

分子側鎖の誘起効果による 有機薄膜トランジスタの閾値電圧制御

所属： 東京科学大学 物質理工学院

助成対象者： 熊谷 翔平

共同研究者： なし

概要

本研究では、プリントエレクトロニクスへの応用を志向し、有機半導体の分子構造による有機薄膜トランジスタの閾値電圧制御を検討した。特に、単結晶有機半導体では側鎖置換基が結晶表面に整列する特徴に着目し、極性の異なる側鎖置換基を有する有機半導体群の比較を遂行した。極性の変調には電気陰性度の大きなフッ素元素の誘起効果に基づき、フッ素置換位置の違いを利用した。閾値電圧シフトについて、トランジスタ測定による実験値と、側鎖置換基のダイポールモーメントと結晶構造に基づく理論値との十分な一致を確認することができた。この結果は閾値電圧制御の新しい方法を提示するだけでなく、様々な界面デバイスに有用な知見を与えることが期待される。

Abstract

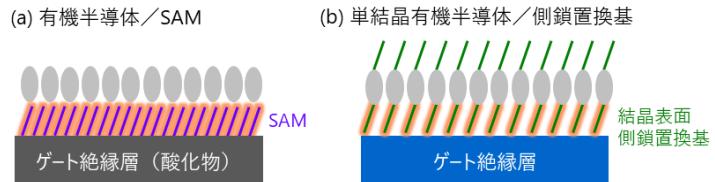
This work investigated the control of threshold voltages (V_{th}) in organic thin-film transistors by the molecular design of organic semiconductors (OSCs) for applications to printed electronics. With a particular focus on side-chain substituents which align at a crystal surface in OSC single crystals, analogous OSCs bearing side-chain substituents with different dipolar characters were comparatively studied. The dipolar character was varied by the position of fluorine which shows inductive effects due to the large electronegativity. The V_{th} shift was semi-quantitatively

correlated between the experimental observation by transistor measurements and the theoretical model based on dipole moments and crystal structures. The present results will provide new approaches to not only the V_{th} control but also various interfacial devices.

研究内容

【背景】 パイ電子系分子の集合体である有機半導体は、有機溶媒に可溶な性質のため塗布プロセスを利用したプリンテッドエレクトロニクス材料として様々な電子デバイスへの応用が期待される。中でも、分子の長距離秩序構造からなる単結晶有機半導体では格子欠陥が限りなく少ないため、高キャリア移動度が求められる薄膜トランジスタ（thin-film transistor: TFT）に有望である。キャリア移動度 (μ) は電気伝導度や集積回路の動作速度に直結する因子として TFT で最も注目される一方、閾値電圧 (V_{th}) もまた集積回路の駆動電圧や消費電力などに影響を与える重要な因子である。通常、 V_{th} 制御はデバイスエンジニアリングの視点からおこなわれ、最も簡単なものに酸化物ゲート絶縁膜表面の自己組織化单分子膜（self-assembled monolayer: SAM）修飾が挙げられる。SAM に用いる有機分子のダイポールモーメントに応じて TFT のキャリア伝導界面の静電ポテンシャルが変調されることで V_{th} が変化する（図 1a）^[1,2]。しかしながら、SAM には酸化物絶縁膜が必要なことや、効果的な V_{th} 制御能を示す SAM は濡れ性に乏しいことなどから、とりわけ高分子ゲート絶縁層を用いたプリンテッドエレクトロニクスには適さない。そのため、新しい V_{th} 制御手法の考案は有機半導体のプリンテッドエレクトロニクス応用に重要な知見となる。

【目的】 本研究では、有機半導体に用いられる側鎖置換基と単結晶の特徴に着目した。可溶性、塗布プロセス性を付与するために、近年有機半導体の多くには絶縁性の側鎖置換基が用いられる。このような有機半導体が塗布プロセスにより単結晶を形成する際、TFT のゲート絶縁界面には側鎖置換基の並んだ結晶表面が面する。この界面における側鎖置換基の集合体は理想的な SAM と同様であると考えられるため、側鎖置換基のダイポールモーメント (μ_D) を制御することで V_{th} 制御ができると着想した（図 1b）。この実証は単結晶の長距離秩序構造を利用することで成し得る。しかし、よく用いられる側鎖置換基が無極性



のアルキル基であることや、極性置換基に置き換えると結晶構造が大きく変わることなどから、結晶構造を保持し電子構造を維持したまま側鎖置換基に極性を取り入れるのは通常極めて困難である。すなわち、本研究構想を検証するには、側鎖置換基の極性を変調しても結晶構造が大きく影響を受けない分子群が求められる。

