

層状分子系の電子輸送と結晶構造予測

(東大院工¹) 長谷川 達生¹

Electron Transport and Crystal Structure Prediction of Layered Molecular System (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Tatsuo Hasegawa¹

Layered molecular system composed of rod-like π -conjugated organic molecules is quite attractive and promising to realize the condensed π -electronic conjugation system. Herein, we present and discuss our recent studies to develop layered organic semiconductors, with focusing on the concept of high layered crystallinity that is obtainable with unsymmetric rod-like organic molecules composed of extended π -electron cores linked with long alkyl chains, which are found to provide high-performance printed organic thin-film transistors. We also argue the possibility of step-by-step crystal structure prediction of these materials.

Keywords : Organic semiconductors, Layered crystallinity, Thin-film transistors, Crystal structure prediction

π 共役分子の 2 次元配列により得られる層状結晶構造は、分子間の空隙を最小化した高密度 π 共役系を実現する舞台として有力である。実際、チエノアセン類による縮合多環系に長鎖アルキル基を連結した有機分子 (図1に例) は、単純な構成でありながら、近年、優れた層状有機半導体を多数与えることが明らかになりつつある。本講演では、これら分子が共通して示す高い層状結晶性をキーワードに、分子配列構造と π 電子機能について議論したい。

長軸に沿って非対称なこれら棒状分子は横繋ぎりの分子層を形成し易く、かつ長軸の向きが互いに相対する分子層の対が、細胞膜に似た 2 分子膜構造を形成することで、層状性 (層の独立性) を著しく増強させる^{1,2)}。実際これら分子は、分子層レベルの厚みの極薄結晶を形成し易く、また単層 2 分子膜構造の構築も可能である³⁾。そこでは、アルキル鎖間の層状秩序化が、 π 共役骨格による層状ヘリンボーン (layered herringbone ; LHB) 構造 (図1a) の形成を促し、補強する役割を担う。これらの特徴は、半導体-絶縁層界面からなる薄膜トランジスタ (TFT) を構築する上では理想的であり、実際に層内に形成された 2 次元 π 共役系にもとづく優れたデバイス特性を得ることができる^{4,5)}。またこれら層状有機半導体は、塗布 (溶液プロセス) により容易に高均質な結晶性薄膜を形成できる顕著な特長がある。そこでは、溶液の気液界面近傍で生じる液晶性の前駆膜を介して逐次的に単結晶薄膜化が進行することが、

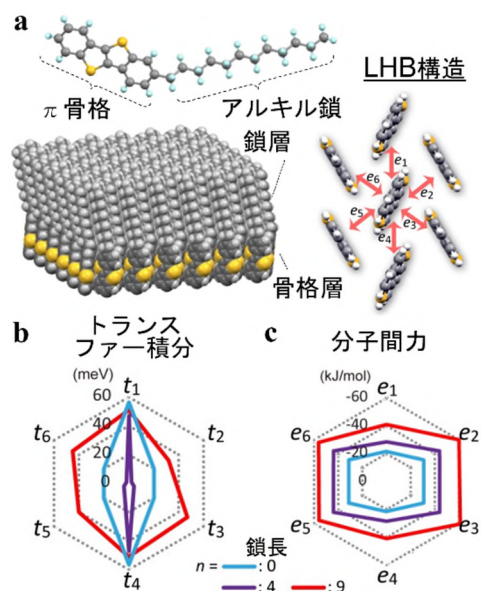


図1 (a)有機半導体 mono-C_n-BTBT の層状ヘリンボーン構造、(b)分子間トランスファー積分、(c)分子間力。

分子動力学計算により示されている⁶⁾。これらの特長を駆使することで、撥液性のきわめて高いゲート絶縁層とのクリーンな半導体界面を塗布形成することも可能であり (図2a)、これにより理論限界に迫る超高急峻なスイッチングを示す塗布型 TFT 構築が実現している (図2b)⁷⁾。さらに、各種 π 共役骨格への適用や、これらに付与する置換基の位置や種類により多種多彩な積層様式が発現し競合することが明らかになりつつある⁸⁻¹³⁾。

