アルキル鎖により対称/非対称置換した BBBT 系材料の開発と TFT 特性

Development and TFT Properties of Symmetrically/Asymmetrically-Alkylated BBBTs 產総研 FLEC¹,東大院工 ² [°]東野 寿樹 ¹,長谷川 達生 ²

AIST-FLEC¹, Univ. of Tokyo², °Toshiki Higashino¹, 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 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/理論研究から、比較的長いアルキル鎖の導入により、

$$R^1$$
 R^2

R¹=R²=alkyl: **dialkyl-BTBT** R¹=Ph, R²=alkyl: **Ph-BTBT-Cn**

$$R^1$$
 R^2

R¹=R²=decyl: **diC10-BBBT** R¹=Ph, R²=decyl: **Ph-BBBT-C10**

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 構築に理想的な層状へ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]. 一方、上記 BTBT 系材料は熱安定性が必ずしも十分ではないが、他の拡張 π 共役系に関しては、以上の設計思想にもとづく材料開発はほとんど進んでいないのが現状である。また長いアルキル鎖の導入は、液相/液晶状態の発現をも促すため熱安定性とはトレードオフの関係にあるが、その点も明らかではない。本研究では、層状結晶性と熱安定性を両立する材料の開発を目的とし、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)骨格を対象として、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、その熱安定性とトランジスタ特性を評価したので報告する。

BBBT 誘導体は,既報の経路を参考に合成した[2]. 熱物性は示差走査熱量測定(DSC)により評価した.分子両末端にアルキル基を導入した対称置換誘導体(diC10-BBBT)は,3つの相転移ピークを示した.この中で最も低い $100\,^{\circ}$ C 付近の相転移は,dialkyl-BTBT の固相-液晶転移に対応していると考えられる.一方,分子末端にそれぞれフェニル基とアルキル基を導入した非対称置換誘導体(Ph-BBBT-C10)は,2 つの相転移ピークを示した.これらピークはいずれも $200\,^{\circ}$ C 以上で観測され,Ph-BTBT-Cn 誘導体の固相-液晶転移が $150\,^{\circ}$ C 付近に現れることを考えると,Ph-BBBT-C10 は, π 共役骨格の拡張効果によって固体材料としての熱安定性が大きく向上していると考えられる.予備的な測定として, Si/SiO_2 基板上に diC10-BBBT の溶液をブレード掃引することで成膜し金電極をパターニングした BG/TCトランジスタは,移動度 $2\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$ を示した.当日は,結晶構造および Ph-BBBT-C10 のトランジスタ特性を併せて報告する.

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

[2] P. Gao et al., Chem. Commun. 2008, 1548.