

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870076

研究課題名(和文) 双極子モーメントを持つ有機半導体材料群の創出と有機デバイスへの応用

研究課題名(英文) Organic semiconductor materials having a dipole moment and their applications to electronic devices

研究代表者

片桐 洋史 (Katagiri, Hiroshi)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40447206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：アズレン骨格で構成された3量体分子(ターアズレン)がn型半導体材料として優れた性質を持つことを見出した。また、分子軌道の偏りが半導体の極性を制御していることを見出し、「分子軌道制御による半導体極性制御」という新しい概念を確立した。

チエノチオフェン骨格が持つ折れ曲がり構造によって、無置換にもかかわらず高い溶解性を持ち、溶液プロセスでの薄膜作成が可能な有機半導体材料を開発した。本結果によって、高い溶解性と分子配向性を両立させる新たな分子設計指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：A π -conjugation system comprising three azulene units, terazulenes, exhibits excellent n-type transistor performance. These results represent an unconventional concept: polarity control of OFET achieved by molecular orbital distribution control, which provides a new strategy for the molecular design of semiconductor materials.

To resolve a trade-off between orientation and solubility for organic semiconductor materials, we have focused on bent scaffolds based on a thieno[2,3-b]thiophene unit. The bent-shaped acenes showed high solubility in ordinary organic solvents. These results indicate that the bent-shaped thienoacene combine the significant characteristics of solubility, stability, and molecular orientation.

研究分野：有機化学、機能物性化学

キーワード：双極子モーメント 共役系有機分子 有機半導体材料

1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ (OFET) および有機薄膜太陽電池 (OPV) は、フレキシブル、大面積化が可能であるというメリット持ち、次世代エレクトロニクス研究の重要な一端を担っている。様々な π 共役系化合物が有機半導体材料として創出され、中でも芳香族オリゴマー類や縮合多環芳香族(アセン系)化合物はその高い自己組織化能力から有力な化合物群とされてきた。しかし、OFETとして実用レベルの移動度を持つ塗布型p型材料は極めて限られ、また、n型材料においては報告例の実に99%をフラーレンおよびその誘導体が占めるのが現状である。材料開発が「化合物探索」から脱却するには分子設計における新しいコンセプトの確立とブレークスルーが必要である。

研究代表者はこれまでに、アズレンとチオフェン骨格で構成されたオリゴマー類がp型材料として機能することを世界で初めて報告した。また、アズレン骨格のみで構成された3量体(ターアズレン)がn型材料として振る舞うことを明らかにし、双極子モーメントが重要な役割を担っていることを見出した。さらに、同方向に2つのチオフェン骨格を含むアセン系化合物が高い分子配向性を維持しつつ無置換にもかかわらず高い溶解性を示し、p型特性を示すことを見出した。この際、分子の折れ曲がり骨格から生まれる双極子モーメントが結晶構造に反映され、分子が一方向に整列することで硫黄原子間距離が短くなることを明らかにした。

2. 研究の目的

本研究は、「双極子モーメント」を積極的に取り入れた分子設計によって、高い移動度を持つn型半導体材料および高い溶解性と移動度を併せ持つp型材料を創出するものである。「双極子モーメント」は、それ自身が物理量としてキャリア移動度に直接関係しないことから、これまで有機半導体材料における分子設計において着目されなかった。しかし、これまでの研究からn型特性の発現および高い溶解性を付加する点で極めて効果的なアプローチであることは明らかである。

3. 研究の方法

- (1) 2,6-位における π 共役拡張を指向したターアズレン群の合成と物性、およびOFET特性評価

既にその合成を達成したターアズレンはアズレン骨格を同方向に連結した構造であり、n型特性のみを示す。これは分子の双極子モーメントが1方向に向いているためにHOMOが末端のアズレン骨格に占有されていることに起因すると我々は考えている。そこで本研究では、再配向エネルギーとトランス

