

d/π 共役系アンバイポーラ半導体の両キャリアにおける分子間相互作用と FET 特性の相関性

(東大物性研¹・産総研²・東理大理³) ○伊藤 雅聡¹・藤野 智子¹・東野 寿樹²・菱田 真史³・森 初果¹

Correlations between Intermolecular Interactions and FET Characteristics in Both Carriers of d/π-conjugated Ambipolar Semiconductors (¹ISSP, the University of Tokyo, ²AIST, ³Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Masatoshi Ito,¹ Tomoko Fujino,¹ Toshiki Higashino,² Mafumi Hishida,³ Hatsumi Mori¹

We have developed air-stable ambipolar semiconductors based on nickel bis(dithiolene) complexes. They have a herringbone-like stacking form with a two-dimensional electronic structure both in single crystals and crystalline thin films, ensuring multiple carrier conduction paths. However, interactions between frontier orbitals of neighboring molecules are not completely isotropic, and the direction in which carriers tend to conduct depends on the carrier type (hole or electron). Herein, we experimentally observed the in-plane angular dependence of hole and electron mobilities in FETs with crystalline thin films. The tendency was consistent with the predictions by theoretical calculations based on crystallographic orientation.

Keywords : Ambipolar Semiconductor; Metal Dithiolene Complex; Crystalline Thin Film; Field-effect Transistor (FET)

我々がこれまでに開発した d/π 共役系アンバイポーラ半導体材料 **C3**¹ (Fig. 1a) は、溶液塗布法により作製した結晶性薄膜においても分子がヘリングボーン様に積層し、隣接分子が複数方向で相互作用することで 2 次元的なキャリア伝導パスが確保される。しかし、分子間相互作用は完全に等方的ではなく、正孔伝導を担う隣接分子の HOMO 間と電子伝導を担う LUMO 間で、より強い相互作用を稼げる方位が異なる (Fig. 1b) ため、FET 特性にはキャリアごとに傾向の異なる異方性が生じる。本研究では、分子間相互作用とキャリア移動度の相関性を結晶学的方位に基づき議論するため、溶液塗布法により作製した **C3** の結晶性薄膜から単一の結晶性ドメインを切り出し、GIWAXS 測定により面内方向の方位を決定するとともに、当該ドメインを用いて作製した FET の方向別の特長評価を行った。その結果、正孔移動度は電子移動度に比べてより異方的になるとともに、高い正孔移動度を示すチャンネル方向が積層カラム方向と一致する傾向を示し、計算によるシミュレーション結果の傾向とも合致した。

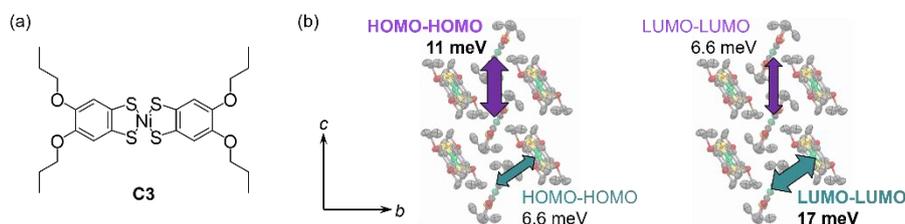


Fig. 1. (a) Structural formula of **C3**. (b) Molecular stacking form and intermolecular interactions (electron couplings calculated by the Amsterdam Density Functional, GGA:PW91/TZP) of **C3**.

1) M. Ito et al. *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 2127 (2023).