

整理番号	2023-J-088	報告者氏名	三谷 真人
------	------------	-------	-------

研究課題名 屈曲型有機半導体のバンド伝導理論を用いた高度機能化

<代表研究者> 機関名：東京科学大学 職名：助教 氏名：三谷真人

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、バンド伝導機構に基づいた分子設計により、有機半導体材料のソフトな機能性電子材料の可能性を探索するとともに移動度等の性能向上を目指して研究を行った。バンド伝導理論に基づけば、移動度 ( $\mu$ ) は緩和時間 ( $\tau$ ) に比例し有効質量 ( $m$ ) に反比例する ( $\mu \propto \tau/m$ ...式 (1))。p型半導体の  $m$  を決定づける価電子帯のバンド構造は、従来提唱されてきた分子間の HOMO の重なり (トランスファー積分:  $t$ ) に加えて、second HOMO (SHOMO), third HOMO (THOMO) を含む他の分子軌道からの  $t$  にも影響を受けること (多軌道混成キャリア伝導) が近年明らかになってきている。一方で理論・物性研究によれば、分子間振動により引き起こされる  $t$  の変調によりキャリアが散乱され  $\tau$  が低下することが報告されている。以上のバンド伝導に関する知見を踏まえて、研究者は下記①～③の分子設計指針に基づき、長い  $\tau$  と小さな  $m$  を両立させることで、新規な高移動度有機半導体の開発を目指した。

分子設計指針①：屈曲型  $\pi$  共役・ $\pi$  共役平面歪みを利用することで分子間振動そのものを抑制

分子設計指針②：分子間振動により生じるトランスファー積分の変動を軌道形態制御により抑制

分子設計指針③：分子軌道混成がバンド形成に与える影響を最大化することで小さな有効質量を獲得

今回、①・②を満たす材料として所属研究室で開発された chryseno[2,1-b:8,7-b']dithiophene (ChDT) に着目し、この骨格に導入するカルコゲン元素や置換基を変更することで、多軌道混成キャリア伝導性を最大化する指針③を得ることを検討した。

具体的には、フェニル基を導入した ChDT の硫黄を酸素・セレンに変更した一連の化合物 Ph-ChDF, Ph-ChDT, Ph-ChDS を設計・合成した。集合体構造解析とそれに基づく理論計算により、多軌道混成キャリア伝導性は導入するカルコゲン元素に大きく影響を受け、導入するカルコゲン元素が大きくなるほどその効果が強められることが明らかとなった。Ph-ChDS の単結晶デバイスは  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に迫る高移動度を示し、本研究は高移動度有機半導体の開発に向けた分子軌道混成の活用に関する設計指針を示す結果となった。

この研究成果については、現在学術論文誌への投稿を準備している。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## （口頭発表）

1. “アルキル鎖長に依存した高移動度 N 字型有機半導体分子の結晶多形・相転移挙動の実測とシミュレーション”、三谷 真人・Craig P. Yu・沢辺 千鶴・三津井 親彦・關 拓和・篠崎 雄大・渡辺 豪・橋爪 大輔・熊谷 翔平・竹谷 純一・岡本 敏宏、日本化学会第 104 春季年会 (2024).

## （ポスター発表）

1. “ジグザク型縮環  $\pi$  電子系分子群に与えるカルコゲンの効果”、梶原啓志・三谷真人・熊谷翔平・岡本敏宏、第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 (2024).

2. “カルコゲン含有ジグザク型縮環  $\pi$  電子系分子群の合成と電荷輸送特性”、梶原啓志・三谷真人・熊谷翔平・岡本敏宏、第 34 回基礎有機化学討論会 (2024).

## （論文）

1. “Enhancement of mixed-orbital charge transport for zigzag-shaped  $\pi$ -electron cores by heavier chalcogens”, Masato Mitani, Yasuaki Koyama, Akito Yamamoto, Daisuke Yamanaka, Hiroshi Kajiwara, Hiroyuki Ishii, Shohei Kumagai, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto, *in preparation*.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【研究の目的】