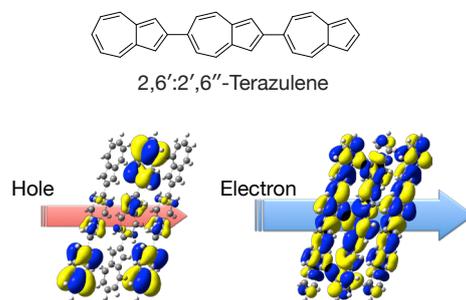
ファー積分を計算し、量子化学計算によるメカニズムの帰属を行う。また、3つのアズレン骨格のうち1つを逆に向けた残り3種の異性体の合成ならびにOFET特性評価を行う。

- (2) 高溶解性を有する折れ曲がり型アセン化合物群の合成と物性、およびそれらを塗布型p型半導体に用いたOFETデバイスの特性評価

2つのアントラセン骨格を持つ折れ曲がりアセンはクロロホルムに対して1700 ppmの溶解度を持つ。これはスピンコート法およびドロップキャスト法のどちらにも十分適応可能な溶解度である。そこで本研究では、スピンコート法による薄膜作成とFET特性の評価を行う。また、ジナフタレン誘導体、アントラセン-ナフタレン誘導体についても検討する。さらに、片側にアルキル基を持つ非対称チエノアセン類の合成とFET特性評価について検討する。

4. 研究成果

- (1) アズレン3個を2,6-位で同方向に連結したターアズレンが持つn型特性を説明するために、分子軌道、トランスファー積分、再配向エネルギーを計算した。その結果、LUMOが分子全体に広がっているのに対してHOMOは分子の末端に分布しており、双極子モーメントが分子軌道に大きな影響を与えていることが明らかになった。また、電子輸送に対するトランスファー積分が高い値を示した。一方、再配向エネルギーはカチオン種が低い値でありホール輸送に対する優位性を示した。以上の結果から、ターアズレンのn型半導体特性において分子間の軌道の相互作用が支配的であることが明らかになった(図1)。



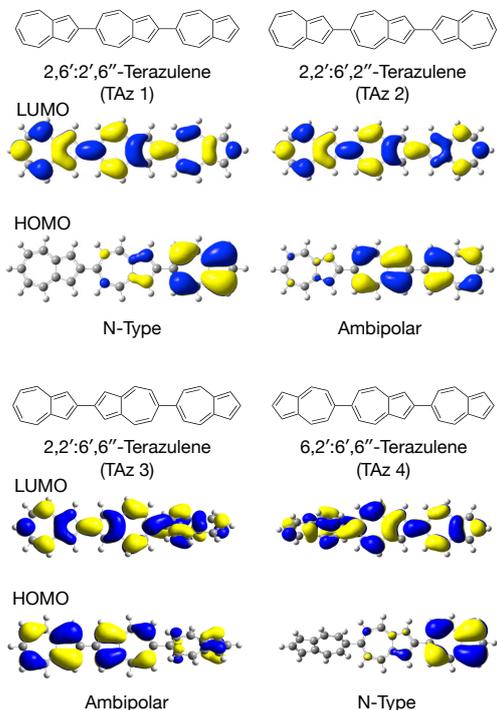
Transfer Integrals Calculated with ADF

orbital		Transfer integrals (meV)					
		ta1	ta2	tq1	tq2	tp1	tp2
HOMO	parallel	51	51	48	57	49	57
	antiparallel	10	9	4	15	16	2
LUMO	parallel	76	76	50	36	50	37
	antiparallel	11	15	5	25	25	8

(図1)

- (2) アズレンの方向が異なる残り3種のターアズレン異性体全ての合成に成功し、有機電

界効果トランジスタ (OFET) 特性を評価した。その結果、全てのターアズレン異性体において n 型特性の発現が確認された。さらに、HOMO の軌道が分子全体に広がった異性体は n 型と p 型の両特性 (アンバイポーラ特性) を示した。以上の結果は、分子軌道制御による半導体極性制御を支持しており、半導体材料の新規な分子設計の指針としての利用が期待される (図 2)。

