

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2014

課題番号：22550165

研究課題名(和文)縮環系有機半導体を基盤とする有機電子デバイス材料の開拓

研究課題名(英文)Fabrication of organic electronics based on fused organic semiconductors

研究代表者

功刀 義人(KUNUGI, Yoshihito)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：90243518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体は有機材料の持つ柔軟性と可溶性は大きな魅力であり、このような利点を活かし、有機トランジスタ、有機発光素子、有機太陽電池など広範な応用が期待されている。本研究課題では「有機トランジスタ」に焦点を絞り、材料開発と素子開発の両面から高機能有機トランジスタの開発を行った。新規トランジスタ材料として50種類以上の縮環系有機半導体化合物を開発した。これらの材料を用いてトランジスタ素子を作製したところ、アモルファスシリコンをはるかにしのぐ性能の素子の作製に多数成功した。

研究成果の概要(英文)：Organic semiconductors have attracted significant attention as a new class of electronic materials for organic field-effect transistors (OFETs), organic light-emitting diodes and organic solar cells. Particularly, OFETs have been intensively investigated for applications in organic integrated circuits for flexible active-matrix displays, radio frequency identification tags, and chemical and biological sensors, because of the merits of organic materials, such as low cost, flexibility, and easy fabrication. The charge carrier mobility is strongly influenced by the organic semiconductor layer, and therefore, great efforts have been made toward the development of various semiconducting small molecules and polymers.

In this work, I synthesized a series of 2,8-disubstituted chrysene, diphenyldinaphthofuran, and dinaphthothienothiophene derivatives as novel fused organic semiconductors, and applied them to organic thin-film and single-crystal transistors.

研究分野：有機物理化学

キーワード：有機トランジスタ 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初より、有機半導体は次世代の電子デバイス材料として脚光を浴びていた。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げられていたからである。特に有機材料の持つ柔軟性と可溶性は大きな魅力であり、この様な利点を活かし、従来の無機半導体技術とは一線を画す技術分野となることが期待されていた。応用面では、フレキシブルディスプレイ、ディスプレイ駆動用トランジスタ、フレキシブル太陽電池、微小センサなど広範な応用が期待されており、今日では既にも実現されたものも含まれている。当該分野を発展させるためには、無機半導体や物理学などを基礎とするデバイス物理の研究者とともに、材料開発が行える化学者の参入が必要不可欠であり、両者が刺激を与えつつ当該分野の発展を担っていくことが期待されている。

2. 研究の目的

研究代表者は、有機物理化学の研究分野で有機デバイス、特に有機トランジスタ、有機EL、有機太陽電池に関する研究を行っている。本研究課題では「有機トランジスタ」に焦点を絞り、材料開発と素子開発の両面から高性能有機トランジスタの開発を行う。

有機トランジスタ材料の開発では、標的分子として、「縮環系有機半導体化合物」、(2)「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。また有機半導体をデバイスとして応用する場合、その膜内のキャリア移動度はデバイスの応答速度を決定付ける重要な因子となる。そこで本研究では特に「高移動度型有機トランジスタ材料」、「高安定型有機トランジスタ材料」の創出を目指すこととする。

また、これら新規に開発した材料を用いて、トランジスタ素子の開発を行う。特にトランジスタ材料の結晶状態・分子配向性はトランジスタの性能と密接に関連していることが知られている。有機薄膜の結晶性制御などを行うと共に、デバイス材料の性能が最大限引き出せるような諸条件を探索する。新規化合物、新規デバイスでの電荷移動過程、機能発現メカニズムについて解析を行い、物理化学的に深い理解の基に、新たな化合物設計の指針を得ることを目標にする。

3. 研究の方法

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(正孔輸送材料)とn型(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や単結晶用の材料として、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。本研究課題では新しい有機トランジスタ材料として、分子中央に広いπ電子共役系を有する「平面縮環系化合物」を「中心コア」とし、周辺に「小員環芳香族」を配置した材料を中心にデバイス材料の開発を行う。平面縮環部位として5~6種類程度、「小員環芳香族」として5種類程度の候補を合成し、20~30種類程度の新規材料を開発することを目標とした。

