

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18020

研究課題名(和文)蓄積電荷法によるセルフコンタクト有機トランジスタの電荷注入プロセスの解明

研究課題名(英文)Elucidation of charge injection process of self-contact organic transistor using accumulated charge method

研究代表者

角屋 智史(Kadoya, Tomofumi)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：70759018

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):有機半導体Br-BTBT-4の結晶構造解析とトランジスタ特性の評価を行った。先行研究のBTBT-C4はbi-layer型のヘリングボーン配列を形成しているが、Br-BTBT-C4は従来通りのヘリングボーン配列を形成していた。ベンゾセレンобенゾセレンフェン(BSBS)を用いて、新規導体(BSBS)2AsF6と(BSBS)2SbF6を開発した。これらの錯体はこれまでに報告しているBTBT錯体と同型構造であった。伝導度はAsF6錯体で850 S/cm、SbF6錯体で650 S/cmであった。熱起電力は約15-17 $\mu$ V/Kであり、パワーファクターは15-24  $\mu$ W/K2となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トランジスタ分子を含む分子性導体の物性から、分子軌道計算でしか評価できなかった分子間相互作用の値を実験によって見積もることができる手法を拡大した。関連分野に強いインパクトを与えられる。今後は新たな熱電素子を探索しながら、類縁体の分子のトランスファー積分を見積もる。また、分子性導体の分野で主流であったTTF骨格ではない分子を用いて、二次元電子構造をもつ強相関電子系を開発できたことは非常に稀である。このことは、今回用いた、BEDT-BDT骨格が新しい分子性導体の開発に有望な骨格であることを示しており、熱電性能だけではなく、新しい物性開拓が期待される。

研究成果の概要(英文):Crystal structure of organic semiconductor Br-BTBT-4 was analyzed and transistor characteristics were evaluated. The BTBT-C4 in the previous study formed a bi-layer type herringbone arrangement, whereas Br-BTBT-C4 formed a conventional herringbone array. It should be noted that the molecular packing in the herringbone was more dense in Br-BTBT-C4 than in BTBT-C4. We have succeeded in developing new molecular conductors (BSBS)2AsF6 and (BSBS)2SbF6 using benzoselenobenzoselenophene (BSBS), a molecule in which sulfur of benzothienobenzothiophene (BTBT) is replaced by selenium. Single crystal structure analysis, electric conductivity and thermoelectric power measurements were performed. These complexes have isomorphous structures with the previously reported (BTBT)2XF6 complexes. The conductivity was 850 S/cm for the AsF6 complex and 650 S/cm for the SbF6 complex. The thermoelectric power was about 15-17  $\mu$ V/K, and the power factor was 15-24  $\mu$ W/K<sup>2</sup>.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機トランジスタ 分子性導体 有機半導体 有機結晶

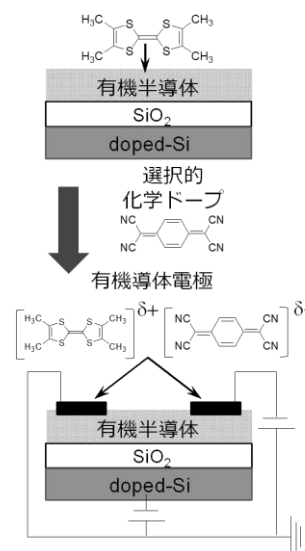
## 1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス代表素子である有機薄膜トランジスタは安価で大面積エリアに、またフレキシブルな基板上に電子回路を作製できる利点があり、活発な研究が世界的規模で続けられている。このような有機デバイスの一つの課題は、電極から半導体への優れた電荷注入技術の確立にある。有機半導体と金属電極との接合界面は、界面ポテンシャルなどの影響を受けるので、多くの場合ショットキー接合である。すなわち、電荷注入障壁が存在する。これは大きな接触抵抗を引き起こし、デバイスの性能を著しく低下させる要因となっている。この電荷注入抵抗（電極から半導体活性層への接触抵抗）を低下させるための手法の確立は、現在でも活発に研究されている。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでに、半導体層（有機ドナー）に適切な有機アクセプターを化学反応させて選択的に高伝導な有機導体（ドナーとアクセプターを組み合わせた錯体）へと変換し、これらを電極とするデバイス作製法を報告した（図1）。活性層自身から半導体特有の電極をつくり出すので、セルフコンタクト有機トランジスタと呼ぶ。同一の有機分子が半導体と電極の両方を形成し、スムーズな電荷注入を実現する。デバイスの移動度および接触抵抗は、標準的な金属電極の素子と同等以上の値を示す。すなわち、この手法は高い電荷注入効率を実現している。しかし、セルフコンタクト素子の電荷注入機構に関しては、詳細な理解は得られていない。

