

解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 90 [7], 233-237 (2017)

チオフェン縮環型ナフタレンの有機薄膜トランジスタ特性に対するアルキル置換基の効果：分子シミュレーション，合成，およびデバイス評価

久米田元紀*・山本惇司*・麻田俊雄**,*・松井康哲*,*・高木謙一郎*・末永 悠*・長柄邦彦*・太田英輔*,*・大垣拓也*,*・内藤裕義*,*・小関史朗**,*・池田 浩*,*,*†

*大阪府立大学大学院工学研究科 大阪府堺市中区学園町1-1 (〒599-8531)

**大阪府立大学大学院理学系研究科 大阪府堺市中区学園町1-1 (〒599-8531)

***大阪府立大学21世紀科学研究センター分子エレクトロニックデバイス研究所 大阪府堺市中区学園町1-1 (〒599-8531)

† Corresponding Author, E-mail: ikeda@chem.osakafu-u.ac.jp

(2017年5月29日受付, 2017年6月27日受理)

要 旨

有機半導体の理想的な開発プロセスは、理論と分子シミュレーションによる性能予測、効率的な有機合成、そしてデバイス作製と評価というサイクルからなる。本研究では、われわれは有機半導体の候補としてアルキル置換テトラエノナフタレン誘導体に注目し、まず量子力学/分子力学法に基づく独自の分子シミュレーションで誘導体のアモルファス固体の正孔移動度を予測した。次にその誘導体を合成し、さらにその有機電界効果トランジスタの正孔移動度を測定した。結果として、正孔移動度の予測値と実測値がよく対応し、この分子シミュレーションに端を発する開発サイクルは有機半導体の効率的な開発手段となることを示した。

キーワード：アモルファス固体分子シミュレーション，キャリア移動度，フロー合成法，OFET

1. はじめに

従来の有機半導体 (OSC) の開発の多くは、材料合成から始まり、次にデバイス評価を行い、最後に計算による理論的補足を行う例が多かった。しかし、この手法ではすべての材料をデバイス化する必要があるなど、非効率的である点は否めない。そこでわれわれは最近、計算によりOSC材料の基本性能をまず予測し、次に材料合成とデバイス評価を行う、より効率的な開発サイクルを提唱した¹⁾ (図-1)。この研究ではp型有機半導体に注目し、まずその正孔移動度を量子力学/分子力学法 (QM/MM法, 2013年Nobel化学賞の対象) に基づく独自の分子シミュレーションによって予測した。次に材料合成と実デバイスの正孔移動度測定を行った結果、正孔移動度の予測値と実測値がよく対応し、本手法がOSCの効率的な開発に有効であることがわかった。本稿ではその研究を概説する。

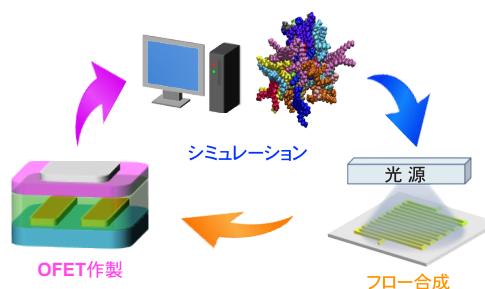


図-1 分子シミュレーションから始まる理想的OSC開発サイクル

2. 背景

無機半導体に比べ、OSCは低コストで柔軟性に富み、有機発光ダイオード、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ (OFET) など、さまざまな電子デバイスに応用されている。OSCのキャリア移動は、分子間相互作用 (例： π - π 、CH- π およびS-S相互作用) によって形成されたパッキング構造によって制御される。たとえば、DNNT²⁾ やDPh-BTBT³⁾ (図-2) のような一次元縮環型 π 電子共役系は、分子間 π - π 相互作用によって密なパッキング構造を形成するために高い正孔移動度を示す。また、最近では、さらに広範な分子間 π - π 相互作用によってより密なパッキング構造を期待できる、二次元縮環型 π 電子共役系が注目されている⁴⁾。

実際に、われわれも二次元縮環型 π 電子共役系であるテトラチエノナフタレン3TTNを合成した。単結晶におけるX線結晶構造解析と量子化学計算の結果、密なパッキング構造により

