

## チエノイソインジゴ類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ

(東工大 院・理工) ○劉 東昊、長谷川 司、芦沢 実、川本 正、松本 英俊、森 健彦

### Organic Field-Effect Transistors with Thienoisindigo Analogues

(Tokyo Institute of Technology) ○Dongho Yoo, Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Tadashi

Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

【序】 インジゴはジーンズなどに使われている染料として知られており、イソインジゴ (IIG) はインジゴの構造異性体である。インジゴも IIG も有機半導体で、関連研究が盛んに行われており、当研究室ではインジゴと IIG のシミュレーションによるトランジスタ特性の計算結果をはじめ<sup>[1]</sup>、インジゴの誘導体<sup>[2]</sup>、IIG およびその類縁体<sup>[3]</sup>のトランジスタ特性について報告した。また、基本骨格分子であるインジゴと IIG は、どちらの化合物もアンバイポーラトランジスタ特性を示すことが報告されている<sup>[3,4]</sup>。

IIG は合成が容易で様々な Donor-Acceptor 型高分子の Acceptor 部として利用されている<sup>[5]</sup>。IIG のベンゼン環をチオフェン環に変えたチエノイソインジゴ (TIIG, Fig. 1) は、S-O 相互作用により分子は高い平面性を持ち、より密な分子積層が期待できる。

合成上の理由からこれまで TIIG 骨格の多くは、N 位に可溶性のアルキル置換基を導入したポリマーのモノマーユニットとして報告されている<sup>[6,7]</sup>。一方で、低分子系において TIIG 骨格を用いた場合、N 位の置換基が分子の横方向の重なりを妨げる要因になり、2 次元的な伝導パスの構築には不利と考えられる。本研究では N 位に H 原子を残した合成法を開拓し、いくつかの TIIG 系類縁体に着目して Fig. 2 に示した化合物を合成し、それらの物性およびトランジスタ特性について検討を行った。

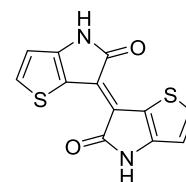


Fig. 1 TIIG

【実験】 N 位に、保護基として Boc 基を用いたイサチン類縁体の合成を経由して以下のような TIIG 類縁体を合成した。

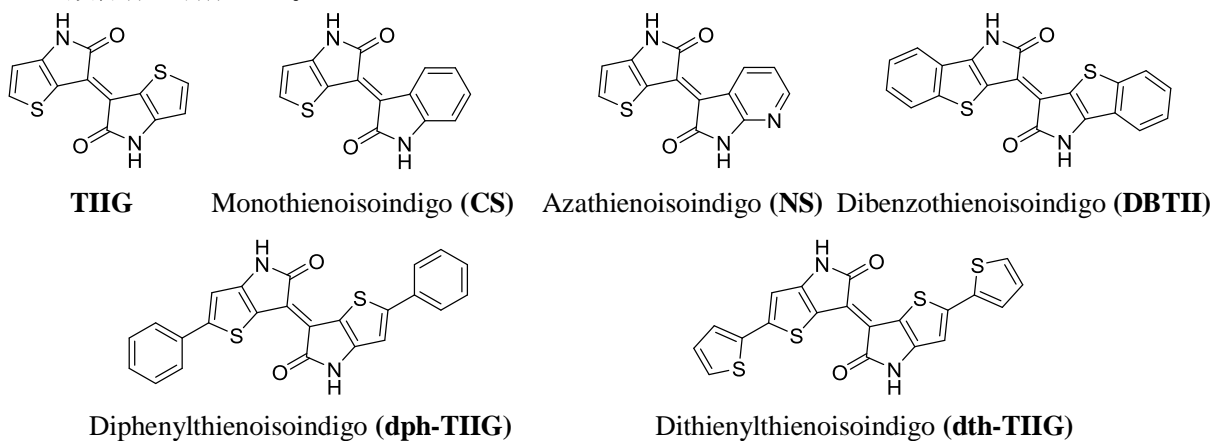


Fig. 2 チエノイソインジゴの類縁体

各々の化合物を昇華精製した後、テトラテトラコンタンを 20 nm 真空蒸着した Si/SiO<sub>2</sub> 基板に活性層として真空蒸着し、金を電極 (W/L = 1000 μm / 100 μm) として蒸着した薄膜トランジスタの特性を真空中 (10<sup>-3</sup> Pa) で評価した。また、各化合物の電気化学特性を CV と UV-Vis で測定

