

平成 22 年 4 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350095
 研究課題名 (和文) 金属錯体を用いた N 型有機トランジスタ
 研究課題名 (英文) n-Type Organic Transistors Using Metal Complexes
 研究代表者
 森 健彦 (MORI TAKEHIKO)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：60174372

研究成果の概要：有機トランジスタは、大面積な基板やフレキシブル基板などの上に、印刷のような簡単な方法で作成できる可能性から注目を集めているが、p 型では良い材料がたくさんあるのに対して、n 型を示す材料が少なく、かつ n 型有機トランジスタは通常の雰囲気下では不安定な場合が多いことが問題になっている。そこで本研究では、純有機物よりも酸化還元電位の制御しやすい金属錯体(ニッケルジチオオレート錯体)を用いて n 型有機トランジスタを作成し、特にフッ素やトリフルオロメチル基をもった錯体において空气中に 1 ヶ月以上おいても動作する材料を見出した。また金属と錯体を作る強い電子受容体であるジシアノキノンジイミン(DCNQI)を用いて、空气中で安定に $0.011 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を示す n 型トランジスタを作成した。バルキーな t-ブチル置換した hexamethyleneTTF (HMTTF) を合成し、単結晶で $2.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、薄膜で $0.98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度(p 型)を実現した。テトラチアペンタレン(TTP)系有機半導体を用いた有機トランジスタや、溶液法で $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の性能を示すアルキル置換 DibenzotTF (DBTTF) を開発した。高伝導の電荷移動錯体(TTF)(TCNQ)は電極材料として優れており、低接触抵抗を示すため特にボトムコンタクト型で有用であることを明らかとした。これを用いて p 型として DBTTF、n 型として DCNQI を例に、金属電極/有機半導体の界面ポテンシャルの系統性について検討を行った。界面における低接触抵抗を示す電極材料としてカーボンを用いて、SAMs やレーザーを用いてパターンニングを行った有機トランジスタの開発を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2007 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2008 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：ペンタセン、ニッケル錯体、電荷移動錯体、有機トランジスタ、n 型、トランスファーライン法

1. 研究開始当初の背景

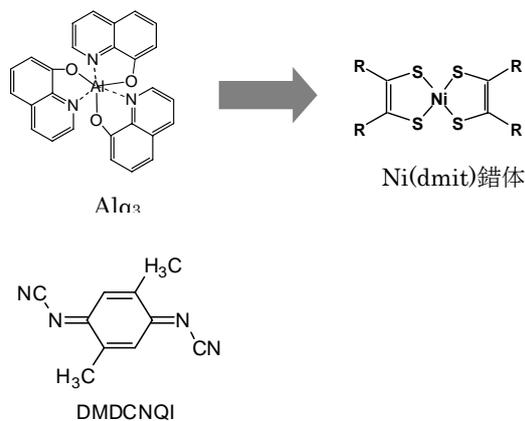
有機電界効果トランジスタ(OFEET)は、従来のシリコンによる FET と比較して、インクジェット法などにより容易に大面積のデバイスを作成できること、フィルムなどの上に作成してフレキシブルなデバイスを作成できることなどから、大面積ディスプレイ、

RF-IC タグ、電子ペーパー、フレキシブルスキャナー、フレキシブルセンサーなどへの応用を念頭に、活発な研究が展開されている。これまで有機 FET の問題点とされてきたパフォーマンスも、ペンタセンなどの薄膜で $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度が実現されており、単結晶を用いた FET ではさらに高い移動

度も報告されていて、実用上問題のないレベルに到達している。しかしながら n 型 FET 材料は非常に数が限られている。そのうえ、p 型有機 FET は空気や水分の影響を受けるものの一般に空气中で動作するのに対して、n 型有機 FET は空气中ですみやかに動作しなくなる。これまでに空气中でも動作すると称する n 型有機 FET が数例報告されているが、空気にはあまり安定でない C₆₀ が n 型 FET の定番であり、n 型有機 FET にペンタセンのような決定的な材料は存在しない。消費電力の少ない C-MOS のような回路構成を実際に組むときには p 型だけでなく n 型材料が絶対に必要であり、よい n 型材料の開発は有機 FET において残された最大の課題である。