【図表について】本誌では白黒で掲載された図版も、論文公開サイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。ぜひともご利用ください。
www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/



【氏名】くめだ もとき
【現職】大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻博士前期課程2年
【趣味】カラオケ
【経歴】平成28年大阪府立大学工学域物質化学系学類応用化学課程卒業。

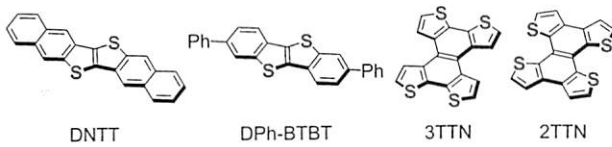


図-2 DNTT, DPh-BTBT, 3TTNおよび2TTNの分子構造

高い正孔移動度が期待できるものの、その移動は異方的となり、分子欠損の影響を受けやすいことも示唆された⁵⁾。一方、3TTNの構造異性体である2TTNにおいては、同じく高い移動度に加え、等方的な正孔移動が示唆された。しかし、2TTNは強い分子間 π - π 相互作用により、有機溶剤に対する溶解性は低い。この解決のためには、アルキル基等を基質に導入し、密なパッキング構造を避けることが一般的である⁶⁾。そこで本研究では(図-1)、2TTNにアルキル基 C_n ($n=6, 8, 10$ および 12)を導入した C_n -2TTNに注目し、まず分子シミュレーションによって、そのアモルファス固体における正孔移動度を算出した。次に、フロー法を利用した光反応によって、 C_n -2TTNを効率的に合成し、最後にスピコート法にて作製した C_n -2TTN薄膜のOFETの正孔移動度測定を行い、これと理論値を比較することにした。

3. 分子シミュレーション

アモルファス固体は結晶とならび、OSCとして一般的な固体構造である。アモルファス固体の構造は結晶のものに比べてより乱雑なパッキング構造であるため、アモルファス固体性のOSCは結晶性のものに比べ、キャリア移動度は多少劣る。しかし、結晶中における分子欠損のような重大な欠陥が、アモルファス固体ではほとんどないため、キャリア移動度の再現性は比較的が高い。そこでわれわれは、高いキャリア移動度を期待できるOSCを効率的に探し出すためには、アモルファス固体のキャリア移動の分子シミュレーションが必要不可欠と考えた。

われわれが着目した C_n -2TTNは、アルキル鎖 C_n によって、低溶解性の原因になりかねない密なパッキング構造をいくらか回避でき、母体の2TTNに比べよりアモルファス固体性の発現には有利と推測される。そこで、 C_n -2TTNのアモルファス固体をモデル化し、正孔移動度(μ_{am})を推定した。アモルファス固体のモデル化には、Amber 9力場を用いた分子動力学法⁷⁾を用いた。分子動力学法とは、任意の分子集合体を一定時間、熱運動させ、分子集合体の物理的挙動を解析する方法である。具体的には、まず基本セル内に480 ($=6 \times 5 \times 16$)分子の C_n -2TTNを規則的に配置した。次に1 fsずつ計2 ns、1,000 Kでそれら分子集合体を熱運動させ、ランダムな構造をとらせた。最後に1 nsかけ、分子集合体を300 Kまで徐冷し、 C_n -2TTNのアモルファス固体構造を形成させた(図-3)。

次に、量子化学計算の一つであるHartree-Fock分子軌道計算(HF/6-31G)によってアモルファス固体の μ_{am} を算出した。微視的観点からは、正孔移動は C_n -2TTNから C_n -2TTN⁺への1電子移動(SET)の連続である。そこで、アモルファス固体中の1分子と、それを中心とする半径5 Å以内に近接した約30個の分子それぞれに対して電荷移動積分(t)と再配列エネルギー(λ_{RE})を算出し、Marcus式⁸⁾(1)を適用し、SETの速度定数 W

