

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 27 日現在

機関番号：34419  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23750066  
 研究課題名（和文） 高キャリア移動度を有する配位高分子の合成と電界効果トランジスタへの応用  
 研究課題名（英文） Synthesis of Coordination Polymers with High Carrier Mobilities and Application to Field Effect Transistors  
 研究代表者  
 大久保 貴志 (OKUBO TAKASHI)  
 近畿大学・理工学部・准教授  
 研究者番号：90322677

研究成果の概要（和文）：本研究ではこれまでジチオカルバミン酸を配位子とした銅二価単核錯体とハロゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで種々の混合原子価配位高分子が合成できる事を見いだしてきており、本研究課題では特に高キャリア移動特性を示す配位高分子の合成と電界効果トランジスタ（FET）への応用を目指し研究を行ってきた。その結果、本研究で合成した強誘電性配位高分子 CuBrBu2D を半導体層に用いた FET が、通常の有機 FET に比べて 1 桁以上低電圧で高出力駆動することを見出した。この出力特性からキャリア移動度  $\mu$  を見積もったところ、 $\mu = 30.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と極めて高い値を示し、なおかつこの FET は正孔のみならず電子も輸送可能な両極性を示すことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Recently, we determined that mixed-valence copper coordination polymers including a dithiocarbamate ligand and bromide or iodide anions exhibited semiconducting properties with relatively high carrier mobilities, and we have attempted to apply the coordination polymers to the semiconducting materials of field-effect transistors (FETs). In this research, we found that a FET device with a ferroelectric coordination polymer CuBrBu2D performed at extremely lower voltage than those of the conventional organic FETs. The carrier mobility estimated from the output characteristics was found to be  $30.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , which was higher than that of amorphous silicon. In addition, this FET shows ambipolar FET characteristics in the measurements of the transfer characteristics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：配位高分子

## 1. 研究開始当初の背景

現代の高度情報化社会においてトランジスタは情報の伝達、変換、蓄積の根幹に係わる電子デバイスであり、その性能の向上および低消費電力化は重要な課題である。また、最近ではフラットパネルディスプレイや IC カードなど幅広い分野におけるニーズから、環境に優しく低コストで作

製できる有機トランジスタにも注目が集まっている。このようなトランジスタにおいてその性能は半導体材料のキャリア移動度によって左右される。従って、近年では数多くの高キャリア移動特性を示す有機半導体が活発に合成され続けている。一方、金属錯体、特に金属イオンと架橋有機配位子からなる配位高分子においてはトラン

ジスタの研究はほとんど行われておらず、そのキャリア移動度に関しては報告されないのが現状である。これは配位高分子は薄膜化が困難であるためデバイス化の技術が確立していないことに加え、ほとんどの配位高分子が本質的に絶縁体であるためである。通常、有機半導体は HOMO のエネルギーレベルが近接した炭素、窒素、硫黄原子などによって骨格が形成されている。それに対し、配位高分子では金属イオンの d 軌道のエネルギーレベルに対して極めて低い HOMO を有するピリジン系配位子やカルボン酸置換基を有する配位子が架橋配位子として用いられている。そのため、キャリアのホッピング障壁が大きすぎキャリアが移動することができない。すなわち、通常の配位高分子はキャリア輸送に関しては非常に不利な電子状態を有している。しかしながら、配位高分子でも配位子のエネルギーレベルを十分考慮してやれば有機半導体以上のキャリア輸送特性が発現することが最近の我々の研究から明らかになってきた。そこで本研究では更に高いキャリア移動度を示す配位高分子の合成とそれらを用いたトランジスタの開発を目的に研究を行うことを目的として研究を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では高キャリア移動度を有する配位高分子を新たに合成し、更にそれらをトランジスタの半導体材料として応用することを目的として研究を行った。具体的には以下の項目に関して研究を進めることを計画した。

- (a) 新規混合原子価配位高分子の合成
- (b) 混合原子価配位高分子を用いた電界効果トランジスタ (FET) の作製
- (c) インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞共振法による過渡伝導度の測定 (FP-TRMC)、および FET の測定によるキャリア輸送特性の評価

