

---

# $\pi$ 共役ポリマーの合成とその有機薄膜トランジスタ特性

## Synthesis of $\pi$ -conjugated Polymers and Properties of Its-based Organic Thin Film Transistors

鳥居 昌史*	匂坂 俊也*	岡田 崇*	河村 慎一*	佐々木 正臣*
Masafumi TORII	Toshiya SAGISAKA	Takashi OKADA	Shinichi KAWAMURA	Masaomi SASAKI
山賀 匠**	中山 義宣**	秋山 善一**		
Takumi YAMAGAH	Yoshinobu NAKAYAMA	Yoshikazu AKIYAMA		

---

### 要 旨

印刷で造るプラスチックエレクトロニクスデバイスの実現に向け、その鍵を握る有機半導体材料として、トリアリールアミン構造を含むアリーレンビニレン共重合体を合成した。これら $\pi$ 共役ポリマーは、有機溶剤への溶解性が高く、印刷プロセスに好適である。また、これら $\pi$ 共役ポリマーのイオン化ポテンシャルは5.1~5.3eVであり、酸化されにくいいため、材料安定性が高い。これら $\pi$ 共役ポリマーを有機半導体層に用いた有機薄膜トランジスタは、電界効果移動度 $0.001\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示し、高性能と印刷適応性、経時安定性の両立を実現した。

### ABSTRACT

The  $\pi$ -conjugated polymers containing triarylamine were synthesized as the organic semiconductors which are the key materials for the printable electronics devices. Those are applicable materials with printing process, case to its high solubility in common organic solvents. Moreover, those polymers can be stable, especially against oxygen in atmosphere, due to those ionization potential energy, between 5.1 and 5.3eV. The organic TFT which active layer constructed by those polymers shows the high field-effect mobility, more than  $0.001\text{cm}^2/\text{Vs}$ , therefore, those polymers could realize for high performance organic TFT with both printing adaptability and stability.

---

\* 研究開発本部 先端技術研究所  
Advanced Technology R&D Center, Research and Development Group

\*\* 研究開発本部 D-プロジェクト  
D-Project, Research and Development Group

# 1. はじめに

## 1-1 有機エレクトロニクス

半導体が「産業のコメ」と言われて久しくなるが、その技術進歩は著しく、私たちの身近にある電化製品、電子機器などに組み込まれ、なくてはならないものになっている。このシリコン半導体デバイスの世界では、有機材料は絶縁体として位置付けられ、配線被覆、封止材料、フィルム、レジスト剤等の間接的な利用しかされなかった。

しかし、1980年代の「光を電気に変換する」有機感光体（有機光伝導体）の利用から、有機材料が直接的にエレクトロニクス分野に利用されることになり、最近では、「電気を光に変換する」有機電界発光（EL）が第二世代の有機エレクトロニクスデバイスとして市場に投入されはじめた。

「電気を操る」有機薄膜トランジスタに関しては、1980年台から研究報告があるが<sup>1)</sup>、アモルファスシリコンの性能に匹敵するキャリア移動度を示す有機薄膜トランジスタ（有機TFT）に関する報告が相次いだこと<sup>2), 3)</sup>、さらに有機ELにおける薄膜化技術やデバイス化技術などの周辺技術の進歩により、2000年前後から有機TFTに関する研究開発が盛んになってきた<sup>3)</sup>。

有機エレクトロニクスに向かう有機半導体材料の魅力は、様々な機能を容易に付与できる「分子設計の多様性」と材料のインク化による「印刷プロセスへの適応性」である。シリコン半導体からなるエレクトロニクス機器の製造には巨額な設備が必要となるばかりでなく、高温・真空・フォトリソグラフィが繰り返される煩雑な工程において、膨大なエネルギーが費やされ、原料の多くが廃棄されている。また、シリコン半導体デバイスの大面積化は、製造コストが著しく増大する。このため、印刷でエレクトロニクス回路が形成できれば、大きな設備と煩雑な工程が不要となり、エネルギー消費量と廃棄物の量を低減できると考えられる。つまり、有機エレクトロニクスは、大量使用される低コストデバイスや、大面積デバイスに対し、経済的にも環境的にも大きな期待を担っている。