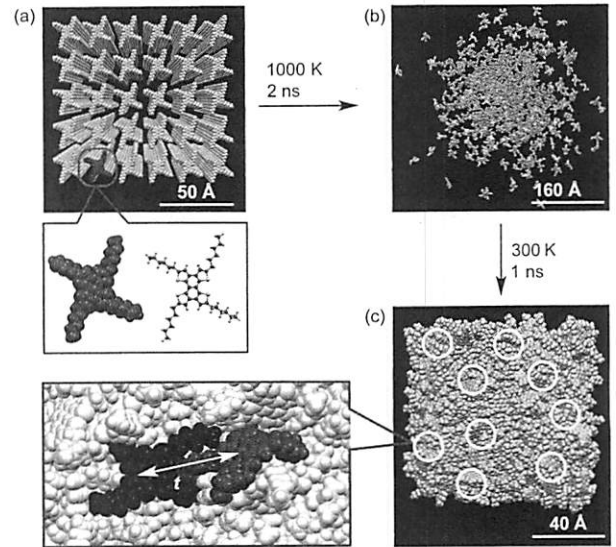


図-3 C_6 -2TTNのアモルファス固体分子シミュレーション。(a)初期配置、(b)ランダム構造、(c)アモルファス固体。 t は隣接分子間の電荷移動積分。

表-1 分子シミュレーションでの隣接 C_n -2TTN間の t および $\mu_{am,F}$

化合物	t^a	$\mu_{am,F}^b$
	meV	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
C_6 -2TTN	20.2	2.1×10^{-2}
C_8 -2TTN	18.7	9.3×10^{-3}
C_{10} -2TTN	12.9	1.8×10^{-3}
C_{12} -2TTN	N.A. ^c	N.A. ^c

^a単純平均で算出。^bHF/6-31Gおよび式(2)を使い、相乗平均で算出。^c未検討。

を算出した。

$$W = \frac{2\pi t^2}{h} \left(\frac{\pi}{\lambda_{RE} k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(\Delta G + \lambda_{RE})^2}{4\lambda_{RE} k_B T} \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 h はPlanck定数、 k_B はBoltzmann定数、 T は温度、 ΔG はSETにおけるGibbsの自由エネルギー変化である。また、それぞれの W に変形Stokes-Einstein式⁹⁾(2)を適用し、

$$\mu_{am} = \prod_N \left(\frac{1}{6} \frac{e}{k_B T} \frac{\sum_i r_i^2 W_i^2}{\sum_j W_j} \right)^{1/N} \dots \dots \dots (2)$$

μ_{am} の相乗平均値として、その最終値($\mu_{am,F}$)を得た。ここで、 e は電気素量、 r は2分子の重心間距離である。なお、相乗平均とすることで、単純平均で見られる一部の良いパッキング部に由来する高い移動度の影響を抑えることができる。実際に、いくつかの基準化合物で同様の分子シミュレーションを行った結果、単純平均値に比べて相乗平均値のほうが実測値を精度良く再現した。 C_{10} -, C_8 -, および C_6 -2TTNの $\mu_{am,F}$ は、それぞれ 1.8×10^{-3} 、 2.1×10^{-2} 、および $4.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と推定された(表-1)。すなわち、分子シミュレーションでは C_n -2TTNのアルキル鎖長が短くなるほど $\mu_{am,F}$ は増大し、 C_6 -2TTNで最大となった。

4. 合 成

1,3,5-ヘキサトリエン部を有する化合物の光反応では、6 π

電子環状環化反応が起こる⁵⁾(図-4)。さらに酸素などが存在すれば、脱水素化反応が引き続き起こり、縮環型π電子共役系を構築できる。そこでわれわれは、テトラチエニルエテンC_n-2TTEの1,3,5-ヘキサトリエン部に注目し、その光誘起6π電子環状環化反応とそれに続く脱水素化反応でC_n-2TTNを合成した(図-5)。

光化学反応は、反応容器に注目すると、バッチ法およびフロー法の二種類に大別される¹⁰⁾。バッチ法は、容積の大きな

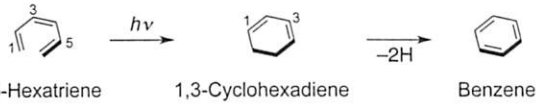


図-4 1,3,5-ヘキサトリエンの6π電子環状環化-脱水素化反応

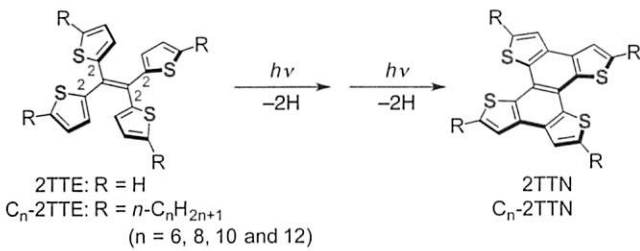


図-5 6π電子環状環化-脱水素化反応によるC_n-2TTNの合成

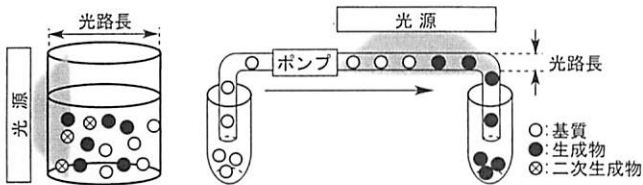


図-6 (左) バッチ法および(右) フロー法による有機合成のモデル

表-2 C_n-2TTEからC_n-2TTNへの光反応^{a)}

条件	C _n -2TTE	時間	C _n -2TTNの収率
		min	%
フロー ^{b,c}	C ₆ -2TTE	1 ^d	60
バッチ ^e	C ₆ -2TTE	360 ^f	40
フロー ^{b,g}	C ₈ -2TTE	1 ^d	73
バッチ ^e	C ₈ -2TTE	180 ^f	58
フロー ^{b,g}	C ₁₀ -2TTE	1 ^d	36
バッチ ^e	C ₁₀ -2TTE	180 ^f	24
バッチ ^e	C ₁₂ -2TTE	180 ^f	36

^{a)}2 eqのp-CAを含むCH₂Cl₂中。^{b)}流速：0.4 mL min⁻¹。^{c)}300 mW UV-LEDランプ(石英フィルタ, λ_{EX} = 365±10 nm)。^{d)}滞留時間。^{e)}300 W 高圧水銀ランプ(Pyrexフィルタ, λ_{EX} ≥ 313 nm)。^{f)}照射時間。^{g)}80 W 中圧水銀ランプ(Pyrexフィルタ, λ_{EX} ≥ 313 nm)。

表-3 C_n-2TTNの薄膜表面の二乗平均平方根粗さ(R_q)、面外および面内方向における分子中心間の距離(d_{out}およびd_{in})、計算分子長(l), OFETの正孔移動度(μ_{OFET})、On/Off比(I_{on}/I_{off})、サブスレッショルドスイング(SS)、およびしきい値電圧(V_{th})

化合物	R _q nm	d _{out} Å	d _{in} Å	l ^a Å	μ _{OFET} cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	I _{on} /I _{off}	SS V dec ⁻¹	V _{th} V
C ₆ -2TTN	10.5	16.68	3.81	20.1	3.7 × 10 ⁻²	10 ⁶	2.0	-30
C ₈ -2TTN	8.7	17.33	N.D. ^b	25.6	1.0 × 10 ⁻²	10 ⁵	2.4	-34
C ₁₀ -2TTN	18.1	17.33	3.91	30.3	2.4 × 10 ⁻³	10 ⁴	2.6	-33
C ₁₂ -2TTN	33.7	19.61	N.D. ^b	35.0	4.5 × 10 ⁻⁴	10 ⁴	2.4	-38

^{a)}B3LYP/6-31G(d,p) を用いて算出。^{b)}未決定。

反応容器への光照射により光反応を行う手法で、従来よく用いられてきた。この場合、光の強度は長い光路に沿って指数関数的に減少するため、光路上の位置によって反応の進行度の差が大きい。したがって反応の完結に長時間を要し、生成物が二次反応を起こすことも多い(図-6)。一方、フロー法は、マイクロ流路やチューブ状の反応容器内に反応溶液を流しながら光照射する手法である。光路長が短い均一に反応が進行し、短時間での反応の完結が見込めるだけでなく、生成物が容器外に排出されるため、二次反応も抑えられる。そこで本研究ではフロー法を用い、C_n-2TTNを合成した。すなわち、フローポンプに取り付けたマイクロ流路(幅1 mm×深さ0.5 mm×流路長915 mm)内に、前駆体C_n-2TTEと脱水素剤p-クロラニル(p-CA)の塩化メチレン溶液を定速で流し、光を照射した。その結果、バッチ法に比べ反応時間は大幅に短縮され、C_n-2TTNの収率も向上(+10~20ポイント)した(表-2)。

