

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750153
 研究課題名(和文) 電解重合法及び前駆体法による π 共役高分子薄膜の有機トランジスタへの新規展開
 研究課題名(英文) Organic field-effect transistors based on thin films of π -conjugated polymer formed by precursor polymer route and electrical polymerization
 研究代表者
 安田 剛 (YASUDA TAKESHI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料萌芽ラボ・主任研究員
 研究者番号：30380710

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、まずアモルファス薄膜を形成する 23 種類のアリールアミン系ポリマーを用い、有機電界効果トランジスタ (有機 FET) の作製を行った。その結果、分子構造の変化により 10^{-6} から 10^{-3} cm^2/Vs の 3 桁に渡る移動度が得られ、アモルファスポリマーの移動度向上の指針について知見を得ることが出来た。その後、更なる高移動度化を目指し、前駆体より形成したポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体薄膜の有機 FET を作製し、膜質と FET 特性の相関を見出すことが出来た。

研究成果の概要 (英文)：

Twenty-three kinds of triarylamine-based polymers, which are a new class of p-type semiconducting materials for organic field-effect transistors (OFETs), were synthesized by the Pd-catalyzed amination reaction of the corresponding aryldihalide and arylamine. All triarylamine-based polymers in this study exhibited p-channel behavior in OFETs, and field-effect hole mobilities ranged from 10^{-6} to 10^{-3} cm^2/Vs . We also fabricated OFETs based on thin films of π -conjugated polymer formed by precursor polymer route and electrical polymerization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：有機デバイス

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：導電性高分子、有機薄膜トランジスタ、有機半導体

1. 研究開始当初の背景

研究題目中の 2 種類の薄膜作製方法は、これまで膨大に培われた知見が存在し、ポリ

フェニレン、ポリピロール、ポリチオフェンが電解重合法により薄膜を形成し、高い導電率を有することは良く知られた事実であり、

優れた研究であった。しかし電解重合法による高分子材料は導電率が低くだけに着目されなかった材料も多数あるため、電解重合法によるπ共役高分子が金属並みの導体としてではなく、新奇な有機半導体として展開できる可能性がある。この分野では特に日本において先駆的な研究が行われており、若手研究者が継続していく必要があった。

2. 研究の目的

(1) 平成 20 年度の検討項目としては、研究課題の 2 種類の薄膜作製法で得られる薄膜形態として予想されるアモルファス高分子半導体薄膜での有機 FET 作製を行い、アモルファス高分子半導体の移動度の限界を見極めることに挑戦した。今回の材料は溶液よりアモルファス薄膜が形成可能なアリアルアミンポリマーを用いた。

(2) 平成 21 年度の主な検討項目としては、前駆体法より形成したポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体薄膜のトランジスタ作製、膜質観察を行い、トランジスタ特性との相関を調査した。

3. 研究の方法

(1) アモルファスポリマーを用いた有機薄膜トランジスタ
有機 FET 構造はガラス基板/ゲート金電極/パリレン C ゲート絶縁膜/アリアルアミン系ポリマー/ソース・ドレイン金電極のトップコンタクト型を用いた。

(2) 前駆体より形成した PPV 薄膜を用いた有機トランジスタ
有機 FET 基板は Si(ゲート電極)/SiO₂(絶縁膜) 基板を HMDS 処理した基板を用いた。その基板の上に前駆体をスピンコート後、熱により PPV 誘導体薄膜を形成した。その PPV 誘導体上にソース・ドレイン金電極を蒸着し、トップコンタクト型の構造を作製した。

4. 研究成果

(1) 全てのアリアルアミン系ポリマー (図 1) は正孔輸送性のトランジスタ特性を示し、その飽和電流のトランスファー特性より求めた正孔移動度は 10^{-6} から 2×10^{-3} cm²/Vs の範囲であった (表 1)。例えば多環芳香族のクリセンを導入した TSP-C32 の移動度は 5.0×10^{-6} cm²/Vs であり、ビフェニルを導入した TSP-A12 は 8.0×10^{-4} cm²/Vs であった。このように 3 桁に渡る幅広い移動度が得られたので分子構造との関係を以下に概説する。

