

## ペリレンとDCNQI誘導体の電荷移動錯体を用いた アンバイポーラ型トランジスタ

東工大物質理工学院

○眞田怜, 劉東昊, 佐藤諒之介, 飯嶋広大, 川本正, 森健彦

### Ambipolar transistors based on charge-transfer complexes of perylene and DCNQI derivatives

○Ryo Sanada, Dongho Yoo, Ryonosuke Sato, Kodai Iijima, Tadashi Kawamoto,  
Takehiko Mori

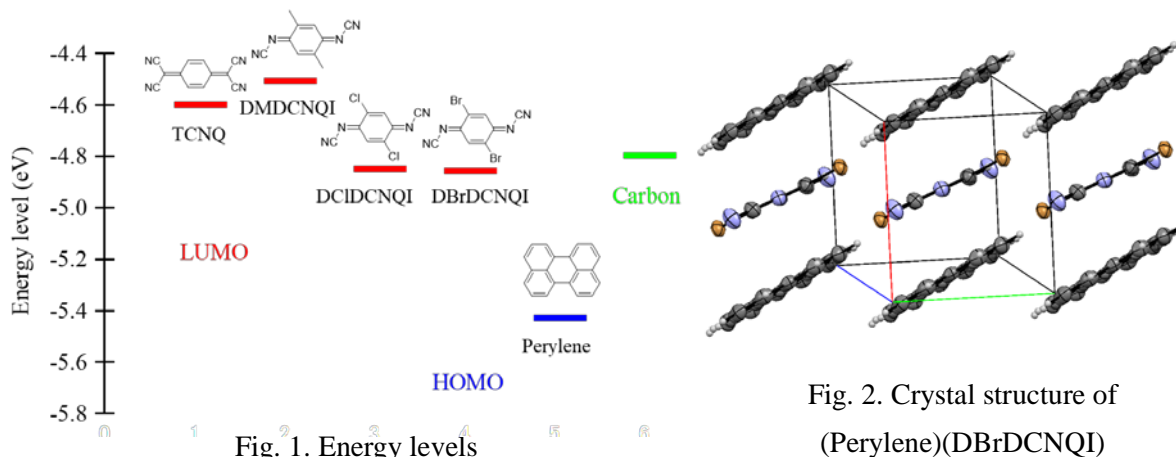
*Tokyo Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Japan*

**【Abstract】** It has been known that organic charge-transfer complexes with a mixed-stack structure show transistor properties, and particularly most complexes containing 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) show air-stable n-channel transistor properties. However, we have found that the perylene complex exhibits ambipolar properties when TCNQ 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 perylene complexes of such DCNQI derivatives as 2,5-dichloro-DCNQI (DCIDCNQI) and 2,5-dibromo-DCNQI (DBrDCNQI) with slightly stronger acceptor ability than TCNQ. Single crystals of (Perylene)(DMDCNQI), (Perylene)(DCIDCNQI), (Perylene)(DBrDCNQI) and (Perylene)(TCNQ) are prepared by mixing the saturated solutions and evaporating the solvent. All have mixed-stack structures. Among the single-crystal transistors, (Perylene)(DMDCNQI) and (Perylene)(DBrDCNQI) show ambipolar properties. Since DBrDCNQI with stronger acceptor ability than TCNQ exhibits ambipolar transistor characteristics, not the acceptor ability but the DCNQI structure is considered to be important to realize the ambipolar properties.

**【序】** 交互積層型の電荷移動錯体は、大気中でも n 型特性やアンバイポーラ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]。しかしながら、TCNQ の交互積層型電荷移動錯体は一部を除いて n 型特性のみを示す。perylene と TCNQ の錯体も n 型特性を示すことが報告されているが[5]、我々は DBPP や DTBBDT ばかりでなく[6,7]、perylene の DMDCNQI 錯体もアンバイポーラ型特性を示すことを見出した[8]。TCNQ 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大きいと考えられる。そこで本研究では、TCNQ よりアクセプター性が少し強い DCIDCNQI や DBrDCNQI と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 (実験・理論)】** 溶媒にクロロベンゼンを用い、溶媒蒸発法によって新規物質である (Perylene)(DCIDCNQI)、(Perylene)(DBrDCNQI)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/SiO<sub>2</sub> 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 法を用いて見積もったペリレンの HOMO レベル、TCNQ、DMDCNQI、DCIDCNQI、DBrDCNQI の LUMO レベルを Fig. 1 に示す。ペリレンは非常に弱いドナーであり、DMDCNQI は TCNQ よりも若干弱いアクセプターであるが、DCIDCNQI と DBrDCNQI は TCNQ よりも強いアクセプターである。3 つの DCNQI 錯体の X 線単結晶構造解析を行ったところ、ほぼ同型の交互積層型電荷移動錯体であった (Fig. 2)。



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)(TCNQ) が n 型特性のみを示すのに対して (Fig. 3(a))、(Perylene)(DMDCNQI) と (Perylene)(DBrDCNQI) 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た (Fig. 3(b))。

TCNQ よりもアクセプター性が強い DBrDCNQI 錯体がアンバイポーラ型トランジスタ特性を発現することから、アンバイポーラ型特性の発現にはアクセプター性ではなく、MO の対称性が低下した DCNQI 骨格が重要であると考えられる。

Table 1. Single-crystal transistor properties

	$\mu_{\text{ave}}$ [ $\mu_{\text{max}}$ ] ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_{\text{th}}$ (V)	On/off ratio
(Perylene)(TCNQ)	$\mu_{\text{e}}$ $2.2 \times 10^{-3}$ [ $5.9 \times 10^{-3}$ ]	19	$3 \times 10^1$
(Perylene)(DMDCNQI)	$\mu_{\text{e}}$ $9.8 \times 10^{-4}$ [ $2.1 \times 10^{-3}$ ]	16	$2 \times 10^2$
	$\mu_{\text{h}}$ $1.1 \times 10^{-2}$ [ $3.8 \times 10^{-2}$ ]	-55	$7 \times 10^3$
(Perylene)(DCIDCNQI)	$\mu_{\text{e}}$ $2.9 \times 10^{-3}$ [ $1.1 \times 10^{-2}$ ]	-16	$2 \times 10^1$
(Perylene)(DBrDCNQI)	$\mu_{\text{e}}$ $8.6 \times 10^{-3}$ [ $2.3 \times 10^{-2}$ ]	-8	$4 \times 10^1$
	$\mu_{\text{h}}$ $3.1 \times 10^{-2}$ [ $6.2 \times 10^{-2}$ ]	-20	$8 \times 10^1$

### 【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] D. Vermeulen *et al.* *J. Phys. Chem. C* **118**, 24688 (2014).
- [6] C. Fujisue *et al.* *RSC Adv.* **6**, 53345 (2016).
- [7] K. Iijima *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **10**, 10262 (2018).
- [8] 眞田他 分子科学討論会. 仙台 3P039 (2017).

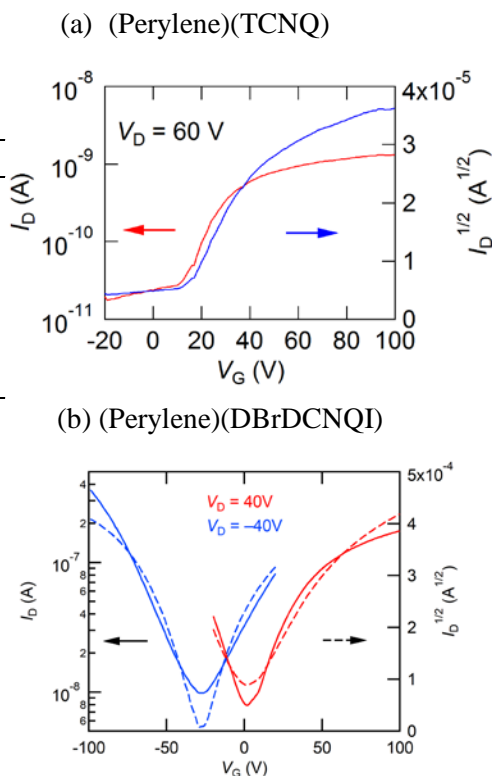


Fig. 3. FET characteristics