

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850010

研究課題名（和文） 新規周辺 π 共役系化合物の創成と有機半導体デバイスへの応用

研究課題名（英文） Development of peripherally p-electron conjugated materials and application to organic electronic devices

研究代表者

三津井 親彦 (MITSUI CHIKAHIKO)

大阪大学・産業科学研究所・特任助教（常勤）

研究者番号：00615346

研究成果の概要（和文）：分子周辺上に軌道係数を有するパイ電子系にカルコゲン元素を導入することにより、キャリア伝導に優れた集合体構造を実現した。特に、硫黄を有する化合物は分子の長軸方向に対して同位相の軌道係数を有し、その集合体構造はパイ電子コアが長軸方向に対してズレがなくパッキングしているために、バランスのとれた大きなトランスファー積分を有していた。実際に含硫黄誘導体の単結晶を用いてトランジスタを作製、評価したところ最高で移動度 $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を有する優れた性能を示すことを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：Peripherally π -electron conjugated compounds incorporated by chalcogen atoms have been investigated as new entity of organic semiconductors. Sulfur incorporated molecule assumes unique HOMO distribution as well as herringbone packing structure with excellent molecular overlap. Indeed, single crystal transistor using this material exhibits high performance with the mobility reaching $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機半導体材料

キーワード：有機半導体、トランジスタ、単結晶、カルコゲン元素

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球規模の環境問題やエネルギー問題による社会構造の変化が進む中、有機半導体デバイスは安価で、しかも環境負荷が小さい塗布プロセスで製造可能であり、機械的柔軟性といったユニークな特徴を持つため近年その社会的関心が集まっている。なかでも有機トランジスタは、低価格のスイッチング素子として期待され、その移動度が向上すれば、市場規模も大規模に拡大することから多大な注目を集めている。しかしながら十分な移動度と塗布プロセスに適合した化合物の溶

解性、化学的安定性を兼ね揃えた材料は依然として限られている。

(2) 有機半導体が高い移動度を実現するために必要な条件としては、分子間で同位相の軌道が有効的にオーバーラップし、大きなトランスファー積分をもつことが挙げられる。一方で、これまで勢力的に開発されてきた従前の π 電子コアの多くは理想的な系を成していない。すなわち、ペンタセンに代表される直線状に π 電子を拡張させたコアがこれまでの主流であるが、それらの多くは集合体構造をとった際に、分子が長軸方向にズレた構

造体を形成している。また、その分子軌道は周期的に位相が異なるため、分子のズレと熱振動に由来する反結合性の軌道間相互作用によりトランスファー積分が著しく減少する。加えて、 D_{2h} や C_{2h} の対称性を有する直線状の分子は一般に溶解性に乏しく、塗布プロセスに不適である。一方で、ペンタセンの構造異性体であるピセンはこれまで主流とは異なった、構造ならび電子状態を有するフェナセン型の骨格である。ピセンの HOMO は分子周辺上に同位相の軌道係数を有する対称性をもったユニークな分子であり、分子長軸方向に対し反結合性軌道の寄与を受けない利点を有する。このようにピセンは有機半導体材料として有望な材料であるが、集合体状態で長軸方向にズレた構造体を形成するために、これを克服することが更なる高性能化への実現の鍵となると考えられた。

2. 研究の目的

研究代表者は、ピセンのようなフェナセン型骨格の分子周辺上に軌道係数を有する分子軌道と集合体構造を同時に制御することでトランジスタの高性能化が実現できると考え、分子中央に種々のカルコゲン元素を導入した誘導体に着目した。本研究にあたり酸素、硫黄元素を導入した化合物の基礎物性とキャリア輸送特性を評価することにより、導入する元素の効果を明らかとした。

3. 研究の方法

化合物の安定性については、紫外可視吸収スペクトルの経時変化で評価した。有機半導体の真のキャリア移動度を明らかとする目的で、単結晶トランジスタにより測定を行った。単結晶の作製は physical vapor transport (PVT) 法により行い、デバイスに関しては、得られた薄片状の結晶を電極でパターンニングした基板上に張りつけて作製した。また、分子構造と集合体構造については PVT で得られた単結晶を X 線構造解析により明らかとした。分子軌道の重なり具合を表すトランスファー積分は ADF プログラムを用い PW91/TZP を関数として計算を行った。