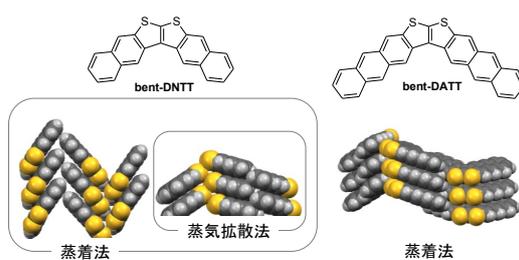


(図 2)

(3) 溶解性と配向性の向上を目的として折れ曲がり型アセンの合成と FET 特性評価を行った。その結果、2 種の折れ曲がり型アセン化合物 bent-DNTT, bent-DATT を 3 段階の簡便な合成法により得ることができた。また、bent-DNTT はジクロロメタンに対して 2000 ppm の高い溶解度を示した。HOMO レベルは -5.0 eV よりも深く、化合物の高い大気安定性を支持している。FET 特性の評価を行ったところ、bent-DNTT がスピンコートによる塗布法において p 型半導体特性を示した。一方、bent-DATT は十分な溶解性を示さず、溶液プロセスでの薄膜作成は困難であった。bent-DNTT で得られた結果は、官能基を導入することなくチオフェン骨格が構築する分子の折れ曲がり構造のみによって高い溶解性と分子配向性の両立が可能であることを示唆している (図 3)。また、bent-DNTT の単結晶作成において、蒸着法では結晶多形が現れるのに対し、蒸気拡散法では唯一の結晶形が得られた (図 4)。本構造特性によって bent-DNTT の蒸着膜が FET 特性を示さなかったものと考えている。非対称構造を持つ bent-ANTT については、その合成法を確立することはできたが溶解性が低く、溶液プロセスによる FET 特性の発現には至っていない。

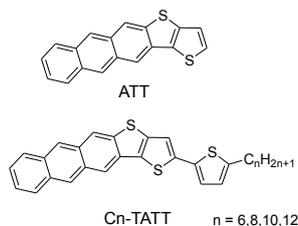
	bent-DNTT	bent-DATT
HOMO-LUMO energy gap	2.99 eV	2.43 eV
HOMO level	-5.35 eV	-5.15 eV
Solubility (CH_2Cl_2)	2000 ppm	500 ppm
FET characteristic		
Vacuum deposition	NA	$3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Spin coat	$5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	NA

(図 3)



(図 4)

(4) 高い溶解性の実現と分子配向性の両立を目的として、アントラチエノ [3, 2-*b*] チオフェン (ATT) 骨格を基盤とする非対称アルキル基を有するアセン分子を構築した (図 5)。Stille カップリング反応を用いて n-アルキルチエニル基を導入し、Cn-TATT ($n = 6, 8, 10, 12$) へ変換した。これらの化合物は成膜性に優れており、薄膜状態で in-plane 方向に高い分子配向性を持つことを確認した。真空蒸着法により成膜した C8-TATT の FET デバイスのホール移動度は、現時点で $1.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示し、溶液法で作製したデバイスの移動度は $0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。以上の結果は、非対称な構造拡張が溶液プロセス可能な材料設計に効果的であることを示唆している。



(図 5)

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 1 件)

Yamaguchi, Y., Ogawa, K., Nakayama, K. I.,

Ohba, Y., Katagiri, H. Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(51), 19095-19098. 査読有.
DOI: 10.1021/ja410696j

〔学会発表〕(計 14 件)