有機半導体と電極の界面は主に分光法によって研究が展開されてきた。ごく最近、蓄積電荷法(ACM)という新しい方法が報告された(H. Tajima et al, Org. Electron. 34, 193 (2016).)。分光法では、有機薄膜の厚さや基板材料などの実験上での制約がある。一方、蓄積電荷法は実際のデバイス構造のまま電荷注入障壁を測定できるという特徴がある。有機半導体層に蓄積された電荷量を測定することで、電極・半導体界面の電荷の注入および放出過程を詳細に調べることができる。そこで、この手法を用いてセルフコンタクト素子の電荷注入機構を明らかにすることを第一の目的とした。さらにこの手法の拡大を目指して、新規半導体材料の開発、および半導体分子を用いた新規有機導体の開発と物性評価を第二の目的とした。これら二つのテーマを、研究期間を通して、並行して行った。



## 3. 研究の方法

### 3.1 蓄積電荷測定法を用いた電荷注入障壁測定

真空蒸着法により、有機半導体薄膜、電極から構成されるサンドイッチ型素子を作製し、報告している手法により電荷注入障壁を評価した。真空蒸着装置においては、蒸気圧の高い低分子化合物でも良質な有機半導体薄膜を作製できるように、銅管などをもちいて基板温度を-20℃から25℃まで変化できるように加工した。

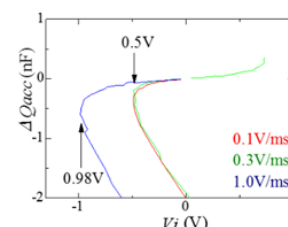
### 3.2 ベンゾチオフェン骨格に基づく新規半導体、導体の開発

既報の文献を参考にベンゾチオフェン系分子を合成し、結晶構造解析、分子軌道計算を行った。その後、トランジスタ評価、または分子性導体の開発を行った。

## 4. 研究成果

### 4.1 蓄積電荷測定法を用いた電荷注入障壁測定

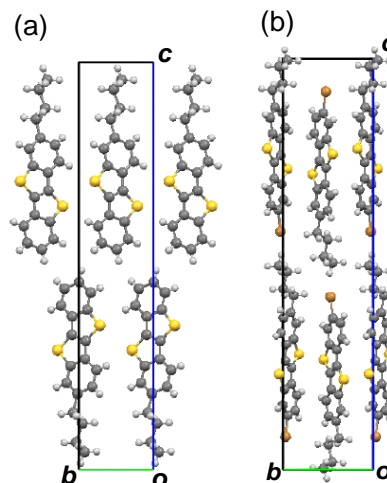
セルフコンタクトトランジスタに使用される DMDCNQI と金属界面の電荷注入障壁を評価した。電荷注入障壁以上の電圧を試料に印加すると、有機層に電荷が注入される。有機層に印加された内部電圧( $V_i$ )に対し、注入された電荷量( $\Delta Q_{acc}$ )をプロットすることで注入障壁を見積もった。DMDCNQI の電荷注入障壁は銀電極において、0.5 eV であった(右図)。先行研究でも、DMDCNQI と銀の界面には界面ポテンシャルによる注入障壁の存在が指摘されており、予想される注入障壁は0.2 eV程度である。DMDCNQI のような低分子半導体の一部は、金属電極を形成する際に熱的ダメージを受けやすい。この影響により、界面に電子トラップが増加し、注入障壁が大きくなったと考えられる。一方で、セルフコンタクト電極は電極自体の抵抗が高く、従来の電圧振動の印可パターンでは正確に評価できないことが分かった。現在、これの改良を進めている。



