

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電荷移動錯体を用いた有機トランジスタ
Title(English)	Organic Transistors Using Charge-Transfer Complexes
著者(和文)	佐藤諒之介
Author(English)	Ryonosuke Sato
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11144号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:森 健彦,大内 幸雄,松本 英俊,道信 剛志,早水 裕平
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11144号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		佐藤 諒之介	
論文審査 審査員		氏 名		職 名			
	主査	森 健彦		教授		早水 裕平	准教授
	審査員	大内 幸雄		教授			
		松本 英俊		准教授			
		道信 剛志		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Organic Transistors Using Charge-Transfer Complexes (電荷移動錯体を用いた有機トランジスタ)」と題し、英文で書かれており、8章で構成されている。

第1章「General Introduction」では電荷移動錯体と有機トランジスタに関する研究背景について記述している。交互積層型電荷移動錯体と有機トランジスタのキャリア極性がどのように決まるかについて説明し、本研究での交互積層型電荷移動錯体開発の指針とその目的について明らかにしている。

第2章「Ambipolar Transistors Based on Halogen-Substituted Tetraphenylpentacenes」では、ハロゲン置換テトラフェニルペンタセン (**4X4Ph**: $X = F, Cl, Br$) のトランジスタ特性について記述している。この物質群は基本的に同じダイマースタック構造をもち、HOMO・LUMOレベルも同程度であるが、**4Cl4Ph**はアンバイポーラ型特性を示すのに対し**4F4Ph**と**4Br4Ph**はp型特性のみを示すことを報告している。ペンタセンの分子軌道はベンゼン環ごとに節をもち、HOMOとLUMOのトランスファー積分は分子長軸方向のずれに対し異なる周期で振動するため、わずかなスタック構造の違いがダイマー内またはダイマー間におけるLUMOのトランスファー積分を減少させ、**4F4Ph**と**4Br4Ph**でn型特性が観測されなかったと考察している。

第3章「Charge-Transfer Complexes of Benzothienobenzothiophene with Tetracyanoquinodimethane」ではベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) またはベンゾセレノベンゾセレノフェン (BSBS) をドナー、フッ素置換テトラシアノキノジメタンをアクセプターに用いた交互積層型電荷移動錯体 (BTBT)(F_n TCNQ) ($n=0, 2, 4$) と (BSBS)(F_2 TCNQ) について記述している。(BTBT)(TCNQ)、(BTBT)(F_2 TCNQ)、(BSBS)(F_2 TCNQ)は同形であるのに対し(BTBT)(F_4 TCNQ)は c 軸方向に2 π らせんをもつが、基本的なスタックはほかの3つの錯体と同じであることを確認している。これらの錯体の単結晶トランジスタは長期間大気安定なn型特性を示し、(BTBT)(F_4 TCNQ)では最大移動度 $0.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成している。

第4章「Charge-Transfer Complexes of Quaterthiophene with Tetracyanoquinodimethane」ではターチオフェン (3T) とクォーターチオフェン (4T) をドナー、 F_n TCNQをアクセプターに用いた交互積層型電荷移動錯体(3T)(TCNQ)と(4T)(F_n TCNQ) ($n=0, 2, 4$) について記述している。(4T)(TCNQ)の単結晶トランジスタにおいて、TCNQ錯体では極めて珍しい正孔優勢輸送が達成されたことを報告している。4TのHOMOとTCNQのLUMOが同じ対称性をもつことで大きなトランスファー積分を示し、さらに4TのHOMO-1がHOMOと異なるパリティをもつことで電子のトランスファー積分をキャンセルしたことが正孔優勢輸送の原因であると考察している。

第5章「Carrier Charge Polarity in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes」では様々な交互積層型電荷移動錯体のキャリア極性について、分子軌道の対称性の観点から考察している。アセンやチエノアセンとTCNQとの錯体は多くが電子輸送のみを示すが、これはアセンやチエノアセンのHOMOはTCNQのLUMOと直交する対称性を示すのに対し、HOMO-1は同じ縦縞の対称性を示すため電子の橋掛軌道として機能するためであると報告している。ドナー・アクセプターに対称性の低い分子を用いた場合や分子どうしが大きく傾いてスタックしている場合にはこの規則が破られ、アンバイポーラ型特性が観測されることも確認している。アクセプターのLUMO+ n 軌道は多くの節をもつ反結合性軌道であり正孔の橋掛軌道としては機能しないため、交互積層型電荷移動錯体のキャリア輸送はn型とアンバイポーラ型の2種類に大別されると結論している。

第6章「Ambipolar Transistors Based on Charge-Transfer Complexes of Perylene Diimide」ではペリレンとコロネンをドナー、ジシクロヘキシルペリレンジイミド (CyHex-PDI) をアクセプターとし、ドナーとアクセプターが2:1の組成をもつ交互積層型電荷移動錯体 (Perylene)(CyHex-PDI)₂ と (Coronene)(CyHex-PDI)₂ について記述している。ペリレンのHOMO・LUMOがCyHex-PDIのHOMO・

LUMOと完全に同じ対称性をもつことから、これらの錯体はアンバイポーラ型輸送を示すと予測している。(Perylene)(CyHex-PDI)₂と(Coronene)(CyHex-PDI)₂の単結晶トランジスタは実際にアンバイポーラ型特性を示し、(Coronene)(CyHex-PDI)₂の方が正孔・電子移動度ともに1桁大きいことを報告している。しかし、2つの錯体の超交換相互作用と移動度は既報の(Perylene)(TCNQ)と(Coronene)(TCNQ)よりも小さいことから、大きな分子と大きな分子を組み合わせた錯体よりも、大きな分子と小さな分子を組み合わせた錯体の方が電荷輸送特性は優れていることを示唆している。

第7章「n-Channel Transistor Based on 1,5-Dibromo-2,6-Naphthoquinhydrone」ではジプロモナフトキンヒドロン (**BrNQH**) のトランジスタ特性について記述している。**BrNQH**は、ジプロモナフトヒドロキノン (**BrNH**) がドナー、ジプロモナフトキノン (**BrNQ**) がアクセプターとしてはたらく交互積層型電荷移動錯体とみなすことができ、**BrNH**のHOMOが**BrNQ**のLUMOと完全に同じ対称性をもつことから**BrNQH**はアンバイポーラ型輸送を示すと予測している。実際には**BrNQH**のトランジスタはn型特性のみを示し、これは**BrNH**のHOMOと**BrNQ**のLUMOとの間のトランスファー積分が、**BrNQ**のHOMO-1との間のトランスファー積分によってキャンセルされたことが原因であると考察している。

第8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、本論文はさまざまな交互積層型電荷移動錯体の結晶構造とトランジスタ特性を報告し、ドナー・アクセプターの分子軌道が交互積層型電荷移動錯体のキャリア極性を決定していることを示すことによって、その伝導機構を明らかにすることに成功しており、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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。