

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	佐藤 諒之介		指導教員 (主)： 森 健彦 Academic Supervisor(main)
			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「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っており、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_nTCNQ) ($n=0, 2, 4$) と (BSBS)(F_2TCNQ) について記述している。(BTBT)($TCNQ$)、(BTBT)(F_2TCNQ)、(BSBS)(F_2TCNQ)は同形であるのに対し(BTBT)(F_4TCNQ)はc軸方向に 2_1 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_4TCNQ)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_nTCNQ 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_nTCNQ) ($n=0, 2, 4$) 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視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」ではジブロモナフトキンヒドロquin (BrNQH) のトランジスタ特性について記述している。BrNQHは、ジブロモナフトキノquin (BrNH) がドナー、ジブロモナフトキノquin (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。

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

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野) : 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名 : Student's Name	佐藤 諒之介		指導教員 (主) : 森 健彦 Academic Supervisor(main)
			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, various donor-acceptor (DA) complexes are prepared, and the crystal structures and transistor properties are investigated. In order to extract the rule determining the carrier charge polarity of the DA complexes and to design ambipolar complexes, the carrier charge polarity is analyzed from the viewpoint of the molecular orbitals.

In Chapter II, we have investigated transistor properties of tetraphenylpentacene derivatives. Halogen-substituted tetraphenylpentacenes (**4X4Ph**, X = F, Cl, and Br) have similar dimer-stack structures with similar HOMO/LUMO levels. However, while **4Cl4Ph** shows ambipolar characteristics, **4F4Ph** and **4Br4Ph** show only p-type characteristics. The molecular orbital of pentacene has nodes on each benzene ring, but the intermolecular overlap of HOMO and LUMO shows different periodicity with respect to the molecular long-axis displacement. As a result, depending on the slight difference of the stacking structures, intra- and interdimer LUMO transfer integrals are reduced in **4F4Ph** and **4Br4Ph**, in consistent with the observed p-type properties.

In chapter III, crystal structures and transistor properties of (BTBT)(F_nTCNQ) and (BSBS)(F₂TCNQ) (BTBT: benzothienobenzothiophene, BSBS: benzoselenobenzoselenophene, and F_nTCNQ: fluorinated tetracyanoquinodimethanes, n = 0, 2, and 4) are investigated. These complexes make n-type transistors with long-term air stability. All these complexes are regarded as practically neutral. (BTBT)(F₄TCNQ) shows the highest mobility of 0.19 cm² V⁻¹ s⁻¹ (maximum).

In chapter IV, crystal structures and transistor properties of (3T)(TCNQ) and (4T)(F_nTCNQ) (3T: terthiophene and 4T: quarterthiophene, n = 0, 2, and 4) are investigated. (4T)(TCNQ) shows a very rare case showing hole-dominant transport among TCNQ complexes. This is because 4T HOMO and TCNQ LUMO have the same stripe symmetries.

In chapter V, it is demonstrated that the symmetry of the molecular orbitals determines carrier charge polarity for DA complexes. Transfers from the A LUMO to the D HOMO-1 are dominant due to the orbital symmetry. This rule applies to many acenes, phenes, and thienoacenes; electron transport is generally expected in the TCNQ complexes of these donors. However, this rule is violated by the reduced symmetry due to the largely tilted molecular packing or by the use of low symmetry molecules such as 2,5-dimethyl-N,N'-dicyano-p-quinonediimine. By investigating other combinations of frontier orbital symmetry, DA complexes seem to be classified to two categories, electron transport and ambipolar transport.

In chapter VI, the crystal structures and transistor characteristics of (Perylene)(CyHex-PDI)₂ and (Coronene)(CyHex-PDI)₂ (CyHex-PDI: dicyclohexyl-perylene diimide) are investigated. The perylene HOMO/LUMO have the same symmetry as the CyHex-PDI HOMO/LUMO, respectively. Therefore, these DA complexes exhibit ambipolar characteristics. Coronene has a larger p-electron system than perylene, and not only the hole transport but also the electron transport increase. Although large π-electron systems have an excellent charge bridging ability, the charge transport properties increase in the combination of small and large molecules than the combination of large and large molecules.

In Chapter VII, transistor properties of 1,5-dibromo-2,6-naphthoquinhydrone are investigated. Quinhydrone is a DA complex with hydroquinone as a donor and quinone as an acceptor, and the HOMO

of hydroquinone and the LUMO of quinone have the same symmetry. Although ambipolar property is expected, only n-type characteristics are observed. The transfer integrals between the donor HOMO and both the acceptor LUMO and HOMO-1 are large. These two contributions are canceled out and no hole conduction appears.

The present work has demonstrated that the carrier charge polarity of DA complexes is determined by the molecular orbitals of the donors and acceptors. The present study makes the conduction mechanism of the DA complexes clear.

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 1 copy 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).