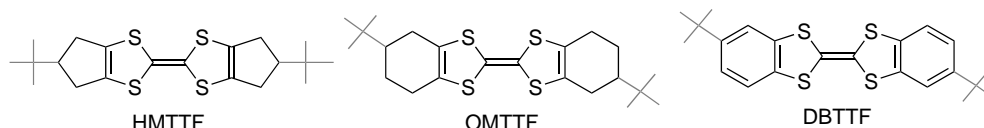


有機トランジスタと電荷移動

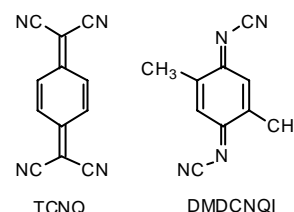
(東工大院理工) 森 健彦

【序】有機伝導体の研究では化学ドーピング＝電荷移動錯体によって高伝導性を追及し Organic Metal から有機超伝導に至る研究が大きな発展を遂げたが、1980年代以降、有機EL、有機トランジスタ、有機太陽電池に代表される有機半導体デバイスが応用上の観点からも大きな注目を集めて現在に至っている。有機半導体デバイスではキャリアは電極から注入されるが、特に有機トランジスタにおいて電界効果で誘起されたキャリアの移動が化学ドーピングされたキャリアの伝導とどのように異なるかは基礎的な物理化学の問題としても興味深い。本講演では我々が進めてきた有機トランジスタと電荷移動錯体の接点を探る研究について紹介する。

【有機半導体としての有機ドナー・アクセプター】従来、電荷移動錯体に用いられてきた有機ドナー、アクセプターがそのまま有機半導体としてデバイスになるか、たとえば、答えは半分イエスであり半分ノーである[1]。HMTTF や DBTTF のようなドナーは、かなりよい有機トランジスタ材料になるが、酸化され易い物質であるためゲート電圧を印加しなくても電流を流してしまうノーマリーオン型になり易く、デバイスとしての長期安定性も低いのが欠点である。こうした点に対する対策として、酸化電位が高く弱いドナーを設計するのがひとつのアプローチであるが、我々は酸化電位が低いままでも *tert*-ブチル基を付けるとデバイスの安定性が劇的に向上することを見出した[2]。これは TTF とゲート絶縁層との界面状態が改善されることと、酸素などのアタックに対して耐性ができるためと想像される。この手法はオリゴチオフェンなど他の物質群に対しては必ずしも有効でないが、TTF系の物質については一般的に有効である。



ホール伝導 (p 型) の有機半導体に比べて電子伝導 (n 型) の有機半導体は数が少なく、空气中で動作するものはさらに少ないため、物質開発が課題となっている。我々は金属錯体や DMDCNQI が空气中 n 型動作することを報告してきた [3]。TCNQ では単結晶で $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度が報告されているが、薄膜では $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値しか報告されていない。



我々は最近、これらの物質が真空中で再離脱し易いことに着目し、低真空 (10^{-3} Pa) で蒸着することによって TCNQ で $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、DMDCNQI では $0.42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が実現できることを見出した。ある程度より低分子の物質は多かれ少なかれ同様の問題を抱えている可能性が示唆される。

これらの物質は電荷移動錯体のなかでは明らかにバンド伝導を示す物質であるが、有機トランジスタの中での伝導は multiple trapping and release によるホッピング伝導である。有機トランジスタのなかでバンド伝導を実現することは今後の重要な指針となると思われる。

