テトラチエノアセンジオン骨格を有するπ共役系ポリマーの合成 と物性

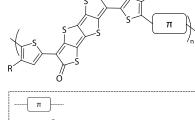
(広大院先進理工) ○岩﨑 優佳・三木江 翼・尾坂 格 Synthesis and properties of π -conjugated polymers based on tetrathienoacenedione (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Yuka Iwasaki, Tsubasa Mikie, Itaru Osaka

Thienoquinoid end-capped with ketone groups (thienoquinoid-diones) are interesting building units for electron-transporting materials since they offer deep frontier molecular orbital energy levels. Indeed, π -conjugated polymers based on fused-ring thienoquinoid-diones such as benzodithiophenedione and dithienobenzodithiophenedione show deep lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels and relatively high electron mobilities. Here, we designed and synthesized a series of π -conjugated polymers based on tetrathienoacenedione (TTAD), a novel fused-ring thienoquinoid-dione. The polymers exhibited LUMO energy levels of below -4.0 eV, which originates in the high electron deficiency of TTAD. In addition, the polymers showed a highly crystalline nature in thin films due to the high backbone coplanarity as well as the strong π - π interaction. We also fabricated transistor devices using the TTAD-based polymers, which exhibited n-type behavior with relatively high electron mobilities around 0.3 cm² V⁻¹ s⁻¹.

Keywords: π -Conjugated polymers; Quinoid; Charge carrier transport; Organic field-effect transistors; n-Type organic semiconductors

ケトンを末端に有するチエノキノイドは、深い分 子軌道エネルギー準位を有することから、電子輸送性 材料の有用なビルディングユニットである。当研究室 では、これまでに縮環構造を有する種々のチエノキノ イド骨格を基調とした π 共役系ポリマーを合成し、そ れらが深い LUMO 準位に起因して良好な電子移動度 を示すことを報告している 1-4)。

本研究では、新規縮環チエノキノイド骨格である テトラチエノアセンジオン(TTAD)とそれを有する Figure 1. Chemical structures of ポリマーを合成し、その物性を評価した(Figure 1)。



TTAD-based polymers.

TTAD 系ポリマーは、-4.0 eV と深い LUMO 準位を示した。また、これらのポリマー は高い共平面性と強い π-π相互作用により結晶性の高い薄膜を形成した。さらに、 TTAD 系ポリマーを半導体層に用いた有機電界効果トランジスタにおいては、単極性 のn型特性を示し、約 $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高い電子移動度を示した。

1) J. Mater. Chem. C, 2020, 8, 14262. 2) J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 2307. 3) J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 7725. 4) Chem. Mater, 2021, 33, 8183.