

有機ラジカル電界効果トランジスタの作製と特性評価

(名大院理¹・名大物質国際研²) 間部史哉¹、藤本卓也¹、松下未知雄¹、阿波賀邦夫²

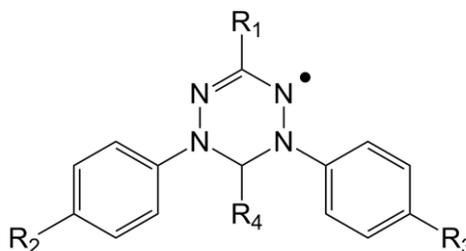
Fabrication and characterization of organic radical field-effect transistors

(Department of Chemistry¹, RCMS², Nagoya Univ.)

Fumiya Mabe¹, Takuya Fujimoto¹, Michio Matsushita¹, Kunio Awaga²

【序】

近年の有機エレクトロニクス発展に伴い、新しい有機材料の発見が望まれている。現在用いられている有機半導体材料の大半は、ルブレンやペンタセンに代表される閉殻分子であり、一般に大気中で不安定とされる開殻分子種を半導体材料として用いた例は少ない。開殻分子種は、特異な電子間相互作用を有することが多く、一般の有機半導体とは異なる電気特性、光物性が期待され、その性質を利用することで既知のデバイスとは異なる動作原理で駆動する新たなエレクトロニクスへの応用が見込まれる。



- 1 : R₁ = Ph, R₂ = R₃ = R₄ = H
 2 : R₁ = *t*-Bu, R₂ = R₃ = NO₂, R₄ = H
 3 : R₁ = *t*-Bu, R₂ = R₃ = NO₂, R₄ = Me

フェルダジルラジカル類縁体の分子構造

中性ラジカル種であるフェルダジルラジカルは、六員環の窒素原子上で不対電子が非局在化するため、中性ラジカル種として大気中で安定に存在することが知られている。またモノラジカルだけでなく、バイラジカルやトリラジカルの合成が容易であり、その電子構造、結晶構造の違いによる物性の変化に興味を持たれる。

本研究では、フェルダジルラジカル類縁体の電気物性を明らかにした。フェルダジルラジカル類縁体の合成を行い、電子構造を観察するとともに、薄膜トランジスタを作製し電界効果によるキャリアの注入を試みた。また薄膜の結晶性を上げトランジスタ特性を向上させるために溶媒蒸気アニーリングを行った。

【実験】

フェルダジルラジカル類縁体 1,3,5-triphenylverdazyl (1)、3-*t*butyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)verdazyl (2)、3-*t*butyl-6-methyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)verdazyl (3)を既報の方法^[1]により合成した。再結晶法によりこれらの単結晶を育成し、X線構造解析を行った。酸化還元反応に伴う吸収スペクトルの変化を *in-situ* UV/Vis 法により測定し、TD-DFT 計算の結果と比較した。薄膜トランジスタは、スピンコート法によりくし型電極(白金)上に薄膜を作製し、真空中で特性評価を行った。溶媒蒸気アニーリングはフェルダジルラジカル薄膜をクロロホルム蒸気に曝して行った。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果から、分子 1 は多次元的な相互作用を有しておらず、2

は分子平面を重なり合わせて 2 量化しており、**3** は 1 次元的に分子平面をスタックさせた構造を有していることが確認された。

図 1 に分子 **1** の *in-situ* UV/Vis 測定の結果を示す。等吸収点の確認でき、可逆的に酸化/還元できることが分かった。分子 **2**、**3** についても同様の結果が得られ、TD-DFT 計算の結果と照らし合わせたところ、酸化により SOMO から 1 電子抜けた一重項の +1 価状態を取ることが分かった。

電気化学的に安定に SOMO から電子を引き抜くことができたので、電界効果によって固体状態の中性ラジカル分子に正孔を注入し、電気特性の変化を評価した。スピコートによって作製した分子 **1**、**2**、**3** の薄膜トランジスタの伝達特性の結果を図 2 に示す。全ての薄膜において、ゲート電圧の印加による伝導度の変化が見られ、絶縁層からのキャリア注入が確認できた。このとき、移動度、閾値電圧、on/off 比ともに $1 < 2 < 3$ の順で特性の向上が見られた。これは分子間での相互作用が $1 < 2 < 3$ となっていることと一致している。1 次元スタックを有する分子 **3** においては on/off 比が 220 と分子 **1**、**2** と比較して大きな値が得られ、効果的に SOMO へ正孔を注入することに成功した。また、これらの薄膜の出力特性は飽和領域が見られなかったため、通常の有機半導体とは異なる伝導機構が示唆される。

トランジスタ特性を改善するために、溶媒蒸気アニーリングを試みたところ、分子 **2**、**3** において薄膜の結晶性の向上が見られた。分子 **2** では移動度、on/off 比ともに 2 倍程度改善したのに対し、分子 **3** では移動度が 100 倍、on/off 比が 5 倍と特性の大きな向上が見られた。

以上の研究から分子間相互作用の大きさがフェルダジルラジカルの電気物性に大きく影響することが分かったので、今後は分子間相互作用を考慮した物質探索を行い、評価する。当日はフェルダジルラジカルの光物性についても述べたい。

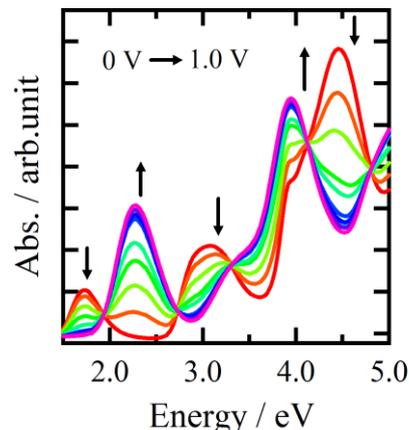


図 1. 分子 **1** の *in-situ* UV-Vis スペクトル

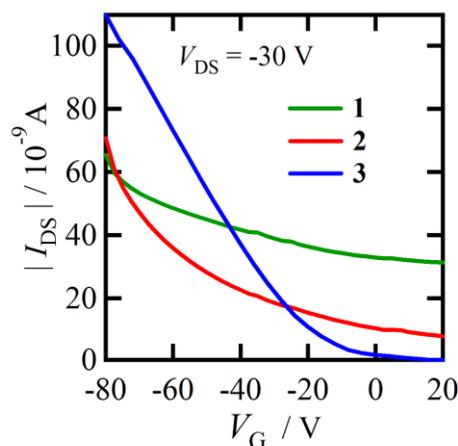


図 2. 薄膜トランジスタの伝達特性

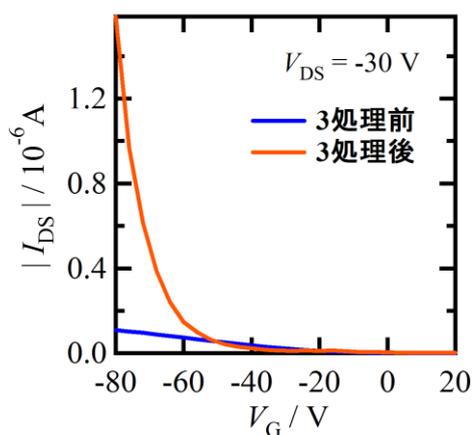


図 3. 溶媒蒸気アニーリング処理前後における分子 **3** の特性の変化

[1](a) R. Kuhn *et al.*, *Mh.Chem.* **1966**, *97*, 525. (b) T. Nakamura *et al.*, *Mol.Cryst.Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 105.