

n 型有機半導体 BQQDI 誘導体の単結晶構造と電子輸送特性

Single-crystal structure and electron-transport properties of n-type organic semiconductors BQQDI derivatives

東大院工¹, 東大院新領域², 筑波大数理³, 北里大理⁴, JST CREST⁵ ○荒井 勇太郎¹, 熊谷 翔平², Craig P. Yu², 石井 宏幸³, 渡辺 豪⁴, 竹谷 純一^{1,2}, 岡本 敏宏^{1,2,5}

School of Eng., Univ. of Tokyo¹, GSFS, Univ. of Tokyo², Univ. of Tsukuba.³, Kitasato Univ.⁴, JST-CREST⁵. ○Yutaro Arai¹, Shohei Kumagai², Craig P. Yu², Hiroyuki Ishii³, Go Watanabe⁴, Jun Takeya^{1,2}, Toshihiro Okamoto^{1,2,5}

E-mail: y-a-8n@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

n 型有機半導体は有機電界効果トランジスタ (organic field-effect transistor, OFET) を用いた相補型集積回路の高集積化・低消費電力化を実現するために必要不可欠な材料である。しかしながら、n 型有機半導体の開発は p 型有機半導体よりも遅れており、p 型有機半導体と同等の電子移動度 (μ) を示す n 型有機半導体を実現するためには、構造-物性相関への理解と分子設計の洗練がより一層求められる。

最近当研究室が報告した n 型有機半導体 benzo[de]isoquinolino[1,8-gh]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI, Fig. 1) 誘導体は、BQQ 骨格内に位置選択的に導入された窒素により隣接分子間で相互作用し、結晶中でブリックワーク構造 (Fig. 2) を形成する。その結果、二次元的な電子輸送パスを形成し、高い μ が観測されている^[1]。ブリックワーク構造内では、側鎖に応じて分子間の電子軌道の重なり (トランスファー積分, t) が変化するため、 μ に影響する。したがって、側鎖と t , μ の関係を調べることで、高移動度 n 型有機半導体の開発に対する知見が得られることが期待される。

代表的な化合物である PhC₂-BQQDI^[1] (Fig. 1) を含む多くの BQQDI 誘導体の結晶構造において、隣接分子間の C-H...O, C-H...N 相互作用が観測されている (Fig. 2)。一方でシクロヘキシル側鎖を導入した Cy₆-BQQDI では、明確な C-H...O, C-H...N 相互作用が見られなかった。これは嵩高いシクロヘキシル基が存在することによるものと考えられる^[2]。シクロヘキシル環上をメチル置換した MeCy₆-BQQDI についても、Cy₆-BQQDI と同様であった。PhC₂-BQQDI はやや一方に偏った t を示す一方で、Cy₆-BQQDI と MeCy₆-BQQDI では等方的な t となった (Fig. 2)。PhC₂-BQQDI は μ が 3 cm²/Vs であるのに対し、MeCy₆-BQQDI は 4 cm²/Vs を示し、等方的な t が高移動度の発現に有用であることが支持された^[3]。また、Cy₆-BQQDI と MeCy₆-BQQDI の結晶構造では BQQ 骨格の配向に静的ディスオーダーが観測された。静的ディスオーダーの無い PhC₂-BQQDI と μ の温度依存性を比較することで、単結晶中の静的ディスオーダーに由来するキャリア散乱の影響が示唆された。

[1] T. Okamoto *et al. Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020).

[2] C.P. Yu *et al. under review*.

[3] S.Fratini *et al. Nat. Mater.* **16**, 998-1002 (2017).

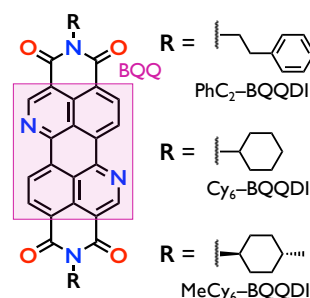


Fig. 1 Chemical structures of BQQDI derivatives

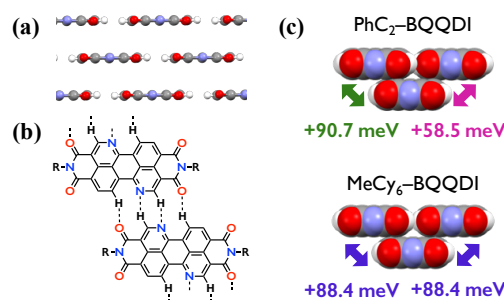


Fig. 2 (a) Illustration of brick-work structure. (b) Intermolecular interactions in typical BQQDI derivatives. (c) Calculated transfer integrals of BQQDI derivatives.