

非対称BTBTを用いた有機薄膜トランジスタ

兵庫県大院物質理

○眞埜 将太郎, 角屋 智史, 久保 和也, 田島 裕之, 山田 順一

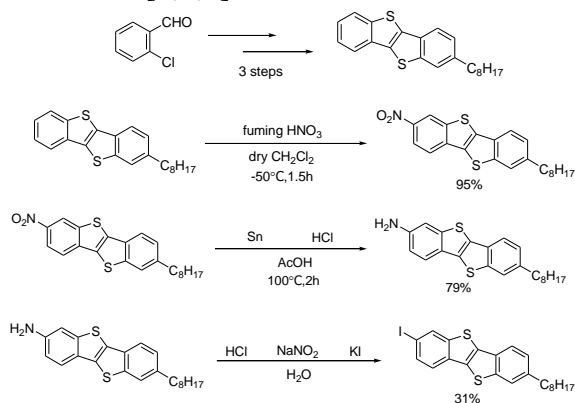
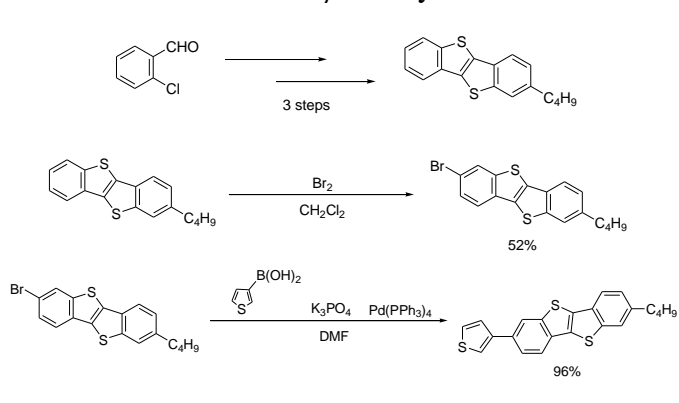
Organic thin-film transistors based on asymmetrical [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene derivatives

○Shotaro Mano, Tomofumi Kadoya, Kazuya Kubo, Hiroyuki Tajima, Jun-ichi Yamada
Department of Material Science, University of Hyogo

【Abstract】 Derivatives of BTBT are known for exhibiting high mobility and long-term stability, and there is ongoing interest in asymmetric substituted BTBTs, such as 7-decyl-2-phenyl BTBT, with unique bilayer-type crystal structures. We have accomplished the synthesis of several kinds of new asymmetric substituted BTBTs, and investigated their transistor properties. Among them, 2-iodo-7-octyl BTBT (I-BTBT-C₈) has a HOMO level of 5.8 eV, which is almost the same as that of the unsubstituted BTBT. Thin film transistors using I-BTBT-C₈ showed an average mobility of 0.13 cm²/Vs, and XRD measurement suggested that the molecular long axis of I-BTBT-C₈ is perpendicular to the Si/SiO₂ substrate. Single crystal structure analysis is in progress.

【序】 ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)誘導体は優れた有機トランジスタ材料として知られている[1]。これまでに、BTBT 骨格を用いて様々な有機半導体材料が開発されてきた。代表的な例として、可溶性アルキル BTBT(C_n-BTBT, n=5~14)がある[2]。ごく最近では、フェニル基とアルキル基をもつ非対称な Ph-BTBT-C_n も高移動度を示し、フェニル基同士が向かい合うダイマー型の構造となることが報告され、注目を集めている[3,4]。これまでの半導体材料の分子設計では、フェニル基の導入による共役系の拡張やアルキル基の導入による溶解性の向上などが主流である。近年、インディゴ系半導体においてヨウ素の導入による分子間トランスファー積分の増加が高移動度に繋がると報告された[5]。本研究では、Ph-BTBT-C_n のフェニル基をハロゲンまたはチオフェンに置換した誘導体に着目し、有機電界効果トランジスタ(OFET)の性能を評価した。

【方法 (実験・理論)】 Scheme 1 に示すように、六段階の反応を経て I-BTBT-C₈ を新規に合成し[6,7,8]、Scheme 2 に示すように、五段階の反応を経て β-thienyl-BTBT-C₄ を合

Scheme 1. Synthesis of I-BTBT-C₈.Scheme 2. Synthesis of Thienyl-BTBT-C₄.

