様式C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年5月6日現在

機関番号：１５４０１
研究種目：　基盤研究（B）
研究期間：　2008　～　2010
課題番号：　２０３５００９２
研究課題名（和文）
ケイ素元素の特徴を活かした新しい分子設計に基づく新規有機トランジスタ材料の開発

研究課題名（英文）
Development of novel organic transistor materials based on new molecular design utilizing element character

研究代表者
大下　浄治（OHSHITA JOJI）
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：90201376

研究成果の概要（和文）：
ケイ素元素の特性を活かした新しい分子設計に基づいて、新規な有機薄膜トランジスタ（TFT）材料を得ることを目的とし、ケイ素架橋部を中心骨格とし、π電子系を延ばしたスターバースト型分子を合成した。真空蒸着またはスピンコート法によって薄膜を作製し、それらのトランジスタ特性を評価し、分子構造とトランジスタ特性の関連を明らかにした。また、それらの電子状態解析を各種のスペクトル、分子軌道計算などから解析し、このトランジスタ特性の構造依存性がσ－π共役の効果とπ電子系ユニットの集積の効果で説明できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：
In order to develop novel organic thin film transistor materials based on new molecular designing utilizing the characteristics of silicon element, we prepared star-burst compounds with an organosilicon core and π-conjugated wings. The thin films were prepared by vacuum deposition or spin coating and their transistor activity was investigated and the relationship between the molecular structures and the activity was demonstrated. We also studied the molecular electrnic states with respect to the spectroscopic analysis and the molecular orbital calculation and found that the transistor activity depends strongly on the degree of σ-π conjugation and stacking of the π-conjugated units.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2008年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総　計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：　化学
科研費の分科・細目：　材料化学・有機工業材料
キーワード：　機能性有機材料、元素科学、有機半導体デバイス、共役分子

１．研究開始当初の背景

これまで無機物に依存してきた電子材料を、より高機能・軽量で、環境負荷の小さい有機物に変換する研究が現在盛んに行われ

ている。その中でも、高性能の有機半導体は、フレキシブルディスプレイ、電子ペーパーなどの基盤材料である有機薄膜トランジスタへの展開が可能なため注目されている。しかし、これに利用できる材料の範囲はまだ狭く、新しいアイデアに基づく化合物探索が必要である。

ケイ素基でπ電子系を置換してやると、π電子系の電子状態に影響がでることはよく知られている。申請者は、これまで機能性新規有機ケイ素化合物開発とその特性解明に関する研究を精力的に展開し、有機化合物中で発現するケイ素元素の特異的な性質を明らかにした。特に最近は、π電子系へのケイ素基の電子的効果を活用する独創的な分子設計に基づいた新規なコンセプトによる有機電子材料の開発に力を注いできた。例えば、ビチオフェンをケイ素架橋した化合物は、電子受容性が高く、有機電界発光（EL）素子の電子輸送材料として利用できることを報告している。有機EL素子への応用が可能な高効率のホール輸送性材料の開発も行い、これらポリマー固体薄膜中での電導機構の解明も行った。また、H19年度からは、新たに有機薄膜トランジスタ（TFT）材料の開発に取り組み、右に挙げたケイ素でオリゴチオフェンを架橋した化合物やケイ素部をコアとするスターバースト型の構造を持つ化合物の真空蒸着膜が、実用レベルに近い高効率の電界効果型有機TFTのp-型活性層として利用できることを見出した。

２．研究の目的

本研究では、スターバースト型分子などの分子内ケイ素架橋π共役分子を対象として、単に高い機能の材料を合成するのではなく、材料の構造、元素の性質と、基本的な化合物・材料の物性との関係を明らかにすることで、今後の分子設計指針を示し、当該分野の発展に貢献する。

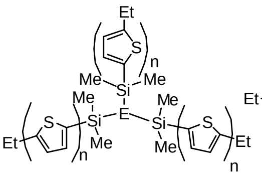
３．研究の方法

これまでの知見を基にして、よりトランジスタ活性が高いと予想される化合物を合成し、それらの物性の解明を行うとともに、それらの真空蒸着膜あるいはスピンコート膜を用いて、実際に素子化を行い、トランジスタ特性を評価する。また、溶液中または固層薄膜での光学的（吸収、発光、蛍光寿命測定）、電気化学的測定（CV）とその分析による電子状態の解明、薄膜のXRD測定による分子配向の解析、薄膜での移動度測定などを行い、機能発現の機構を明らかにする。また、半経験的、あるいは非経験的分子軌道計算を用いて電子状態の予測を行い、以上の結果を総合して、機能発現のメカニズムを解明する。

