

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655172

研究課題名(和文) ミクロ相分離を利用した分子配列制御による両極性有機半導体材料の開発

研究課題名(英文) Development of Ambipolar Organic Semiconducting Materials by Utilizing Microphase Separation

研究代表者

中野 幸司 (NAKANO, Koji)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：70345099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：両極性有機半導体を開発することを目的として、ホール輸送性のオリゴチオフェンと電子輸送性のカルボニル基が置換したオリゴチオフェンを連結させ、その両端にミクロ相分離を促す置換基を導入した分子の合成に成功した。また、有機半導体部位の基本骨格の候補となる材料の開発を目的に、ベンゼン環とヘテロ環とが直線上に縮環した各種ヘテロアセンの合成に成功し、有機電界効果トランジスタの有機半導体層として機能することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Oligothiophene heterodimers were synthesized to apply as ambipolar organic semiconductors. The heterodimers consist of an oligothiophene moiety as hole transport unit, a carbonyl-substituted oligothiophene moiety as electron transport unit, and two substituents at the both terminals for microphase separation. In addition, a variety of heteroacenes, where benzene and heterocycle rings are fused linearly, were synthesized and applied to organic field-effect transistor.

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：有機半導体 両極性 チオフェン ヘテロアセン

1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ(有機 FET)は、次世代有機エレクトロニクスに必要な素子である。有機 FET 開発では、半導体層にもちいる有機半導体の探索が大きな課題であり、各国で開発が進められている。集積回路の構築では、p 型特性(ホールを輸送)と n 型特性(電子を輸送)を合わせ持つ両極性有機 FET の使用が非常に有効である。これまでにおこなわれてきた両極性有機 FET 開発の指針は、(1) 単一の両極性有機半導体をもちいる、(2) p 型と n 型それぞれに適した有機半導体の両方を単一の素子に組み込む、という 2 通りに大別できる。一般に、電荷注入効率を向上させるためには、p 型有機半導体の HOMO および n 型有機半導体の LUMO のエネルギー準位を電極金属の仕事関数に近づける必要がある。したがって、(1) のアプローチでは、単一の分子で両方を同時に満たさなければならないが、その分子設計は難しい。実際、7,8,9,10-テトラフルオロテトラセノ[2,3-b]チオフェン誘導体が両極性有機半導体として報告されているが (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6064.), LUMO エネルギー準位と金電極の仕事関数とのギャップが大きく、電荷注入の障壁となっている。(2) のアプローチとして、p 型有機半導体と n 型有機半導体を同時に蒸着した素子 (*Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1613.), それぞれを別々に積層させた素子 (*J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5782.) など、素子全体での両極性発現を目指すアプローチが報告されている。しかし前者の場合、異なる分子の共存によって、規則的で効果的な分子間相互作用が阻害され、移動度の低下を招く。また後者の場合、素子作成の工程が増え、低コストな溶液法での素子作成には不適である。

研究代表者はこれまでに、有機半導体としてベンゼン環とヘテロールが縮環したヘテロアセンに着目し、その効率的合成や固体状態における分子配列制御、有機 FET への応用について検討してきた。その中で、両極性有機半導体の開発には新たな分子設計が必要と考え、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、p 型および n 型有機半導体のヘテロ二量体に両親媒性を付与し、そのマイクロ相分離現象を通じて、p 型および n 型有機半導体のみからなるラメラ構造を構築し、高性能両極性有機半導体とすることを目的とする。このアプローチでは、p 型および n 型それぞれに適した分子を基本骨格としてもちいることができるという利点がある。一般に、p 型および n 型有機半導体はそれぞれドナー分子、アクセプター分子と考えることができ、このような極性が反対の分子 2 種類を混合した場合、両者が交互に積層した構造(交互積層構造)を形成しやすく、電荷輸送

には不利である。一方、本研究のアプローチでは、マイクロ相分離を利用することによって p 型有機半導体と n 型有機半導体が混じり合わないという利点がある。さらに、単分子化することで素子作成のプロセスが簡便、という特徴も持つ。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ相分離を利用して、p 型有機半導体層と n 型有機半導体層からなるラメラ構造の形成を目指す。目的の構造を形成させるアプローチとして、p 型および n 型有機半導体をつなげたヘテロ二量体を両親媒性分子へと導き、そのマイクロ相分離現象を利用する。計画した検討内容は下記のとおりである。

