

## 新奇有機光電子半導体材料:(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(II)

堀田 収

大学院 工学科学研究科  
高分子機能工学部門 教授

### 1. はじめに

近年、ペンタセンやルブレン等の天然物縮合多環炭化水素あるいはオリゴチオフェンや、オリゴフェニレン等の直鎖分子等、オリゴマー系有機半導体の物性が活発に研究されている。我々はこれらの化合物をモデルに、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) と呼ぶ、分子サイズと形状を精密制御した一連の次世代共役オリゴマー材料を新規に開発しつつある (図 1)。

これらの材料はユニークな結晶構造をもち<sup>1)</sup>、結晶における高い発光効率等<sup>2)</sup>、興味深い光電子物性を示す。また、分子両末端を化学修飾して、半導体の極性 (n-あるいは p-型) を適宜制御することも容易である (図 2)<sup>3)</sup>。例えば、図 2 の BP1T-OMe は p-型特性を示す一方<sup>3,4)</sup>、AC5-CF<sub>3</sub> は n-型特性を示す<sup>5)</sup>。また、p-型特性を示す AC5 結晶、および n-型特性を示す AC5-CF<sub>3</sub> 結晶の移動度は共に  $\sim 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、両極性に関してバランスの取れたレベルを与える<sup>5)</sup>。このことは、TPCO 材料を用いたデバイスの機能拡大に関して大きな意義をもつ。

TPCO は、耐熱性、耐酸化性等の環境安定性を備えたロバスト (強靱) な材料であり、半導体プロセスに耐える。この特徴を生かして、マイクロリングレーザー<sup>6,7)</sup> を作製し所望の特性を得た。AC5 結晶 (図 1) をレーザー光励起して得た縦多モードレーザー発振スペクトルを詳細に解析して、屈折率として 4.0 と有機高分子物質として格段に高い値を記録した<sup>8)</sup>。Q ファクターも 24500 と極めて高い<sup>8)</sup>。これらの物性は光閉じ込め等が有効に機能するために必要不可欠である。

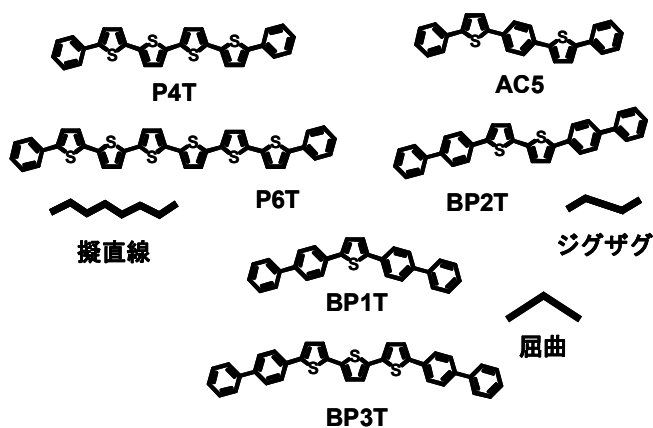


図 1 いくつかの TPCO と分子形状

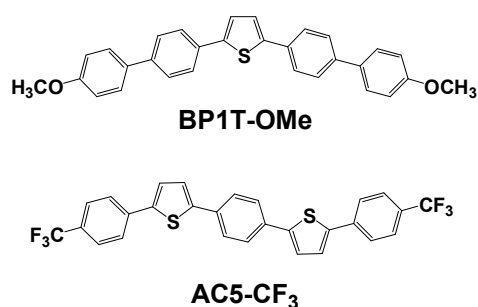


図 2 分子末端を化学修飾した TPCO

以上のように、TPCO 材料は半導体材料としての優れた特性を多く兼ね備えている。ここでは、近年光デバイスとして注目されている有機発光トランジスタ (Organic Light-Emitting Field-Effect Transistor: OLEFET) 応用について述べる。

### 2. 実験

山雄らは OLEFET の駆動方式を新規に開発した<sup>9)</sup>。ポイントは、ゲート電圧に交流を印加することである (図 3 参照)。これによって、従来困難であった負のキャリア (電子) の注入を飛躍的に改善することに成功した。外部量子効率、ゲート電圧に直流を用いた場合 (従来例) と比較して 1 桁高い<sup>9)</sup>。この場合、有機半導体層として BPIT を用いた。これまでの OLEFET は電子注入極として、Mg や Li/Al 合金等、仕事関数の小さい電極を用いて電子注入効率を高める必要があり、デバイスの安定駆動に課題を残していた<sup>10,11)</sup>。これに対して、今回の交流ゲート電圧印加法では金等の安定な金属を用いることが出来、デバイスの安定動作を実現することが可能となった。

