

氏 名 Tianchai Chooppawa

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2023 号

学位授与の日付 平成 30 年9月28日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Development of n-type organic semiconductors toward
Mott-type Field-effect-transistor investigation

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦
教授 山本 浩史
教授 平本 昌宏
准教授 正岡 重行
研究員 川相 義高
理化学研究所

(Form 3)

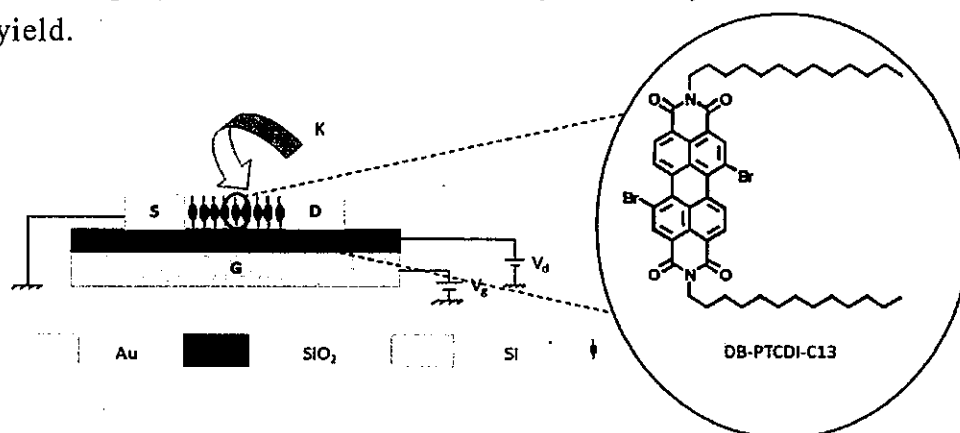
Summary of Doctoral Thesis

Name in full: Tianchai Chooppawa

Title Development of n-type organic semiconductors toward Mott-type Field-effect-transistor investigation

Mott FET (= field effect transistor) is an electronic element that switches conductance of a Mott insulator by applying gate voltage, which has been theoretically proposed as a high performance device and been realized both in organic and in inorganic devices. The advantages of Mott FET are numerous. For instance, narrow channel length is possible down to nano-scale while maintaining FET behavior. To obtain an organic Mott insulator, additional electrons or holes need to be doped to neutral molecules. Appropriate organic materials for this purpose are charge transfer salts. Although previous examples for organic Mott FET have been shown only with p-type doping, electron accepting molecules are also eligible for being Mott-insulator after n-type doping. In order to expand material diversity, it seems interesting to find a good acceptor molecule for Mott FET.

Among n-type organic semiconductors, one of the most brilliant materials is 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide derivatives (PTCDIs) which has been utilized as n-type FET. In order to achieve n-type doping as well as n-type normal FET performance, the applicant has designed 1,7-dibromo-*N,N'*-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (DB-PTCDI-C13), as long alkyl chain of this molecule would result in a monolayer formation (Scheme 1). As shown in the scheme, the monolayer structure is suitable for doping by dopant deposition. This molecule was obtained from 1,7-dibromo-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride and 1-aminotridecane in 35% yield.



Scheme 1. Conceptual device scheme for monolayer Mott FET preparation based on DB-PTCDI-C13. For efficient doping, electron-donating dopants such as potassium can be deposited on top.

From the X-ray diffraction analysis, DB-PTCDI-C13 in crystal turned out to exhibit one-dimensional π - π stacking whose inclination angle alternates among the neighboring columns. The molecular π -core seems to be twisted to avoid steric repulsion between H and Br atoms. In comparison to PTCDI-C13, this twisting effect seems to make the solubility better for DB-PTCDI-C13.

