

非対称置換型 BTBT 誘導体の単結晶構造解析

Crystal Structure Analyses of Asymmetrically substituted BTBT derivatives

産総研¹, KEK 物構研 PF/CMRC², 東大工³ ○峯廻 洋美¹, 井上 悟¹, 山田 寿一¹,熊井 玲児², 田中 睦生¹, 長谷川 達生^{1,3}AIST¹, KEK-IMSS-PF/CMRC², U. Tokyo³ ○Hiromi Minemawari¹, Satoru Inoue¹,Toshikazu Yamada¹, Reiji Kumai², Mutsuo Tanaka¹, Tatsuo Hasegawa^{1,3}

E-mail: minemawari-rom@aist.go.jp

ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) を母骨格とする BTBT 系有機半導体は、溶液プロセスやインクジェット印刷法によって高性能薄膜トランジスタを作製できることから、プリンテッドエレクトロニクス向け半導体の最有力候補の一つである。これまで、BTBT 母骨格に対称的な分子置換を施す材料開発が主として行われてきたが、我々は、非対称な分子置換によって、より高い自由度で印刷適応性や構造安定性を設計できると考え、置換基と結晶構造や半導体特性等との相関について系統的な評価を進めている[1,2]。今回、置換基の体積が比較的小さいいくつかのモノ置換体の単結晶構造解析に成功し、従来の BTBT 系有機半導体とは大きく異なる特徴的な結晶構造が見られることが分かったので報告する。

図 1 に、炭素鎖長 C2 のアルキル鎖で単置換した monoC2-BTBT の結晶内の分子パッキングの様子を示す。全ての分子の長軸は[1 0 1]方向を向いているが、隣接分子どうしは置換部位に関して互いに逆配向しており、*ab* 面内にアルキル鎖の薄い層 (図左点線部) をなすように積層していることがわかった。分子長軸に沿った方向から見ると分子はヘリンボーン型に配列しているが (図右)、分子長軸は層に垂直な *c* 軸に対し大きく傾いており、分子長軸に半分子程度ずれた分子間接触が交互に現れる構造を取る。実際、分子軌道計算から分子間相互作用が結晶内で 3 次元的に広がっていることが確かめられた。一方 monoC3-BTBT では、結晶内の全ての分子が同じ配向を示し結晶全体が分極を持つ特異な層状結晶構造が得られること、さらに monoBr-BTBT では、互いに逆配向した 2 分子の対を単位とするヘリンボーン型構造を取ることも等が明らかになった。これらの結果をもとに、BTBT 系有機半導体の結晶構造を決定する因子について総合的な議論を行う。

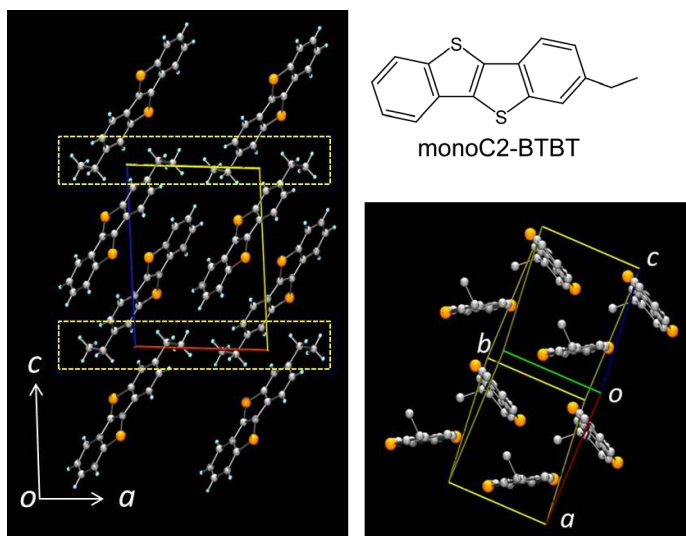


図 1. monoC2-BTBT の結晶構造。

[1] 峯廻ら、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 17a-C5-5 (2013).

[2] 峯廻ら、第 35 回応用物理学会春季学術講演会 20a-E3-4 (2014).