- (1) 小川雄太・三浦千代・野畑直樹・儘田正史・時任静士・片桐洋史
非対称アルキルアセン骨格を有する有機半導体材料の合成と構造および FET 特性
日本化学会第 95 春季年会(2015)
2015 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 千葉
- (2) 瀧口瑛里香・小川雄太・儘田正史・時任静士・片桐洋史
チエノ [2,3-*b*]チオフェン骨格を鍵とする折れ曲がり型アセンの合成と構造および FET 特性
日本化学会第 95 春季年会(2015)
2015 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 千葉
- (3) Yuji Yamaguchi, Maki Takubo, Ken-ichi Nakayama, Hiroshi Katagiri
Terazulene isomers: Polarity control of OFETs by molecular orbital distribution control
The 2014 MRS Fall Meeting
2014 年 12 月 3 日, Boston, USA
- (4) 田窪舞紀・山口裕二・中山健一・片桐洋史
ターアズレン異性体の合成と構造および FET 特性
第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014
2014 年 10 月 16 日, タワーホール船堀, 千葉
- (5) 田窪舞紀・山口裕二・小川佳祐・中山健一・片桐洋史
2,6-位で結合したターアズレン異性体の合成と構造および FET 特性
平成 26 年度化学系学協会東北大会
2014 年 9 月 21 日, 山形大学工学部米沢キャンパス, 米沢
- (6) 小川雄太・瀧口瑛里香・儘田正史・時任静士・片桐洋史
チエノ [2,3-*b*]チオフェン骨格を有する折れ曲がり型アセン類の合成と構造および FET 特性
平成 26 年度化学系学協会東北大会
2014 年 9 月 21 日, 山形大学工学部米沢キャンパス, 米沢
- (7) Hiroshi Katagiri
Azulene-based conjugated oligomers for organic field-effect transistors, Asian International Symposium, 2014 年 3 月 29 日, Nagoya University Higashiyama Campus, Nagoya
- (8) 田窪舞紀・山口裕二・片桐洋史
2,6-位で結合したターアズレン異性体の合成と構造および物性
日本化学会第 94 春季年会(2014)
2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋
- (9) 小川雄太・瀧口瑛里香・儘田正史・時任静士・片桐洋史
折れ曲がり型チエノアセン類の合成と構造および物性
日本化学会第 94 春季年会(2014)
2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋
- (10) 山口裕二・田窪舞紀・中山健一・片桐洋史
2,6 位で結合したターアズレン異性体の物性と OFET 特性
日本化学会第 94 春季年会(2014)
2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋
- (11) Hiroshi Katagiri
Azulene-Based Oligomers for Organic Semiconductor Applications, The Seventh International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR) 2013,
2013 年 11 月 20 日, Akita View Hotel, Akita
- (12) 小川雄太・瀧口瑛里香・片桐洋史
チエノ [2,3-*b*]チオフェン骨格を持つ折れ曲がり型アセン類の構造と物性, 第 22 回有機結晶シンポジウム
2013 年 10 月 30 日, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌
- (13) Yuta Ogawa, Erika Takiguchi, Yoshihiro Ohba, Hiroshi Katagiri
Synthesis and properties of bent-shaped thienoacenes, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*
2013 年 9 月 28 日, Tohoku University Kawauchi Campus, Sendai
- (14) Hiroshi Katagiri
Synthesis, Structure, and Transport Properties of Azulene-Based Oligomers, Collaborative Conference on 3D &

Materials Research (CC3DMR),
2013年6月25日, Jeju, Korea

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：有機半導体材料
発明者：片桐洋史、小川雄太、三浦千代、野
畑直樹
権利者：山形大学、東海理化電機製作所
種類：特願
番号：2014-120754
出願年月日：2014年6月11日
国内外の別：国内

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://katagiri.yz.yamagata-u.ac.jp/>

解説

ディビジョン・トピックス (有機結晶)
アズレン化合物の有機結晶材料への展開
日本化学会, 化学と工業, 67(5) 424,
2014年05月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片桐 洋史 (KATAGIRI HIROSHI)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40447206