5. 物性評価

母体2TTNは有機溶媒にはほとんど溶解性を示さないが、ヘキシル基を導入したC₆-2TTNは高い溶解性を示す。一方、それ以上長いアルキル鎖(C₈-C₁₂)を導入すると、アルキル鎖長が長くなるにつれ溶解性は徐々に低下する。これは、アルキル鎖が相互に絡み合うファスナー効果により、自己集合が起こりやすくなるためである。

濃度1 wt%のC_n-2TTNのトルエン溶液をガラス基板の上にピンコートし、薄膜(ca. 100 nm)を作製した。原子間力顕微鏡で得られた表面画像の解析から、C₁₂-, C₁₀-, C₈-およびC₆-2TTNの薄膜表面の二乗平均平方根粗さ(R_q)は、それぞれ33.7, 18.1, 8.7および10.5 nmとなった(表-3, 図-7)。また、偏光顕微鏡で得られた表面画像から判断すると、薄膜は微結晶の集まった多結晶構造であり、微結晶の大きさは電極間距離(100 μm)より十分に小さかった。また、面外方向のX線回折(XRD)の結果(図-8)から、C₆-2TTNの薄膜はガラス基板上にエッジオン配向していることがわかり、この配向性はC₁₂-, C₁₀-, およびC₈-2TTNでも見られた(図-9)。さらに、面内方向のXRDの結果から、アルキル鎖長が短くなるほど、分子中心間の距離(d_{in})は短くなると推測された。

それぞれの薄膜を用いて、C_n-2TTNのトップゲート・ボトムコンタクト型のOFETを作製^{11,12)}し、その特性を評価した。出力特性から判断すると、いずれもp型のOFETであることがわかった(図-10a)。また、図-10bの伝達特性から、正孔移動度(μ_{OFET})は、C₁₂-, C₁₀-, C₈-およびC₆-2TTNでそれぞれ0.045, 0.24, 1.0および3.7 × 10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹となり、C₆-2TTNが最

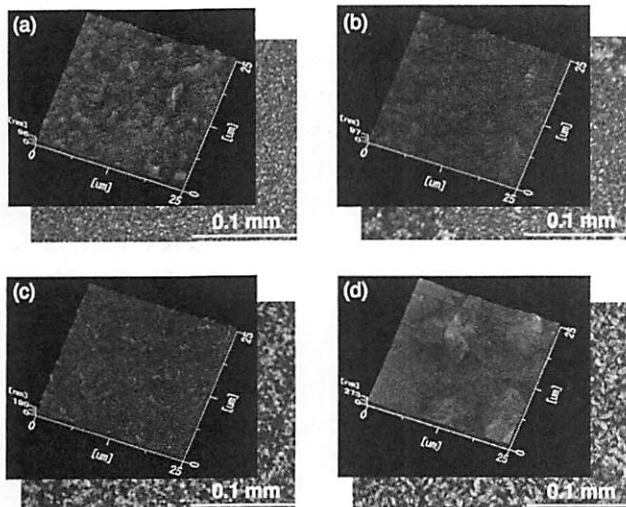


図-7 室温下, (a) C_6 -, (b) C_8 -, (c) C_{10} -および (d) C_{12} -2TTNの1 wt%トルエン溶液を用いたスピコート薄膜のAFM画像

