

## 新任教員紹介

### 応用化学科・助教授 功刀義人

#### 略歴

- 1964.6 横浜市生まれ
- 1992.3 東京工業大学大学院総合理工学研究科  
電子化学専攻 博士課程後期修了
- 1992.4 広島大学総合科学部 助手
- 2005.4 現職

#### 担当科目

分析化学、電磁気学、化学環境工学、応用化学実験 I,II,IV、物理化学実験  
応用物理化学特論 III、応用化学ゼミナールなど



#### 研究活動内容

##### 1. はじめに

有機半導体は次世代の電子デバイス材料として近年脚光を浴びている。その理由として現行技術である、シリコンなどの無機半導体と比較して有機材料ならではの技術的利点が幾つかあるからである。まず、半導体膜を常温またはそれに近い条件で形成できるため、製造設備が簡単な上に製造時のエネルギー消費が少ない（低コスト、低エネルギー消費、低環境負荷）。また、無機半導体では格子整合により薄膜を作製できる基板に制限があるのに対し、有機半導体では様々な基板に半導体薄膜を作製できる（プロセスのフレキシビリティ）。さらに、有機半導体そのものが“柔らかい”ため、曲げることが可能なフレキシブルデバイスとのマッチングが良い（材料のフレキシビリティ）。このような利点を活かし、従来の無機半導体技術とは一線を画す技術分野となることが期待されている。応用面では、上記特長を活かし、フレキシブルディスプレイ、ディスプレイ駆動用トランジスタ、RFID（Radio-Frequency Identification）タグ、フレキシブル太陽電池、微小センサなど広範な応用が期待されており、材料開発、デバイスの最適化、電子機器の試作など、国内外で活発に研究が進められている。

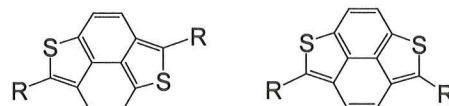
筆者は、これまで、新規有機半導体の開発を手がけるとともに、その有機トランジスタ、有機太陽電池、有機EL、センサなど様々な電子デバイスへの応用を試みてきている。本稿では、有機トランジスタに関する研究を中心に、に筆者の最近の研究成果を紹介する。

##### 2. 有機トランジスタ

有機トランジスタ材料は、キャリア移動度の向上、空気中での安定性向上などが、実用化に向けての課題であると認識されている。筆者らは、これらの解決を目途に、含カルコゲン有機半導体を用いた有機トランジスタの開発について研究を行っている。従来の有機半導体材料は、ナフトセンなどのアセン系化合物やオリゴチオフェンなどの小員環オリゴマーなどであったが、筆者らは、中央のπ系の広がった含カルコゲン縮環芳香族

（コアユニット）に周辺置換基（サブユニット）としてフェニル基などの小環芳香族置換基を2つ配した化合物に興味を持ち研究を行っている。キャリア移動度向上のためには、素子の有機薄膜中での分子間相互作用を高めることが重要であるとの認識のもと、イオウ、セレン原子などをコアユニットに組み込み、空間的に広がった分子軌道を効果的に利用することで、高いキャリア移動度を発現させることを目指した。

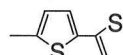
##### 2.1 ナフトジチオフェン系化合物



R=H: *anti*-NDT (1)

R=H: *syn*-NDT (2)

R=  : *anti*-DTh-NDT (3), *syn*-DTh-NDT (4)

 : *anti*-DBTh-NDT (5)

 : *anti*-DPh-NDT (6)

 : *anti*-Nap-NDT (7)

 : *anti*-DBPh-NDT (8)

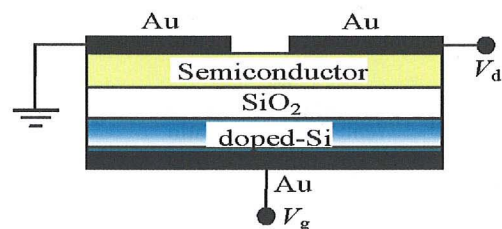


Fig. 1. Chemical structures of NDT derivatives and a device structure of the OFET.

