

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2014

課題番号：22350084

研究課題名(和文)単一の有機半導体材料でのp型n型パターンニングによる集積回路作製

研究課題名(英文)Development of organic integrated circuit by patterning of p-type/n-type properties in monolithic organic semiconductor material

研究代表者

青山 哲也 (Aoyama, Tetsuya)

独立行政法人理化学研究所・内山元素化学研究室・専任研究員

研究者番号：50342738

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：溶液プロセスで成膜可能なチエノキノイド化合物を用いて、有機デバイスへの応用と構造物性相関の研究を実施しました。折り畳んでも(曲げ半径0.5 mm)、1000回曲げ伸ばししても動作するメモリー素子が開発されました。簡便な溶液プロセスで1次元的結晶では最高となる両極性型の電荷移動度を示す針状単結晶のトランジスタが開発されました。構造物性相関については、X線回折法、原子間力顕微鏡観察、量子化学計算により、有機トランジスタの電荷輸送特性と分子パッキングの相関を議論し、これらの検討により性能向上に向けた重要な知見を得られることが示されました。

研究成果の概要(英文)：Organic devices with a quinoidal oligothiophene derivative (QQT(CN)₄) have been developed and the structure-property relationship in organic semiconductor has been investigated. A simple and versatile solution-processing method based on molecular self-assembly was used to fabricate one dimensional organic single crystal microwires of QQT(CN)₄. The single crystal microwires exhibited excellent ambipolar transport properties. The molecular packing plays a key-role in a large range of organic optoelectronics devices. A combination of X-ray diffraction technique, atomic force microscopy, quantum chemical calculation and transistor characterization could provide significant insights into the interplay between molecular packing and charge transport properties in organic thin films.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体素子 有機トランジスタ チエノキノイド 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、キノイド構造を有するオリゴチオフェン誘導体 QQT(CN)₄ を用いた有機トランジスタが、高い移動度を有する両極性型の電荷輸送特性を示し、その上、光照射処理や加熱処理によって電荷タイプを p 型寄りのバイポーラ型から n 型に変換できることを確認しました。通常、ホール輸送の p 型、電子輸送の n 型、両電荷を輸送する両極性型という半導体の電荷タイプは材料と電極の組み合わせによるものであるため、光照射による電荷タイプの変換は、他に例を見ない発見でした。

これを利用して、光照射や加熱により pn 接合の形成や、p 型半導体領域と n 型半導体領域の作り分けを実施できました。p 型、n 型を作り分けたトランジスタを組み合わせることで、NAND、NOR、NOT といった論理ゲートを作製することができました。このように、単一化合物で、数 cm の基板に一つの論理ゲートを作製することに成功しましたが、単一有機半導体で電荷タイプの変換 (pn 変換) ができるという成果を活用し、その優位性を明らかにするためには、より実際のサイズと回路に応用できることを示す必要と考えました。また、このパターンニングの独自性を活かした新構造デバイスを開発することでも、pn 変換できる化合物の可能性を示すことができると考え、これらの発想により、本研究の提案に至りました。

2. 研究の目的

研究代表者らは、キノイド構造を有するオリゴチオフェン誘導体を用いた有機トランジスタが高い移動度を示し、その上、光照射や加熱によって電荷タイプが p 型寄りのバイポーラ型から n 型に変換されることを確認しました。これは他に例を見ない発見です。本研究では、この成果に微細加工技術を組み合わせ、単一材料のパターンニングによって NAND などの論理ゲートを作り込み、有機半導体集積回路を開発すること、また本パターンニング法の独自性を活かした新構造デバイスを開発することを目指しました。

また、pn 変換が他の化合物でも広く実施できるようになれば、有機デバイスへの応用の可能性が大きくなると考えられます。単一分子における物性変化には分子配列構造の変化が影響していることが推測されます。そこで、構造物性相関を追及することで、有機半導体材料の活用に向けた知見を得ることに取り組みました。

3. 研究の方法

研究協力者らとの連携により有機デバイスの開発に取り組みました。各自の強みを持ちより、薄膜等の評価を踏まえたデバイス化に取り組みました。

構造物性相関の研究に関しては、薄膜等物性評価、トランジスタ特性評価、光学分光法、

X 線回折、電子線回折、量子化学計算を組み合わせ検討し、他に原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などを援用して研究を進めました。