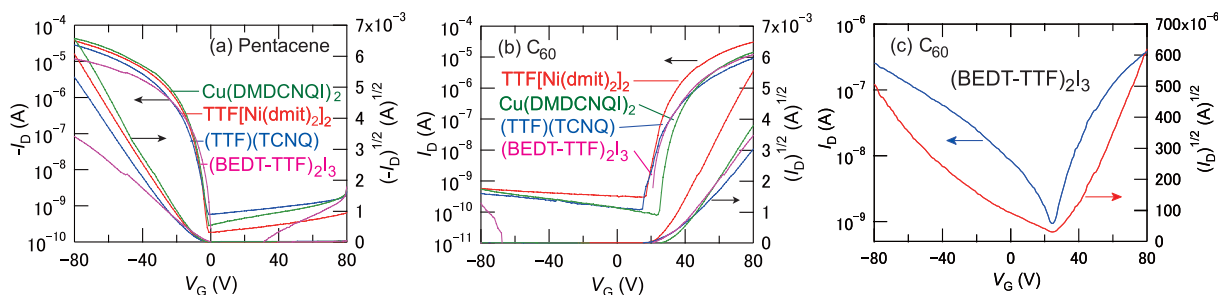


図 1. 電荷移動錯体を電極とする (a) ペンタセン、(b), (c) C_{60} の有機トランジスタの伝達特性

【電荷移動錯体から有機半導体へのキャリア注入】

金属的な電荷移動錯体は有機トランジスタのソース・ドレイン電極として用いることができ、電極仕事関数の変化によるキャリア符号の制御や[4]、接触抵抗の低減[5]が報告されてきた。しかし電極を蒸着するため、この方法は(TTF)(TCNQ)のような有機・有機の錯体にしか用いることができなかった。最近我々はイオン液体やポリビニルピロリドン分散剤に用いた電荷移動錯体ナノ粒子から電極を作成し、無機イオンを含むラジカルカチオン/アニオン塩から有機半導体への電荷注入について調べることができた[6]。図1のようにペンタセンにはBEDT-TTF塩はもちろん、 $Cu(DMDCNQI)_2$ や $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ のようなラジカルアニオン塩からもホールが注入され、 C_{60} にはBEDT-TTF塩からも電子が注入される。ただし条件によってはカチオンラジカル塩の場合は両極性の特性が実現された(図(c))。DMDCNQI や $[Ni(dmit)_2]$ からホールが注入されるのは一見奇妙な現象であるが、これらの物質が金属であると考えれば驚くべきことではない。しかも得られる特性は電荷移動錯体を変えても変化が非常に小さく、ショットキー障壁が共通で、これらの電荷移動錯体がほとんど同じフェルミレベルを持っていることを示唆している。酸化還元電位をもとにこれらの物質のエネルギーレベルを検討すると(図2)、1/4-フィルドのバンド形成によってドナー性

伝導体のフェルミレベルはバンド幅の 1/4 (0.2 eV) 上昇し、アクセプター性伝導体では同じだけ低下すると、すべての錯体が近似的に 4.8 eV 付近にフェルミレベルをもつことが結論できる。多くの金属的な電荷移動錯体と同じフェルミレベルをもつことは単なる偶然ではないと思われる。

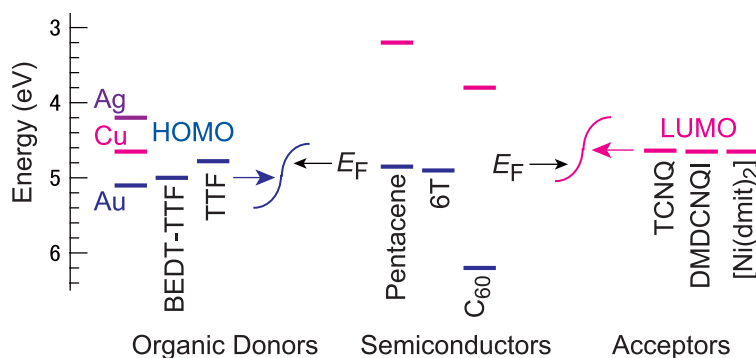


図 2. 電荷移動錯体と有機半導体のエネルギーレベル

本研究は角屋智史、D. de Caro、L. Valade、菅野雅人、井上隼人、長久保準基、和田拓、高橋沢斗、柴田幸治、芦沢実、川本正の各氏との共同研究です。

【文献】 [1] T. Mori, *Chem. Lett.* **40**, 428 (2011). [2] M. Kanno et al. *J. Mater. Chem.* **19**, 6548 (2009); J. Nagakubo et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 10.1039/C1CP21507H. [3] H. Wada et al. *Org. Electron.* **8**, 759 (2007); H. Wada et al. *J. Mater. Chem.* **18**, 4165 (2008). [4] Takahashi et al. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063504 (2005); *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073504 (2006). [5] K. Shibata et al. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 193509 (2007). [6] D. de Caro et al. *New J. Chem.* **35**, 1315 (2011).