

プロジェクト名(タイトル):新規有機半導体材料の開発

利用者氏名:○澤本尚典、Kirill Bulgarevich、瀧宮和男、川畑公輔、新見一樹、岩田智史、前田健太郎、金澤輝石、今井太一、堀内信吾

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. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機化合物の電子物性や分子最適化構造を量子科学計算によって予想することは、実際の合成前の材料スクリーニングとして非常に有効である。また、実際に有機半導体材料をデバイスに応用して得られた結果を説明する上でも量子科学計算は重要である

例えば、有機トランジスタ材料における重要パラメータである移動度は、結晶構造における分子軌道重なりから予測することが可能である。また、結晶構造を合理的に説明するためには分子間相互作用エネルギーが活用される。一方で、有機太陽電池では電子エネルギー準位や光吸収スペクトルが重要である。このような電子物性の計算結果が新たな分子設計に利用されている。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 16 プログラムパッケージを用いて、有機半導体分子の最安定構造、フロンティア軌道のエネルギー準位と起動分布、光吸収スペクトル、再配向エネルギーなどをDFT及びTD-DFT計算により求めた。

実際の有機半導体結晶構造内の分子相互位置及び、自作スクリプトによって人為的に配置された分子について、ADFプログラムによって分子間軌道重なり、Psi4プログラムによって分子間相互作用エネルギーをそれぞれ計算した。

3. 結果

既知化合物でありながら結晶構造報告が無かった1,3,6,8-tetrakis(methylthio)pyrene (MT-ピレン)が有機半導体材料として限られたものしか取らないレンガ型積層構造(図 1a)を取り、単結晶有機トランジスタとして $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える非常に高い移動度を示すことを実験的に確認した。分子間相互作用エネルギーを計算することによって、親ピレンが高移動度実現に向かない二量体構造を形成する際に重要となる CH- π 相互作用が MT-ピレンのメチルチオ基の導入によって実現されなくなることを確認し、置換基による構造変化を合理的に説明できた(図 1b)。さらに、分子軌道重なりによりホッピングモデルから計算される移動度が

$\sim 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と実測値よりかなり低いことと、MT-ピレンが広いバンド幅と正孔の小さい有効質量を有することがバンド計算より求めた結果から、この材料がバンド伝導を示すことが予想された。実際に移動度の温度依存性測定を行うことで MT-ピレンがバンド伝導特有の、温度低下とともに移動度が上昇する特性を示すことが分かった。

MT-ピレンの有望な結果に続き、類似の置換基(メチルセレノ基やメキシ基等)を導入したピレンや、骨格をペリレンやペロピレン等に変えた化合物についてもレンガ型積層構造を仮定した場合の移動度予測を行っており、効率的な材料スクリーニングを進めている。

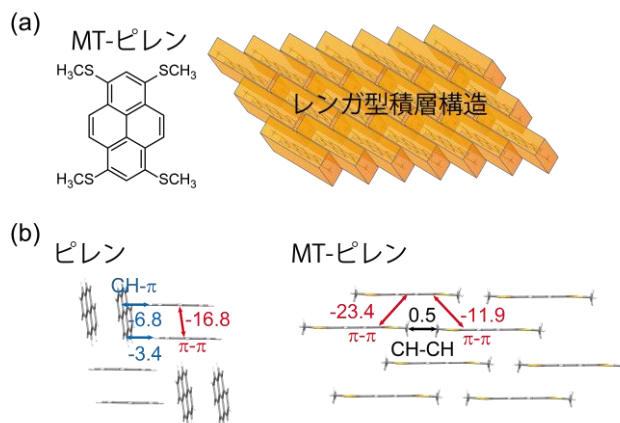


図 1. (a) MT-ピレンとその結晶構造。(b) ピレンとMT-ピレンの結晶構造をもとに計算された分子間相互作用エネルギー(kcal mol⁻¹)。

4. まとめ

本課題では有機半導体材料の開発とデバイス特性の説明を効率的かつ合理的に行う上で、量子化学計算を強力なツールとして活用できた。

5. 今後の計画・展望

有機半導体分子のレンガ型積層構造は、高移動度の実現に適しているだけでなく、分子の並進操作のみで構成されていることから結晶構造予測が比較的容易にできると考えられる。今後はこれまでに行ってきた計算を引き続き用いるとともに、分子間相互作用エネルギー計算に重点を置き、分子相互位置を人為的に変化させた際のエネルギー最小値から未知構造の合理的な予測に挑戦する。

2021 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Crystal structures of β -methylchalcogenated tetrathienoacenes: from one-dimensional π -stack to sandwich pitched π -stack, K. Takimiya, K. Kanazawa, K. Kawabata, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 4055-4063. (selected as Supplementary Journal Cover)
2. “Manipulation” of crystal structure by methylthiolation enabling ultrahigh mobility in a pyrene-based molecular semiconductor, K. Takimiya, K. Bulgarevich, M. Abbas, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Kawabata, A. Ablat, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2102914. (selected as Front Cover)
3. Enantiopure 2-(2-ethylhexyl)dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f'*]thieno[3,2-*b*]thiophenes: effects of stereoisomerism on solid-state structure and properties, K. Sumitomo, Y. Sudo, K. Kanazawa, K. Kawabata, K. Takimiya, *Mater. Horiz.*, **2022**, *9*, 444-451.

【その他(著書、プレスリリースなど)】

プレスリリース

「超」高移動度、低電圧駆動できる有機半導体材料—結晶構造制御により高性能化—(2021 年 7 月 5 日)