有機トランジスタの性能は、その構成分子の電子状態と共に、グレイン(結晶)の大きさ、純度、表面平坦性などが重要なファクターとなる。既にデバイスの作製条件によりデバイス性能が劇的に変化することを実験的に確認している。そこで、気相法、溶液法などの様々な条件下で作製した有機単結晶のX線構造解析、AFM観察を行い、分子構造、単結晶の作製条件の変化に伴い、結晶構造や表面状態などがどのように変化するかを観測した。

素子の作製

有機薄膜トランジスタ：有機薄膜トランジスタはSi/SiO₂基板上に開発した有機トランジスタ材料を真空蒸着装置もしくは溶液法を用いて50nm程度成膜し、さらにその上にソース、ドレイン電極となる金を電子ビーム法を用いて80nm蒸着し(L=50μm、W=1.5mm)作製した。なお、FET基板表面は絶縁層であるSiO₂表面を高分子やSAM処理剤で表面処理し、二層絶縁膜としたものと未処理(bare)のものを用いた。作製した素子は減圧下でFET測定を行った。

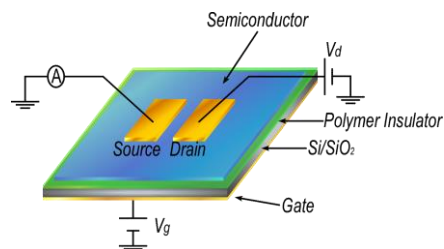


図1 トップコンタクト型素子の模式図

単結晶トランジスタ：有機トランジスタ材料の単結晶は図2に示すPVT(Physical Vapor Transport)法もしくは溶液法により作製した。得られた単結晶はラミネート法によりFET基板に乗せ、ソース・ドレイン電極をその上に形成させ、トップコンタクト型の有機単結晶トランジスタ素子を作製した。

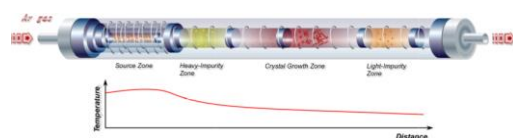


図2 単結晶作製装置の模式図

4. 研究成果

新規トランジスタ材料として 50 種類以上の新規トランジスタ材料を開発した。次にその一例を示す。

(1) クリセン系化合物 (論文①など)

ベンゼン環を複数縮環する場合、 π 共役系を広げる形で縮環した代表例としてペンタセンが上げられる。ベンゼン環を 5 個縮環させたものであり、HOMO-LUMO のバンドギャップは狭まる反面、空気中での安定性にかかる欠点が指摘されていた。本研究でターゲットとしたクリセンはジグザグ状にベンゼン環を縮環させたものであり、HOMO-LUMO のバンドギャップをある程度維持したまま、 π 電子の空間的な広がりを確保できる点に特徴がある。

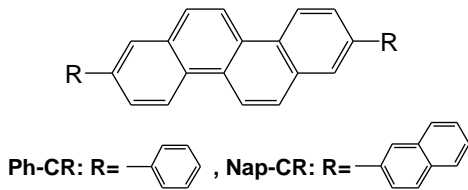


図 3 クリセン誘導体の分子構造

クリセンを中心縮環コアとして、2, 8 位、4, 10 位などに拡張系 π 共役小分子を配置して材料開発を行った。その一例を図 3 に示す。

これら、有機トランジスタ材料を用いて図 1 に示すような有機薄膜トランジスタ素子の作製を行った。ここで、ポリマー絶縁膜とは親水性である Si/SiO₂ 基板表面を絶縁性の高分子で被覆することにより、疎水性にする処

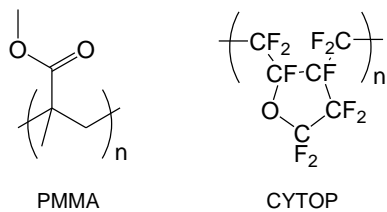


図 4 トランジスタ基板の表面処理に用いた高分子材料の分子構造

理のことであり本実験では図 4 に示す PMMA や CYTOP などの高分子材料を用いた。トランジスタ素子基板に水滴を落とした時の接触角を測定したところ、SiO₂ 基板では 20 度以下であったのに対し、PMMA と CYTOP 処理を施した基板の接触角はそれぞれ、68 度と 108 度と未処理の SiO₂ 基板よりも疎水性になっていることが確認できた。