## 1-2 有機半導体； $\pi$ 共役系ポリマー

キャリア移動度は、有機TFTの動作速度や電流量制御等の

性能をきめる重要な因子であり、有機半導体はその鍵を握っている。この有機半導体は、分子内に $\pi$ 共役系の広がりを持つ化合物群であるといえる。これらの中には、多数のベンゼン環から成るアセン系の結晶性低分子化合物や、 $\pi$ 共役系が一次元につながった $\pi$ 共役系ポリマーがある。

ペンタセン等の結晶性低分子化合物は、アモルファスシリコン程度のキャリア移動度を示すことが報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら、これら結晶性低分子化合物は汎用溶媒に対し極めて溶解性が低く、それをデバイスとして薄膜化する際には、真空蒸着工程を経る必要があり、印刷適応性が低い。

一方、 $\pi$ 共役系ポリマーとしては、ポリチオフェン（PT）やポリ（*p*-フェニレンビニレン）（PPV）の有機半導体特性が報告されている<sup>4), 5)</sup>。これら、PTやPPVは、ポリマー骨格の剛直性と分子間の強い相互作用によって有機溶媒に対し不溶である。しかし、PTの3位にアルキル基を導入した、例えば、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）は良好な溶解性を示し、その自己組織化された薄膜は、高い移動度を示すことが明らかになっている。しかし、その薄膜形成に際し、溶媒種、塗工方法等により自己組織化の状態が異なり、結果として移動度に差が出てくることも明らかになっている<sup>6)</sup>。

また、イオン化ポテンシャル（Ip）が低いと、酸化されやすく、酸素等による周囲環境に対しての材料安定性が低い。

PPVもベンゼン環の2,5-位に長鎖アルコキシ基を導入することにより溶解性が向上し、例えば、ポリ（2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシル)-*p*-フェニレンビニレン）；（MEH-PPV）は、有機EL用正孔輸送材料として研究されており、Ipが高く材料の安定性に優れているが、そのキャリア移動度は、 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ と低い<sup>7)</sup>。

有機エレクトロニクスの実現には、「印刷適応性」、 「材料安定性」、 「高性能（高移動度）」の三つの機能を有する $\pi$ 共役ポリマーが求められており、我々は、PPVに正孔輸送能が高いとされるトリアリールアミン骨格を導入したPTAPVを合成し、それらの有機薄膜TFTへの展開を試みた。

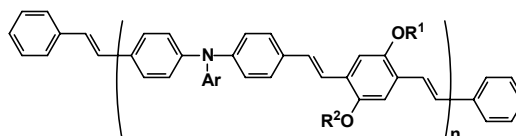


Fig.1 Molecular structure of PTAPV.

## 2. 実験

### 2-1 $\pi$ 共役ポリマーの合成

本報告で採りあげた  $\pi$  共役ポリマー (PTAPV) は, Fig.2 およびFig.3に示した合成方法で得たジアルデヒド化合物およびジホスホネート化合物を用いて, Wittig-Horner反応により合成した (Fig.4) . 四つ口フラスコにジアルデヒド化合物とジホスホネート化合物の等モルを窒素置換後混合し, テトラヒドロフランに溶解させた. この溶液にカリウム tert-ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液を滴下し, 室温で2時間攪拌した. その後, ベンジルホスホン酸ジエチルおよびベンズアルデヒドを順次加え, さらに2時間攪拌し, 酢酸を加えて反応を終了し重合体を得た. 得られた重合体をジクロロメタンに溶解させ, イオン交換水で洗浄しイオン性不純物を除去した. 溶媒を留去した後, 再びジクロロメタンに溶解させ, メタノール中で再沈操作により, 精製した重合体を得た. 得られた重合物は, 元素分析, 赤外吸収スペクトル (IR) および核磁気共鳴分析 (NMR) により確認した. また, これらPATPVの分子量は東ソー株式会社製, 高速GPC装置(HLC-8220GPC)を用いて測定した. さらに,  $I_p$ は理研計器株式会社製, 大気光電子分光装置AC-2を用いて測定した.

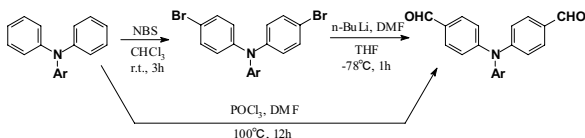


Fig.2 Synthetic scheme of dialdehyde.