4. 研究成果

合成したこれらの化合物の大気安定性を蒸着膜の紫外可視吸収スペクトルの経時変化で評価したところ、一週間経過後もスペクトルに変化がないことから、これらは大気中でも安定な化合物であることが明らかとなった。また、これらの化合物は分子内にダイポールを持った構造であるため、有機溶媒に高い溶解性を示した。硫黄原子を有する DNT-W についてクロロホルムを用いて検討したところ、室温で 0.12w% の溶解性を示し、塗布プロセス可能な溶解度を示すことを確認した。

PVT 法により単結晶を調整し、X 線結晶構造解析を行ったところ、酸素原子を有する DNF-W は一次元のカラム構造を形成するのに対し、硫黄原子を有する DNT-W はキャリア伝導に有利なヘリングボーン型のパッキング構造をしていることが明らかとなった (図 1)。実際に ADF プログラムを用いて、トランスファー積分を計算したところ、DNF-W はカラム方向のみ 84 meV の大きな値を有していたのに対し、DNT-W では 43-71 meV と二次元的にバランスよく大きな値をとることが明らかとなった。

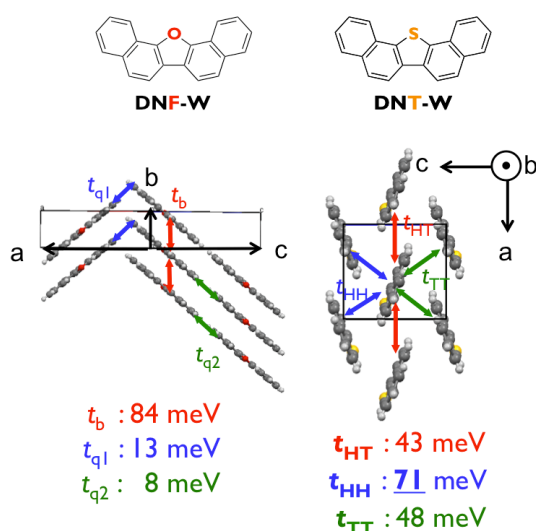


図 1. DNF-W と DNT-W の構造式とパッキング構造。

さらに興味深いことに、導入する元素により HOMO の分子軌道の対称性も異なることが明らかとなった。すなわち DNF-W の HOMO は a'' の対称性に帰属されるのに対し、DNT-W の HOMO は、軌道の入れ替わりが生じ、 a' の対称性になることが判明した (図 2)。対称性の異なる原因は、導入する元素の大きさだけでなく、電気陰性度にも起因することが軌道のエネルギー準位から示唆されている。

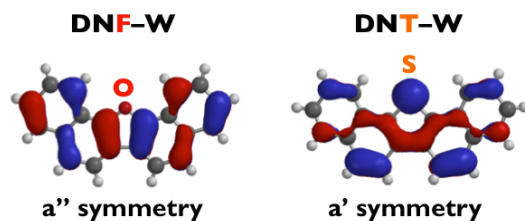


図 2. DNF-W と DNT-W の HOMO。

HOMO の対称性が a' に帰属される DNT-W では、分子の縁上に軌道係数を持ったいわばピセン型に属するものの、炭化水素のみで構成されるピセンとは異なり、コア同士が長軸方

向にズレがなくスタックし、またカルコゲン元素上に大きな軌道係数を有するため、有効的な分子軌道の重なりを実現していた（図3）。

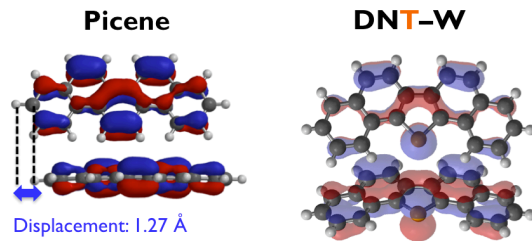


図3. ピセンと DNT-W の長軸方向に対する分子間のズレ.

