

層状結晶性有機半導体の固相-固相転移とアルキル鎖秩序化の役割

Role of Alkyl-Chain Ordering in Solid-Solid Phase Transitions of Layered-Crystalline Organic Semiconductors

東大院工¹, 産総研², 日本化薬³, 埼玉大生命⁴

○荒井 俊人^{1,2}, 井上 悟³, 東野 寿樹², 田中 睦生⁴, 長谷川 達生^{1,2}

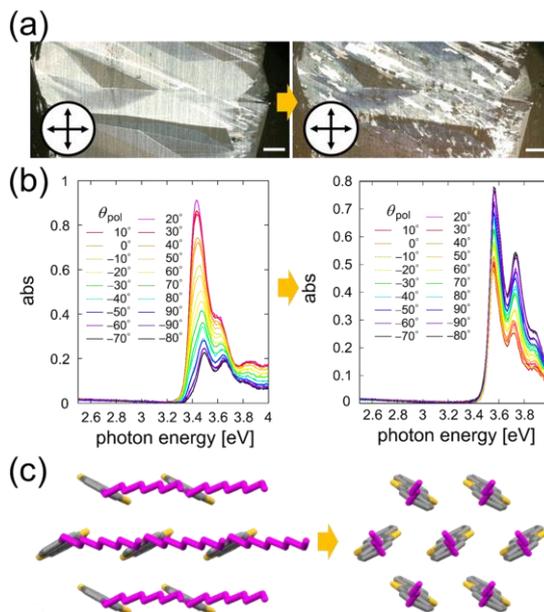
Univ. of Tokyo¹, AIST², Nippon-Kayaku Co. Ltd.³, Saitama Inst. Tech.⁴,

○Shunto Arai^{1,2}, Satoru Inoue³, Toshiki Higashino², Mutsuo Tanaka⁴, Tatsuo Hasegawa^{1,2}

E-mail: arai@ap.t.u-tokyo.ac.jp

高性能な有機薄膜トランジスタ (OTFT) の構築には、 π 電子骨格を持つ分子が 2 次元的に配列した半導体層の形成が欠かせない。ある種の π 電子骨格をアルキル鎖で片側置換した有機分子は、 π 骨格がヘリンボーン型に配列した層とアルキル鎖の秩序層の対が交互に配列した 2 分子膜構造を形成し、これにより高い層状結晶性と高性能 OTFT を得ることができる。これらの 2 分子膜構造は、高温で層構造の組み替えに伴う高次液晶相を発現すること等からも、 π 骨格層とアルキル鎖層という異質な 2 層の配列構造形成に関わる競合が、高い層状結晶性の実現に寄与していると考えられる。本研究では、BTBT を鎖長の異なる直鎖アルキル基で一置換した *mono-C_n-BTBT* ($4 \leq n \leq 14$) を対象に、単結晶薄膜の偏光吸収スペクトルの詳細な測定をもとに、鎖長や昇温によって、層内ヘリンボーン型分子配列構造がわずかに変化する、固相-固相転移を見出したので報告する。

mono-C_n-BTBT ($4 \leq n \leq 14$) の単結晶薄膜は、いずれも石英基板上にブレードコート法により作製した。得られた薄膜のクロスニコル顕微鏡像(図(a)左)から、薄膜が少数の単結晶ドメインからなることを確認した。得られた薄膜を 5 °C/min で加熱し、80 °C に保持したところ、融解することなく結晶相内から新たな結晶ドメインが生じることが観察できた(図(a)右)。これら 2 相で薄膜の厚みはほとんど変化していない。各結晶相における分子配列構造を調べるため、偏光吸収スペクトルの入射偏光角依存性を詳細に測定した(図(b))。その結果、薄膜層内の配列構造がもとの結晶構造からわずかに変化し、アルキル鎖が短い場合にみられる結晶構造と同形の構造に変わっていくことが明らかになった(図(c))。同様の結晶-結晶転移は BTBT 骨格の片側をアルキル基、もう一方をフェニル基で置換した Ph-BTBT-C_n 系でも確認することができた。講演ではこの結晶転移が起こるメカニズムについて議論を行う。



(a) Polarized optical micrographs of a fabricated thin film of *mono-C8-BTBT*. Before annealing (left), and after annealing at 80 °C 210 min (right). The scale bars are 1 mm. (b) Polarized optical absorption spectra of the film shown in Figure (a). (c) Crystal structures of *mono-C_n-BTBTs*. $n = 9$ (right), and $n = 4$ (left).