温度で蒸着して作製したC<sub>2</sub>-PEN薄膜のAFMイメージ図を示す。各サンプルで微結晶グレインが観察されているが、 $T_{\text{sub}} = \text{室温}$ の薄膜のグレインの大きさは  $0.1 \mu\text{m}$  程度であるのに対し  $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$  では  $1 \mu\text{m}$  以上あるグレインも観察されている。また、テラスと呼ばれる分子レベルで平らな部分や1分子層相当の高さの段差が階段状になっている様子が観察されているのも興味深い。一般に、グレインは微結晶でありグレイン内の電子移動はグレイン間の電子移動に比べて速いとされており、その為グレインのサイズが大きい方がグレイ

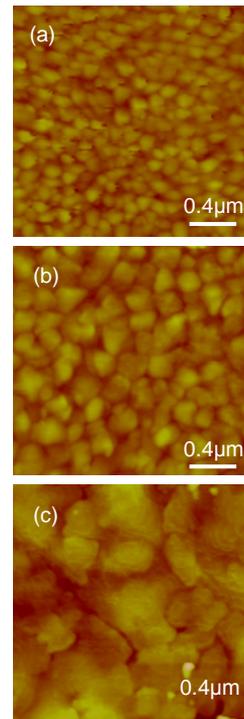


図 3 Si/SiO<sub>2</sub>基板上に各基板温度で析出させたC<sub>2</sub>-PEN薄膜のAFM : (a)  $T_{\text{sub}} = \text{rt}$ , (b)  $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$ , (c)  $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$

ンバウンダリーの数が少なくなるため素子での移動度が上昇すると考えられる。同様の基板加熱効果は2,9-ジブチルペンタセン (C<sub>4</sub>-PEN) や2,9-ジオクチルペンタセン (C<sub>8</sub>-PEN) でも観察された。キャリア移動度はアルキル基の長さと共に低くなり、C<sub>4</sub>-PENで  $4.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、C<sub>8</sub>-PENで  $8.8 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  という結果が得られた。これらの化合物はアルキル基がペンタセン平面から外れているため、アルキル基の長さが増すに従い、アルキル基の立体障害により隣り合う分子のペンタセン部の  $\pi$ 電子雲の重なりが阻害されたものと考えている。

### (3) 2,9-ジパーフルオロブチルペンタセン

*n* 型の有機半導体材料は、種類が少なくその開発が望まれている。本研究では、ペンタセンの2,9位に強い電子吸引機であるパーフルオロブチル基 (-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) を導入し、*p* 型材料であるペンタセンを *n* 型材料に変換させることを試みた。図4に2,9-ジパーフルオロブチルペンタセン (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-PEN) を用いて  $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$  の条件で作製した有機トランジスタ素子の応答曲線を示す。ゲート電圧を正に印加するとドレイン電流が増加するという、典型的な *n* チャンネル駆動の応答曲線が得られている。また、ゲート電圧を負に印加した場合にはトランジスタ応答は得られず、*p* 型半導体性は失われているものと推測される。蒸着時

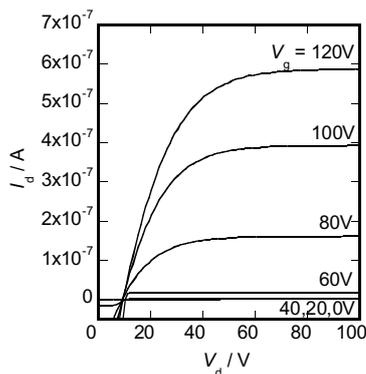


図 4  $C_4F_9$ -PENを用いて作製 ( $T_{sub}=60^\circ C$ ) した有機トランジスタ素子の  $I_d$ - $V_d$  曲線

の基板温度とドレイン・ソース電極の金属を変えて実験を行った結果、ドレイン・ソース電極として金を用いた場合にはキャリア移動度は  $10^{-6} cm^2 V^{-1} s^{-1}$  のオーダーであったのに対し、銀を電極として用いると、 $T_{sub}=60^\circ C$  では  $1.7 \cdot 10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1}$  という値が得られた。 $n$  チャンネル駆動の場合、キャリア (電子) は LUMO を移動することになる。銀の仕事関数は金の仕事関数よりも低いいため銀電極を用いた方が LUMO (最低空軌道：電子によって占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道) への電子注入障壁が少ないと予想できる。また、有機薄膜の AFM 観察を行った結果では、 $T_{sub}$ =室温と  $T_{sub}=60^\circ C$  で作製した膜のグレインサイズに大きな差は見られなかった。しかし、XRD 測定では  $T_{sub}=60^\circ C$  で作製した膜の方が  $T_{sub}$ =室温で作製した膜よりもピーク強度が強く、配向性が良いことが示唆された。基板温度の差による、トランジスタ特性の違いは膜内の  $C_4F_9$ -PEN 分子の配向性に起因していると考えている。