これら層状有機半導体の基本的な電子構造・ π 電子機能は、分子配列構造 (結晶構造) がいったん分かれば、最高占有分子軌道間の重なりなどをもとに、ある程度の見通しを立てることができる (図1b)。一方、分子間に働く分子間力についても、近年、高精度量子化学計算を用いた詳細な解析が可能になってきており¹⁴⁾、アルキル基の役割を含めた層状結晶構造の起源に関する理解が大幅に進んできている (図1c)。ただここで問題となるのが、結晶内での詳しい分子配列構造を、分子の設計段階では知り得ないことである。結晶構造予測は計算科学上の難問であることが古くから指摘されており、結晶内の多数の分子の配置や方位を正しく予測することは未だ困難である¹⁵⁾。このため、高性能な半導体が得られるかどうかは、実際に分子を合成し、デバイスを作ってみるまでは分からないというギャンブル的要素が色濃く残っている。これこそが実験家にとっての醍醐味ではあるものの、材料開発の足枷となっていることも事実である。単なる結果の解析から予測への進化が今後の材料開発において強く希求されるなか、本稿で紹介した層状性有機半導体は、比較的単純な分子構造、稠密なパッキング構造、支配的な分子間相互作用が明瞭なことを活かして、段階的な構造最適化による結晶構造予測が可能になりつつある。これらを含めた研究の現状について紹介したい。

本研究は井上悟・都築誠二・荒井俊人・松岡悟志・浜井貴将・北原暁・東野寿樹・堀内佐智雄・熊井玲児・峯廻洋美・米谷慎の各氏を含む方々との共同研究によります。また本研究は CREST 革新材料開発 (JPMJCR18J2) による支援を受け行われました。

1) S. Inoue et al., *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809. 2) H. Minemawari et al., *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1245. 3) S. Arai et al., *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1707256. 4) T. Hamai et al., *Phys. Rev. Appl.*, **2017**, 8, 054011. 5) T. Hamai et al., *Phys. Rev. Mater.* **2020**, 4, 074601. 6) M. Yoneya et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 8796. 7) G. Kitahara et al., *Sci. Adv.* **2020**, 6, eabc8847. 8) S. Inoue et al., *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5050. 9) S. Inoue et al., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12493. 10) T. Higashino et al., *CrystEngComm* **2020**, 22, 3618. 11) S. Arai et al., *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1906406. 12) T. Higashino et al., *Chem. Mater.* **2021**, 33, 7379. 13) S. Inoue et al., *Chem. Mater.* **2022**, 34, 72. 14) 都築誠二「有機分子の分子間力」(東京大学出版会) **2015**. 15) 例えば, A. R. Oganov et al. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 4, 331.

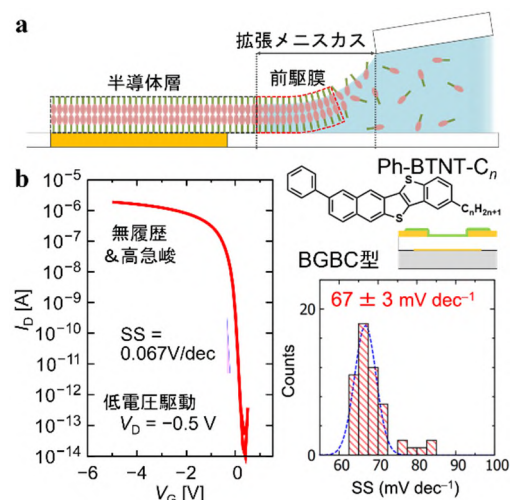


図2 (a)溶液法による層状有機半導体の製膜過程の模式図、(b)有機TFTの伝達特性とスイッチング特性。