

【序】インジゴブルー色素の構造異性体であるイソインジゴ(II)骨格は電子アクセプターであり、II骨格を構成要素とする有機半導体材料は有機電界効果トランジスタ(OFET)に応用され、高い電荷輸送特性を示すことが報告されている[1]。しかし、II骨格はフェニル環のプロトンとカルボニル基の酸素原子間の立体障害から中心の二重結合でねじれが生じており、密な分子間パッキングの形成や効率的な電荷輸送にとって不利である。一方、II骨格のフェニル環をチオフェン環で置換したチエノイソインジゴ(TII)骨格はチオフェン環の硫黄原子とカルボニル基の酸素原子の相互作用により完全に平面な骨格である[2]。TII骨格をアクセプターとしたドナー/アクセプター型分子は高い電荷輸送特性及び狭バンドギャップを示すことが報告されている[3]。有機半導体において、 π 共役系の拡張は電子構造や分子配列の制御が期待できるとともに、HOMO-LUMO間のエネルギーギャップの減少に貢献し、p型及びn型の両方で駆動するアンバイポーラ特性の発現に有利である。我々はこれまでに、TII骨格にベンゾチオフェンを結合したドナー/アクセプター型低分子を合成し、 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程のバランスの良いホール、電子移動度を示すことを報告した[4]。本研究では、TII骨格の平面性を活かして π 共役系を拡張し、TII骨格にフェニル環を縮環させたベンゾチエノイソインジゴ(BTII)骨格を合成した(Fig 1)。BTIIの物理化学的特性、単結晶構造、電荷輸送特性をII、TIIと系統的に比較して評価した[5]。

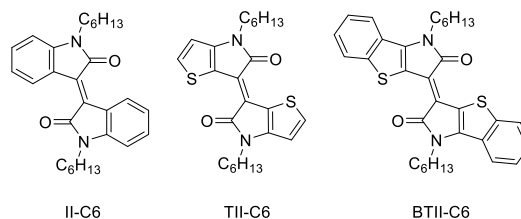


Fig 1. Chemical structures of II, TII, and BTII

【実験】

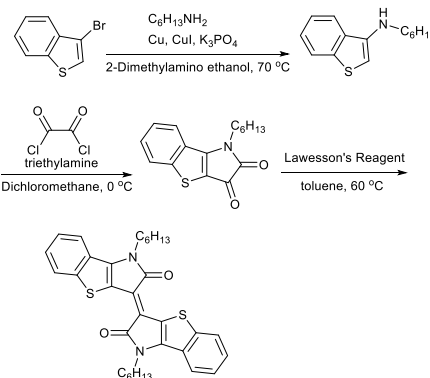
①合成 BTIIは3-ブロモベンゾチオフェンを出発物として3ステップを経て合成した(Scheme 1)。II及びTIIは先行文献に従って合成した[6,7]。なお各分子の側鎖には溶解性を付与するためn-ヘキシル基を導入した。

②単結晶作製 構造解析用の単結晶はII及びTIIはクロロホルム/メタノール溶液、BTIIはトルエン/クロロホルム溶液を用いて拡散法により作製した。

③OFET作製 SiO_2/Si 基盤上にTetratetracontane($\text{C}_{44}\text{H}_{90}$, TTC)を製膜した後、真空蒸着法により各分子から薄膜を形成した。さらに金を真空蒸着することで、チャンネル長 $50 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $1000 \mu\text{m}$ のソース/ドレイン電極を形成し、ボトムゲート/トップコンタクト型OFETを作製した。また薄膜作製時の基盤温度の影響を調べるために、自己組織化膜としてOctadecyltrimethoxysilane(OTMS)を修飾した基盤に対し、基盤温度を変えて活性層を形成したOFETも作製した。なお測定は全て真空条件下で行った。

【結果と考察】

B3LYP/6-31+(d,p)を用いた密度汎関数(DFT)計算を行った結果、BTII骨格はTII骨格と同様に完全に平面な骨格であることが示された。また各分子のフロンティア電子軌道は π 共役骨格に沿って広く非局在化しており、HOMO、LUMO準位はそれぞれII: -5.89 eV , -2.99 eV , TII: -5.32 eV , -2.84 eV , BTII: -5.19 eV , -3.08 eV と求められ、エネルギーギャップはII > TII > BTIIの順に減少することが示唆された。熱重量(TGA)測定から求めた各分子の5%重量減少温度はII: $299 \text{ }^\circ\text{C}$ 、TII: $296 \text{ }^\circ\text{C}$ 、BTII: $367 \text{ }^\circ\text{C}$ となった。融点はII: $113 \text{ }^\circ\text{C}$ 、TII: $122 \text{ }^\circ\text{C}$ である一方、BTIIは分解温度のみを示した。この結果から、 π 共役系の拡張は π - π 分子間相互作用に由来する強固な分子間 π - π スタックの形成により、熱安定性が向上することが示唆された。クロロホルム溶液中の紫外-可視-近赤外(UV-Vis-NIR)吸収スペクトルでは分子内電荷移動に由来するピークにおいて、II < TII < BTIIの順にモル吸光係数の増加と長波長シフトしたスペクトルが得られた。また吸収スペクトルの吸収端から算出した光学的エネルギーギャップはII > TII > BTIIの順に減少しており、 π 共役系の拡張が示唆された。薄膜の吸収スペクトルを溶液のそれと比較すると、IIではほぼ同じであるのに対し、TII及びBTIIで



