

3P037

## 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 2

(東工大院・理工<sup>1</sup>、兵庫県立大・物質理<sup>2</sup>、東大物性研<sup>3</sup>) ○藤末 智夏<sup>1</sup>,  
角屋 智史<sup>2</sup>, 東野 寿樹<sup>3</sup>, 川本 正<sup>1</sup>, 森 健彦<sup>1</sup>

## Structure and physical properties of charge-transfer salts using dibenzopyrrolopyrrole 2

(Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, University of Hyogo<sup>2</sup>, The University of Tokyo<sup>3</sup>) ○Chika Fujisue<sup>1</sup>,  
Tomofumi Kadoya<sup>2</sup>, Toshiki Higashino<sup>3</sup>, Tadashi Kawamoto<sup>1</sup>, and Takehiko Mori<sup>1</sup>

【背景】 これまでに、当研究室ではトランジスタ材料であったドナー分子ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)(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た[1]。このように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が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 と似た骨格を持つトランジスタ材料のドナー分子ジベンゾピロロピロール(DBPP)を用いて電荷移動錯体の開発を試みた。その結果、アクセプターにジメチルジシアノキノンジイミン(DMDCNQI)を用いることで(DBPP)(DMDCNQI)が形成された(図 1)。構造解析の結果、(DBPP)(DMDCNQI)は、交互積層構造を持つことがわかった。近年、交互積層型の電荷移動錯体は理論計算において電子とホールの両方がキャリアとなるアンバイポーラ特性を示す可能性があることが報告されている[4]。実際に、過去の交互積層型構造を持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特性が実現されている[5]。前回の発表では電荷移動錯体(DBPP)(DMDCNQI)の薄膜トランジスタを作製し、その FET 特性評価の結果を報告したが[6]、今回はこの電荷移動錯体の単結晶トランジスタを作製し、その特性評価を行ったので結果を報告する。

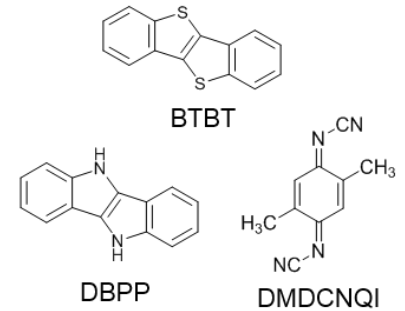


図1 分子構造

【実験】 ドナー分子DBPPを既知の方法を用いて合成した[3]。DBPPを25 mg、DMDCNQIを30 mgそれぞれアセトニトリルに溶解させて2種類のアセトニトリル飽和溶液を作製し、それを攪拌しながら混合したところ、黒色針状結晶(DBPP)(DMDCNQI)を得た。薄膜トランジスタはテトラテトラコンタン(TTC)処理したSiO<sub>2</sub>上に(DBPP)(DMDCNQI)を蒸着して作成した。今回の実験では、SiO<sub>2</sub>基板とポリメチルメタクリレート(PMMA)処理したSiO<sub>2</sub>基板それぞれに単結晶(DBPP)(DMDCNQI)を貼り付けた後に電極としてカーボンペーストを用いて単結晶を固定し、2種類の単結晶トランジスタを作製した。また、それらのデバイスの特性評価を行い、前回作製した薄膜トランジスタの結果と比較した。

【結果と考察】 (DBPP)(DMDCNQI)の結晶構造を図 2 に示す。分子は *a* 軸方向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構造である[6]。(DBPP)(DMDCNQI)を用いた薄膜トランジスタ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特性を示し、電子とホールの移動度はそれぞれ $\mu_e = 6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\mu_h = 6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった(図 3, 4)。今回作製した Bare 基板を用いた単結晶トランジスタ

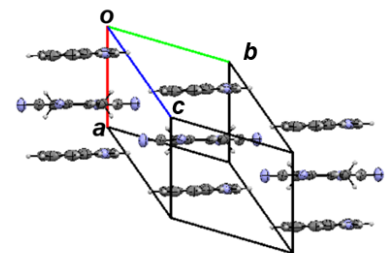


図2 (DBPP)(DMDCNQI)の結晶構造

タでは n 型特性を示し、p 型特性はほとんど見られなかった(図 5)。移動度は $\mu_e = 0.023 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり前回報告した移動度よりも 2 桁近く向上した。PMMA 処理を施した基板を用いた単結晶トランジスタはアンバイポーラ特性を示し、電子とホールの移動度はそれぞれ $\mu_e = 4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\mu_h = 9.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (図 6, 7)となり薄膜の移動度よりも高くなった。一般に Bare の  $\text{SiO}_2$  基板は OH 基が電子トラップをつくるため、n 型特性が出にくくなると考えられているが、今回はホール伝導の消滅が見られた。同様に通常は n 型特性が見られるが TTC 上のみでアンバイポーラ特性が見られる例も dicyanomethylene terthiophene で報告されている[7]。

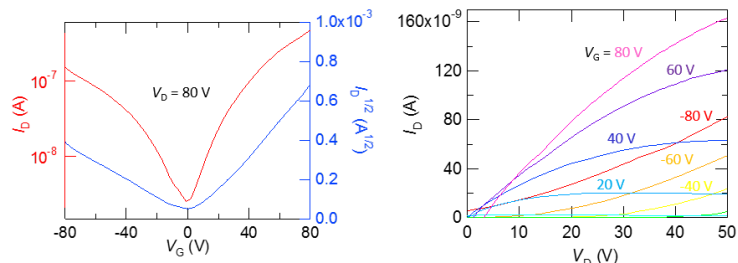


図3 薄膜トランジスタ(TTC)の伝達特性(n-scan)

図4 薄膜トランジスタ(TTC)の出力特性(n-scan)

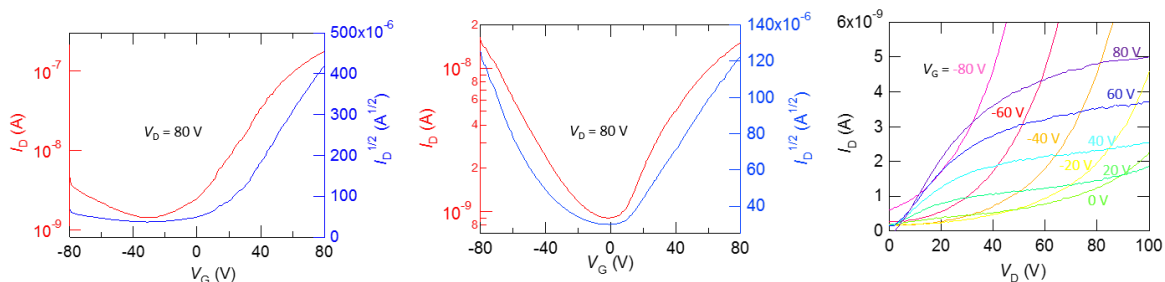


図5 単結晶トランジスタ(Bare)の伝達特性(n-scan)

図6 単結晶トランジスタ(PMMA)の伝達特性(n-scan)

図7 単結晶トランジスタ(PMMA)の伝達特性(n-scan)

## 【文献】

- [1] T. Kadoya, M. Ashizawa, T. Higashino, T. Kawamoto, S. Kumeta, H. Matsumoto and T. Mori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17818 (2013).
- [2] (a) S. Tamura, T. Kadoya, T. Kawamoto, and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 063315 (2013). (b) S. Tamura, T. Kadoya, and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 023301 (2014). (c) T. Kadoya, S. Tamura, and T. Mori, *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 23139 (2014).
- [3] L. Qui, C. Yu, N. Zhao, W. Chen, Y. Guo, X. Wan, R. Yang and Y. Lin, *Chem. Commun.*, **48**, 12225 (2012).
- [4] L. Zhu, Y. Yi, A. Fonari, N. S. Corbin, V. Coropceanu and J.-L. Brédas, *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 14150 (2014).
- [5] Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura and G. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073505 (2006).
- [6] 藤末 智夏, 角屋 智史, 東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦, 分子科学討論会 広島 (2014) 1P059.
- [7] T. Higashino, J. Cho, and T. Mori, *Appl. Phys. Express*, **7**, 121602 (2014).