

ナノ機能分子集積に基づく高速有機単結晶トランジスタの構築

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

安田 琢磨

有機トランジスタは、アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパーの制御用デバイス、低価格供給できる有望な技術であり、活発な研究開発が進められている。優れた特性・機能を有する有機トランジスタを実現するためには、高速電荷輸送能を有する新たな有機半導体を設計・合成し、これらの分子を如何にしてナノからマクロスケールに渡って精緻に集積できるかが鍵を握っている。有機半導体分子からなる単結晶材料は、分子がほぼ完全な周期をもって配列していることが特徴であり、構造の不規則性や結晶粒界の影響を排除できることから、理想的な究極のトランジスタ特性を得ることが可能と考えられる。本研究では、高速電荷輸送特性を発現する有機半導体分子骨格を探索し、これらの分子を用いて結晶成長させ、分子集積構造とキャリア移動度の相関を実験的に明らかにし、革新的な超高速電荷輸送性を有する有機単結晶トランジスタの創製を目指した。

ジエノチオフェンを中心骨格とした特異的分子集積構造を自発的に形成する有機半導体分子を設計・合成した (Fig. 1)。DTT-8 をジクロロベンゼン溶液から結晶成長させることにより、単結晶マイクロリボン (幅: 10~40 μm 、長さ: 40~200 μm 、厚さ: 100 nm 以下) が形成できることを見出した (Fig. 2)。一方、アルキル基を伸長した DTT-12 を用いた場合には、六角形の形状を有するマイクロシートが特異的に形成されることがわかった。このように、末端置換基の化学構造の僅かな違いによってマクロスケールの集積構造体の形状が大きく変化することは電気物性を評価する上でも興味深い。

DTT-8 からなる単結晶マイクロリボンの X 線構造解析の結果 (Fig. 3)、マイクロリボンは結晶の c 軸方向に伸長しており、分子は a 軸方向 (基板垂直方向) にラメラパッキングした集積構造を有することが明らかとなった。ここで特筆すべきことは、分子中の 2 つの硫黄が、隣接する分子の 1 つの硫黄を挟み込む形で c 軸方向に沿って超分子アレイを形成している点である。分子間の硫黄-硫黄間距離は 3.34 \AA であり、通常ファンデルワールス半径の和 (3.6 \AA) より遥かに近接した状態にあり、マイクロリボン中で DTT-C8 分子の独立性が崩壊し、云わば無機半導体に類似した電子的な振る舞いを示す可能性がある。通常のホ

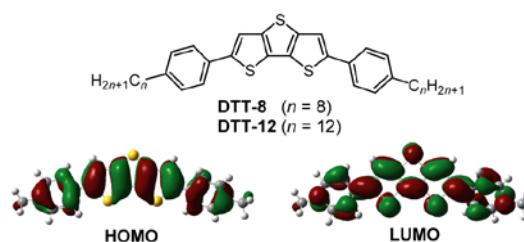


Fig. 1 Molecular structure of DTT-8 and DTT-12, and frontier orbital distributions for the π -conjugated core of the molecules calculated at the B3LYP/6-31G(d) level.

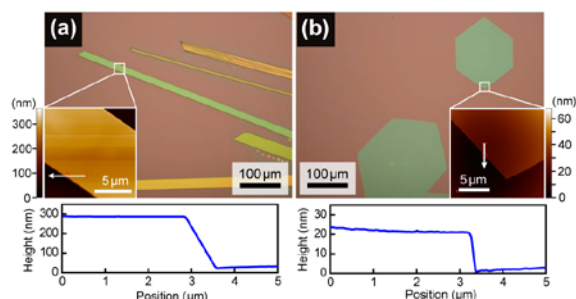


Fig. 2 Optical microscope and AFM images of (a) microribbons of DTT-8 and (b) microsheets of DTT-12 formed by drop-casting from their dichlorobenzene solutions.

