

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気安定なn型有機トランジスタ材料の開発
Title(English)	Development of air-stable n-channel organic field-effect transistors
著者(和文)	飯嶋広大
Author(English)	Kodai Iijima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10766号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:森 健彦,大内 幸雄,VACHA MARTIN,松本 英俊,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10766号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	飯嶋 広大		指導教員（主）： Academic Supervisor (main)	森 健彦	
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Development of Air-Stable n-Channel Organic Field-Effect Transistors (大気安定な n 型有機トランジスタ材料の開発)」と題し、英文で書かれており、6 章により構成されている。

第 1 章「General introduction」では、研究の背景として有機エレクトロニクスの歴史、有機電界効果トランジスタの動作と材料について述べている。特に n 型材料での大気安定性の向上は有機トランジスタにおける大きな課題であることを述べたうえで、本研究における n 型有機トランジスタ材料開発の指針と目的について説明している。

第 2 章「Isodiketopyrrolopyrrole」では、ドナー-アクセプター(D-A)ポリマーにおける代表的なアクセプター部位であるジケトピロロピロール(DPP)と、その異性体であるイソジケトピロロピロール(isoDPP)との比較を行っている。DPP ではポリマー同様、電子伝導とホール伝導の両方を示すアンバイポーラ特性が見られるのに対して、isoDPP では基本的には n 型の特性のみを観測している。DPP と isoDPP の電子構造をそれぞれ 1,5-ナフトキノンと 2,6-ナフトキノン、あるいは 1,4-ジアミノブタジエンと 2,3-ジアミノブタジエンへと単純化することにより、DPP の HOMO が浅くなり、アンバイポーラ輸送に有利になることを説明している。

第 3 章「Birhodanines and their sulfur analogues」ではビチアゾールから誘導される 3,3'-ジアルキル- 5,5'-ビチアゾリジニリデン-2,4,2',4'-テトラチオン (SS-R)、およびその 2,2'-ジイリデンジマロノニトリル体 (S(CN)₂-Et)、4,4'-ジオン-2,2'-ジチオン体 (SO-Et)、2,2'-ジオン-4,4'-ジチオン体 (OS-R) の各種アルキル R 置換体のトランジスタ特性の比較を行っている。このなかではプロピル置換された SS-Pr の薄膜トランジスタが最も高い移動度 $0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示し、長期間大気安定なトランジスタ特性を示している。この物質の薄膜では、原子間力顕微鏡 (AFM) により大きなグレインと均質な表面が観察でき、高い結晶性により高い移動度が実現できるものとしている。結晶中で SS-R はスタック構造、OS-R はヘリングボーン構造をもつが、SS-R には多数の分子間 S-S 相互作用が存在する一方、OS-R には存在しないことから、強い S-S 相互作用がスタック構造を形成する要因としている。OS-R が SS-R よりもアクセプター性が弱く、分子間相互作用も弱いにもかかわらず、真空中においては同程度の移動度を示したのは、ヘリングボーン構造によるものと説明している。

第 4 章「Bulky phenylalkyl substitution on birhodanines and their sulfur analogues」では SS-R と OS-R のアルキル基としてベンジル基と 2-フェニルエチル基を導入した物質を合成し、そのトランジスタ特性の比較を行っている。SS-R の 2-フェニルエチル置換体はヘリングボーン構造をもち、本研究において最も高い移動度 $0.27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を報告している。この物質は大気下でも真空中と変わらない特性を示し、大気下で長期間保存後も良好な特性を示している。AFM や X 線回折により薄膜構造を評価し、高いトランジスタ特性の要因について明らかにしている。

第 5 章「Charge-transfer complexes of dithienobenzodithiophene」では 1 つのベンゼンと 4 つのチオフェンが縮環したジチエノ [2,3-d;2'3'-d']ベンゾ [1,2-b;4,5-b']ジチオフェン (DTBDT) とフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (F_nTCNQ) (n = 0、2、4) との電荷移動錯体について検討を行っている。(DTBDT)(F_nTCNQ)はすべて n 型トランジスタ特性を示し、(DTBDT)(TCNQ)が最も高い移動度 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示している。さらに D-A-D、A-D-A 三量体におけるエネルギー分裂から超交換トランスファー積分を見積もり、電子に対するトランスファー積分がホールに対するものよりも 10 倍以上大きいこと電子伝導のみが見られると説明している。これは D-A 二量体の分子軌道において、DTBDT の HOMO の次の分子軌道が F_nTCNQ の LUMO と大きく混成しているためであるとしている。

第 6 章「General conclusion」では、本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに、本論文は優れた移動度と大気安定性を有する新しいコンセプトの n 型有機トランジスタ材料の開発に成功しており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）として十分な価値があると認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	飯嶋 広大		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	森 健彦	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, several kinds of organic semiconductors for n-channel organic transistors have been prepared. Transistor properties of these compounds are studied together with the single crystal structures, electrochemical properties, molecular orbital calculations, and thin-film analyses.

