

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708032

研究課題名(和文)ヘテロ元素インタープレイを活用する電子共役分子アレイの構築と革新的電子機能の創出

研究課題名(英文)Fabrication of Conjugated Molecular Arrays and Creation of Innovative Electronic Functions Utilizing Heteroatom Interplay

研究代表者

安田 琢磨 (Yasuda, Takuma)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：00401175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、特異的な分子集積構造を形成することで高速電荷輸送特性を発現する新規共役チエノアセン誘導体を開発した。これらの化合物は、分子間 π - π 相互作用を介して自己組織的に集積・配列することにより、単結晶マイクロリボンおよびマイクロシート構造体を形成し、効率的な電荷輸送チャンネルとして機能することを実証した。マイクロリボンを用いた有機電界効果トランジスタにおいて、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高速電荷移動度を達成した。さらに、電荷輸送方向に大きなバンド分散性が認められることを明らかにし、分子間 π - π 相互作用を用いない新しい電荷輸送材料の設計指針を開拓した。

研究成果の概要(英文)：A new series of conjugated thienoacene derivatives has been developed. These molecules can self-organize into single-crystal microribbons or microsheets through simple solution processes, where attractive intermolecular π - π interactions induce closely packed molecular association. The well-defined single-crystal microribbons and microsheets have been applied to organic field-effect transistors. High carrier mobilities of up to $10.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ and high on/off ratios of about 10 have been achieved in organic field-effect transistors incorporating the single-crystal microribbons. We have thus demonstrated that by utilizing the thienoacene derivatives with unique self-organization abilities, excellent p-type semiconducting properties can be attained. These results provide an advanced design strategy for combination of molecular self-organization with materials fabrication to achieve desirable electro-functions for organic field-effect transistors.

研究分野：機能有機材料化学

キーワード：電子共役分子 自己組織化 電荷輸送 ヘテロ元素 有機電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタは、アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパーの制御用デバイスを低価格供給できる有望な技術であり、活発な研究開発が世界的に進められている。将来的には、従来のシリコンベースのトランジスタを凌駕する電子特性と、有機半導体分子ならではの軽量・フレキシビリティを兼ね備えた革新的デバイスの開発が期待されている。有機半導体分子の電子物性を担う電子軌道は方向性を持つため、優れた電子・光機能を実現しようとする場合、分子の精緻な集積化および配向制御が必要不可欠な課題である。即ち、有機半導体の持つ潜在的な電子機能性を最大限に発揮させるためには、分子の化学構造のデザインだけでなく、如何にしてこれらの分子の集積構造をナノからマクロスケールに渡って設計・制御できるかが鍵を握っている。

2. 研究の目的

従来研究は、有機低分子や高分子の多結晶あるいはアモルファス性薄膜を活性層に用いた有機トランジスタが主流であり、有機半導体の潜在能力を活かしきれているとは言い難い状況である。これに対して、有機半導体分子からなる単結晶材料は、分子がほぼ完全な周期をもって配列していることが特徴であり、構造の不規則性や結晶粒界の影響を排除できることから、より理想的な究極のトランジスタ活性材料となり得る。

本研究では、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを凌駕する超高速電荷移動度 ($>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の実現を目指し、高度な自己組織能を付与した有機半導体材料を創製することを目的とした。カルコゲンを中心としたヘテロ元素間に働く特異的相互作用を分子設計に組み込むことで、分子自己組織化によって単結晶マイクロリボン・マイクロシートの形成を試みる。さらに、自己組織化によって得られるマイクロリボン・シート構造体を活性材料として用いた有機トランジスタを構築し、従来のホッピング伝導とは異なる、バンド伝導機構に基づいた高速電荷輸送特性の発現を実証していく。

3. 研究の方法

チオフェン環を3つ縮環した構造を有するジチエノチオフェン (DTT) を中心骨格とした可溶性有機半導体分子 DTT-8 および DTT-12 を設計した (図1)。これらの化合物は、ジプロモジチエノチオフェンと対応する4-アルキルフェニルボロン酸エステル鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて、それぞれ収率 89% および 86% で合成した。得られたジチエノチオフェン誘導体は、カラムクロマトグラフィーにより精製した後、昇華精製を行うことで高純度サンプルを得た。