そこで、実際にこれらの単結晶を用いたトランジスタを作製した。剛直なロッド状の結晶を形成する DNF-W については電極としてカーボンペーストを用いたトップゲート・トップコンタクト構造で素子を作製した。一方で、プレート状の結晶を形成する DNT-W は金電極をパターニングした基板表面に結晶をはり付けたボトムゲート・ボトムコンタクト構造で素子を作製した（図4）。

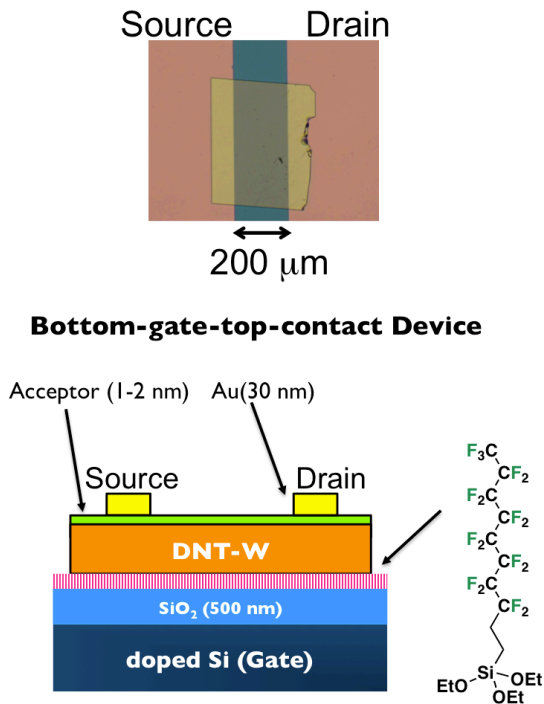


図4. DNT-W を用いた単結晶トランジスタの素子構造.

作製したそれぞれの素子を評価したところ一次元の針状結晶を形成する DNF-W では移動度が $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にとどまったものの、ヘリングボーン構造をとる DNT-W では $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高性能を示した（図5）。

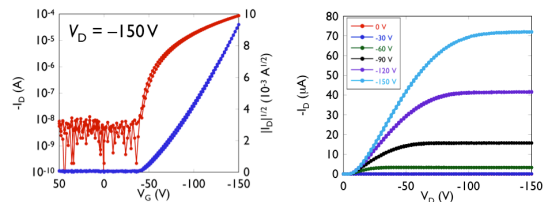


図5. DNT-W を用いた単結晶トランジスタのトランスファー特性とアウトプット特性.

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4件）

- ① 三津井親彦、添田淳史、三輪一元、辻勇人、竹谷純一、中村栄一 Naphtho[2,1-b:6,5-b']difuran: a Versatile Motif Available for Solution-processed Single-crystal Organic Field-effect Transistors with High Hole Mobility, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有, 134 巻, 2012, pp. 5448-5451. DOI: 10.1021/ja2120635
- ② 三津井親彦、田中秀之、辻勇人、佐藤佳晴、中村栄一、Carbazolyl Benzo[1,2-b:4,5-b']difuran: An Ambipolar Host Material for Full-Color Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Asian J.* 査読有, 7 巻, 2012, pp. 1443-1450. DOI: 10.1002/asia.201200062.
- ③ 辻勇人、太田吉則、古川俊輔、三津井親彦、佐藤佳晴、中村栄一、Tripyridyltruxenes: Thermally Stable Cathode Buffer Materials for Organic Thin-Film Solar Cells, *Asian J. Org. Chem.* 査読有, 1 巻, 2012, pp. 34-37. DOI: 10.1002/ajoc.201200021
- ④ 三津井親彦、辻勇人、佐藤佳晴、中村栄一、Bis(carbazolyl)benzodifuran Possessing High Triplet Energy Level for Blue Phosphorescent OLED Device, *Chem. Asian J.* 査読有, 6 巻, 2011, pp. 2296-2300. DOI: 10.1002/asia.201100326

〔学会発表〕（計3件）

- ① 三津井親彦（二番目）、W字型構造を有する含カルコゲン元素縮環パイ共役系分子群：構造と物性相関ならびに有機単結晶トランジスタへの応用、第23回基礎有機化学討論会、2012年9月19-21日、京都テルサ（京都）
- ② 三津井親彦、W字型構造を有する含カルコゲン元素縮環パイ共役系分子を用いた高性能有機単結晶トランジスタ、第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月11-14

日、松山大学 (愛媛県)

- ③ 三津井親彦、Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d] chalcogenophenes: investigation of the effect of the chalcogen atoms on the molecular orbitals, crystal structures, and FET performances、MRS Spring Meeting、2012年4月9-13日、San Francisco convention center (米国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三津井 親彦 (MITSUI CHIKAHIKO)

大阪大学・産業科学研究所・

特任助教 (常勤)

研究者番号：00615346

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし