

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410077

研究課題名(和文) 強誘電性配位高分子を用いた低電圧駆動メモリトランジスタの創製

研究課題名(英文) Development of low-power consumption memory transistors with ferroelectric coordination polymers

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機電界効果トランジスタ(FET)はインクジェットなどの印刷技術を適用することで直接フレキシブル基板に安価に無駄なく作製できるため、近年次世代の環境低負荷低消費電力デバイスとして注目されている。本研究では独自に開発した強誘電性配位高分子を用いることで低電圧駆動メモリトランジスタを開発する事を目的とした。今回、新たな強誘電性配位高分子の開発とトランジスタの作製および物性評価を行い低電圧駆動メモリトランジスタの開発を実施した。その結果いくつかの新規強誘電性配位高分子の合成に成功し、その誘電性と伝導性の評価を行った。また、強誘電性配位高分子に関して新たな成膜法を開発し、FET特性の評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Organic field-effect transistors (OFETs) have attracted a considerable amount of interest as new environmentally thoughtful low-power consumption devices because they can be fabricated with low cost by the application of printed technologies such as inkjet printing on flexible substrates. In this research, we have attempted to create new ferroelectric coordination polymers in order to develop new memory FET devices working with low voltage. In this result, we successfully synthesized several new ferroelectric coordination polymers, and the dielectric and conducting properties have been revealed. In addition we found new fabrication methods for the coordination polymer thin films via solution processes, and they were applied to develop new FETs with ferroelectric coordination polymers.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 強誘電性 トランジスタ 薄膜化

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大きく依存するため、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の開発が活発に行われている。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ほとんど報告されないのが現状である。これは配位高分子の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。また、我々の合成したいくつかの配位高分子は強誘電性と半導体特性が共存する特異な性質を有し、なおかつアモルファスシリコンを上回る高いキャリア移動度を示すという特異な性質を持つ物質であることが明らかになってきた。そこで本研究では同様に強誘電性と半導体特性が共存する新たな配位高分子の探索と電界効果トランジスタ (FET) への応用を目指し、研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では上述の通り、本研究にて独自に開発した強誘電性半導体材料を用いることで低電圧駆動メモリトランジスタを開発する事を目的とした。そのため、以下に記す様に新たな強誘電性配位高分子の開発とトランジスタの作製および物性評価を行い低電圧駆動メモリトランジスタの開発を実施した。

3. 研究の方法

(a) 新規強誘電性配位高分子の開発

これまでの研究でジブチルジチオカルバ

ミン酸 (Bu_2dtc^-) を配位子とした配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_7(\text{Bu}_2\text{dtc})_2]_n$ (CuBrBu2D) が強誘電性と高いキャリア移動度を示すことが明らかになってきた。そこで、新たな強誘電性配位高分子の開発を目的として、よりアルキル基の長いジチオカルバミン酸誘導体や環状アルキル基を有するジチオカルバミン酸誘導体などを用いて配位高分子の合成を行い、その結晶構造および物性を明らかにした。

(b) 強誘電性配位高分子を用いたトランジスタの作製と物性評価

今回トランジスタに関しては上述の CuBrBu2D を中心に行った。特に将来的な実用化も考え強誘電性配位高分子の薄膜化技術の開発と素子の評価も同時に行った。

4. 研究成果

(a) 新規強誘電性配位高分子の開発

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。今回特に、強誘電性を示し、なおかつ高い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、それら配位高分子に関してその誘電性と伝導性の評価を行った。以下にその一例を示す。

炭素長の長いアルキル基を有するペンチルジチオカルバミン酸を配位子とした銅二価錯体 $\text{Cu}(\text{Pen}_2\text{dtc})_2$ を二価の臭化銅 CuBr_2 と有機溶媒中で反応させることで銅一価、銅二価、銅三価が共存する二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_{18}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}_2\text{Br}_{20}(\text{Pen}_2\text{dtc})_6]_n$ ($\text{Pen}_2\text{dtc}^- = \text{dipentyl-dithiocarbamate}$; CuBrPen2D) を合成し、その結晶構造を明らかにした (図 1)。この配位高分子はテトラヘドラル構造を有するディスオーダーした銅一価イオンを含み、この銅イオンの変位が強誘電性の発現に寄与している。また、銅二価および銅三価に関しては Cu-S の結合距離から推定し、形式的な酸化数および磁気測定の結果からも矛盾しないことがわかった。得られた配位高分子の誘電性および電気伝導性を評価するためにインピーダンス分光測定を行った。図 2 (a) はインピーダンス Z の虚部を実部に対してプロットした Cole-Cole プロット、(b) 誘電率の逆数であるモジュラス M の虚部を実部に対してプロットした Cole-Cole プロットである。インピーダンス Z の Cole-Cole プロットにおいて観測される半円の直径が素子の抵抗 R に相当するため、温度の上昇に伴い抵抗が減少、すなわち導電性が增大しており、この物質が熱活性型の半導体であることを示している。一方、モジュラス M の半円の直径は電気容量 C の逆数に相当するため、温度の上昇に伴い誘電率が增大することを示している。通常の常誘電体では温度の増大に伴い誘電率は減少することからこの配位高分子では双極子相互作用による強誘電ドメインを形成していることが示唆される。図 3

(a)の等価回路を仮定してインピーダンスの測定データをフィッティングすることでCuBrPen2Dの電気伝導度および誘電率を算出した。300Kにおける伝導度 σ および比誘電率 ϵ_r は 2.6×10^{-6} S/cmおよび482であった。またマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度(FP-TRMC)を京都大学の関先生に測定して頂いたところ、この配位高分子もCuBrBu2D同様アモルファスシリコンを上回る高いキャリア移動度($\mu = 3.3$ cm²/Vs)を示すことが明らかになった。

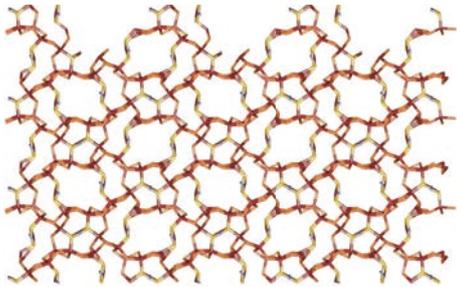


図1, 強誘電性配位高分子の結晶構造

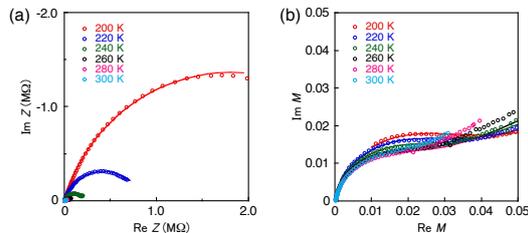


図2, (a) Zおよび(b) MのCole-Coleプロット

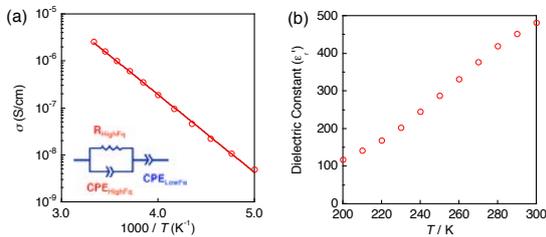


図3, (a)伝導度および(b)誘電率の温度依存性

以上の配位高分子に加え今回新たな強誘電性配位高分子として[Cu^I₆Cu^{II}Br₆(Pip-dtc)₂]_nおよび[Cu^I₁₄Cu^{II}Cu^{III}₂Br₁₆(2,6-dmPip-dtc)₆]_nの合成にも成功し、誘電特性や電気伝導性を評価した。

(b) 強誘電性配位高分子を用いたトランジスタの作製と物性評価

研究開始当初は主に配位高分子 CuBrBu2Dの単結晶を用いてトランジスタの作製と評価を行ってきた。図4に単結晶FETの出力特性(a)と伝達特性(b)を示す。この素子においてはキャリア移動度が $\mu = 30.1$ cm²/Vsという高い値を示した。ただし、単結晶FETは再現性が低く、FET特性が観測されたサンプルは1割にも満たなかった。そこで、強誘電性配位高分子 CuBrBu2Dの薄膜化を試みた。実際、配位性の溶媒であるアセトニトリルを5%混ぜたクロロホルムにCuBrBu2Dを溶かし、

基板に滴下してみたところ溶媒の蒸発に伴い元の配位高分子 CuBrBu2Dが再生することを見いだした(特願2013-213073)。本手法を用いることでこれまでほとんど電子デバイス材料として利用されて来なかった配位高分子の新たな分野への用途が広がるものと考えている。実際スプレー塗布により基板に成膜した配位高分子の電流-電圧特性を図5に示す。比較的低電圧の領域で空間電荷制限電流(SCLC)に起因する電圧の2乗に比例する領域が観測され、フィッティングによりキャリア移動度を求めることができた。ただし、得られたキャリア移動度 μ は 6.2×10^{-3} cm²/VsとFP-TRMCで求めた単結晶サンプルに比べ4桁小さい値であった。図6(b)はCuBrBu2Dの滴下膜を絶縁層であるポリビニルアルコール PVAと電極で挟み込んだ基板(図6(a))の分極P-電圧V特性である。図に示す様にヒステリシスが観測され、薄膜サンプルの強誘電性が確認できた。ただし、以上の溶液滴下方にて成膜したサンプルに関しては電圧印加時にショートしてしまう事が多く、FET特性を観測することができなかった。

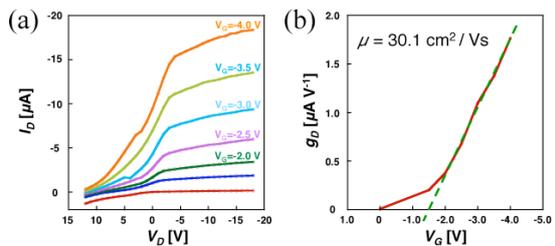


図4, 単結晶FETの出力特性(a)と伝達特性(b)

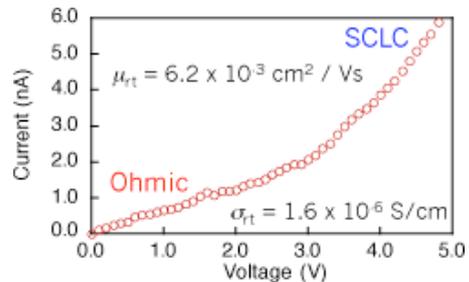


図5, 強誘電性配位高分子薄膜のI-V特性

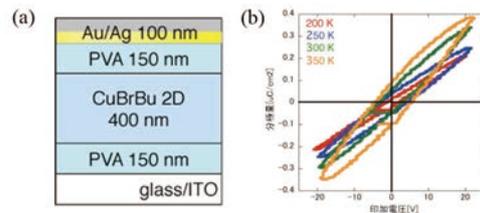


図6, 強誘電体キャパシタとヒステリシス曲線

以上の結果を踏まえ、溶媒噴出法による薄膜単結晶の作製とそれを用いたトランジスタ特性の測定を試みた。上述のCuBrBu2Dの溶液を貧溶媒であるエーテルに注射器を用いて噴出することで配位高分子微結晶を作製した。この微結晶を金電極をパターンニ

グしてあるシリコン基板ですくい上げ、電極間に乗った微結晶(図7)に関してFET特性を評価した。図8にFETの出力特性を示す。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、このときのキャリア移動度 μ は $17.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とアモルファスシリコンを上回る高い値を示した。また、比較的再現性良くFET特性を示したものの、上述の単結晶FETのような低電圧駆動は観測されなかった。

以上、これまでの研究で配位高分子としては3例目となるFET特性の発現に成功したものの、単結晶FETに関しては再現性良くFETを作製する技術を確認できていない。今後は他の強誘電性配位高分子なども用いてより良質な薄膜作製技術を探査し、無機・有機複合体である配位高分子ならではの特異な機能を利用した低電圧駆動メモリトランジスタの作製技術を確認する。



図7, 溶媒噴出法によって作製したCuBrBu微結晶

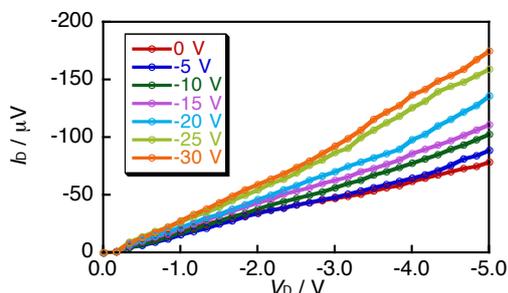


図8, CuBrBu微結晶を用いたFETの出力特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① K. Nakatani, K. Himoto, Y. Kono, H. Anma, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, “Synthesis Crystal Structure and Electroconducting Properties of a 1D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymer with a Dicyclohexyl Dithiocarbamate Ligand”, *Crystals*, 査読有, **2015**, *5*, 215-225.

DOI:10.3390/cryst5020215

② 中橋裕貴・鈴木慎平・太田悠輔・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 「イソプロピルピペリジンジチオカルバミン酸を用いた新

規一次元配位高分子の合成とキャリア輸送特性」, 理工学総合研究所研究報告 (27), 査読無, 35-41, 2015年

https://kindai.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=11303&item_no=1&page_id=13&block_id=21

③ 樋元健人・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 「インピーダンス分光法による銅フタロシアニン薄膜のキャリア輸送特性の評価」, 理工学総合研究所研究報告 (27), 査読無, 43-47, 2015年

https://kindai.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=11304&item_no=1&page_id=13&block_id=21

④ T. Okubo, H. Anma, Y. Nakahashi, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, “New one-dimensional mixed-valence coordination polymers including an iodine-bridged pentanuclear copper(I) cluster unit”, *Polyhedron*, 査読有, **2014**, *69*, 103-109.

DOI:10.1016/j.poly.2013.11.026

[学会発表] (計45件)

① 武田和樹、中谷研二、大久保貴志、前川雅彦、黒田孝義、「アルキルチオ基を導入したHATNA誘導体を用いた配位高分子の合成と物性評価」、日本化学会第95春季年会、2016年3月25日、同志社大学(京都府)

② T. Okubo, K. Tanishima, Y. Kono, K. Himoto, K. Nakatani, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, “Crystal structures and carrier transport properties of mixed-valence coordination polymers with dithiocarbamate derivatives”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, (Pacifichem 2015), 2015年12月18日, Hawaii, USA.

③ K. Himoto, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, “Synthesis and carrier transport properties of semiconducting materials consisting of HAT derivatives and copper halides”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, (Pacifichem 2015), 2015年12月17日, Hawaii, USA.

④ K. Tanishima, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, “Crystal structures and conducting properties of 3D coordination polymers with dithio-carbamate derivatives”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, (Pacifichem 2015), 2015年12月17日, Hawaii, USA.

⑤ 大久保貴志・中橋裕貴・樋元健人・河野由樹・中谷研二・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三次元配位高分子の構造と伝導性」、日本化学

会第 95 春季年会、2015 年 3 月 28 日、日本大学（千葉県）

⑥ 樋元健人・河野由樹・中谷研二・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「HAT 誘導体とハロゲン化銅からなる半導体材料の開発及びキャリア輸送特性評価」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 28 日、日本大学（千葉県）

⑦ 谷嶋晃樹・中橋裕貴・大地悠輔・河野由樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ジチオカルボン酸ニッケル錯体を用いた配位高分子の合成とキャリア輸送特性」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学（千葉県）

⑧ 中橋裕貴・樋元健人・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ジチオカルバミン酸銅錯体を用いた三次元配位高分子の結晶構造とキャリア輸送特性」、錯体化学会第 6 4 回討論会、2014 年 9 月 19 日、中央大学（東京都）

⑨ 谷嶋晃樹・中橋裕貴・樋元健人・中谷研二・太地悠輔・西峯准・末永勇作・大久保貴志、「ベンゼンジチオカルボン酸誘導体を配位子とした新規ニッケル錯体の合成および物性評価」、錯体化学会第 6 4 回討論会、2014 年 9 月 19 日、中央大学（東京都）

⑩ T. Okubo, N. Kenji, H. Kento, M. Masahiko, T. Kuroda-Sowa, "Development of Semiconducting Coordination Polymers for Thin-Film Solar Cells", The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014 年 7 月 21 日, Singapore.

⑪ 樋元健人・鈴木慎平・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薄膜の電気伝導性の評価」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30 日、名古屋大学東山キャンパス（愛知県）

⑫ 大久保貴志・樋元健人・河野由樹・田中秀征・前川雅彦・黒田孝義、「強誘電性配位高分子の微粒子化および成膜法の探索」、錯体化学会第 6 3 回討論会、2013 年 11 月 4 日、琉球大学千原キャンパス（沖縄県）

⑬ 中橋裕貴・勝田修平・山田容子・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ドデカメチレンジチオカルバミン酸銅錯体を用いた新規配位高分子の合成と結晶構造およびキャリア輸送特性」、錯体化学会第 6 3 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学千原キャンパス（沖縄県）

⑭ 鈴木慎平・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ドピペリジンジチオカルバミン酸誘導体を用いた一次元配位高分子の結晶構造と電気伝導性」、錯体化学会第 6 3 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学千原キャンパス（沖縄県）

⑮ 樋元健人・太地悠輔・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、「ジチオカルバミン酸銅配位高分子の単結晶を用いた電気伝導度の評価」、錯体化学会第 6 3 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学千原キャンパス（沖縄県）

⑯ 樋元健人、太地悠輔、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」、第 74 回応用物理学学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 18 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 4 件）

名称：半導体材料
発明者：大久保貴志、中谷研二、樋元健人、河野由樹、武田和樹、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 2016-026853

出願年月日：2016 年 2 月 16 日

国内外の別：国内

名称：半導体材料
発明者：大久保貴志、樋元健人、河野由樹、中谷研二、武田和樹、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 2015-169260

出願年月日：2015 年 8 月 28 日

国内外の別：国内

名称：配位高分子薄膜およびそれを備えた薄膜太陽電池の製造方法

発明者：大久保貴志、樋元健人、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 2013-213073

出願年月日：2013 年 10 月 10 日

国内外の別：国内

名称：配位高分子微粒子および配位高分子薄膜の製造方法

発明者：大久保貴志、樋元健人、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 2013-213072

出願年月日：2013 年 10 月 10 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