上記の項目に対する一連の研究を通して、高キャリア移動度を示す配位高分子を実際に合成し、配位高分子を用いた FET を開発する。また、高キャリア移動度を示す配位高分子に関して設計指針を得ることで、将来的にはトランジスタのみならず薄膜太陽電池など種々の光電子デバイスへの展開に向けた足がかりとする。

## 3. 研究の方法

本研究では高キャリア移動度を有する配位高分子の合成とトランジスタへの応用を行うために以下の項目に関して研究を行った。(a)新規混合原子価配位高分子の合成、(b)混合原子価配位高分子を用い

た電界効果トランジスタ (FET) の作製、(c)インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞共振法による過渡伝導度(FP-TRMC)の測定、および電界効果トランジスタ (FET)の測定によるキャリア輸送特性の評価。(a)はジチオカルバミン酸銅(II)錯体とハロゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで一連の混合原子価配位高分子を合成する。(b)は(a)で合成した混合原子価配位高分子の単結晶を用いてトップコンタクト型およびボトムコンタクト型の FET を作製する。また(c)による種々の物性測定を行うことで、高キャリア輸送特性を有する配位高分子に関する新たな設計指針と、配位高分子のキャリア輸送メカニズムに関する知見を得る。

## 4. 研究成果

本研究ではこれまでジチオカルバミン酸誘導体を配位子とすることで一連の配位高分子を合成し、その機能性に関して研究してきた。特にインピーダンス分光測定やマイクロ波空洞共振法による過渡伝導度(FP-TRMC)の測定から、そのキャリア輸送特性に関する研究を行っている。その結果、いくつかの配位高分子が非常に高いキャリア輸送特性を有し、更に色素増感太陽電池の増感色素としても利用できる事を明らかにした。今回特に、高キャリア移動度を有する配位高分子の開発を目的に合成を試みた。その結果いくつかの新規配位高分子の合成に成功したため、それら配位高分子に関してそのキャリア輸送特性の評価を行った。以下にその一例を示す。

- (a) 新規混合原子価配位高分子の合成と
- (c) インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞共振法による過渡伝導度の測定 (FP-TRMC)、および FET の測定によるキャリア輸送特性の評価

(1)  $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})] \cdot \text{CHCl}_3\}_n$   
(L = Pip-dtc<sup>-</sup> = piperidine dithio-carbamate (**1a**) and Hm-dtc<sup>-</sup> = hexamethylene dithiocarbamate (**1b**))

ジチオカルバミン酸銅 (II) 単核錯体 Cu(Pip-dtc)<sub>2</sub> のクロロホルム溶液とヨウ化銅のアセトン/プロピオニトリル混合溶液を反応させたところ、図 1 に示した一次元構造を有する配位高分子が生成することを見出した。この配位高分子は単核ユニット Cu(Pip-dtc)<sub>2</sub> とヨウ素架橋銅一価 5 核クラスターユニットが交互に連結したジグザグ構造を有する一次元鎖を有している。ここで 5 核クラスターユニットには溶媒として用いたプロピオニトリルが配位している。また、銅イオンのアキシャル

位には 5 核クラスターユニットのヨウ素イオンが存在しており、 $\text{Cu} \cdots \text{I}$  の距離はファンデルワールス半径の和より僅かに小さい。図 1 (b) は相互作用している上記銅(II)イオンとヨウ素イオンのみを CPK モデルで表記した図であり、銅イオンとヨウ素イオンとが交互に連結した一次元鎖を形成していることがわかった。また、 $\text{Cu}(\text{Pip-dtc})_2$  の代わりに  $\text{Cu}(\text{Hm-dtc})_2$  を出発原料としても同様の結晶構造を有する一次元配位高分子が得られた。