図 5 に Ph-CR 蒸着膜で作製したトランジスタ素子の代表的な応答例を示す。ゲート電圧をより負にかけていくことによりドレイン電流が上昇しており、典型的な p チャンネル駆動のトランジスタ素子としての応答を示している。また、飽和領域もしっかりと確認

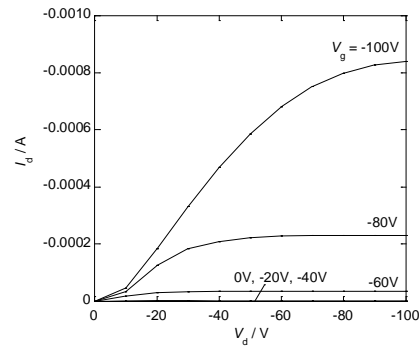


図 5 Ph-CR 蒸着膜を用いて作製した有機薄膜トランジスタの出力特性

されている。飽和領域でのドレイン電流のゲート電圧依存性より有機半導体膜内のキャリア (ホール) の移動度 (μ_{FET}) とスイッチ特性を示す電流のオンオフ比 ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) を算出した。トランジスタの性能はトランジスタ材料をトランジスタ基板上に製膜 (真空蒸着) する時の基板温度 (T_{sub}) に大きく依存する結果となった。例えば、Bare のトランジスタ基板上に Ph-CR を蒸着した場合、室温 ($T_{\text{sub}}=\text{rt}$) で製膜した場合の移動度は $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $T_{\text{sub}}=60^\circ\text{C}$ で製膜した場合の移動度は $4.1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $T_{\text{sub}}=100^\circ\text{C}$ の場合は $4.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であり、 $T_{\text{sub}}=60^\circ\text{C}$ で製膜した膜で作製したトランジスタの性能が最も高い結果となった。

表 1 クリセン誘導体を用いて作製した有機薄膜トランジスタの特性

トランジスタ材料	高分子絶縁膜	$T_{\text{sub}} / ^\circ\text{C}$	$\mu_{\text{FET}} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
Ph-CR	-	60	0.04	10^5
Ph-CR	PMMA	60	0.65	10^6
Ph-CR	CYTOP	60	2.8	10^4
Nap-CR	-	100	0.02	10^5
Nap-CR	PMMA	100	0.26	10^6
Nap-CR	CYTOP	100	0.76	10^6

Si/SiO₂ 基板を高分子絶縁膜で被覆した基盤を用いて作製したトランジスタ素子の結果を表 1 にまとめた。ここで T_{sub} は各化合物で最高移動度が得られた時の条件のときのみを掲載している。Ph-CR、Nap-CR 共に基板の表面の疎水性が増すと共に移動度の上昇が観察され、CYTOP を絶縁膜として用いたときに各化合物の最高移動度が得られている。特に Ph-CR での $2.8 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ という値はアモルファスシリコンを凌ぐ高い値であり、クリセンコアの優秀さを示している。また、XRD の結果より、これらの薄膜の d スペースは 19.7\AA (Ph-CR) と 23.9\AA (Nap-CR) であり、分子が基板に対して垂直方向に配向していることが示唆されており、これは高性能トランジスタ材料の一つの条件として認識されている。

(2) ジフェニルジナフトフラン系化合物 (論文③など)

現在開発されている多くの有機トランジスタ材料は平面性が高く、有機溶媒への溶解性が低いという特性を持っている。しかし、有機トランジスタ材料には塗布・印刷プロセスでも使用可能なように可溶性の材料であることも望まれている。本研究では、図6に

