

構造相転移を有する電荷移動錯体を用いた有機トランジスタの伝達特性

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³, 名大院・理⁴)○横倉聖也¹、高橋幸裕^{1,2}、長谷川裕之^{2,3}、原田潤^{1,2}、稲辺保^{1,2,3}、松下未知雄⁴、
阿波賀邦夫^{3,4}**Transfer characteristics of organic transistors using charge-transfer complexes with structural phase transitions**(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³,
Grad. School of Sci., Nagoya Univ.⁴)○Seiya Yokokura¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2,3},
Michio Matsushita⁴, Kunio Awaga^{3,4}

【序】

近年、有機トランジスタや有機太陽電池といった電子デバイスへの応用を目指し、有機半導体の研究が精力的に行われている。一般に、無機半導体とは異なり有機半導体は閉殻構造を有するため、真性半導体となる。よって有機デバイスの特性は用いる有機半導体のバンド構造と電極の Fermi 準位の相対的なエネルギー差に大きく依存する。つまり、用いる電極が同一であれば、そのデバイス特性は半導体のバンド構造に支配される。

有機結晶の電子状態は分子間相互作用に支配されるため、電子状態が分子の変位等によって敏感に変調される。特に電荷移動 (CT) 錯体は、温度低下や圧力印加、光照射により相転移を起こし、電子状態が変調され、バンド構造が変化することが知られている。よって相転移前後で CT 錯体のバンド構造と Fermi 準位の相対的なエネルギー関係が異なり、キャリア注入効率が増減しデバイス特性が変化すると考えられる。本研究では、温度低下により 2 つの構造相転移を起こす Anthracene-TCNQ 錯体単結晶を用いた有機トランジスタを作製し、相転移近傍での伝達特性の変化を調べた。

Anthracene-TCNQ 結晶は、弱いドナー分子である Anthracene と強いアクセプター分子 TCNQ から構成され、ドナー分子とアクセプター分子が face-to-face で交互に積層する構造を有する(図 1)。我々はこれまでに DSC 測定、X 線構造解析から本錯体が 160 K と

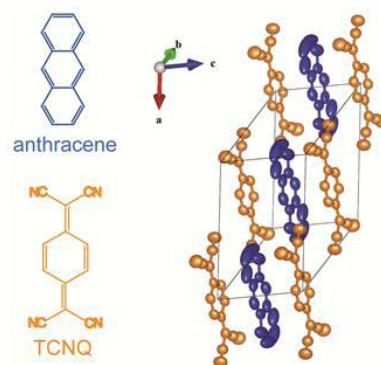


図 1 Anthracene-TCNQ の構成分子と結晶構造

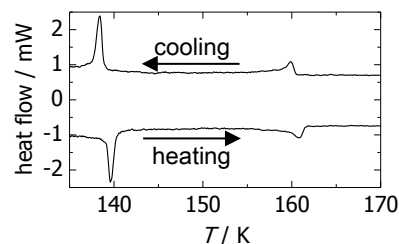


図 2 Anthracene-TCNQ の heat flow

139 K に構造相転移を示すことを明らかにした(図 2)。本錯体の常温での光学バンドギャップは 1.5 eV であり中性の基底状態をとる。しかしながら、低温での赤外反射スペクトルの結果から、相転移近傍で本錯体のイオン性が増加し、電子状態の異なる 2 つのドメインが生じることが示唆された。本錯体にソース-ドレイン電極として Fermi 準位が Anthracene-TCNQ の伝導帯と整合することが期待される TTF-TCNQ を用いてトランジスタ構造を構築し、その物性を調べることで、低温での本錯体の電子状態について検討した。

【実験・考察】

十分に精製した Anthracene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により Anthracene-TCNQ 単結晶を作製した。ソース-ドレイン電極には、TTF-TCNQ を用い、シャドウマスクを用いた真空蒸着により単結晶上に TTF-TCNQ 電極を作製した。さらにその上から Parylene C の絶縁膜を蒸着により作製した。絶縁膜の上に金のゲート電極を作製し、有機トランジスタの構造を得た (図 3(a))。トランジスタ特性の測定は真空中で行った。

常温での伝達特性は図 3(b) に示すが、正のゲート電圧でソース-ドレイン間の電流が増加する n 型特性を示した。この結果は、TTF-TCNQ の Fermi 準位が、主に TCNQ の LUMO から構成される Anthracene-TCNQ 錯体の伝導帯に整合しており、電子注入が効率的に起こることから妥当な結果である。一方、相転移点以下である 150 K では図 3(c) に示すように、ゲート電圧が正と負の両方で電流値が増加する ambipolar 特性を示した。赤外反射スペクトルの結果を考慮すると、相転移に伴いイオン性が増大した結果、一部の TCNQ の LUMO に電子が存在していることが示唆され、電極からは電子注入に加えて正孔注入も生じていると考えられる。当日はトランジスタ特性の詳細と推定される電子構造について報告する予定である。

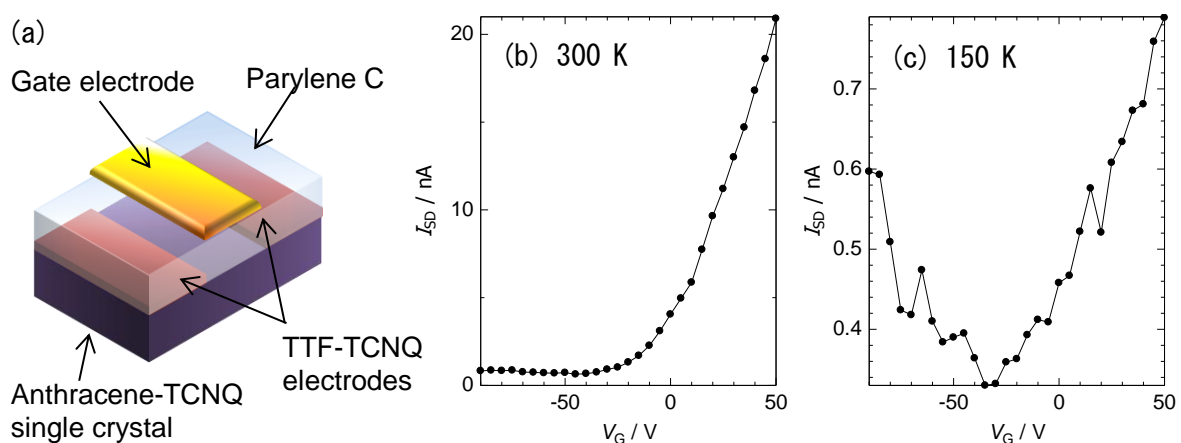


図 3 (a) デバイスの模式図、トランジスタの伝達特性 (b) 300 K、(c) 150 K