

## ジベンゾピロロピロールを用いた電荷移動錯体の構造と物性

(東工大院理工) ○藤末 智夏, 角屋 智史, 東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦

## Structure and physical properties of charge-transfer salts using dibenzopyrrolopyrrole

(Tokyo Institute of Technology) ○Chika Fujisue, Tomofumi Kadoya, Toshiki Higashino,

Tadashi Kawamoto, and Takehiko Mori

【序】 これまでに、当研究室では優れたトランジスタ材料である BTBT (benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene 図 1) を用いた電荷移動錯体(BTBT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> が高伝導、金属的伝導性を示すことを報告してきた[1]。このような半導体材料に由来する電荷移動錯体を研究する背景として、同一の有機分子がトランジスタ動作をし、かつ室温において高伝導な電荷移動錯体を形成することで作製できるセルフコンタクト有機トランジスタの開発がある[2]。そこで、BTBT と似た骨格をもちトランジスタ特性を示すことが報告されている [3]、DBPP (dibenzopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole) を用いて電荷移動錯体の開発を試みた。DBPP の酸化電位は  $E_{\text{HOMO}} = 5.0$  eV なので、この分子は BTBT ( $E_{\text{HOMO}} = 5.7$  eV) よりも強いドナー性を示すことが分かる。また、この分子は酸化することで IDID (indolo[3,2-*b*]indole) のような弱いアクセプター ( $E_{\text{LUMO}} = 4.0$  eV) にもなる[4]。DBPP は PF<sub>6</sub> などの無機アニオンを用いて電界結晶成長を試したが、電荷移動錯体を得ることはできなかった。しかしながら、拡散法においてアクセプターにそれぞれ DMTCNQ (dimethyltetracyanoquinodimethane 図 1) と DMDCNQI (dimethyldicyanoquinonediiimine 図 1) を用いて(DBPP)(DMTCNQ)と(DBPP)(DMDCNQI)を作成できた。構造解析の結果、どちらも交互積層構造を持つことが分かった。近年、交互積層型の電荷移動錯体は理論計算において、すると電子とホールの両方がキャリアとなるアンバイポーラートランジスタ特性を示す可能性が指摘されている[5]。実際、交互積層型構造をもつ電荷移動錯体の単結晶トランジスタにおいてアンバイポーラート特性が実現されている [6]。本研究では、電荷移動錯体(DBPP)(DMTCNQ)と(DBPP)(DMDCNQI)の薄膜トランジスタを作製し、その FET 特性を評価したので報告する。

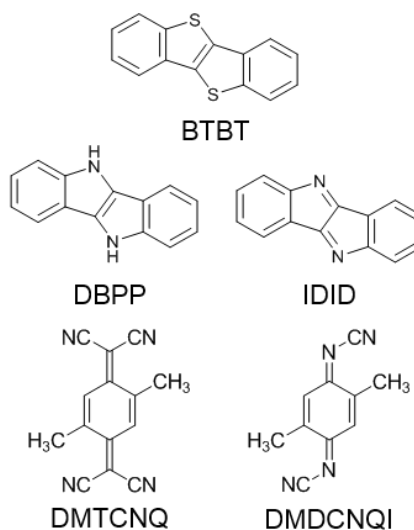


図1 分子構造

【実験】 ドナー分子 DBPP とアクセプター分子 IDID を既知の方法を用いて合成した[3,4]。IDID は安定性に欠け、トランジスタにも電荷移動錯体にも適応できなかった。H セルの 2 つの底にそれぞれ DBPP を 30 mg と DMTCNQ または DMDCNQI を 30 mg 入れ、溶媒としてアセトニトリルをゆっくりと滴下し、1 日間ほど放置したところ、それぞれ黒色針状結晶(DBPP)(DMTCNQ)と(DBPP)(DMDCNQI)を得た。X 線四軸型回折計を用いて室温の結晶構造解析を行った。SiO<sub>2</sub> 基板にアンバイポーラート特性の実現のために重要だと考えられるテトラテトラコンタン(TTC)を 20 nm 蒸着した。その後、活性層に(DBPP)(DMTCNQ) または(DBPP)(DMDCNQI)、電極として電荷移動錯体(TTF)(TCNQ) [(tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane)]を蒸着し、電極と活性層ともに電荷移動錯体で構成された有機薄膜トランジスタを作成し、FET 特性を調べた。

