

研究報告書

「分子配列制御による有機トランジスタの高性能化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 中野 幸司

1. 研究のねらい

有機 FET は、次世代エレクトロニクスにおけるスイッチング素子として必要不可欠であり、その性能向上に向けた研究開発が世界で進められている。この有機 FET 開発では、特に半導体層にもちいる有機半導体分子の探索が大きな課題である。

これまでに、ペンタセンを有機半導体とした有機 FET において、アモルファスシリコンを超える高い電界効果移動度が報告され、ペンタセンは有機半導体材料の標準ともなっている。しかし、ペンタセンは酸素による酸化を受けやすく、化合物自体の安定性が低いという問題点も抱えている。また、低溶解性のため溶液法による素子作成には適用困難、という問題がある。したがって、新材料開発には、これらの問題を解決する必要がある。

電荷輸送を司るのは、 π 共役分子間の π - π 相互作用であり、高い電荷移動度を達成するには、その π - π 相互作用に有利な分子配列を形成させる必要がある。また、一般に FET 素子中での有機薄膜は多結晶薄膜であり、分子の配向状態が異なり効果的な π - π 相互作用が阻害される結晶境界が電荷輸送のトラップとして働くため、電荷移動度の向上には、結晶境界を少なくする、すなわち長距離での分子配列が必要である。

そこで、本研究では、安定かつ塗布プロセスに適用可能な新しい有機半導体分子の開発と、それらの分子配列制御による高い移動度の達成を目的に研究をおこなった。

2. 研究成果

(1) 概要

安定な有機半導体分子の開発を目指し、ベンゼン環 3 つとフラン環 2 つが交互に縮環したジベンゾ[*d,d'*]ベンゾ[1,2-*b*4,5-*b'*]ジフラン (DBBDF) の各種置換体を設計・合成した。これらの DBBDF 誘導体は、ベンゼン環だけでなくフラン環が縮環していることで、通常条件下でも極めて安定な分子であることが分かった。合成した誘導体のうち、ヘキシル基が置換した DBBDF 誘導体の薄膜をもちいて作成した FET 素子では、 $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という比較的高いホール移動度を實現した。また、この分子は有機溶剤への溶解性も比較的高いため、塗布プロセスによる素子作成も可能であり、スピコート膜をもちいた場合でも $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を達成した。

酸素原子を縮環骨格にもつヘテロアセンとして、ペンタセンの中央のベンゼン環が[1,4]ジオキシニンに置換されたジナフト[2,3-*b*2',3'-*e'*][1,4]ジオキシニン (DNDO) を設計・合成した。この DNDO も、通常条件下でも非常に安定である。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、 $0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のホール移動度を示した。

置換基による分子配列の制御を試みた。無置換の DBBDF はヘリンボーンパッキングを形成する。一方、中央のベンゼン環に置換基を導入した DBBDF 誘導体では、ヘリンボーンパッキングと同様に高い電荷輸送が期待できる cofacial パッキングを形成することがわかった。また、分

子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換した DBBDF 誘導体がサーモトロピック液晶性を示す分子であることがわかった。この液晶性の DBBDF 誘導体の真空蒸着膜を相転移温度以上で加熱処理し、その薄膜をもちいて FET 素子を作成することで、加熱処理をしていない場合に比べて特性を向上させることに成功した。

(2) 詳細

2-1. フラン環が縮環したヘテロアセンの合成と有機半導体特性

ペンタセンが酸素による酸化に対して不安定である理由は、HOMO エネルギー準位が高く (-4.6 eV)、HOMO-LUMO エネルギー差が小さい (2.20 eV) ためである。一方、ベンゼン環だけでなくヘテロ芳香環も縮環させると、HOMO エネルギー準位の低下と HOMO-LUMO エネルギー差の拡大が可能である。そこで、これまでに、チオフェン環やピロール環がベンゼン環と直線状に縮環したヘテロアセンが種々合成され、安定な有機半導体として報告されている。しかし、フラン環が縮環した有機半導体の例はこれまでにほとんど無い。