成した[2,6,9]。HMDSでSAMs処理を行ったSi/SiO₂基板に真空蒸着して100 nmの薄膜を作製した。電極にはカーボンを用いた。真空中でトランジスタ特性を測定した。また、XRD測定を行った。

【結果・考察】I-BTBT-C₈の酸化電位は0.99 V(フェロセン基準)で、HOMOレベルに換算すると5.78 eVであった。トランジスタ特性の測定の結果、最高移動度(μ_{\max})は0.16 cm²/Vs、閾値電圧は-42 V、最大オンオフ比(on/off_{max})は3.1×10⁵(Fig. 1)で、平均移動度(μ_{ave})は0.13 cm²/Vs、平均閾値電圧は-32 V、平均オンオフ比(on/off_{ave})は2.8×10⁵であった。比較として測定したBr-BTBT-C₈の最高移動度(μ_{\max})は7.5×10⁻⁵ cm²/Vs、平均移動度(μ_{ave})は5.7×10⁻⁵ cm²/Vsであった。I-BTBT-C₈はBr-BTBT-C₈に比べて移動度が4桁大きい。これは、ヨウ素を置換したことによるトランスファー積分の増加を示唆している。同様のヨウ素効果をねらったI-BTBT-Iはトランジスタとして動作しなかった。I-BTBT-Iのスタック間のトランスファーは4.38 meV、BTBTのスタック間のトランスファーは56.02 meVである。I-BTBT-Iのスタック間のトランスファーがBTBTに比べて1桁小さいことがトランジスタの性能の低下に寄与すると考えられる。I-BTBT-C₈膜のXRD測定の結果、分子長軸に相当するピークが観測された。これは、エッジオン配列であることを示唆している。

β -thienyl-BTBT-C₄のトランジスタ特性の測定の結果、最高移動度(μ_{\max})は0.48 cm²/Vs、閾値電圧は27 V、最大オンオフ比(on/off_{max})は32であった。現在、単結晶構造解析とデバイス作製条件の最適化をすすめている。

Table 1. Transistor properties of the BTBT derivatives.

	μ_{\max} [μ_{ave}] (cm ² /Vs)	V_{th} [$V_{\text{th,ave}}$] (V)	on/off [on/off _{ave}]
I-BTBT-C ₈	0.16 [0.13]	-32 [-42]	3.1 × 10 ⁵ [2.8 × 10 ⁵]
BTBT-C ₈	0.12 [0.080]	-15 [-21]	1.6 × 10 ⁴ [1.3 × 10 ⁴]
C ₈ -BTBT-C ₈	1.2 [0.78]	-15 [-21]	4.6 × 10 ⁶ [3.1 × 10 ⁶]
Br-BTBT-C ₈	7.5 × 10 ⁻⁵ [5.7 × 10 ⁻⁵]	-9 [-10]	1.1 × 10 ³ [7.7 × 10 ²]
I-BTBT-I		NO FET	
β -thienyl-BTBT-C ₄	0.48 [0.37]	27 [27]	32 [27]

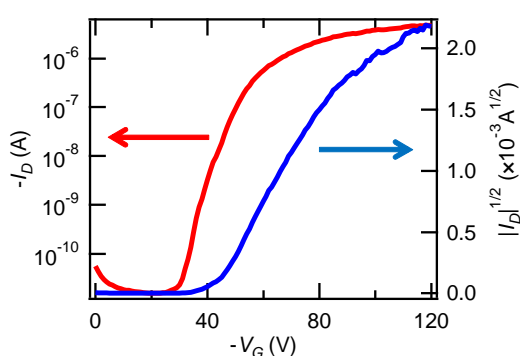


Fig. 1. Transfer characteristics of I-BTBT-C₈.

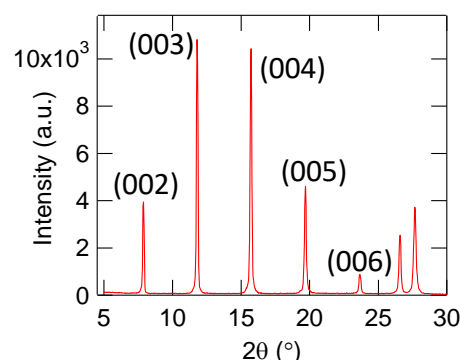


Fig. 2. XRD peaks of I-BTBT-C₈.

【参考文献】

- [1] K. Takimiya *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12604 (2006). [2] H. Ebata *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732(2007). [3] H. Iino *et al.* *Nat. Commun.* **6**, 6828(2015). [4] H. Minemawari *et al.* *Appl. Phys. Express.* **7**, 091601(2014). [5] O. Pitayatanakul *et al.* *J. Mater. Chem. C.* **3**, 8615(2015). [6] M. Saito *et al.* *Tetrahedron Lett.* **52**, 286(2011). [7] B. Kosata *et al.* *Liq. Cryst.* **30**, 606(2003). [8] B. Kosata *et al.* *Collect. Czech. Chem. Commun.* **67**, 655(2002). [9] S. Inoue *et al.* *Chem. Mater.* **27**, 3809(2015).