- (1) オリゴチオフェンをもちいたマイクロ相分離構造の構築と両極性有機 FET への応用
- (2) 電荷移動度の向上を目指した新規有機半導体分子の開発

オリゴチオフェンは一般に p 型特性を示すのに対し、カルボニル基など電子求引性基の導入で n 型特性を示すことが知られている。そこで、p 型および n 型オリゴチオフェン誘導体を分子長軸方向で連結し、その長軸方向両端に両親媒性を付与するための置換基を導入し、マイクロ相分離によるラメラ構造の発現を目指す。また、p 型有機半導体層と n 型有機半導体層の基本骨格としてオリゴチオフェンよりも高い電荷輸送特性を示す新規有機半導体分子を開発し、電荷輸送特性の向上を達成すべく、ヘテロアセン分子に着目し、その合成と有機 FET への応用をおこなう。

研究期間内では、目的のラメラ構造の確認には至っていないが、オリゴチオフェンを基本骨格にもちいたヘテロ二量体の合成に成功した。また、有機半導体の候補となる各種ヘテロアセンの合成や比較的高い移動度を実現するトランジスタ素子の作成に成功した。これらの結果を研究成果として報告する。

4. 研究成果

- (1) オリゴチオフェンをもちいたマイクロ相分離構造の構築と両極性有機 FET への応用：

ホール輸送性有機半導体層として、チオフェン三量体を選定し、その分子長軸方向の一方にアルキル基やオリゴエチレングリコール基が置換した化合物を調製した(化合物 1)。また、電子輸送性有機半導体層として、カルボニル基が置換したチオフェン三量体を選定し、その分子長軸方向の一方にアルキル基やオリゴエチレングリコール基をもつ化合物を調製した(化合物 2)。この化合物 1 および化合物 2 のヘテロ二量体を形成させるための連結基としてアルキレン基やフェニレン基を選定し、化合物 1 および化合物 2 を連結させた化合物を合成した(図 1)。また、同様のアプローチによって、チオフェ

ン三量体に替えて、チオフェン四量体をもちいたヘテロ二量体化合物の合成もおこない、ヘテロ二量体の合成法を確立した。得られたヘテロ二量体の示差走査熱量分析および偏光顕微鏡観察をおこなったが、目的のミクロ相分離構造の確認には至らなかった。

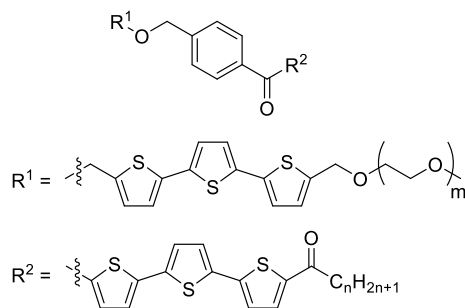


図 1. 合成したヘテロ二量体の例

(2) 電荷移動度の向上を目指した新規有機半導体分子の開発：

ヘテロ原子の導入によって、 π 共役分子の物性は多彩に制御できる。そこで、ベンゼン環とヘテロ環とが縮環した各種ヘテロアセンの合成について検討した。その結果、フランとホスホールが直接縮環したホスホロ [3, 2-*b*]フラン骨格をもつヘテロアセンの合成に成功した (図 2)。得られたヘテロアセンは、高い蛍光量子収率をもつことがわかった。これらの化合物をもちいて有機 FET 素子を作成したが、トランジスタ特性は確認できなかった。

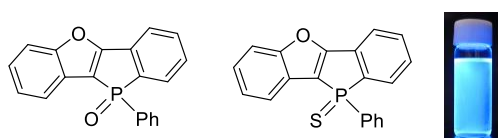


図 2. ホスホロ [3,2-*b*]フラン骨格をもつヘテロアセン

次に、パラジウム触媒による炭素-窒素結合形成反応を利用して、チエノ [3, 2-*b*]ピロール、フロ [3, 2-*b*]ピロール、ピロロ [3, 2-*b*]ピロール骨格をもつヘテロアセンの合成にも成功した (図 3)。フロ [3, 2-*b*]ピロール骨格やピロロ [3, 2-*b*]ピロール骨格をもつベンゾフロ [3, 2-*b*]インドールおよびインドロ [3, 2-*b*]インドール誘導体は、縮環するベンゼン環が一つ多いベンゾフロ [3, 2-*b*]カルバゾールおよびインドロ [3, 2-*b*]カルバゾール誘導体に比べて、短波長側に極大吸収波長を有することが分かった。これは、縮環するベンゼン環が一つ少ないことで、共役長が減少したためと考えられる。

