

氏 名 伊 藤 歌 奈 女

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第659号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 アセンオリゴマーの合成と有機トランジスタへの応用

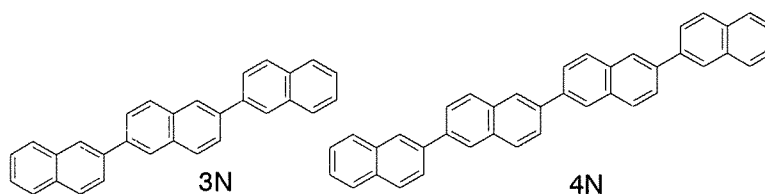
論 文 審 査 委 員 主 査 教授 田中 晃二
助教授 加藤 立久
助教授 鈴木 敏泰
助教授 米満 賢治
教授 村田 静昭（名古屋大学）

論文内容の要旨

エレクトロニクス産業への応用の期待から、有機半導体についての研究が最近盛んに行われている。しかしながら、実用化レベルの性能を持つ優れた有機トランジスタ材料はほとんど知られておらず、その基礎研究の重要性が高まっている。本研究の目的は、有機トランジスタに適した安定な新規p型半導体を開発し、アモルファスシリコンに匹敵する高い移動度を実現することである。本論文では、新規有機半導体材料の新しいコンセプトとしてアセンオリゴマーを設計し、その合成と性質について詳細に検討した。さらにそれらを用いたデバイス評価と解析を行い、より最適な有機トランジスタのための分子構造およびデバイス構造の構築を目指した。

(1) ナフタレンオリゴマーの合成と性質

オリゴ(2,6-ナフチレン)の3量体 (**3N**) および4量体 (**4N**) を、パラジウム触媒を用いたSuzukiカップリング反応を用いて合成し、その性質について詳細な検討を行った。合成したこれらのナフタレンオリゴマーは可視部に吸収を持たないため無色の結晶である。溶液状態では青紫色、固体状態では青色の強い蛍光を示した。真空蒸着によって作成した薄膜は高い結晶性を示し、 SiO_2/Si 基板に垂直より少し傾いていることがわかった。**3N**および**4N**のFETを種々の基板温度で作成したが、今のところFET動作は観測されていない。



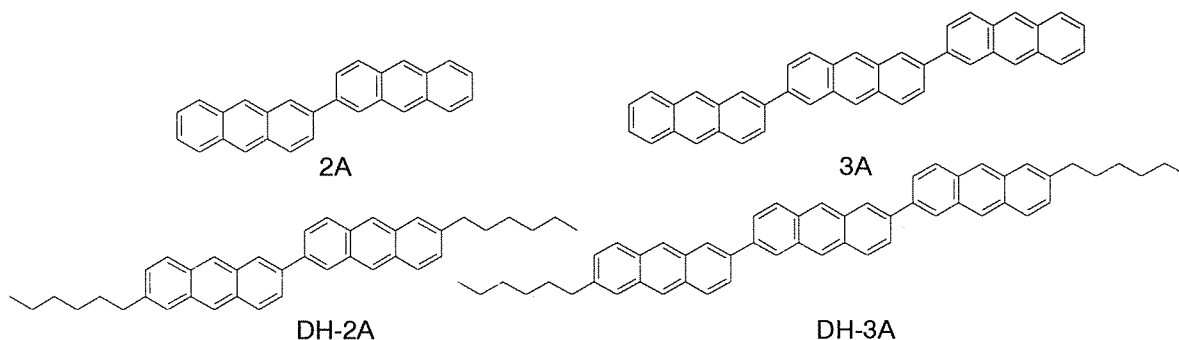
(2) アントラセンオリゴマーの合成と性質、およびトランジスタ特性

ナフタレンオリゴマーは種々の条件検討にもかかわらずFET動作を示さなかった。そこでナフタレンよりもひとつ大きなアセンであるアントラセンをオリゴマー化することを検討した。これによりHOMOエネルギーレベルを下げ、ホールの注入および生成を容易にすることが期待できる。さらに、 π 共役系を拡張することにより分子間の π - π 相互作用が増大し、ホール輸送性を高める可能性がある。そこで今回アントラセン2量体と3量体である**2A**および**3A**を設計し合成を行った。さらにアルキル基同士の自己組織化を利用し分子間 π - π 相互作用を増大させるために**2A**、**3A**に二つのヘキシル基をつけた**DH-2A**および**DH-3A**を設計しその合成も行った。これらの化合物の性質について詳細な検討を行い、さらにこれらの化合物を用いた有機トランジスタを作成しその結果について詳細な検討を行った。

