

モノアルキル BTNT 系の置換位置異性による結晶構造制御と TFT 特性 II

Crystal Structure Control and TFT Characteristics by Substitution Positions in Monoalkylated BTNTs II.

東大院工¹, 産総研², KEK 物構研³, 山大 ROEL⁴, 井上 悟¹, 東野 寿樹²,
 荒井 俊人¹, 熊井 玲児³, 松井 弘之⁴, 都築 誠二², 堀内 佐智雄², 長谷川 達生¹
 U. Tokyo¹, AIST², KEK IMSS³, Yamagata Univ.⁴,
 Satoru Inoue¹, Toshiki Higashino², Shunto Arai¹, Reiji Kumai³, Hiroyuki Matsui⁴,
 Seiji Tsuzuki², Sachio Horiuchi², Tatsuo Hasegawa¹

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

実用的な塗布型半導体として有望な π 縮環化合物では、アルキル鎖置換にもとづく層状結晶性の増強と制御が、優れた製膜性と薄膜トランジスタ (TFT) 特性を得る上で有効なことが明らかになりつつある[1,2]。われわれは前回、著名な π 骨格である BTBT と DNNT のハイブリッド体・BTNT (ベンゾチエノナフトチオフェン) において、 π 骨格末端をアルキル基で置換した *mono*-C8-BTNT の置換位置異性体(Fig.(a))が、いずれも非対称な棒状半導体分子に特有 (かつ最重要) な 2 分子膜型層状ヘリンボーン (*b*-LHB) 構造を形成すること、また溶解性・熱安定性・半導体特性が置換位置に応じた特徴的な変化を示すことを報告した[3]。今回、*mono*-C8-BTNT 系の詳細な結晶構造解析・分子間相互作用計算・単結晶 TFT 特性の評価をもとに、アルキル置換位置の違いが、結晶化エネルギーや半導体特性にもたらす効果の起源を明らかにしたので報告する。

オクチル基の置換位置が異なる 4 種類の *mono*-C8-BTNT (Fig.(a) **1a**, **1b**, **2a**, **2b**) の結晶構造を詳細に検討したところ、 π 骨格どうしの配列構造にはほとんど変化は見られない一方、オールトランス構造をとるアルキル鎖どうしの配列秩序については、 π 骨格長軸の最末端で置換した **1a** と **2a** は、第 2 末端で置換した **1b**・**2b** と比べて秩序性がより高く、結晶構造安定化に寄与することが分かった(Fig.(b))。また単結晶 TFT により見積もった固有移動度は、位置異性体の違いにより 2 倍程度の差が生じることも分かった(Fig.(c))。b-LHB 構造の包括的理解を得るための典型例として、これらの層状結晶性と半導体特性の相関について議論する。

[1] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5050. [2] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809. [3] 井上ら, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019, 19p-PB8-24.

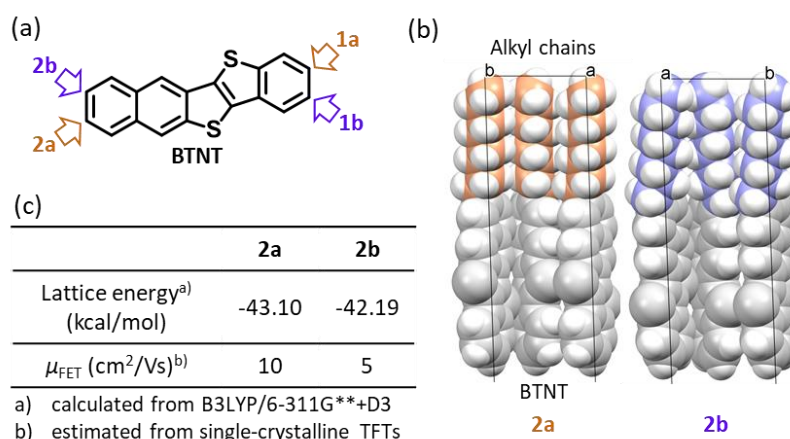


Fig.(a) Chemical structures of *mono*-C8-BTNTs and their substitution positions. (b) Crystal packings of **2a** and **2b**. (c) Calculated lattice energies and device characteristics of **2a** and **2b**.