

チエノイソインジゴの α 位置換体を用いた有機電界効果トランジスタ

¹東工大院・物質理工

○劉 東昊¹, 長谷川 司¹, 芦沢 実¹, 川本 正¹, 松本 英俊¹, 森 健彦¹

Organic Field-Effect Transistors based on α -Substituted Thienoisindigo Derivatives

○Dongho Yoo¹, Tsukasa Hasegawa¹, Minoru Ashizawa¹, Tadashi Kawamoto¹, Hidetoshi Matsumoto¹, Takehiko Mori¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Thienoisindigo (TIIG), in which the benzene ring of isoindigo is replaced by thiophene, has intramolecular S–O interaction to enhance the molecular planarity. In addition, TIIG has many intermolecular interactions such as hydrogen bonds and S–S interactions. We have reported that TIIG has a compact molecular packing and is a promising material for organic field-effect transistors (OFET).^[1] When the α position of TIIG is substituted with a phenyl group, the crystal has a brickwork structure of the TIIG cores together with a herringbone arrangement of the phenyl rings. The resulting two-dimensional conduction path leads to the maximum hole and electron mobilities (μ_h^{\max} and μ_e^{\max}) more than 0.1 cm²/Vs.^[1] Herein we have synthesized 2-thienyl, 5-hexyl-2-thienyl, and 2-furyl substituted TIIG derivatives by using the Stille coupling reaction. Transistors are fabricated by thermally depositing organic layers on tetratetracontane-modified Si/SiO₂ substrates and Au is deposited as the source/drain electrodes. Di(2-thienyl)TIIG and Di(2-furyl)TIIG show ambipolar transistor characteristics with $\mu_h^{\max}/\mu_e^{\max} = 0.07/0.05$ and 0.05/0.04 cm²/Vs, respectively. Di(5-Hexyl-2-thienyl)TIIG shows p-type transistor characteristics with $\mu_h^{\max} = 0.007$ cm²/Vs.

【序】 インジゴとその構造異性体であるイソインジゴは有機半導体材料として用いることができ、両分子とも OFET においてアンバイポーラ特性を示すことが報告されている^[2,3]。我々はイソインジゴ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) を合成し、S–O 相互作用による高い平面性と、分子間水素結合と S–S 相互作用による密な分子積層のため、有望な有機トランジスタ材料となることを報告した^[1]。TIIG のチオフェン α 位にフェニル基を導入した分子 (**Fig. 1** の **1**) では TIIG とフェニル基の部分が約 30°ねじれて TIIG 部が brickwork 構造、フェニル基が herringbone 構造をとり、2 次元的伝導パスが構築されている^[1]。実際この分子は高移動度でバランスのよいアンバイポーラ特性を示し、2 次元的分子パッキングがトランジスタ特性に有利に働いていることが示唆された。本研究では 2 次元的分子パッキングの構築と高性能の OFET デバイス作製を目的として TIIG の α 位にチエニル基やフリル基等を導入した誘導体を合成した (**Fig. 1** の **2~4**)。これらの物性およびトランジスタ特性について報告する。

【方法】 NBS を用いて TIIG のチオフェン α 位にブロモ基を導入してからスティルカップリング反応により **Fig. 1** の **2~4** のような TIIG の α 位置換体を合成した。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/SiO₂ 基板上に活性層として真空蒸着した。その上に金を電極 (W/L = 1000 μ m/100 μ m) とし

て蒸着して作製した薄膜トランジスタの特性を真空中 (10^{-3} Pa) で評価した。各化合物の CV と UV-Vis を測定し、XRD 測定および AFM 観察で薄膜を評価した。溶液法で単結晶を作製し、X 線結晶構造解析を行った。

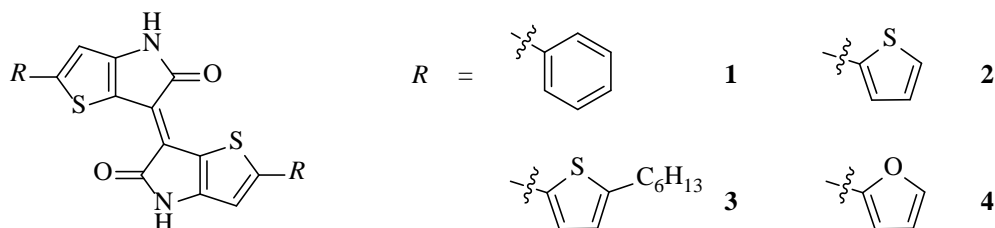


Fig. 1. Chemical structures of α -substituted thienoisindigo derivatives.