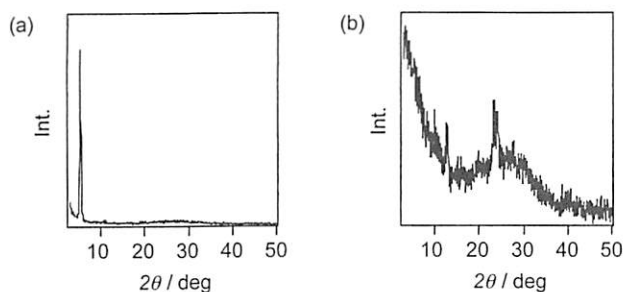


図-8 (a) 面外と (b) 面内方向の C_6 -2TTNのXRDパターン

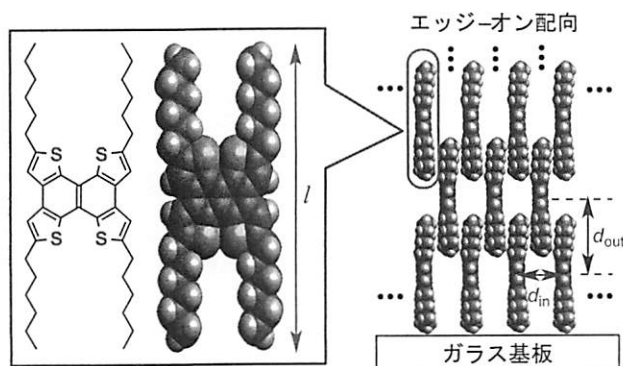


図-9 C_6 -2TTNがエッジオン配向した多結晶性薄膜のモデル(すべてのアルキル鎖がジグザグに配列した場合)

も高移動度であった。その要因としては、 C_{12} -, C_{10} -および C_8 -に比べて C_6 -の d_{in} が比較的短いこと、また R_q が比較的小さいことが考えられる。

以上のように、 C_n -2TTNのアモルファス固体での正孔移動度 $\mu_{am,F}$ (計算値)および多結晶薄膜での μ_{OFET} (実測値)は、どちらもアルキル鎖長が短くなるにつれて増大し、 C_6 -2TTNで最も高くなった。多結晶薄膜は複数の微結晶からなるが、それらの境界領域は粒界と言われ、アモルファス固体に近い構造をとる。したがって、粒界での正孔移動は結晶粒内に比べて遅い。上述のように薄膜の結晶粒のサイズは小さいので、粒界の占める体積は多く、正孔移動においても粒界の寄与が支配的に

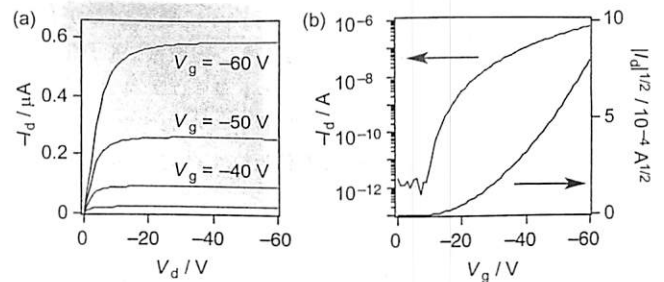


図-10 C_6 -2TTNのOFET特性。ドレイン電圧-60 Vの飽和領域における (a) 出力特性および (b) 正孔移動特性。室温下、1 wt%のトルエン溶液によってスピコート薄膜を作製。

なる。したがって、粒界の寄与が大きい多結晶薄膜における正孔移動度は、アモルファス固体の分子シミュレーションとよい相関を示したものと考えられる。

6. おわりに

われわれは、アモルファス固体の分子シミュレーションとOFETデバイス評価における C_n -2TTNの正孔移動度($\mu_{am,F}$ と μ_{OFET})が、よく対応することを実証した。本研究では、すべての C_n -2TTNについて μ_{OFET} を測定したが、それは本手法の妥当性を示すためである。もし、本手法がより多くの基質で妥当な結果を与えて予測法として確立されれば、従来のような試行錯誤を繰り返す非効率的な研究開発から脱却できるかもしれない。すなわち、理論計算の段階で材料候補を絞り込むことで、実際の合成およびデバイス評価の負担を減らし、より効率的な開発が可能となる。さらには、得られた実測データを分子シミュレーションにフィードバックすれば、さらに優れた材料の効率的な開発に繋げることができる(図-1)。今までのように、理論的知見を実測の知見の裏付けとして利用することよりも、開発の契機として活用することこそが、最も効率的な開発サイクルであるとわれわれは確信している。