無機半導体材料と比べて、軽量・柔軟な特徴を有する有機半導体材料は、フレキシブルディスプレイや電子タグ、生体適合性を有するセンサーや電子デバイスなどへの応用が期待されており、さらにこれらを低環境負荷・低コストな塗布プロセスにより作製可能なことから、IoT社会を実現するための次世代エレクトロニクス材料としてその重要性が益々増している。その社会的要請を受け、近年の有機半導体材料の研究発展は目覚ましく、材料の応用の幅を決める指標の一つであるキャリア移動度（以下、移動度と略す）が  $10 \text{ cm}^2 \text{Vs}$  を超える材料群も開発されている他、理論・物性研究においても新しい局面を迎えている。これは高移動度を示す有機半導体材料がバンド伝導性を有しており、従来のホッピング伝導モデルが適用できないことに基づいている。一方で応用の観点からは、有機半導体を用いたデバイス的高速応答化・低電圧駆動化に向け、さらなる移動度の向上も求められる。

本研究では、バンド伝導機構に基づいた分子設計により、有機半導体材料のソフトな機能性電子材料としての可能性を探索するとともに移動度等の性能向上を目指した。先述のように、バンド伝導理論において、移動度 ( $\mu$ ) は式 (1) ( $\mu \propto t/m$ ) で表されるが、本研究では  $m$  の低減による移動度の向上を志向し、特に HOMO 以外の分子軌道も伝導に寄与する多軌道混成キャリア伝導<sup>[1]</sup>に着目して、その軌道混成効果を強める設計指針を得るための検討を行った。

### 【結果と考察】

多軌道混成キャリア伝導の向上を目指すための有望な  $\pi$  共役骨格に関する知見を得るために、研究者の所属グループで過去に開発された化合物の軌道混成性を評価した。軌道混成性の大きさの指標は、強束縛近似の下で得られる価電子帯のバンド構造において、HOMO のみを考慮した場合のバンド幅と、HOMO 以外の軌道を考慮した際のバンド幅の差分 ( $\Delta E$ ) で表される (図 1a)。材料のスクリーニングの結果、屈曲型有機半導体の一つである chryseno[2,1-*b*:8,7-*b'*]dithiophene (ChDT) 誘導体の  $\text{C}_{10}\text{-Th-ChDT}$ <sup>[2]</sup>が、過去に当研究グループで報告した多軌道混成キャリア伝導材料  $\text{C}_{10}\text{-Ph-BNTP}$ <sup>[3]</sup> ( $\Delta E = 31 \text{ meV}$ ) と比べて同等以上の多軌道混成キャリア伝導性を有していることがわかった ( $\Delta E = 38 \text{ meV}$ , 図 1a)。理論計算によれば、軌道混成効果は着目する異種分子軌道間の重なり ( $t$ ) が大きいほど、またそのエネルギーギャップ ( $E_{\text{gap}}$ ) が小さいほど強められることが報告されている<sup>[4]</sup>。そこで本研究では、異種軌道間の  $t$  値、 $E_{\text{gap}}$  の値を変調し、多軌道混成キャリア伝導性を制御する手法として ChDT 骨格上のカルコゲン置換に着目した。具体的には ChDT の架橋元素である硫黄を、同じ 16 族元素である酸素・セレンに置換することで、これらのカルコゲン元素の電気陰性度の違い・軌道の変化により  $t$  値・ $E_{\text{gap}}$  値の変調を検討した。さらに  $E_{\text{gap}}$  の低減と集合体構造制御の観点から、置換基としてフェニル基を導入し、一連の新規化合物 Ph-ChDF (酸素置換体)・Ph-ChDT (硫黄置換体)・Ph-ChDS (セレン置換体) を設計した (図 1b)。

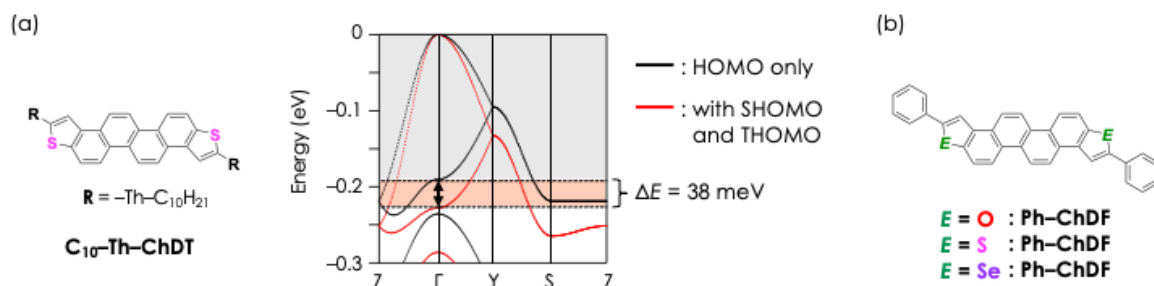


図 1. (a)  $\text{C}_{10}\text{-Th-ChDT}$  の分子構造と強束縛近似以下で計算したバンド図 (計算レベル: PBEPBE/6-31G(d)). (b) Ph-ChDF, Ph-ChDT, Ph-ChDS の分子構造.