【結果・考察】 電気化学測定の結果、化合物 **2~4** はいずれも HOMO が -4.9 eV 付近にあり、UV-Vis 測定からバンドギャップは約 1.7 eV となった。従って、LUMO は約 -3.2 eV 付近と見積もられる。Di(2-thienyl)TIIG (**2**)の結晶学データ: Cc , $a = 11.2237(2)$ Å, $b = 11.0897(2)$ Å, $c = 30.5522(5)$ Å, $\beta = 96.610(1)^\circ$, $V = 3777.5(1)$ Å³, $Z = 8$. TIIG 部とチエニル基は少しねじれており、ねじれ角の異なる独立な 2 分子が存在する。2 分子ともに分子全体がディスオーダーして配向しており、メジャーな分子とマイナーな分子の割合は 7:3 となっている。分子配列は Brickwork 構造である。

2 と **4** の薄膜トランジスタはアンバイポーラ特性を示し、それぞれ最大ホール移動度/最大電子移動度 = $0.07/0.05$, $0.05/0.04$ cm²/Vs となった (**Fig. 2(a)**と(c))。 **3** は p 型トランジスタ特性を示し、最大ホール移動度は 0.007 cm²/Vs となった (**Fig. 2(b)**)。

2 の薄膜の XRD パターンから求まる面間隔 d 値は 17.0 Å となり、格子定数が最も長い c 軸が基板と垂直方向に立っていると予想される。しかし、 d 値は c 軸の長さの半分に比べて長く、結晶構造から求まる分子長 18.3 Å と d 値を用いて計算すると分子は基板の垂直方向に対して約 21.7° 傾いていると考えられる。この値は **1** の 8.3° よりも 2 倍以上大きい^[1]。分子の傾き角が大きいことは分子配向のディスオーダーとともに **2** のトランジスタ特性が **1** より低いことの原因になっていると考えられる^[4,5]。

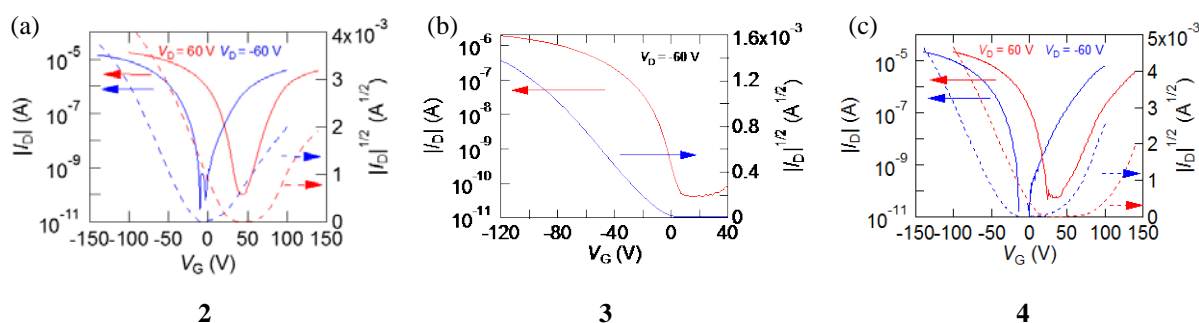


Fig. 2. Transfer characteristics of each molecule.

【参考文献】

- [1] D. Yoo *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 2509 (2017).
- [2] M. Irimia-Vladu *et al.*, *Adv. Mater.*, **24**, 375 (2012).
- [3] M. Ashizawa *et al.*, *Org. Electr.*, **35**, 95 (2016).
- [4] O. Pitayatanakul *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 8612 (2015).
- [5] T. Kakinuma *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5395 (2013).