3P062

# イソインジゴ誘導体を活性層に用いた有機電界効果トランジスタ

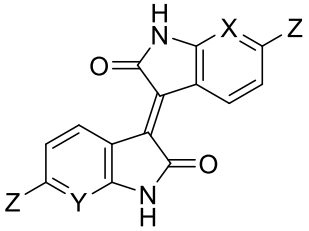
（東工大院・理工）○増田 直彰，東野 寿樹，角屋 智史，小田島 岳史，芦沢 実，
川本 正，松本 英俊，森 健彦

## Organic field-effect transistors based on isoindigo derivatives

(Tokyo Institute of Technology) ○Naoaki Masuda, Toshiki Higashino, Tomofumi Kadoya, Takefumi Odajima, Minoru Ashizawa, Tadashi Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

【序】染料として古くから知られているインジゴがアンバイポーラトランジスタ特性を示すことが最近報告され，有機半導体としてのインジゴ誘導体の研究が活発に行われている[1]．インジゴの異性体であるイソインジゴ（図 1）を含む，ドナー・アクセプター型ポリマーのトランジスタ特性が報告されているが[2]，イソインジゴモノマーのトランジスタ特性は報告はされていない．当研究室では計算によってイソインジゴがアンバイポーラ特性を示す可能性があることを報告した[3]．本研究ではイソインジゴとそのベンゼン環をピリジンに置換した誘導体 **N1**，**N2**（図 1）などを合成し，そのトランジスタ特性と結晶構造について検討した．

【実験】 各イソインジゴ誘導体の電気化学特性は CV で測定した．**N1** をピリジンに溶かした後，ビーカーを貧溶媒であるヘキサンを満たしたビーカーの内側に入れ，1 週間室温で静置して黒色板状結晶を得て，単結晶構造解析に用いた．結晶構造を用いて，拡張ヒュッケル法によりトランスファー積分を見積もった[4]．洗浄後 $SiO_2$ 基板の表面に長鎖脂肪族化合物テトラテトラコンタン（$C_{44}H_{90}$,TTC）を 20 nm 蒸着した[1(a)]．その後，各イソインジゴ誘導体を真空蒸着法で 50 nm 蒸着した．金電極（W/L = 1000 μm /100 μm）を蒸着して、電極とした．測定は真空下（$10^{-3}$ Pa）で行った．薄膜構造は XRD 測定にて評価した．




| 分子 | X | Y | Z | HOMO (eV) | LUMO (eV) |
|---|---|---|---|---|---|
| isoindigo | CH | CH | H | 5.74 | 3.43 |
| **N1** | CH | N | H | 5.84 | 3.50 |
| **N2** | N | N | H | 6.01 | 3.55 |
| **2Br** | CH | CH | Br | 5.83 | 3.50 |

図 1. イソインジゴ誘導体の分子構造

【結果と考察】CV 測定の結果，フェロセンの半波電位を 4.8 eV として換算することによって，イソインジゴの HOMO/LUMO レベルは 5.74 eV/3.43 eV, **N1** の HOMO/LUMO レベルは 5.84 eV/3.50 eV と求められた．イソインジゴ骨格中への N 置換により，求電子性が高まりエネルギーレベルは 0.1 eV 程度深くなっている（図 1）．

図 2 (a)に既報のイソインジゴの結晶構造を示す[5]．今回得られた薄膜の XRD より求められる $d$ = 11.9 Å からイソインジゴは *ab* 面が基板と平行になるように配向していると考えられる．

図 2(b)のように **N1** はイソインジゴとは異なった結晶構造をもつ。構造は三斜晶系，*P*-1，$a$ =

7.4188(4) Å，$b$ = 7.5928(5) Å，$c$ = 21.610(6) Å，$V$ =1197.2(2) Å$^3$，$\alpha$ = 79.813(4) °，$\beta$ = 87.723(3) °，$\gamma$ = 89.527(3) °，$Z$ = 4 であり、2 分子独立である．A 層，B 層とも二量体化したカラム構造をとり，カラム方向はそれぞれ $a$ 軸, $b$ 軸である. LUMO 間のトランスファー積分の値 $t$ は A 層では 52 meV, 20 meV であり，B 層では 62 meV, 45 meV であった．A 層，B 層ともにカラム間で NH···O 間，NH···N 間に水素結合が確認された．また，XRD 測定から得られた面間隔の値 $d$ = 10.8 Å は $c$ の長さの半分であることから，分子は基板に垂直に配向していると考えられる．