分子末端にオクチル基を有する DTT-8 をジクロロベンゼンに濃度 0.4~1.0 mg/mL で溶解

させ、この溶液を種々の基板上に滴下して結晶成長させることにより、マイクロスケールのリボン状の結晶構造体 (幅: 5~50 μm , 長さ: 100~1000 μm , 厚さ: 100~300 nm) が自己組織的に形成された (図2(a))。一方、末端アルキル基をドデシル基へ伸長した DTT-12 を用いた場合には、六角形の形状を有するマイクロシート構造体の特異的に形成された (図2(b))。

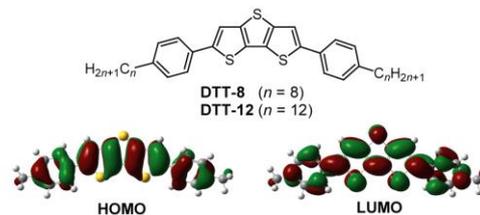


図1 有機半導体 DTT-8, DTT-12 の分子構造と π 共役コアのフロンティア軌道

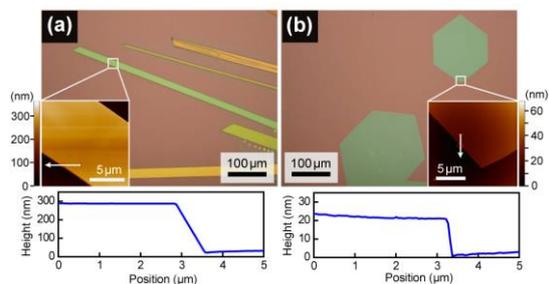


図2 (a) DTT-8 マイクロリボンおよび (b) DTT-12 マイクロシートの光学顕微鏡像 (上段) と原子間力顕微鏡 (AFM) 像・高さプロファイル (下段)

DTT-8 および DTT-12 の単結晶マイクロリボンおよびマイクロシートを電荷輸送チャンネルとして用いた有機電界効果トランジスタを作製した。基板には SiO_2/Si を使い、このゲート絶縁膜上にポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜 (30 nm) をスピコートにより製膜した。この上部にマイクロリボンおよびマイクロシート構造体を形成させ、Au 電極 (50 nm) を蒸着することでトップコンタクト型トランジスタ素子を構築した。作製した有機トランジスタの電流-電圧特性を大気中、室温下において測定した。ドレイン電極 (Au) およびゲート電極 (Si) には、それぞれ 0 V から -80 V までの直流電圧を印加しながら、ソースドレイン間に流れる電流 (ドレイン電流 I_D) を計測した。得られた電気特性から、飽和領域において電界効果キャリア移動度 (μ) を次式に基づき算出した。

$$I_D = (W/2L) \mu C_i (V_G - V_{th})^2$$

ここで、 W はチャンネル幅、 L はチャンネル長、 C_i はゲート絶縁膜キャパシタンス、 V_G はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧である。

4. 研究成果

X 線結晶構造解析により、マイクロリボンおよびマイクロシート構造体中における分

子の集積・配列構造を詳細に調べた。DTT-8 からなる単結晶マイクロリボンの構造解析の結果を図3に示す。マイクロリボンは結晶の c 軸方向に伸長しており、分子は a 軸方向（基板垂直方向）に層状にパッキングした集積構造を有することが明らかとなった。 b - c 面内での DTT-8 の分子配列を見ると、ヘリンボーン型の配列を形成しており、 c 軸方向に沿って一次元的な分子間 $S \cdots S$ 相互作用が確認された。いずれの方向においも明確な π - π スタッキングは観測されない。分子中の2つの硫黄原子が、隣接する分子の中央の硫黄原子を挟み込む形で c 軸方向に沿って一次元的に超分子アレイを形成していることがわかった。隣接分子間での硫黄-硫黄間距離は 3.34 \AA であり、通常ファンデルワールス半径の和 (3.7 \AA) より遥かに近接した状態である。したがって、マイクロリボン中では DTT-8 の分子としての独立性が崩壊し、 $S \cdots S$ 接触を介して電子的に繋がった超分子アレイを形成している。この場合、通常の有機半導体材料において見られるホッピング伝導機構とは異なり、波動性を示す電荷によるバンド伝導性が支配的となることが予想される。