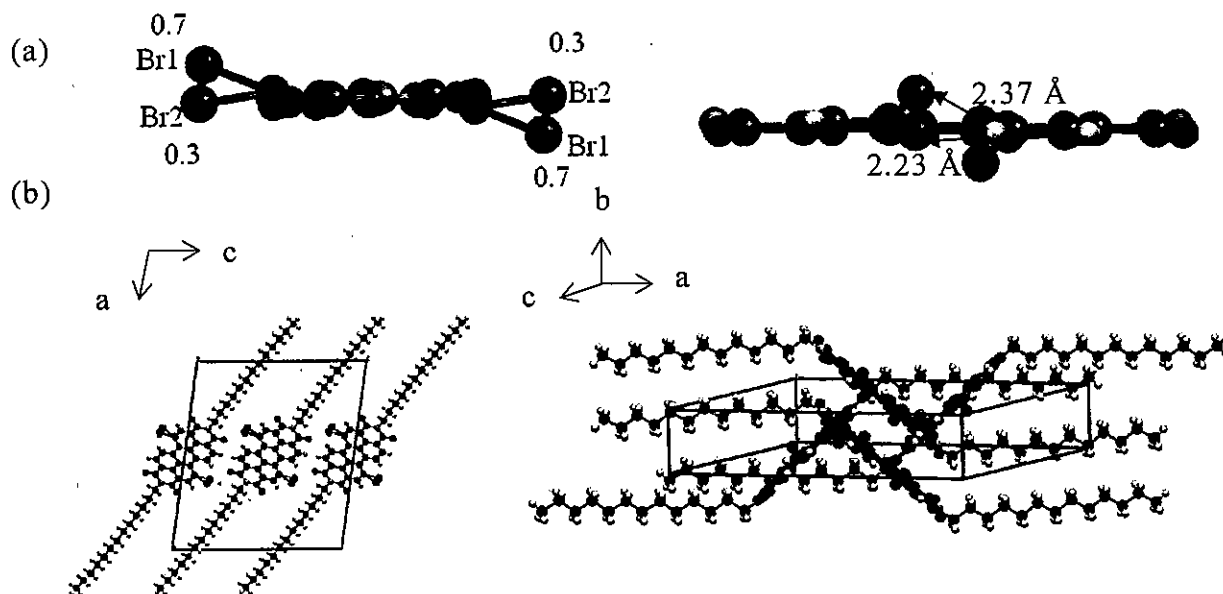


Figure 1. X-ray crystallographic data of (a) DB-PTCDI-C13 viewed along the long axis (left) and along the short axis (right) of the π -core, and (b) packing of DB-PTCDI-C13 in unit cell. The alkyl chains are omitted for clarity in (a).

Thermal characterization of DB-PTCDI-C13 was performed by DSC (= Differential Scanning Calorimetry) to investigate the relationship between annealing temperature and mesomorphic phases (Figure 2). From this experiment, no peak below 148°C was observed. In this regard, 169°C in the cooling process seems not to be a crystallization point but is the temperature where liquid crystal mesophase transition takes place. After the temperature history, therefore, molecular packing will be reorganized from polycrystalline to highly ordered liquid crystal.

The spin-coating and drop-casting methods seem to be most promising to achieve efficient monolayer FET. Monolayer is suitable for heavy doping to aim at a Mott FET. The result of DFM (= Dynamic Force Microscope) morphology study for spin coated film is displayed Figure 3. The result found that steps on the film were changed from the round protrusions to well-defined molecular steps by annealing at 160°C for 1 hour. Hence, annealing process can improve molecular ordering as displayed in these images.

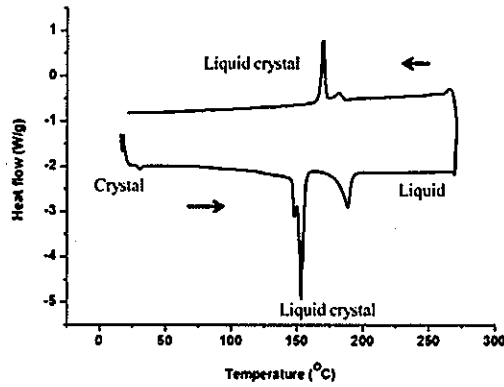


Figure 2. DSC heating and cooling curves of DB-PTCDI-C13 with scan rate 10°C/min.

