

長鎖アルキル置換 BBBT 半導体結晶における層状分子配列の構築

Constructing layered molecular packing in long-alkyl-substituted benzobisbenzothiophene (BBBT) semiconductor crystals

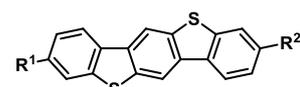
産総研¹, 東大院工², °東野 寿樹¹, 荒井 俊人², 井上 悟², 都築 誠二¹, 下位 幸弘¹,
長谷川 達生², 阿澄 玲子¹

AIST¹, U. Tokyo², °Toshiki Higashino¹, Shunto Arai², Satoru Inoue², Seiji Tsuzuki¹, Yukihiro Shimoi¹,
Tatsuo Hasegawa², Reiko Azumi¹
E-mail: t-higashino@aist.go.jp

塗布型有機半導体において、 π 共役骨格へのアルキル置換が、溶媒溶解性を向上させるだけでなく、塗布成膜過程の長距離秩序形成で本質的な、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、ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 系 π 共役骨格およびその類縁骨格への比較的長いアルキル鎖の導入、ときにフェニル基を伴う非対称置換が、高性能な有機薄膜トランジスタ (TFT) 構築に理想的な、 π 共役骨格による層状ヘリンボーン構造の形成を促すことを見出している[1]。上記設計思想にもとづいて、BTBT 骨格を π 共役拡張させたベンゾビスベンゾチオフェン (BBBT) 骨格について、対称置換体 (diC10-BBBT) および非対称置換体 (Ph-BBBT-C10) を開発し、その熱的性質と TFT 特性を先の当会において報告した[2]。今回、BBBT 系半導体結晶において、既知誘導体の結晶構造を含めて構造比較と分子間力計算を行い、置換基導入に伴う構造変化の起源について調べたので報告する。

BBBT 誘導体の結晶構造を Fig. 1 に示す。無置換体の 2 種の構造多形は、両者とも長軸方向への大きな分子スリップを有しており、BBBT 骨格は非層状の結晶性を有することが伺える[3]。これはブチル置換後も残存するが、デシル置換によって解消され、長鎖アルキル置換が非層状系においても層状秩序形成を促すことを示している。無置換体の構造多形は BBBT 面のなす二面角の大小にあり、ヘリンボーン構造と π スタック構造が競合している[3]。これら構造はブチル置換によって角度のない一次元構造に変化するが、興味深いことに、デシル置換によって、それぞれ層状 π スタック構造と層状ヘリンボーン構造として diC10-BBBT および Ph-BBBT-C10 において再現される。当日は、これら結晶構造から計算した分子間力にもとづいて、分子配列と結晶性状の相互関係などを踏まえ、分子の層状秩序と面内配向を決定づける要因について議論する。

[1] a) S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809; b) H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1245; c) T. Higashino *et al.*, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 453. [2] 東野ら, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, **2019**. [3] a) H. Ebata *et al.*, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4499; b) P. Gao *et al.*, *Chem. Commun.* **2008**, 1548.



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

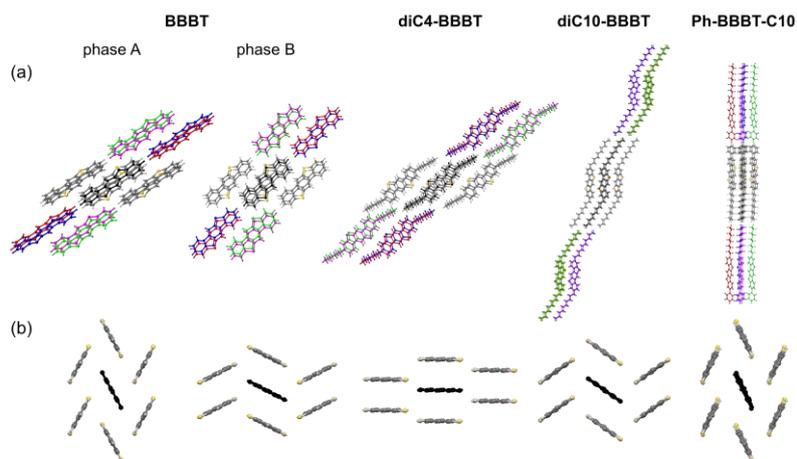


Fig. 1 Molecular arrangements of the unsubstituted BBBT (polymorphic crystal phases A and B), diC4-BBBT, diC10-BBBT, and Ph-BBBT-C10, viewed along (a) the molecular stacking direction and (b) the molecular long axis direction (Alkyl and phenyl groups are omitted for clarity).