DTT-12 マイクロシート中の分子パッキング構造は、DTT-8 のそれと酷似しており、近接分子間の硫黄-硫黄間距離は 3.36 \AA であった。 a 軸方向に沿ったラメラ構造の周期は、末端アルキル鎖の伸長に伴って 3.5 nm から 4.4 nm へ増大した。

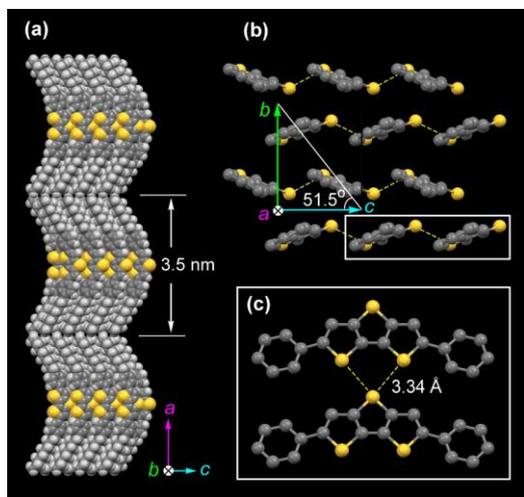


図3 DTT-8 の分子パッキング構造：(a) 基板垂直 a 軸方向に沿ったレイヤー状分子集積、(b) b - c 面内でのヘリンボーン型分子配列、(c) b 軸方向から見た近接2分子の拡大図（オクチル基は省略して表記）

DTT-8 マイクロリボンおよび DTT-12 マイクロシートを活性層に用いた有機トランジスタの出力特性および伝達特性を図4(c, d), (e, f) にそれぞれ示した。両デバイスともに、ドレイン電流 (I_D) はほぼ直線的に立ち上がり、ドレインソース電圧 (V_D) が増大するにつれて飽和する典型的な p 型半導体の特性挙動を示した。特に、DTT-8 マイクロリボン

を用いた有機トランジスタにおいては、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを遥かに凌ぐ $10.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する極めて高いホール移動度が得られた。DTT-8 を用いた10個のデバイスの平均ホール移動度は、 $5.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。On/off 比も 10^7 のオーダーの高い水準であり、DTT-8 において高速電荷輸送特性が発現していることが明らかとなった。一方、DTT-12 マイクロシートを用いた有機トランジスタにおけるホール移動度は $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり（図4(f)、マイクロリボンよりも低い値となった。

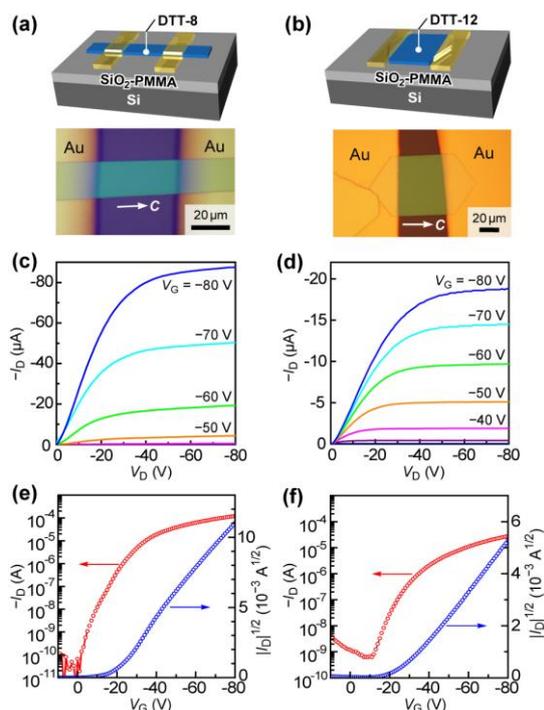


図4 DTT-8 マイクロリボン(左) および DTT-12 マイクロシート(右) を用いた有機トランジスタの構造と電荷輸送特性：(a, b) トランジスタ構造の模式図と光学顕微鏡写真、(c, d) デバイスの出力特性、(e, f) 伝達特性

