

ハロゲン置換ナフトキンヒドロンを用いた有機電界効果トランジスタ

¹東工大物質理工学院, ²産総研FLEC佐藤諒之介¹, 劉東昊¹, 東野寿樹², ○森健彦¹

Organic Field-Effect Transistors Based on Halogen-Substituted Naphtoquinhydrone

Ryonosuke Sato¹, Dongho Yoo¹, Toshiki Higashino², ○Takehiko Mori¹¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 It has been known that organic charge-transfer complexes with mixed-stack structure show air-stable n-channel transistor properties. Quinhydrone is a charge transfer complex in which p-benzoquinone and hydroquinone are connected by hydrogen bonds to form a mixed-stack structure. However, quinhydrone is not well suited for the application of electronic devices because of its large vapor pressure. In this study, we have succeeded in forming halogen-substituted-naphtoquinhydrone oriented films by low-vacuum evaporation and fabricated a field-effect transistor. The thin-film transistor of **BrNQH** shows n-channel operation with the electron mobility of $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ under vacuum. In air, the threshold voltage increases, but the mobilities are almost unchanged. The single-crystal transistor of **BrNQH** also shows n-type operation with the electron mobility of $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The mobility of the single-crystal transistor increases by one order compared to the mobility of the thin-film transistor.

【序】 交互積層型電荷移動錯体は大気安定な n 型特性を示すと報告されている¹⁻⁴。キンヒドロンは、p-ベンゾキノンとヒドロキノンが水素結合により結び付き交互に積層した電荷移動錯体であり、水素イオン濃度測定用の標準電極として利用されている。ベンゾキンヒドロンは分子量が小さいため、蒸着膜を作製するのが困難である。本研究では、ナフトキンヒドロンをハロゲン置換し分子量を増加させることで真空蒸着を可能にし (Fig. 1)、電界効果トランジスタを作製した。

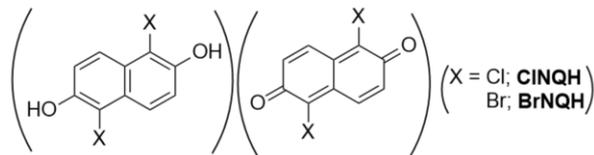


Fig. 1. Halogen-Substituted Naphtoquinhydrones.

【実験】 ナフトヒドロキノン体 (**XNH**; X = Cl, Br) は既報の方法で合成した^{5,6}。ナフトキノン体 (**XNQ**) は酢酸鉛(IV)酢酸溶液中で **XNH** を 1 時間攪拌することで得た。**XNH** のエタノール飽和溶液と **XNQ** のトルエン飽和溶液を混合してナフトキンヒドロン錯体 (**XNQH**) を得た。テトラテトラコンタンを 20 nm 真空蒸着した Si/SiO₂ 基板に錯体を活性層として真空蒸着した。このとき、蒸着器の真空度を上げ過ぎず 10^{-3} Pa 下で蒸着を行うことで活性層の再離脱を防いだ⁷。ソース・ドレイン電極として(TTF)(TCNQ)を蒸着することで薄膜トランジスタを作製した。トルエン中で拡散法により成長させた **BrNQH** 単結晶を、ポリスチレンを 50 nm スピンコートした基板上

に置き、ソース・ドレイン電極にカーボンペーストを塗布することで単結晶トランジスタを作製した。

【結果・考察】 サイクリックボルタンメトリー法を用いてエネルギーレベルを求めた。ドナー分子 **CINH** と **BrNH** の HOMO はそれぞれ -5.46 eV と -5.53 eV、アクセプター分子 **CINQ** と **BrNQ** の LUMO はそれぞれ -4.29 eV と -4.30 eV であった。

活性層の XRD を測定すると、**CINQH** 薄膜のピークは観察されなかった (Fig. 2)。これは、蒸着時に再離脱を起こし薄膜を形成しなかったためだと考えられる。**BrNQH** 薄膜では面間隔 $d = 7.2$ Å に相当するピークが観察された。これは、既報の格子定数の $a \sin\beta \sin\gamma = 7.3$ Å とほぼ一致するため⁸、**BrNQH** は bc 面が基板に平行になるように配向していると考えられる。

薄膜トランジスタは **BrNQH** のみ n 型で動作し (Fig. 3a)、真空中での電子移動度は 3.4×10^{-5} cm²/Vs であった。この値は大気下で測定しても 3.2×10^{-5} cm²/Vs とほぼ変化しなかった。しきい値電圧は真空中 31 V、大気下 44 V と正にシフトしたものの、大気安定な n 型特性を示した。**BrNQH** の単結晶トランジスタも同様に n 型で動作し (Fig. 3b)、電子移動度は真空中 3.9×10^{-4} cm²/Vs、大気下 1.4×10^{-4} cm²/Vs と薄膜より 1 桁改善した。**BrNQH** はドナー/アクセプター錯体と見なすことができるのでアンバイポーラー動作を示す可能性もあるが、**BrNQ** のアクセプター性の方が強く現れる結果となった。

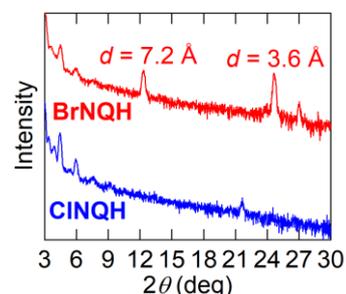


Fig. 2. XRD patterns of XNQH thin films.

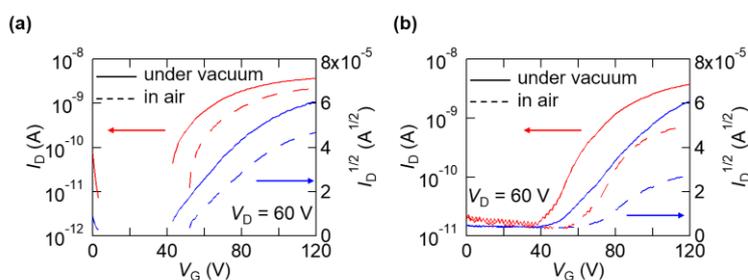


Fig. 3. Transfer characteristics of **BrNQH** (a) thin-film and (b) single-crystal transistors.

【参考文献】

- [1] C. Fujisue *et al.* *RSC Adv.* **6**, 53345 (2016).
- [2] T. Higashino *et al.* *J. Mater. Chem. C* **4**, 5981 (2016).
- [3] R. Sato *et al.* *J. Phys. Chem. C* **121**, 6561 (2017).
- [4] K. Iijima *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 10262 (2018).
- [5] S. Shinamura *et al.* *J. Org. Chem.* **75**, 1228 (2010).
- [6] M. Carreño *et al.* *Synlett* **1997**, 1241 (1997).
- [7] T. Takahashi *et al.* *Appl. Phys. Express* **5**, 061601 (2012).
- [8] K. Nakasuji *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1862 (1991).