ナフトジチオフェン (NDT)には図1の用に *anti*型と *syn*型がある。まず、この違いを調べる目的で、R=チエニル基の化合物 *anti*-DTh-NDT (3)と *syn*-DTh-NDT (4)について、真空蒸着法を用いて有機薄膜を作製し、トップコンタクト型素子 (図1) を作製し、トランジスタ特性を測定した。3の化合物を用いた素子では典型的な *p*型半導体特性を示し、移動度は  $3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であったのに対し、4の化合物ではトランジスタ特性は得られなかった。これは、XRD測定やAFM観測などの結果より、3の分子は直線的でトランジスタ基板である Si/SiO<sub>2</sub> 基板に垂直方向に立っているのに対し、4の化合物では配向を示唆するピークは見られず、膜も疎の状態であることが確認されている。そこで、コアユニットは1に絞り、サブユニットとしてチエニル (DBTh-NDT)、フェニル (DPh-NDT)、ナフチル (DNap-NDT)、ピフェニル (DBPh-NDT) について検討を行った。図2に6のトランジスタ応答の例を示す。化合物5-8を用いて作製した素子はどれも綺麗な *p*チャンネルの応答を示した。それぞれの化合物のFETパラメータを表1にまとめた。5-7の化合物も薄膜作製時の基板温度依存性を強く受け、室温で薄膜を作製した場合には移動度は  $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  のオーダーであったのに対し基板過熱を行うことによって、1桁以上上昇し、サブユニットとしても  $\pi$ 系の広がったナフチル基を配した化合物 (DNap-NDT) で移動度の最高値  $1.1 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  ( $T_{\text{sub}}=140^\circ\text{C}$ ) という結果が得られた。XRD測定の結果、基板温度依存性を大きく受けた化合物 (6, 7) は蒸着膜で、いわゆる表面層、バルク層といわれる、面間距離の異なる2つの層が形成していることが示唆された。基板温度を上昇させることによって、面間距離の長い層 (より、分子が基板に対して垂直に立っている層) の割合が増えその結果、移動度の上昇につながった物と考えている。いずれの化合物も移動度が  $10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  を超える結果となり、トランジスタ材料のコアユニットとしてNDTが優秀であることが確認された。

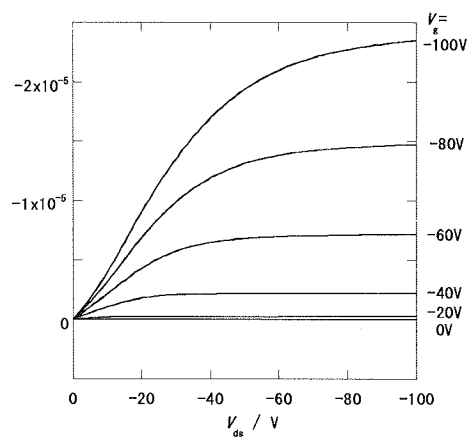
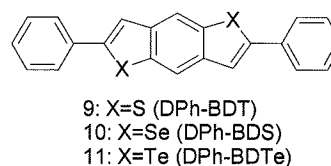


Fig 2.  $I_{ds}$  vs.  $V_{gs}$  curves at various  $V_{ds}$  for the OFET based on 6.

## 2.2 ベンゾセレンオフェン系化合物

他のコア材料として、下図の様な化合物を用い、その導入原子 (X) のFET特性に及ぼす影響について調べた。



FET素子はシリコン基板上に有機半導体を真空蒸着法により析出させ、トップコンタクト型の素子を作製し、FET測定は減圧下を行った。化合物9-11とも典型的な *p*型FET応答が得られた。移動度は膜作製時の基盤温度に依存し最も良い結果が得られた条件で、移動度が 9:  $0.081 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 10:  $0.17 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 11:  $0.007 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  と X=Se の物 (DPh-BDS) が最も高い移動度を示した。薄膜 XRD より 9:  $d=1.79 \text{nm}$ , 10:  $d=1.80 \text{nm}$ , 11:  $d=1.85 \text{nm}$  と各分子はほぼ垂直に SiO<sub>2</sub> 基盤に配列している。次に、コアユニットを BDS 骨格に固定し、サブユニットの検討を行った。フェニル、ナフチル、ピフェニル、チエニルなどを試みた結果、どれも良好な *p*型FET応答を示し、移動度  $10^{-2} \text{cm}^2 \text{Vs}$  以上、on/off比  $10^4$  以上という結果が得られた。中でもフェニル体とピフェニル体は移動度  $0.1 \text{cm}^2 \text{Vs}$  以上、on/off比  $10^5$  と、共に高い値を示しており、蒸着法により作製した素子としては最高レベルの値を示すことが明らかとなった。オリゴチオフェンなどの場合にはアルキル基の導入により移動度の向上が見られるケースがあるが、本結果はアルキル基を導入した化合物は未導入の物に比べて移動度が1桁程度低いという結果となった。薄膜のXRDより、アルキル基を導入した化合物ではX線回折ピークは相対的に弱くグレイン内の微結晶のパッキングが移動度に影響を与えている可能性が示唆された。