本研究では、ベンゼン環 3 つとフラン環 2 つが交互に縮環したジベンゾ[*d,d*]ベンゾ [1,2-*b*,4,5-*b'*]ジフラン 1 (DBBDF) の各種置換体を設計・合成した (Figure 1)。この DBBDF 誘導体は、ペンタセンと同様に芳香環 5 つが直線状に縮環した構造であるが、ヘテロ芳香環が縮環することでペンタセンに比べて低い HOMO エネルギー準位と大きな HOMO-LUMO エネルギー差を有するため、酸化に対して安定である。ヘキシル基が置換した 1b の薄膜をもちいて作成した FET 素子では、 $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という比較的高いホール移動度を実現した。また、この分子は、有機溶剤への溶解性も比較的高いため塗布プロセスによる素子作成も可能であり、 $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を達成した。なお、素子作成および評価の過程で空気や光の遮断は起こっていないにもかかわらず比較的高い移動度を示したことは、DBBDF 骨格の高い安定性を反映した結果といえる。また、

DBBDF の酸素原子を硫黄原子に置換した類縁体では、FET 素子での移動度が $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と報告されていることから、本成果は、酸素原子を導入した π 共役分子の半導体特性の高いポテンシャルを示すものである。

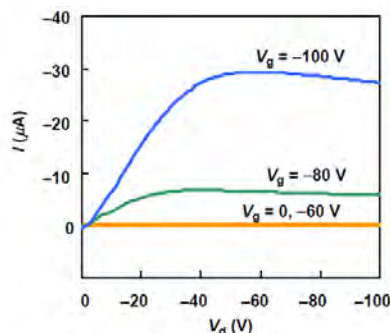
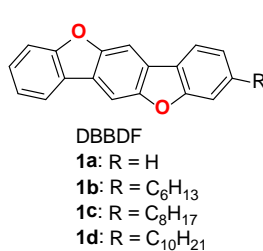


図 1. DBBDF 誘導体の構造と DBBDF 1b の真空蒸着膜をもちいた FET 素子の出力特性

2-2. ジオキシン環が縮環したヘテロアセンの合成と有機半導体特性

酸素原子を縮環骨格にもつヘテロアセンとして、ペンタセンの中央のベンゼン環が [1,4]ジオキシンに置換されたジナフト [2,3-*b*,2',3'-*e*] [1,4]ジオキシン (2, DNDO) を設計・合成した (図 2)。この DNDO も、DBBDF と同様に、ペンタセンに比べて低い HOMO エネルギー準位 (-5.95 eV) と大きな HOMO-LUMO エネルギー差 (3.48 eV) を有し、大気下でも非常に安定である。また、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、ペンタセンと同様の電荷輸送に有

利なヘリンボーン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、 $0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のホール移動度を示した。X線回折測定およびAFM観察の結果から、DNDOはその薄膜中で、分子長軸が基板に対してほぼ垂直になるように配列し、電荷輸送に理想的な層状構造を形成していることが示唆された。

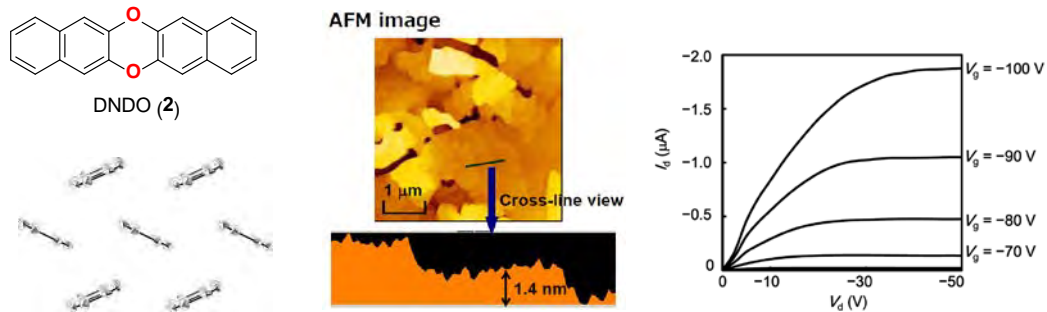


図 2. DBBDF の分子構造と単結晶中でのパッキング, および DNDO の薄膜の AFM 像とその薄膜をもちいた FET 素子の出力特性

2-3. 置換基による DBBDF 骨格の配列制御

上記で述べたように、有機 FET 素子の特性向上には、分子配列の制御が必要である。そこで、DBBDF 骨格に関して、置換基による分子配列の制御を試みた。無置換 DBBDF 1a はヘリンボーンパッキングを形成する。一方、中央のベンゼン環に置換基を導入した DBBDF 誘導体 3 では、ヘリンボーンパッキングと同様に高い電荷輸送が期待できる cofacial パッキングを形成することがわかった(図 3)。