2. 研究の目的

そもそも有機物においては、カルボカチオン(プラスイオン)の方がカルボアニオン(マイナスイオン)よりも断然安定であることは、有機化学の常識である。これは電荷移動錯体においてドナーにはさまざまなものが存在するのに対し、アクセプターは非常に限られていることにも現れている。例えば有機 EL においては、今日に至るまで最もよい電子輸送層は Al 錯体である Alq₃ (下図)であり、有機超伝導を実現する唯一のアクセプターは金属 dmit 錯体である。したがって有機 FET 用の n 型材料として金属錯体を探索するのは自然な流れであると思われる。そこで本研究では、純有機物よりも酸化還元電位の制御しやすい金属錯体(ニッケルジチオラート錯体)を用いて、空気に対する安定性を向上させた n 型有機トランジスタを作成する。また高伝導性の金属錯体を形成する電子受容体であるジシアノキノンジイミン(DCNQI)類を用いた n 型有機トランジスタの作成を試み、その金属錯形成がトランジスタ特性に及ぼす影響について検討する。



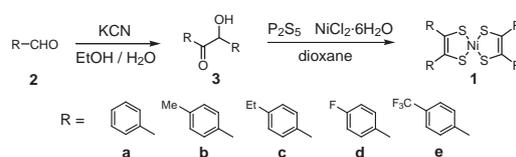
3. 研究の方法

有機半導体の合成は、当研究室でこれまでに蓄積されてきた有機電子供与体・受容体の

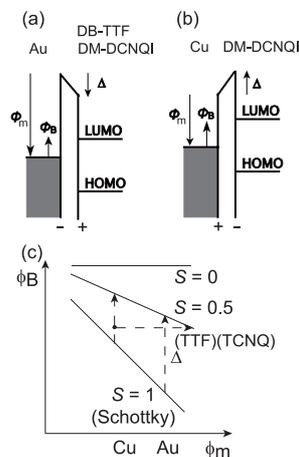
合成手法を応用し進める。物質をスクリーニングする方法として、通常の SiO₂ 被覆をもつシリコン基板上に、蒸着、スピコート法などによって薄膜を作成し、トランジスタ特性の評価を行う。合わせて AFM、XRD などにより薄膜の評価を行う。これと合わせて、可能なであれば有機半導体単結晶の結晶構造解析を行い、構造に関する詳細な知見を得る。

4. 研究成果

(1) 下記のような置換基をもったニッケルジチオラート錯体を合成し、蒸着によって OFET を作成した。特にフッ素やトリフルオロメチル基をもった錯体において空气中に 1 ヶ月以上おいても動作する材料を見出した [2,7]。

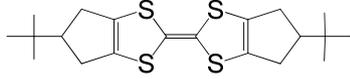


(2) 有機半導体として電子受容体である DMDCNQI を用いて、空气中で安定に n 型動作する有機トランジスタを作成した [11]。電極を変えたときボトムコンタクト型デバイスの性能は金 > (TTF) (TCNQ) > 銀 > 銅の順で減少した。P 型の場合同様 (TTF) (TCNQ) 電極の場合を界面分極ゼロの標準のように考えると、Ag、Cu の場合は仕事関数相応のショットキー障壁が発生しているのに対し、金の場合にはあたかも本来の仕事関数から予想されるよりもショットキー障壁を減少させるような負の界面分極が発生しているように見え、これが本来、仕事関数が大きいにもかかわらず、金電極が n 型有機半導体の場合にも有効である原因であると解釈した。金電極での移動度は 0.011 cm²/Vs 程度であった。銀、銅は DCNQI と金属的な錯塩を形成するが、これは DCNQI がマイナスに帯電して分極することと等価に働き、電子注入障壁を増大させるように作用する。興味あることにデバイスの空気安定性は電極によって大きく変化し、金の場合には空气中でほとんど経時変化しないのに対し、銀、銅の場合には短時間の間にいったん移動度が減少した後、徐々に増大するような変化を示