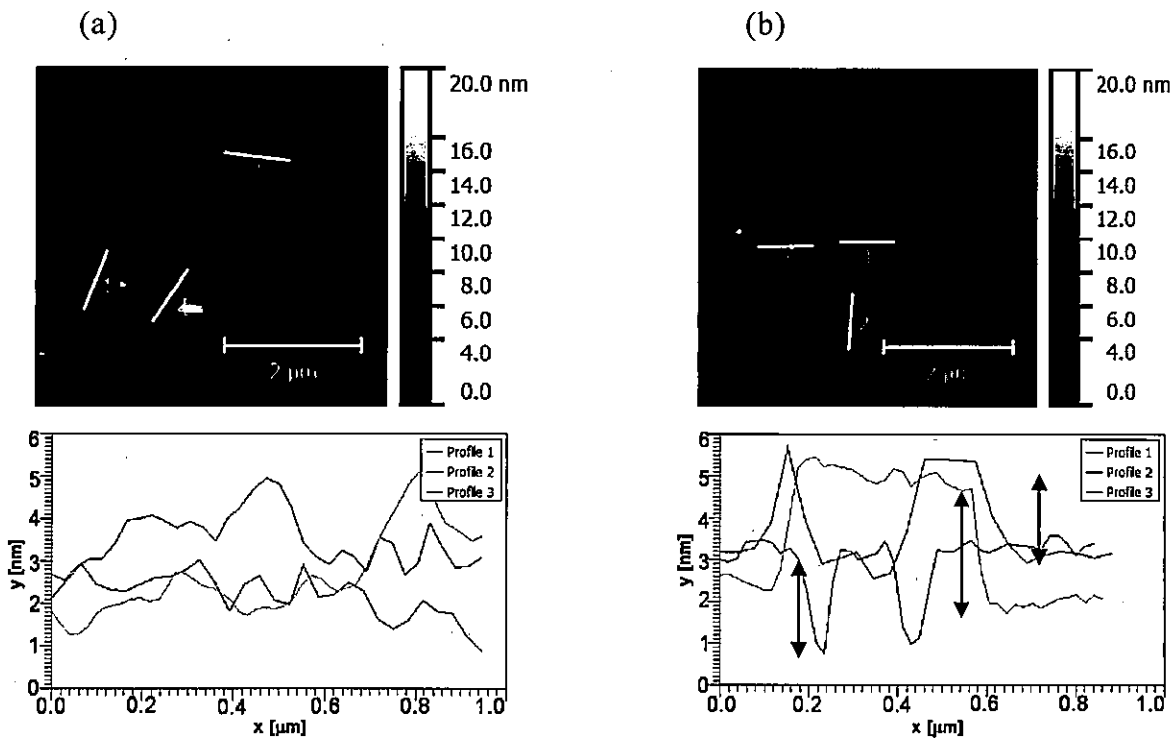


Figure 3. DFM images of (a) before annealing (b) after annealing of spin coated DB-PTCDI-C13 at 160°C for 1 hour (black arrow 2.0 nm, red arrow 2.5 nm, green arrow 3.0 nm)

The FET performance of DB-PTCDI-C13 film on SiO₂ (300 nm)/Si substrate was measured in a vacuum chamber. Judging from the fact that positive gate voltage (V_g) enhances drain current (I_d), n-type FET behavior was confirmed (Figure 4). The non-ohmic behavior at low drain voltage (V_d) region suggested high injection barrier

at contact. The on/off ratio at maximum was 10^4 . From linear regime, the mobility was estimated to be $4.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 20 V drain voltage. The mobility was calculated at $6.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ from saturation regime with 10 μm source-drain gap after annealing at 160°C for 1 hour. The linear regime mobility seems to be underestimated due to the injection barrier.

