

長鎖アルキル基を有する層状結晶性 BBT 系有機半導体の開発

Development of Layered-Crystalline BBT-Based Semiconductors with Long Alkyl Chain

産総研 FLEC¹, 東大院工², °東野 寿樹¹, 荒井 俊人², 長谷川 達生²

AIST-FLEC¹, Univ. of Tokyo², °Toshiki Higashino¹, Shunto Arai², Tatsuo Hasegawa²

E-mail: t-higashino@aist.go.jp

塗布型有機半導体では、溶媒への可溶性を高めるため、 π 共役骨格をアルキル鎖で修飾することが一般的に行われる。最近、これらアルキル鎖による置換が、高性能な有機薄膜トランジスタ (TFT) を得る上で本質的な、優れた層状結晶性の発現と深く関連していることが明らかになってきた。これまでに、BTBT 系 π 共役骨格を鎖長の異なるアルキル基によって対称/非対称に置換する系統的な実験/理論的研究から、比較的長いアルキル鎖の導入により、アルキル鎖どうしの引力相互作用による層形成が促され、TFT 構築に理想的な π 共役骨格による層状ヘリンボーン構造が得られることが明らかになっている[1]。この指針にもとづく材料開発として、我々は、BTBT 骨格の π 共役系を拡張させた benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[*b*]benzothiophene (BBBT) 骨格を対象とし、長鎖アルキル基を有する対称置換誘導体 (diC10-BBBT) および非対称置換誘導体 (Ph-BBBT-C10) を合成し、その TFT 特性について前回報告した[2]。今回は、これら BBT 系材料の結晶構造における置換基効果について詳細を報告する。

BBBT 誘導体の結晶構造を Fig. 1 に示す。長鎖アルキル基を有する diC10-BBBT と Ph-BBBT-C10 はいずれも層状ヘリンボーン構造を形成している。これは、大きなスリップをとまなう無置換 BBT のヘリンボーン構造[3a]や一次元的な π スタック構造をとる diC4-BBBT[3b]とは対照的であり、長鎖アルキル置換による効果と考えられる。これにより、diC10-BBBT と Ph-BBBT-C10 では分子間の密な S...C 短距離接触が誘起されている。さらに両者を比較すると、ヘリンボーンの T 字の位置関係にある分子のなす角度が大きく異なっている。これは、独自にヘリンボーン構造を形成する Ph 基の有無が関連していると考えられる。また、この T 字関係にある分子は、diC10-BBBT では 2 回らせん軸、Ph-BBBT-C10 では映進面の対称性で紐付けられているが、後者の特徴は、BTBT, DNTT, DNBDT などの高移動度材料と同様である点が興味深い。これらの特徴を踏まえつつ、結晶構造-TFT 特性の相関について議論を行う。

[1] a) S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809; b) H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1245.

[2] 東野ら, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会。

[3] a) H. Ebata *et al.*, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4499; b) P. Gao *et al.*, *Chem. Commun.* **2008**, 1548.

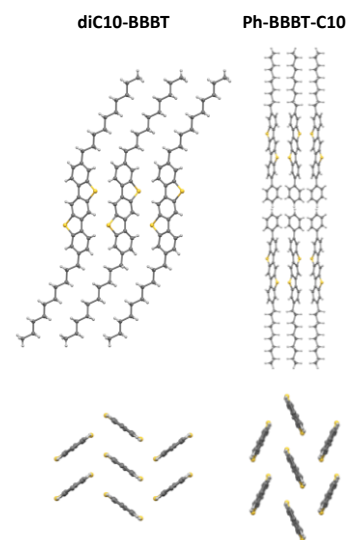
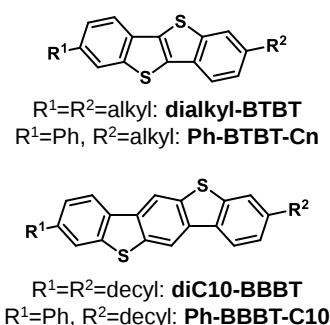


Fig. 1 Crystal structures of **diC10-BBBT** and **Ph-BBBT-C10**, viewed along the stacking direction (top) and the molecular long axis (bottom: Ph and alkyl groups are omitted for clarity.).