ChDF・ChDS 骨格の合成に関しては、出発原料を対応するカルコゲノフェン誘導体に変更することで ChDT 骨格の合成と同様のスキームで実施した (図 2)。 $\pi$  骨格末端のカルコゲノフェン部位の  $\alpha$  位を選択的にブロモ化し、根岸カップリングによりフェニル基を導入することで、目的とする化合

物 **Ph-ChDF**・**Ph-ChDT**・**Ph-ChDS** を得た。得られた化合物について、窒素気流中で TG-DTA 測定を行ったところ、5%重量減少温度 ( $T_{95}$ ) はそれぞれ 427, 440, 440°C であった。 $T_{95}$  以下の温度領域で熱分解に由来する DTA シグナルが見られないことから、これらの誘導体が昇華や物理気相輸送法 (PVT 法) による精製・単結晶育成が可能な高い熱安定性を有していることが示された。

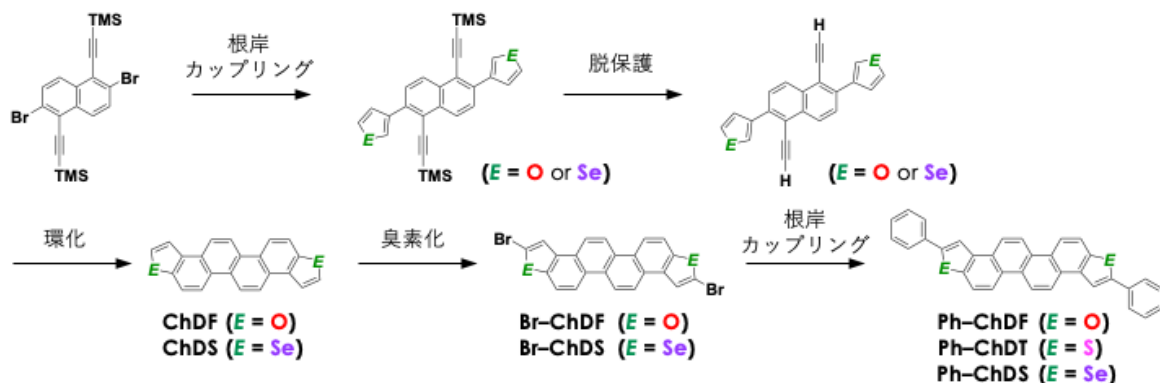


図2. **Ph-ChDF**, **Ph-ChDT**, **Ph-ChDS** の合成スキーム。

集合体構造に関する知見を得るために、各誘導体について PVT 法により単結晶を育成し、X 線構造解析を行った。各誘導体はいずれも良質な板状結晶を形成し、構造を決定することができた。いずれの誘導体も真空状態の構造最適化計算ではその  $\pi$  骨格は平面構造となるが、結晶構造中では平面構造が歪み、その歪角 ( $\alpha^\circ$ ) は  $6.6^\circ$  (**Ph-ChDF**),  $9.7^\circ$  (**Ph-ChDT**),  $9.9^\circ$  (**Ph-ChDS**) であり、導入するカルコゲン元素が重いほど大きくなることがわかった (図 3a、表 1)。カルコゲノフェニル部位とフェニル置換基との間の二面角 ( $\beta^\circ$ ) も  $9.7^\circ \sim 19.2^\circ$  と、重いカルコゲン元素ほど大きくなっており、これは原子半径の大きなカルコゲンとフェニル基との立体障害により引き起こされているものと考えられる。集合体構造については、いずれの誘導体も二次元電荷輸送に有利な層状へリンボーン構造を有していた (図 3b)。隣接二分子がへリンボーンをなす角度 ( $\gamma^\circ$ ) は  $46^\circ$  (**Ph-ChDF**),  $40^\circ$  (**Ph-ChDT**),  $44^\circ$  (**Ph-ChDS**) であり、カルコゲン元素の大きさに比例するような明瞭な相関は見られなかった。隣接二分子間は分子長軸方向にずれて集積しており、その大きさ ( $\delta \text{ \AA}$ ) は  $-0.55$  (**Ph-ChDF**),  $+0.80 \text{ \AA}$  (**Ph-ChDT**),  $+1.15 \text{ \AA}$  (**Ph-ChDS**) と、カルコゲン元素によってその大きさが異なり、また **Ph-ChDF** のみずれる方向が逆方向になっていることがわかった。**Ph-ChDF** では、隣接二分子間でのショートコンタクトも見られ、集合体構造中において  $\text{CH}-\pi$  相互作用を始めとする分子間相互作用が強く働いていることが示唆された。