ッピング伝導機構とは異なり、波動性を示す電荷によるバンド伝導性が支配的となることが予想される。

そこで、単結晶マイクロリボンおよびマイクロシートを電荷輸送チャンネルとして用いた有機トランジスタを構築し、電荷輸送特性を評価した (Fig. 4)。マイクロリボン・シートともに良好な p 型トランジスタ特性が得られた。驚くべきことに、**DTT-8** マイクロリボンを用いたトランジスタにおいて、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを遥かに凌ぐ $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越える高いホール移動度が得られ、高速電荷輸送特性が発現することを見出した。On/off 比も 10^7 のオーダーの非常に高い水準であった。アモルファスシリコンの移動度は、約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることから、本材料は極めて有望な有機半導体材料である。また、バンド計算により電荷輸送方向 (*c* 軸方向) に大きなバンド分散性が認められ、これが高い電荷移動度の起源であることを示した。**DTT-12** マイクロシートのホール移動度は $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、マイクロリボンよりも低い値であった。

これらの結果は、有機半導体において従来定説的であった分子間 π - π 相互作用を全く介さずに超高速移動度を実証した初の例である。即ち、ヘテロ原子間相互作用を活用して有機半導体分子を近接させる設計により、高速電荷輸送が実現できることを示す先駆的な結果である。本研究において、高速電荷輸送材料の新たな設計指針の開拓に成功した。

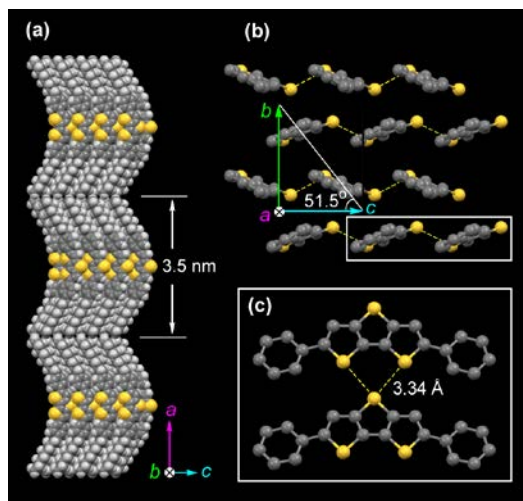


Fig. 3 (a) Space-filling representation of the crystal packing structure of **DTT-8**, showing layer-by-layer molecular association along the *a*-axis, which is normal to the substrate. (b) Herringbone molecular arrangement in the *b*-*c* plane. The dashed lines denote the close intermolecular $\text{S}\cdots\text{S}$ contacts. (c) Magnified view for two neighboring molecules linked through double $\text{S}\cdots\text{S}$ contacts, projected along the *b*-axis. Octyl groups and hydrogen atoms are omitted for clarity.

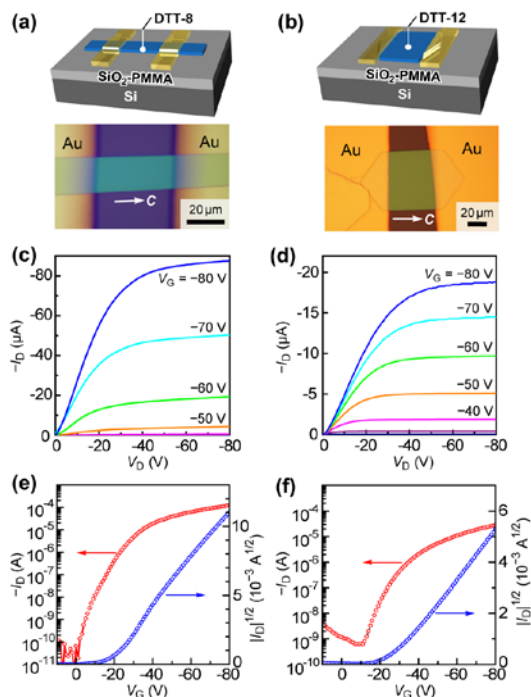


Fig. 4 (a,b) Schematic representations and optical micrographs of single-crystal OFETs, for which the microribbon and microsheet were grown on PMMA-coated SiO_2/Si substrates, and gold source and drain electrodes were then deposited on top of each single crystal. (c,d) Output and (e, f) transfer characteristics of the representative OFETs based on the **DTT-8** microribbon (left panels) and **DTT-12** microsheet (right panels).