DTT-8 マイクロリボンで高いホール移動度が得られた理由について、バンド構造計算により考察を進めた。図5に DTT-8 マイクロリボンのバンド構造を示す。横軸に波数 k 、縦軸にエネルギー E をとることにより、結晶構造の周期性を反映させながらエネルギーバンドを表現することができる。ブリルアンゾーンは逆格子空間における単位格子に相当し、第一ブリルアンゾーン中には結晶の周期性により変調された電子波が一周期分収まっていると考えることができる。ブリルアンゾーンの中心は波数空間の原点 $k = (0,0,0)$ であり、 Γ と表記している。バンド計算により、価電子帯において電荷輸送方向 (Γ -Z) に大きなバンド分散性が認められた。 Γ -Z バンド幅は 0.64 eV であり、高移動度有機半導体としてよく知られているルブレンやペンタセンのバンド幅 (約 0.4 eV) よりもかなり大きいことがわかった。即ち、価電子帯の分散が大きく、電界によって運動量 $\hbar k$ がわずかに

増加するだけで大きな運動エネルギーの増加が起こることを示している。このことはホールが軽い、即ち有効質量 m^* が小さいことを意味している。有効質量は分散曲線の曲率の逆数に比例することから、 Γ -Z の急峻な分散曲線の曲がりは小さな有効質量を有することを示唆している。このように、大きな Γ -Z バンド分散性が高い電荷移動度の起源であることが理解できる。

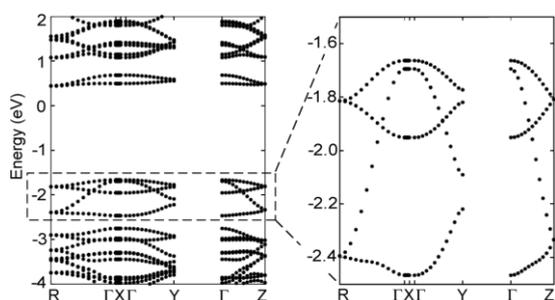


図5 DTT-8 マイクロリボンのバンド構造: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0.5, 0, 0)$, $Y = (0, 0.5, 0)$, $Z = (0, 0, 0.5)$

また、 Γ -Y 方向にも大きな価電子帯の分散が見られており、前述の結晶構造の b - c 面内で高い電荷輸送特性が得られた実験結果ともよく合致している。一方で、 Γ -X 方向はフラットバンドであり、アルキル鎖を介した結晶 a 軸方向のバンド幅は極めて狭い(または、有効質量が大きい) という結果が理論計算により得られた。

以上の通り、本研究では、特異的な分子集積構造を形成することで高い電荷輸送特性を発現する π 共役ジチエノチオフェン誘導体の創製に成功した。縮環骨格中に 3 つの硫黄原子を配したジチエノチオフェン誘導体は、近接した分子間 S...S 相互作用を介して自己組織的に精緻に集積・配列することにより、単結晶マイクロリボンおよびマイクロシート構造体を形成することを見出した。さらに、これらの単結晶マイクロリボンおよびマイクロシートを活性層として用いた有機電界効果トランジスタを構築し、電荷輸送特性について検討した結果、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高速電荷移動度が得られることを明らかにした。また、バンド計算により電荷輸送方向に大きなバンド分散性が認められることを示し、従来の有機半導体の材料設計において定説的であった分子間 π - π 相互作用を用いずとも、効率的な電荷輸送パスを構築できる新しい有機半導体材料の設計指針を確立することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 23 件)

① Ryuhei Furue, Takuro Nishimoto, In Seob Park, Jiyoung Lee, and Takuma Yasuda,* “Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Based on Donor/Acceptor-Tethered Janus

Carborane Triads: Unique Photophysical Properties for Non-Doped OLEDs”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 55, 2016, in press. DOI: 10.1002/anie.201603232

② Sae Youn Lee, Chihaya Adachi, and Takuma Yasuda,* “High-Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence from Phenoxaphosphine and Phenoxathiin Derivatives”, *Adv. Mater.*, 査読有, Vol. 28, 2016, in press. DOI: 10.1002/adma.201506391

③ In Seob Park, Sae Youn Lee, Chihaya Adachi, and Takuma Yasuda,* “Full-Color Delayed Fluorescence Materials Based on Wedge-Shaped Phthalonitriles and Dicyanopyrazines: Systematic Design, Tunable Photophysical Properties, and OLED Performance”, 査読有, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 26, 2016, pp. 1813–1821. DOI: 10.1002/adfm.201505106