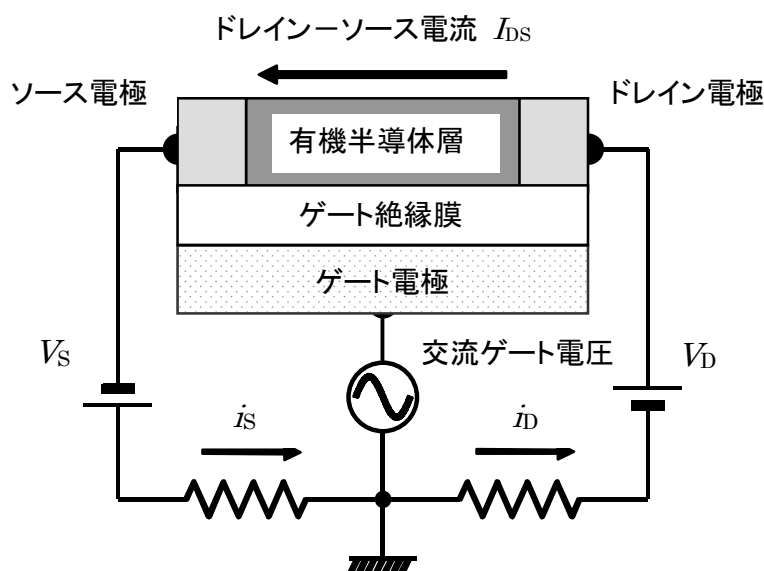


図 3 交流ゲート電圧によって駆動する OLEFET (有機発光トランジスタ)<sup>9)</sup>

### 3. 研究の意義と将来展望

以上のように、TPCO は安定かつ、発光デバイスの素材として高いパフォーマンスをもつ有機半導体であることを示した。チオフェンとフェニレン (ベンゼン) との組合せによって様々な分子形状をもつ多様な分子が設計でき、分子末端を様々に化学修飾することによって p-型および n-型の半導体に作り分けることも容易である (図 1,2 参照)。今回は、この材料群の優れた特性をさらに引き出すことを可能にするデバイス駆動方法を開発した。今後、材料とデバイス開発の両面から、さらに改良を重ねて電流注入レーザー発振等のブレークスルーにつなげたい。

### 参考文献

- 1) S. Hotta, M. Goto, R. Azumi, M. Inoue, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, "Crystal structures of thiophene/phenylene co-oligomers with different molecular shapes," *Chem. Mater.* **16**, 237–241 (2004).
- 2) S. Kanazawa, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, "Self-waveguided photoemission and lasing of organic crystalline wires obtained by an improved epitaxial growth method," *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1881–1884 (2006).
- 3) T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao, S. Hotta, "Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device

- applications,” *J. Heterocyclic Chem.* **44**, 853–862 (2007).
- 4) S. Hotta, M. Goto, R. Azumi, “Peculiar crystal structure of a thiophene/phenylene co-oligomer of 2,5-bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)thiophene,” *Chem. Lett.* **36**, 270–271 (2007).
  - 5) S. Hotta, Y. Shimizu, T. Yamao, M. Goto, R. Azumi, “Crystal structure and FET characteristics of an n-type thiophene/phenylene co-oligomer of 1,4-bis{5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]thiophen-2-yl} benzene,” *Chem. Lett.* **38**, 294–295 (2009).
  - 6) S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, S. Hotta, “Laser oscillations of whispering gallery modes in thiophene/phenylene co-oligomer microrings,” *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021104/3 pages (2007).
  - 7) F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, S. Hotta, “Microdisk and microring lasers of thiophene-phenylene co-oligomers embedded in SiO<sub>2</sub> substrates,” *Adv. Mater.* **19**, 3653–3655 (2007).
  - 8) T. Yamao, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, T. Miki, S. Hotta, “Laser oscillation in a highly anisotropic organic crystal with a refractive index of 4.0,” *J. Appl. Phys.* **103**, 093115/4 pages (2008).
  - 9) T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, S. Hotta, “Organic light-emitting field-effect transistors operated by alternating-current gate voltages,” *Adv. Mater.* **20**, 4109–4112 (2008).
  - 10) K. Yamane, H. Yanagi, A. Sawamoto, S. Hotta, “Ambipolar organic light emitting field effect transistors with modified asymmetric electrodes,” *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162108/3 pages (2007).
  - 11) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, “Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal,” *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1623 (2007).