本研究では、n型有機半導体として近年開発された3,4,9,10-ベンゾ[de]イソキノリノ[1,8-gh]キノリンジイ

ミド（BQQDI）誘導体に着目した（図2a）。BQQDI誘導体の多くはレンガ積み構造を二次元的に形成し、それらが側鎖置換基を隔てて積層することで類似した結晶構造を有する^[3,4]。加えて、BQQDI誘導体の多くが塗布プロセスにより数分子層程度の厚みの単結晶薄膜

を製膜可能なため、単結晶TFTを基盤とした構造物性関連の議論がし易い。例えば、代表的な誘導体であるPhC₂-BQQDIの末端のフェニル基をパーフルオロ化したF₅PhC₂-BQQDIでは類似結晶構造を形成し、表面に並んだフッ素の高い撥水性による大気下のTFT動作安定性向上が報告されている^[5]。

この知見を基に、本研究では同じくPhC₂-BQQDIのフェニル基を一か所フッ素置換した3種の誘導体、o-FPhC₂-BQQDI, m-FPhC₂-BQQDI, p-FPhC₂-BQQDIを合成し、フッ素置換位置に応じた側鎖基の極性の違い（図2b）によるTFT特性、特にV_{th}の違いに注目して、有機半導体の側鎖置換基に着目した分子設計指針の探索をおこなった。

【結果】 o-FPhC₂-BQQDI, m-FPhC₂-BQQDIおよびp-FPhC₂-BQQDIは、PhC₂-BQQDIと同様のスキームで合成した^[3]。合成した化合物は再結晶と昇華によりデバイスグレードに精製し、評価に用いた。

それぞれ単結晶X線構造解析をおこなった結果、いずれもPhC₂-BQQDIに準ずる結晶構造を有することがわかり、トランスマーティン積分計算により同程度の電子輸送能が期待された。一方、それぞれの結晶構造をよく比較すると側鎖置換基に違いが見られた。p-FPhC₂-BQQDI（図3a）の場合側鎖置換基はすべて同一の配向を有し、特別な相互作用は見られなかったが、m-FPhC₂-BQQDI（図3b）ではa軸方向に積層した分子間でH…F相互作用がはたらくことで末端が噛み合った（インタークリジテート）構造を有していた。また、o-FPhC₂-BQQDI（図3c）では側鎖置換基が2つの配座でディスオーダーしており、結晶表面では外向きと内向きとのフッ素の配向が混在していることが推定された。一方、