4. 研究成果

本研究では、溶液プロセスで成膜可能な単一の有機半導体でありながら、光照射処理や加熱処理などによって電荷輸送特性の電荷タイプ (p 型、n 型、両極性型) を変換できるチエノキノイド化合物を用いて、有機デバイスへの応用を目指しました。

研究協力者らとの連携により、非常にフレキシブルな有機デバイスの開発に取り組みました。フレキシブルな有機デバイスとして、強誘電体電界効果トランジスタ (Fe-FET) を用いた不揮発性メモリー素子を開発しました (*Nature Commun.*, **5**, 3583 (2014))。この素子では 6000 秒以上のデータ保持、100 回以上のデータ書き換えが可能であり、折り畳んでも (曲げ半径 0.5 mm)、1000 回曲げ伸ばししても、メモリーとして動作しました。またチエノキノイドの特性に基づく、p 型・n 型の両者での動作も確認されました。本チエノキノイド薄膜は長いアルキル鎖を介して積み重なっていく分子配列構造を有しているために、歪みに対する耐久性が非常に高いと推察されます。

簡便な溶液プロセスで針状単結晶のトランジスタを開発に取り組みました (*Chem. Commun.*, **51**, 5836 (2015))。QQT(CN)₄ のクロロホルム溶液をキャストし、ゆっくり揮発させることで、自発的に針状単結晶ができることが分かりました。それをヘキサミンに分散させて Si 基板に滴下することでトランジスタを作製しました。その結果、溶液プロセスによる 1 次元結晶では最高となる両極性型の電荷移動度 (ホール : 0.4 cm²/Vs、電子 : 0.5 cm²/Vs) が得られました。

pn 変換が起こる機構解明を念頭に、構造物性相関の研究に取り組みました。量子化学計算により、分子パッキングと電荷輸送特性の関係について検討しました。通常の 2 分子間における計算だけでなく、複数分子間における計算を実行しました。その結果、分子数の増大と共に、HOMO および LUMO の Splitting が増大し、LUMO の Splitting が HOMO の Splitting に近い大きさを示しました。このことは、加熱処理前のトランジスタが p 型寄りの両極性電荷輸送特性を示すというデバイスの実験結果に、よく一致しています。QQT(CN)₄ が両極性型の電荷輸送特性を本質的に有することが明らかになりました。さらに、針状単結晶の電子線回折を測定し、分子の配列方向を解析しました。加えて、量子化学計算により軌道間相互作用などを求めました。その結果、針状結晶の長軸方向には、良好な電荷移動経路があることが分かりました。このように、軌道間相互作用と結晶構造との関係から、QQT(CN)₄ 単結晶中の方位

と電荷輸送特性について検討することができ、構造物性相関に関わる知見が得られました。

加熱による分子パッキングの変化を検討するために、X線回折による解析を行いました。分子軸が基板に平行に配列し、基板面内および基板に垂直な方向のいずれでも、d-spacing が拡大することが分かりました。一方で、分子パッキングの変化に伴う、HOMO および LUMO の Splitting の変化について検討しました。その結果、2つの分子が分子軸方向に変位する場合は、HOMO と LUMO の Splitting が異なる周期で増減するため、それぞれの Splitting の大小が入れ替わる、すなわち、p 型と n 型が変換し得ることが分かりました。以上のように、分子パッキングの変化による軌道間相互作用の変化が、pn 変換の一因に該当し得ることが分かりました。