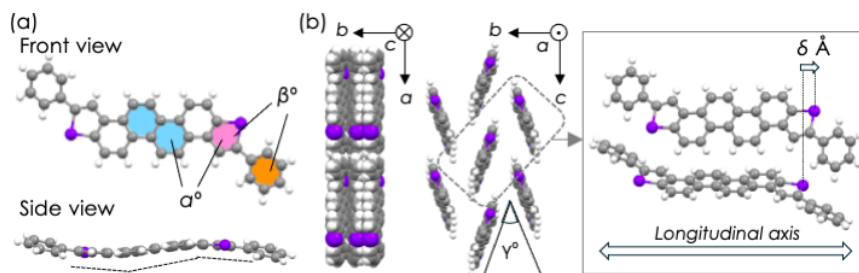


図3. (a) 結晶中の **Ph-ChDS** の構造、 $\pi$  骨格の歪み角 ( $\alpha^\circ$ )、置換基のねじれ角 ( $\beta^\circ$ ) の定義. (b) **Ph-ChDS** のへリンボーン構造と隣接二分子間角度 ( $\gamma^\circ$ )、分子長軸方向ずれ ( $\delta \text{ \AA}$ ) の定義。

表1. 集合体構造比較

	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )	$\delta$ ( $\text{\AA}$ )
<b>Ph-ChDF</b>	6.7	9.7	46	-0.55
<b>Ph-ChDT</b>	9.7	16.6	40	+0.80
<b>Ph-ChDS</b>	9.9	19.2	44	+1.15

各誘導体の多軌道混成キャリア伝導性を評価するために、得られた結晶構造を用いて伝導計算を実施した。具体的には強束縛近似の下、HOMO のみを考慮した価電子帯のバンド構造と HOMO に加えて SHOMO, THOMO を考慮した際のバンド構造を計算し、各バンド図のガンマ点を起点として、伝導性の高い  $c^*$  軸方向への曲率からその有効質量を算出した。代表的な値として **Ph-ChDF** と **Ph-ChDS** の結果を図 4 に示す。**Ph-ChDF** の HOMO のみを考慮した際のバンド図と、SHOMO・THOMO を考慮した際のバンド図はほぼ一致しており、その有効質量はそれぞれ  $1.43, 1.38 m_0$  ( $m_0$ : 電子静止質量)

とほぼ変化がなかった (図 4a)。軌道混成性の指標となるバンド幅の差  $\Delta E$  値は 6 meV と計算され、この結果から **Ph-ChDF** は多軌道混成キャリア伝導性をほぼ有しておらず、そのバンド構造は主に HOMO から構成されていることがわかった。一方で、**Ph-ChDS** においては、SHOMO・THOMO を考慮する前後で大きくバンド図が変化した (図 4b)。HOMO のみ考慮した場合の **Ph-ChDS** の有効質量は  $1.76 m_0$  であり **Ph-ChDF** よりも大きな値を示したが、SHOMO・THOMO を考慮した際の有効質量は  $0.89 m_0$  となり一連の誘導体の中で最も小さな値を示した。**Ph-ChDS** の  $\Delta E$  値は 175 meV と大きな値を示しており、一連の誘導体において、重いカルコゲン元素を有する化合物ほど高い多軌道混成キャリア伝導性を有していることが判明した。