Scheme 1. Synthetic route of BTII

はスペクトルがレッドシフトしており、薄膜中の強い分子間相互作用が示唆された。サイクリックボルタンメトリー (CV)測定からフェロセンを基準として求めたエネルギー準位では、TIIはIIよりも0.2 eV程度のHOMO準位の上昇とLUMO準位の下降が観察された。一方、BTIIはTIIと比べLUMO準位はほぼ一定であったが0.2 eV程度のHOMO準位の上昇が確認され、フェニル環による π 共役系の拡張はHOMO準位の上昇に寄与することが示唆された (Table 1)。これらの結果はDFT計算の傾向と良い一致を示した。単結晶X線構造解析の結果から、TIIは電荷輸送に不利な分子間の重なりが少ない構造をとる (Fig 2(c))。一方で、II及びBTIIは π スタック距離がそれぞれ3.33 Å、3.40 Åの一次元的カラム構造をとり、電荷輸送に好ましい一次元伝導パスの形成が示唆された (Fig 2(a),(e))。またtight-binding法により算出したスタック方向のトランスファー積分はHOMO、LUMOともに50~70 meV程の値を示した。TTCを修飾したOFETにおいて、全ての分子でアンバイポーラ特性を示した。キャリア移動度はII及びTIIでは 10^{-5} - 10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹の値に対し、BTIIでは特性は向上しホール移動度が0.095 cm² V⁻¹ s⁻¹、電子移動度が 5.8×10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹を示した。さらにOTMSを修飾したOFETにおいて、BTIIはホール移動度が0.18 cm² V⁻¹ s⁻¹のp型特性を示した。各薄膜の面外方向におけるX線回折(XRD)測定では、一次の明瞭な回折ピークが得られ、そのピークから求めた面間隔と単結晶構造から基盤に対するチルト角を算出した結果、IIは47°、TIIは9°、BTIIは20°と見積もられた。AFM画像から観察した薄膜の表面モルフォロジーは、IIでは欠陥の多く有する大きなプレート上のグレインを形成していることが示された (Fig 2(b))。TIIではIIよりも表面粗さが減少するが、不連続なプレート状のグレインが確認された (Fig 2(d))。II及びTIIの欠陥の存在する不連続なグレインが、低いキャリア移動度を示した原因と考えられる。一方、BTIIは表面粗さが小さく、連続したナノロッド状のグレインが確認された (Fig 2(f))。BTIIの拡張した π 共役系は島状成長メカニズムによる横方向に成長した結晶グレインの形成に寄与することが示唆され、この表面モルフォロジーは効率的な電荷輸送を促進し、高いキャリア移動度には貢献したと考えられる。

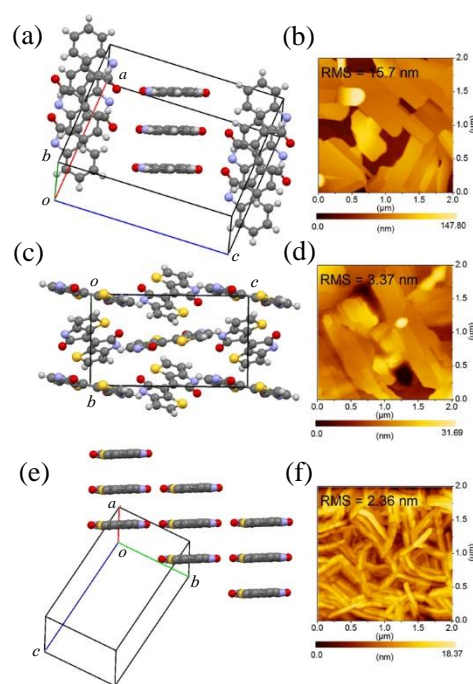


Fig 2. Molecular packing and AFM image of (a) and (b) II, (c) and (d) TII, and (e) and (f) BTII.

Table 1. Optical and electrochemical properties of II, TII, and BTII

	$\lambda_{\max}^{\text{sol. } a} (\epsilon_{\max}^a)$ [nm]([10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max}^{\text{film. } b}$ [nm]	$E_g^{\text{opt. } c}$ [eV]	$E_{\text{HOMO}}^{\text{CV. } d}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{CV. } d}$ [eV]	$E_g^{\text{CV. } e}$ [eV]
II	395 (1.29), 500 (0.41)	378, 501	2.03	-5.41	-3.10	2.31
TII	381 (1.25), 401 (1.10), 552 (0.91)	388, 409, 567	1.88	-5.21	-3.35	1.86
BTII	419 (1.83), 437 (1.81), 651 (1.30)	437, 678, 733	1.57	-5.07	-3.38	1.69

^a In CHCl₃ solution. ^b Spin-coated thin films. ^c Estimated from the solution absorption onset. ^d Estimated from cyclic voltammetry vs Fc/Fc⁺ ($E_{\text{HOMO}} = -4.80$ eV). ^e $E_g^{\text{CV}} = E_{\text{LUMO}}^{\text{CV}} - E_{\text{HOMO}}^{\text{CV}}$.

References

- [1] E. Wang, W. Mammo, and M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 1801-1826.
- [2] R. S. Ashraf, A. J. Kronemeijer, D. I. James, H. Sirringhaus, and I. McCulloch, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3939-3941.
- [3] G. Kim, S.-J. Kang, G. K. Dutta, Y.-K. Han, T. J. Shin, Y.-Y. Noh, and C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(26), 9477-9483.
- [4] T. Odajima, M. Ashizawa, Y. Konosu, H. Matsumoto, and T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 10455-10467.
- [5] T. Hasegawa, M. Ashizawa, and H. Matsumoto, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 61035-61043.
- [6] L. A. Estrada, D. Y. Liu, D. H. Salazar, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 8211-8220.
- [7] R. R. Dasari, A. Dindar, C. K. Lo, C.-Y. Wang, C. Quinton, S. Singh, S. Barlow, C. F. Hernandez, J. R. Reynolds, B. Kippelen, and S. R. Marder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 19345-19350.