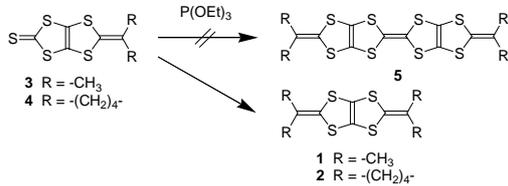


した。

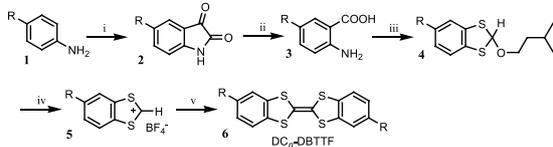
(3) TTF に 5 員環を導入した HMTTF では、単結晶トランジスタにおいて $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高移動度が報告されているが、安定性はそれほど高くない。我々は HMTTF にバルキータブチル基を導入した有機半導体を合成し、単結晶で $2.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、薄膜で $0.98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度を実現した[15]。この物質のトランジスタは低閾値電圧を示し、85 日後にも安定な動作を示した。



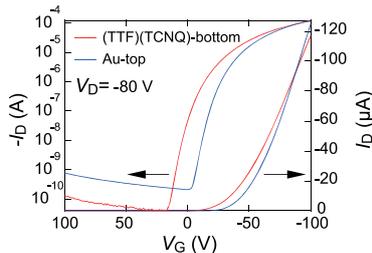
(4) TTF に代わってテトラチアペンタレン (TTP) 骨格を持った分子のトランジスタ特性を調べた[12]。物質 1, 2 は TTP ユニット 1 つをもつ分子を 2 分子カップリングさせて、TTP ユニット 1 つをもつという奇妙なカップリング反応で合成した。物質 2 は p 型で $0.27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度を示した。



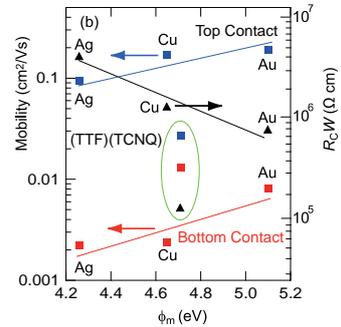
(5) 溶液法可能な DBTTF を開発した。オクチル基をもつものは溶液法で移動度 $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した。



(6) 電荷移動錯体(TTF)(TCNQ)が n 型有機トランジスタの電極材料になることを明らかとした[5]。これに付随して、電荷移動錯体(TTF)(TCNQ)は p 型のペンタセンなどの有機薄膜トランジスタの電極材料としても優れており、トランスファーライン法で電極での接触抵抗を見積もったところ、金電極ではトップコンタクトに対してボトムコンタクトは数桁接触抵抗が大きいものに対して、(TTF)(TCNQ)電極ではトップコンタクトとボトムコンタクトの差はほとんどなく、かつ性能は金電極のトップコンタクトとほとんど変わりがなく、(TTF)(TCNQ)電極は特にボトムコンタクト有機トランジスタの電極材料として有用であることが明らかとなった。

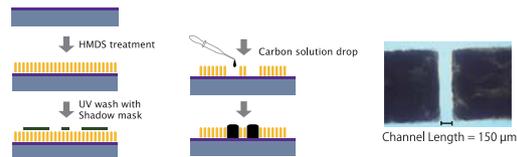


(7) 有機半導体として DibenzotTF (DBTTF) を使い、(TTF)(TCNQ)電極を用いたトランジスタを、金、銀、銅などの金属電極をもつトランジスタの特性・接触抵抗と比較した[8]。(TTF)(TCNQ)電極は有機/電極界面に界面分極がない場合の標準として用いることができ、これから金属/有機半導体界面での界面ポテンシャルが金属の仕事関数と共に変化する様子を議論することができた。

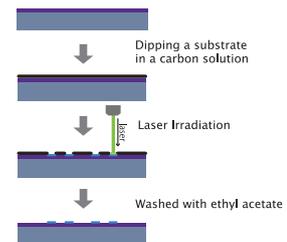


(8) (TTF)(TCNQ)電極は $F_{16}\text{CuPc}$ (銅フタロシアニン) のような n 型有機半導体にも有効であることを検証し、 CuPc と $F_{16}\text{CuPc}$ のヘテロ構造をもつ有機トランジスタを用いて両極性トランジスタを実現した[10]。

(9) (TTF)(TCNQ)と有機半導体の界面が分極の少ないニュートラルな界面として働き、有機トランジスタの接触抵抗を低減することを受けて、(TTF)(TCNQ)の代わりにカーボン電極を用いた有機トランジスタの評価を行った[13]。炭素としてはカーボンペーストを用い、SAMs をマスクをかけて UV 照射することによって選択的に除き、その部分だけにカーボン電極を作成することによってパターニングを行った。カーボン電極は期待通りの低接触抵抗を示し、基板温度 60°C で蒸着したペンタセンのデバイスでは移動度 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が実現された。



