

A1-08

分子性半導体の結晶構造制御～高密度共役を目指して～

瀧宮和男(東北大院理・理研 CEMS・東北大 AIMR)

【はじめに】光・電子機能をもつ有機固体（分子性半導体固体）の物性は分子自体の性質のみならず、固体中での分子配列（結晶構造）に大きく影響を受ける。現在、分子レベルでの量子化学計算により分子物性を予測し、新しい分子を開発することが広く行われている一方で、結晶構造を予測したり設計したりすることは、現実的に不可能である。最近我々は、分子性半導体となる縮合多環芳香族化合物を母物質とし、位置選択的に置換基（メチルカルコゲノ基）を導入し、それによる分子間力（静電力、誘起力、交換反発力、分散力）の方向性や相対的影響を制御し、結晶構造を制御することを検討している。これまでに母物質として、アセンジカルコゲノフェン系、アセン系、[4]チエノアセン系、およびピレン系などを対象に (Figure 1)、有機合成（置換基の選択的導入）、単結晶構造解析、量子化学計算（分子間力の評価、固体電子構造の評価）、さらに単結晶トランジスタ（電気的特性評価）に関する検討を行い、高移動度分子性半導体の実現に挑戦してきた¹⁻⁶。

【結果と考察】本研究に用いた分子性半導体母物質の結晶構造は大別するとヘリンボーン型（アセンジカルコゲノフェン系^{1,3}、アセン系⁴）、一次元 π 積層型（[4]チエノアセン系⁵）、サンドイッチ・ヘリンボーン型（ピレン系⁶）に分類できる。これらの化合物に対し、アセンジカルコゲノフェン系、[4]チエノアセン系では、末端カルコゲノフェン環の β 位に、アセン系では、1,4,5,8位のいずれか二か所に、ピレン系では、1,3,6,8位へメチルチオ基、またはメトキシ基などを導入した誘導体を合成し、それらの結晶構造を調査した。その結果、母物質がヘリンボーン型である化合物では、主に傾斜型 π 積層構造へと変化することが明らかとなった。これは、母物質においてヘリンボーン型構造を形成する際に鍵を握るペリ位水素と隣接分子の π 平面とのCH- π 相互作用が、置換基導入により阻害されることに起因している。一方、一次元 π 積層型からは二量化した傾斜型 π 積層構造が、サンドイッチ・ヘリンボーン型からは、二次元 π 積層構造が得られた。本発表では、これらの結晶構造変化の原因の考察、理論計算による結晶状態での電子構造評価、更には単結晶トランジスタによる実験的移動度の評価について報告する。

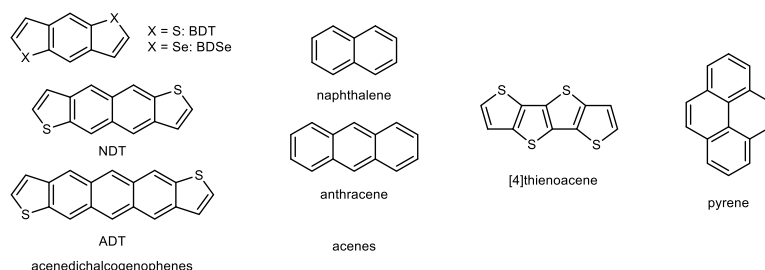


Figure 1. Molecular structures of the parent systems.

1) C. Wang *et al.*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9594. 2) H. Takenaka *et al.*, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 6696. 3) C. Wang *et al.*, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 1573. 4) K. Takimiya *et al.*, *Chem. - Asian J.* **2020**, 15, 915. 5) K. Takimiya *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *in press*. 6) K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2021**, *in press*.

PROFILE

瀧宮和男(東北大院理・理研 CEMS・東北大 AIMR)

広島大学大学院工学研究科博士課程（後期）を経て、1994年広島大学工学部助手、2003年広島大学大学院工学研究科助教授、2007年より同教授。その後、2013年より理化学研究所創発物性化学研究センターグループディレクター、2017年より現職。有機合成化学を基盤とした電子・光機能性材料の開発を専門とし、有機伝導体・超伝導体の開発のほか、最近では高移動度有機半導体の開発と電子デバイスへの応用について研究を行なっている。主な受賞歴として、日本化学会若い世代の特別講演（2001年）、有機合成化学協会 DIC 機能材料賞（2008年）、日本化学会学術賞（2014年）などがある。