

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：53203

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888018

研究課題名(和文)電荷移動型自己組織化単分子膜の開発と新奇機能性の創出

研究課題名(英文)Development of Charge Transfer Self Assembled Monolayers and Their New Functionality

研究代表者

山岸 正和 (Yamagishi, Masakazu)

富山高等専門学校・物質化学工学科・助教

研究者番号：20615827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体を用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)は、有機エレクトロニクス実用化のために重要な素子の一つである。このOFETでは、有機半導体と絶縁体界面の伝導チャンネルにおけるトラップなど外因的要因が有機半導体本来の優れた伝導性を阻害していることが報告されている。そのトラップを電荷移動によって予め埋めることのできる電荷移動型の絶縁体の構築を目的に新しい電子受容性分子の合成をおこなった。また、自己組織化単分子膜処理のための初期検討や新たな自己組織化単分子膜分子の合成など、絶縁体を変調することによって有機トランジスタの性能の向上を試みた。

研究成果の概要(英文)：Organic Field Effect Transistors (OFETs), as which active layers organic semiconductors are employed, are important for application of next-generation organic electronics. About OFETs, it is reported that extrinsic factors prevent intrinsic carrier transport in organic semiconductors, for examples, carrier traps in conductive channels at interfaces between organic semiconductors and gate insulators, or contact resistance at the interface organic semiconductors and metal contacts. Here, author synthesized new electron-accepting molecules for insulators that are able to dope holes to fill the traps. Moreover, author attempted improvement of OFET performances through study and development of gate insulators, such as modification of treatment condition of self assembled monolayers (SAMs) and synthesis of new SAM molecules.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：有機半導体 有機絶縁体 電荷移動 電子受容性分子

### 1. 研究開始当初の背景

高度情報化が加速する一方で、環境問題への取り組みが世界規模で活発化する社会的背景の中、機械的に柔軟で軽量、製造プロセスが容易で安価、低環境負荷である有機半導体材料への期待が高まっている。実際、有機半導体を用いた有機トランジスタ、有機太陽電池、有機 EL などの能動素子の研究が精力的に行われている。これらの機能性は異なるものの、その根源はすべからず有機半導体と異種材料との接合界面が担っている。

有機半導体界面の機能性発現は、微視的には界面におけるパイ電子の伝導性によるものであるが、実デバイスにおいてはその伝導性が十分に発揮されていない。本研究で対象とする有機トランジスタ(Organic Field-Effect Transistors, OFETs)は有機エレクトロニクスにとって重要な素子の一つであるが、この OFET においても、絶縁膜と有機半導体界面のキャリアトラップや異種接合での接触抵抗によって、有機半導体本来の優れた伝導性が阻害されていることが報告されている。

この問題に対して、OFETs においては自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)によって絶縁体表面を化学修飾し、トラップの影響や接触抵抗を低減する試みが行われている。しかしながら、SAM 分子の分子内ダイポールによる電荷注入や表面の濡れ性改善といった弱い相互作用で有機半導体に作用しており、有意な効果はあるものの、劇的な変改に至っていない。

本研究では、有機トランジスタの有機半導体/絶縁体界面のトラップの影響低減のため、より高密度に電荷注入できると考えられる電荷移動に着目した。電荷移動は、電子供与性分子から電子受容性分子に電荷が移動する現象で、電荷移動錯体として古くから研究されている。また、電子供与性の有機半導体分子表面への電子受容性分子の物理吸着によって、電荷移動が実現されていることも報告されている。しかしながら、この方法で電荷が注入されている界面は有機半導体/絶縁体界面とは異なるため、電界効果が及ばず一定量の電荷が伝導してしまい、トランジスタ機能を犠牲にしている状況である。

### 2. 研究の目的

本研究では、有機半導体/絶縁体界面に電荷移動による高密度電荷注入する絶縁体膜の開発を目的とした。ここで、絶縁体/有機半導体界面において電荷移動が実現すれば、電荷トラップを予め埋めることにより、伝導を阻害する影響が低減される。さらに、電荷移動と電界効果が同じ伝導界面に作用することにより、電荷移動-電界効果の協奏する新しい物性研究につながる事が期待できる。

ここでは、有機半導体として、正孔を伝導する p 型有機半導体を用いることとし、有機半導体に正孔をドーピングできる電子受容性の絶縁膜を構築し、実際にトランジスタ構造を作

