

2D08

## 化学的ドーピングを用いたセルフコンタクト有機トランジスタと BTBT 系分子性導体への展開

(兵庫県大院物質理<sup>1</sup>, 岡山理大<sup>2</sup>, 東工大院理工<sup>3</sup>, 理研<sup>4</sup>, ACT-C JST<sup>5</sup>)

○角屋 智史<sup>1</sup>, 山本 薫<sup>2</sup>, 清田泰裕<sup>3</sup>, 瀧宮 和男<sup>4</sup>, 森 健彦<sup>3,5</sup>, 山田 順一<sup>1</sup>

### Self-Contact Organic Transistors Using Chemical Doping and BTBT-Based Molecular Conductors

(University of Hyogo<sup>1</sup>, Okayama University of Science<sup>2</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>3</sup>, ACT-C JST<sup>4</sup>) Tomofumi Kadoya,<sup>1</sup> Kaoru Yamamoto,<sup>2</sup> Yasuhiro Kiyota,<sup>3</sup> Kazuo Takimiya,<sup>4</sup>

Takehiko Mori,<sup>3,4</sup> and Jun-ichi Yamada<sup>1</sup>

【序】有機半導体デバイスはフレキシブルな電子素子という応用上の観点から活発に研究されてきた。我々はデバイス作製法の一つに、有機物にレーザーで熱処理をすると伝導性カーボンになることに着目し、有機半導体活性層を部分的にレーザー照射しカーボン電極とする有機トランジスタを報告した。このように半導体自身から電極

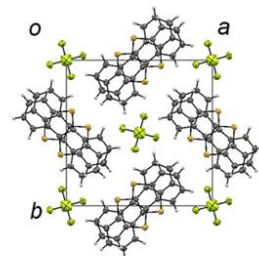


図1 フレキシブルなセルフコンタクト有機トランジスタと(BTBT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の構造

を創り出すデバイスをセルフコンタクト有機トランジスタとよぶ[1]。これをさらに発展させ、我々は有機半導体層に化学的ドーピングを施し、部分的に高伝導な電荷移動錯体を形成して、これを電極とするデバイス作製法を開発した[2]。同一の分子が活性層と電極の両方を形成することでスムーズな電荷注入ができる。近年、エネルギーレベルの近い有機単結晶どうしを接触させることで、電荷移動が起き、金属的伝導性が観測できるとの報告があるが[3]、本研究はこれらを薄膜デバイスへと展開したものである。ドーピングの方法は真空蒸着法と印刷法が使用でき、この手法を用いて p 型、n 型およびすべて有機物から構成されるトランジスタを作製することができた[4]。このようなドーピングの技術はシリコンなどでは広く使用されているが、有機エレクトロニクスでは通常用いられない。これは代表的な有機半導体であるペンタセンなどが安定で高伝導な電荷移動錯体を形成しないことが要因として挙げられる。本技術を拡大させるために、有機半導体に由来する電荷移動錯体の開発に着手した。その結果、優れた有機トランジスタ材料の母骨格として注目されるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) を用いた高伝導なラジカルカチオン塩(BTBT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>を開発した[5]。本発表ではセルフコンタクト有機トランジスタから BTBT 系分子性導体の物性までを発表する。

【実験と結果】図2に真空蒸着法を用いたデバイス作製法の一例を示す。酸化シリコンにポリスチレン処理をした。活性層に有機ドナー分子、テトラメチルテトラチアフルバレン (TMTTF)を真空蒸着(10<sup>-3</sup> Pa)した。その薄膜にアクセプターとしてテトラシアノキノジメタン(TCNQ)を、メタルマスクを用いて部分的に真空蒸着した。錯体形成を促進するため Ar 下

で 2h、80 °C でアニールした。比較として、トップコンタクト型金電極、電荷移動錯体電極のデバイスも作製した。測定は大気下でケースレー4200 を用いて行った。移動度は飽和領域から、また接触抵抗は TLM 法を用いて見積もった。