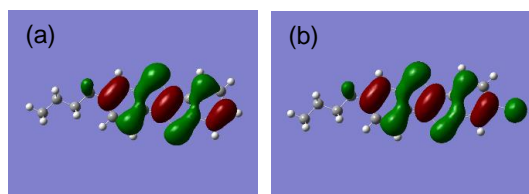
## 4.2 ベンゾチオフェン骨格に基づく新規半導体、導体の開発

### 4.2.1 ベンゾチオフェン系有機半導体のトランジスタ評価

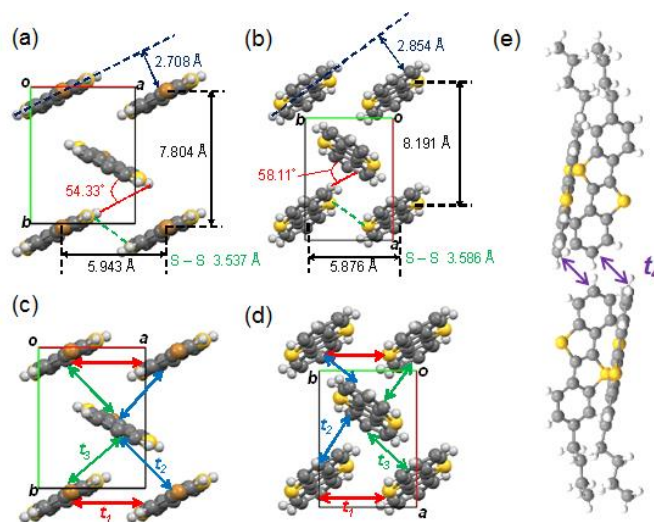
近年、注目を集める非対称型ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)半導体の一種として、BTBT-C<sub>4</sub>とBr-BTBT-C<sub>4</sub>の構造解析とトランジスタ特性の評価を行い、ハロゲン導入の効果がトランジスタ特性に及ぼす影響を調べた。Br-BTBT-C<sub>4</sub>の結晶構造は斜方晶系で、空間群はキラル空間群 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>であった。ベンゾチオフェン骨格に基づく多くの非対称型有機半導体は、同じ置換基が向かい合ってヘリングボーン層を形成している by-layer 構造をとる傾向がある。実際に BTBT-C<sub>4</sub>は、BTBT 部分が向かい合う by-layer 構造である(右図(a))。一方で、Br-BTBT-C<sub>4</sub>はそのような配列を形成せず、*b* 軸に沿って Br 原子とブチル基が交互に並ぶ head-to-tail 形式でスタックしていた(右図(b))。BTBT 部分は *ab* 平面でヘリングボーン配列を形成している。2,7-ジブromo BTBT が  $\pi$  スタックを形成するという例とは対照的である。



DFT 計算により HOMO の形を計算した(右図(a)BTBT-C<sub>4</sub>, (b)Br-BTBT-C<sub>4</sub>)。両者の間で、HOMO の形に大きな違いがない。しかし、注目すべきこととして原子軌道の大きい臭素原子の上に HOMO は局在化している。これにより分子間トランスファー積分の増加が期待される。このように2,7位置の置換基の上に HOMO が大きく局在するのは BTBT 骨格の特徴でもある。



電荷輸送において重要な BTBT 部分に着目する。Fig. 2.4 に Br-BTBT-C<sub>4</sub>と BTBT-C<sub>4</sub>のヘリングボーン配列を示す。この図ではブチル基は省いている。Br-BTBT-C<sub>4</sub>は *a* 軸方向にスタックしており、その面間距離は 2.708 Å である。スタック内に存在する S...S 接触距離は 3.537 Å である。隣接したスタック間の二つの分子が形成する二面角は 54.33° である。BTBT-C<sub>4</sub>のそれぞれの値と比較すると、距離が短く、角度が小さくなっている。これは、Br-BTBT-C<sub>4</sub>の方が密にパッキングしていることを示している。