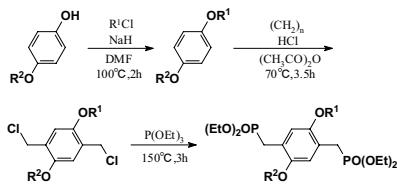


Fig.3 Synthetic scheme of diphosphonate.

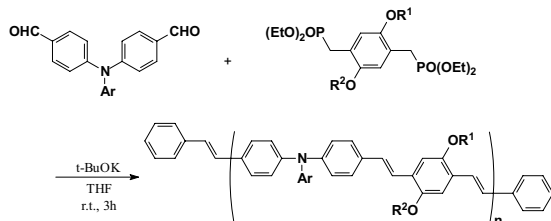


Fig.4 Synthetic scheme of PTAPV.

### 2-2 Time of Flight (TOF) 法によるキャリア移動度の測定方法

TOF法によるキャリア移動度測定は, キャリアが有機半導体材料の膜厚中を横切る時間の測定である. その測定に使用する試料は, アルミニウム電極が蒸着されたポリエチレンテレフタレート (PET) 基板の上に, PTAPVの10wt%のテトラヒドロフラン溶液をブレード塗工し, 膜厚が約10  $\mu$ mの薄膜を形成し, この半導体フィルム上に金電極を蒸着し作製した.

TOF法では, Fig.5にその模式図を示すように, 試料の片面にパルス光を照射して, 光キャリアを生成して, 二つの電極間に電界を与えた際, そのキャリアが輸送される時の変位電流を抵抗Rで電圧に変換し, これを適当な大きさに増幅しオシロスコープで記録した. 電極間距離 (L) を走行する時間 ( $T_r$ ) を光電流の波形から求めた. 次いで, キャリアの速度は $V = L/T_r$ であるから, 印加電圧 (V) が電極間で均一とすると電界 $E = V/L$ より,  $\mu = L^2/V \cdot T_r$ から移動度を求めた.

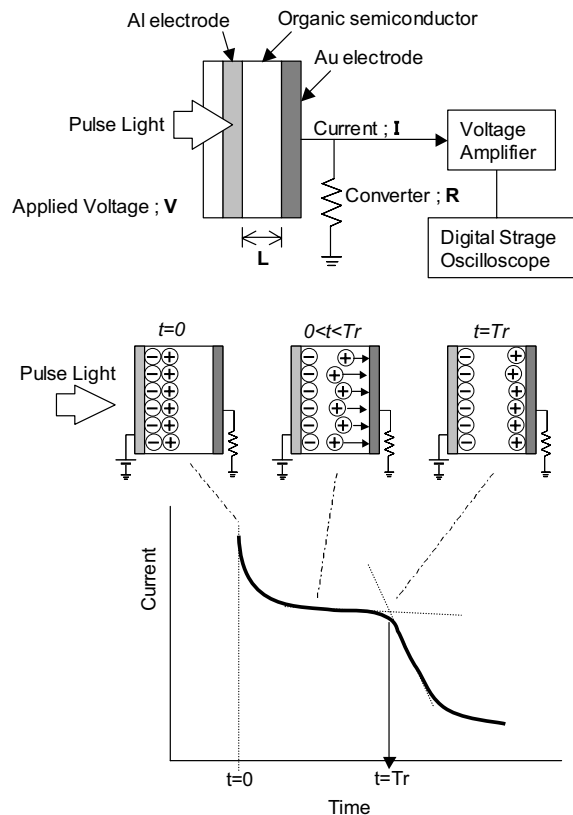


Fig.5 A typical time of flight experimental arrangement for measuring hole mobilities.

## 2-3 有機TFT特性の評価方法

PTAPVを有機半導体膜として用いた有機TFT特性は、Fig.6に示すトップコンタクト構造を利用して評価した。この有機TFTの作製は次のように行った。p-ドーパされたシリコン基板表面を熱酸化してSiO<sub>2</sub>の絶縁膜を形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に真空蒸着法によりアルミニウムのゲート電極を作製した。熱酸化膜表面をヘキサメチレンジシラザン (HMDS) により疎水化処理した後、PTAPVの1wt%のトルエン溶液をスピコートし、加熱乾燥することにより有機半導体膜を形成した。最後に、メタルマスクを用いた真空蒸着法にて金のソースおよびドレイン電極を作製した。素子のチャンネル長は30 μm, チャンネル幅は10mmである。