し、デバイスの XRD 測定および AFM 観察で薄膜構造と表面を評価した。昇華法や溶液法で単結晶を得、構造解析を行い、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<sup>[8]</sup>。

### 【結果と考察】

TIIG のバンドギャップは約 2.0 eV と求められ、CS と NS も同程度のバンドギャップが求められた。このバンドギャップは IIG のバンドギャップ(CV)<sup>[3]</sup>より約 0.3 eV 小さい。また、HOMO と LUMO のエネルギー準位は TIIG>CS>NS の順に深くなった。DBTII, dph-TIIG, dth-TIIG のように  $\pi$  共役系がより伸びている分子はバンドギャップがより狭くなり、約 1.8 eV 程度となった。以下に TIIG と dph-TIIG の結晶構造を示す。

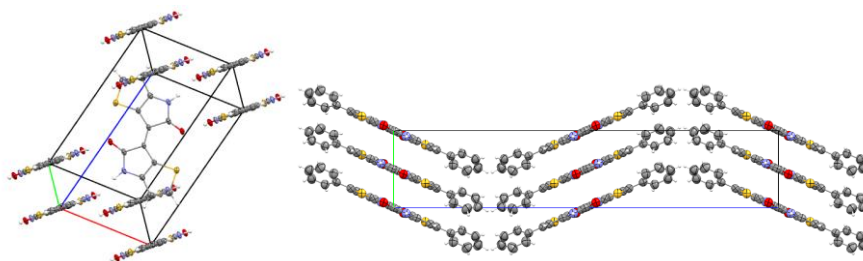


Fig. 3 TIIG の結晶構造(左)と dph-TIIG の結晶構造(右)

両方の化合物とも一分子独立で TIIG は、 $P2_1/n$ ,  $a = 8.23564(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.76654(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.1245(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.7481(7)^\circ$ ,  $V = 550.625(18) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  であり、dph-TIIG は、 $Pbca$ ,  $a = 7.88168(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.13603(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 35.6666(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 2006.03(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  である。TIIG は Monoclinic であるが、dph-TIIG は Orthorhombic であることからフェニル基をつけることにより結晶の対称性が良くなったと考えられる。また、TIIG は  $b$  軸方向にスタックしており、IIG の  $\beta$  構造<sup>[3]</sup>と類似している。dph-TIIG は骨格の TIIG の部分が Brickwork 構造、フェニル基が Herringbone 構造をとっており、TIIG の部分とフェニル基のねじれ角は  $30.1^\circ$  である。この構造は 5,5'-ジフェニルインジゴ<sup>[2]</sup>と類似構造である。NH $\cdots$ O 結合長はどちらも  $2.82 \text{ \AA}$  となった。

各分子のトランジスタ特性を測定した結果、Fig. 2 のすべての分子がアンバイポーラ特性を示した。TIIG と dph-TIIG の伝達特性を以下に示す。TIIG は最大電子移動度  $2.87 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 最大ホール移動度  $1.55 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示し、dph-TIIG は最大電子移動度  $0.108 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 最大ホール移動度  $8.70 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示した。

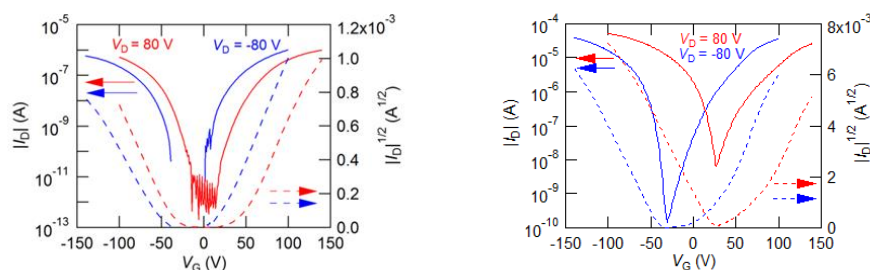


Fig. 4 TIIG(左)と、dph-TIIG(右)を活性層とした薄膜トランジスタの伝達特性

### 【参考文献】

- [1] H. Kojima and T. Mori, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 68. [2] O. Pitayatanakul *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 9311. [3] M. Ashizawa *et al.*, *Org. Electr.*, **2016**, 35, 95. [4] M. Irimia-Vladu *et al.*, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 375. [5] T. Lei *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6099. [6] T. Hasegawa *et al.*, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 61035. [7] Gitish K. Dutta *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 5317. [8] T. Mori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 627.