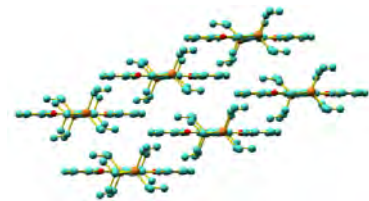
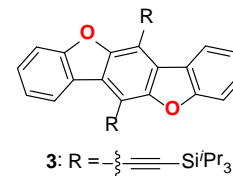
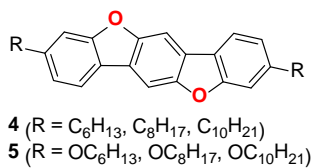


図 3. DBBDF 誘導体 3 の分子構造と単結晶中でのパッキング構造

次に、長距離での配向制御を目指し、分子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換した DBBDF 誘導体 4, 5 を設計・合成した(図 4)。示差走査熱量



gate insulator	annealing	mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	V_{th} / V	on/off
HMDS/ SiO_2	---	4.2×10^{-2}	=28	1.3×10^5
	120 °C, 12 h	5.6×10^{-2}	=11	1.0×10^6
SiO_2	---	1.0×10^{-2}	=29	6.3×10^5
	120 °C, 12 h	2.9×10^{-2}	=17	2.2×10^6

channel length: 75 μm ; channel width: 5 mm

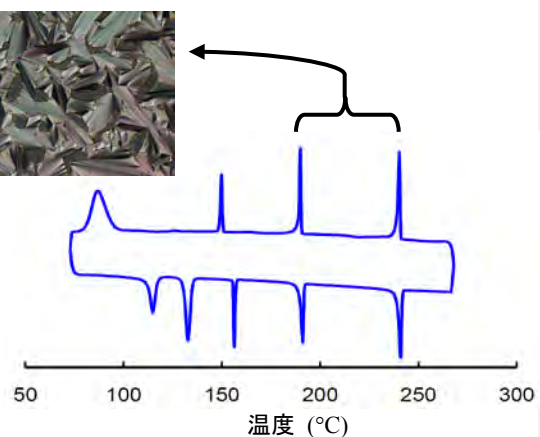


図 4. DBBDF 誘導体 4 および 5 の分子構造, DBBDF 5 (R = OC_8H_{17}) の DSC 曲線と液晶状態での偏光顕微鏡観察像, および DBBDF 5 (R = OC_8H_{17}) の薄膜をもちいた FET 素子の特性

測定および偏光顕微鏡観察から、これらの化合物はサーモトロピック液晶性を示す分子であり、等方相からの冷却過程における最初の相転移後にスメクチック相を形成することがわかった。DBBDF誘導体 5 ($R = OC_8H_{17}$)の真空蒸着膜をもちいて、ソース・ドレイン電極を金としたトップコンタクト型のFET素子を作成したところ、 SiO_2 基板の表面をHMDS処理した場合に $0.42 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を確認した。次に、 120°C で真空蒸着膜を12時間加熱処理し、その後ソース・ドレイン電極を蒸着してFET素子を作成したところ、加熱処理をしていない場合に比べてFET特性が向上した。これは、加熱によって結晶相から相転移することで分子に流動性が発現し、より分子配向が制御された良質な薄膜が形成されたためと考えられる。

3. 今後の展開

縮環骨格に酸素原子が縮環したオキサアセンを設計・合成し、有機半導体として有望な骨格であることを明らかにした。また、置換基による配列制御とトランジスタ性能向上の可能性を示唆する結果を得た。一般に、 π 共役系を拡張することでより高い移動度が実現できる傾向がある。そこで、本研究で開発した分子にさらに芳香環を縮環させることで、より高い移動度の発現が期待できる。

4. 自己評価

これまでにほとんど報告されていない酸素原子が縮環したヘテロアセンに着目し、新しい有機半導体分子を開発することに成功した。また、まだ既存の他のヘテロアセンを超えるには至っていないが、 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の比較的高い移動度を示す分子の開発にも成功した。これらの成果は、今後の有機半導体分子の開発において、新たな分子設計の選択の幅を広げるものを位置づけられる。

