

セミキノン骨格を用いた両極性有機トランジスタ

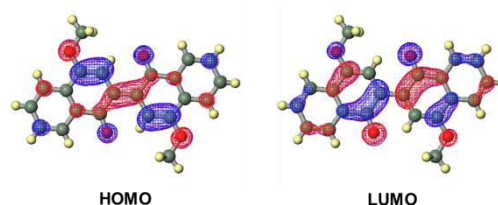
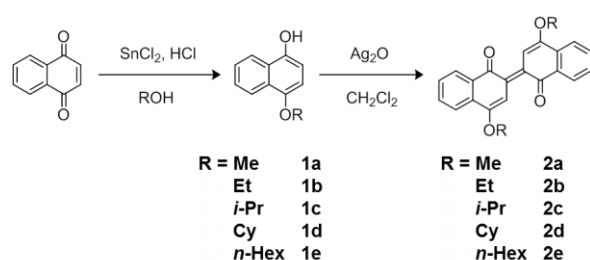
(東工大・理工) ○東野 寿樹, 久米田 翔平, 田村 純香, 安藤 吉勇, 大森 建,
鈴木 啓介, 森 健彦

Ambipolar organic transistors based on semiquinone species

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshiki Higashino, Shouhei Kumeta, Sumika Tamura,
Yoshio Ando, Ken Ohmori, Keisuke Suzuki, Takehiko Mori

【序】近年、両極性の有機電界効果トランジスタ (FET) が精力的に開発されている。デバイス修飾の面では、p 型・n 型の両半導体を用いた二層構造や、異種の金属電極を用いたキャリア制御などが報告されている。一方、分子設計の視点では両性酸化還元系を指針として、ドナー分子とアクセプター分子を組み合わせて狭いバンドギャップを実現するほか、反芳香族化合物やキノイド化合物が盛んに開発されている[1]。酸化体のキノンと還元体のハイドロキノンをもつセミキノンは古くから知られる両性酸化還元系であり、両極性の有機半導体材料として期待される。しかしながら、セミキノンは遊離状態で安定化することが難しく、また、セミキノンの二量体に相当するキンヒドロンは安定な電荷移動錯体であるが薄膜形成は容易ではない。そこで本研究では、セミキノンを二量化した骨格をもつ中性分子ビナフチルキノン (BNQ) に着目し、結晶および薄膜構造とトランジスタ特性について検討したので報告する。

【実験】各 BNQ 誘導体は経路 1 に従って合成した。DFT 計算は B3LYP/6-31G(d,p)を用いて行った。電気化学特性および吸収特性は溶媒中で行い、構造解析用の単結晶はトルエンから再結晶することで作成した。解析した結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル法に基づきトランスファー積分を見積もった[2]。SiO₂ 基板上に長鎖脂肪族化合物テトラテトラコンタン (C₄₄H₉₀, TTC) を製膜した後[3]、各 BNQ 誘導体を真空蒸着することで薄膜を作製した。薄膜構造は AFM および XRD にて評価した。FET のゲート電極には n 型 Si, ソースドレイン電極には Au を用い、チャンネル長/チャンネル幅は 100 μm/1000 μm とした。



経路 1. BNQ 誘導体の合成

図 1. HOMO/LUMO の電子密度

【結果と考察】合成した BNQ 誘導体はすべて藍色針状結晶として得られた。CV 測定の結果、HOMO/LUMO 準位はそれぞれ 5.2 eV/3.8 eV (ferrocene/ferrocenium = 4.8 eV と仮定) と求まり、容易に酸化還元されることが示された。これは UV-vis スペクトルの吸収端から見積もった HOMO-LUMO ギャップ (1.7 eV) と大きく矛盾しない。DFT 計算により求めた HOMO/LUMO の電子密度はアルコキシ基とカルボニル基に偏っており (図 1)、それぞれがドナー性/アクセプター性を向上させていると解釈され、藍色色素のインジゴと等電子構造をとっている[4]。以上の結果は、この骨格が正孔/電子に高い親和性をもち、両極性の有機半導体として有用であることを示唆している。