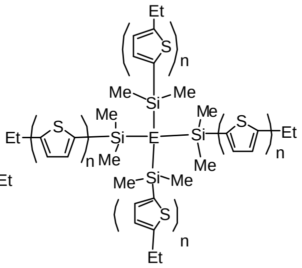
４．研究成果

ケイ素架橋π電子系化合物を各種合成し、その機能を検討した。

（1）　ケイ素架橋部を中心骨格とし、π電子系としてオリゴチオフェンを延ばしたスターバースト型分子を合成し、真空蒸着またはスピンコート法によって薄膜を作製し、それらのトランジスタ特性を評価した。その結果、ターチオフェンではケイ素架橋中心をSi-Si-Siにした方が、またクオータチオフェンでは、Si-C-Siにした方が移動度がよくなることがわかった。さらに、ケイ素基で架橋した新しい星型分子として、中心金属をゲルマニウムに変えたものを合成し、本質的に、炭素よりもケイ素、ゲルマニウムを中心元素とする方が、分子内・分子間ともに移動度が増す傾向があることが分かった。それらの電子状態解析を各種のスペクトル、分子軌道計算などから解析し、このトランジスタ特性の構造依存性がσ－π共役の効果とπ電子系ユニットの集積の効果で説明できることを明らかにした。3つのクオーターチオフェン基を炭素を中心元素としたケイ素基で架橋した化合物が、移動度0.0012 cm^2/Vs、On/Off比10000という良好な性能を持つトランジスタ材料として機能することを見出した。また、中心元素の違いによるトランジスタ特性の変化を明らかにする目的で、TRMC法による分子内移動度の測定を行ったところ、分子内移動度は、3つのターチオフェン基をE= Siで架橋した化合物が0.08 cm^2/Vsという値を示した。これは、E=Cの時の3倍で、ケイ素原子のσ軌道の寄与を示す。DFT法による分子軌道計算によって、分子間のホール移動に関する活性化エネルギーを見積もったところ、E=Siの時にもっとも低くなった。



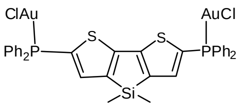
E = CH, SiMe

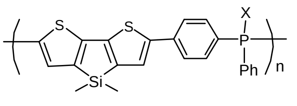


E = Si, Ge

また、π電子系としてピレン環を導入した分子が高起電圧の有機薄膜太陽電池に利用できることを見出した。

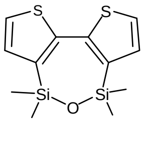
(2)　ケイ素で分子内架橋したビチオフェン（ジチエノシロール）誘導体の合成を各種検討した。残念ながらTFT特性は観測されなかったが、薄膜太陽電池材料および発光材料として有望であることが明らかになった。

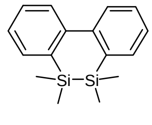




X = none or O

(3)　シロキサン架橋ビチオフェンおよびジシラン架橋ビフェニルを合成し、それらが有機半導体としてEL発光素子の電子輸送材料に利用できることを初めて見出した。また、この機能性発現のメカニズムを物性測定・分子軌道計算から明らかにした。





(4)　そのほか、ケイ素基でオリゴチオフェンを架橋して高分子化したポリ（ジシラニレンオリゴフェニレン）のトランジスタ特性を検討し、延伸によるトランジスタ特性の向上を明らかにした。

