

DF-ETとそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性

兵庫県大院物質理

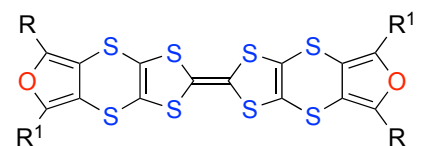
○竹井 工貴, 角屋 智史, 久保 和也, 田島 裕之, 山田 順一

Fabrication and Characterization of Organic Field-Effect Transistors Using DF-ET and Its Alkyl-Substituted Derivatives

○Koki Takei, Tomofumi Kadoya, Kazuya Kubo, Hiroyuki Tajima, Jun-ichi Yamada
Department of Material Science, University of Hyogo, Japan

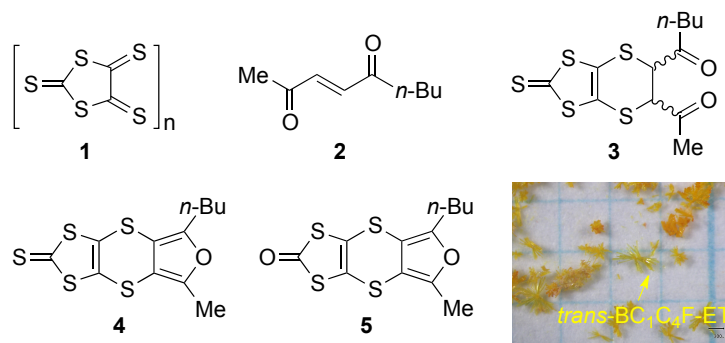
【Abstract】 We have investigated the performance behavior of organic field-effect transistors (OFETs) using a one-dimensional DF-ET (difuro-BEDT-TTF) and its alkylated derivatives to reveal the relation between dimensionality of intermolecular interaction, based on the overlap integrals, and mobility in organic semiconductors. We reported the mobility of DF-ET ($\mu_{\max} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{avg}} = 4.93 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) and its tetramethyl- and tetraethyl-substituted derivatives (BC₁C₁F-ET, $\mu_{\max} = 8.86 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{avg}} = 6.03 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, BC₂C₂F-ET, $\mu_{\max} = 3.77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{avg}} = 1.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). In this paper, we present the synthesis, structural property, and mobility of a *trans*-derivative of DF-ET with methyl and *n*-butyl groups (*trans*-BC₁C₄F-ET).

【序】我々は、有機半導体の重なり積分に基づく分子間相互作用の次元性と移動度の関係を明らかにするため、一次元的な DF-ET (difuro-BEDT-TTF) [1]とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) の特性を調べている。これまでに、DF-ET ($\mu_{\max} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{avg}} = 4.93 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)とそのテトラメチル体 (BC₁C₁F-ET, $\mu_{\max} = 8.86 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{avg}} = 6.03 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)およびテトラエチル体 (BC₂C₂F-ET, $\mu_{\max} = 3.77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{avg}} = 1.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)の単結晶移動度を報告している[2]。今回、メチル基と *n*-ブチル基を有するトランス体の誘導体 (*trans*-BC₁C₄F-ET) の合成に成功し、構造解析と移動度測定を行ったので発表する。



R = R¹ = H: DF-ET
R = R¹ = Me: BC₁C₁F-ET
R = R¹ = Et: BC₂C₂F-ET
R = Me, R¹ = *n*-Bu: *trans*-BC₁C₄F-ET
R = R¹ = *n*-Bu: BC₄C₄F-ET

【実験】*trans*-BC₁C₄F-ET の合成については、まず、(*n*-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂]をヨウ素で処理して得られたオリゴマー **1** とエンジオン **2** をトルエン中で環流してジケトン体 **3** (*trans*:*cis* ≈ 7:1) へ導き、次いで、酢酸中、臭化水素と反応させてチオン **4** を得た。酢酸-THF 中での **4** と酢酸水銀の反応によりオキ



ゾン **5** に変換し、トルエン中、 $P(OEt)_3$ によるカップリング反応の後、得られたシス体とトランス体の混合物から再結晶によりトランス体を単離した。

