

## 液晶性半導体 PE-BTBT- $C_n$ の混合誘起配向秩序化と相競合の解析

### Mixing-Induced Orientational Ordering and Thermal Analysis of Phase Competitions in Liquid-Crystalline Semiconductor, PE-BTBT- $C_n$

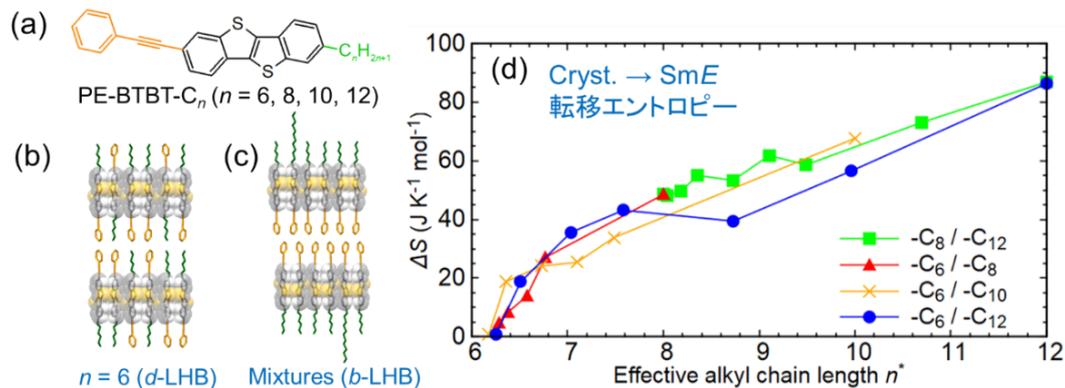
東大院工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, KEK 物構研<sup>3</sup>, <sup>○</sup>(M2)二階堂圭<sup>1</sup>, 井上悟<sup>1</sup>, 東野寿樹<sup>2</sup>, 熊井玲児<sup>3</sup>,  
松岡悟志<sup>1</sup>, 荒井俊人<sup>1</sup>, 長谷川達生<sup>1</sup>

U. Tokyo<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, KEK IMSS<sup>3</sup>, <sup>○</sup>K. Nikaido<sup>1</sup>, S. Inoue<sup>1</sup>, T. Higashino<sup>2</sup>, R. Kumai<sup>3</sup>,  
S. Matsuoka<sup>1</sup>, S. Arai<sup>1</sup>, T. Hasegawa<sup>1</sup>

E-mail: nikaido@hsgw.t.u-tokyo.ac.jp

薄膜トランジスタ (TFT) の構築に適した高い層状結晶性を示す各種有機半導体の開発が、近年大きく進展している。これら多くは優れた TFT 特性を示すとともに、高温で、分子の配向秩序に関わる各種液晶相を発現する[1]。液晶相は、溶液プロセスによる結晶性半導体薄膜の形成過程に深く関与することが指摘されており[2]、その機構解明をもとに高性能半導体層の形成を制御する手法の確立が期待される。表題の PE-BTBT- $C_n$  (図 a) は、液晶相と高秩序な結晶相の競合が顕著に現れる新規の系であり、置換基であるフェニルエチニル (PE) 基とアルキル ( $C_n$ ) 基の長さがほぼ等しいとき ( $n = 6$ )、分子長軸方向が無秩序で液晶凍結相とみなせる特異な層状ヘリンボーン ( $d$ -LHB) 構造を発現する[3]。前回までに、 $n = 6$  に対し少量の長鎖分子 ( $n \geq 8$ ) を混合することで、 $d$ -LHB 構造から  $b$ -LHB 構造 (図 c) への高秩序化と、それに伴う TFT の移動度向上が見られることを報告した[4]。今回、PE-BTBT-( $C_m$ /- $C_n$ ) 混合系の粉末 X 線回折、示差走査熱量測定 (DSC) による詳細な解析をもとに、アルキル鎖の運動自由度が支配する相競合の全貌について報告する。

図 d は、再結晶により得られた混合系結晶粉末の DSC による測定結果である。固相 ( $b$ -LHB) からスメクチック  $E$  (Sm $E$ ) 相への転移に伴う、エントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を平均鎖長 ( $n^* = (1 - x)m + xn$ ,  $x$  は長鎖分子のモル分率) に対して示している。これより混合に用いるアルキル鎖長によらず、 $n^*$  の減少に伴い  $n^* \approx 6.2$  で  $\Delta S$  がゼロとなり、 $n^* \leq 6.2$  では  $d$ -LHB 相の発現とともに Sm $E$  相への転移が消失することが分かった。講演では上記の結果に基づき、 $n^*$  に対する Sm $E$  相の熱力学的安定性に着目し、溶液プロセスによる特徴的な秩序/無秩序相の形成機構について議論する。  
[1] H. Iino *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 6828 (2015). [2] M. Yoneya *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 8796 (2017). [3] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* (2021) DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02793. [4] 二階堂他、2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会 19a-Z18-3.



**Fig.** (a) Chemical structure of PE-BTBT- $C_n$ . (b, c) Schematics for the disordered layered herringbone ( $d$ -LHB) phase of PE-BTBT- $C_6$  and bilayer type LHB ( $b$ -LHB) phase of the mixtures. (d) Transition entropy from crystal phase to smectic  $E$  (Sm $E$ ) phase plotted as a function of the effective alkyl chain length  $n^*$ .