構造物性相関の研究手法を、ビスアゾメチン色素にも適用しました(*RSC Adv.*, **4**, 36729 (2014))。化合物本来の電荷輸送特性を量子化学計算により検討しました。特に、通常の 2 分子間での計算ではなく、3 次元的に配置された複数分子での計算を行いました。これにより、分子配向を考慮した計算も可能となり、電荷輸送の異方性についても検討できることが明らかになりました。この量子化学計算に加え、FET 特性評価、光学分光法、X 線回折などを駆使することで、分子パッキング構造と物性との相関を検討することが可能であり、化合物本来の特性と、フィルムの特性とを結びつける重要な知見が得られることが分かりました。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- 1) J. C. Ribierre, L. Zhao, S. Furukawa, T. Kikitsu, D. Inoue, A. Muranaka, K. Takaishi, T. Muto, S. Matsumoto, D. Hashizume, M. Uchiyama, P. André, C. Adachi, and T. Aoyama, “Ambipolar organic field-effect transistors based on solution-processed single crystal microwires of a quinoidal oligothiophene derivative”, *Chem. Commun.*, **vol. 51**, pp. 5836–5839 (2015) (highlighted in back inside cover), 査読有, DOI: 10.1039/c4cc09608h
- 2) J. C. Ribierre, Y. Yokota, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, A. Muranaka, S. Matsumoto, M. Uchiyama, and T. Aoyama, “Influence of the grain orientation on the charge transport properties of organic field-effect transistors”, *RSC Adv.*, **vol. 4**, pp. 36729–36737 (2014), 査読有, DOI: 10.1039/c4ra04964k
- 3) Richard Hahnke Kim, Hae Jin Kim, Insung Bae, Sun Kak Hwang, Dhinesh Babu Velusamy, Suk Man Cho, Kazuto Takaishi, Tsuyoshi Muto, Daisuke Hashizume, Masanobu Uchiyama, Pascal André, Fabrice Mathevet, Benoit Heinrich, Tetsuya Aoyama, Dae-Eun Kim, Hyungsuk Lee, Jean-Charles Ribierre, and Cheolmin Park, “Non-volatile organic memory with sub-millimetre bending radius”, *Nature Commun.*, **vol. 5**, 3583-1~12 (2014) (highlighted in Featured Image), 査読有, DOI: 10.1038/ncomms4583
- 4) H.-Y. Shin, J. H. Woo, M. J. Gwon, M. Barthelemy, M. Vomir, T. Muto, K. Takaishi, M. Uchiyama, D. Hashizume, T. Aoyama, D.-W. Kim, S. Yoon, J.-Y. Bigot, J. W. Wu and J. C. Ribierre, “Exciton diffusion in near-infrared absorbing solution-processed organic thin films”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **vol. 15**, no. 8, pp. 2867–2872 (2013), 査読有, DOI: 10.1039/c2cp43705h
- 5) Jean-Charles Ribierre, Kazuto Takaishi, Loic Mager, Takashi Fujihara, Tsuyoshi Muto, Masanobu Uchiyama, and Tetsuya Aoyama, “Optical and Charge Transport Properties of an Ambipolar Quinoidal Oligothiophene Derivative”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **vol. 566**, no. 1, pp. 2–7 (2012), 査読有, DOI: 10.1080/15421406.2012.701107
- 6) Jean-Charles Ribierre, Satoshi Watanabe, Mutsuyoshi Matsumoto, Tsuyoshi Muto, Daisuke Hashizume, and Tetsuya Aoyama, “Thickness Dependence of the Ambipolar Charge Transport Properties in Organic Field-Effect Transistors based on a Quinoidal Oligothiophene Derivative”, *J. Phys. Chem. C*, **vol. 115**, no. 42, pp. 20703–20709 (2011), 査読有, DOI: 10.1021/jp206129g
- 7) Jean-Charles Ribierre, Kazuto Takaishi, Tsuyoshi Muto, and Tetsuya Aoyama, “Flexible organic field-effect transistors and complementary inverters based on a solution-processable quinoidal oligothiophene derivative”, *Opt. Mater.*, **vol. 33**, no. 9, pp. 1415-1418 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.optmat.2011.03.015
- 8) Jean-Charles Ribierre, Swapan Ghosh, Kazuto Takaishi, Tsuyoshi Muto, and Tetsuya Aoyama, “Influence of gate dielectric on the ambipolar characteristics of solution-processed organic field-effect transistors”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **vol. 44**, no. 20, 205102-1~7 (2011), 査読有, DOI: 10.1088/0022-3727/44/20/205102

〔学会発表〕(計 21 件)