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. J. Ohshita, Y. Tominaga, T. Mizumo, Y. Kuramochi, H. Higashimura, Synthesis and Optical Properties of a Bis(diphenylphosphino)dithienosilole-Digold(I) Complex, 査読あり, *Heteroatom Chemistry*, in press.
2. J. Ohshita, Y. Kurushima, M. Arita, Y. Tominaga, T. Mizumo, Preparation and Optical Properties of Dithienosilole-arylphosphine Alternate Oligomers, 査読あり, *Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, in press.
3. J. Ohshita, Y. Hatanaka, S. Matsui, T. Mizumo, Y. Kunugi, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, J. Tibbelin, H. Ottosson, T. Takeuchi, Effects of the silicon core structures on the hole mobility of star-shaped oligothiophenes, 査読あり, *Dalton Trans.*, 39, 9314-9320 (2010).
4. J.Ohshita, Y. Hatanaka, S. Matsui, Y. Ooyama, Y. Harima, Y. Kunugi, Synthesis of star-shaped molecules with pyrene-containing pai-conjugated units linked by an organosilicon core, 査読あり, *Appl. Organomet. Chem.*, 24, 540-544 (2010).
5. A. Naka, Y. Matsumoto, T. Itano, K. Hasegawa, T. Shimamura, J. Ohshita, A. Kunai, T. Takeuchi, M. Ishikawa, Nanosized starlike molecules. Synthesis and optical properties of tris- and tetrakis[oligo(disilanylenebithienylene)dimethylsilyl]benzene, 査読あり, *J. Organomet. Chem.*, 694, 346-352 (2009).
6. J. Ohshita, Conjugated Oligomers and Polymers Containing Dithienosilole Units, 査読あり, *Macromol. Chem. Phys.*, 210, 1360-1370 (2009), invited review.
7. H. Kai, J. Ohshita, S. Ohara, N, Nakayama, A. Kunai, I.-S. Lee, Y.-W. Kwak, Disilane- and siloxane-bridged biphenyl and bithiophene derivatives as electron-transporting materials in OLEDs, 査読あり, *J. Organomet. Chem.*, 693, 3490-3494 (2008).

〔学会発表〕（計 24 件）

1. J. Ohshita, Y. Hatanaka, S. Matsui, T. Mizumo, Y. Kunugi, A. Saeki, S. Seki, J. Tibbelin, H. Ottosson, Preparation and FET Activity of Star-Shaped Oligothiophenes with an Organosilicon Core, Pacifichem 2010, Hawaii Convention Center, USA, 12 月 15－20 日（2010）.
2. 冨永勇太、有田雅一、水雲智信、大下浄治、溶液プロセスで製膜が可能な固体蛍光発光性ジチエノシロール誘導体の合成、第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム，湯河原，11 月 19－20 日（2010）.
3. 大下 浄治，松井 重典，畑中 洋祐，冨永勇太，功刀 義人，ケイ素架橋オリゴチオフェンの合成とキャリア輸送特性，第 59 回高分子討論会，札幌，9 月 15-17 日（2010），依頼講演.
4. 田中大樹，松川純也，水雲智信，大下浄治，功刀義人，ケイ素－π 電子系交互ポリマーを用いた単層カーボンナノチューブの可溶化と無機酸化物表面への固定，大阪，3 月 26-29 日，日本化学会第 90 春季年会（2010）.
5. 小林裕幸，山田裕輝，堀内宏明，平塚浩士，大下浄治，功刀義人，延伸を施した高分子半導体膜のトランジスタ特性，大阪，3 月 26-29 日，日本化学会第 90 春季年会（2010）.
6. J. Ohshita, Y. Hatanaka, S. Matsui, Y. Kunugi, Star-Shaped Molecules with Oligothiophene Units and an Organosilicon Core . Effects of the Silicon Core Structures on the FET Activity, The 4th Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science, 7 月 23－24 日，広島.

