

課題名(タイトル):

## 新規有機半導体材料の開発

利用者氏名:

○大垣拓也, Chengyuan Wang, 鈴木直弥, 阿相昂斗, 田中俊一, 川畑公輔, 瀧宮和男

理研における所属研究室名:

創発物性科学研究センター 創発分子機能研究チーム

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機半導体は、軽量・柔軟・印刷が可能であるなどの特徴を持つ電子デバイスへの応用が期待されている。これまでにデバイスの性能を向上させるために、高いキャリア移動度を持つ有機半導体材料が開発されてきた。しかし、それらの多くは単分子レベルでの設計に主眼が置かれており、分子集合体としての電子的性質を決める結晶構造の制御は実現されていなかった。特に、高いキャリア移動度を示すルブレンが持つ「傾斜型 $\pi$ 積層構造」は、他の半導体分子の結晶構造ではほとんど見られないことから、この結晶構造を持つ分子を開発することが、有機半導体材料の研究における長年の課題であった。

そこで本課題では、有機半導体分子の結晶中で働く分子間相互作用の異方性に着目することで、分子設計を基盤とした結晶構造の制御が可能かどうかを検討した。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

単分子での有機半導体分子の電子的性質(HOMO および LUMO のエネルギー準位, 再配向エネルギー)は Gaussian 16 を用いて計算した。

一方、結晶中での分子間の軌道の重なりは ADF プログラムを用いて評価した。さらに、結晶中で働く分子間相互作用エネルギーは Psi4 プログラムを用いて定量的に評価した。

## 3. 結果

チエノアセン類の特定の位置にメチルチオ基を導入すると、分子形状に依存して、分子間相互作用が有効に働く方向が制御でき、ルブレン様の「傾斜型 $\pi$ 積層構造」を実現することを見出した(図1)。さらに、得られた分子を用いた有機単結晶電界効果トランジスタを作製し、評価したところ、 $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える高い移動度を示した。

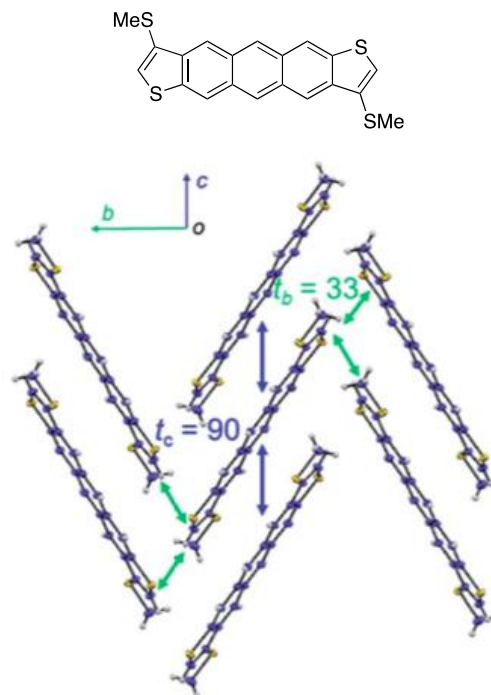


図1. メチルチオ基を導入したチエノアセンの分子構造, 結晶構造と分子間の HOMO の重なり大きさ (meV).

## 4. まとめ

分子設計を基盤として、分子間相互作用が有効に働く方向を制御することで、チエノアセン類の結晶構造の制御を実現した。この結晶構造制御法は高移動度有機半導体材料の開発において極めて重要であることを示した。

## 5. 今後の計画・展望

得られた知見をもとに、様々な $\pi$ 電子系骨格を持つ有機半導体の結晶構造を制御して、高移動度有機半導体材料の開発を行う予定である。

2019年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Kazuo Takimiya, Takuya Ogaki, Chengyuan Wang, Kohsuke Kawabata, “Crystal structures of dimethoxyanthracenes: a clue to a rational design of packing structures of  $\pi$ -conjugated molecules”, *Chemistry – An Asian Journal*, in press. (DOI: 10.1002/asia.201901756)
2. Chengyuan Wang, Daisuke Hashizume, Masahiro Nakano, Takuya Ogaki, Hiroyuki Takenaka, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya, ““Disrupt and induce” intermolecular interactions to rationally design organic semiconductor crystals: from herringbone to rubrene-like pitched  $\pi$ -stacking”, *Chemical Science*, in press. (DOI: 10.1039/C9SC05902D)
3. Hiroyuki Takenaka, Takuya Ogaki, Chengyuan Wang, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya, “Selenium-Substituted  $\beta$ -Methylthiobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophenes: Synthesis, Packing Structure, and Transport Properties”, *Chemistry of Materials*, **2019**, *31*, 17, 6696–6705.

【口頭発表】

1. Takuya Ogaki, Hiroyuki Takenaka, Chengyuan Wang, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya, “Control of packing structure of organic semiconductors by introducing small substituents”, CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectronics: Theory, Materials, Interfaces, and Spectroscopy, July 2019, Wako, Japan.
2. Takuya Ogaki, Kazuo Takimiya, “Control of packing structure of organic semiconductors by introduction of small substituents”, 2B4-01, The 99th CSJ Annual Meeting, March 2019, Kobe, Japan.
3. Chengyuan Wang, Kazuo Takimiya, “Rational Packing Design to Approach Thienoacene-based Organic Semiconductors Rivaling Rubrene”, 2B4-10, The 99th CSJ Annual Meeting, March 2019, Kobe, Japan.

【その他(著書、プレスリリースなど)】

1. 理研プレスリリース(2020年1月7日)  
「有機半導体の結晶構造を有効に制御するー高性能有機半導体の分子設計が可能にー」  
Chengyuan Wang, 瀧宮 和男  
[https://www.riken.jp/press/2020/20200107\\_1/index.html](https://www.riken.jp/press/2020/20200107_1/index.html)