平均した移動度は金電極を用いた素子(0.053 cm<sup>2</sup>/Vs)より、セルフコンタクト素子(0.14 cm<sup>2</sup>/Vs)の方が高い値を示した。接触抵抗も有機電極の方が金電極よりも低い値を示しており、電荷注入におけるエネルギー障壁が小さいことを示唆している (図 3(a))。半導体/電極界面におけるエネルギーレベルを考えると、電極の電荷移動錯体がエネルギーバンドを形成し、部分的にキャリアが満たされることまで考慮すると、活性層のエネルギーレベルに極めて近い位置に電極のフェルミレベルを構築できていると考えられる (図 3(b))。

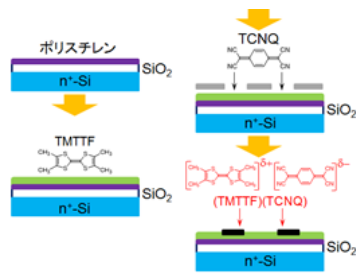


図2 セルフコンタクト有機トランジスタの作製手順

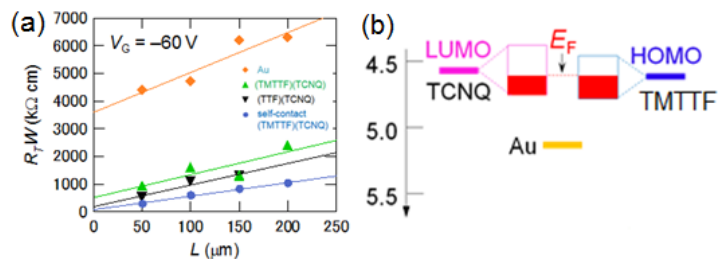


図3 (a) 接触抵抗と (b) エネルギーレベル

八面体アニオンを用いた(BTBT)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb, Ta)は電解結晶成長法を用いて作製した。溶媒はジクロロメタン、温度は-10 °C で 1 μA の定電流を 3 日程度流して黒色新庄結晶を得た。結晶構造は全て正方晶系に属し、c 軸方向にユニフォームなスタックを形成している。室温における平均伝導度は AsF<sub>6</sub> 塩で最大で 2100 S/cm であった。抵抗率は全て 60 K 以下で絶縁化をするが、磁化率はゼロにはならない (図 4(a))。PF<sub>6</sub> 塩のラマンスペクトルは室温と低温で有意な変化は見られなかった。低温における反射スペクトルの変化から絶縁化は格子変調に由来すると考えられる。またプラズマ端から見積もったバンド幅は 1.35 eV で (図 4(b))、この値は熱起電力測定から見積もったバンド幅 1.4 eV と良い一致を示す。室温における熱起電力は 15 μV/K であった。熱電素子としての性能指数パワーファクターは AsF<sub>6</sub> 塩で平均して 55 μW/K<sup>2</sup>m となった。この値は有機物の中では大きく、(BTBT)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> は有機熱電素子としての可能性を示している。

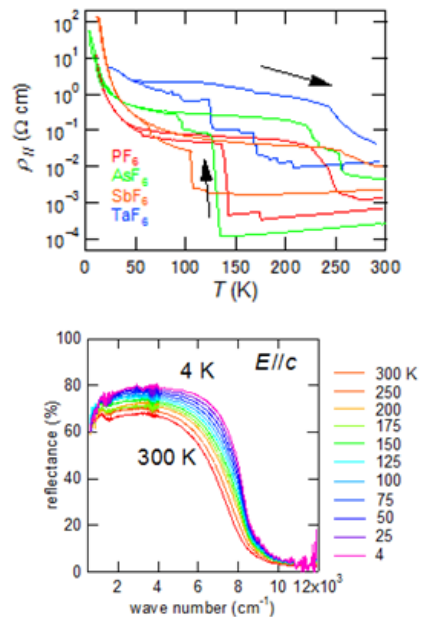


図4 (a) 抵抗率と (b) 反射スペクトルの温度依存性

【文献】(1) *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 071605, (2010). (2) *Appl. Phys. Lett.* **102**, 063305, (2013). *J. Phys. Chem. C* **118**, 23139, (2014). (3) *Nature Mater.* **7**, 574, (2008). *J. Phys. Chem. C* **116**, 700, (2012). (4) *Appl. Phys. Lett.* **105**, 023301, (2014). (5) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17818, (2013).