分子間のトランスファー積分を拡張ヒュッケル法に基づいて計算した。

その結果を Table 2.4 に示す。Br-BTBT-C<sub>4</sub>には3種類のトランスファー積分が存在している。これは BTBT-C<sub>4</sub>についても同じである。しかし、いずれの値も Br-BTBT-C<sub>4</sub>の方が大きい。これまでに、ヘリングボーン配列の有機半導体において、二面角の角度がより小さい場合、トランスファー積分の値がより大きくなることが報告されており、この計算結果と一致している<sup>[4]</sup>。トランスファー積分の異方性も Br-BTBT-C<sub>4</sub>のほうが小さく、二次元性が強まっている(83/21  $\approx$  4, 50/7  $\approx$  7)。一方で、BTBT-C<sub>4</sub>においては、by-layer を形成している二分子間で小さなトランスファー積分が存在している。

Table1 Br-BTBT-C<sub>4</sub>と BTBT-C<sub>4</sub>のトランスファー積分 (meV)

	Br-BTBT-C <sub>4</sub>	BTBT-C <sub>4</sub>
$t_1$	-83	50
$t_2$	22	-8.3
$t_3$	21	-7.2
$t_4$		0.6



ボトムゲート、トップコンタクト型のデバイスを真空蒸着法で作製した。基板は酸化膜付きシリコン基板である (SiO<sub>2</sub> 300 nm C = 13 nF/mm<sup>2</sup>)。ピラニア溶液で洗浄した後、表面処理としてHMDSを行った。金をソース・ドレイン電極として使用した。トランジスタの測定は大気下で行った。

Transfer 特性を示す。どちらの材料

も典型的な p 型特性を示した。結晶構造と分子間トランスファー積分からは、Br-BTBT-C<sub>4</sub> の方が良い特性を与えると予想されるが、驚くべきことに、両者のデバイス性能はほとんど同じであった。

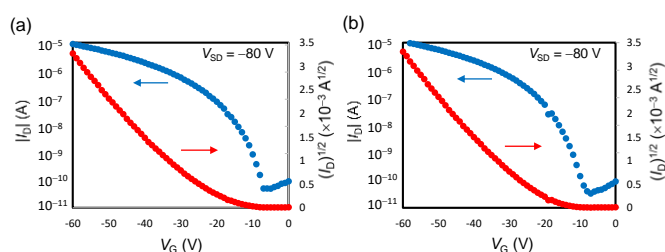


Table 2 Br-BTBT-C<sub>4</sub> と BTBT-C<sub>4</sub> のトランジスタ特性

	$\mu_{ave}$ ( $\mu_{max}$ ) (cm <sup>2</sup> /Vs)	$V_{th, ave}$ (V)	on/off <sub>ave</sub>
Br-BTBT-C <sub>4</sub>	0.08 (0.13)	26	$2.4 \times 10^5$
BTBT-C <sub>4</sub>	0.09 (0.14)	27	$2.2 \times 10^5$

右に薄膜 XRD のピークを示す。算出した d スペースは Br-BTBT-C<sub>4</sub> は 17.42 Å で、BTBT-C<sub>4</sub> は 15.92 Å であった。これらはそれぞれの結晶格子の長軸とよく一致していた。よって、薄膜内で分子は基本的にエッジオン配列をしている。つまり ab 面が基板に平行である。特筆すべきは BTBT-C<sub>4</sub> の方が高次の反射ピークが観測されており、高い結晶性をもつことを示している。

