

# 層状有機半導体・pTol-BTBT-C<sub>n</sub>系のC<sub>n</sub>偶奇効果とTFT特性との相関

第84回応用物理学会秋季学術講演会  
2023/9/19@熊本城ホールほか



○井上 悟<sup>1</sup>, 東野 寿樹<sup>2</sup>, 二階堂 圭<sup>1</sup>, 宮田 稜<sup>1</sup>, 松岡 悟志<sup>1</sup>, 田中 睦生<sup>3</sup>, 都築 誠二<sup>1</sup>, 堀内 佐智雄<sup>2</sup>, 近藤 隆祐<sup>4</sup>, 佐賀山 遼子<sup>5</sup>, 熊井 玲児<sup>5</sup>, 関根 大輝<sup>6</sup>, 小柳 恭徳<sup>6</sup>, 松原 正和<sup>6</sup>, 長谷川 達生<sup>1</sup>  
1. 東大院工, 2. 産総研, 3. 埼玉大, 4. 岡山大, 5. KEK物構研, 6. 東北大

## 背景・本研究

～非対称置換有機半導体～

棒状π電子骨格

層状に自己集積して半導体機能を発現

アルキル鎖で非対称置換

Ph-BTBT-C<sub>10</sub>

H. Iino et al. Nat. Commun. 2015

2分子膜型層状ヘリンボーン (b-LHB)

✓ 溶剤溶解性の付与 ⇒ 塗布製膜可能  
✓ 層状結晶性の増強 ⇒ 優れたキャリア輸送性能

S. Inoue et al. Chem. Mater. 2015  
S. Inoue et al. Chem. Sci. 2020 etc.

～本研究: 層間相互作用を制御する～

長鎖アルキル基置換 ⇒ Unipolarな分子層を形成

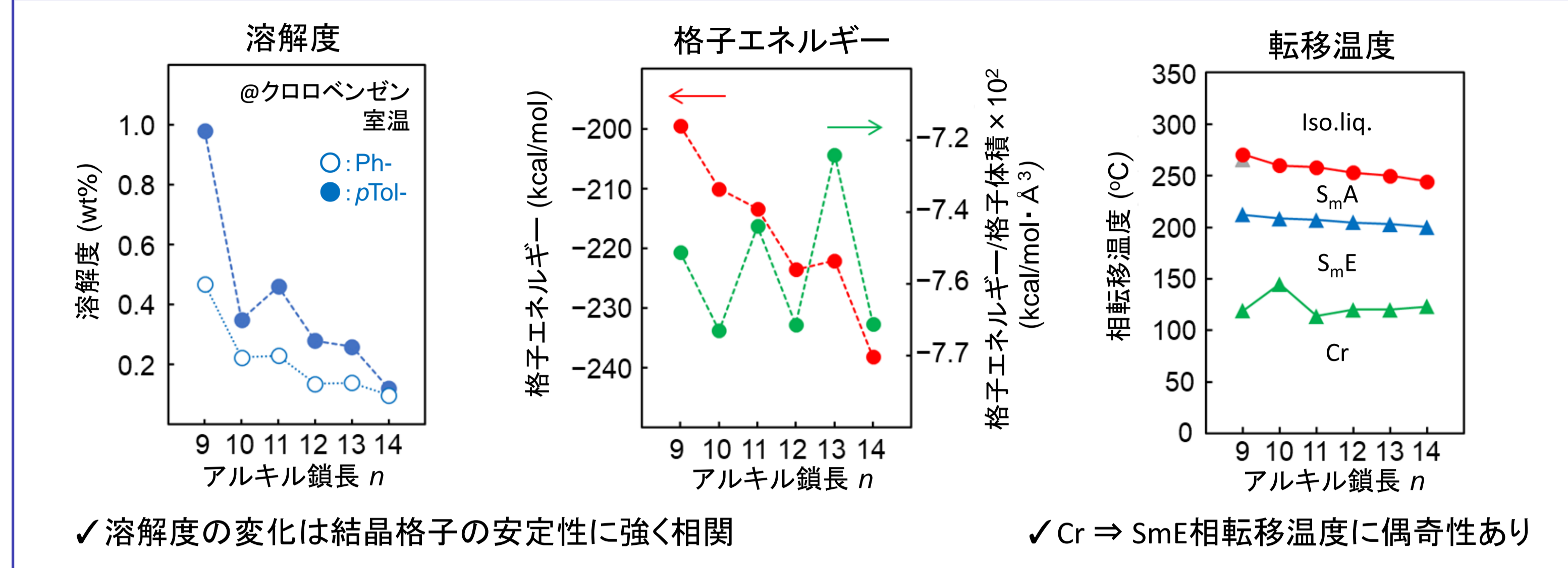
πコア同士の強い相互作用 ⇒ 2分子膜型積層を決定??