In chapter II, diphenyl-isodiketopyrrolopyrrole (**isoDPP**) and diphenyl-diketopyrrolopyrrole (**DPP**) have been prepared. Although **DPP** shows ambipolar transport, **isoDPP** shows dominantly electron transport. The difference is attributed to the deep HOMO level of **isoDPP**. This can be understood easily by replacing **isoDPP** and **DPP** with 2,6-naphthoquinone and 1,5-naphthoquinone or by reducing **isoDPP** and **DPP** to 2,3-diaminobutadiene and 1,4-diaminobutadiene. **isoDPP** shows smaller stabilization, larger bond alternation, and a larger HOMO-LUMO gap

In chapter III, a series of sulfur-rich electron acceptors, 3,3'-dialkyl-5,5'-bithiazolidinylidene-2,2'-dione-4,4'-dithiones (**OS-R**)(*R* = Me, Et, Pr, Bu), 3,3'-diethyl-5,5'-bithiazolidinylidene-4,4'-dione-2,2'-dithione (**SO-Et**), 3,3'-dialkyl-5,5'-bithiazolidinylidene-2,4,2',4'-tetrathiones (**SS-R**)(*R* = Me, Pr, Bu) and 2,2'-(3,3'- diethyl-4,4'-dithioxo-5,5'-bithiazolyli-
dene-2,2'-diylidene)dimalononitrile (**S(CN)₂-Et**), have been prepared. **S(CN)₂-Et** shows normally-on transistor characteristics, which are unusual in n-type organic transistors, because **S(CN)₂-Et** has very strong electron acceptor ability. **SS-Pr** exhibits the best transistor performance and stability among these acceptors. The result comes from the good crystallinity and the propyl group, which may be the most suitable alkyl chain in **SS-R** for thin-film transistors. **SS-R** compounds have stacking structures with several intermolecular short S-S contacts. **OS-R** and **SO-Et** have herringbone structures with S- π interactions. The structures seem to be attributed to the weakened intermolecular S-S interactions. **OS-R** and **SO-Et** show degradation of the mobility and an increase of the threshold voltage and the off current under ambient atmosphere because of the shallow LUMO levels located above -4.0 eV.

In chapter IV, bulky alkylphenyl groups, benzyl (Bn) and 2-phenylethyl (EtPh), have been introduced to **OS-R** and **SS-R**. **OS-Bn** shows relatively low mobility, and transistors based on **SS-Bn** does not work even under vacuum. **OS-Bn** and **SS-Bn** have similar staking structures with one-dimensional carrier pathway because of large torsion angles between the core part and the phenyl ring. This seems to make **OS-Bn** and **SS-Bn** to show poor transistor performance. **OS-EtPh** has a herringbone structure and shows the mobility of the same order of magnitude as the previous **OS-R**. **OS-Bn** and **OS-EtPh** show air-sensitive n-type transistor characteristics, but maintains mobility in atmospheric conditions. **SS-EtPh** achieves the highest mobility of 0.27 cm² V⁻¹ s⁻¹ in this study and excellent ambient and long-term stability. The bulky 2-phenyl ethyl group blocks the intermolecular S-S contacts in the crystal and **SS-EtPh** forms a herringbone structure. **SS-EtPh** forms highly crystalline thin films and makes less tilted packing, which is favorable to thin-film transistors. Bulky substituents improve transistor performance and stability of **OS-R** and **SS-R**.

In chapter V, charge transfer (CT) complexes of ditheno[2,3-*d*;2'3'-*d'*]benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophene (DTBDT) and F_nTCNQ (*n* = 0, 2, 4) have been prepared and the single-crystal transistors have been fabricated. All the CT complexes show only electron transport and (DTBDT)(TCNQ) shows the highest mobility of 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹. Effective transfer integrals *t*^{eff} are estimated from the level splitting of the triads, where *t*_e^{eff} is much larger than *t*_h^{eff}. These values are consistent with the carrier polarity. Carrier charge polarity can be explained by the bridge orbital. DTBDT HOMO-1 mainly contributes to the electron transport and results in the asymmetrical transport in the CT complexes.

The present work demonstrates that slight modifications of organic semiconductors, such as isoelectronic isomerization, introduction of alkyl chains and bulky substituents, can improve transistor characteristics significantly. The results contribute to the development of air-stable n-channel organic field-effect transistors.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).