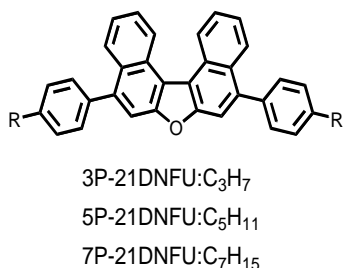


図6 DNFU 誘導体の分子構造

示すようなジフェニルジナフトフラン (DNFU) を中心骨格として持つ化合物群を新規な有機トランジスタ材料のターゲットとした。DNFU 骨格は平面ではなく水素原子同士の反発でねじれているのが特徴で、単結晶構造解析の結果、3P-21DNFU で21度、5P-21DNFU で22度、7P-21DNFU で25度程度ねじれていることが判明した (図7)。この、分子のねじれにより、有機溶媒への溶解度が上昇している。また、結晶構造は図7の下図のようなスタッキングをしており、L=3.56 Å (3P-21DNFU) であった。溶液法により生成した単結晶を用いて図8に示すような有機単結晶トランジスタ素子を作製した。いずれの化合物でも典型的な p チャンネル駆動を示す応答がえられた (図8 下図)。飽和領域での電流特性から移動度を算出したところ 3P-21DNFU で $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、5P-21DNFU で $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、7P-21DNFU で $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。7P-21DNFU のみは分子のパッキング構造が異なっており、それが移動度に影響を及ぼしたものと考えている。以上、DNFU 骨格は

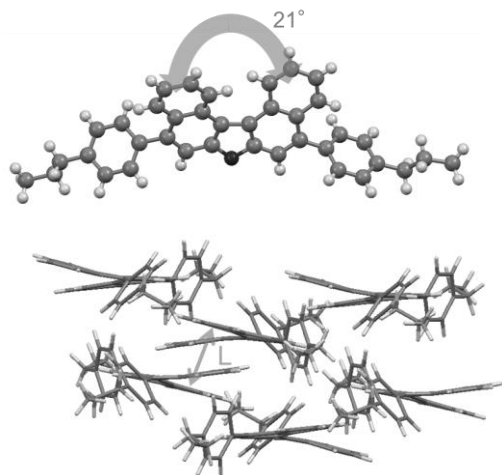


図7 3P-21DNFU 単結晶の結晶構造

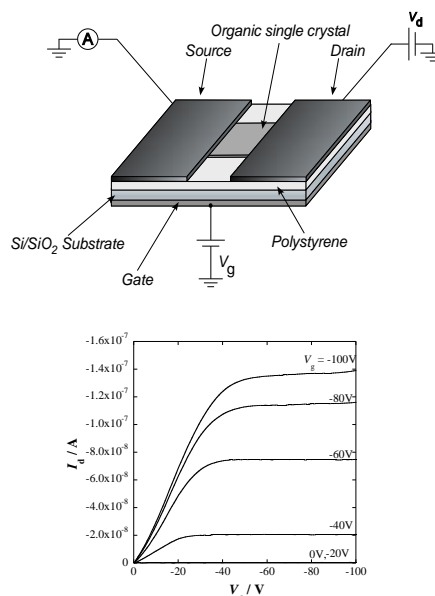


図8 有機単結晶トランジスタ素子の模式図 (上) と 5P-21DNFU を用いて作製した素子の出力特性 (下)

新しい、可溶性を有する、有機トランジスタ材料の基礎骨格として有用であることが示された。

(3) ジナフトチエノチオフェン系化合物

図9に示すジナフトチエノチオフェンコア (21DNNT) はS字型分子として新しいタイプのトランジスタ材料のコア材料として開発を行った。 π 共役系を拡張するために導入する置換基の位置は 4, 4' 位や 6, 6' 位が考えられ、本研究ではアルキルフェニル基を 4, 4' 位に導入した 4, 4' -nP-21DNNT と 6, 6' 位に導入した 6, 6' -nP-21DNNT を合成し、そのトランジスタ性能を比較した (図9)。

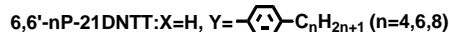
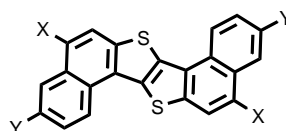