単結晶 X 線構造解析の結果、各誘導体は同型構造をとらず、置換基が大きくなるにつれて対称性が低下するように分子配列が変化することが明らかとなった。すべての誘導体は π スタックと C-H \cdots O 水素結合に基づく一次元構造をとっているが、**2a-c** および **2e** がユニフォームスタックを形成しているのに対し、**2d** は Cy 基の立体障害によって分子面がねじれ、二量体を形成している。水素結合に関しては、専らカルボニル酸素を介して形成されているが、**2a** では一分子当たり一つのアロキシ酸素が、**2b** では二つのアロキシ酸素が水素結合に関与し、より密なパッキングを実現している。

真空蒸着による薄膜形成については、大きな置換基をもつ誘導体 **2d** および **2e** は昇華の際に熱分解してしまい、均質な薄膜が得られなかった。一方で、**2a-c** の蒸着膜では、AFM にて数 μm サイズの微結晶が観察された。これについて XRD (out-of-plane) 測定を行ったところ明瞭な回折ピークが得られ、基板にアルキル鎖が立つようにして一軸配向していることが示唆された。分子面と基板の法線とのなす角は、**2a** では 27° 、**2b** では 6° 、**2c** では 18° とそれぞれ見積もられた。

蒸着膜を形成できた **2a-c** に対して FET 特性を検討したところ、アンバイポーラ特性を示し、狭い HOMO-LUMO ギャップに対応する結果となった。化合物 **2a** および **2c** を用いた FET は正孔伝導が優勢で、正孔移動度が電子移動度と比べて一桁程度高く得られた。一つの理由として、Au 電極のフェルミ準位 (4.8 eV) に対して、HOMO (5.2 eV) への正孔注入障壁よりも LUMO (3.8 eV) への電子注入障壁が高いことが挙げられる。一方で、**2b** を用いた FET はバランスのとれた両極性動作 (図 2) を示し、正孔/電子移動度・しきい値電圧・on-off 比の平均値は、それぞれ $\mu_h/\mu_e = 1.3 \times 10^{-3} / 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_h^{\text{th}}/V_e^{\text{th}} = -0.1 / 10 \text{ V}$, $I^{\text{on/off}}_h/I^{\text{on/off}}_e = 1 \times 10^4 / 1 \times 10^4$ であった。結晶と薄膜の構造をみると、**2b** は水素結合による密なパッキングと、分子面が基板に垂直になることで形成される有意な伝導パスをもち、これらの要因が特性向上に寄与していると考えられる。

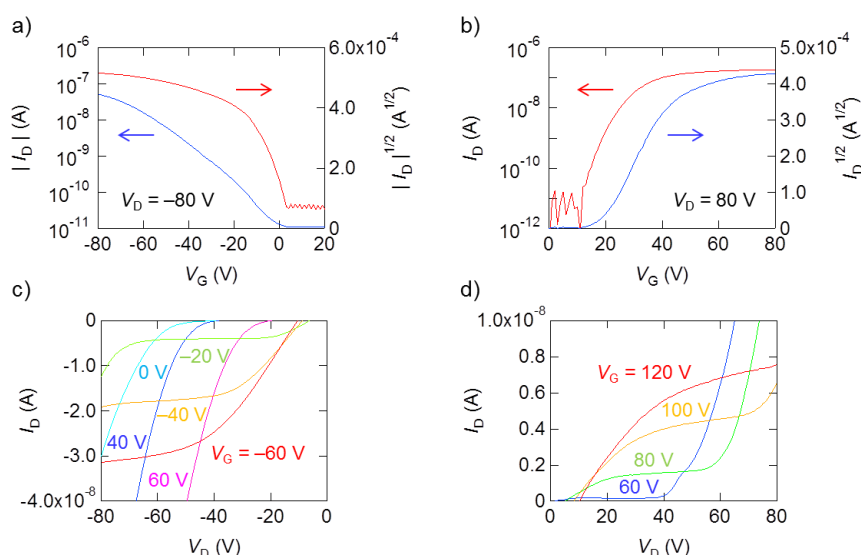


図 2. 化合物 **2b** を用いた FET の伝達特性 (a, b) と出力特性 (c, d)

References

- [1] a) Y. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5372; b) T. Nishinaga *et al.*, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5354.
- [2] T. Mori *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, 57, 627.
- [3] M. I. Vladu *et al.*, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 375.
- [4] L. Serrano-Andrés *et al.*, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 717.