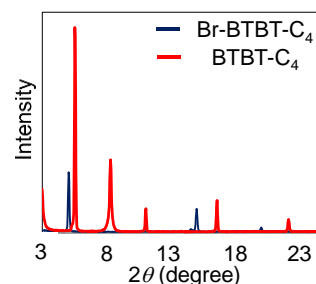
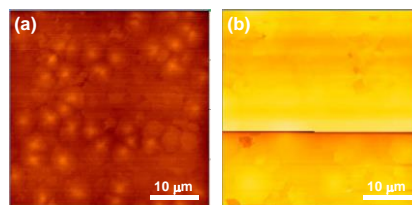


Fig. 4 に AFM 画像を示す。Br-BTBT-C<sub>4</sub> の薄膜は、同様にヘリングボーン配列をもつペンタセンのように 5 μm 程度のドメインから構成されている。一方で、BTBT-C<sub>4</sub> はとてもスムーズな表面をしており、目立ったグレインバウンダリーが存在しない。これは XRD で多数のピークが観測された結果と一致しており、高い結晶性を持っていることを示している。

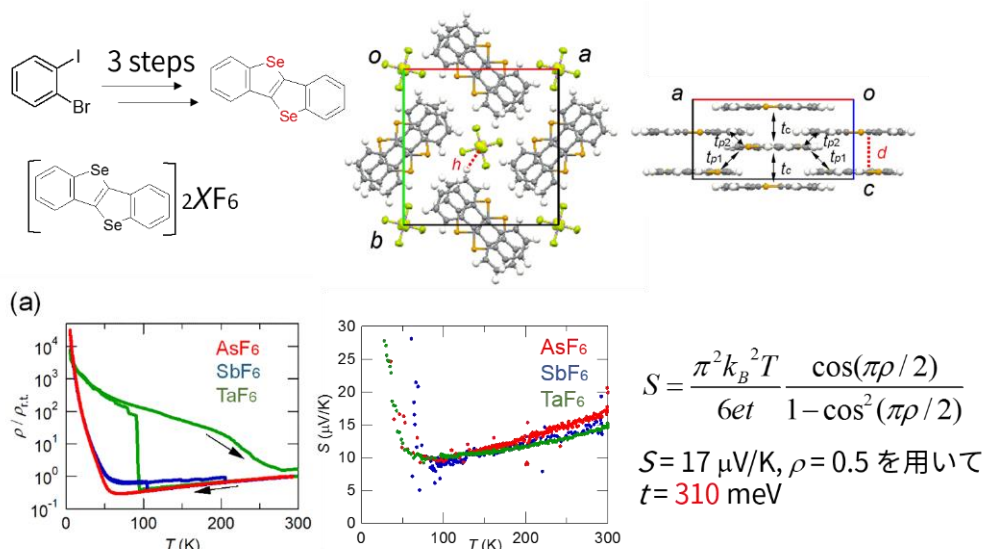


トランスファー積分の結果だけから判断すると Br-BTBT-C<sub>4</sub> の方が BTBT-C<sub>4</sub> よりも密なヘリングボーンパッキングを形成しており、ホール伝導に有利な構造をしている。しかし、BTBT-C<sub>4</sub> は Br-BTBT-C<sub>4</sub> に匹敵する性能を示した。この一つの要因として、BTBT-C<sub>4</sub> は by-layer を形成する分子間に小さなトランスファー積分をもつことが挙げられる。有機トランジスタの伝導チャネルは基板・半導体界面の分子 1 から 2 層程度であると考えられる。このためヘリングボーン間に僅かでもトランスファー積分が存在すればトンネリングによるキャリア移動が期待でき、トランジスタに有利である。しかし、最も大きな要因は BTBT-C<sub>4</sub> が結晶性の高い薄膜を形成しているからである。これまでも by-layer 型分子構造を持つ BTBT 誘導体はブレードコート法で均一な単結晶性薄膜を作製した報告がある。蒸着膜においても by-layer 型 BTBT 誘導体は高い結晶性を示す。すなわち、本研究の結果は、単純なヘリングボーン配列を有する BTBT 誘導体よりも by-layer 型 BTBT 誘導体の方が高い結晶性を持つ性質があり、これはこの分子配列に固有な性質であることを示唆している。多結晶性の薄膜トランジスタにおいては、この高い結晶性はヘリングボーン内の分子間トランスファー積分の強化と同じくらいトランジスタ材料に効果的であることがわかった。非対称型 BTBT 誘導体に見られる二分子構造を形成することは、独自の高い結晶性を示すため、優れたトランジスタ材料に重要であると結論できる。