- 1) 青山哲也, “有機半導体材料における分子パッキング制御と光電子デバイスへの応用”, 平成 26 年度理研シンポジウム「有機エレクトロニクスの実用化に向けた次世代製造技術」, 2014 年 12 月 03 日, 理化学研究所 (埼玉県和光市)
- 2) T. Aoyama, “Control of molecular packing and grain orientation for organic optoelectronic devices”, The 14th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-14) (招待講演), 2014 年 11 月 05 日, 大阪大学銀杏会館 (大阪府吹田市)
- 3) 青山哲也, 横田裕基, 橋爪大輔, 高石和人, 内山真伸, Pascal André, 田中利彦, 松本真哉, Jean-Charles Ribierre, “フレキシブルなチエノキノイド半導体薄膜におけるラビングによる分子パッキング構造制御”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 09 月 17 日, 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市)
- 4) T. Aoyama, Y. Yokota, B.-S. Kim, T. Tanaka, D. Hashizume, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. C. Ribierre, S. Matsumoto, “Analysis of molecular packing and carrier transport in bisazomethine dye derivatives by X-ray diffraction and quantum chemical calculations”, 22nd International Conference for Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2014), 2014 年 07 月 01 日, Turku (Finland)
- 5) 横田裕基, Byung-Soon Kim, 橋爪大輔, Jean-Charles Ribierre, 田中利彦, 村中厚哉, 内山真伸, 松本真哉, 青山哲也, “ビスアゾメチン色素誘導体を用いたトランジスタにおける分子配向と輸送特性の相関”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 03 月 20 日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市)
- 6) Y. Yokota, B.-S. Kim, A. Ishizuka, M. Sato, J. C. Ribierre, T. Tanaka, A. Muranaka, M. Uchiyama, S. Matsumoto, T. Aoyama, “Control of Molecular Alignment and Transport Properties of Bisazomethine Dye Thin-Film Transistors”, 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM2013), 2013 年 12 月 09 日, Auckland (NewZealand)
- 7) T. Aoyama, Y. Yokota, A. Muranaka, A. Ishizuka, T. Tanaka, D. Hashizume, T. Muto, K. Takaishi, M. Uchiyama, S. Matsumoto, J. C. Ribierre, “Analysis by quantum chemical calculations on ambipolar organic thin film transistors”, 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM2013), 2013 年 12 月 09 日, Auckland (NewZealand)
- 8) L. Mazur, F. Mathevet, A. -J. Attias, K. Matczyszyn, M. Samoc, J. W. Wu, K. Takaishi, T. Muto, M. Uchiyama, T. Aoyama, J. C. Ribierre, “Thermally Induced Majority Carriers Conversion Kinetics in Quinoidal Thiophene”, 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM2013), 2013 年 12 月 06 日, Auckland (NewZealand)
- 9) 青山哲也, 横田裕基, 村中厚哉, 石塚亜弥, 田中利彦, 橋爪大輔, 武藤豪志, 高石和人, 内山真伸, ジーン・チャールズズリビエル, 松本真哉, “有機トランジスタにおける ambipolar 輸送特性の量子化学計算による検討”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 09 月 19 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)
- 10) T. Aoyama, “Quantum chemical calculations and photoresponses in bisazomethine dye ambipolar thin film transistors”, The 13th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-13) (招待講演), 2013 年 09 月 10 日, Kingston (Canada)
- 11) H. -Y. Shin, J. H. Woo, M. J. Kwon, M. Barthelemy, M. Vomir, T. Muto, T. Takaishi, M. Uchiyama, D. Hashizume, T. Aoyama, D. -W. Kim, S. Yoon, J. -Y. Bigot, J. W. Wu, J. C. Ribierre, “Study of exciton diffusion in a solution-processable low bandgap quinoidaloligothiophene derivative using femtosecond transient absorption measurements”, E-MRS 2013 Spring Meeting, 2013 年 05 月 27 日, Strasbourg (France)
- 12) T. Aoyama, Y. Yokota, A. Muranaka, A. Ishizuka, M. Sato, T. Tanaka, D. Hashizume, T. Muto, K. Takaishi, M. Uchiyama, S. Matsumoto, J. C. Ribierre, “Carrier transport properties and quantum chemical calculations in ambipolar organic thin film transistors”, E-MRS 2013 Spring Meeting, 2013 年 05 月 27 日, Strasbourg (France)
- 13) 青山哲也, 橋爪大輔, 石塚亜弥, 松本真哉, 武藤豪志, 高石和人, 村中厚哉, 内山真伸, J. C. Ribierre, “チエノキノイド薄膜トランジスタにおけるリバーシブル p-n 変換と分子パッキング構造”, 第 73

