

2 分子膜型有機半導体におけるアルキル側鎖の再配列に伴う結晶多形転移

Polymorphic transformation triggered by the rearrangement of alkyl-side chains in molecular bilayer-type organic semiconductors

東大院工¹, 埼玉大生命², 岡大自然科学³, KEK 物構研⁴

○荒井 俊人¹, 田中 睦生², 井上 悟¹, 近藤 隆祐³, 熊井 玲児⁴, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, Saitama Inst. Tech.², Okayama Univ.³, KEK IMSS⁴, ○Shunto Arai¹, Mutsuo Tanaka²,

Satoru Inoue¹, Ryusuke Kondo³, Reiji Kumai⁴, Tatsuo Hasegawa¹

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

塗布型有機薄膜トランジスタ(OTFT)用半導体として、 π 共役骨格を直鎖アルキル基で置換することで製膜性や半導体特性を改良した材料が幅広く用いられている。これまでに、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)をはじめとする π 共役骨格の片側に比較的長いアルキル鎖を導入することで、高性能 OTFT 構築に理想的な2分子膜型層状ヘリンボーン構造が得られることが明らかとなっている[1, 2]。これら2分子膜型半導体では、 π 骨格層とアルキル鎖層という異質な2つの配列秩序形成の競合が、高い層状結晶性の実現に寄与していると考えられる。OTFT 性能向上に向けて、分子層内の π 軌道間の重なりを増強させるなど、これら分子配列構造のさらなる理解と制御が必要である。最近、我々はBTBTを直鎖アルキル基で一置換した *mono-C_n-BTBT* ($4 \leq n \leq 16$) を対象とし、アルキル鎖長の変化に伴い、結晶構造が $n \leq 7$ (Cryst. I 相) と $n > 7$ (Cryst. II 相) で変化する結晶多形転移を見出した[3]。本研究では、この *mono-C_n-BTBT* 系において、温度変化により上記の2相の間を行き来する結晶多形転移を新たに見出したので報告する。

mono-C_n-BTBT の単結晶薄膜は、ブレードコート法により作製した。得られた薄膜のクロスニコル顕微鏡像から、薄膜の単結晶性を確認した。この薄膜を偏光顕微鏡観察下で 100 °C に加熱し温度を保持したところ、融解することなく結晶相内から新たな結晶ドメインが生じる様子が観察された(図 1)。この相転移は吸熱ピークを伴っており(図 2(a))、X線回折、及び偏光吸収スペクトルから、Cryst. II 相から Cryst. I 相への転移であることが確認された。各鎖長による相変化の様子を図 2(b) に示す。昇温に伴う結晶多形転移は $n = 8-11$ の鎖長領域でのみ観測され(赤線部)、また高温の Cryst. I 相が室温への降温後も保持される挙動も観測された。一方 $n > 11$ では異なる結晶相への相変化は見られなかった。また得られた Cryst. I と Cryst. II の結晶構造に対応する OTFT 特性を $n = 4, 9$ の単結晶薄膜を用いて調べたところ、 $n = 9$ の薄膜では移動度が $n = 4$ の場合の 10 倍程度高く、長鎖アルキル置換が OTFT 性能の向上に有効であることが明らかになった。講演では、結晶多形転移が生じる機構や、結晶構造と OTFT 性能の相関を議論する。

[1] H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 1245 (2017)., [2] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 3809 (2015)., [3] S. Arai *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1906406 (2020).

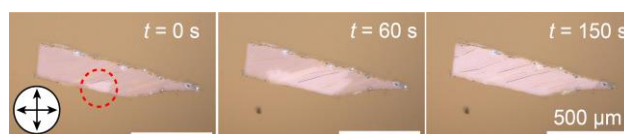


Fig 1. Polarized optical micrographs of a fabricated thin film of *mono-C₁₁-BTBT*. The temperature was kept at 100 °C. The scale bars are 500 μ m.

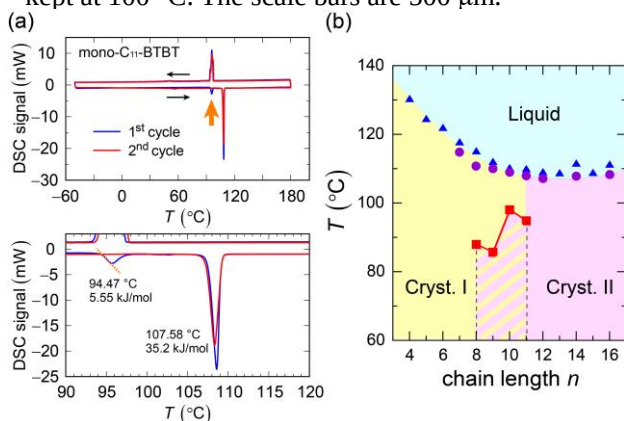


Fig 2. (a) DSC charts of *mono-C₁₁-BTBT*. The bottom figure shows an enlarged image. (b) The phase diagram obtained from DSC measurements.