#### 4.2.2 ベンゾチオフェン系分子性導体の開発

BTBT の硫黄をセレンに置換した分子ベンゾセレンベンゾセレンフェン (BSBS) を用いて、新規導体 (BSBS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> と (BSBS)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> を開発することに成功した。単結晶構造解析、電気伝導度測定、熱起電力測定を行った。これらの錯体はこれまでに報告している BTBT 錯体と同型構造であった。伝導度は AsF<sub>6</sub> 錯体で 850 S/cm、SbF<sub>6</sub> 錯体で 650 S/cm であった。熱起電力は約 15-17 μV/K であり、パワーファクターは 15-24 μW/K<sup>2</sup> となった。熱電性能としては、BTBT 錯体よりも低下している。これは硫黄より、セレンの方が原子量が大きいためフォノンの影響が顕著であることを示

唆している。



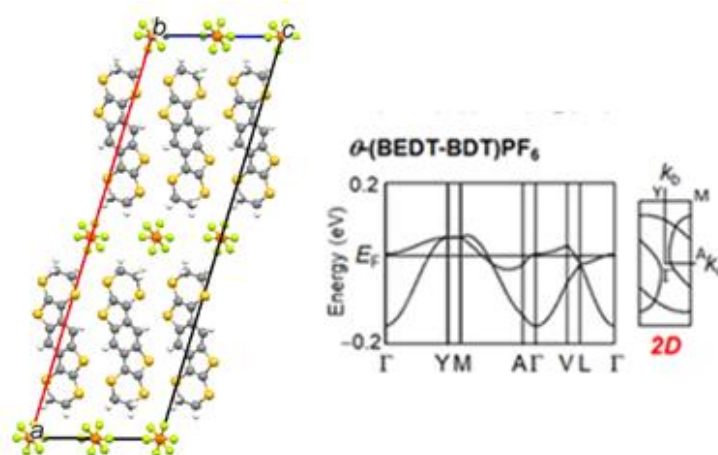
これらの錯体は一次元の電子構造をもつので上記の式から分子間トランスファー積分を見積もることができる。

ここで、 $S$ は熱起電力、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $t$ は分子間トランスファー積分、 $\rho$ は電荷移動量である。 $t$ 以外はすべて既知の値なので、代入して  $t = 310$  meV を算出した。これまで、BTBT 骨格を含む材料は有機電子素子に広く応用されている中で、その素子の性能に直結するファクターである分子間トランスファー積分は DFT 計算などの分子軌道計算によって見積もられているが、計算で使用する基底関数によって値が変化してしまうため、正しい値がどの程度なのかは全くわからなかった。本研究で得られた BSBS 錯体の分子間トランスファー積分を、現在幅広く使用されている ADF プログラムという DFT 計算ソフトで計算した結果を下記に示す。

	基底関数			
	PW91 tripleZ	B3LYP* tripleZ	doubleZ	singleZ
(BSBS) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	552	632	-641	208
(BSBS) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	544	-624	-630	201
(BSBS) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub>	533	612	612	-196

反射スペクトルと熱起電力から求めた実験値は 340–350 meV である。DFT 計算からもあまり近い値を算出できていない。本研究で着目している有機トランジスタに由来する有機伝導体の物性評価から、エレクトロニクス研究において重要な知見を得られることを示唆している。

