

ビロダニン誘導体を用いた n 型有機電界効果トランジスタ

(東工大理工¹, レンヌ第一大², 東大物性研³) ○飯嶋 広大¹, Yann Le Gal², Agathe Filatre-Furcate², 東野 寿樹³, Dominique Lorcy², 森 健彦¹

n-Channel organic field-effect transistors based on birhodanine derivatives

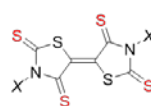
(Tokyo Tech¹, Univ. of Rennes², The Univ. of Tokyo³) ○Kodai Iijima¹, Yann Le Gal², Agathe Filatre-Furcate², Toshiki Higashino³, Dominique Lorcy², Takehiko Mori¹

【序】 n型の有機トランジスタ材料の開発はp型と比較して遅れており、その原因の1つとしてn型材料の気相不安定性がある。これを踏まえた分子設計の指針として、強い電子アクセプターを設計することが挙げられる。また近年優れた特性を示すp型有機トランジスタ材料の多くはチエノアセン類である。チエノアセン類はHOMOの係数が硫黄原子上に大きく乗っており、S-SやS- π などのカルコゲン相互作用により高いキャリア移動度が実現していると考えられる。このようなカルコゲン相互作用の活用はn型材料においては例がまだ少ない。以上2点を踏まえて我々の研究チームは硫黄原子を多く含む強い

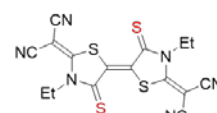
アクセプター分子DXBTTT (Fig. 1, 上) のトランジスタ特性を報告してきた[1, 2]。特にプロピル基を導入したDPBTTTを用いた薄膜トランジスタは、高い移動度 (大気下で平均 $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と気相安定性を示し、この分子骨格がn型トランジスタ材料として優れていることが伺える。そこで本研究では、DXBTTT骨格の系拡張を検討するため、分子内の内側2つあるいは外側2つのチオケトン部位を酸素置換したビロダニン誘導体を設計し (Fig. 1, 下)、その基礎物性、構造の変化とトランジスタ特性との相関について報告する。今後これらの化合物群の名称について、内側チオケトン (S)、外側ケトン (O)、アルキル基 (R) の順にSO-Rなどと表記する。

【実験】SO-Et はレンヌ大の研究グループによって報告されている方法[3]で、OS-R は最近報告された方法[4]でそれぞれ合成した。再結晶および昇華によって精製し、トランジスタ作製に用いた。X線構造解析用の単結晶はトルエンからの再結晶により作成した。解析した結晶構造について拡張ヒュッケル法に基づきトランスファー積分を算出した。電気化学特性はサイクリックボルタメトリー (CV) 測定によって評価した。基準物質としてフェロセンを用い、 $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -4.8 \text{ eV}$ としてLUMO準位を算出した。トランジスタの作製には熱成長酸化シリコン (300 nm) を絶縁層に持つシリコン基板を用いた。基板を洗浄し、表面処理としてテトラテトラコンタン ($\text{C}_{44}\text{H}_{90}$, TTC) を20 nm真空蒸着した後、活性層としてビロダニン誘導体を50 nm真空蒸着し、ソース・ドレイン電極として金をパターンニングした ($W/L = 1000 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$)。トランジスタ測定は真空下と大気下にて行った。薄膜評価のために原子間力顕微鏡 (AFM) による観察および薄膜X線回折 (XRD) 測定を行った。

Previous Work

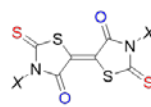


DXBTTT
X = Me, Et, Pr, Bu
(SS-Me, SS-Et, SS-Pr, SS-Bu)

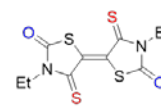


SCN-Et

This Work



Birhodanine
X = Me, Et, Pr, Bu
(OS-Me, OS-Et, OS-Pr, OS-Bu)



SO-Et

Fig. 1 含硫黄アクセプター分子。

【結果と考察】各化合物の特性を Fig. 2 にまとめた。CV 測定の結果、いずれのピロダニン誘導体においても母体の **SS-Pr** よりも浅い LUMO 準位が得られ、酸素置換効果が確認された。特筆すべきは、置換位置によって LUMO 準位が異なっている点である。すなわち、内側に酸素置換した **OS-R** (-3.7 eV) は、外側に置換した **SO-Et** (-3.9 eV) と比べてより浅い LUMO 準位を示し、置換部位が電子アクセプター性の強弱を決定している。この起源として、ピロダニン骨格の安定化構造の寄与が推測される。具体的には、電子を受け取った際にピロダニン骨格は内側の S あるいは O で負電荷を安定化するため、この酸性度の差異が大きく寄与していると考えられる。