【結果・考察】 Fig. 1(a)に *trans*- BC_1C_4F -ET の結晶構造を示す (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.173(9)$ Å, $b = 12.164(9)$ Å, $c = 12.689(8)$ Å, $\alpha = 102.557(3)^\circ$, $\beta = 103.520(12)^\circ$, $\gamma = 116.529(13)^\circ$, $V = 1393.8(18)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0892$, $R_w = 0.3374$)。DF-ET, BC_1C_1F -ET, BC_2C_2F -ET と同様に, *trans*- BC_1C_4F -ET はその結晶構造において層を形成していた。層間の重なり積分の最大値 (0.0015×10^{-3}) が小さいことから, *n*-ブチル基によって層間の相互作用が妨げられていると考えられる。また, DF-ET の結晶構造では DF-ET 分子の π 電子系が重なってスタックしているのに対し, *trans*- BC_1C_4F -ET 分子はずれながらスタックしていた (Fig. 1(b))。スタック内の重なり積分 ($a1$, $a2$) はスタック間の重なり積分 (p , $q1$, $q2$) より大きく見積もられたが, DF-ET, BC_1C_1F -ET, BC_2C_2F -ET の結晶構造で見られた均一なスタック構造と異なり, 二量化 ($a2$ (10.3)/ $a1$ (2.16) = 4.77) が観測された。

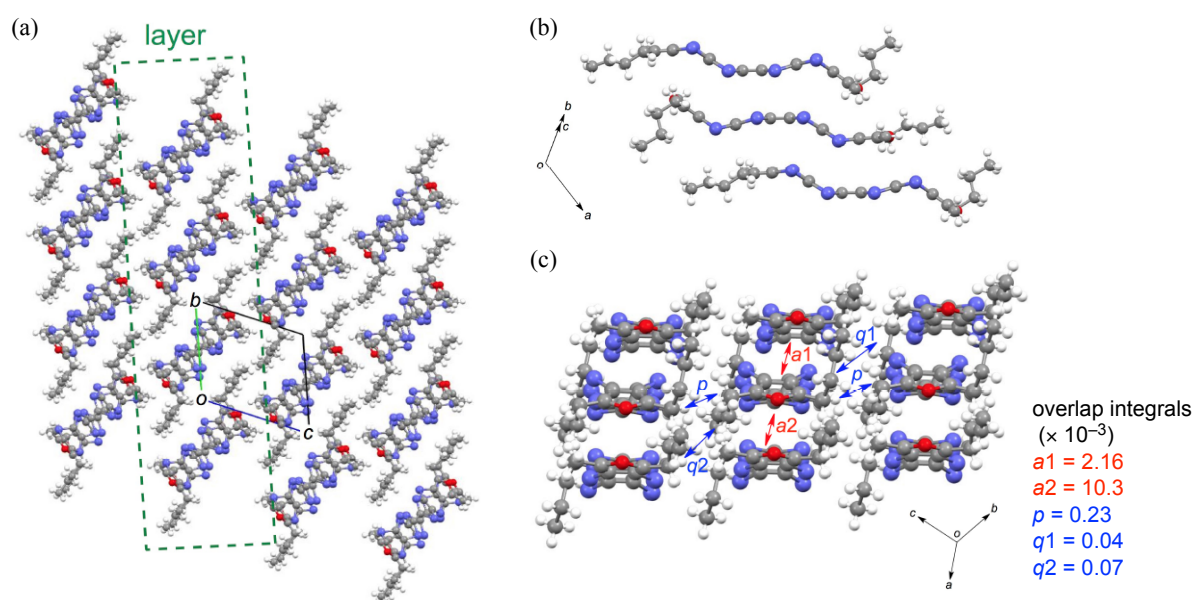


Fig. 1. (a) Crystal Structure, (b) Stacking Mode, and (c) Intermolecular Overlap Integrals of BC_1C_4F -ET.

HMDS で SAMs 処理を施した Si/SiO₂ 基板を用いて *trans*- BC_1C_4F -ET の単結晶移動度を測定したところ, $\mu = 1.64 \times 10^{-5}$ cm²/Vs, on/off = 3.1 であった (Fig. 2)。この低い移動度の原因として二量化が考えられる。

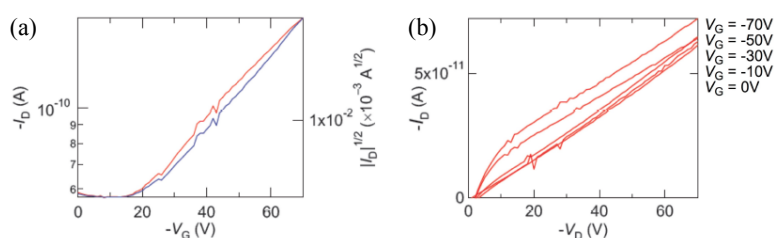


Fig. 2. (a) Transfer and (b) Output Characteristics of BC_1C_4F -ET.

さらに, BC_1C_1F -ET および BC_2C_2F -ET と同様な合成法によりテトラブチル体 BC_4C_4F -ET の合成を成し遂げているので, その結晶構造, 重なり積分, トランジスタ特性についても報告する。

【参考文献】

- [1] R. Berridge *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 2822 (2004).
 [2] 竹井, 角屋, 田島, 山田, 第10回分子科学討論会, 2P043 (2016).