ペンタセンの 2, 9 位にアルキル基を導入した場合とパーフルオロアルキル基を導入した場合の各分子の電子状態を調べる目的で、Gaussian 03 プログラムを用いて、分子軌道

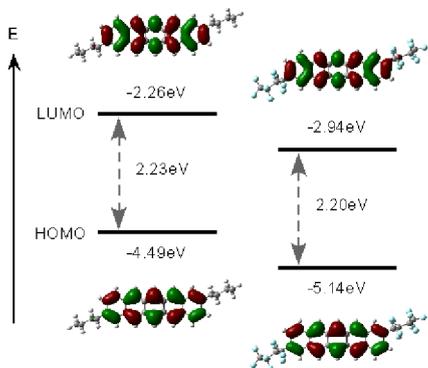


図 10  $C_4$ -PEN (左) と  $C_4F_9$ -PEN (右) のエネルギーダイアグラム

(MO) 計算 (B3LYP/6-31G(d)) を行った (図 5)。  $C_4$ -PEN の LUMO と HOMO (最高被占軌道：電子によって占有されている最もエネルギーの高い分子軌道) のエネルギーは  $-2.26 eV$  と  $-4.49 eV$  でペンタセンの値 (LUMO:  $-2.37 eV$ , HOMO:  $-4.57 eV$ ) から、約  $0.1 eV$  程度大きな値 (真空レベルに近くなる) となった。一方、  $C_4F_9$ -PEN の LUMO と HOMO のエネルギーは  $-2.94 eV$  と  $-5.14 eV$  で、バンドギャップは  $C_4$ -PEN では  $2.23 eV$ 、  $C_4F_9$ -PEN で  $2.20 eV$  とほとんど変化がないのに対し、LUMO と HOMO のエネルギーは大きく変化している。この結果、強力な電子吸引機であるパーフルオロブチル基の影響によってペンタセン環の電子雲が引き寄せられ、LUMO、HOMO 共にエネルギーレベルが深くなり、これが  $n$  性を発現した原因であると考えている。

#### (4) その他

上記フルオランテン系、ペンタセン誘導体以外にもクリセン誘導体 (論文②) の開発や延伸法を用いた分子配列制御の研究 (論文①) も行った。詳細については論文を参照して頂きたい。

以上、本研究課題では縮環系有機半導体に焦点を当てて、材料開発を行い、そのトランジスタ素子への応用を行った。新しい骨格が見つかっており、今後もこの分野での基礎研究を鋭意継続して行く。

#### 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 10 件)

- ① Y. KUNUGI, Y. YAMADA, H. HORIUCHI, H. HIRATSUKA and J. OHSHITA, OFET Characteristics of Stretched Poly(3-hexylthiophene) Films, *Electrochemistry*, 査読有, 78 (2010) 191-193
- ② Y. KUNUGI, M. IKARI, K. OKAMOTO, Chrysene Derivatives as New Organic Semiconductors for Organic Field-effect Transistors, *ECS Transactions*, 査読無, 25(26) (2010) 11-17
- ③ Y. KUNUGI, T. KOSUGE and K. OKAMOTO, Characterization of Vapor-Deposited Acenaphtho[1,2-k]fluoranthene Derivative Films as Active Layers of Organic Field-Effect Transistors, *Electrochemistry*, 査読有, 76 (2008) 865-867
- ④ Y. KUNUGI, M. IKARI, K. OKAMOTO and K.