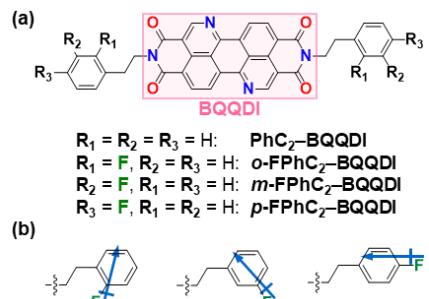


図2. (a) BQQDI誘導体の分子構造。(b) フッ素置換位置とダイポールモーメント。

p-FPhC₂-BQQDI と *m*-FPhC₂-BQQDI とでは全体で外向きと考えられる。

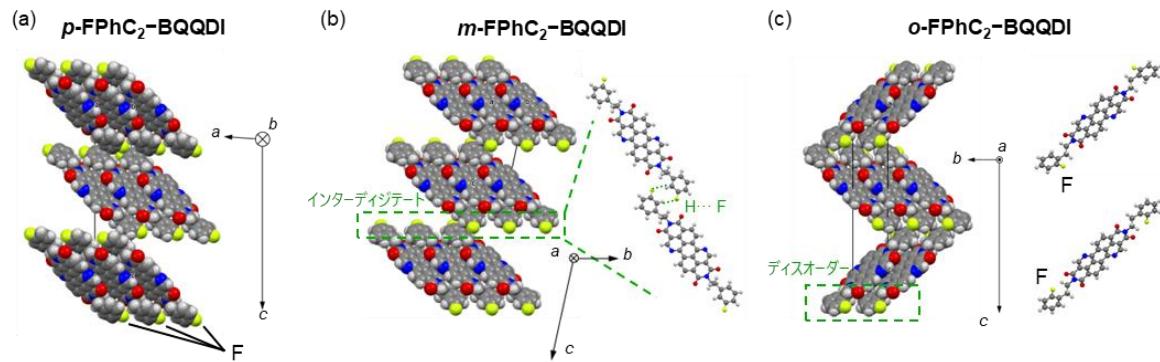


図 3. 結晶構造. (a) *p*-FPhC₂-BQQDI, (b) *m*-FPhC₂-BQQDI, (c) *o*-FPhC₂-BQQDI,

次に、塗布プロセスによる単結晶 TFT 評価を実施した。単結晶薄膜は表面処理した n⁺⁺-Si/SiO₂ (200 nm) 基板上に製膜し、メタルマスクを用いて Au 電極を真空蒸着した後、レーザーエッチングによりパターニングすることで単結晶 TFT を作製した。大気下で TFT 測定をおこなったところ図 4 のような伝達特性が得られ、電子移動度 μ と閾値電圧 V_{th} は表 1 のように推定された。トランスマート積分計算からは同程度の電子輸送能が期待されていたものの、実験的には数倍異なる μ が観測された。本報告書では、紙面の都合上詳細は省略するが、 μ の実験的な相違は主として分子間振動に伴うトランスマート積分の揺らぎ^[6]に起因することが分子動力学計算で推定され、さらに *o*-FPhC₂-BQQDI では側鎖置換基の静的なディスオーダー（図 3c）が要因であると推察される。

一方、 V_{th} にも有意なフッ素置換位置依存が見られ、*p*-FPhC₂-BQQDI と *o*-FPhC₂-BQQDI との差 ΔV_{th} は約 32 V となった（表 1）。これが側鎖置換基の極性に起因するかを検証するため、量子化学計算により側鎖置換基の μ_D を計算した。ここでは簡単のため、対応するフッ化フェニルエタンについて構造最適化を伴う計算を実施した。結果を図 5a に示すが、フッ素置換位置に依存し異なる方位と大きさを持つ μ_D が算出された。ここで、単結晶がゲート絶縁層／基板上に存在するとき、 μ_D の面外成分 $\mu_{D\text{eff}}$ が V_{th} シフトに寄与すると考えら

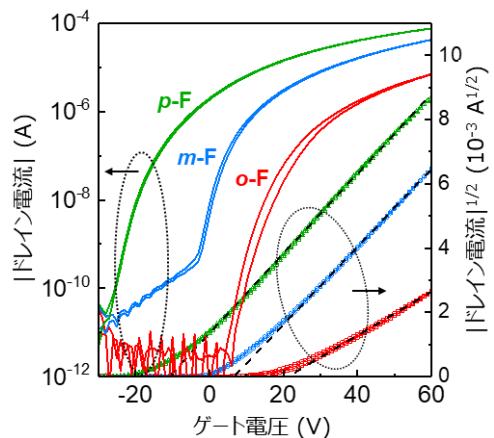


図 4. 代表的な伝達特性（ドレイン電圧は 60 V）.

表 1. TFT 特性（値は 4-5 素子の平均値）.

	μ (cm ² /Vs)	V_{th} (V)
<i>o</i> -FPhC ₂ -BQQDI	0.35	+24.5
<i>m</i> -FPhC ₂ -BQQDI	0.80	+4.3
<i>p</i> -FPhC ₂ -BQQDI	2.10	-7.9

れる。結晶構造中の側鎖置換基の配向により μ_D^{eff} の方位と大きさが決まるが、例えば **p-FPhC₂-BQQDI** の場合は μ_D^{eff} は基板→結晶向きに、**o-FPhC₂-BQQDI** のディスオーダー構造のうちの片方では反対向きとなる。これらの μ_D^{eff} はそれぞれ V_{th} をマイナス側、プラス側にシフトするようにはたらく。ここで、文献 2 を参考に μ_D^{eff} と ΔV_{th} との関係づける。まず、側鎖置換基の μ_D により誘起される結晶表面の静電ポテンシャル V_{side} は $V_{\text{side}} = \frac{N_{\text{side}}\mu_D^{\text{eff}}}{\epsilon_0\epsilon_{\text{side}}}$ と表される。ここで N_{side} は単位面積当たりの側鎖置換基の数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_{side} は側鎖置換基の比誘電率である。 N_{side} は結晶構造から $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と算出される。 ϵ_{side} は直接求められないため、3 と仮定した。結果、 V_{side} は 10^{-2} から 10^{-1} ボルトと推定された（表 2）（なお、**o-FPhC₂-BQQDI** では側鎖置換基のディスオーダーにより 2通りの μ_D^{eff} が考えられるため、表 2 では(1)、(2)と区別している）。この V_{side} により TFT で生じる V_{th} シフト ($\Delta V_{\text{th}}^{\text{side}}$) は $\Delta V_{\text{th}}^{\text{side}} = \frac{C_{\text{side}}}{C_{\text{total}}}V_{\text{side}}$ と表される。ここで C_{side} は側鎖置換基層のキャパシタンスを表し、素子のゲート絶縁層（ここでは 200 nm 厚 SiO₂）のキャパシタンスとの合成容量 C_{total} との比にから $\Delta V_{\text{th}}^{\text{side}}$ が決定される。結晶構造より側鎖置換基層の厚みは約 0.4 nm と概算され、また SiO₂ 層のキャパシタンスは 17.3 nF cm^{-2} であるため、本研究で $\Delta V_{\text{th}}^{\text{side}}$ は数十ボルト程度と期待される。特に、**o-FPhC₂-BQQDI** と **p-FPhC₂-BQQDI** とでその差は $51 \pm 31 \text{ V}$ であり、TFT 評価で観測された V_{th} の差（32 V）と矛盾しない。したがって、側鎖置換基の極性による結晶表面の静電的変調が V_{th} 制御に有効であることを明らかにした。**m-FPhC₂-BQQDI** では理論値と実験値との傾向に不一致が見られたが、結晶表面では側鎖置換基のインターイジテートが無く集合体構造に乱れを

