

Ph-BTBTT-C_n 系有機半導体の分子構造異性による結晶構造の転換 Conversion of Crystal Structures by Molecular Structural Isomerization in Ph-BTBTT-C_n Organic Semiconductors

産総研¹, 東大工², 山形大工³, 理研 RSC⁴, 東北大多元研⁵

○東野 寿樹¹, 井上 悟², 荒井 俊人², 松井 弘之³, 都築 誠二², 高場 圭章⁴,
眞木 さおり⁴, 黒河 博文⁵, 米倉 功治^{4,5}, 長谷川 達生²

AIST¹, Univ. of Tokyo², Yamagata Univ.³, RIKEN RSC⁴, Tohoku Univ.⁵

○Toshiki Higashino¹, Satoru Inoue², Shunto Arai², Hiroyuki Matsui³, Seiji Tsuzuki², Kiyofumi Takaba⁴, Saori Maki-Yonekura⁴, Hirofumi Kurokawa⁵, Koji Yonekura^{4,5}, Tatsuo Hasegawa²

E-mail: t-higashino@aist.go.jp

有機薄膜トランジスタ (TFT) の性能は、有機半導体を構成しキャリア輸送を担う拡張 π 電子骨格間の配列構造により決定づけられることから、その高性能化には、 π 電子骨格の分子修飾による Crystal Engineering の確立が不可欠である。これまでにアルキル鎖やフェニル基を用いた非対称置換により、2分子膜型層状ヘリンボーン構造 (*b*-LHB) の形成と、TFT 構築に適した層状結晶性の増強が明らかになっている[1]。この設計手法は非対称な π 電子骨格にも有効であり、無置換体では隣接分子どうしが互い違いに配列するベンゾチエノベンゾチエノチオフェン (BTBTT, [2]) 骨格において、フェニル/アルキル基で非対称置換した Ph-BTBTT-C₁₀ (**saC₁₀**) は、非対称骨格どうしを分子層内で一方向に配列させた *b*-LHB 構造を形成し (図左), $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度が得られることを報告した[3]。ただこの手法が万能でないことも事実である。本講演では、BTBTT の末端チオフェン環の向きのみが異なる構造異性体に同様な分子設計を施した **aaC₁₀** (図右上) を新たに合成し、TFT 特性と結晶構造をもとに Crystal Engineering の効果を議論する。

溶液法により基板上に結晶性薄膜を作製した。均質な単結晶膜が得られる **saC₁₀** と異なり、**aaC₁₀** は薄膜単結晶化が容易でなかった。単結晶相がチャンネルにまたがるようにソース/ドレイン金電極を真空蒸着して TFT を作製したところ、**aaC₁₀** の移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度にとどまった。結晶構造解析を行う上で **aaC₁₀** の極薄片状結晶は X 線回折強度が十分でなかったが、電子回折と分子置換法を用いたモデル解析により構造解析に成功した。結果、**aaC₁₀** は結晶中でフェニル基と BTBTT 骨格からなる π 共役部位とアルキル鎖がそれぞれ互いに層間でかみ合っ配列した nano-segregation 構造を形成することが分かった (図右下)。この配列構造が **aaC₁₀** の成膜性と半導体特性を決定づける要因となっており、十分な性能は得られないながら、このようなわずかな構造異性による著しい構造転換の起因を検討することは、さらなる有機半導体の設計指針を得る上で重要である。講演では、量子化学計算による分子間相互作用の解析結果にもとづき、**aaC₁₀** における分子配列構造の起源について議論する。

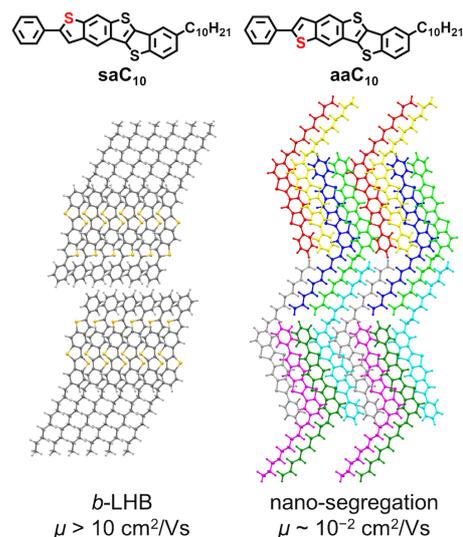


Fig. Molecular structures and crystal structures of **saC₁₀** and **aaC₁₀**.

[1] (a) S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3809; (b) H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1245. [2] Y. Dong *et al.*, *Org. Electron.* **2020**, *77*, 105537. [3] T. Higashino *et al.*, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 7379.