最初に単純なトリフェニルアミンのポリマーである TSP-A02 の重量平均分子量 (Mw)

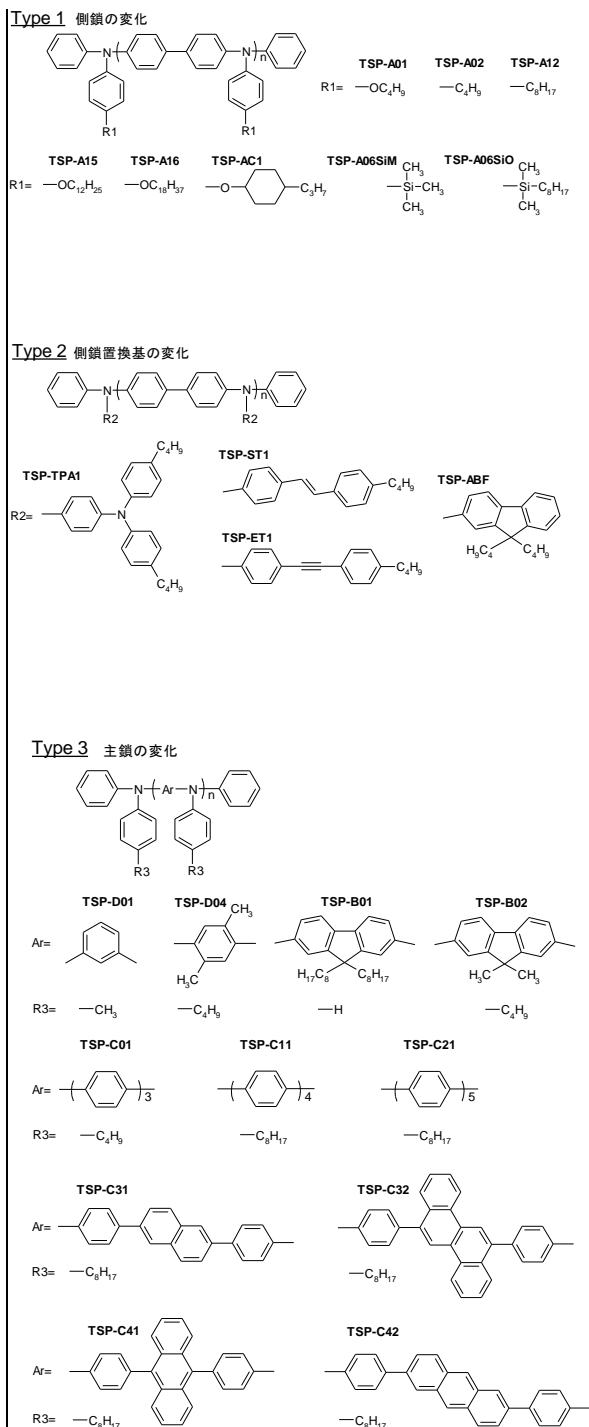


図 1 本研究で用いた 23 種類のアリアルアミン系ポリマーの構造式

と移動度の関係を調べた。その結果 Mw=5500 の場合、移動度が 7.1×10^{-4} cm²/Vs、Mw=9400 の場合、 7.4×10^{-4} cm²/Vs であり、大きな違いは見られなかった。表 1 に挙げた材料の Mw は 7300 から 24600 の範囲であり、いずれも Mw による移動度の差異は少ないと考えられ、これから比較する移動度は構造の変化に依

