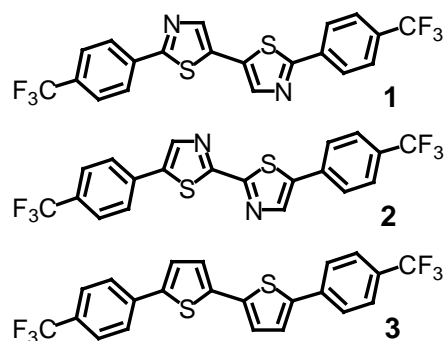


## 高い n 型 FET 特性を示すトリフルオロメチルフェニル置換した ビチアゾール誘導体

(東工大院総合理工\*, 分子研\*\*, NHK 放技研\*\*\*) 西田純一\*, 安藤伸治\*, 村上亮\*,  
多田博一\*\*, 時任静士\*\*\*, 山下敬郎\*

【序】ペンタセンやオリゴチオフェンを中心としたパイ共役系化合物が、有機電界効果トランジスタ(OFETs)の優れた p 型半導体特性を示すことが知られている。n 型の有機半導体は p 型に比べて例が少ないが、優れた p 型特性を示すパイ共役系にフッ素化アルキル基を導入することで n 型の半導体を得られることが報告されている。<sup>1,2)</sup> 我々はこのアプローチに興味を持ち、フッ素原子の数が少ないトリフルオロメチルフェニル基で効果的に極性変換が行えることを発見した。<sup>3)</sup> 一方、これまで当研究室では、分極した構造を有する分子が高い平面性と強い分子間相互作用を有することを報告してきた。さらに用いた含窒素の複素環は分子の LUMO レベルを下げるために、n 型半導体に応用した場合に電子注入に有利に働くことが期待される。このような観点から、含窒素複素環であるチアゾロチアゾール環やベンゾチアジアゾール環をパイ共役系に含み、末端にトリフルオロメチルフェニル基を有する分子を合成し、これらが優れた n 型有機半導体の候補となることを報告した。<sup>4,5)</sup> これらの左右対称型の複素環と異なり、チアゾール環は窒素原子の位置によって、内向きと外向きの両方の分子を作ることでき、それらの違いが有機 FET 特性にどのように相関するのか興味を持たれる。本発表では、主にビチアゾール骨格を有する直線型の分子について、それらの合成、構造解析、有機 FET デバイスを紹介する。

【実験】窒素原子が外を向いているビストリフルオロメチルフェニル-5,5'-ビチアゾール 1 は、トリフルオロメチルフェニルプロマイドと 2-プロモチアゾールとの Negishi カップリング反応で得られるトリフルオロメチルフェニルチアゾールの臭素化、酸化ホモカップリングによって得られた。一方、内向きのビストリフルオロメチルフェニル-2,2'-ビチアゾール 2 はジプロモビチアゾールとトリフルオロメチルフェニルボロン酸との Suzuki カップリング反応を用いて合成した。比較化合物としてビチオフェン骨格を有する分子 3<sup>4)</sup> を検討した。真空蒸着法でこれらの化合物の top contact 型の FET 素子を作成した。FET 測定は、室温で真空中、大気にさらすことなしに行い、飽和領域から求められるキャリア移動度を表にまとめた。



【結果と考察】作成する基板温度によってキャリア移動度が影響を受け、ビチオフェン骨格の分子 3 は  $0.07 - 0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。長鎖のフッ素化アルキルフェニル基を有する分子で報告されている値<sup>2)</sup>よりも、低い基板温度で高いキャリア移動度が得

られることが特徴で、トリフルオロメチルフェニル基の効果を示している。中心部分を含窒素の複素環である 5,5'-ビチアゾールを用いた 1 は、室温で作成した FET で、 $0.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と高いキャリア移動度を示した。水素間の立体反発が軽減され、分子が平面構造を取り易くなったことが 1 つの理由である。構造解析を行ったところ、1 は完全な平面構造を示し、分子半分がずれるように 2 次元的なスタックを形成していた。また窒素原子の電子求引性によって、1 の FET はしきい値電圧が低下した。ところが興味深いことに、窒素の位置が異なる内向きの 2,2'-ビチアゾール骨格を導入した分子 2 は、キャリア移動度が大きく低下し、同じ条件で FET 特性を示さなかった。結晶中、2 の分子構造はチアゾール環とフェニル基の間に最大 10.4 度の捻れがあり、真空蒸着の過程においても環の間の回転が起こりやすいことが考えられる。そのために薄膜でディスオーダーした構造となったことが FET 特性低下の理由の 1 つと考えられる。一方、キャリア移動度は蒸着される基板の表面状態によって大きな影響を受けた。性能の良い 1 は、基板を Hexamethyldisilazane (HMDS)

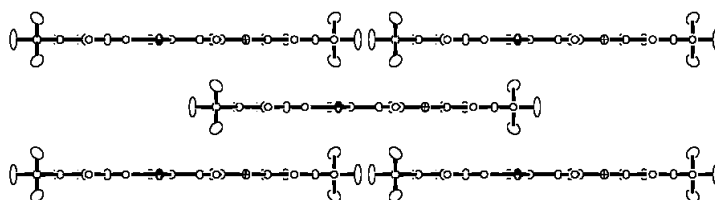


Fig. Crystal packing based on perfect planar molecule 1.

や Octadecyltrichlorosilane (OTS) で前処理した場合に移動度が向上し、特に OTS で処理した FET 素子は従来報告されている最高値である  $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を上回る電子移動度  $1.83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示した。分子 1 の薄膜の AFM を測定したところ、高移動度を示した OTS で前処理した FET は表面がテラス状に成長していることが観察された。

Table FET characteristics<sup>a</sup> of films 1-3

Film	Surface	T <sub>sub</sub> (°C)	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off	Threshold (V)
1	SiO <sub>2</sub>	25	0.21	5 × 10 <sup>5</sup>	+67
	SiO <sub>2</sub>	50	0.045	1 × 10 <sup>4</sup>	+55
	HMDS	25	0.52	5 × 10 <sup>5</sup>	+59
	OTS	25	1.83	1 × 10 <sup>4</sup>	+78
2	SiO <sub>2</sub>	25	————— <sup>b</sup>		
3	SiO <sub>2</sub>	25	0.07	1 × 10 <sup>5</sup>	+78
	SiO <sub>2</sub>	50	0.18	3 × 10 <sup>5</sup>	+76

<sup>a</sup>The SiO<sub>2</sub> gate dielectric: 200 nm thick. Gold electrode.

<sup>b</sup>Not FET.

(1) A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, and R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, (2000), 4547. (2) A. Facchetti, J. Letizia, M.-H. Yoon, M. Mushrush, H. E. Katz, and T. J. Marks, *Chem. Mater.* **16**, (2004), 4715. (3) S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **17**, (2005), 1261. (4) S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, (2005), 5336. (5) Md. Akhtaruzzaman, N. Kamata, J. Nishida, S. Ando, H. Tada, and Y. Yamashita, *Chem. Commun.* **2005**, 3183.