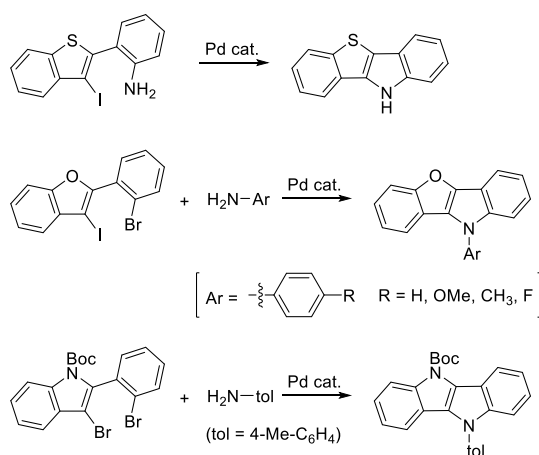


図 3. チエノ [3, 2-*b*]ピロール, フロ [3, 2-*b*]ピロール, ピロロ [3, 2-*b*]ピロール骨格をもつヘテロアセン

また、また、酸素原子を含むヘテロ環である [1, 4]ジオキシシンがナフタレン二つと縮環したジナフト [2, 3-*b*:2', 3'-*e*] [1, 4]ジオキシシン (DNDO) を設計・合成した (図 4)。この DNDO は、ペンタセンの中央のベンゼン環が [1, 4]ジオキシシンに置換された化合物であり、ペンタセンと同様の骨格であることを反映して、単結晶中では電荷輸送に有利な herringbone パッキングを形成していた。この DNDO の真空蒸着膜をもちいて作成した FET 素子は、大気下での測定において、 $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のホール移動度を示し、有機半導体として有望な骨格であることが明らかとなった。

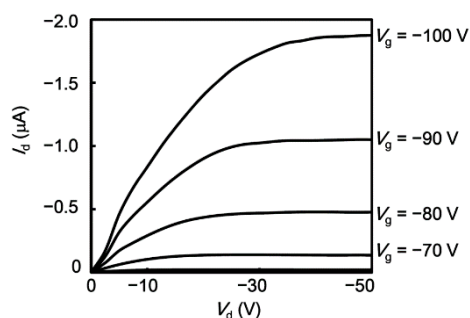
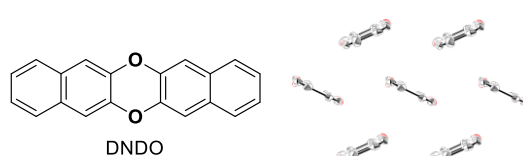


図 4. ジナフト [2, 3-*b*:2', 3'-*e*] [1, 4]ジオキシシンの構造とトランジスタ特性

以上の成果は、学会発表 8 件として発表し、現在論文として投稿する準備を進めている。

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)

[学会発表] (計 8 件)

① 山片悠太・中野幸司, 「ベンゾ [1, 2-*b*:4, 5-*b'*]ジフラン骨格が縮環した拡張 π 共役分子の合成と半導体特性」, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋)

② Truong Minh Anh, 中野幸司, 「ベンゾフロ [3, 2-*b'*]インドールの合成と物性」, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋)

③ 中野幸司・山片悠太・Truong Minh Anh, 「ヘテロアセン骨格を有する π 共役高分子の合成と機能」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京田辺)

④ 中野幸司, 「拡張 π 共役骨格を主鎖に有する π 共役高分子の合成と機能」, 第 59 回高分子研究発表会 (神戸), 2013 年 7 月 12 日, 兵庫県民会館 (神戸)

⑤ 中野幸司・茶山奈津子・チョン ミンアン・児玉俊輔・野崎京子, 「新しい有機半導体分子の設計と有機電界効果トランジスタへの応用」, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2013 年 3 月 8 日, 機械振興会館 (東京)

⑥ 丁鎮・中野幸司・野崎京子, 「Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*e'*][1,4]dioxin as Organic Semiconducting Material」, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012 年 9 月 25 日, パシフィコ横浜 (横浜)

⑦ 中野幸司・Truong Minh Anh, 茶山奈津子・野崎京子, 「Synthesis of Furan-fused Heteroacenes and Their Application to Organic Field-effect Transistors」, 2011 年 11 月 12 日, 蓼科フォーラム (茅野)

⑧ 大山裕美・中野幸司・野崎京子, 「Synthesis and Properties of Hetero[7-Helicenes」, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 14), 2011 年 7 月 26 日, オレゴン大学 (ユージーン・米国)

[その他]

<http://www.tuat.ac.jp/~nakano/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 幸司 (NAKANO, Koji)

東京農工大学・大学院工学研究院・講師

研究者番号 : 70345099