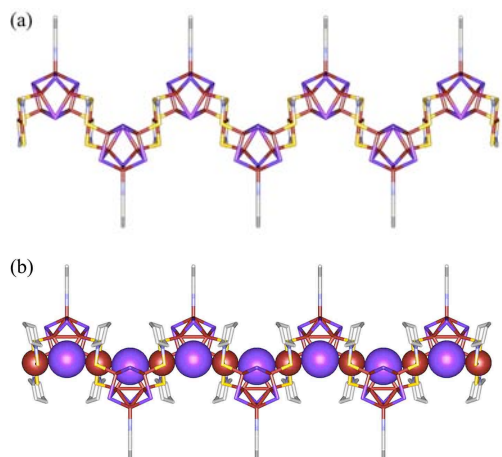


図 1, 一次元配位高分子 **1a** の結晶構造

これら配位高分子に関して UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを測定し、バンドギャップを見積もったところ、それぞれ 1.11 eV (**1a**)、1.14 eV (**1b**) と、単核錯体に比べて小さくなっており、バンド構造の形成が示唆された。ただし、インピーダンス分光測定より見積もられた、これら配位高分子の電気伝導度は  $2.17 \times 10^{-9}$  S/cm (**1a**; 350 K)、 $3.98 \times 10^{-9}$  S/cm (**1b**; 350 K) であり、電気伝導度は極めて低いことが明らかになった。

(2)  $[\text{Cu}_3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{Br}_3(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2]_n$  (**2**)  
(3,5-Dmpip-dtc = 3,5-dimethylpiperidine dithiocarbamate)

ジチオカルバミン酸銅(II)単核錯体  $\text{Cu}^{\text{II}}(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2$  のクロホルム溶液と臭化銅  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  のアセトン/アセトンニトリル混合溶液を反応させたところ、図 2 に示した二次元構造を有する配位高分子 **2** が生成することを見出した。この配位高分子ではジチオカルバミン酸単核ユニット  $\text{Cu}^{\text{II}}(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2$  がテトラヘドラル構造を有する 3 つの銅一価イオンを含むクラスターユニット  $\text{Cu}_3\text{Br}_3$  によって架橋されることで二次元シート構造を形成している。

この配位高分子に関して UV-Vis-NIR 吸

収スペクトルを測定し、バンドギャップを見積もったところ、1.04 eV と、単核錯体 (1.25 eV) に比べて小さくなっており、バンド構造の形成が示唆された。インピーダンス分光測定より見積もられたバルクサンプルの電気伝導は  $6.5 \times 10^{-8}$  S/cm (300K) であり、比較的良好な伝導度を示す半導体であることが明らかになった。また、マイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度測定 (FP-TRMC) より見積もったキャリア移動度  $\mu$  は  $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、有機太陽電池や有機 FET に利用される半導体材料と比較しても遜色ない値を有していた。

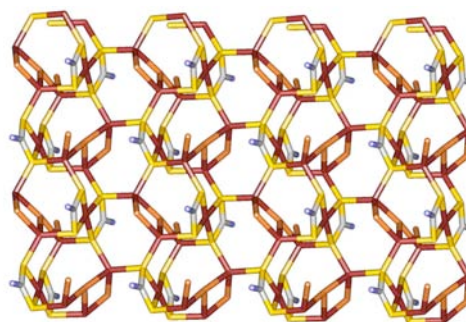


図 2, 二次元配位高分子 **2** の結晶構造

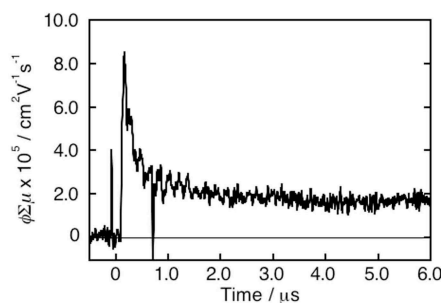


図 3, 配位高分子 **2** の過渡伝導度

(3)  $[\text{Cu}^{\text{I}}_{18}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}_2\text{Br}_{20}(\text{Pen}_2\text{dtc})_6]_n$  (**3**)  
( $\text{Pen}_2\text{dtc}$  = dipentyl dithiocarbamate)

ジチオカルバミン酸銅(II)単核錯体  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pen}_2\text{dtc})_2$  のクロホルム溶液と臭化銅  $\text{CuBr}_2$  のアセトン溶液を反応させたところ、図 4 に示した二次元構造を有する配位高分子 **3** が生成することを見出した。ジチオカルバミン酸単核ユニットの銅イオンは二価と三価のものが存在し、結果として一つの系中に銅一価と銅二価、銅三価が共存する極めて珍しい配位高分子であることが明らかになった。また、この中でいくつかのテトラヘドラル構造を有する銅一価イオンはディスオーダーしており、過去の本研究において、このようなディスオーダーした銅イオンが存在する場合、その銅イオンの変位により強誘電性が発現することが確認されている。実際、配位高

