

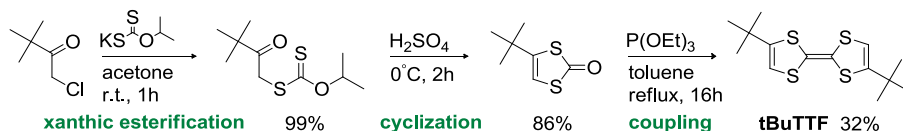
1P039

有機半導体分子の *tert*-ブチル置換における有機電界効果トランジスタの安定化 (東工大院理工) ○東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦

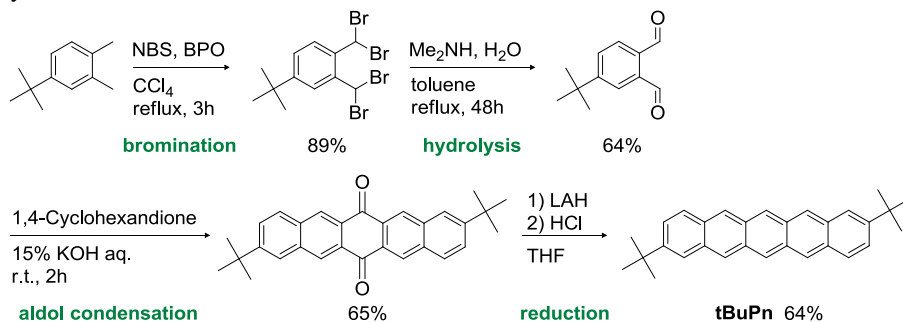
【序】 近年、有機材料のもつ軽量、柔軟、低コスト生産可能などの産業的利点から、様々な有機電子デバイスの研究開発が活発に行われている。有機電子デバイスの中心となる有機電界効果トランジスタ(OFET: Organic Field-Effect Transistor)は、研究段階から開発段階へ移行しつつあるが、依然として課題も多くその一つに大気安定性の問題が挙げられる。当研究室では HMTTF, DBTTF を *tert*-ブチル置換することでしきい値電圧が 0 V に近くなり、OFET の安定性が顕微に改善されることを報告してきた⁽¹⁾。このような置換基効果の機構については詳しく解明されておらず、他の骨格への適応についても検討する必要がある。本研究では、これまで報告してきた誘導体の基本骨格となる無置換 TTF と、高いキャリア移動度を示すペンタセンのそれぞれの分子末端に *tert*-ブチル基を導入した誘導体を合成し、FET 特性の評価を行った。

【実験】 *tert*-ブチル置換したテトラチアフルバレン(tBuTTF)は 1-クロロピナコリンを出発物質として 3 段階で合成した(Scheme 1)^(1, 2)。tBuTTF は *E* 体と *Z* 体の混合物で得られたため、再結晶を繰り返すことで *E* 体のみを単離し、X 線結晶構造解析によって構造を確認した。サイクリックボルタムメトリー(CV)測定で HOMO 準位を見積もり、薄膜および単結晶トランジスタを作製し FET 特性を評価した。一方、*tert*-ブチル置換したペンタセン(tBuPn)は *tert*-ブチルキシレンを出発物質として 4 段階で合成した(Scheme 2)^(3, 4)。tBuPn の前駆体に対して再結晶を繰り返すことで異性体を単離し、示差熱-熱重量測定(TG-DTA)による融点の変化で単離を確認した。tBuPn を昇華精製した後、真空蒸着法で薄膜トランジスタを作製し FET 特性を評価した。

Scheme 1. Synthesis of tBuTTF.



Scheme 2. Synthesis of tBuPn.



【結果と考察】 CV 測定の結果、tBuTTF の HOMO 準位は -4.68 eV と見積もられた。無置換 TTF (-4.75 eV) と比べてドナー性が向上し、低電圧で駆動する良好なデバイスになり得ると期待されたが、蒸着膜、塗布膜および単結晶のトランジスタは FET 特性を示さなかった。薄膜トランジスタの AFM 観察により、グレイン境界の大きい起伏の荒い薄膜が確認され、グレイン間のキャリア伝導の阻害が示唆された(Figure 1)。X 線結晶構造解析の結果、tBuTTF は空間群 $P2_1/n$ に属し、結晶学的に 1/2 分子が独立要素となり単位格子に 2 分子が内在していることが判明した(Figure 2)。

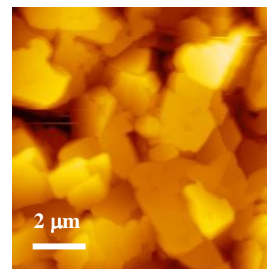


Figure 1. AFM image of the tBuTTF film.