文 献

- 1) A. Yamamoto, Y. Matsui, T. Asada, M. Kumeda, K. Takagi, Y. Suenaga, K. Nagae, E. Ohta, H. Sato, S. Koseki, H. Naito, H. Ikeda: *J. Org. Chem.*, **81**, 3168 (2016).
- 2) T. Yamamoto, K. Takimiya: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2224 (2007).
- 3) K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, Y. Kunugi: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12604 (2006).
- 4) X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 3117 (2013).
- 5) A. Yamamoto, E. Ohta, N. Kishigami, N. Tsukahara, Y. Tomiyori, H. Sato, Y. Matsui, Y. Kano, K. Mizuno, H. Ikeda: *Tetrahedron Lett.*, **54**, 4049 (2013).
- 6) K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata, T. Izawa: *Thin Solid Films*, **554**, 13 (2014).
- 7) T. Asada, K. Ohta, T. Matsushita, S. Koseki: *Theor. Chem. Acc.*, **130**, 439 (2011).
- 8) R. A. Marcus, N. Sutin: *Biochim. Biophys. Acta.*, **811**, 265 (1985).
- 9) A. Einstein: *Ann. Phys.*, **19**, 371 (1906).
- 10) 吉田潤一: "フロー・マイクロ合成-基礎から実際の合成・製造まで-", p.9, 化学同人 (1997).
- 11) T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito: *Appl. Phys. Exp.*, **3**, 121601 (2010).
- 12) K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito: *Org. Electron.*, **32**, 65 (2016).

Effects of the Alkyl Substituents on the Organic Thin Film Transistor Characteristics of Thiophene-fused Naphthalenes: Molecular Simulation, Synthesis, and Device Characterization

Motoki KUMEDA*, Atsushi YAMAMOTO*, Toshio ASADA**,***, Yasunori MATSUI**,***, Kenichiro TAKAGI*, Yu SUENAGA*, Kunihiko NAGAE*, Eisuke OHTA**,***, Takuya OGAKI**,***, Hiroyoshi NAITO**,***, Shiro KOSEKI**,*** and Hiroshi IKEDA*,***,†

* Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

** Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

*** The Research Institute for Molecular Electronic Devices, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

† Corresponding Author, E-mail: ikeda@chem.osakafu-u.ac.jp

(Received May 29, 2017; Accepted June 27, 2017)

Abstract

The ideal process for development of organic semiconductors is a cycle composed of theoretical molecular simulations of the performance, organic synthesis, and device characterization. In this work, focusing on alkyl-substituted tetrathienonaphthalene derivatives as a candidate of organic semiconductor, we predicted their hole mobility in the amorphous-solid state by original simulation based on quantum mechanics/molecular mechanics method. Next, we actually synthesized them, fabricated their organic field-effect transistors, and measured their hole mobility. As a result, theoretical and experimental hole mobilities show a good correlation, proving that the cycle triggered by theoretical molecular simulation is efficient methodology for research and development of organic semiconductors.

Key-words: Amorphous-solid simulation, Carrier mobility, Flow method, OFET



〔氏名〕 やまもと あつし
〔現職〕 化学企業 研究員
〔趣味〕 バスケットボール, ドライブ, 料理
〔経歴〕 平成28年大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 博士(工学)。



〔氏名〕 あさだ としお
〔現職〕 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 准教授
〔趣味〕 ジョギング, 旅行
〔経歴〕 平成6年大阪市立大学大学院理学系研究科博士後期課程修了, 博士(理学)。



〔氏名〕 ないとう ひろよし
〔現職〕 大阪府立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻 教授
〔趣味〕 ドライブ
〔経歴〕 昭和59年大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 工学博士。



〔氏名〕 いけだ ひろし
〔現職〕 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 教授
〔趣味〕 ボーリング
〔経歴〕 平成2年東北大学大学院理学研究科博士課程後期課程修了, 理学博士。