製し、機能性の評価を行うことを最終目標とする。p 型有機半導体は大気中で安定に動作するものが多く、試験的な実験を大気中で行えるメリットがある。

### 3. 研究の方法

絶縁体/p 型有機半導体の界面で電荷移動を実現する絶縁体の作製のため、以下の実験検討を行った。

(1) 電子受容性官能基を有する自己組織化単分子膜の作製。

電子受容性官能基としては、電荷移動錯体でよく用いられている 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)と、最近 n 型有機半導体骨格として研究が行われている naphthalenetetracarboxylic diimide (NTCDI)に着目し、SAM 分子合成を検討した。

(2) 大型装置を用いない製膜条件の検討。

絶縁膜に表面処理される SAM は有機半導体の伝導界面に隣接することになるため、平坦性が重要な要件である。SAM の代表的な製膜方法として、気相プロセスと溶液プロセスが挙げられる。本研究で対象とする SAM 分子はアルキル SAM に比べて分子量が高いため、溶液を使うプロセスが適していると考えられる。気相プロセスよりも高密度な SAM 分子が反応する溶液プロセスでは、気相反応よりも厳密に水分量の制御が必要になる。過剰に反応した場合には、基板表面で SAM 分子同士の縮合が進み高分子化して、平坦性を失うことが懸念されるためである。筆者が以前所属していた研究グループでは大型のグローブボックス中で溶液プロセスを行っていたが、現在筆者が主宰する研究室に同様の設備がない。そこで現在の実験室系で製膜できる条件の検討を行った。

(3) 電子受容性分子を混ぜた高分子絶縁膜の予備検討。

電子受容性分子として、TCNQ よりも電子受容性が高い F4-TCNQ を、高分子絶縁膜として polymethyl methacrylate (PMMA)を、酢酸ブチルに溶解させ、シリコン熱酸化膜上でスピコートし、乾燥させ絶縁体の表面処理を行った。その上に p 型有機半導体であるルブレ単結晶を貼り付け、電極を蒸着しトランジスタ構造を作製し、トランジスタ特性を評価した。

(4) 溶解性向上のための TCNQ のアルキル誘導化の検討。

溶解性を向上させた電子受容性分子として、TCNQ にアルキル基やフッ化アルキル基の導入を検討した。

本研究期間中、共通利用機器の故障のため、計画の合成が行えない期間があった。その間(1)の NTCDI の予備実験として以下の検討を

行った。

#### (5) diphenylaminoalkyl SAM の合成と製膜性の実験検討。

これまでアミノ基末端の SAM が電子を導入できる SAM として報告されているが、アミノ基の親水性が高いために、水分子の吸着による性能の劣化が懸念されていた。さらに、その親水性のために、有機半導体を溶解させた有機溶媒溶液との濡れ性が低く、有機半導体の強みである溶液プロセスが適用しにくい問題があった。そこで、ジフェニルアミノ基末端の SAM の合成及び製膜実験、トランジスタ特性評価を行った。

#### 4. 研究成果

(1) TCNQ は直接の誘導化が難しいと考えられたため、まず dimethyl TCNQ (Me<sub>2</sub>-TCNQ)の合成をおこなった。Me<sub>2</sub>-TCNQ は以下のスキームに従い、総収率 31%で合成を完了した。収率が 31%となった原因は化合物 3 の反応での収率が悪いためである。反応後の再結晶での回収率が 50%程度であるので、溶媒をさらに検討することで、収率は格段に上昇すると考えられる。

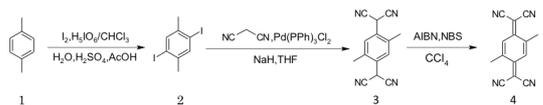


図 1. Me<sub>2</sub>-TCNQ の合成経路。

この Me<sub>2</sub>-TCNQ のさらなる誘導化のためのメチル基へ選択的な臭素の導入を検討した。ラジカル的な臭素導入条件として、AIBN や PCB をラジカル開始剤、Br<sub>2</sub> や NBS を臭素源として、温度や濃度の検討を行ったが、選択的な導入を行うことができなかった。また、収率を度外視すると、NMR や TLC によりメチル基を臭素で修飾された化学種が精製していることが示唆されたために、分離を検討したが、単離には至らなかった。低温での温度検討が十分に行えておらず、今後継続して検討を続ける。