結晶構造をみると、軌道が相互作用しないほどに分子が長軸方向にスリップスタックしており、分子間のキャリア伝導パスが形成されず単結晶トランジスタが駆動しなかったと推定される。

次に tBuPn の前駆体キノンの TG-DTA 測定結果を Figure 3 に示す。融点に相当する TGA 曲線の吸熱ピークが再結晶の前後で 260°C から 290°C にシフトしたことから異性体の単離ができたものと思われる。真空蒸着法により作製した薄膜トランジスタは、基板温度 (T_{sub}) の上昇に伴いキャリア移動度の増加がみられた (Table 1)。 $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$ における FET 特性を Figure 4 に示す。AFM 観察により基板温度の上昇に伴うグレインサイズの増大が確認され、これに起因するグレイン境界の減少がキャリア移動度の上昇に寄与していると考えられ、先行研究の結果と一致した⁽⁵⁾。しかし、無置換ペンタセンと比較して、しきい値電圧 (V_{th}) の改善や長期安定性の向上はみられず、ペンタセン骨格には *tert*-ブチル置換による安定化あまり有効でなかった。*tert*-ブチル基の結晶構造への寄与を検討するため、tBuPn の X 線結晶構造解析を進めている。

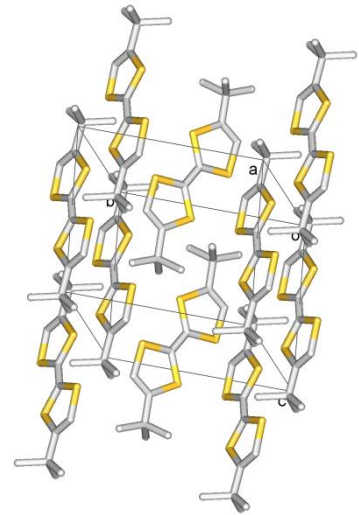


Figure 2. Single-crystal X-ray structure for tBuTTF.

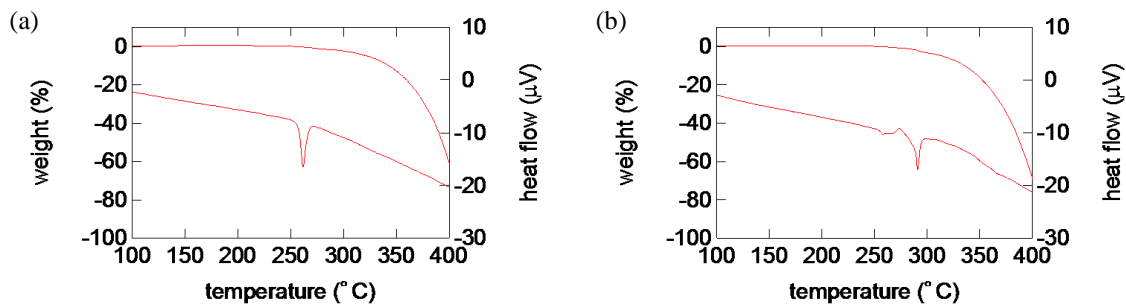


Figure 3. TG-DTA curves of the precursor quinone, (a) crude and (b) after 5 time recrystallization.

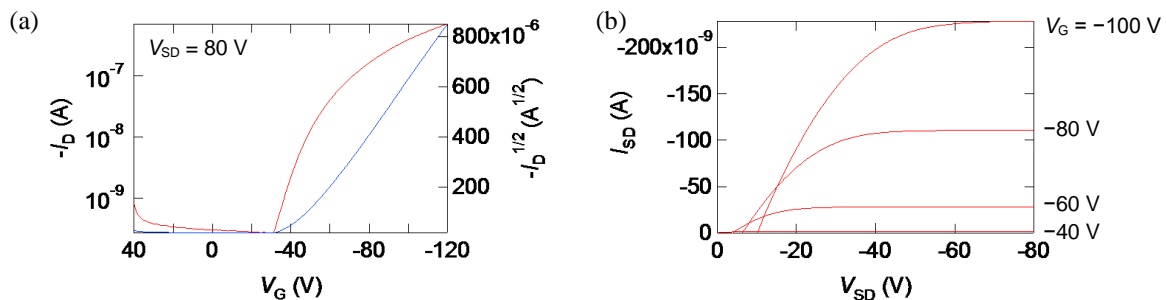


Figure 4. FET characteristics for a tBuPn based device fabricated at $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$.

Table 1. FET characteristics of OFETs using tBuPn films prepared at different T_{sub} .

T_{sub} ($^\circ\text{C}$)	Mobility (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
r.t.	2.5×10^{-4}	36	1.5×10^3
40	2.9×10^{-4}	-22	1.2×10^3
60	2.8×10^{-3}	-44	2.7×10^3

【参考文献】 (1) M. Kanno *et al. J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 6548. (2) A. Alberola *et al. Synth. Met.*, **2010**, *160*, 1797. (3) T. Okamoto *et al. Synth. Met.*, **2010**, *160*, 2447. (4) N. Vets *et al. Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 7287. (5) Y. Kunugi *et al. ECS Transactions*, **2008**, *16*, 273.