結晶構造についてもピロダニン誘導体は酸素置換により、母体の **SS-Pr** のカラム構造とは異なるヘリンボーン分子配列を示した。**SO-Et** と **OS-Et** で多少異なるものの、酸素原子がピロダニン環を構成する原子と相互作用することにより、ヘリンボーン構造を構築している。**SO-Et** ではスタック方向 (*a*) の分子間距離が 6.82 Å と **OS-Et** の 7.94 Å (*c*) よりも 1 Å 以上短いため、スタック方向のトランスファー積分 *a* が大きくなっている。**OS-Et** と **OS-Pr** を比較すると **OS-Pr** の方が斜め方向のトランスファー積分 *p* が小さくなっている。これは **OS-Pr** では二面角が 71° と **OS-Et** の 64° よりも大きくなっており、LUMO の重なりが小さくなったためだと考えられる。

薄膜トランジスタについて、**SO-Et** と **OS-Et** はほぼ同程度のトランジスタ特性を示し、真空下の測定では **SS-Pr** に匹敵する電子移動度が得られた。これは結晶構造が異なるものの、トランスファー積分の絶対値が同程度であるためと考えられる。しかしながら、大気暴露によって移動度の低下と閾値電圧の増大が見られた。これは **SO-Et** と **OS-Et** のアクセプター性が **SS-Pr** よりも弱いことから説明される[5]。また、**OS-Pr** の移動度は **OS-Et** よりも低く、トランスファー積分の大小関係と矛盾しない結果が得られた。

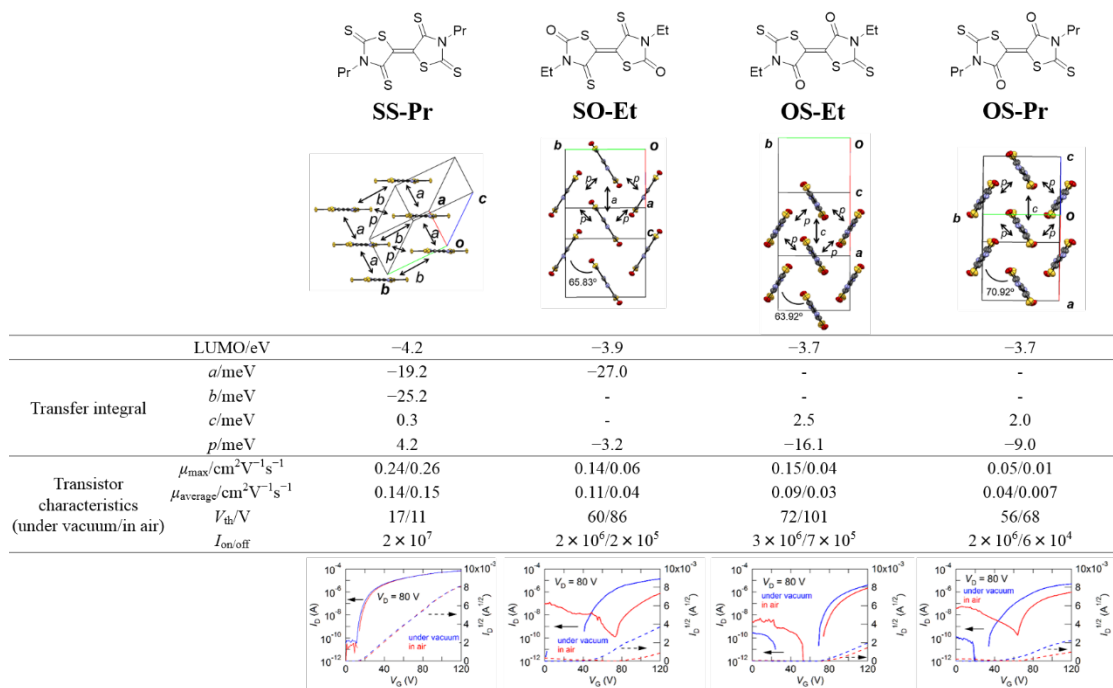


Fig. 2 各種特性のまとめ。

【参考文献】

- [1] A. Filatre-Furcate *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3569. [2] K. Iijima *et al.*, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月, 21p-W521-2. [3] Y. Le Gal *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 8479. [4] F. Nasiri *et al.*, *J. Heterocyclic Chem.*, **2016**, 53, 989. [5] H. Usta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 501.