(10) カーボン電極をレーザーシンタリングによって加工することにより、レーザーを照射した部分のみを残して、 $2 \mu\text{m}$ 程度までの短チャンネルトランジスタを作成した[17]。このようなカーボン薄膜は 60 nm 程度と薄く、導電性透明電極となることが分かった。



5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計 19 件)

- ① "Organic Field-Effect Transistor Materials Based on Cycloalkane-Capped Tetrathiapentalene (TTP) Derivatives," Y. Bando, T. Shirahata, H. Wada, K. Shibata, T. Mori, T. Muto, M. Okawa, and T. Imakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **95**, 253307 (2009) 査読有.
- ② "High-Resolution Transparent Carbon Electrodes for Organic Field-Effect Transistors Patterned by Laser Sintering," H. Wada and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 253307 (2009) 査読有.
- ③ "Thin-Film Phases of Organic Charge-Transfer Complexes Formed by Chemical Vapor Deposition," H. Wada, D. de Caro, L. Valade, T. Ozawa, Y. Bando, T. Mori, *Thin Solid Films* **518**, 299-304 (2009) 査読有.
- ④ "Stabilization of Organic Field-Effect Transistors in Hexamethylenetetrathiafulvalene Derivatives Substituted by Bulky Alkyl Groups," M. Kanno, Y. Bando, T. Shirahata, J. Inoue, H. Wada, and T. Mori, *J. Mater. Chem.* **19**(26), 6548-6555 (2009) 査読有.
- ⑤ "High Carrier Mobility in Mesophase of a Dithieno thiophene Derivative," M. Goto, Y. Bando, T. Shirahata, T. Mori, H. Takezoe, and K. Ishikawa, *Appl. Phys. Exp.* **2**(4), 041502 (2009) 査読有.
- ⑥ "Organic Field-effect Transistors Based on Solution-processible Dibenzotetrathiafulvalene Derivatives," T. Yoshino, K. Shibata, H. Wada, Y. Bando, K. Ishikawa, H. Takezoe, and T. Mori, *Chem. Lett.* **38**(2), 200-201 (2009) 査読有.
- ⑦ "Solution-Processed Carbon Electrodes for Organic Field-Effect Transistors," H. Wada and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 213303 (2008) 査読有.
- ⑧ "Organic Field-Effect Transistors Based on Alkyl-Terminated Tetrathiapentalene (TTP) Derivatives," Y. Bando, T. Shirahata, K. Shibata, H. Wada, T. Mori, and T. Imakubo, *Chem. Mater.*, **20**(16), 5119 - 5121 (2008) 査読有.
- ⑨ "Contact Resistance and Electrode Material Dependence of Air-Stable n-Channel Organic Field-Effect Transistors Using Dimethyldicyano quinonediimine (DMDCNQI)," H. Wada, K. Shibata, Y. Bando, T. Mori, *J. Mater. Chem.* **18**, 4165-4171 (2008) 査読有.
- ⑩ "Molecular Materials for Organic Field-Effect Transistors," T. Mori, *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 184010 (2008) 査読有.
- 10) "(Tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane) as a Contact Material for n-Channel and Ambipolar Organic Transistors," K. Shibata, Y. Watakabe, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. Wada, and T. Mori, *Appl. Phys. Exp.* **1**(5), 051801 (2008) 査読有.
- ⑪ "Contact Resistance of Dibenzotetrathiafulvalene-Based Organic Transistors with Metal and Organic Electrodes," K. Shibata, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. Wada, and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **92**(2), 03305 (2008) 査読有.
- ⑫ "Air Stability of n-Channel Organic Transistors Based on Nickel Coordination Compounds," H. Wada, T. Taguchi, B. Noda, T. Kambayashi, T. Mori, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Org. Electronics*, **8**, 759-766 (2007) 査読有.
- ⑬ "Crystal Structures and Transistor Properties of Phenyl-Substituted Tetrathiafulvalene Derivatives," B. Noda, H. Wada, K. Shibata, T. Yoshino, M. Katsuhara, I Aoyagi, T. Mori, T. Taguchi, T. Kambayashi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Nanotechnology*, **18**, 424009 (2007) 査読有.
- ⑭ "Organic Conductors - From Fundamentals to Nonlinear Conductivity," T. Mori, and T. Kawamoto, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C Phys. Chem.* **103**, 134-172 (2007) 査読有.
- ⑮ "(Tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane) as a Low-Contact-Resistance Electrode for Organic Transistors," K. Shibata, H. Wada, K. Ishikawa, H. Takezoe, and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 193509 (2007) 査読有.
- ⑯ "Enhancement of Conductivity in Poly(3-hexyl thiophene) Films Prepared by Spin-Coating from Blended Solutions with Small Molecules," T. Kambayashi, M. Goto, T. Mori, B. Park, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Org. Electronics*, **7**, 440-444 (2006) 査読有.
- ⑰ "Nanoscale Thin-Film Morphologies and Field-Effect Transistor Behavior of Oligothiophene Derivatives," E. Lim, B.-J. Jung, H.-K. Shim, T. Taguchi, B. Noda, T. Kambayashi, T. Mori, K. Ishikawa, H. Takazoe, and L.-M. Do, *Org. Electronics*, **7**, 121-131 (2006) 査読有.
- ⑱ "Comparison of p-type and n-type Organic Field-Effect Transistors Using Nickel Coordination Compounds," T. Taguchi, H. Wada, T. Kambayashi, B. Noda, M. Goto, T. Mori, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Chem. Phys. Lett.* **421**(4-6), 395-398 (2006) 査読有.
- ⑲ "Syntheses and Properties of Liquid Crystalline Oligothiophenes with Cyano and Hexyl Groups," H. Wada, T. Taguchi, M. Goto, T. Kambayashi, T. Mori, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Chem Lett.* **35**(3), 280-281(2006) 査読有.