作製したトランジスタの電界効果移動度 ( $\mu$ ) は、式(1)より求めた。

$$\mu = \frac{2LI_{ds}}{WC_i(V_g - V_{th})^2} \quad (1)$$

ここで、Lはチャンネル長、 $I_{ds}$ は飽和領域におけるドレイン電流値、Wはチャンネル幅、 $C_i$ はゲート絶縁膜の単位面積あたりの容量、 $V_g$ はゲート電圧、 $V_{th}$ は閾値電圧である。

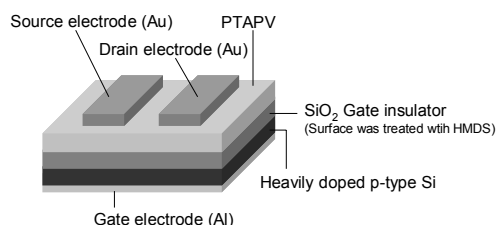


Fig.6 Structure of PTAPV-based transistor.

## 3. 結果と考察

### 3-1 PTAPVの合成結果

Wittig-Horner反応により得られたPTAPVの合成結果をTable 1に示した。これらPTAPVはIR, NMRおよび元素分析により確認した。また、PAPPV1~5は、いずれも、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロホルム等の汎用性有機溶媒に10wt%以上溶解し、溶解性の高いポリマーであることがわかった。これに対し、PAPPV6は、これらの有機溶媒に対する溶解性が極めて低い。この結果は、PTAPVにおいては、溶解性付与基が必須であることがわかる。PTAPV1~5の分子量は50,000~150,000であり、良好なフィルム形成能を示した。

また、これらポリマーの $I_p$ は、5.1~5.3eVであり、P3HTの $I_p$  (4.7eV) より高く、酸化されにくいことが示された。

以上の結果から、溶解性を付与したPAPPVは汎用性有機溶媒に対する溶解性に富み、また、大気中での安定性が高い材料であることがわかった。

### 3-2 TOF法によるキャリア移動度

電界強度200kV/cmまたは250kV/cmにおけるPTAPV1~5のTOF法によるキャリア移動度の測定結果をTable 2に示した。これらPAPPVの移動度はPPVより2桁程度高く、正孔輸送能が高いトリアリールアミン骨格の導入によるキャリア移動度の著しい向上効果が認められた。

Table 1 Molecular weight, its distribution and Ionization potential ( $I_p$ ) of PATPVs.

	PTAPV1	PTAPV2	PTAPV3	PTAPV4	PTAPV5	PTAPV6
Ar						
R <sup>1</sup>	3,7-dimethyloctyl	3,7-dimethyloctyl	3,7-dimethyloctyl	3,7-dimethyloctyl	3,7-dimethyloctyl	without alkoxy substituents
R <sup>2</sup>	methyl	methyl	methyl	methyl	methyl	
Mw	152,700	109,100	150,000	51,900	118,500	
Mn	47,900	27,100	36,700	22,700	44,500	
Mw/Mn	3.19	4.03	4.09	2.29	2.66	
$I_p$ (eV)	5.2	5.3	5.1	5.3	5.2	insoluble

Table 2 Hole mobility of PATPV.

	mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Electric field (kV/cm)
PATPV1	0.8×10 <sup>-3</sup>	200
PATPV2	4.3×10 <sup>-3</sup>	250
PATPV3	1.4×10 <sup>-3</sup>	250
PATPV4	2.2×10 <sup>-3</sup>	250
PATPV5	1.4×10 <sup>-3</sup>	250

### 3-3 有機TFT特性

PTAPV2を有機半導体膜として用いた有機TFTの特性をFig.7に示した。ゲート電圧 (V<sub>G</sub>) を変えることによってドレイン電流 (I<sub>d</sub>) が変調されている。そこで、電界効果移動度を式 (1) より求めた。PATPV1から5の電界効果移動度を合わせて、結果をTable 3に示す。いずれも、10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/Vs以上の移動度で動作し、閾値電圧は0V近傍にありエンハンスメント動作を示し、低電圧駆動に適している。

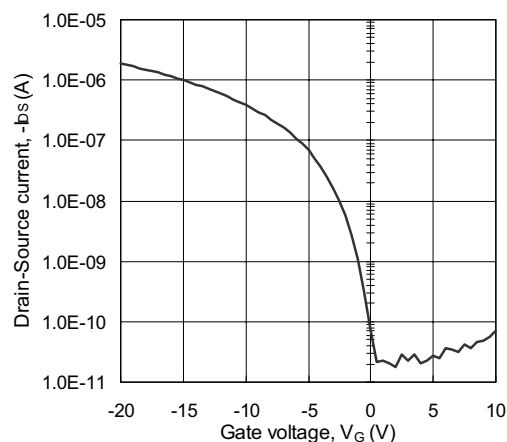


Fig.7 Output characteristics of PTAPV2-based organic TFT.

