

## PE-BTBT-C<sub>n</sub> 層状結晶性有機半導体における 配向秩序の競合とその制御

### Competition of Orientational Ordering and Their Controlling in Layered Crystalline Organic Semiconductors, PE-BTBT-C<sub>n</sub>'s.

東大院工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 埼玉大<sup>3</sup>, 理研 RSC<sup>4</sup>, 分子研<sup>5</sup>, 総研大<sup>6</sup>, KEK 物構研<sup>7</sup>

○井上 悟<sup>1</sup>, 二階堂 圭<sup>1</sup>, 東野 寿樹<sup>2</sup>, 荒井 俊人<sup>1</sup>, 田中 睦生<sup>3</sup>, 堀内 佐智雄<sup>2</sup>, 高場 圭章<sup>4</sup>,  
眞木 さおり<sup>4</sup>, 米倉 功治<sup>4</sup>, 瀬川 泰知<sup>5,6</sup>, 熊井 玲児<sup>7</sup>, 長谷川 達生<sup>1</sup>

U. Tokyo<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, SIT<sup>3</sup>, RIKEN RSC<sup>4</sup>, IMS<sup>5</sup>, SOKENDAI<sup>6</sup>, KEK IMSS<sup>7</sup>

Satoru Inoue<sup>1</sup>, Kiyoshi Nikaido<sup>1</sup>, Toshiki, Higashino<sup>2</sup>, Shunto Arai<sup>1</sup>, Mutsuo Tanaka<sup>3</sup>,  
Sachio Horiuchi<sup>2</sup>, Kiyofumi Takaba<sup>4</sup>, Saori Maki-Yonekura<sup>4</sup>, Koji Yonekura<sup>4</sup>,  
Yasutomo Segawa<sup>5,6</sup>, Reiji Kumai<sup>7</sup>, Tatsuo Hasegawa<sup>1</sup>

E-mail: [satoru.inoue@ap.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:satoru.inoue@ap.t.u-tokyo.ac.jp)

我々はこれまでに、縮環  $\pi$  電子骨格をアルキル基とフェニル基で非対称に置換した有機半導体が構築する層状ヘリンボーン構造(LHB)に着目し、長鎖アルキル基の層状秩序化が TFT 性能の向上に最適なことを見出してきた[1]。このような層状構造を制御し、優れた印刷プロセス適合性を有する材料を開発すべく、アルキル基の対となる置換基としてより回転自由度の高いフェニルエチニル基(PE 基)を導入した新材料・PE-BTBT-C<sub>n</sub>の検討を進めている[2]。今回新たに、PE-BTBT-C<sub>n</sub>系が置換基の長さによって多彩な層状構造を発現することが分かったので報告する。

短鎖から長鎖にわたる一連のアルキル基 ( $n=4,6,8,10,12$ )を有する PE-BTBT-C<sub>n</sub>の、室温で得られる結晶の単結晶構造解析を行ったところ、層内の配向秩序が異なった様々な層状構造を構築することがわかった(Fig.)。アルキル鎖の長さが PE 基の長さよりも長い場合 ( $L_{PE} < L_{Alkyl}$ ,  $n \geq 8$ )、分子長軸の向きが揃って形成されるヘリンボーン層が、置換基層を向かい合わせて積層した2分子膜型ヘリンボーン構造(*b*-LHB)となる一方で、鎖長が PE 基の長さよりも短い場合 ( $L_{PE} > L_{Alkyl}$ ,  $n = 4$ )、ヘリンボーン層内の分子長軸が互い違いになったアンチパラレル層状構造となった。そして、鎖の長さが PE 基の長さと同じした場合 ( $n = 6$ )、層内の長軸方向が無秩序になった、ディスオーダー型のヘリンボーン構造(*d*-LHB)となった。以上のように、回転自由度の高い PE 基を有する非対称有機半導体系では、層内配向の異なる様々な層状結晶が競合しており、その結晶構造は置換基の長さの差によって決定されていることがわかった。本講演では、熱分析や粉末 X 線回折の結果も含め、PE-BTBT-C<sub>n</sub>の層状構造の全貌を報告する。[1] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809. [2] 二階堂等 第 81 回応用物理学会 秋季学術講演会 9a-Z11-2.

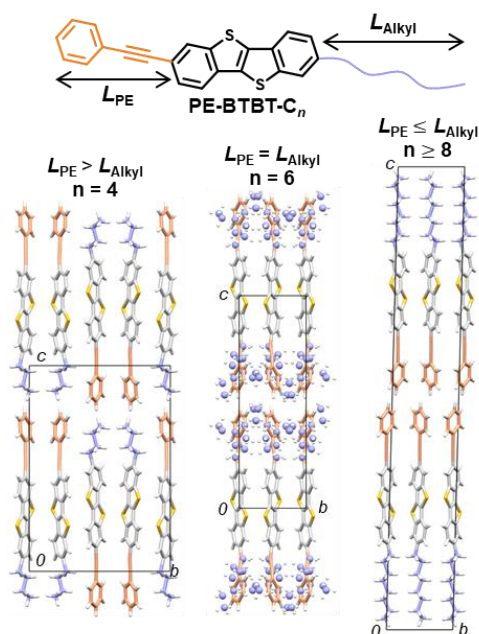


Fig. Chemical structures of PE-BTBT-C<sub>n</sub> and their crystal packings with  $n = 4$  (left),  $n = 6$  (center), and  $n \geq 8$  (right).  $L_{PE}$  and  $L_{Alkyl}$  are the length of substituents, respectively.