

ビスイサチン類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ

¹東工大 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 Bisisatin Analogs

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

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

【Abstract】

Nowadays, air-stable n-type organic semiconducting materials have attracted much attention because they are required in creating practical applications like p-n junction.^[1] Bisisoindigo is one of the n-type organic materials,^[2] and bisisatin, the synthetic precursor of the bisisoindigo, also can be a promising n-type organic material possessing a planar framework with electron-withdrawing four carbonyl groups. Moreover, when modifying the β -positioned carbonyl group of bisisatin derivatives with the dicyanomethylene part, the resulting molecules have low-lying LUMO levels for air-stable n-channel operation.^[3,4] Herein, along with bithienoisatin (BTI), we have newly synthesized BTICN, in which β -positioned carbonyl group of BTI is substituted with dicyanomethylene part (**Fig. 1**). BTI and BTICN, both thiophene derivatives of bisisatin, are expected to make intermolecular S–O or S–S interactions suitable for constructing carrier-transport paths in the organic field-effect transistors (OFET). Transistors with bottom-gate and top-contact geometry are fabricated by thermally depositing organic layers on tetratetracontane-modified Si/SiO₂ substrates and Au is deposited as the source/drain electrodes. BTI and BTICN show n-type transistor characteristics with $\mu_e^{\max} = 0.091 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for BTI (hexyl group) and $0.21 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for BTICN (2-ethylhexyl group).

【序】 有機電界効果トランジスタにおいて n 型有機半導体は重要であり、盛んに研究されている^[1]。低分子における有望な n 型材料の骨格の一つがビスイサチンである^[2]。ビスイサチンには、イサチン同士が縮環している化合物と単結合で繋がっている化合物が存在するが、どちらの化合物もカルボニル基を 4 つ有し、電子求引性が高い骨格となる。また、窒素の β 位のカルボニル基をジシアノメチレン基に置換することによりさらに LUMO を深く制御し、有機電界効果トランジスタ(OFET)において大気下でも安定に n 型で動作することも報告されている^[3,4]。本研究ではビスイサチンの類縁体であるビスチエノイサチン(BTI)の合成を行い^[5]、OFET 特性を調べた。ビスイサチンのベンゼン環をチオフェン環に置換した BTI はチエノイソインジゴの類縁体にもなるため、分子間の S–S 相互作用や S–O 相互作用が期待され、OFET に適切な分子間のパッキングを有する可能性が高い。さらに、大気下で安定に動作することと高性能の OFET デバイス作製を目的として BTI の窒素の β 位のカルボニル基をジシアノメチレン基に置換した化合物(BTICN)も合成し(**Fig. 1**)、それらの物性および OFET 特性を調べた。

【方法】 3-Bromothiophene から出発してアルキルアミンを導入した後、塩化オキサリルで環を巻き、チエノイサチンを合成する。フッ化銀で oxidative coupling を行うと **Fig. 1** の BTI が合成でき^[5]、それをマロノニトリルと反応させると BTICN ができる。

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 μm/100 μm) 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 測定で薄膜を評価した。

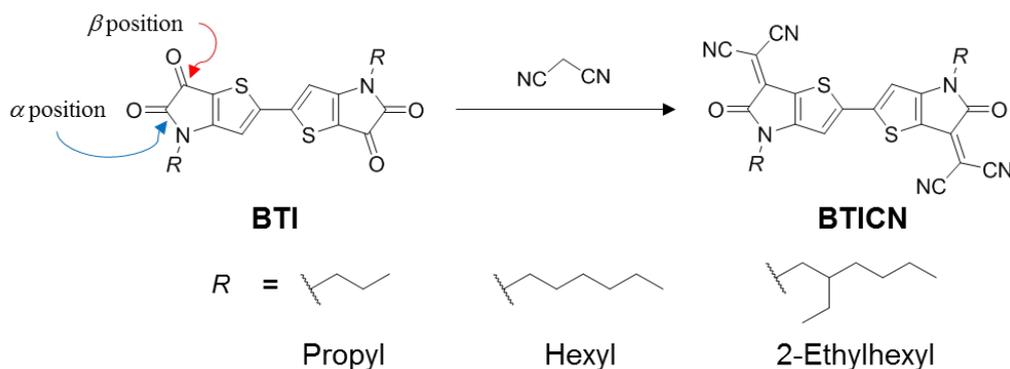


Fig. 1. Chemical structures of Bisthienoisatin

【結果・考察】 電気化学測定の結果、アルキル基の種類に関係なく BTI は LUMO が -3.8 eV 付近にあり、BTICN は -4.3 eV 付近にあった。UV-Vis 測定から BTI のバンドギャップは約 2.1 eV となり、BTICN のバンドギャップは約 1.7 eV となった。従って、HOMO は BTI が約 -5.9 eV、BTICN が約 -6.0 eV 付近と見積もられる。また、すべての化合物の薄膜においてはピークのレッドシフトが見られ、最長波長ピークに Vibronic shoulder が観察されたため、分子間相互作用が強い集合体になっていると推察される。

BTI と BTICN の薄膜トランジスタは n 型特性を示し、アルキル基の長さにより多少移動度が変化した。測定結果を Table 1 にまとめる。また、BTICN に関してはどの化合物も大気下で、真空下での結果と変わらないトランジスタ特性を示した。

Table 1. Transistor properties of BTI and BTICN

Compound	BTI			BTICN		
	Propyl	Hexyl	2-Ethylhexyl	Propyl	Hexyl	2-Ethylhexyl
μ_e ($\mu_{e,max}$) (cm ² /Vs)	0.042 (0.058)	0.075 (0.091)	0.015 (0.021)	0.035 (0.061)	0.07 (0.11)	0.11 (0.21)
V_{th} (V)	43.6	20.4	31.9	-8.8	-21.7	-24.8
On/Off	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴

BTICN の薄膜の XRD パターン (Out-of-plane) から求まる面間隔 d 値は、propyl が 11.7 Å、hexyl が 14.8 Å、2-ethylhexyl が 16.1 Å となり、アルキル基の長さが長くなるほど面間隔が広がる傾向が見られた。従って、各化合物の薄膜においてはアルキル基が基板に対して垂直方向に立っていると予想され、骨格の π - π 相互作用は面内方向に広がっていると推測される。BTI の薄膜の XRD パターンも BTICN と同様な傾向を示し、XRD ピークの半値幅 (FWHM: 0.197) は BTICN (FWHM: 0.241) より小さいため、結晶性のよい薄膜を形成していると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Iijima *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 9121 (2017).
- [2] Nicholas M. Randell *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 6940 (2016).
- [3] Attrimuni P. Dhondge *et al.*, *Org. Lett.*, **20**, 40 (2018).
- [4] Attrimuni P. Dhondge *et al.*, *Org. Lett.*, **20**, 2538 (2018).
- [5] Jianguo Mei *et al.*, *Asian J. Org. Chem.*, 10.1002/ajoc.201800360