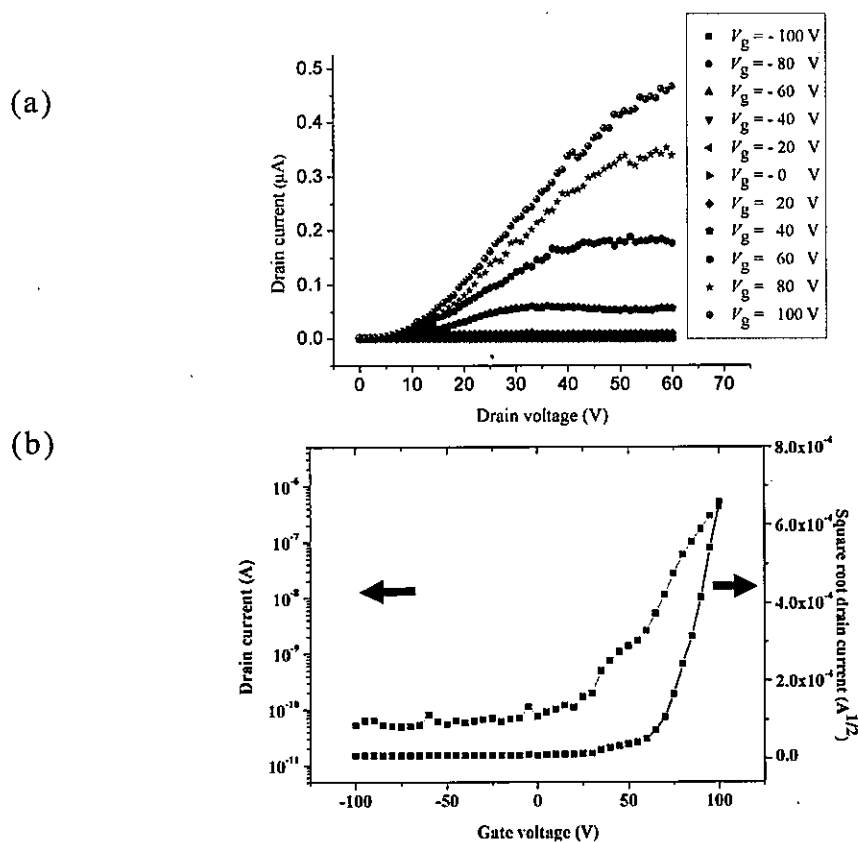


Figure 4. Electrical characterization (a) I_d - V_d characteristic at various V_g , (b) I_d - V_g and $I_d^{1/2}$ - V_g characteristic ($V_d = 60 \text{ V}$) of spin coated DB-PTCDI-C13 film annealed at 160°C for 1 hour

Further measurements concluded that FET mobility was significantly improved by structural ordering of DB-PTCDI-C13 during annealing. Far above 160°C , however, DB-PTCDI-C13 seemed to be melted to liquid phase that cause low molecular order with poor mobility. The high FET efficiencies were obtained in the well-aligned film with optimized annealing temperature, which has been characterized by DFM image.

In order to try chemical doping, DB-PTCDI-C13 solution was again spin coated on bare SiO_2/Si and annealed at 160°C for 1 hour. After deposition of 5 nm potassium, all devices were measured for the conductivity evaluation. DFM image (Figure 5) was also measured to check morphology of DB-PTCDI-C13 after reaction with potassium. Unfortunately, most of devices did not show any conducting

behaviors and the DFM image showed sparse island morphology. The image implied that two-dimensional film was transferred into the three-dimensional islands after potassium doping to diminish the electrical connection. Consequently, Mott-insulating state from potassium doped DB-PTCDI-C13 device was not able to be confirmed. Measurement on potassium doped DB-PTCDI will be tried in future.