Table 3 Properties of PTAPV-based organic TFT.

	mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	V <sub>th</sub> (V)
PATPV1	1.5×10 <sup>-3</sup>	-0.74
PATPV2	2.2×10 <sup>-3</sup>	-1.11
PATPV3	2.0×10 <sup>-3</sup>	-0.14
PATPV4	1.4×10 <sup>-3</sup>	-1.46
PATPV5	3.6×10 <sup>-3</sup>	-0.38

特に、Arがフルオレン骨格であるPAPPV5の電界効果移動度は、3.6×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/Vsに達した。このフルオレン骨格の導入による電界効果移動度向上について、サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定により解析を行った。その結果、側鎖がトリル基であるPTAPV2のI<sub>p</sub>が、5.43eVであったのに対し、側鎖にフルオレンを導入したPTAPV5のI<sub>p</sub>は5.40eVと求まり、I<sub>p</sub>が低くなっていることがわかった。これは、フルオレン骨格導入による効果であり、これに伴い電界効果移動度が高くなったと考えられる。

## 4. まとめ

トリアリーールアミン構造を含むアリーレンビニレン系π共役ポリマーを合成した。アルコキシ基を導入したこれらのポリマーは、汎用有機溶媒に対する溶解性が高く、また、大気中における材料安定性が高い材料であることがわかった。これらポリマーを有機半導体層とする有機薄膜トランジスタへの展開を検討したところ、10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/Vs以上の電界効果移動度を示す動作を確認した。

## 5. 今後の展開

これまでに報告されている1980年後半からの有機TFTに関する移動度向上の技術動向は<sup>3)</sup>、必ずしも新規な有機半導体材料が見いだされたというわけではなく、ペンタセンやポリ(3-アルキルチオフェン)等の既知の材料に対して、その性能を引き出すための有機半導体膜の形成技術や有機TFTの周辺技術(例えば、絶縁膜や有機半導体/絶縁膜界面修飾など)による効果が大きい。

それ故、今後、分子設計の多様性を活かした更なる高移動度化ビルディングブロックの検討、並びに高次構造化等による高性能化有機半導体材料の開発、及びその性能を最大限に引き出すための有機TFT周辺技術開発とを一体的に進める必要がある。

また、有機TFTがすべてのシリコン半導体デバイスに置きかわることはできないが、プラスチック上への集積化により、ユビキタス社会実現に適するデバイスとして期待されるRF-IDやペーパーライクディスプレイなどへ展開したい。そのような、印刷プロセスにより、低コストで環境に優しいエレクトロニクス

トロンクスデバイスを目指す。

[一部の内容は第52回応用物理学関係連合講演会（2005年3月）にて発表した]

#### 参考文献

- 1) A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando : Macromolecular electronic device:Field-effect transistor with a polythiophene thin film, Applied Physics Letters, 49, 18, (1986), pp 1210-1212.
- 2) Y.Y.Lin, D.J.Gundlach, S.F.Nelson, and T.N.Jackson : Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with improved characteristics, IEEE Electron Device Letters, 18, 12, (1997), pp606-608.
- 3) C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant : Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, Advanced Materials, 14, 2, (2002) pp99-117.
- 4) 吉野勝美, 小野田光宣: 高分子エレクトロニクス, コロナ社, (1996), pp336-343.
- 5) 金藤敬一: 導電性高分子のキャリア移動度, 電子情報通信学会論文誌, C, J84-C, 11, (2001), pp1050-1060.
- 6) Zhenan Bao, Ananth Dodabalapur, and Andrew J. Lovinger : Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility, Applied Physics Letters, 69, 26, (1996), pp 4108-4110.
- 7) Y. Roichman and N. Tessler : Analysis of Polymer Field Effect Transistor, Materials Research Society Symposium Proceedings, 665, C7.4, (2001).