BTNT 系有機半導体における極性型層間積層様式の発現と制御

Emergence and Control of Polar-Type Layer-by-Layer Stacking in BTNT-based Organic Semiconductors

東大院工 [1],産総研 [2],埼工大 [3],KEK 物構研 [4],○井上 悟 [1],二階堂 圭 [1],宮田 稜 [1],東野 寿樹 [2],
田中 睦生 [3],松岡 悟志 [1],荒井 俊人 [1],都築 誠二 [1],熊井 玲児 [4],堀内 佐智雄 [2],長谷川 達生 [1]

U. Tokyo[1], AIST[2], SIT[3], KEK IMSS[4]

○Satoru Inoue[1], Kiyoshi Nikaido[1], Ryo Miyata[1], Toshiki Higashino[2], Mutsuo Tanaka[3],
Satoshi Matsuoka[1], Shunto Arai[1], Seiji Tsuzuki[1], Reiji Kumai[4], Sachio Horiuchi[2], Tatsuo Hasegawa[1]

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

我々はこれまで、長鎖アルキル基とフェニル基で非対称に分子修飾したチエノアセン系有機半導体の層状構造発現に着目した系統的な材料開発に取り組み、特にアルキル鎖間の層状秩序化が層状ヘリンボーン（LHB）構造の形成を促し、TFT 性能向上に必須となる層状結晶性が著しく増強されることを明らかにしてきた[1,2]。現在、これら層状構造をさらに制御し、優れた半導体特性とプロセス適合性を有する新材料開発を進めており、特に各種の置換基の持つ特質が、多彩な層間積層秩序の発現と制御に重要な役割を担うことが明らかになりつつある[3]。前回、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)骨格を長鎖アルキル基とトリル基で非対称置換した *p*Tol-BTBT-C_n において、アルキル鎖炭素数の偶奇に応じて、従来型の b-LHB 構造(Fig.A)と、分子長軸方向が各層の間で全て揃った pol-LHB 構造(Fig.B)が交互に現れる、特異な偶奇効果の発現を報告した[4]。今回、縮環構造を拡張したベンゾチエノナフトチオフェン(BTNT)系において、π 骨格に直接メチル基を置換することで同様な pol-LHB 構造が見られることを見出したので報告する(Fig.C)。

アルキル鎖長の異なるトリル-アルキル非対称置換 BTBT 結晶では、アルキル炭素数が奇数の場合に b-LHB 構造、偶数の場合に pol-LHB 構造が発現する。そこでは、長鎖アルキル基末端の伸長方位が偶奇に依存して変化することが、層間積層様式の特異な偶奇効果の発現に作用していると考えられる。以上の考察にもとづき、BTNT 骨格にメチル基とデシル基を直接非対称置換した C_1-BTNT-C_{10} を合成し、単結晶構造解析を試みたところ、トリル基がないにも関わらず、分子長軸方向がすべて揃った pol-LHB 構造が発現することがわかった。講演では、これら一連の結晶構造から、層状構造制御における層間の幾何構造の重要性、並びに TFT 特性等との相関について議論を行う。

[1] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809. [2] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5050. [3] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2021**, ASAP. [4] 井上他、第 82 回応用物理学会 2021 秋季学術講演会.

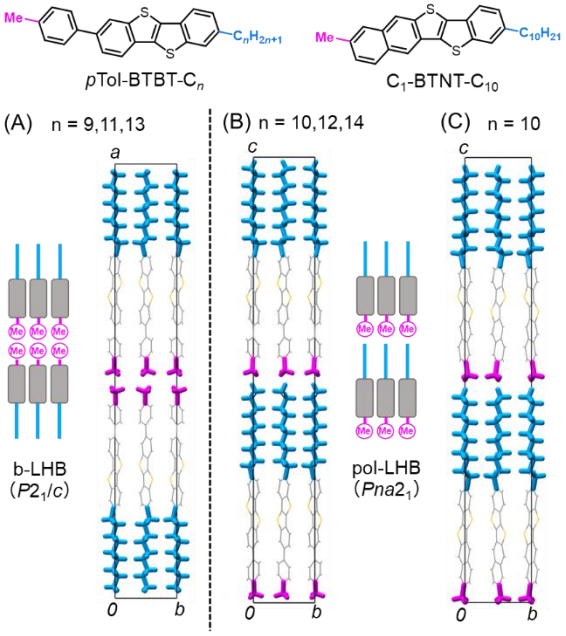

Fig. b-LHB and pol-LHB crystal packings in *p*Tol-BTBT-C_n and C_1-BTNT-C_{10}.

© 2022年 応用物理学会