

層状有機半導体 PE-BTBT-(C_n/C_m)混合系における相競合と半導体特性 Phase Competition and Semiconducting Properties of Layered Organic Semiconductor Mixed System, PE-BTBT-(C_n/C_m)

東大院工¹, 産総研² ○(M1)二階堂 圭¹, 井上 悟¹, 東野 寿樹²,

松岡 悟志¹, 荒井 俊人¹, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, AIST², °Kiyoshi Nikaido¹, Satoru Inoue¹, Toshiki Higashino²,

Satoshi Matsuoka¹, Shunto Arai¹, Tatsuo Hasegawa¹

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

拡張 π 電子骨格にアルキル基や各種置換基を連結した有機分子は、高性能な有機半導体を与えると同時に、鎖長や置換基に応じた多彩な層状分子配列構造を示す[1, 2]。有機薄膜トランジスタ (TFT) の性能はこれらの分子配列構造により決定づけられることから、各構造相の発現を理解し制御することがきわめて重要である。BTBT 骨格をアルキル鎖とフェニルエチニル基により非対称置換した PE-BTBT-C_n (図 a) は、アルキル鎖長 n に応じた特徴的な結晶構造変化を示し、特に 2 種の置換基の長さがほぼ等しい $n = 6$ 分子は、分子長軸の配向方向が無秩序な単層ヘリンボーン (d -LHB) 構造をとる[3]。本研究では、 $n = 6$ 分子に対し長鎖分子 ($n = 12$) を少量混合した 2 成分系において、 d -LHB 構造が消失し、2 分子膜型層状ヘリンボーン (b -LHB) 構造が発現することを見い出すとともに、各相が競合する様子、及び TFT 特性との相関を調べたので報告する。

PE-BTBT-C_n の $n = 6$ 分子に $n = 12$ 分子を少量混合すると、ブレードコート法により製膜した薄膜の均質性が著しく向上した。得られた薄膜の厚みは 2 分子膜 1 層分の厚みに相当し、かつ $n = 6$ 単体の場合より高い TFT 移動度を示した。さらに示差走査熱量測定 (DSC) から、これら混合系では $n = 6$ 単体では見られないスメクチック E (SmE) 相の発現が示唆された (図 c 上段、LC1)。固相-LC1 転移に伴うエントロピー変化は長鎖分子のモル分率の減少に伴って 0 に近づくことから

(図 c 下段)、 $n = 6$ のディスオーダー構造と SmE 相の間はエントロピー差がほとんど 0 に近いことが分かった。以上の結果は、 $n = 6$ の d -LHB 構造と SmE 相が、類似の構造であることを示唆している。講演ではこれらの材料の TFT 特性に加え、各種 2 成分系の熱物性から PE-BTBT-C_n における b -LHB 構造、 d -LHB 構造、 SmE 相等の競合について議論を行う。[1] S. Inoue *et al.*, *Chem. Mat.* **27**, 3809 (2015). [2] H. Minemawari *et al.*, *Chem. Mat.* **29**, 1245 (2017). [3] 井上他、本応用物理学会。

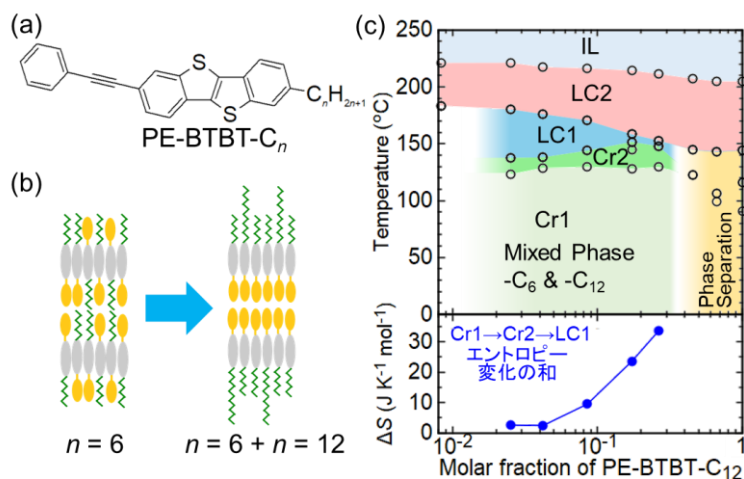


Fig.(a) Chemical structure of PE-BTBT-C_n. (b) Schematics of layered structure of $n = 6$ and mixture of $n = 6$ and 12. (c) Phase diagram of mixtures of $n = 6$, 12 (upper figure) and transition entropy (lower figure). Circles in phase diagram represent transition temperatures estimated by DSC, and Cr, LC, and IL represent crystal, liquid crystal, and isotropic liquid, respectively.