図9 21DNNT 誘導体の分子構造

XRD 測定の結果 4, 4' -nP-21DNNT 薄膜は X 線回折パターンが観測されず、膜がアモルファスであることが確認された、一方 6, 6' -nP-21DNNT は鋭い解説ピークが観測され結晶性の薄膜が形成されていることが示唆された。これらの結果は FET 応答にも多大な影響を及ぼし、4, 4' -nP-21DNNT 薄膜での移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーであったのに対し 6, 6' -nP-21DNNT は $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える値が得られ、6, 6' -8P-21DNNT では、 $0.46 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ が得られた。

以上、本研究課題では多くのトランジスタ

材料の中心コアとなりうる π 共役縮環系化合物の開発に成功した。これらの知見は今後のトランジスタ材料の開発指針に有用な情報を提供できたものであると確信している。

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 16 件)

- ① Y. KUNUGI, A. MAEDA, T. ARAKAWA, and K. OKAMOTO, “Fabrication of Organic Single Crystal Transistors Based on 5,9-Diphenyldinaphtho[2,1-b:1',2'-d]furan Derivatives”, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 査読有, **27**, 317-320 (2014).
DOI: 10.2494/photopolymer.27.317
- ② T. NISHINAGA, T. OHMAE, K. AITA, M. TAKASE, M. IYODA, T. ARAI, and Y. KUNUGI, “Antiaromatic Planar Cyclooctatetraene: A Strategy for Developing Ambipolar Semiconductors for Field Effect Transistors”, *Chemical Communications*, 査読有, **49**, 5354-5356 (2013).
DOI: 10.1039/c3cc41764f
- ③ Y. KUNUGI, H. HOSHINO, H. OTSUKI, and K. OKAMOTO, “Characteristics of Thin-Film Transistors Based on 2,8-Disubstituted Chrysene Derivatives with Polymer-Treated SiO₂ Dielectric Layers”, *Electrochemistry*, 査読有, **81**, 402-404 (2013).
DOI: 10.5796/electrochemistry.81.402

[学会発表] (計 68 件)

- ① T. YOSHIDA, H. TSUTSUI, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “Fabrication and Characterization of Field Effect Transistors Based on Asymmetric Chrysene Derivatives”, *2014 Material Research Society Fall Meeting*, 2014.12.1, Hynes Convention Center, Boston (USA).
- ② A. MAEDA, M. TSUTSUI, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “Organic Field-effect Transistors Based on Single-crystal Ribbons of Solution Processed Dialkyl DNTT Derivatives”, *2014 Material Research Society Fall Meeting*, 2014.12.1, Hynes Convention Center, Boston (USA).
- ③ A. MAEDA, H. OTSUKI, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “High Performance OFETs Based on Single-crystal Ribbons of Diphenylchrysene Derivatives”, *4th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis*, 2013.12.3, Kyoto University (Kyoto).

- ④ Y. KOIKE, M. TSUTSUI, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “Characteristic of Thin Film Transistors Based on Alkylated Dinaphtho[2,1-b:2',1'-f]thieno[3,2-b]thiophenes”, *11th International Symposium on Organic Reaction*, 2013.10.26, Howard International House, Taipei (Taiwan).
- ⑤ Y. KUNUGI, “Organic Semiconductors for Electronic Devices”, *4th KMUTT-Tokai Joint Seminar on Advanced Engineering*, 2013.10.11, Tokai University (Tokyo).
- ⑥ T. ARAKAWA, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “Characteristics of Single-crystal OFETs of Aromatic Heterocyclic Hydrocarbon, 21DNFU Derivatives”, *7th International Conference on Materials for Advanced Technologies*, 2013.7.2, Suntec Singapore, Singapore.
- ⑦ A. Maeda, T. Arakawa, M. TSUTSUI, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “Single-crystal Field-effect Transistors of 21DNTT Derivatives”, *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2012*, 2012.10.8, Hawaii Convention Center, Hawaii (USA).
- ⑧ Y. TAKAHASHI, H. OTSUKI, K. OKAMOTO, and Y. KUNUGI, “Organic Field-effect Transistors Based on 2,8-Disubstituted Chrysene Derivatives”, *5th International Conference on Molecular Materials*, 2012.7.3, AXA Auditorium, Barcelona (Spain).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

功刀 義人 (KUNUGI, Yoshihito)
東海大学・工学部応用化学学科・教授
研究者番号：90243518