また、ヘテロアセン周囲への置換基の導入により、パッキング構造の制御や液晶状態の発現とその利用による分子配列制御にも一定の成果を得た。FET素子における移動度向上には、ソース・ドレイン間という非常に長距離にわたって分子配列制御する必要があり、当初はそこまで検討する予定であったが、それを実現するには至っていない。

5. 研究総括の見解

中野研究者は、東大工学系化学生命工学専攻野崎研で博士をとった化学合成の専門家です。彼は、高性能の有機FET(電界効果トランジスタ)をめざし、安定かつ塗布プロセスに適用可能な新しい有機半導体分子の開発と、それらの分子配列制御による高い移動度の達成を目的に研究をおこないました。

有機FETは、次世代のフレキシブルで大面積のエレクトロニクスのためのスイッチング素子として研究開発が世界で進められています。これまでの有機FETには比較的高い移動度を示すペンタセンが標準的に使われてきましたが、この材料は酸化を受けやすく、化合物自体の安定性が低い、低溶解性のため溶液法による素子作成がむずかしいという問題がありました。

有機半導体において高い電荷移動度を達成するには $\pi-\pi$ 相互作用に有利な分子配列を形成させる必要があります。長距離の分子配列によって結晶境界を少なくすることが必要です。

中野研究者は、酸化に対する安定性を高めるために、ベンゼン環3つと酸素を含む五員環をもつフラン環2つが交互に縮環したDBBDFの各種置換体を設計・合成しました。このDBBDF誘導

体は、ペンタセンに比べて低いHOMOエネルギー準位と大きなHOMO-LUMOエネルギー差を有するため、酸化に対して安定になっただけでなく、ヘキシル基で置換した誘導体を用いたFETで $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という比較的高い移動度を得ることができました。さらに、長距離での配向制御を目指し、分子長軸方向に直鎖アルキル基またはアルコキシ基 2 つが置換したDBBDF誘導体を設計・合成したところ、高いパッキング性とサーモトロピック液晶性を示す分子であることが明らかになりました。加熱前後の素子で比較したところ、相転移を用いることで分子に流動性が発現し、分子配向が制御された良質な薄膜が形成されたため、移動度の向上が見られました。

中野研究者の研究成果は、有機FETの高性能化としてはまだ道半ばですが、液晶相を介して分子配向を向上させ有機半導体の電気輸送特性も改善できることを明らかにしたという点が評価出来ます。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Koji Nakano, Hiromi Oyama, Yoshio Nishimura, Satoshi Nakasako, and Kyoko Nozaki, “ λ^5 -Phospha[7]helicenes: Synthesis, Properties, and Columnar Aggregation with One-Way Chirality”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 695–699.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

1.

発明者: 中野 幸司・野崎 京子

発明の名称: らせん状の立体構造を有する化合物及びその製造方法

出願人: 国立大学法人 東京大学

出願日: 2011/3/8

出願番号: 特願 2011-050352

2.

発明者: 中野 幸司・野崎 京子

発明の名称: 有機半導体デバイス

出願人: 国立大学法人 東京大学

出願日: 2012/3/6

出願番号: 特願 2012-048901

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 「Synthesis and Properties of Dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b4,5-b'*]difuran Derivatives], K. Nakano, N. Chayama, K. Kawaguchi, K. Nozaki, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010(京都), 2010年7月6日
2. 「フラン縮環ヘテロアセンの配列制御と半導体特性」, 中野 幸司, 川口恵子, 野崎 京子, 2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月17日
3. 「ジオキサペンタセン骨格に基づく有機半導体材料」, 中野 幸司・丁 鎮・野崎 京子, 2012年秋季応用物理学学会学術講演会, 2012年9月13日



4. 「炭素－ヘテロ原子結合形成を鍵とするヘテロアセンの合成とその機能」, 中野 幸司, 茶山 奈津子, Minh Anh Truong., 児玉 俊輔, 野崎 京子, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日
5. 「Heterole-fused π -Conjugated Molecules as Organic Semiconductors」, Koji Nakano, Shunsuke Kodama, Natsuko Chayama, Kyoko Nozaki, IUMRS-ICEM2012(横浜), 2012 年 9 月 25 日 (Award for Encouragement of Research in Materials Science を受賞)
6. 日本化学会第 62 回進歩賞受賞(2013 年 2 月 8 日に学会 HP にて掲載)