分子 **3** においてもインピーダンス分光測定より誘電特性を調べたところ、図5に示すように低温から 360K 付近まで温度の上昇に伴う誘電率の上昇が観測された。また、フィッティングから求めた 300K での電気伝導度は  $2.6 \times 10^{-6}$  S/cm と真性半導体としては比較的高い値を示し、マイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度測定 (FP-TRMC) より見積もったキャリア移動度  $\mu$  は  $3.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と、アモルファスシリコンに匹敵する高いキャリア移動度を有することが明らかになった。

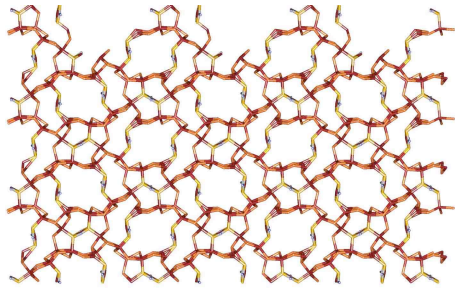


図4, 二次元配位高分子 **3** の結晶構造

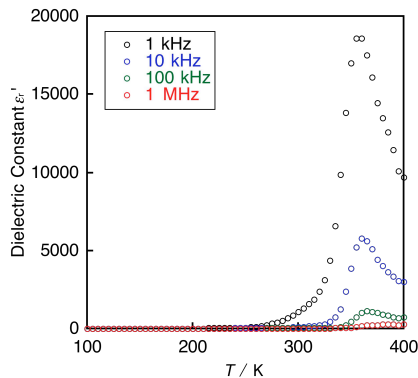


図5, 配位高分子 **3** の誘電率の温度依存性

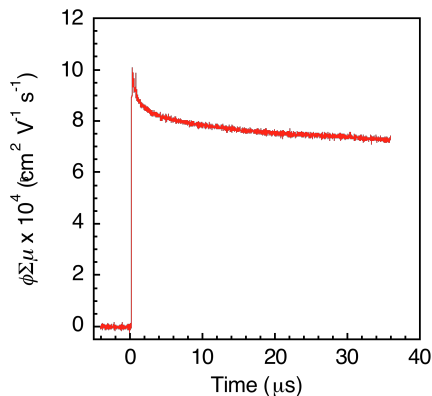


図6, 配位高分子 **3** の過渡伝導度

(b) 混合原子価配位高分子を用いた電界効果トランジスタ (FET) の作製  
本研究では配位高分子を用いた電界効

果トランジスタ (FET) を作製する前に、まずは有機 FET において標準サンプルとされているペンタセンを用いて FET を作成し、評価を行った。図7はボトムコンタクト型 FET の素子構造である。表面を酸化処理した高ドープシリコンウェハ上に金電極をパターニングした基板を準備し、その上に真空蒸着によりペンタセンを成膜することでボトムコンタクト型 FET を作製した。図8は作製した FET の出力特性である。ゲート電圧  $V_G$  を印加しながらソース/ドレイン電極間の電流電圧特性を測定した。このとき、ゲート電圧を増大させることで、図8のような増幅特性が観測された。線形領域の傾きから見積もったキャリア移動度  $\mu$  は  $0.024 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