表 2. 側鎖置換基のダイポールモーメントから期待される V_{th} シフト。

	μ_D (debye)	μ_D^{eff} (debye)	V_{side} (V)	$\Delta V_{\text{th}}^{\text{side}}$ (V)
o-FPhC₂-BQQDI (1)	1.31	-0.13	-4.2×10^{-2}	-16
o-FPhC₂-BQQDI (2)	1.31	+0.36	$+1.2 \times 10^{-1}$	+45
m-FPhC₂-BQQDI	1.94	-0.84	-2.7×10^{-1}	-93
p-FPhC₂-BQQDI	2.03	-0.30	-9.2×10^{-2}	-36

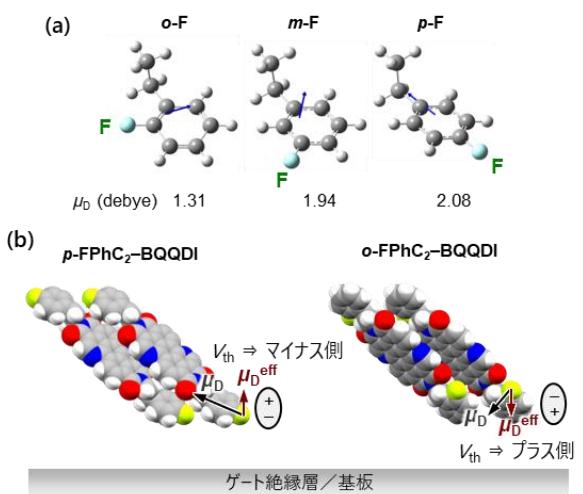


図 5. (a) μ_D の計算値 (B3LYP/aug-cc-pVDZ)。(b) ゲート絶縁層界面におけるフッ素の配向と V_{th} シフトとの関係の模式図。

持つためだと推測される。この詳細な解明は、今後の課題である。

【今後】本研究成果を足掛かりとして、側鎖置換基の設計・選択を活用した新規有機半導体や TFT の開発が期待される。また、異種界面の制御はデバイス性能に大きく寄与するため、側鎖置換基による結晶表面の静電的制御は、TFT に限らずダイオードや薄膜太陽電池など様々な有機半導体デバイスに有用な知見と考えられる。

【引用文献】

- [1] S. Kobayashi et al., *Nat. Mater.*, **3**, 317-322 (2004)
- [2] M. Salinas et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12648-12652 (2012)
- [3] T. Okamoto et al., *Sci. Adv.*, **6**, eaaz0632 (2020)
- [4] S. Kumagai et al., *Acc. Chem. Res.*, **55**, 660-672 (2022)
- [5] S. Kumagai et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 2095-2101 (2021)
- [6] A. Troisi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 086601 (2006)

【本助成に関わる成果物】

〔論文発表〕

1. Shohei Kumagai, Takeru Koguma, Takuya Seki, Go Watanabe, Ryoya Kimura, Masafumi Yano, Hiroyuki Ishii, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto. "Side-Chain Dipolar Character Controls Threshold Voltage in Solution-Processed Organic Single-Crystal Transistors", *ChemRxiv*, doi: 10.26434/chemrxiv-2025-2k47h-v2.

〔口頭発表〕

1. 熊谷 翔平, 小熊 威, 渡辺 豪, 竹谷 純一, 岡本 敏宏. 「極性の異なる含フッ素置換基を有する n 型有機半導体の塗布型単結晶トランジスタ特性」, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-B6-3, 2024 年 9 月
2. 熊谷 翔平, 小熊 威, 渡辺 豊, 竹谷 純一, 岡本 敏宏. 「フッ素置換フェネチル側鎖基からなる単結晶 n 型有機トランジスタに対するバルク／表面構造の効果」, 第 32 回有機結晶シンポジウム, O-12, 2024 年 10 月