

15 溶解性に優れる含チオフェン有機半導体の開発

平瀬龍二，吉田和利，石原マリ，吉岡秀樹

1 目的

有機半導体とは、半導体の特性を示す有機材料のことである。シリコンのような無機材料と同様に、正孔をキャリアとして伝導するp型半導体と、電子をキャリアとして伝導するn型半導体がある。性能（キャリア移動度）についてはシリコンなどの無機材料に比べて劣るものの、軽量、大面積、フレキシブル、印刷が可能などの特徴から、有機半導体を使った有機トランジスタの開発が近年活発化している。例えば、電子ペーパーやフレキシブル・ディスプレイなどのユニークな用途が拓けると期待されている。

低分子型の有機p型半導体でもっとも代表的で良く用いられるものがペンタセン（図1）である。ペンタセンは良い性能（キャリア移動度）を有する反面、溶解性が非常に悪い、安定性に劣る（酸化劣化等）などの欠点も有している。最近、京都工芸繊維大学の堀田教授らは分子サイズと形状を精密に制御した新規な有機半導体材料である（チオフェン/フェニレン）コオリゴマー（TPCO、図2）を開発した¹⁻³）。TPCOの中には単結晶状態でシリコン並みのキャリア移動度を示すものもあり、さらに特異な光電子物性、優れた安定性等を有することから実用化に期待の持てる材料である。しかし、TPCOもペンタセンと同様に有機溶媒に対する溶解性が劣っており、工業的プロセスでの使用（インクジェットによる印刷等）を考えると溶解性の改善が必要である。

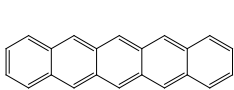


図1 ペンタセン

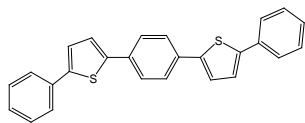


図2 TPCOの一例（AC5）

本研究では、溶解性（加工性）および性能（キャリア移動度等）に優れる有機半導体材料（TPCO）の開発を目的とし、目的材料の合成および電界効果トランジスタ（FET）の作製、特性評価を行った。

2 実験方法

2.1 目的材料の合成

図2に示すAC5の低い溶解性（0.004wt%（THF, r.t.））を改善する目的で、両端へのオクチル基（Oc=C₈H₁₇）の導入を検討した。Kumadaカップリングを用いた合成ルートを図3に示す。

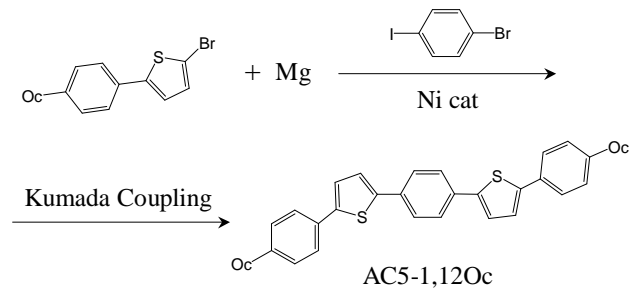


図3 目的材料の合成ルート

合成した材料（AC5-1,12Oc）は再結晶および減圧下での昇華により精製を行った。材料の性状は薄い黄色粉末状であった。

2.2 性能評価用FETの作製方法

櫛型電極付きSi/SiO₂基板（NTTアドバンステクノロジー(株)製）を用い、アセトン、イソプロパノールによる有機溶剤洗浄後、ピラニア溶液中での加熱により洗浄した。この基板上に合成したAC5-1,12Ocの薄膜を形成しボトムコンタクト型のFET（図4）を作製した。

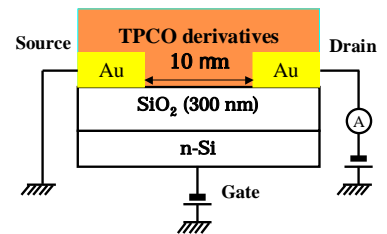


図4 ボトムコンタクト型FET

基板上にAC5-1,12Ocの薄膜を形成する方法として2種類の方法を検討した。液相結晶成長法：図5に示す装置を用い、材料の飽和溶液中で基板上に結晶を成長させた。ドロップキャスト法：材料を各種溶媒に0.1wt%の濃度で溶解し、予め設定温度に加熱したプレート上に基板を設置し、溶液を滴下した（図6）。

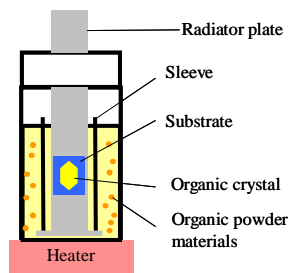


図5 液相結晶成長法

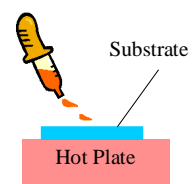


図6 ドロップキャスト法

2.3 FETの電気特性評価

有機半導体の性能を決定する第一の要因はキャリア移動度の大小である。このためFETの電気特性評価からこの移動度を算出することが重要になる。移動度の単位は cm^2/Vs であり、単位電場 (V/cm) あたりのキャリアのドリフト速度 (cm/s) ということになる。測定にはADVANTEST社製の直流電圧・電流源/モニタ(R6245)を用い、真空チャンバーを用いて、高真空下で行った。

3 結果と考察

3.1 液相結晶成長法によるFET作製および評価

液相結晶成長法により基板上にAC5-1,120cの結晶を成長させてボトムコンタクト型FETを作製し、評価を行った。結晶成長の条件およびキャリア移動度を表1に示す。

表1 液相結晶成長法によるFET作製条件および性能

Run	溶媒	温度(°C)	キャリア移動度(cm^2/Vs)
1	シクロヘキサン	60	1.9E-02
2	モノクロロベンゼン	50	2.9E-03
3	モノクロロベンゼン	50	1.8E-02
4	モノクロロベンゼン	50	3.1E-03
5	デカヒドロナフタレン	95	1.4E-02
6	デカヒドロナフタレン	90	3.7E-03
7	デカヒドロナフタレン	90	4.3E-02

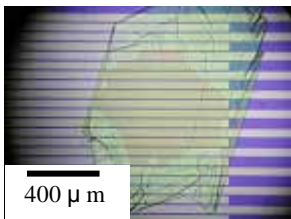


図7 Run3で得られた結晶

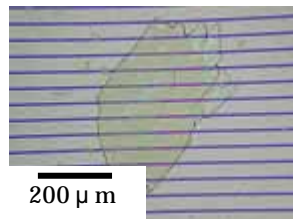


図8 Run7で得られた結晶

溶媒は表1に示す3種類を検討した。シクロヘキサンでは非常に小さな結晶しか得られなかったのに対し(図は割愛)、モノクロロベンゼンおよびデカヒドロナフタレンでは図7および8に示すように比較的大きな結晶を得ることができた。キャリア移動度はいずれの溶媒から作製したFETにおいても当面の目標値であるキャリア移動度 $1\text{E}-02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (例えば、電子ペーパーを駆動するとした場合の最低限の性能)以上を達成することができた。溶媒としてデカヒドロナフタレンを用いた場合に良い結果が得られる傾向であった。キャリア移動度の良否は基板に対する結晶の密着性と関連していると推測しているが、この方法では成長する結晶の密着性をコントロールすることが困難なためか、キャリア移動度にはばらつきが見られた。

3.2 ドロップキャスト法によるFET作製および評価

液相結晶成長法と比較して、簡便にFETを作製でき再現性も高いと思われるドロップキャスト法によりFETを作製し、評価を行った結果を表2に示す。

表2 ドロップキャスト法によるFET作製条件および性能

Run	溶媒	温度(°C)	キャリア移動度(cm^2/Vs)
8	モノクロロベンゼン	100	1.5E-03
9	モノクロロベンゼン	125	2.9E-03
10	モノクロロベンゼン	125	1.8E-03
11	モノクロロベンゼン	150	5.3E-03
12	トリクロロベンゼン	125	1.4E-03
13	デカヒドロナフタレン	125	2.4E-04
14	デカヒドロナフタレン	150	4.1E-04

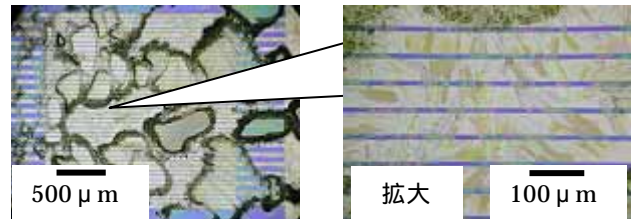


図9 AC5-1,120cをキャストした基板の様子(Run9)

図9に材料をキャストした基板の様子を示す。材料がシミのように広がり、不均一でデバイス化されていないように見えるが、拡大して観察すると多くの小さな結晶が基板に密着していることがわかった。キャリア移動度は液相結晶成長法と比較すると安定していたが、約1桁低下した。検討した溶媒の中ではモノクロロベンゼンが良い結果を示した。キャストする基板の温度は高いほど良いキャリア移動度を示す傾向であった。

4 結論

本研究では溶解性に劣るTPCO(AC5)にアルキル基を導入することにより溶解性が改善した材料(AC5-1,120c)を得ることができた(0.02wt% (THF, r.t.))。この材料の単結晶を用いて作製したFETのキャリア移動度は当面の目標値である $1\text{E}-02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を達成した。より実用性のあるドロップキャスト法により作製したFETは目標値に少し及ばなかったため、キャスト条件のさらなる検討を行う必要がある。

謝辞

本研究を行うに当りご協力頂きました京都工芸繊維大学の堀田収教授、山雄健史先生ならびに研究室の皆様さらには、住友精化㈱の関係者の方々に感謝致します。

参考文献

- 1) T.Katagiri, S.Ota, T.Ohira, T.Yamao, S.Hotta, J.Heterocyclic Chem., 44, 853, (2007).
- 2) T.Yamao, Y.Taniguchi, K.Yamamoto, T.Miki, S.Ota, S.Hotta, M.Goto, R.Azumi, Jpn.J.Appl.Phys., 46, 7478, (2007).
- 3) T.Yamao, K.Juri, A.Kamoi, S.Hotta, Org. Electronics, 10, 1241, (2009).

(文責 平瀬龍二)

(校閲 吉岡秀樹)