【結果と考察】 (DBPP)(DMDCNQI)の結晶構造を図2に示す。構造は三斜晶系、 $P-1$ 、 $a = 6.899(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.655(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.670(5) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 70.09(5)$ 、 $\beta = 69.22(5)$ 、 $\gamma = 69.33(7)$ 、 $V = 489.5(7) \text{ \AA}^3$ 、 $Z = 1$ であり、結晶学的に独立な分子は DBPP 0.5分子と DMDCNQI 0.5分子、単位胞は DBPP 1分子と DMDCNQI 1分子から成る。分子は  $a$  軸方向に平行にドナーとアクセプターが1分子ずつ交互にスタックしている交互積層型構造であることが分かった。

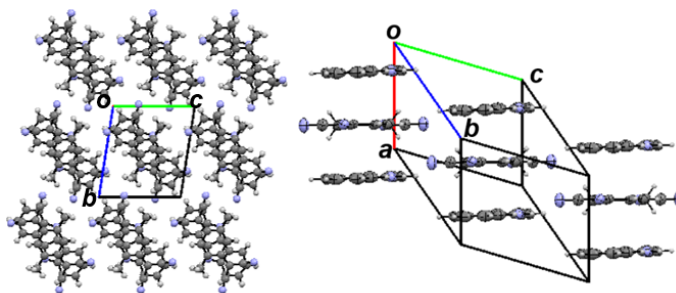


図2 (DBPP)(DMDCNQI)の結晶構造

XRD測定の結果から算出した格子面間隔  $d$  は  $8.78 \text{ \AA}$  となった。この  $d$  値は(DBPP)(DMDCNQI)の単位格子の  $b$  軸と良い一致を示している。したがって、活性層は  $ac$  面を基板と平行にして層状に成長していることが推測できる。FET 特性評価の結果(図3, 4)より、この電荷移動錯体は電子とホールの両方がキャリアとして機能するアンバイポーラー特性を示すことが分かった。ホールと電子の移動度はそれぞれ  $\mu_e = 6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $\mu_h = 6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった。更に、このデバイスは、大気下でも安定に動作することが分かった。そこで、作成したトランジスタを放置し、数日おきに伝達特性を測定することによって、ホールと電子それぞれの移動度の時間依存性を評価した。結果として、ホールよりも、電子の移動度の方が時間経過とともに劣化しやすい、すなわち、トラップが増加しやすいことが分かった(図5)。また、時間が経過するにつれて閾値電圧が右側にシフトしていることが分かった。このことから、ホールよりも電子輸送に関するトラップが増加しやすいということが示唆できる。

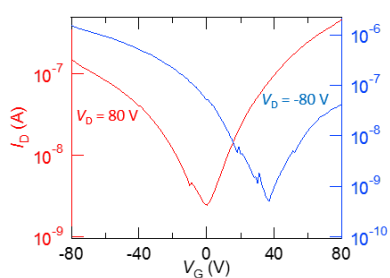


図3 伝達特性

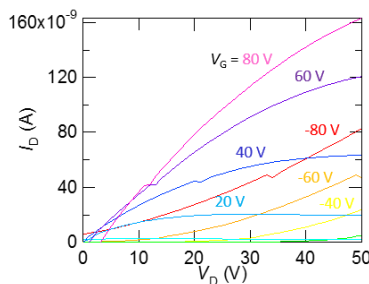


図4 出力特性(n-type)

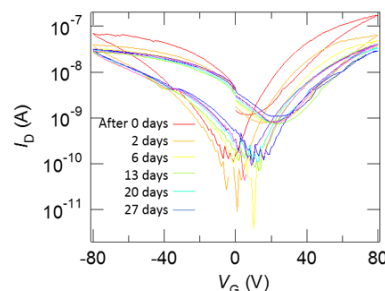


図5 FET特性の時間依存性

## 【文献】

- [1] T. Kadoya, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17818 (2013).
- [2] (a) S. Tamura, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 063305 (2013). (b) S. Tamura, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 023301 (2014). (c) T. Kadoya, et al., *submitted*.
- [3] L. Qui, et al., *Chem. Commun.*, **48**, 12225 (2012)
- [4] S. Hünig, et al., *Liebigs Ann. Chem.*, 1090 (1976)
- [5] L. Zhu, et al., *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 14150 (2014).
- [6] Y. Takahashi, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073504 (2006).