アントラセンオリゴマー**2A**、**3A**、**DH-2A**および**DH-3A**は、パラジウム触媒を用いた Suzuki カップリング反応を用いて合成した。**2A**および**3A**は高い耐熱性を持つが、ジヘキシル体 (**DH-2A**、**DH-3A**)では、アルキル基により分解温度が低下した。アントラセンオリゴマーは可視部に吸収を示す明るい黄色い結晶である。溶液(青色)あるいは固体(青緑から緑色)で強い蛍光を示す。ジヘキシル体では紫外可視吸収および蛍光スペクトルで長波長シフトが観測され、HOMO-LUMOギャップが小さくなっていることがわかった。電気化学的測定から、アントラセンオリゴマーは比較的安定なラジカルカチオンを与えるが、酸化電位はテトラセンよりも高いことがわかった。

ナフタレンオリゴマーとは異なり、ここで合成したアントラセンオリゴマーはそのすべてでトランジスタ特性が見られ、移動度は $2A < 3A < DH-2A < DH-3A$ の順で向上した。特に **DH-3A** は $0.18 \text{ cm}^2/\text{V s}$ とアモルファスシリコンに近い移動度を持つことがわかった。酸化シリコン表面の修飾や有機ポリマーを絶縁体として用いることで、移動度の更なる向上が期待される。チオフェンオリゴマーは最もよく研究されてきた有機半導体材料であるが、今回合成してその検討を行ったアントラセンオリゴマーはそれよりも優れた有機トランジスタ材料であることがわかった。

2A、**3A**および**DH-2A**のX線回折では6次までの高次ピークが観測され、高い結晶性を持つことがわかった。結晶の層間距離と計算から求めた分子長の比較から、これらのオリゴマーは基板に対して垂直に立っていると予想される。一方、**DH-3A**分子は基板上に垂直より少し傾いて立っていることが示唆された。また、さらにAFMを用いた**2A**の薄膜の表面観察によれば、基板温度の上昇に伴い、3次元的な島状成長(Volmer-Weber型)から2次元的な層状成長(Frank-van der Merwe型)に変化していくことがわかった。このことから微結晶のサイズが大きくなるとともに微結晶間での欠陥も少なくなり、より多くのドレイン電流が流れるようになることが示唆された。



論文の審査結果の要旨

有機物を用いた半導体デバイスは、エレクトロニクス産業に与える影響が大きいことから、基礎・応用研究として大きな注目を集めている。有機エレクトロニクス素子は、フレキシブルな基板が使えるなどシリコン半導体にはない特徴が活かせる可能性がある。本研究では、新規な有機半導体としてアセンオリゴマーを提案し、ナフタレンオリゴマー (*nN*) およびアントラセンオリゴマー (*nA*) の合成を行った。また、これらのトランジスタ特性についても検討された。

第1章での有機トランジスタに関する紹介に続き、第2章では、ナフタレンオリゴマーの合成と性質を明らかにしている。3N および 4N の FET が種々の基板温度で作成されたが、トランジスタ動作は観測されなかった。

第3章では、アントラセンオリゴマーの合成と性質、およびトランジスタの作成と評価について記述されている。アントラセン自身は無色結晶であるが、アントラセンオリゴマーは明るい黄色結晶である。2A および 3A は高い融点と耐熱性をもつが、ジヘキシル体 DH-2A および DH-3A はアルキル基による分解温度の低下が観察された。アントラセンオリゴマーは溶液中で青色、固体で青緑から緑色の強い蛍光を示した。電気化学測定によると、アントラセンオリゴマーは比較的安定なラジカルカチオンを与えるが、酸化電位はテトラセンより高いことがわかった。真空蒸着によって作成したアセンオリゴマーの薄膜は高い結晶性を示し、SiO₂/Si 基板に垂直か少し傾いて立っている。アントラセンオリゴマーではトランジスタ動作が見られ、移動度が 2A < 3A < DH-2A < DH-3A の順で向上した。特に DH-3A は 0.18 cm²/V s とアモルファスシリコンに近い移動度を持つことを示した。チオフェンオリゴマーは最もよく研究された有機トランジスタ材料であるが、アントラセンオリゴマーはそれより優れていることがわかった。これらの結果から、FET の移動度を上げるためには、有機半導体のイオン化電位を下げることでより薄膜の質を向上させることのほうが重要であると結論した。そのため、分子を秩序よく並べ、欠陥を少なくすることを第一に考えて分子設計する必要があると提案している。

以上の研究成果はすでに英文の学術論文に発表されている。本審査委員会では全員一致で、提出論文は学位を与えるに相応しいものと判定した。