- OGINO, Organic Field-effect Transistors Based on Vapor Deposited 2,9-Dialkylpentacene Films, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 査読有, 21 (2008) 197-201
- ⑤ K. OKAMOTO, M. IKARI and Y. KUNUGI, Synthesis and Characterization of 2,9-Bis(perfluorobutyl)pentacene as an n-Type Organic Field-effect Transistor, 査読有, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 81 (2008) 530-535
- ⑥ J. OHSHITA, D.-H. KIM, A. KUNAI, T. KOSUGE, Y. KUNUGI, A. NAKA and M. ISHIKAWA, Applications of Silicon-Bridged Oligothiophenes to Organic FET Materials, *Organometallics*, 査読有, 26 (2007) 6150-6154
- ⑦ I. DOI, E. MIYAZAKI, K. TAKIMIYA and Y. KUNUGI, Development of N-Alkyl-Substituted Bis(pyrrolo[3,4-d])tetrathiafulvalenes as Organic Semiconductors for Solution-Processible Field-Effect Transistors, *Chemistry of Materials*, 査読有, 19 (2007) 5230-5237
- ⑧ S. HONDA, E. MIYAZAKI, K. TAKIMIYA and Y. KUNUGI, Solution-Processible n-Channel Organic Field-Effect Transistors Based on Dicyanomethylene-Substituted Terthienoquinoid Derivative, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 129 (2007) 11684-11685
- [学会発表] (計 37 件)
- ① 荒井竜也、功刀義人他, ジナフトチエノチオフェン誘導体の有機単結晶トランジスタ特性, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 近畿大学
- ② 小林宣仁、功刀義人他, クリセンを基本骨格に有する化合物を用いた有機単結晶トランジスタ特性, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 近畿大学
- ③ 星野光、功刀義人他, 2,8-Diphenyl-chryceneを用いた有機トランジスタの特性評価, 2010 年春季第 57 回応用物理化学会, 2010 年 3 月 20 日, 東海大学
- ④ Y. Kunugi他, Chrysene Derivatives as New Organic Semiconductors for Organic Field-effect Transistors, 216th ECS Meeting, 2009 年 10 月 6 日, Vienna (Austria)
- ⑤ 功刀義人, 有機トランジスタ, 第 47 回湘北懇話会, 2009 年 6 月 26 日, 横浜国立大学
- ⑥ 小林宣仁、功刀義人他, クリセン誘導隊を用いた有機単結晶トランジスタ, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学
- ⑦ 小林裕幸、功刀義人他,  $\sigma$ - $\pi$  共役系化合物を用いた有機トランジスタ特性と光応答性, 第 2 回日本化学会関東支部大会, 2008 年 9 月 19 日, 群馬大学
- ⑧ 猪狩光章、功刀義人他, 2,9 位に置換基を有するペンタセン誘導体のトランジスタ特性, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学
- ⑨ Y. Yamada, Y. Kunugi 他, Molecular Orientation of Poly(3-hexylthiophene) in the Film by Use of Stretching Technique, International Symposium on Organic Reactions-2008, 2008 年 11 月 22 日, Chiayi(Taiwan)
- ⑩ M. Ikari, Y. Kunugi他, New Materials for Organic Field-effect Transistors; Acenaphto(1,2-k)fluoranthene and its Derivatives, International Symposium on Organic Reactions-2008, 2008 年 11 月 22 日, Chiayi(Taiwan)
- ⑪ D. Ikeda, Y. Kunugi他, Fabrication of Organic Transistors based on DPh-BTBT Single-crystal, International Symposium on Organic Reactions-2008, 2008 年 11 月 22 日, Chiayi(Taiwan)
- ⑫ Y. Kunugi, Materials for Organic Thin Film Transistors, International Symposium on Organic Reactions-2008, 2008 年 11 月 21 日, Chiayi(Taiwan)
- ⑬ Y. Kunugi 他, Organic Field-effect Transistors Based on 2,9-Disubstituted Pentacenes, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2008, 2008 年 10 月 14 日, Hawaii (USA)
- ⑭ 大園 侑輝、功刀義人他, 2,9-ジメトキシペンタセンを用いた単結晶有機トランジスタ, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学
- ⑮ 功刀義人, 含ヘテロ有機半導体を用いた有機トランジスタ, 日本化学会第 1 回関東支部大会, 2007 年 9 月 28 日, 首都大学東京
- ⑯ 小菅隆生、功刀義人他,  $\sigma$ - $\pi$  共役系低分子化合物における薄膜トランジスタ特性, 2007 電気化学会秋季大会, 2007 年 9 月 19 日, 東京工業大学
- ⑰ 池田大輔、功刀義人他, 縮環系有機半導体を用いた単結晶有機トランジスタの作製と評価, 第 2 回相模ケイ素材料フォーラム, 2007 年 8 月 31 日, 相模中央化学研究所

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

名称：大気安定性に優れた有機トランジスタ  
発明者：功刀義人、岡本一男、前田秀敏  
権利者：東海大学他  
種類：特願  
番号：2009-239791  
出願年月日：2009年3月26日  
国内外の別：国内

名称：クリセン骨格を有する有機化合物を用いた半導体材料  
発明者：功刀義人、岡本一男  
権利者：東海大学他  
種類：特願  
番号：2008-289317  
出願年月日：2008年11月25日  
国内外の別：国内

名称：有機半導体化合物  
発明者：功刀義人、岡本一男  
権利者：東海大学他  
種類：特願  
番号：2008-187987  
出願年月日：2008年7月21日  
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.ek.u-tokai.ac.jp/labs/kunugi-lab.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

功刀 義人 (KUNUGI YOSHIHITO)  
東海大学・工学部・准教授  
研究者番号：90243518

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし