

# (モノ／ジ-) アルキル置換 BTBT 有機半導体における分子間力と $\pi$ 電子軌道間移動積分の相関：単結晶構造解析による系統的評価

## Correlation between Intermolecular Forces and $\pi$ -electron Transfer Integrals in Mono- & Di-alkylated BTBT Organic Semiconductors: Systematic Study Using Single-Crystal Structure Analyses

○峯廻 洋美<sup>1</sup>、井上 悟<sup>1,2</sup>、柴田 陽生<sup>1</sup>、山田 寿一<sup>1</sup>、田中 睦生<sup>1</sup>、熊井 玲児<sup>3</sup>、都築 誠二<sup>1</sup>、  
下位 幸弘<sup>1</sup>、長谷川 達生<sup>1,4</sup> (1.産総研、2.日本化薬、3.KEK 物構研 PF/CMRC、4.東大工)

○Hiromi Minemawari<sup>1</sup>, Satoru Inoue<sup>2</sup>, Yosei Shibata<sup>1</sup>, Toshikazu Yamada<sup>1</sup>, Mutsuo Tanaka<sup>1</sup>, Reiji  
Kumai<sup>3</sup> Seiji Tsuzuki<sup>1</sup>, Yukihiro Shimoi<sup>1</sup>, Tatsuo Hasegawa<sup>1,4</sup>

(1.AIST, 2.Nippon Kayaku, 3.KEK-IMSS-PF/CMRC, 4.Univ. Tokyo)

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

有機半導体では、基本となる  $\pi$  電子骨格への多彩な化学修飾によって、溶解性・製膜性・化学的／熱的安定性・半導体特性などが大きく変化することが知られる。しかしながら、有機薄膜トランジスタ (OTFT) において、移動度などの半導体特性を決定づける層状結晶性や分子パッキング様式が、各種の分子置換によりどのような影響を受けるのかについては、未だ系統的理解は得られていない。これまでわれわれは、優れた OTFT を与えるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体を対象として、単結晶構造解析により、置換したアルキル鎖長に伴う結晶構造の系統的变化を調べる研究に取り組んできた[1,2]。今回、モノアルキル BTBT、およびジアルキル BTBT について、分子パッキング構造のアルキル鎖長依存性の全体像をほぼ明らかにするとともに、密度汎関数法を用いた詳細な分子軌道計算により、各分子パッキング構造を成り立たせる隣接分子間の分子間力と、半導体特性を決定づける隣接分子間の  $\pi$  電子軌道間移動積分との相関を明らかにしたので報告する。

単結晶および粉末試料の X 線回折実験により、モノアルキル体  $C_n$ -BTBT では  $n \geq 4$  の鎖長において、フェニルアルキル体 Ph-BTBT- $C_n$  ( $n \geq 5$ ) と同様な 2 分子層構造[1,2]による層状結晶を形成することが分かった (図 1(a))。一方、ジアルキル体 di $C_n$ -BTBT では  $n \geq 6$  の鎖長において、アルキル鎖層と  $\pi$  電子骨格層が分離した層状結晶が得られることが分かった。各結晶構造解析の結果をもとに、隣接分子間の分子間力 (Gaussian09 プログラム(B97D/6-311G\*\*))、基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正) と HOMO 軌道間移動積分 (ADF program package) を計算した結果の一部を図 1(b) に示す。この結果から、分子層内のヘリンボーン配列内の分子間力は各隣接分子間で鎖長によらずほぼ等方的であり、これらの結晶において、2 次元性の高い層状結晶が得られることと一致していることが分かった。これに対し、HOMO 軌道間の移動積分は、鎖長が短い場合に face-to-edge 間の積分値が減少し、異方性が顕著になることが分かった。以上の結果は、分子間力と  $\pi$  電子移動積分が異なる異方性を示すこと、またこれがアルキル鎖長によって大きく変化することを示している。

[1] H. Minemawari *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **7**, 091601 (2014). [2] S. Inoue, H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 3809 (2015).

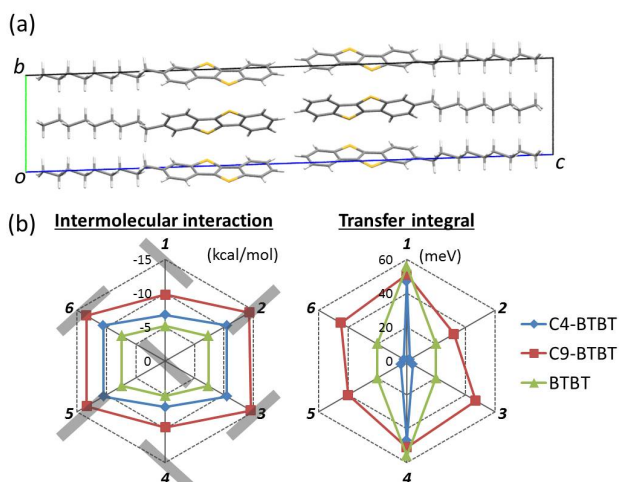


図 1. (a) モノアルキル  $C_n$ -BTBT の分子パッキング構造、(b) モノアルキル体および無置換 BTBT のヘリンボーン配列内における分子間相互作用エネルギーと移動積分値のアルキル鎖長依存性