

両極性分子を用いた有機 FET のダイオード特性の分子機構

○伊藤 卓郎¹、森 威知郎¹、松下 未知雄²、鈴木 健太郎¹、豊田 太郎¹、樋口 弘行³、菅原 正¹

東大院総合¹、名大院理²、富山大理³

【序】テトラシアノテトラチエノキノイド(TCT₄Q、図 1)の溶液のサイクリックボルタンメトリーから求まる第一酸化電位と還元電位の差は 0.83V と小さいため、TCT₄Q はドナー性とアクセプター性を併せ持った両極性分子として知られている。分子軌道計算 (B3LYP/6-31G*)より、HOMO はキノイド、LUMO がベンゼノイドの性格を有しており、電子や正孔の注入によって分子構造も変化しうる特徴がある。これまでに我々は、TCT₄Q を用いて電界効果トランジスタ(FET)を作製した時に、常温でゲート電圧を印加したときに起こるキャリアのトラップと、それに伴う閾値電圧のシフトを利用することで、180 K 以下の低温条件で不揮発的なダイオードを作成

できたことを報告した。本 FET デバイスにおいてキャリアのトラップが起こりやすいことには、TCT₄Q の特異な電子構造が関わっていると考えられる。そこで本発表においては、TCT₄Q に電荷が注入され

た還元種、および酸化種を対象として分光学的な測定を行い、これらの安定性を検証するとともに、PN 接合形成の機構、形成された PN 接合の周波数追従性について分子論的な解釈を試みる。

【実験】

1. 電解セルを用いた TCT₄Q の還元種・酸化種の紫外・可視・近赤外吸光測定

TCT₄Q の還元種・酸化種の紫外可視吸光スペクトルを測定するために、H 型電解セル(作用極(白金のメッシュ)を挿入した光路長 1 mm の石英セルと、対電極 (Pt)および参照電極(Ag / AgCl)を浸したセルをガラスフィルターで隔てて接合したもの)を用い、電解液として過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.1 M ジクロロメタン溶液を用い、試料の濃度は 1.25×10^{-4} M として、電気化学測定装置 (BAS、CV-50W)を配線し、TCT₄Q 溶液に電圧を印加しながら、紫外・可視・近赤外領域で吸光測定を行った。

2. FET 素子上での PN 接合形成、周波測定

表面酸化シリコン板 (絶縁膜 300 nm) 上に形成された楕型の金電極 (電極幅 2 μm、電極間隔 2 μm) 上に、グローブボックス内、窒素雰囲気下で、キャスト法により有機薄膜を形成させ、ボトムコンタクト型 FET 構造を作製した。これをクライオスタット(He 雰囲気)に導入して、常温でソース・ドレイン・ゲート各電極の電位をそれぞれ 0 V, 20 V, 10 V に設定して、100 K まで冷却した後に電圧を切ってダイオードを作成した(この際、注入されたキャリアはトラップされ、凍結状態にある)。この試料に一定の温度下で NF 1920A ファンクションジェネレータにより周波数の異なる三角電場を入力し、整流特性の変化を観測した。電流測定には KEYTHLEY 6487 型ピコアンメータを用いた。

【結果及び考察】

1. 電気化学的酸化還元種の同定と安定性に関して

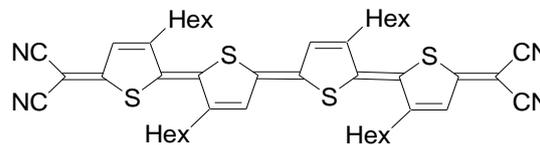


図 1 テトラシアノテトラチエノキノイドの分子構造

すでに電気化学測定により、TCT₄Q の還元電位は-0.01 V、第一酸化電位は 0.76 V、第二酸化電位は 1.16 V と求められ、酸化還元の過程は可逆的と解釈されている。そこで還元種の紫外吸光測定を、-200 mV を印加しながら 1350-250 nm の範囲で行った(図 2)。還元が進むに従い、800 nm 付近に極大をもつ吸収強度の最大のピークが減少し、波長 300 nm 付近のピークは増大した。吸収波長の変化に等吸収点が見られることから、二成分系の変化が起こっていると考えられる。また、一電子酸化種についても、酸化電位+850 mV で吸光測定を行ったが、1200 nm までの波長領域では大きな変化は見られなかった。この結果は DFT 法による化学計算とも矛盾はなく、酸化種の吸収スペクトルは中性種に近いと推測される。LUMO に新たに電子が入り、ベンゼノイド性が増す還元種に比べ、HOMO から電子が抜け、キノイド性が減少することとどまる酸化種では、それほど大きな変化はないと考えることができる。

2. 整流効果の交流周波数への追従とその温度依存性

作成したダイオードのソースドレイン電極間に振幅 20 V、周波数 50 mHz の三角電場を入力し、負電圧の印加時のみ電流が流れる整流特性が現れたことから、ダイオードの形成を確認した。振幅 20 V で 10 mHz、50 mHz、100 mHz、500 mHz、1 Hz の交替電場を入力し、整流性の追従性能について比較したところ、少なくとも 0.5 Hz までは整流性を維持した(図 3)。次に温度を 150 K まで上昇させ、同様の測定を行ったところ、0.5 Hz の時点で追従できなくなるという結果が得られた。

ダイオードの追従性はキャリアの移動度や濃度に大きく影響を受けるため、有機半導体を用いた整流素子では温度が高いほど追従性は高まるはずである。これに対し、本系ではトラップされた電荷がフローティングゲートとして働き、反対の電荷をもつキャリアを呼び込んで p 型、n 型半導体領域を形成するという特徴があるために、150 K 以上の温度で逆方向の交替電場がかかると、凍結したキャリアが不安定化し熱によるゆらぎが起こるために追従性に支障をきたすためではないかと推定している。

今回の TCT₄Q のイオン種の分光学的測定を通じて、電場により一定の安定性をもつ荷電種の生成が裏付けられた。また、整流効果の交流周波数への追従性の実験より、これまで提唱してきた「両極性分子からなる OFET において、バイアスストレスによる I_{DS} の消滅(キャリアのトラップ)が、低温で凍結されフローティングゲートとして機能することで、有機薄膜内に PN 領域を形成される」という機構の妥当性が示されたといえる。

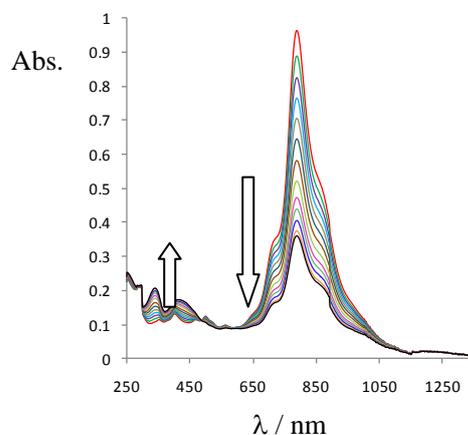


図 2 -200 mV で還元時の吸収スペクトル

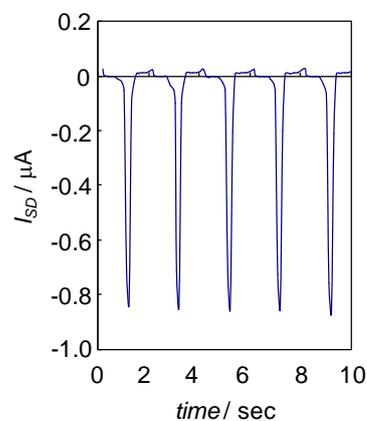


図 3 作成したダイオードの整流特性