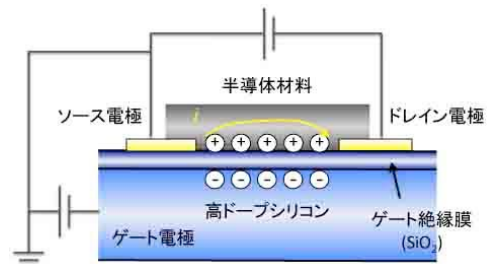


図7, ボトムコンタクト型 FET の素子構造

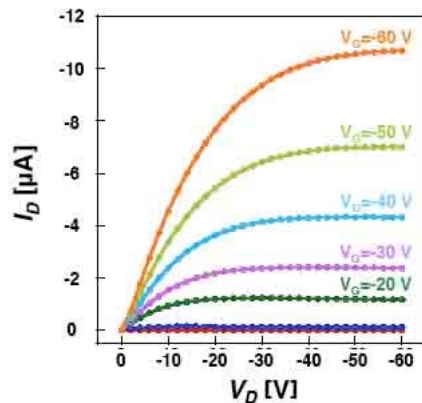


図8, ペンタセン FET の出力特性

上述のとおり、標準材料であるペンタセンを用いて FET 素子の作製と評価が可能となる環境を整えたため、次に本研究で合成した強誘電性配位高分子を用いた FET 素子の作製と評価を行った。実際に用いた配位高分子は **3** 同様銅イオンの変位によって強誘電性が発現することが明らかになっている配位高分子  $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_7(\text{Bu}_2\text{dte})_2]_n$  (CuBrCu2D; **4**) である。この配位高分子は 300K で  $\sigma = 2.7 \times 10^{-5}$  S/cm の高い電気伝導度を示し、過渡伝導度測定によって得られたキャリア移動度  $\mu$  は  $12.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とアモルファスシリコンの値を大きく上回る。この配位高分子を上記の金電極付きシリコン基板上に載せ FET の出力特性 (図9)



および伝達特性 (図 10) を測定した。図 9 より強誘電性配位高分子 **4** の単結晶を半導体層として用いることでゲート電圧の増大に伴うドレイン電流の増大が確認された。ここで強誘電性配位高分子を用いることで、従来の有機半導体に比べ明らかに低電圧で駆動することが確認できた。すなわち、強誘電性配位高分子を用いた FET は図 8 に示したペンタセンの FET に比べ一桁以上小さいゲート電圧で駆動している。これは強誘電性を有する配位高分子を用いることでゲート絶縁膜近傍に蓄積するキャリア密度が増大しているためであると考えている。また、図 10 の伝達特性から配位高分子 **4** を用いた FET は両極性を示した。これはこの強誘電性配位高分子が正孔のみならず、電子も輸送できる能力があることを示している。ただし、今回作製した強誘電性配位高分子を用いた FET はドレイン電圧がゼロのところでドレイン電流が観測されるという極めて異常な現象が発現している。現在これは強誘電性配位高分子を用いたことによる充放電特性に起因しているのではないかと考えており、今後より詳細な物性評価を行う必要がある。

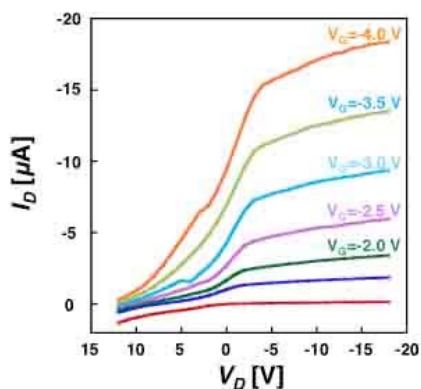


図 9, **4** を用いた FET の出力特性

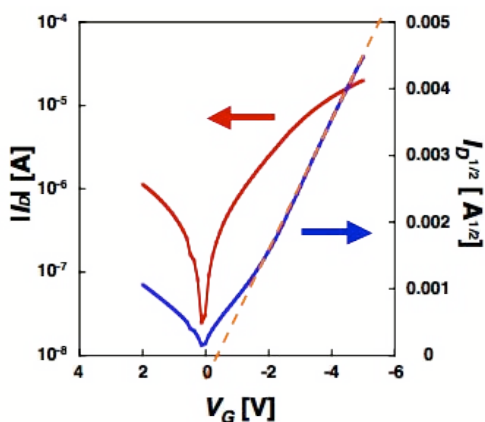


図 10, **4** を用いた FET の伝達特性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

(1) Naoya Tanaka, Takashi Okubo, Haruho Anma, Kyung Ho Kim, Yoshie Inuzuka, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Halide-Bridged 1D Mixed-Valence Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>II</sup> Coordination Polymers Bearing a Piperidine-1-carbodithioato Ligand: Crystal Structure, Magnetic and Conductive Properties, and Application in Dye-Sensitized Solar Cells", *Eur. J. Inorg. Chem.*, *in press*.

