

塗布型有機半導体におけるアルキル鎖長効果の系統的評価

¹東大院工, ²京大院理, ³名大院理

○峯廻洋美¹, 田中睦生¹, 都築誠二¹, 井上悟¹, 山田寿一¹,
熊井玲児², 下位幸弘¹, 長谷川達生^{1,3}

Alkyl Chain Length Dependence of Solution-processable Organic Semiconductors

○Hiromi Minemawari¹, Mutsuo Tanaka¹, Seiji Tsuzuki¹, Satoru Inoue¹, Toshikazu Yamada¹,
Reiji Kumai², Yukihiro Shimoi¹, Tatsuo Hasegawa^{1,3}

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

² Condensed Matter Research Center (CMRC) and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Japan

³ Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Here we report the stabilization and modulation of *layered-herringbone* (LHB) packing, which is most suitable to afford layered crystallinity and efficient two-dimensional carrier transport in thin-film transistors. We performed systematic crystal structure analyses for alkyl-substituted benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophenes (BTBTs). Substitutions with relatively long alkyl chains effectively stabilize LHB packing due to interchain ordering, whereas substitutions with short alkyl chains impede the LHB packing. The solubilities, thermal characteristics, and charge transport properties of the alkylated BTBTs closely correlate with the variation of the molecular packings depending on the substituted alkyl chain length. The origin of the alkyl chain length dependences was investigated by theoretical calculations of the intermolecular interactions within each packing structure. Based on the results, highly uniform single-crystalline films of alkylated BTBTs were successfully fabricated by inkjet printing.

【序】 塗布型有機半導体はフレキシブルエレクトロニクスの実現に向けた有力材料であると期待されている。これら材料では半導体母骨格への置換基導入により結晶構造や溶解度等が変化するが、その効果の系統的な理解は未だ得られていない。今回、我々は高性能有機半導体であるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 骨格をアルキル鎖により対称・非対称に置換した誘導体 (Figure 1) について、結晶構造、溶解度、熱物性の鎖長依存性を明らかにし、理論計算による各分子パッキング内の分子間相互作用評価を実施したので報告する。さらに、これら誘導体のインクジェットによる単結晶薄膜の印刷についても報告する。

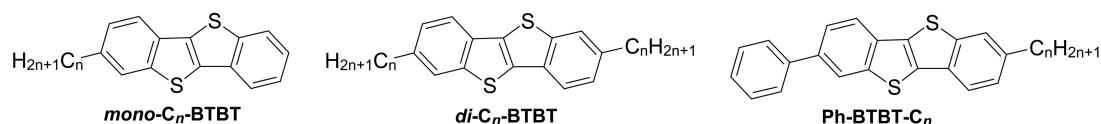


Figure 1. Three series of symmetrically and asymmetrically substituted BTBT derivatives.

【実験】 鎖長を変えたアルキル基により対称・非対称に置換した BTBT 誘導体について、放射光を用いた単結晶および粉末 X 線回折実験により結晶構造を明らかにした。

25°C におけるクロロホルムおよびクロロベンゼンへの溶解度、示差走査熱量測定から求めた相転移温度の鎖長依存性を調べた。各分子パッキングを成り立たせている分子間相互作用エネルギーを結晶構造に基づき DFT、*ab initio* 計算から求め、アルキル鎖長が及ぼす効果を考察した。隣接分子の HOMO 軌道間の移動積分値を分子軌道計算により求めアルキル鎖長依存性を評価した。加えて、溶液プロセスによる製膜性の評価として、ダブルショット・インクジェット法[4]による薄膜化を実施した。