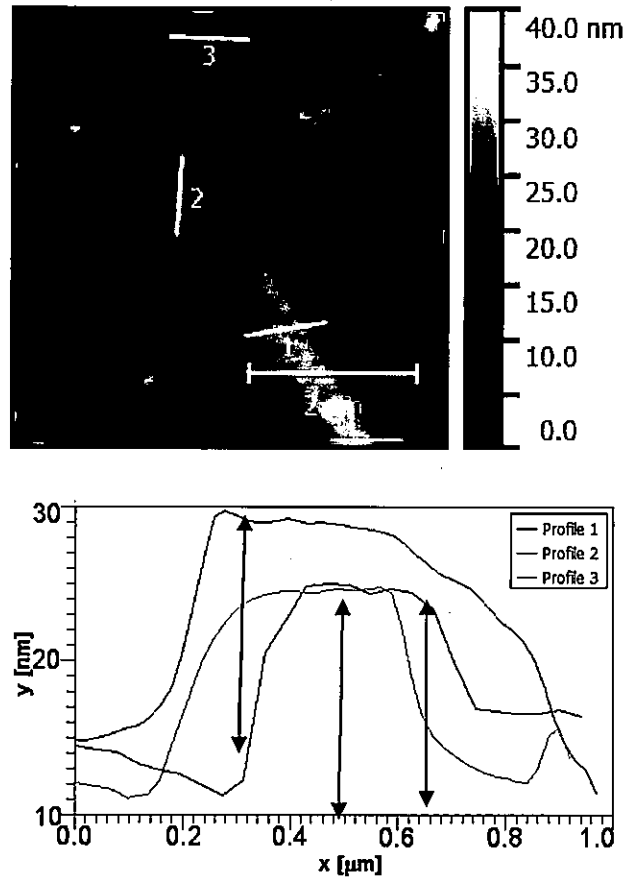


Figure 5. DFM image and height profile of DB-PTCDI-C13 film after potassium doping with annealing (black, red, and green arrows are all 15.0 nm)

Next, we tried FET measurement with TCNQ (= tetracyanoquinodimethane) charge transfer salt. K-TCNQ is one of the famous charge transfer salts that exhibits one-dimensional Mott insulating phase. K-TCNQ shows spin-Pierls transition around 350 K and is therefore a spin-Pierls insulator at room temperature. Nonetheless, K-TCNQ is one of the strongly correlated electrons systems and is, therefore, quite interesting as a FET channel material in the same context as Mott FET.

K-TCNQ was chemically synthesized, and its FET behavior was investigated at ambient temperature in vacuum. The electronic property of K-TCNQ crystals that were recrystallized on FET bottom-gate substrate was acquired as shown in I_d - V_d curve (Figure 6). The drain current was enhanced by applying negative V_g , which indicated p-type FET behavior. A device without potassium doping is known to show

n-type FET behavior, and therefore, the present result indicates that the doping turned the FET behavior from n-type to p-type. This result is reminiscent of Mott FET with electron-donating molecules such as BEDT-TTF (= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene), where the doping turned the FET behavior from p-type to n-type. Since the Mott FET should be intrinsically ambipolar, it seems that only a p-type region of ambipolar FET is being observed in this device.

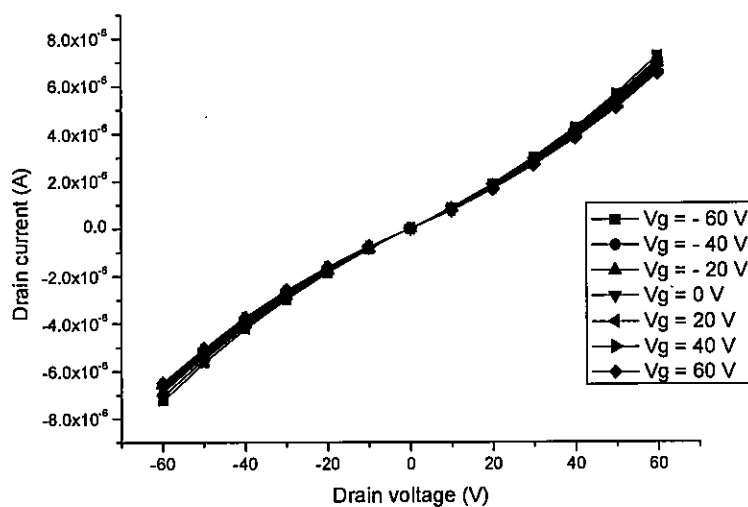


Figure 6 I_d - V_d characteristic of K-TCNQ crystals at 30 μm electrode gap

In conclusion, the applicant has synthesized DB-PTCDI-C13 to obtain spin coated monolayer film that exhibits n-type FET behavior. The molecular ordering and associated electron mobility of this solution-deposited film could be optimized by changing the annealing temperature and time. However, the potassium-doped DB-PTCDI-C13 film was transformed into three-dimension islands after annealing, preventing electrical measurement for further study. On the other hand, the K-TCNQ device showed p-type FET behavior. The result seems to originate from electrostatic doping into spin-Pierls insulating state, a strongly correlated electron state that is located under the higher temperature Mott-insulating state.