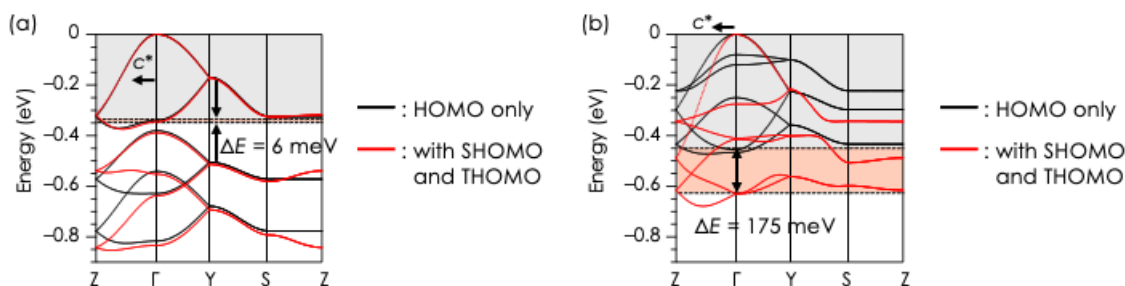


図 4. 強束縛近以下で計算したバンド図. (a) **Ph-ChDF**. (b) **Ph-ChDS**. (計算レベル: PBEPBE/6-31G(d))

先述のように異種軌道間の「 $E_{\text{gap}}$  値が小さい」ほど、また「 $t$  値が大きい」ほど多軌道混成キャリア伝導性が高くなることが知られている。そこで **Ph-ChDS** が示す高い多軌道混成キャリア伝導性をより詳細に調べるために、各誘導体の  $E_{\text{gap}}$  値、 $t$  値の評価を行った。結晶構造と軌道の対称性から、各誘導体において HOMO と強く相互作用・混成する軌道は **Ph-ChDF**, **Ph-ChDT**, **Ph-ChDS** でそれぞれ、THOMO, THOMO, SHOMO であり、これらがいずれも同様の軌道対称性 ( $a'$  対称性) を有していることがわかった。各誘導体の HOMO とそれらの分子軌道のエネルギー準位を計算した結果を図 5a に示す。HOMO 軌道はカルコゲン元素が大きくなるほど安定化しており、これはカルコゲノフェン環上の異符号のアンチノード間距離が大きくなることがその要因の一つとして考えられる。一方で  $a'$  対称性の分子軌道は **Ph-ChDF** が最も安定化している。これはカルコゲン上に軌道係数が存在している  $a'$  対称性の分子軌道が、カルコゲン元素の電気陰性度に影響を受け安定化されるためと考えられる。HOMO と  $a'$  対称性分子軌道との  $E_{\text{gap}}$  を求めたところ、それぞれ 0.51 (**Ph-ChDF**), 0.29 (**Ph-ChDT**), 0.09 eV (**Ph-ChDS**) と計算され、上述の HOMO 安定化、 $a'$  対称性 SHOMO の不安定化により、**Ph-ChDS** が最も小さい値を示した。

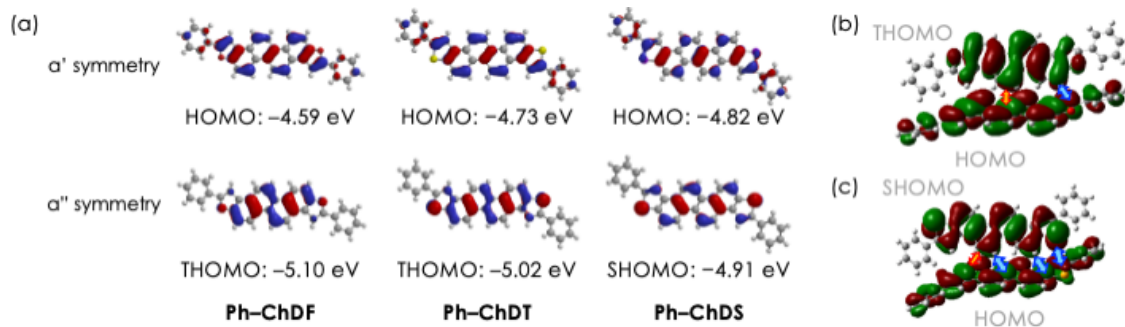


図 5. (a) **Ph-ChDF**, **Ph-ChDT**, **Ph-ChDS** の HOMO と  $a'$  対称性を有する SHOMO あるいは THOMO. (b) **Ph-ChDF** および (c) **Ph-ChDS** の結晶中における隣接二分子の異種分子軌道の相対配置関係 (異符号アンチノード接近を橙色矢印、同符号のアンチノードの接近を水色矢印で示す)。

一方、異種軌道間の  $t$  値を比較するために、結晶構造中における代表的な隣接二分子の一組に着目し、**Ph-ChDF** と **Ph-ChDS** についてその値を比較した。図 5b に、**Ph-ChDF** の HOMO と、それと軌道混成する  $a'$  対称性 THOMO の相対位置関係を示す。分子軌道の異符号アンチノードの接近を橙色、同符号アンチノードの接近を水色矢印で示しているが、**Ph-ChDF** では異符号同士・同符号同士の軌道の接近が同時に同程度生じているため正味の  $t$  値は +3.2 meV とその絶対値が小さい。一方で、