また、より合成が簡単で有ると考えられた NTCDI SAM の合成(右図)は、目的分子の生成は NMR により確認できたものの、溶解性が低いために単離することができなかった。この分子については、反応条件を最適化し、純度を上げることで再結晶での単離を検討中である。

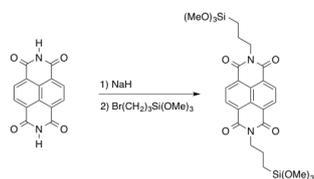


図 2. NTCDI SAM の合成。

(2) SAM 分子合成後の SAM 膜合成のための初期検討として、β-phenylethyl trichlorosilane (β-PTS)を用いて製膜検討を

行った。この SAM は申請者が以前所属していた研究室にて、製膜条件が確定しており、接触角測定によって、定性的に膜の状態を推測することができる点を考慮し選定した。目標となる接触角は 60–70°であり、実験室系で同様の膜を得ることを目標とした。

セパラブルフラスコを用いた装置をセットアップし、熱酸化膜付きシリコンウェハ表面への製膜を行った。SAM 分子濃度、水分量、温度、反応時間を系統的に検討することで、脱水トルエン溶媒、反応温度 35 °C、SAM 分子濃度 0.1 mM、1 時間の反応で目的とする接触角が再現性よく得られることがわかった。同様にメトキシシラン末端の SAM 膜製膜条件の検討を行ったところ、脱水トルエンを溶媒とし、120 °C、SAM 濃度 1.0 mM、2 時間の反応で状態のよい SAM が再現性よく得られることがわかった。

得られた基板について、AFM 観察を行ったところ、以前の研究室で成膜している β-PTS よりも平坦性が高いことが明らかになった(図 3)。

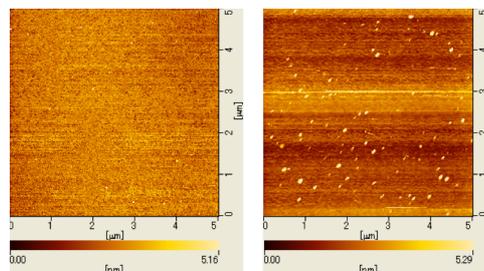


図 3. 左) 本実験条件で作製した基板と 右) 以前の研究室で使用している基板の AFM 像。

(3) PMMA 0.5 wt% 酢酸ブチル溶液に、F<sub>4</sub>-TCNQ を飽和濃度まで溶解させ、スピコートによりシリコンウェハ表面に製膜した。溶液の正確な密度がわからないが、概算で 5 mM 程度の溶解性を示した。得られた基板について、AFM により観察したところ、ほとんど F<sub>4</sub>-TCNQ 結晶の析出のない均一な膜であった。その上にルブレン単結晶を貼り付けトランジスタ構造とした。トランジスタ特性を評価したところ、電荷移動を示唆する電流値の増加や閾値電圧の変調は見られなかった。原因としては、F<sub>4</sub>-TCNQ の濃度が薄いことが考えられる。

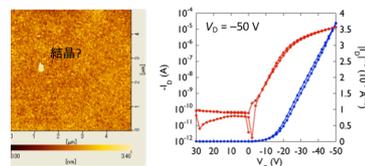


図 4. 左) F<sub>4</sub>-TCNQ と PMMA の混合溶液をスピコートした基板と 右) その基板上のルブレン単結晶のトラ

(4) (3)の結果を踏まえて、溶解性の高い電子受容性分子の合成を検討している。TCNQ と NTCDI や perylenetetracarboxylic imide (PTCDI)では、TCNQの方がLUMO準位が低く高い電子受容性を持つことが考えられるので、(1)と同様の経路で、ジアルキルベンゼン及びジフッ化アルキルベンゼンを出発原料として、アルキルTCNQ及びフッ化アルキルTCNQの合成を行っている。現状では、マロノニトリルの導入前の化合物を単離している。

(5) ジフェニルアミンを出発原料とし、図2と同様のNaH、アルキルトリメトキシシランの反応により、ジフェニルアミノデシルトリメトキシシランの合成を完了した。続けて製膜を行い、溶液プロセスの適用性および親水性の低減によるデバイスの劣化の抑制を確認した。現在論文投稿の準備を行っている。

#### 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 2 件)

① “High-Performance Solution-Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase”, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, *Adv. Mater.* **26**, 4546-4551 (2014).