回応用物理学会学術講演会, 2012 年 09 月 12 日, 松山大学文京キャンパス (愛媛県松山市)

- 14) J. C. Ribierre, K. Takaishi, T. Muto, D. Hashizume, A. Muranaka, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, M. Uchiyama, S. Matsumoto, T. Aoyama, “Tuning of the ambipolar charge transport properties in organic thin films”, 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL 2012), 2012 年 09 月 06 日, ザ・ルイガンズ (福岡県福岡市)
- 15) J. C. Ribierre, T. Fujihara, S. Watanabe, M. Matsumoto, K. Taikashi, T. Muto, A. Nakao, D. Hashizume, A. Muranaka, M. Uchiyama, T. Aoyama, “Quinoidal oligothiophene derivatives for flexible organic electronic applications”, E-MRS 2012 Spring Meeting, 2012 年 05 月 14 日, Strasbourg (France)
- 16) 青山哲也, 渡邊智, 松本睦良, 橋爪大輔, 石塚亜弥, 松本真哉, 武藤豪志, 高石和人, 村中厚哉, 内山真伸, J. C. Ribierre, “チエノキノイド薄膜トランジスタにおける両極性電荷輸送特性の膜厚依存性と分子パッキング構造”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 03 月 16 日, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京都新宿区)
- 17) J. C. Ribierre, O.P.M. Gaudin, K. Taikashi, P. André, T. Fujihara, T. Muto, M. Uchiyama, T. Aoyama, “Control of the optical and charge transport properties of a solution-processable quinoidal oligothiophene derivative”, The 7th International Conference on Advanced Materials and Devices (ICAMD 2011), 2011 年 12 月 09 日, Jeju (Korea)
- 18) J. C. Ribierre, T. Aoyama, “Optical and charge transport properties of a solution-processable low band gap quinoidal oligothiophene derivative”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME2011) (招待講演), 2011 年 09 月 17 日, Gyeongju (Korea)
- 19) Tetsuya Aoyama, Takashi Fujihara, Tsuyoshi Muto, Kazuto Takaishi, Aiko Nakao, Satoshi Watanabe, Mutsuyoshi Matsumoto, Shinya Matsumoto, Satoru Inoue, Atsuya Muranaka, Daisuke Hashizume, Masanobu Uchiyama, Jean-Charles Ribierre, “Reversible p-n conversion and logic gates based on a

solution-processable thienoquinoid semiconductor”, 11th European Conference on Molecular Electronics (ECME2011), 2011 年 09 月 09 日, Barcelona (Spain)

- 20) J. C. Ribierre, T. Fujihara, S. Watanabe, M. Matsumoto, T. Muto, K. Takaishi, A. Nakao, S. Matsumoto, S. Inoue, A. Muranaka, D. Hashizume, M. Uchiyama, T. Aoyama, “Role of the film morphology on the ambipolar charge transport properties of a quinoidal oligothiophene derivative”, The 2011 Spring Meeting of the European Mater. Res. Soc. (E-MRS), the Int. Conf. on Adv. Mater. (ICAM) of the Int. Union of Mater. Res. Soc. (IUMRS), 2011 年 05 月 09 日, Nice (France)
- 21) 青山哲也, J. C. Ribierre, 中尾愛子, 藤原隆, 武藤豪志, 高石和人, 渡邊智, 松本睦良, 江藤亮平, 松本真哉, 井上悟, 村中厚哉, 橋爪大輔, 内山真伸, “チエノキノイド半導体における加熱・溶媒処理によるリバーシブル p-n 変換”, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 09 月 15 日, 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青山 哲也 (AOYAMA, Tetsuya)

独立行政法人理化学研究所・内山元素化学研究室・専任研究員

研究者番号：50342738