**Ph-ChDS** においては同符号同士の重なりが大きく  $t$  値が  $-28.4 \text{ meV}$  とその絶対値が大きくなる。**Ph-ChDS** における  $t$  値の増大には、結晶構造中における隣接二分子間の長軸方向のずれが寄与している他、大きな軌道半径を有するカルコゲン元素上の軌道もその増大に影響を与えている。他の隣接二分子と比較した場合も同様に、**Ph-ChDS** が比較的大きな  $t$  値を有していることがわかった。以上のように **Ph-ChDS** は異種軌道間の  $E_{\text{gap}}$  値が最も小さく、且つ  $t$  値も他の誘導体に比べて等方的に大きいために、多軌道混成キャリア伝導が最も強められていることがわかった。

一連の誘導体の電荷輸送特性を実験的に評価するために、単結晶を用いた電界効果トランジスタを作製した。具体的には疎水性のフッ素系自己組織化単分子膜 (F-DTS SAM) 処理を表面に施したシリコン基板 ( $\text{SiO}_2 = 500 \text{ nm}$ ) 上に PVT 法で育成した単結晶を貼り付け、続けてドーパントとして 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane ( $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ) を  $3 \text{ nm}$  蒸着し、最後に電極として Au を  $50 \text{ nm}$  蒸着することで、ボトムゲートトップコンタクト構造のトランジスタを作成した (図 6a)。例として **Ph-ChDS** の例を図 6b・c に示すが、一連の誘導体は全て良好な p 型トランジスタ特性を示した。移動度は  $6.2$  (**Ph-ChDF**),  $8.7$  (**Ph-ChDT**),  $8.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (**Ph-ChDS**) と見積もられ、多軌道混成キャリア伝導性の高い **Ph-ChDT**・**Ph-ChDS** が高い移動度を示す結果となった。特に、**Ph-ChDS** は HOMO のみを考慮した際の軌道の重なりが小さくその異方性も大きかったことから、**Ph-ChDS** が示す高移動度には軌道混成が大きく関与していることが実験的にも示唆された。

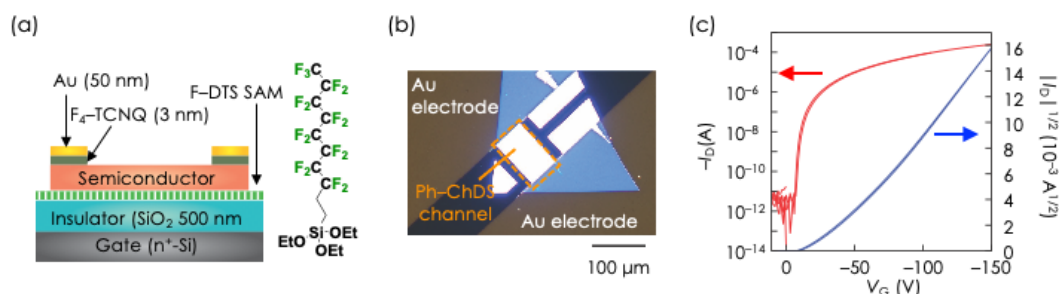


図 6. **Ph-ChDS** のトランジスタ特性. (a) デバイス構造. (b) チャンネル部分の偏光顕微鏡写真. (c) 伝達特性.

本研究では、屈曲型有機半導体の架橋元素として酸素、硫黄、セレン元素を有する一連のフェニル置換誘導体を設計・合成し、架橋部位のカルコゲン元素の置換が多軌道混成キャリア伝導性に与える効果を調べた。導入するカルコゲンに応じて異種分子軌道間のエネルギー準位・ギャップが変化するほか、結晶構造と異種分子軌道間の重なり方が変化し、一連の誘導体は導入するカルコゲン元素が重くなるほどその多軌道混成キャリア伝導性が向上することが明らかとなった。本結果は、多軌道混成キャリア伝導性を変調・制御する上でカルコゲン置換が有用なアプローチであることを示しており、有機半導体のさらなる移動度向上に向けた分子設計指針に示唆を与えるものである。

#### 【参考文献】

1. N. Kobayashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58*, SIIB27.
2. T. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700317.
3. T. Okamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11159.