Note:

1. The sheets must be Japanese Industrial Standard (JIS) A4 vertical.
2. The summary must be written with from 2,000 to 3,000 characters in Japanese, or from 700 to 2,000 words in English. (*School of Life Science: The summary must be written with 700 Words \pm 10% in English.)
3. Each line shall have approximately 40 characters in Japanese or 80 characters in English, and each page shall have 40 lines.
4. The top, bottom, and right margins must be 2 cm and the left one must be 2.5 cm.
5. Single spacing is required between the title and the text.
6. This form must be printed out single-sided. Please do not bind by stapler.
7. Attaching separate sheets is prohibited.
8. There must be no page numbers and no line feed.
9. This form is printed in black-and-white in the Faculty Meeting. When you insert tables or figures in this form, please keep this in mind.
10. If you are conferred a doctoral degree, this summary will be published on the SOKENDAI Repository.

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 Tianchai ChooppawaTitle
論文題目 Development of n-type organic semiconductors toward Mott-type Field-effect-transistor investigation

本論文は有機エレクトロニクス関係の新たな分子合成およびデバイス開発に関する論文であり、特にアクセプター型の有機半導体を用いた電界効果トランジスタ (FET) について報告している。本文は4章からなり、余録が第5章として追加されている。

第1章では研究の背景と目的を述べている。近年、ドナー型有機半導体を用いた「モット型トランジスタ」において超伝導転移が観測されて注目を集めており、そのメカニズムとしてモット絶縁体における静電的キャリアドーピングが想定されている。出願者は、同様のメカニズムを用いれば、アクセプター型分子を用いた有機モット絶縁体においても相転移トランジスタ、あるいは超伝導トランジスタが作成できると考えた。ただし、アクセプター型有機半導体で、デバイス作製の薄膜を作る技術はまだ知られていないため、2つのアプローチによってモット型トランジスタの開発を進めることとした。ひとつは、よく知られたn型有機半導体であるペリレン誘導体 (PTCDI) を用いて単分子膜を作製し、これにアルカリ金属を蒸着することによってモット絶縁体とする手法である。また、もう一つの手法としては、すでに知られている K(TCNQ) と呼ばれるスピンパイエルス絶縁体の単結晶を基板に貼り合わせて FET とする手法である。そのため、第1章では、FET の動作原理、モット絶縁体の電子構造、ペリレン誘導体のこれまでの研究例、単分子膜の作製手法、モット絶縁体とスピンパイエルス絶縁体との関係などについて述べた後、全体の研究方針について記述している。(PTCDI = Perylenetetracarboxylic diimide, TCNQ = Tetracyano-quinodimethane)

第2章では、PTCDI 誘導体を用いた単分子膜 FET の開発について述べられている。まず出願者が考案したいくつかの PTCDI 誘導体についてその合成手法と得られた化合物の安定性や溶解性が記述されている。これらのうち、中心の π 骨格を臭素で置換した化合物、DB-PTCDI-C13 および DB-PTCDI-C18 が良好な化学的安定性と溶解性を示したため、これらの化合物で単分子膜作製が試みられた。DB-PTCDI-C13 については単結晶構造解析と DFT による電子状態計算および構造の最適化が行われ、臭素置換による立体障害で、分子の平面性が失われ、そのために溶解度が改善されていることが示唆された。また、DSC (Differential Scanning Calorimetry) によって熱測定が行われ、150 °C 付近まで加熱すると DB-PTCDI-C13 は液晶相に入ることが示唆された。薄膜の作製法としては、最初にドロップキャスト法が試されたが、得られた膜がアモルファス状であったためにアニーリングを行ったところ、SiO₂/Si 基板との接触が悪く薄膜構造そのものが破壊されてしまうことが明らかとなった。FET 特性も計測したものの、キャリア移動度が $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度と、あまり良好な結果が得られなかった。一方、スピンコート法による検討では、や