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① "Development of β -Linked Quaterthiophene and Tetrathiafulvalene Dimers as New Organic Semiconductors," M. Ashizawa, Y. Yu, T. Niimura, K. Tsuboi, H. Matsumoto, A. Tanioka, and T. Mori, *Physica B* **405**, S373-S377 (2010) 2009年9月16日 ニセコ.
- ② "Enhanced Performance of Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors with M(DMDCNQI)₂ Buffer Layers," Y. Yu, M. Kanno, H. Wada, Y. Bando, M. Ashizawa, A. Tanioka, T. Mori, *Physica B.* **405**, S378-S380 (2010) 2009年9月14日 ニセコ.

③ "OFETs with Organic-metal Electrodes," T. Mori, K. Shibata, H. Wada, J. Inoue, *MRS Proceedings*, **1115**, H05-24 (2009) 2008年12月3日 ポストン.

〔図書〕(計4件)

- 1) 「表面分析技術選書 計算シミュレーションと分析データ解析」 日本表面科学会編、丸善(2008) (共著) pp. 33-51.
- 2) 「21世紀の物質科学」 東京大学物性研究所編、培風館(2008) (共著) pp. 156-170.
- 3) 「有機トランジスタ材料の評価と応用Ⅱ」 森健彦、長谷川達生監修 シーエムシー出版 (2008) 全233ページ.
- 4) 「物理化学 基礎の基礎」 田中一義編著 化学同人 (2009) (共著) 全304ページ.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計4件)

- ① 森健彦, 和田拓 「炭素電極及び炭素電極の製造方法、有機トランジスタ及び有機トランジスタの製造方法」 東京工業大学, 特許出願 2009-61185, 2009年3月13日.
- ② 森健彦, 菅野雅人 「有機半導体および有機薄膜トランジスタ」 日産化学工業, 特許出願 2009-040627, 2009年2月24日.
- ③ 森健彦, 和田拓 「有機トランジスタ及び有機トランジスタの製造方法」 東京工業大学, 特許出願 2008-222786, 2008年8月29日.
- ④ 森健彦, 吉野剛正 「有機半導体及び有機トランジスタ」 東京工業大学, 特許出願 2008-81455, 2008年3月26日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 健彦 (MORI TAKEHIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60174372

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

竹添 秀男 (TAKEZOE HIDEO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10108194

石川 謙 (ISHIKAWA KEN)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：12176159