存していると考えても良い。

次に側鎖のアルキル鎖、側鎖の種類による移動度変化を調査した。その結果、アルキル鎖長を変えた材料では移動度に大きく影響せず、また側鎖の種類を変えた材料も移動度には大きく影響しないが、しきい値電圧に影響を及ぼしている。例えば側鎖にもトリフェニルアミンを有する材料 TSP-TPA1 では HOMO 準位が -5.09eV であり、しきい値電圧 -15V、フルオレンを有する TSP-ABF は HOMO 準位が -5.32eV であり、しきい値電圧が -45V であった。正孔注入を行うソース・ドレイン Au 電極の仕事関数が 4.7 から 5.1eV 程度であり、キャリア注入障壁が大きい程、しきい値電圧として大きな電圧が必要となることが分かる。以上までの構造と移動度の関係から、アリールアミン系ポリマーの移動度は主鎖を変化させた場合に大きく変化することが分かる。

そこで次に主鎖のフェニル基を増やした場合の移動度について記述する。ビフェニルより長いターフェニル (TSP-C01)、クォーターフェニル (TSP-C11)、キンキフェニル (TSP-C21) を有する材料は、フェニル基が増える毎に移動度が低下した。これはトリフェニルアミン系のポリマーは立体的な構造をしており、先に挙げた主鎖の長い材料が膜を形成した場合、網目構造の密度の小さい膜質となる為、移動度が低下すると考えている。主鎖に多環芳香族を導入した場合も同様で、ビフェニルの材料に比べ移動度が低下した。膜質を改善するために、窒素雰囲気下 100°C、12 時間で熱処理を行ったところ、ビフェニルの材料では移動度が大きく変化しなかったが、フェニル基を増やして主鎖を長くした材料、多環芳香族を導入して主鎖を大きくした材料では、移動度が大幅に向上した。これは移動度の大小を決める要因と仮定した材料の膜密度が向上した為と考えられる。

アリールアミン系ポリマーは良質のアモルファス膜を形成し有機 EL にも用いられるように、信頼性、再現性のある材料ではあるが、系統的な材料開発を行うことで移動度の限界は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であることが分かる。

(2) 平成 21 年度の主な成果は以下のとおりである。前駆体法より形成されるポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体を用いた有機 FET の作製を行い、測定した結果、その移動度は $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。通常の方法で重合した MEH-PPV 溶液からのスピコート膜では $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られることから、前駆体より形成した PPV 誘導体は FET 材料として適していないことが分かる。AFM 観察により、前駆体より変換した PPV 誘導体の膜は体積収縮による直径 2-3 μm 程度の細孔を数多く有していること、また通常の

表 1 アリールアミン系ポリマーの有機 FET 特性
(*)は熱処理後の値

Compound	FET hole mobility ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Threshold voltage (V)	On/off current ratio
TSP-A01	5.3×10^{-4}	-15	6.7×10^3
TSP-A02	7.4×10^{-4} (8.3×10^{-4})*	-32 (-11)*	2.5×10^3 (3.7×10^3)*
TSP-A12	8.0×10^{-4}	-41	3.3×10^3
TSP-A15	7.8×10^{-4}	-22	2.2×10^3
TSP-A16	6.4×10^{-4}	-28	6.5×10^3
TSP-AC1	1.6×10^{-4}	-5	2.0×10^2
TSP-A06SiM	1.2×10^{-4}	-54	7.3×10^2
TSP-A06SiO	5.7×10^{-5}	-59	2.8×10^2
TSP-TPA1	2.0×10^{-4}	-15	1.5×10^3
TSP-ST1	5.6×10^{-5}	-45	3.2×10^2
TSP-ET1	5.0×10^{-4}	-35	1.6×10^3
TSP-ABF	2.0×10^{-4} (4.6×10^{-4})*	-45 (-19)*	8.1×10^2 (4.4×10^3)*
TSP-D01	6.4×10^{-6}	-52	3.0×10
TSP-D04	1.6×10^{-5}	+3	1.1×10^2
TSP-B01	2.3×10^{-4}	-18	8.0×10^2
TSP-B02	3.6×10^{-4} (7.5×10^{-4})*	-6 (-4)*	5.0×10^2 (7.5×10^3)*
TSP-C01	2.4×10^{-4} (1.3×10^{-3})*	-57 (-51)*	4.6×10^2 (5.6×10^3)*
TSP-C11	1.4×10^{-4} (2.0×10^{-4})*	-28 (-29)*	1.6×10^3 (2.4×10^3)*
TSP-C21	1.8×10^{-5} (3.6×10^{-5})*	-14 (-16)*	2.1×10^2 (4.1×10^2)*
TSP-C31	1.6×10^{-4} (1.6×10^{-3})*	-55 (-50)*	1.5×10^2 (1.2×10^3)*
TSP-C32	5.0×10^{-6} (8.6×10^{-5})*	-56 (-60)*	2.2×10 (2.8×10^2)*
TSP-C41	6.1×10^{-6} (7.6×10^{-5})*	-53 (-57)*	5.7×10 (3.6×10^2)*
TSP-C42	2.5×10^{-4} (6.4×10^{-4})*	-46 (-44)*	1.1×10^3 (2.7×10^3)*