はり当初得られる薄膜はアモルファスであるものの、160℃で1時間のアニーリングを行うことにより、単分子ステップ構造を有する良質な単分子膜が得られることが明らかとなった。基板表面の被覆率も、溶液の濃度を調節することによって制御可能である。様々な最適化を行った結果、キャリア移動度が $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の良質なn型単分子膜FETを得ることに成功した。ただし、FETの閾値電圧が7.5V程度と非常に高く、分子配列の欠陥などによるトラップ準位が多く存在していることが示唆されている。一方、DB-PTCDI-C18を用いたデバイス作製では、アニーリングを行うことにより薄膜構造が壊れてしまい、良好なFET特性が得られないことが報告されている。

第3章では、ドーピングを行うことによるモット絶縁体状態実現の試みと、FET特性の変化について記述している。まず、上で得られたDB-PTCDI-C13の単分子膜に対するドーピングの試みが報告され、カリウムを蒸着した場合のデバイス表面の変化や電気特性の変化が述べられている。単分子膜上面にカリウムを蒸着することによって、電荷移動反応が起こり、単分子膜が分散した微結晶の固まりに変形してしまうことが明らかとなった。このような変化により、FETチャンネル内での電氣的接続が失われ、結果としてFETとしての電気計測ができなくなった。同様の反応はセシウムを用いても試みたが、改善は見られなかった。そこで次の手段として、TCNQ蒸着薄膜へのカリウムドーピングが試みられた。得られた膜は単分子膜ではないものの比較的均質で、良好な伝導性は観測されたが、残念ながら電界効果は見られなかった。そこで別のアプローチとして、別途化学合成したK(TCNQ)をFET基板上で再結晶し、電極を単結晶でブリッジする手法が試みられた。その結果、ホール移動度 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度のp型動作をするFETが得られた。本来中性のTCNQはn型動作をする化合物であるので、これは少なくとも結晶表面に中性TCNQが示すFET動作ではない。従って今回得られたFETは、おそらくK(TCNQ)が有するスピンパイエルス絶縁体としての両極性動作の一部を観察しているのではないかと推測される。出願者に依ればこれはスピンパイエルス絶縁体を用いた初めてのFETの報告であり、その新規性は評価に値する。

第4章では、以上の結果を総括し、将来への展望が述べられている。

論文は全て英語で記述されており、研究の目的、データの解釈、研究の展開などは首尾一貫している。n型の単分子膜FET作製や、スピンパイエルス絶縁体を用いたFETの作製に成功するなど、十分な研究成果をあげており、その一部は国際学術誌にも掲載が決定している。これらのことから、本博士論文は学位授与に値すると、審査員一同合議の元に判断した。

(備考)

1. 用紙の大きさは、日本工業規格 (JIS) A4縦型とする。
2. 1行あたり40文字 (英文の場合は80文字)、1ページあたり40行で作成する。
3. 上マージン、下マージン、右マージンは2 cm、左マージンは2.5 cmとする。
4. タイトルと本文の間は、1行空ける。

5. ページ番号は入れない。
6. 出願者（申請者）が論文審査に合格し、博士号が授与された場合は、本紙を総合研究大学院大学リポジトリにおいて、インターネット公開する。

Note:

1. The sheets must be Japanese Industrial Standard (JIS) A4 vertical.
2. Each line shall have approximately 40 characters in Japanese or 80 characters in English, and each page shall have 40 lines.
3. The top, bottom, and right margins must be 2 cm and the left one must be 2.5 cm.
4. Single spacing is required between the title and the text.
5. There must be no page numbers.
6. If the applicant is conferred a doctoral degree, this paper will be published on the SOKENDAI Repository.