④ In Seob Park, Masaki Numata, Chihaya Adachi,* and Takuma Yasuda,* “A Phenazaborin-Based High-Efficiency Blue Delayed Fluorescence Material”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 89, 2016, pp. 375–377. DOI: 10.1246/bcsj.20150399

⑤ Masaki Numata, Takuma Yasuda,* and Chihaya Adachi,* “High Efficiency Pure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules Having 10H-Phenoxaborin and Acridan Units”, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 51, 2015, pp. 9443–9446. DOI: 10.1039/C5CC00307E

⑥ Woong Shin, Takuma Yasuda,* Yu Hidaka, Go Watanabe, Ryota Arai, Keiro Nasu, Takahiro Yamaguchi, Wakako Murakami, Kengo Makita, and Chihaya Adachi,* “ π -Extended Narrow-Bandgap Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomers for Solution-Processed Inverted Organic Solar Cells”, *Adv. Energy Mater.*, 査読有, Vol. 4, 2014, p. 1400879. DOI: 10.1002/aenm.201400879

⑦ Takahiro Komori, Hajime Nakanotani, Takuma Yasuda,* and Chihaya Adachi,* “Light-Emitting Organic Field-Effect Transistors Based on Highly Luminescent Single Crystals of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers”, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, Vol. 2, 2014, pp. 4918–4921. DOI: 10.1039/C4TC00164H

⑧ Hiroyuki Mieno, Takuma Yasuda,* Yu Seok

Yang, and Chihaya Adachi,* “Self-Assembly, Physicochemical, and Field-Effect Transistor Properties of Solution-Crystallized Organic Semiconductors Based on π -Extended Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophenes”, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp. 293–295. DOI: 10.1246/cl.130914

- ⑨ Jun Yun Kim, Takuma Yasuda,* Yu Seok Yang, Naoki Matsumoto, and Chihaya Adachi,* “Polymorphism in 9,9-Diarylfluorene-Based Organic Semiconductors: Influence on Optoelectronic Functions”, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 50, 2014, pp. 1523–1526. DOI: 10.1039/C3CC48566H
- ⑩ Yu Seok Yang, Takuma Yasuda,* Hayato Kakizoe, Hiroyuki Mieno, Hiori Kino, Yoshitaka Tateyama, and Chihaya Adachi,* “High Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Single-Crystal Microribbons and Microsheets of Solution-Processed Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene Derivatives”, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 49, 2013, pp. 6483–6485. DOI: 10.1039/C3CC42114G

[学会発表] (計 3 5 件)

- ① Takuma Yasuda, “Self-organizing organic semiconductors for electronics devices”, Japan-Korea Joint Symposium 2015 (JKJS 2015), Oct. 29, 2015, Fukuoka.
- ② 安田 琢麿, “有機半導体の精密分子設計・制御が拓く有機光エレクトロニクス”, 平成 27 年度第 3 回光エネルギーセミナー, 2015 年 7 月 25 日, 大阪.
- ③ Takuma Yasuda, “ π -Extended narrow-bandgap oligomers for solution-processed organic photovoltaic devices”, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA16), Jul. 7, 2015, Madrid (Spain).
- ④ 安田 琢麿, “有機エレクトロニクス材料技術の最前線”, 第 3 回 環境・エネルギー・資源シンポジウム, 2014 年 10 月 31 日, 宮崎.
- ⑤ 安田 琢麿, “有機半導体分子の自己組織化を活用した高機能電子デバイスの開発”, 日本化学会第 94 春季年会 進歩賞受賞講演, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋.
- ⑥ Takuma Yasuda, “Materials design of self-organizing organic semiconductors toward application to organic electronics”, 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors (SOMS), Feb. 27, 2014, Tokyo.
- ⑦ 安田 琢麿, “自己組織性有機半導体材料の創製と有機エレクトロニクスへの応用”, 第 62 回高分子討論会 日立化成賞受賞講演, 2013 年 9 月 12 日, 石川.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 化合物、組成物、有機半導体デバイス、および化合物を製造する方法

発明者: 安田琢麿, 他 3 名

権利者: 九州大学, 京セラ株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2016-059160

出願年月日: 平成 28 年 3 月 23 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/optoelectronics/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 琢麿 (YASUDA, Takuma)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号: 00401175