

芳香族炭化水素の電荷移動錯体を用いた アンバイポーラ型有機単結晶トランジスタ

東工大物質理工学院

○眞田怜, 佐藤諒之介, 劉東昊, 川本正, 森健彦

Ambipolar organic single-crystal transistors using charge-transfer complexes of aromatic hydrocarbons

○Ryo Sanada, Ryonosuke Sato, Dongho Yoo, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori
Tokyo Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Japan

【Abstract】 It has been known that organic charge-transfer complexes with a mixed-stack structure show transistor properties, and particularly complexes containing 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) show mostly air-stable n-channel transistor properties. However, we have reported that the dibenzopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole (DBPP) complex exhibits ambipolar properties when dimethyl-TCNQ (DMTCNQ) is replaced by 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyano-*p*-quinonediimine (DMDCNQi), though the acceptor ability is not largely different. In this study, we have investigated DMDCNQi complexes of aromatic hydrocarbons such as perylene and pyrene, which have weaker donor ability than DBPP. Single crystals of (Perylene)(DMDCNQi), (Pyrene)(DMDCNQi), (Pyrene) (DMTCNQ) are prepared by mixing the saturated solutions and evaporating the solvent. All have mixed-stack structures. Among the single-crystal transistors, only (Perylene)(DMDCNQi) shows ambipolar properties, but all others show n-channel properties. Since the DMDCNQi complex exhibits ambipolar properties even with a weak donor such as perylene, DMDCNQi is considered to be an effective acceptor to realize ambipolar properties.

【序】 交互積層型の電荷移動錯体は、大気中でも n 型トランジスタ特性やアンバイポーラトランジスタ特性を示すことから注目を集めている [1-3]。電荷移動錯体のトランジスタの極性はドナーの HOMO レベルおよびアクセプターの LUMO レベルとソース・ドレイン電極の仕事関数の関係によって決まると考えられてきた[4]。一般に TCNQ の交互積層型電荷移動錯体は一部を除いて n 型トランジスタ特性のみを示す。ところが当研究室では、強いドナーである DBPP と DMTCNQ および DMDCNQi との電荷移動錯体を作製し、DMDCNQi 錯体のみがアンバイポーラ型トランジスタ特性を示すことを見出した[5]。DMTCNQ と DMDCNQi はアクセプター性に大きな違いはないため、DMDCNQi 錯体はアンバイポーラ型特性を示す可能性が高いと考えられる。そこで本研究では DBPP より弱いドナー性をもつペリレンやピレンといった芳香族炭化水素と DMDCNQi の電荷移動錯体を作製し、そのトランジスタ特性について検討した。

【方法】 飽和溶液を混ぜてから溶媒を蒸発させる方法により新規物質である (Perylene)(DMDCNQi)、(Pyrene)(DMDCNQi)、(Pyrene)(DMTCNQ)の単結晶を作製した。ゲート電極とゲート絶縁層に polystyrene 処理した Si ウェハを用い、ソース・ドレイン電極にカーボンを使用した単結晶トランジスタを作製した。

【結果・考察】 Cyclic Voltammetry 法を用いて酸化還元電位を測定し、ペリレンとピレンの HOMO、DMDCNQI と TCNQ、DMTCNQ の LUMO をそれぞれ見積もった。ペリレンとピレンは非常に弱いドナーであり、DMDCNQI と TCNQ は非常に強いアクセプターである (Fig. 1)。(Perylene)(DMDCNQI)、(Pyrene)(DMDCNQI)、(Pyrene)(DMTCNQ) で X 線単結晶構造解析を行ったところ、すべて交互積層型電荷移動錯体であった (Fig. 2)。結晶構造と赤外スペクトル測定から電荷移動度がほぼゼロの中性錯体であった。