【結果・考察】 *mono-C_n-BTBT* の結晶構造のアルキル鎖長 n による変化を Figure 2(a) に示す。比較的長いアルキル鎖 ($4 \leq n \leq 16$) の導入により同型の二分子層構造が形成されており、各分子層は BTBT 骨格によるヘリンボーン型パッキング (Figure 2(b)) と、分離したアルキル鎖層からなっている[1]。非対称置換体である Ph-BTBT- C_n では $n \geq 5$ の鎖長で同様の二分子層構造が形成される[2,3]。一方、短いアルキル鎖で置換した場合には層状のヘリンボーン型パッキングはみられず、鎖長によって様々な結晶構造が形成されることがわかった。溶解度は結晶構造の変化に対応して明確なアルキル鎖長依存性を示し、鎖長が短い領域では結晶構造の変化により急激な上昇と下降が、同型の層状構造が形成される鎖長領域では鎖の伸長に伴う緩やかな下降が見られた。これは長鎖ほど大きくなるアルキル鎖間の凝集力による効果であると考えられる。このようなアルキル鎖の凝集による効果は熱物性や移動積分が系統的なアルキル鎖長依存性を示す要因にもなっていることが計算結果から示唆された。ヘリンボーン配列内の移動積分は鎖が短いほど小さく異方的で、鎖が長くなるとより大きく等方的に変化していることから、長鎖アルキルの導入は層状結晶性と等方的な電子構造の実現に有利な分子設計であることが示された。講演では分子間相互作用エネルギーの定量的評価およびインクジェット印刷による薄膜化の詳細を報告し、半導体骨格へのアルキル鎖導入の効果について議論する。

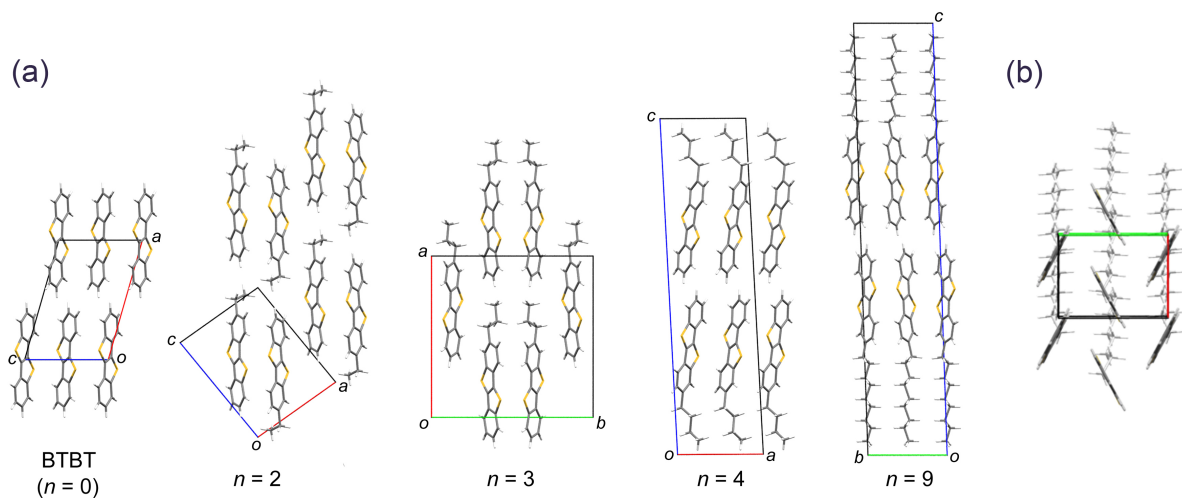


Figure 2. (a) Crystal structures of BTBT and *mono-C_n-BTBT*s, (b) *layered-herringbone* molecular packing of *mono-C_n-BTBT*.

【参考文献】

- [1] H. Minemawari *et al.* *Chem. Mater.* **29**, 1245 (2017).
- [2] H. Minemawari *et al.* *Appl. Phys. Express* **7**, 091601 (2014).
- [3] S. Inoue *et al.* *Chem. Mater.* **27**, 3809 (2015).
- [4] H. Minemawari *et al.* *Nature* **475**, 364 (2011).