新規有機半導体・*p*Tol-BTBT-C$_n$における層状構造の C$_n$偶奇効果

C$_n$ Odd-even Effect of Layer Structures in New Organic Semiconductor, *p*Tol-BTBT-C$_n$

東大院工 [1], 産総研 [2], 埼工大 [3], KEK 物構研 [4], ○井上 悟 [1], 二階堂 圭 [1], 宮田 稜 [1], 東野 寿樹 [2], 田中 睦生 [3], 松岡 悟志 [1], 荒井 俊人 [1], 都築 誠二 [1], 熊井 玲児 [4], 堀内 佐智雄 [2], 長谷川 達生 [1]

U. Tokyo[1], AIST[2], SIT[3], KEK IMSS[4]

○Satoru Inoue[1], Kiyoshi Nikaido[1], Ryo Miyata[1], Toshiki Higashino[2], Mutsuo Tanaka[3], Satoshi Matsuoka[1], Shunto Arai[1], Seiji Tsuzuki[1], Reiji Kumai[4], Sachio Horiuchi[2], Tatsuo Hasegawa[1]

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

ベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）系のπ電子骨格を、長鎖アルキル基とフェニル基で非対称に化学修飾したいくつかの有機分子は、２分子膜型層状ヘリンボーン（*b*-LHB）構造を形成し、TFT 性能の向上に有効な層状結晶性が著しく増強することが報告されている[1,2]。長鎖アルキル基の置換により得られるこれら *b*-LHB 構造では、分子長軸方向が揃った分子層とその逆向きの分子層が、同種の置換基の末端を接触させることで積層するため、置換基末端の様相が積層秩序の形成に重要な役割を担うことが明らかになりつつある[3]。多彩な分子修飾が可能なこれら対置換基の検討を進めるなかで、われわれは、BTBT 骨格を長鎖アルキル基とトリル基で非対称に置換した *p*Tol-BTBT-C$_n$'s が、*b*-LHB 構造だけでなく、各分子層の分子長軸の向きが全て揃った新たな LHB 構造（*pol*-LHB 構造, Fig.）を形成することを見出した。それら構造は、長鎖アルキル基の炭素数の偶奇に応じて変化し、このため溶解性や半導体特性に特徴的な偶奇性が見られることが明らかになった。

アルキル鎖長の異なるトリル-アルキル非対称置換 BTBT（$n = 5$–12）を合成し、それらすべての単結晶 X 線構造解析を行った。$n \leq 8$ では分子長軸を互い違いにして並んだ分子層がアルキル基をかみ合わせて積層することで結晶構造が形成される[4]。これに対し、$n \geq 9$ では、分子長軸が揃った独立性の高い分子層が積層することで LHB 構造を形成することがわかった。さらにその積層様式はアルキル鎖の偶奇に応じて変化し、n が奇数（n = 9, 11）の場合は、トリル基どうし（アルキル基どうし）を向かい合わせた *b*-LHB 構造、また n が偶数（$n = 10,12$）の場合は、*pol*-LHB 構造となることがわかった(Fig.)。特に *pol*-LHB 構造の層状単結晶をチャネルとするトランジスタは、トップコンタクト型及びボトムコンタクト型のいずれも 8 cm^2/Vs 以上という高い電界効果移動度を示すことがわかった。講演では、これら構造の偶奇性が発現する起源と、溶解性や TFT 特性との相関について議論を行う。

[1] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809. [2] H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, 29 1245. [3] 井上ら,第 68 回応用物理学会春季学術講演会,19a-Z18-1, 19a-Z18-2. [4] 二階堂ら,本学術講演会.

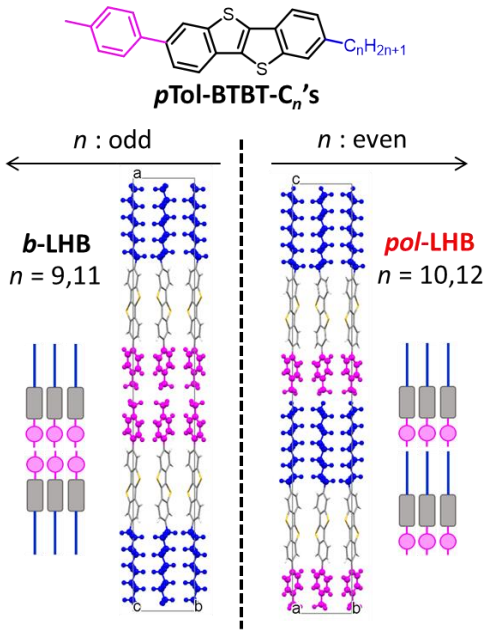

Fig. *b*-LHB and *pol*-LHB crystal packings of *p*Tol-BTBT-C$_n$'s.

© 2021年 応用物理学会