

ジアニオン性ナフタレンジイミド誘導体の分子配列と電子移動特性

¹東北大院工, ²東北大多元研, ³京都大院工

○川崎渉¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 松田若菜³, 関修平³, 芥川智行^{1,2}

Packing Structures and Electron Transport Properties of Dianionic Naphthalendiimide Derivatives

○Ayumi Kawasaki¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Wakana Matsuda³, Shu Seki³, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹ *Graduated School of Engineering, Tohoku University, Japan*

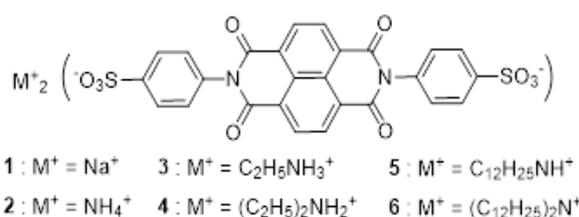
² *IMRAM, Tohoku University, Japan*

³ *Graduated School of Engineering, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 The excellent n-type semiconducting property has been reported in naphthalenediimide (NDI) π -framework. Since the performance of organic semiconductors is mainly dominated by the packing structure of each π -molecule, precise control in the molecular assembly structures should be one of the important points of view to increase the device performance. Various types of molecular assembly structures can be designed by introducing the ion pairing units into NDI π -framework. Herein, we prepared phenylsulfonate substituted NDI derivatives (**1**) by combining with two molar of alkylammonium, Na^+ , and NH_4^+ cations, which physical properties were compared to each other. From the single crystal X-ray structural analyses and PXRD patterns, the molecular structure of the counter cations affected the molecular assembly structures of NDI π -framework. According to the FP-TRMC and the TAS measurements of thin films, the charge mobility can be controlled by the chemical designs of the counter cations.

【序】 有機半導体は、柔らかい・軽い・加工性がよいなどの特徴を有し、次世代デバイスへの応用の観点から注目されている。高い電子受容性を有するナフタレンジイミド(NDI)骨格は、n型半導体として広く用いられている。有機半導体の性能は、分子のパッキング様式に強く依存することが知られており、NDI骨格への官能基の導入による物性制御および分子集集体制御に関する研究が活発に行われている。本研究では、カチオン-アニオン静電相互作用に着目し、カウンターカチオン交換反応を用いた多様な分子集集体構造の簡便な作製を試みた。イオン対を有する bis(benzensulfonate)-NDI (**BS-NDI**²⁻)に着目し、カチオンとアニオンの組成比 2 : 1 の塩に対してその分子集集体構造と物性に関する評価を行ったので報告する。

【実験】 既報に従い、Na 塩 **1** を合成し^[1]、アンモニウムおよび対応するアルキルアンモニウムの 2 : 1 塩をカチオン交換反応により合成した。得られた塩に対して熱耐性と電気化学特性を、TG と CV 測定から評価し、XRD 測定および単結晶 X 線構造解析から結晶および薄膜状態の分子集集体構造の検討を行った。また、電子移動度は、FP-TRMC および TAS 測定により得た。FP-TRMC 法は、パルスレーザー照射によっ



Scheme 1 Molecular structure of salts **1** – **6**.

てキャビティ内のサンプルにキャリアを発生させ、マイクロ波によりキャリア伝導度をプローブする手法である。サンプルの全移動度 $\phi\Sigma\mu$ から、TAS 測定から得たアニオンラジカル濃度を用いて、キャリア移動度 $\Sigma\mu$ が算出できる。FP-TRMC および TAS 測定に用いた薄膜試料は、各塩の純水または DMF 溶液を石英基板上にドロップキャストしてアニールする事で作製した。

【結果と考察】 N_2 雰囲気下における TG 測定から、塩 **1**–**6** はいずれも $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度域で分解が始まり、有機分子として高い熱安定性が確認された。DMF 溶媒中における CV 測定では、塩 **1**–**6** はともに $E_{1/2}^1 = -0.43$ および $E_{1/2}^2 = -0.90\text{ V}$ 付近に二段階の可逆な還元波を示した。その値はイオン対を持たない Diphenyl-NDI の還元電位と一致したことから、イオン対の導入は NDI 骨格の電子受容性に影響を与えない事が分かった。

分子集合体構造を評価するために、単結晶および粉末 X 線構造解析を行った。いずれの塩においても、**BS-NDI**²⁻ 分子の長軸方向にカチオン層とアニオン層が交互配列した層状構造の形成が見られた。また、面内における π 積層構造は、カウンターカチオンにより変化した。Fig. 1 に、塩 **1** と **2** の **BS-NDI**²⁻ 骨格の配列様式を示した。塩 **1** は、二次元ヘリンボーン配列であり、LUMO の重なり様式を表すトランスファー積分(t)より、NDI 骨格は二次元バンドを形成した。一方、塩 **2** はブリック配列であり、その t 値より擬一次元的バンドを形成していた。カウンターカチオンの分子構造により、NDI 骨格の面内配列および電子構造の次元性が簡便に制御可能であることが分かった。

各塩の電子移動度は、電子/ホール移動度のみを算出できる TRMC 法により評価した。TRMC および TAS 測定から、塩 **1**–**6** の電子移動度(μ_e)は、塩 **4** 以外で $10^{-3}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以上の値となった。特に NDI 骨格がヘリンボーン構造を有する塩 **1** では、 $\mu_e = 0.22\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ の n 型の有機半導体材料としては非常に高い電子移動度を実現した。以上、静電相互作用の導入と簡便な手法によるカチオン-アニオン対の形成は、n 型有機半導体材料の移動度制御に向けた有用な手段であることが示された。

【参考文献】

[1] J. F. Penneau, B. J. Stallman, P. H. Kasai, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 791.

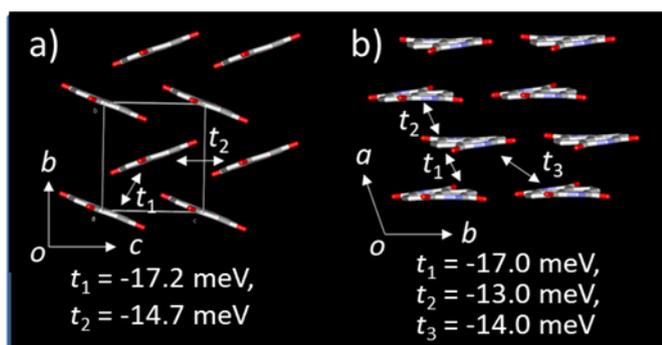


Fig. 1. The packing structures of NDI core in salts a) **1** and b) **2**

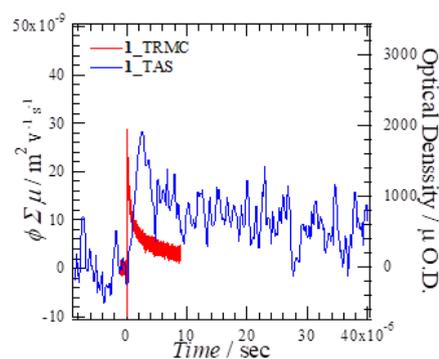


Fig. 2. The profiles of TRMC and TAS measurements of salt **1**.