

キノイド構造を有するベンゾジピロリドン誘導体の物性と電界効果トランジスタ特性

¹東工大・物質理工

○小原章宏¹, 長谷川司¹, 芦沢実¹, 松本英俊¹

Physical properties and field-effect-transistor performances of benzodipyrrolidone derivatives containing quinoidal structure

○Akihiro Kohara¹, Tsukasa Hasegawa¹, Minoru Ashizawa¹, Hidetoshi Matsumoto¹

¹ School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 In order to realize air-stable n-type organic semiconductors, low-lying LUMO level is required. We focused on Benzodipyrrolidone derivative (BDP) containing *p*-quinodimethane structure that is useful electron-accepting part. In addition, we also focused on Dipyrrolopyrazinedione derivative (PzDP), in which carbon atoms of *p*-quinodimethane unit are replaced with more electronegative nitrogen atoms, leading to further reducing the LUMO level. In this work, we examined the influence of nitrogen replacement in the *p*-quinodimethane structure from perspective of molecular structures, electronic properties, and field-effect-transistor performances of BDP and PzDP.

【序】有機半導体は有機電界効果トランジスタ(OFET)の活性層に用いられており、ホール輸送性の p 型半導体に比べて、大気下で安定に駆動する電子輸送性の n 型半導体の報告は少なく、新規な n 型骨格の開発が求められている。大気下で安定に駆動するためには、大気中の酸素や水による電子のトラップを防ぐために LUMO 準位を下げ、効率的な電子輸送パスを形成する分子設計が必要である。キノイド構造からなるキノジメタン骨格は高い電子受容性を示す平面骨格であり、LUMO 準位を下げ、分子の平面性を向上させる。さらに、大気下で安定に駆動する LUMO 準位 (-4.0 eV 以下) を実現するために、キノジメタン骨格中の炭素原子をより電気陰性度の高い窒素原子で置換したジピロロピラジンジオン骨格に着目した。本研究では、ベンゾジピロリドン誘導体(BDP)およびジピロロピラジンジオン誘導体(PzDP)(Fig. 1)を合成し、電子物性、キャリア輸送特性に及ぼす窒素原子導入の効果を調べた。

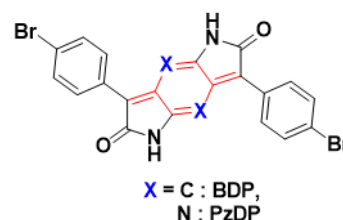


Fig. 1. Molecular Structure.

【実験】 BDP および PzDP は既報[1][2]に従って合成した。DMF を溶媒とする溶液法から PzDP の単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行った。また DFT 計算(B3LYP/6-31G(d, p))により分子の最適化構造と電子構造を見積もった。さらに溶媒に DMF を用いた、サイクリックボルタンメトリー(CV)法により酸化還元特性を、紫外可視吸収(UV-vis)スペクトル測定により光学特性を調べた。キャリアの輸送特性は、TTC(tetratetracontane)を製膜した SiO₂/Si 基板上に BDP および PzDP を真空蒸着法で製膜し、金電極を蒸着することでボトムゲート/トップコンタクト型の OFET を作製して調べた。測定は真空下および大気下で行い、さらに大気下で2か月間保存した輸送特性の変化を調べた。また薄膜の面外方向の XRD 測定、GIWAXS 測定、AFM 測定を行い、薄膜構造および薄膜のモルフォロジーを調べた。

【結果・考察】 DFT 計算により, BDP においては中央のベンゾジピロリドン骨格とフェニル基との二面角は 35° であるのに対して, PzDP においては, 中央のジピロロピラジンジオン骨格とフェニル基は共平面構造をとることが示された. さらに BDP に比べて, PzDP では窒素原子の導入により LUMO 準位が下がることが示唆された. CV 測定の結果から, PzDP は大気下で安定に駆動する目安程度の LUMO 準位 -4.01 eV を持つこと, また PzDP は BDP に比べて狭いエネルギーギャップを持つことが明らかになった (Table 1). これは電気陰性度の高い窒素原子導入の効果によるものと考えられ, これらの結果は DFT 計算の結果と一致する.

Table 1. Optical and electrochemical properties.

	λ_{\max} [nm]	λ_{onset} [nm]	$E_g^{\text{opt, onset}}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_g^{\text{CV, onset}}$ [eV]
BDP	460	496	2.38	-5.51	-3.76	1.75
PzDP	483	561	2.21	-5.39	-4.01	1.38

DMF 溶液から得た PzDP の単結晶の空間群は triclinic P(-1) であり, PzDP の半分子と DMF の 1 分子が結晶学的に独立である. したがってユニットセルは PzDP を 1 分子と DMF を 2 分子含む. BDP の単結晶構造と比較して [1], 中央のキノイド骨格の炭素原子を窒素原子に置き換えることで PzDP 分子は平面構造をとることが示された. また PzDP 分子は c 軸方向にスリップスタックを形成する. さらに, フェニル基上の Br 原子は分子間の Br \cdots Br 相互作用を介したネットワーク構造を構築する.

薄膜の面外方向の XRD 測定および GIWAXS 測定の結果から, PzDP は BDP よりも高い結晶性を有することが示された. これは PzDP 分子の高い平面性によるものと考えられる.

BDP, PzDP を用いた OFET はともに電子輸送性の n 型特性を示すことが明らかになった (Table 2). 真空下において, 閾値電圧 V_{th} は BDP では 40 V に対し, PzDP では 22 V と減少した. これは窒素原子を導入したことによって LUMO 準位が低下し, 金の仕事関数 (-5 eV 付近) と近くなったため, 電子注入が起こりやすくなったためだと考えられる. 大気下において, BDP は電子移動度が減少したのに対し, PzDP では同等な値を維持した. また, 大気下で 2 か月間保存した後のトランジスタ特性を比較すると, BDP と比べて PzDP は性能を維持し, 窒素原子の導入によって大気下で安定な電子輸送特性を示すことが明らかになった.

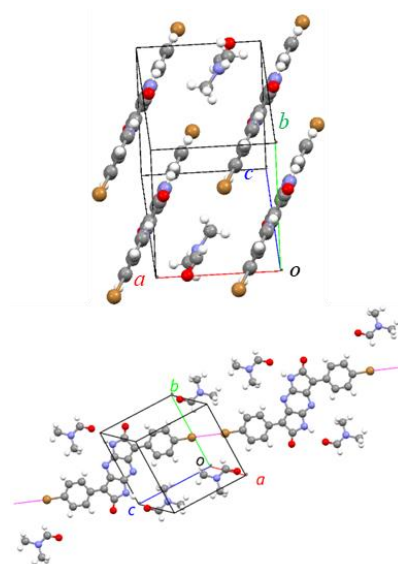


Fig. 2. Crystal structure of PzDP.

Table 2. OFET characteristics.

	in vacuo			in air			in air (2 months later)		
	μ_e [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	μ_e [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	μ_e [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
BDP	4.3×10^{-3}	40	10^4	1.3×10^{-3}	46	10^4	1.4×10^{-4}	77	10^1
PzDP	4.5×10^{-3}	22	10^4	4.3×10^{-3}	25	10^4	3.3×10^{-3}	45	10^3

【参考文献】

[1] Cui, W. *et al. Macromolecules* **44**, 7869 (2011).

[2] W. Hong *et al. Chem. Commun.* **49**, 484 (2013).