層間相互作用を弱める分子設計

pTol-BTBT-C<sub>n</sub>'s

✓ 極性型の積層様式 (po-LHB構造) が発現  
✓ 強い光第二次高調波 (SHG) 応答  
✓ 高移動度・高急峻なトランジスタ特性

## 溶解度・熱物性



## 単結晶薄膜作製・薄膜構造

ブレードコート法

偏光顕微鏡像

ガラス基板

単結晶薄膜

半導体溶液

シリンドラ型IP

トリミング

X-ray

ガラス基板 (200μm)

パルクと薄膜の格子定数の比較

格子定数	n = 10 (po-LHB)		n = 11 (b-LHB)	
	パルク	薄膜	パルク	薄膜
a (Å)	5.929	5.917	59.180	59.523
b (Å)	7.766	7.784	7.815	7.792
c (Å)	56.223	56.520	5.915	5.883
α (deg.)	90	90.18	90	90.18
β (deg.)	90	90.01	91.97	93.38
γ (deg.)	90	89.99	90	90.29

✓ 塗布製膜で数mmサイズの巨大な単結晶薄膜が作製可能  
✓ パルクと同形の結晶構造 = 極性単結晶薄膜

## 単結晶構造

n ≤ 8

Interdigitate構造

(P2<sub>1</sub>/n)

n ≥ 9 かつ奇数

b-LHB構造

層間配置

層内配置

アルキル基 BTBT トリル基

(P2<sub>1</sub>/c)

n ≥ 9 かつ偶数

極性型LHB (po-LHB)構造

層間配置

層内配置

アルキル基 BTBT トリル基

(Pna2<sub>1</sub>)

長鎖アルキル置換により unipolarな分子層を形成 ⇒ 分子層内は同形のヘリンボーン配列  
アルキル鎖の偶奇により積層様式が交互に変化 ⇒ アルキル鎖の偶奇により積層様式が交互に変化

## 積層様式の変化の起源: 層間相互作用

【Ph-BTBT-C<sub>n</sub>の場合】 \* 分散力補正DFT法により相互作用Eを計算

Ph-Ph

相互作用Eの利得大

利得小

observed

unobserved

相互作用E = -6.7 kcal/mol

E = -3.6 kcal/mol -2.8 kcal/mol

✓ フェニル基同士の相互作用の利得大 ⇒ アルキルの偶奇に関わらずb-LHB構造形成

【pTol-BTBT-C<sub>n</sub>の場合】

層間相互作用の弱体化で積層様式が多様化

pTol-BTBT-C<sub>n</sub>

末端アルキルの伸長方位が積層様式決定に寄与

n = 奇数

n = 偶数

b-LHB (obsd.)

po-LHB (unobsd.)

b-LHB (unobsd.)

po-LHB (obsd.)

matching -3.2 kcal/mol

mismatching -2.8 kcal/mol

matching -3.2 kcal/mol

matching -3.8 × 2 kcal/mol

matching -3.6 kcal/mol

✓ トリル基同士の噛み合わせの利得が優先 ⇒ b-LHB構造形成

✓ 偶数アルキル ⇒ H原子の立体反発を避けて深く噛み合う ⇒ po-LHB構造形成

## SHG応答性

n = 11 (b-LHB)

n = 12 (po-LHB)

【偏光角依存性】

【傾き角依存性】

SHG intensity (cps)

Incident angle φ (deg)

✓ po-LHB構造の薄膜単結晶で強いSHG信号を観測

## 単結晶TFT特性

トッコンタクト型単結晶TFT

Au

単結晶薄膜

Si (doped)

SiO<sub>2</sub> (100nm)

polyene SR (58 nm)

伝達特性 (n=10)

移動度

SS

96 mV/dec

【結晶方位依存性】

【アルキル鎖長依存性】

移動度

SS

μ (cm<sup>2</sup>/Vs)

SS (mV/dec)

chain length n

✓ 移動度・SSともに偶奇で顕著な変化  
✓ 積層様式の違いを反映

## まとめ・謝辞

新規有機半導体pTol-BTBT-C<sub>n</sub>のアルキル基置換効果を系統的に明らかにした

- pTol-BTBT-C<sub>n</sub>はアルキル基の長さに応じて3種類の結晶系をとることがわかった。特に長鎖アルキル置換では、アルキル炭素数の偶奇に応じて積層様式が交互に変化し、偶数鎖で極性型の層状結晶 (po-LHB構造) を形成することがわかった。
- 塗布製膜 (ブレードコート法) によって、パルクと同形のpo-LHB構造に配列した巨大な単結晶薄膜が形成できることがわかった。
- po-LHB単結晶薄膜が、強いSHG応答性を示すことがわかった。
- パルク絶縁層を用いたトッコンタクト型単結晶TFT評価より、優れたキャリア輸送特性と急峻なスイッチング性能を明らかにするとともに、それらが積層様式と密接に関わっていることを明らかにした。

謝辞: 本研究はJST CREST「革新材料領域」JPMJCR18J2の支援を受けたものです。