7. 大下浄治, ケイ素架橋π電子系ポリマー及びオリゴマーの合成と機能，西日本大会，愛媛，11 月 7－8 日（2009）依頼講演.
8. 松井重典，水雲智信，畑中洋祐，功刀義人，有田雅一，大下浄治，ケイ素架橋π電子系化合物の合成と有機ＦＥＴへの応用, 第28回無機高分子研究討論会, 東京, 11月5－6日（2009）.
9. 有田雅一，水雲智信，大下浄治，ジチエノシロール-アリルホスフィンポリマーの合成と発光特性，第28回無機高分子研究討論会，東京，11月5－6日（2009）.
10. 有田雅一，水雲智信，大下浄治，ジチエノシロール-アリルホスフィンポリマーの合成と発光特性，第13回ケイ素化学協会シンポジウム，佐賀，10月30－31日（2009）.
11. 松井重典，畑中洋祐，功刀義人，大山陽介，播磨　裕，大下浄治，ケイ素架橋オリゴチオフェンの有機FET への応用, 第13回ケイ素化学協会シンポジウム，佐賀, 10月30－31日（2009）.
12. J. Ohshita, Y. Hatanaka, Y. Kunugi, Star-Shaped Molecules with Oligothiophene Units and an Organosilicon Core as Organic Transistor Materials, 5th European Silicon Days, Wien, 9 月 20－22 日（2009）.
13. 今栄 一郎，高山 昭太郎，時田 大輔，大山 陽介，駒口 健治，播磨　裕，大下 浄治，オリゴチオフェンを有するポリシルセスキオキサンの合成と物性，第58回高分子討論会, 熊本, 9月16－18日（2009）.
14. 田中大樹，松川純也，岩脇友紀，大下浄治，大山陽介，播磨 裕，ケイ素-オリゴチオフェン交互ポリマーの無機酸化物への固定と色素増感太陽電池への応用，第 58 回高分子討論会，熊本，9 月 16－18 日（2009）.
15. 大下浄治, ケイ素-π電子系交互ポリマーの合成と機能，熊本，第 58 回高分子討論会，9 月 16－18 日（2009）招待講演.
16. J. Ohshita, Synthesis of FET-active Star-shaped Oligothiophenes with an Organosilicon Core, The 13th Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices, 広島，6月23-24日（2009）招待講演.
17. S. Matsui, Y. Hatanaka, Y. Kunugi, Y. Ooyama, Y. Harima, J. Ohshita, Applications of Si-linked Oligothiophenes as Organic FET Materials, The 13th Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices, 広島，6月23-24日（2009）.
18. J. Ohshita, Star-Shaped Oligothiophene Derivatives with an Organosilicon Core as Organic Transistor Materials, US-Japan Joint Workshop on Future Trends in Organic-Inorganic Nanocomposite Hybrid Materials, 兵庫, 5月12-16日（2009）.
19. 畑中洋祐，小林裕幸，功刀義人，大下浄治，ケイ素架橋オリゴチオフェンの有機FET材料への応用, 第89日本化学会春季年会，千葉，3月27−30日（2009）.
20. 大下浄治･畑中洋祐，和泉勇輝，功刀義人，小菅隆生，ケイ素架橋オリゴチオフェンの有機トランジスタへの応用，小林裕幸，第 57 回高分子討論会，大阪，9 月 24-26 日（2008）,依頼講演.
21. 大下浄治，功刀義人，σ-π 共役型化合物を用いた有機トランジスタ特性と応答性，小林裕幸，小菅隆生，畑中洋祐，和泉勇輝, 第2回日本化学会関東支部大会，桐生，9 月 18-19 日(2008).
22. 山田祐輝，堀内宏明，平塚浩士，大下浄治，功刀義人，延伸をした σ-π 系共役高分子化合物の有機トランジスタ特性，第 32 回 EOC 討論会，大阪，6 月 26-27 日 (2008).
23. J. Ohshita, Synthesis of Silicon-linked Oligothiophenes and Their Applications to Field Effect Transistors, XV International Synposium on Organosilicon Chemistry, Jeju, Korea, June 1-6 (2008), invited lecture.
24. Y. Hatanaka, Y. Izumi, T. Kosuge, H. Kobayashi, Y. Kunugi, J. Ohshita, Applications of Si-linked Oligothiophenes as Organic FET Materials, Post ISOS XV Symposium, Takasaki, June 9-10 (2008).

〔図書〕（計１件）
1. 大下浄治, 含ケイ素発光材料，ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料, 第８章, 中條善樹監修，シーエムシー ，p86－97 (2010).

〔その他〕
ホームページ等
http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgmtrls/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Research.html

６．研究組織
(1)研究代表者
大下　浄治　　(OHSHITA JOJI)
広島大学大学院工学研究院・教授
研究者番号：90201376

(2)研究分担者
播磨　裕　 (HARIMA　YUTAKA)
広島大学大学院工学研究院・教授
研究者番号：20156524

吉田　拡人　 (YOSHIDA　HIROTO)
広島大学大学院工学研究院・准教授
研究者番号：40335708

水雲　智信　 (MIZUMO　TOMONOBU)
広島大学大学院工学研究院・助教
研究者番号：90436676
(H21→H22)

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