BEDT-BDT という分子を用いて、新規モット絶縁体 (BEDT-BDT)PF<sub>6</sub> を開発できた。この物質は構造解析とバンド計算の結果、右に示すように二次元的電子構造を有していることがわかった。詳細な物性評価を現在すすめている。従来の TTF 系ドナーではない分子系を用いて、二次元電子構造の構築に成功したことは特筆すべきことである。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kadoya Tomofumi, Oki Ryouji, Kiyota Yasuhiro, Koyama Yuta, Higashino Toshiki, Kubo Kazuya, Mori Takehiko, Yamada Jun-ichi	4. 巻 123
2. 論文標題 Transport Properties of Molecular Conductors (BSBS)2XF6 (X = As, Sb, and Ta): Investigation of Intermolecular Transfer Integrals in the Radical-Cationic State of Benzothienobenzothiophene-Type Semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5216 ~ 5221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b10687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 田島裕之, 角屋智史	4. 巻 118
2. 論文標題 蓄積電荷測定法(ACM)による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 信学技報	6. 最初と最後の頁 OME2018-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tajima Hiroyuki, Yoshida Kesuke, Sato Seiichi, Kadoya Tomofumi, Yamada Jun-ichi	4. 巻 121
2. 論文標題 Estimation of the Charge Injection Barrier at a Metal/Organic Semiconductor Interface Based on Accumulated Charge Measurement: The Effect of Offset Bias Voltages	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 14725 ~ 14730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b04456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tajima Hiroyuki, Yasukawa Naoto, Nakatani Hisaki, Sato Seiichi, Kadoya Tomofumi, Yamada Jun-ichi	4. 巻 51
2. 論文標題 Estimation of hole injection barrier at the poly-3(hexylthiophene)/metal interface using accumulated charge measurement	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Electron	6. 最初と最後の頁 162 ~ 167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.09.008">https://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.09.008</a>	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 角屋智史
2. 発表標題 トランジスタ分子に基づく有機導体とエレクトロニクスへの展開
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部愛媛地区講演会、愛媛大学（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kadoya, Y. Koyama, R. Oki, Y. Kiyota, T. Higashino, K. Kubo, T. Mori, J. Yamada
2. 発表標題 Investigation of Transfer Integrals in the Radical-Cationic BTBT-type Semiconductors
3. 学会等名 The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop, Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, Aichi, Japan, (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kadoya, S. Mano, K. Tahara, K. Sugimoto, K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada
2. 発表標題 Halogen substitution effects on molecular arrangement and transistor properties of asymmetrical benzothienobenzothiophene derivatives
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), Sendai, Japan, (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 角屋智史
2. 発表標題 BTBT系分子性導体の開発とトランスファー積分の考察
3. 学会等名 有機固体若手の会 2018秋の学校
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷村 利精 ・ 荻野 晃成 ・ 宮本 裕太 ・ 角 屋 智史 ・ 小簀 剛 ・ 横松 得滋 ・ 前中 一介 ・ 田島 裕之
2. 発表標題 制限背面電極型素子を用いた蓄積電荷測定
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮本裕太, 谷村利精, 大塚理人, 角屋智史, 山田順一, 横松得滋, 前中一介, 小簀剛, 田島裕之
2. 発表標題 蓄積電荷測定法による有機/金属界面の電荷注入障壁測定
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 眞埜 将太郎、角屋智史、久保和也、田島裕之、山田順一
2. 発表標題 非対称BTBT誘導体を用いた有機薄膜トランジスタ
3. 学会等名 第11回分子科学討論会 東北大学川内北キャンパス 仙台市青葉区川内41
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高嶋 航平、角屋智史、久保和也、田島裕之、山田順一
2. 発表標題 DCNQI骨格に基づくn型有機薄膜トランジスタ
3. 学会等名 第11回分子科学討論会 東北大学川内北キャンパス 仙台市青葉区川内41
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 隠岐 亮志、眞埜 将太郎、角屋智史、久保和也、山田順一
2. 発表標題 アミノ基を有するBTBT誘導体を用いた電荷移動錯体の構造と物性
3. 学会等名 第11回分子科学討論会 東北大学川内北キャンパス 仙台市青葉区川内41
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

兵庫県立大学 物質理学研究科 機能性物質学 講座ホームページ <a href="http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/func_mat2/index-j.html">http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/func_mat2/index-j.html</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考