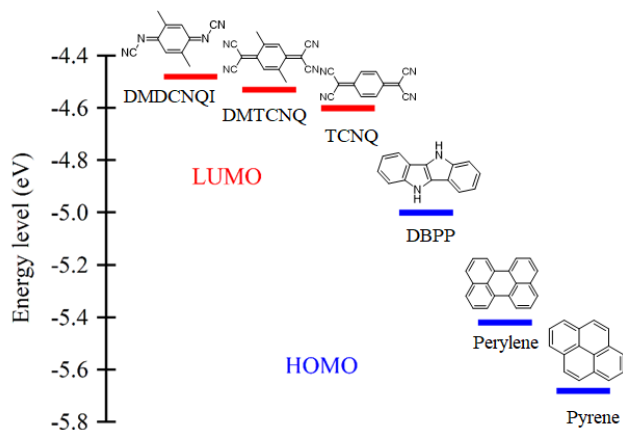


Fig. 1. Energy levels

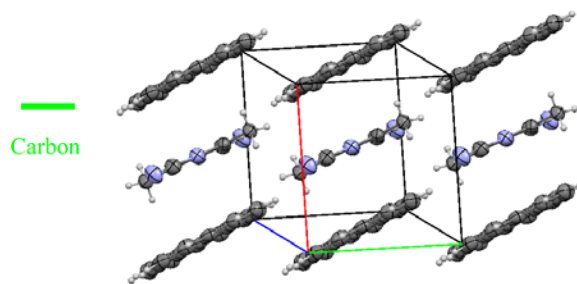


Fig. 2. Crystal structure of (Perylene)(DMDCNQI)

これらの錯体の単結晶トランジスタの特性を Table 1 にまとめた。(Perylene)(DMDCNQI)はホール優勢のアンバイポーラ型トランジスタ特性を示し (Fig. 3)、他の4つの電荷移動錯体は n 型トランジスタ特性のみを示した。

DMDCNQI 錯体は TCNQ 錯体とは異なり、ペリレンのような弱いドナーとの錯体でもアンバイポーラ特性を発現することから、エネルギーレベル以外に DMDCNQI がアンバイポーラ特性の発現に有利である因子があるものと考えられる。

Table 1. Single-crystal transistor properties

	μ (cm ² /Vs)	V_{th} (V)	On/off ratio
(Perylene)(DMDCNQI)	μ_e	2.2×10^{-4}	12
	μ_h	0.011	-31
(Perylene)(TCNQ)	μ_e	4.1×10^{-3}	9
(Pyrene)(DMDCNQI)	μ_e	8.0×10^{-6}	24
(Pyrene)(TCNQ)	μ_e	3.6×10^{-5}	29
(Pyrene)(DMTCNQ)	μ_e	9.3×10^{-4}	36

【参考文献】

- [1] Y. Takahashi *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **86**, 63504 (2005).
- [2] S. Yokokura *et al.* *Chem. Mater.* **27**, 4441 (2015).
- [3] T. Higashino *et al.* *J. Mater. Chem. C* **4**, 5981 (2016).
- [4] Y. Takahashi *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **88**, 73504 (2006).
- [5] C. Fujisue *et al.* *RSC Adv.* **6**, 53345 (2016).

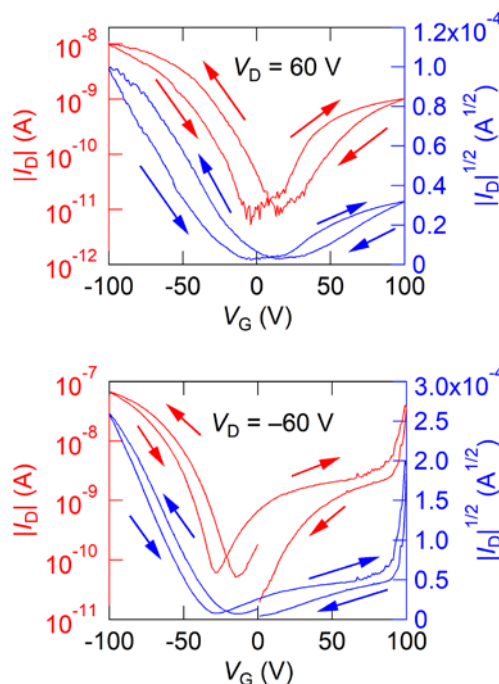


Fig. 3. FET characteristics of (Perylene)(DMDCNQI)