

複素芳香族化合物を基盤とした有機半導体材料の開発

¹東北大院理, ²理研CEMS

○瀧宮和男^{1,2}

Novel Organic Semiconductors Based on Heteroaromatic Compounds

○Kazuo Takimiya^{1,2}

¹Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

²RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)

【Abstract】 In order to develop superior organic semiconductors and semiconducting polymers, various heteroaromatic building blocks, such as dinaphthothienothiophene (DNTT), naphthodithiophene (NDT), naphthobisthiadiazole (NTz), and naphthodithiophene diimide (NDTI), have been designed, synthesized, and examined as key components for organic field-effect transistors (OFETs) and organic photovoltaic cells (OPVs). In this contribution, the design strategy, chemical synthesis, device characteristics as well as the structure-properties relationship will be discussed.

【緒言】 有機半導体を活性層に用いる有機エレクトロニクスが注目されており、実用化されている有機 EL に続き、有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) が活発に研究されている。有機エレクトロニクスの特徴の一つは低温、又は溶液の塗布により半導体層を形成できる点にあり、フレキシブルエレクトロニクスの鍵材料として期待されている。OFET に用いる有機半導体に着目すると、近年の特性の向上は著しく、電子デバイスへの応用を指向した研究例も数多く発表されている。一方、結晶性薄膜からなる有機半導体層を基礎化学の観点から見た場合、固体中での分子配向、分子間相互作用、さらにはフロンティア軌道のエネルギーレベル、再配向エネルギーといった数多くの制御可能なパラメータを持つ分子凝集系と見ることが可能である。これらのパラメータを最適化すれば、所望の特性を有する有機半導体材料を得ることも不可能ではないと考えられる。しかし、実際に理想的な有機半導体分子を設計、合成することは必ずしも容易ではない。本講演では、演者らが検討してきた複素芳香族系の p 型低分子半導体[1-5]について紹介するとともに、その構造物性相関に関する考察、また、最近検討している電子不足複素芳香族を用いた n 型半導体に関する研究についても紹介し (図 1)、有機半導体材料の分子設計の可能性について議論したい。

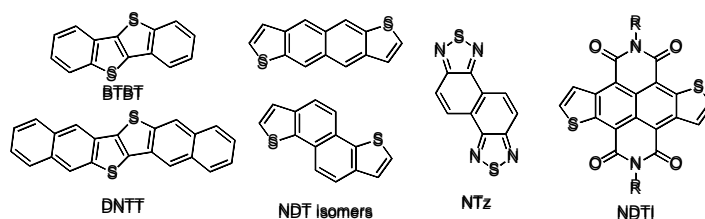


図 1. 開発した有機半導体骨格

【結果・考察】

OFET の特性は、分子そのものだけでなく、薄膜中 (固体中) での分子配列とそれに起因する分子間相互作用、特に p 型有機半導体の場合、分子間での HOMO 同士の重なり (移動積分) が大きく影響すると考えられる。そこで、DNTT、NDT 誘導体 (DPh-NDT)、および代表的な含硫黄縮合芳香族であるテトラチエノアセン ([5]TAc)

を用いて、分子間の HOMO の移動積分を定量的に評価し、OFET における移動度との相関を検討した (図 2)[6]。何れの化合物も基板上で層状構造をとり、単結晶構造解析で明らかにされたバルク結晶相と同様の構造を持つこと、また、層内の分子配列は、[5]TAc が π スタック構造、DPh-NDT、および DNTT が herringbone 型の構造をとることが報告されている。図 2 には、これらの化合物の分子長軸方向から投影した結晶構造と、各構造中で見られる 2

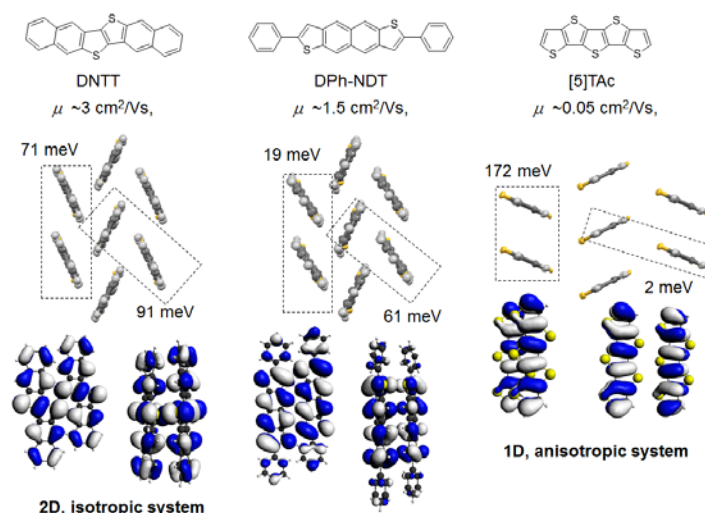


図 2. 三種の含硫黄縮合芳香族系有機半導体

種の分子ペアに HOMO を重ねて描いたものを示す。さらに、各分子ペアについて、分子間の移動積分を計算した結果、[5]TAc が、スタック方向のみに軌道の重なりをもつ一次元性の高い異方的な電子構造を持つこと、一方で、DPh-NDT と DNTT は互いに類似の二次元的な電子構造を持つものの、後者において、分子積層方向に有効な軌道の重なりが認められ、より等方性の高い構造となっていることが示された。このことは、DNTT が薄膜トランジスタにおいて高い移動度を与えることと、定性的に一致している。

上記のように、p 型有機半導体の高移動度化において、縮合多環構造の利点が明らかにされており、演者らは、現在、同様の剛直な構造を持ち、かつ電子不足の未踏 π 電子系骨格を探索している。これまでに検討した骨格のうち、ナフトビスチアゾール (NTz, 図 1)、及びナフトジチオフェンジイミド (NDTI, 図 1) の二つの電子不足複素芳香族が有望であることを見出しており、これらを基盤とした低分子、及び高分子半導体の開発と応用を展開中である。NTz を基盤とした半導体高分子は、光電変換効率が 10% を超える有機薄膜太陽電池に応用できることが分かっており [7]、一方、NDTI を用いることで、塗布型の両極性トランジスタ [8]、それらを用いる相補型インバータへの応用や [9]、フラーレン系 n 型半導体を必要とせず、また、近赤外領域の太陽光を光電変換に利用できる全ポリマー薄膜太陽電池などへ広く展開を行っている [10]。

【参考文献】 [1] K. Takimiya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604. [2] T. Yamamoto and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2224. [3] J. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028. [4] S. Shinamura *et al.*, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1228; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5024. [5] I. Osaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5000; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6852. [6] K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347; *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1493. [7] I. Osaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3498; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8834; V. Vohra *et al.*, *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 403 [8] Y. Fukutomi, M. Nakano *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11445; M. Nakano *et al.* *Macromolecules*, **2015**, *48*, 576.; J.-Y. Hu, M. Nakano *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4244. [9] M. Nakano *et al.*, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1602893revision. [10] E. Zhou, M. Nakano *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2014**, *872*; K. Nakano, M. Nakano *et al.*, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 1752.