方法で重合した MEH-PPV の吸収スペクトルと比較して前駆体より形成した PPV 誘導体は短波長に吸収がある（高分子の共役長が短い）こと、以上 2 点が移動度の低下につながっていると考えられる。以上の 2 点は、変換温度の最適化を行っても改善されず、移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 台であった。前駆体より形成する π 共役高分子は、 π 共役密度の高い薄膜を形成し、高い移動度が得られると期待して研究・開発を行ったが、膜質に問題が残る結果となった。

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 5 件）

- ① H. Nagashima, M. Saito, H. Nakamura, T. Yasuda and T. Tsutsui, Organic field-effect transistors based on naphthyl end-capped divinylbenzene: performance, stability and molecular packing, Org. Electronics, Vol.11, Page 658-663 (2010) 査読有
- ② T. Yasuda, L. Han and T. Tsutsui, Fabrication of Stretch-Oriented Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Film and Its Application to Organic Field-Effect Transistors, J. Photopolym. Sci. Tech. Vol.22 Page 713-717 (2009) 査読有
- ③ T. Yasuda, T. Suzuki, M. Takahashi and T. Tsutsui, Synthesis and Carrier Transport Properties of Triarylamine-Based Amorphous Polymers for Organic Field-Effect Transistors, Chem. Lett. Vol. 38, Page 1040-1041 (2009) 査読有
- ④ T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura and T. Tsutsui, Anisotropic carrier transport properties of highly aligned oligophenylenevinyls in organic field-effect transistors, Appl. Phys. A: Vol. 95, Page 179-183 (2009) 査読有
- ⑤ T. Yasuda, K. Kashiwagi, Y. Morizawa and T. Tsutsui, Diethynyl Aryl Derivatives for P-Channel and N-Channel Organic Field-Effect Transistors, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1091 AA11-12 (2008) 査読有

〔学会発表〕（計 4 件）

- ① 安田剛、有機半導体配向薄膜の作製と有機トランジスタへの応用、情報科学用有機材料第 142 委員会、2010 年 3 月 3 日、東京理科大学森戸記念館
- ② T. Yasuda, Triarylamine-Based

Amorphous Polymers for Organic Field-Effect Transistors, Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2009 年 3 月 17 日, Sun Hotel Phoenix

- ③ T. Yasuda, Carrier transport properties of liquid crystalline π -conjugated oligomers in organic field-effect transistors, Korea-Japan Joint Forum on Organic Materials for Electronics and Photonics 2008, 2008 年 10 月 23 日, Chitose Institute of Science and Technology
- ④ 野田武史、トリアリールアミン骨格のオリゴマー及びポリマーを用いた電界効果トランジスタ特性、第 45 回化学関連支部合同九州大会、2008 年 7 月 5 日、北九州国際会議場

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：有機薄膜製造法及び該製造法を用いた有機薄膜と同該薄膜を用いた有機光電変換素子

発明者：中村浩昭、松浦正英、前田竜志、安田剛

権利者：出光興産株式会社 独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2009-239746

出願年月日：平成 21 年 10 月 16 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 剛 (YASUDA TAKESHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境・

エネルギー材料萌芽ラボ・主任研究員

研究者番号：30380710