DOI: 10.1002/adma.201400289

② “High Performance Oxygen-bridged N-shaped Semiconductors with Stabilized Crystal Phase and Blue Luminescence”, Mitsui, C.; Tanaka, Y.; Tanaka, S.; Yamagishi, M.; Nakahara, K.; Yano, M.; Sato, H.; Yamano, A.; Matsui, H.; Takeya, J.; Okamoto T *RCS Adv.* **6**, 28966 (2016).

DOI: 10.1039/C6RA00922K

[学会発表] (計 12 件)

① “パイ拡張によるV字型パイ電子コアの特異な集合体構造とキャリア輸送特性”, 山岸正和, 三津井親彦, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏, 第25回基礎有機化学討論会, 宮城県仙台市, 東北大学川内北キャンパス。

② “セレン架橋V字型有機半導体の特異な集合体構造変化を利用した溶液プロセスの汎用化”, 山岸正和, 三津井親彦, 吉本和美, キシ 柁之, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏, 日本化学会第95有機年会(2015), 千葉県船橋市, 日本大学船橋キャンパス。

③ “V, W および N 字型半導体分子の固体バ

ンド計算と単結晶移動度の比較”, 松井弘之, 岡本敏宏, 山岸正和, 三津井親彦, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 日本物理学会第69回年次大会(2014). 愛知県春日井市, 中部大学。

④ “Systematic Study of Band Calculations for High-Mobility Organic Semiconductors”, H. Matsui, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, H. Sato, A. Yamano, and J. Takeya, International Workshop on Field-Effect Transistors and Functional Interfaces (2014). Kashiwa, Chiba (Japan).

⑤ “Hybridization of HOMO and Next HOMO in Organic Semiconductor Crystals Revealed by Band Calculations”, H. Matsui, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, H. Sato, A. Yamano, and J. Takeya, 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials. Tsukuba, Ibaraki (Japan).

⑥ “Correlation between Effective Mass and Mobility for High-Mobility Organic Semiconductors: Evidence for Band Transport”, H. Matsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, C. Mitsui, H. Sato, A. Yamano, and J. Takeya, Materials Research Society Spring Meeting 2014. San Francisco, California (USA).

⑦ “Chalcogen-bridged V-shaped Organic Semiconducting Materials: Effect of the Bridged Chalcogen Atoms and the Substituents”, T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, Eur. Mater. Res. Soc. 2015 Spring Meeting. Lille (France).

⑧ “Zigzag N-shaped pi-conjugated molecules with high carrier mobility and thermally stable crystal phase for the application to solution processable organic field-effect transistor”, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, Eur. Mater. Res. Soc. 2015 Spring Meeting. Lille (France).

⑨ “アルキル置換セレン架橋V字型有機半導体分子群: 集合体構造とデバイス性能のアルキル鎖長依存性の検証”, 岡本敏宏, 岸柁之, 山岸正和, 三津井親彦, 吉本和美, 三谷真人, 加藤隆史, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 第64回高分子学会年次大会(2015). 札幌コンベンションセンター, 北海道札幌市。

⑩ “キャリアコヒーレンスに起因する有機半

導体移動度のトランスファー積分符号依存性”, 松井 弘之, 岡本 敏宏, 三津井 親彦, 山岸 正和, 佐藤 寛泰, 山野 昭人, 竹谷 純一, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015). 神奈川県平塚市, 東海大学湘南キャンパス.

⑪ “セレン架橋 V 字型  $\pi$  共役系分子誘導体の集合体構造ならびに電荷移動特性”, 三津井親彦, 田中翔太, 山岸正和, 榎田知克, 道姓宏章, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本 敏宏, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015. 東京都江戸川区, タワーホール船堀.

⑫ “二置換セレン架橋 V 字型分子集合体の特異な構造変化と電荷輸送特性”, 三津井親彦, 田中翔太, 山岸正和, 道姓宏章, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏, 第 26 回基礎有機化学討論会 (2015). 愛媛県松山市, 愛媛大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山岸正和 (YAMAGISHI, Masakazu)

富山高等専門学校・物質化学工学科・助教  
研究者番号: 20615827