(2) Takashi Okubo, Haruho Anma, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, " $\mu_9$ -Bromido-tetra- $\mu_2$ -bromido-tris( $\mu_4$ -azepane-1-carbodithioato)bis( $\mu_3$ -azepane-1-carbodithioato)octacopper(I)copper(II)", *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 2013, *E69*, m285-m276.

(3) Takashi Okubo, Haruho Anma, Naoya Tanaka, Kento Himoto, Shu Seki, Akinori Saeki, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Crystal structure and carrier transport properties of a new semiconducting 2D coordination polymer with a 3,5-dimethylpiperidine dithiocarbamate ligand", *Chem. Commun.*, 2013, *49*, 4316-4318.

(4) Takashi Okubo, Naoya Tanaka, Haruho Anma, Kyung Ho Kim, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Dye-sensitized Solar Cells with New One-Dimensional Halide-Bridged Cu(I)-Ni(II) Heterometal Coordination Polymers Containing Hexamethylene Dithiocarbamate Ligand", *Polymers* 2012, *4*, 1613-1626.

(5) Kyung Ho Kim, Chiaki Takahashi, Takashi Okubo, Yoshio Abe, Midori Kawamura, "Influence of NiO anode buffer layer prepared by solution on performance of bulk-heterojunction solar cells", *Applied Surface Science*, 2012, *258*, 7809-7812.

(6) Takashi Okubo, Naoya Tanaka, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa, "Synthesis of a New Mixed-valence Decanuclear Cu(I)-Cu(II) Cluster with a Hexamethylene Dithiocarbamate Ligand", *Annual reports by Research Institute for Science and*

Technology, 2012, 24, 53-57.

(7) Kyung Ho Kim, Takashi Ueta, Takashi Okubo, Shinya Hayami, Haruhiko Anma, Kazuya Kato, Tetsuya Shimizu, Junji Fujimori, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Synthesis and Conducting Properties of a New Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) 1D Coordination Polymer Bridged by Morpholine-Dithiocarbamate", *Chem. Lett.*, 2011, 40, 1184-1186.

[学会発表] (計7件)

(1) 大久保貴志・安間晴穂・樋元健人・前川雅彦・黒田孝義、「ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした一次元配位高分子の構造とキャリア輸送特性」、日本化学会第93春季年会、2013年03月24日、立命館大学(滋賀県)

(2) 樋元健人・安間晴穂・徳川健太・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ジチオカルバミン酸配位高分子を用いた電界効果トランジスタの作製と物性評価」、日本化学会第93春季年会、2013年03月24日、立命館大学(滋賀県)

(3) 大久保貴志・安間晴穂・中谷研二・田中秀征・金敬鎬・前川雅彦・黒田孝義、「ハロゲン化銅(I)ラダー骨格を含む配位高分子の構造、キャリア輸送特性および太陽電池への展開」、錯体化学会第62回討論会、2013年9月21日、富山大学(富山県)

(4) 安間晴穂・徳川健太・関修平・佐伯昭紀・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ジチオカルバミン酸を配位子とした強誘電性配位高分子の結晶構造、誘電性およびキャリア輸送特性」、錯体化学会第62回討論会、2013年9月21日、富山大学(富山県)

(5) 安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「オクタメチレンジチオカルバミン酸を配位子とした混合原子価配位高分子の結晶構造および電気伝導性」、日本化学会第92春期年会、2012年3月25日、慶應義塾大学(神奈川県)

(6) 大久保貴志・徳川健太・安間晴穂・関修平・佐伯昭紀・前川雅彦・黒田孝義、強「誘電性配位高分子のキャリア輸送特性」、日本化学会第92春期年会、2012年3月25日、慶應義塾大学(神奈川県)

(7) 大久保貴志、「Carrier Transport Properties of Coordination Polymers with

Dithiocarbamate Ligands, and its Application to Solar Cell Devices」、第61回錯体化学討論会、2011年9月17日、岡山理科大学(岡山県)

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 電界効果トランジスタ及びそれを含むメモリ素子

発明者: 大久保貴志、樋元健人、西川尚男、前川雅彦、黒田孝義

権利者: 学校法人近畿大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-31099

出願年月日: 2013年02月20日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 貴志 (OKUBO TAKASHI)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90322677