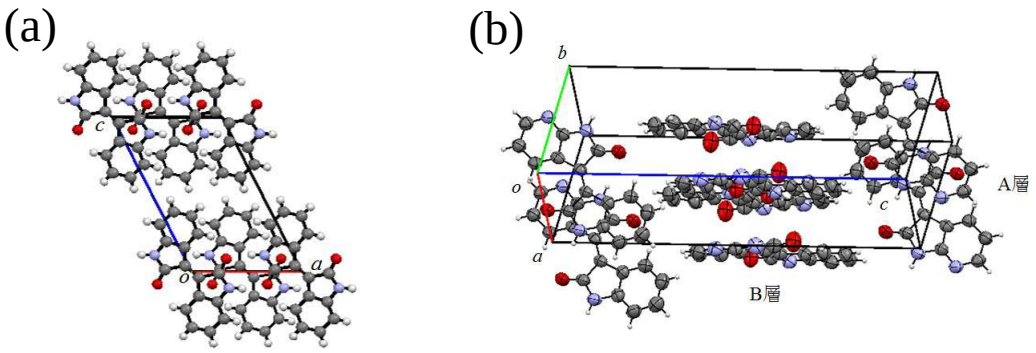



図 2. (a) イソインジゴ [5]，(b) **N1** の結晶構造

イソインジゴを活性層にしたトランジスタはホール輸送特性を示し（図 3a），移動度は 5.2×10$^{-3}$ cm$^2$/Vs，しきい値電圧は− 17 V，オンオフ比は 5.6×10$^5$ であった。**N1** を活性層に用いたトランジスタは電子輸送特性を示し（図 3b），移動度は 1.5×10$^{-3}$ cm$^2$/Vs，しきい値電圧は 27 V，オンオフ比は 3.3×10$^3$ であった．**N2**，**2Br** を活性層に用いたトランジスタは電子輸送特性を示した．輸送キャリアの違いは N 原子の導入により急激に変化し，p 型特性から n 型特性へと変化した．

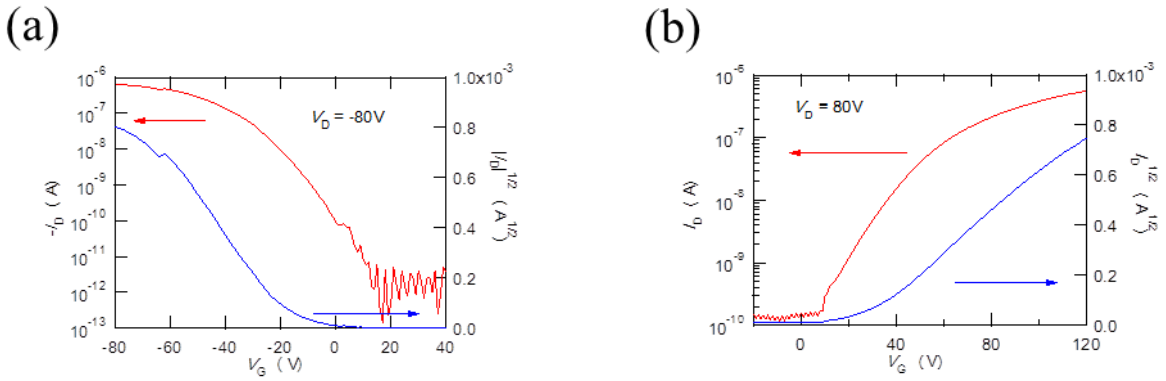



図 3. (a)イソインジゴと，(b) **N1** を用いたトランジスタの伝達特性

【参考文献】


[1] (a) M. Irimia-Vladu *et al*. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 375.

(b) O. Pitayatanakul 他，第 60 回応用物理学会春季学術講演会 28p-PB6-23

[2] T. Lei *et al*. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6099.

[3] H. Kojima and T. Mori , *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 68.

[4] T. Mori *et al*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 627

[5] H. von Eller-Pandraud , *Acta. Cryst.*, **1960**, *13*, 936.