また、コアの  $\pi$ 系を更に拡張したジベンゾセレンオフェン系についても検討を行った。サブユニットとしては BDS系で最も良い結果が得られたフェニル基を採用した (DPh-BSBS (12))。図2にFET応答曲線を示す。典型的な *p*型半導体としての応答をしました。表2に真空蒸着時の基板温度を室温、60度、100度と変化させたときのトランジスタ特性をまとめた。DPh-BSBSの場合基板温度依存性は大きくなく、どれも移動度  $0.1$  以上と極めて高い値を示し、最高で  $0.31 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、on/off比  $10^6$  ( $T_{\text{sub}}=60^\circ\text{C}$ ) と良好な結果を得ることに成功した。

Table 1. Field-effect mobility and on/off ratio for the device of 5-8 prepared at different substrate temperature ( $T_{\text{sub}}$ ).

compound	$T_{\text{sub}}=\text{RT}$		$T_{\text{sub}}=60^\circ\text{C}$		$T_{\text{sub}}=100^\circ\text{C}$		$T_{\text{sub}}=140^\circ\text{C}$	
	mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	on/off ratio	mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	on/off ratio	mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	on/off ratio	mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	on/off ratio
5	$6.0 \times 10^{-3}$	600	$4.1 \times 10^{-2}$	$10^3$	$3.8 \times 10^{-2}$	$10^3$		
6	$6.1 \times 10^{-3}$	$10^3$	$1.7 \times 10^{-2}$	$10^4$	$5.7 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^4$	$5.2 \times 10^{-2}$	$10^5$
7	$5.3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^3$	$5.3 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^4$	$1.0 \times 10^{-1}$	$10^5$	$1.1 \times 10^{-1}$	$10^5$
8	$2.9 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^4$	$3.6 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^4$	$2.9 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^4$		

Table 2. FET characteristics of DPh-BSBS-based devices

$T_{sub}$ / °C	mobility / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	on/off ratio	$V_{th}$ / V
rt	0.19–0.20	$10^6$	-18
60	0.24–0.31	$10^6$	-20
100	0.12–0.17	$5 \times 10^5$	-19

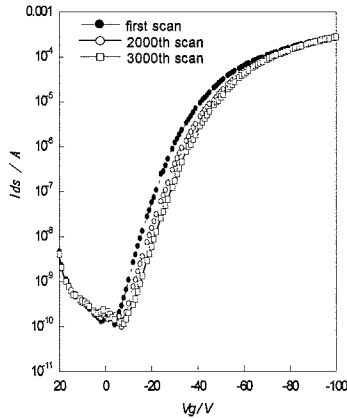


Fig 3.  $I_{ds}$  vs.  $V_{ds}$  curves at various  $V_g$  for the OFET based on 12.

作製した素子の安定性評価は実用化に向けて、重要な基礎資料となる。特に大気中での動作、安定性の評価が重要である。まず、DPh-BSBSのトランジスタ素子を減圧下と大気中でトランジスタ特性を測定したところ、特に大きな差異は見られず、大気中でも遜色なく安定に動作することが確認できた。次に、 $V_{ds} = -100\text{V}$ で $V_g$ を20Vから-100Vまで大気中で繰り返し掃引を行った(図3)。掃引を繰り返すと多少 $V_{th}$ が正にシフトする傾

向は見られたが、移動度、on/off比は3000回の掃引後も顕著な劣化は見られなかった。また、掃引電圧を-50V程度にとどめると空気中で極めて安定に動作することも確認されている。また、素子の経時事変として、素子を作製後、化学の実験室レベルの部屋に素子を変化しその素子の安定性を調べた。1ヶ月ごとに測定を行ったところ、1年間経過した素子でも顕著な劣化は観測荒れていない。このように、DPh-BSBSは大気中でも極めて安定であることが実証された。移動度などの素子特性も良好であり、実用レベルに耐えうる有力な化合物であると考えている。

また、これら化合物はトランジスタ材料として高い性能や安定性を示すばかりではなく、従来の高性能材料(ペンタセンやオリゴチオフェン系化合物など)と比較して合成や精製が簡便であることも大きな魅力の一つである。現在、実用材料の候補を創出すべく、他のコアユニットやサブユニットについても検討を行っている。

### 3. 有機太陽電池

筆者は、10年ほど前から薄膜系の太陽電池の研究を行ってきた。電解重合法を用いたポリチオフェン系での光電変換素子、光触媒を用いポリチオフェン系p-n接合型素子の作製、白金錯体を用いたp-n接合型素子などを手がけてきた。東海大学赴任後は新たに、色素増感型の太陽電池やp-nブレンド型の太陽電池の試作とその評価を中心に研究を行っている。未だ、新しい研究分野ではあるが、学生諸子にとっても、環境問題、エネルギー問題に取り組む絶好の題材であると考えている。これらの研究を通し、多くの学生が環境・エネルギー問題に関心を抱き、その分野の専門家として、羽ばたいてくれることを願っている。