

効果的な電子輸送を実現するバイポーラ型有機n型半導体の開発

静岡大学工学部

高橋 雅樹

1. はじめに

ペリレンジイミド（PDI）は、強い可視光吸収、高い電子親和性、優れた電子輸送能、ならびに高い化学的・熱的安定性を併せ持つ π 共役分子であり、有機半導体や有機光電子デバイス分野における代表的な有機 n 型半導体として広く研究されてきた。近年では、PDI 骨格の π 共役系を芳香環によって拡張した π 拡張 PDI により、吸収特性の長波長化や分子間相互作用の精密制御を実現しようとする試みが活発に行われている¹⁾。申請者はこれまでに、イミド置換基にアルキル基を有する π 拡張 PDI（図 1 の化合物 1）や、水素結合性置換基を有する π 拡張 PDI（図 1 の化合物 2）の開発について検討を進め、これらが既存の PDI を凌駕する電子輸送性と材料加工性を発揮できることを見出してきた。

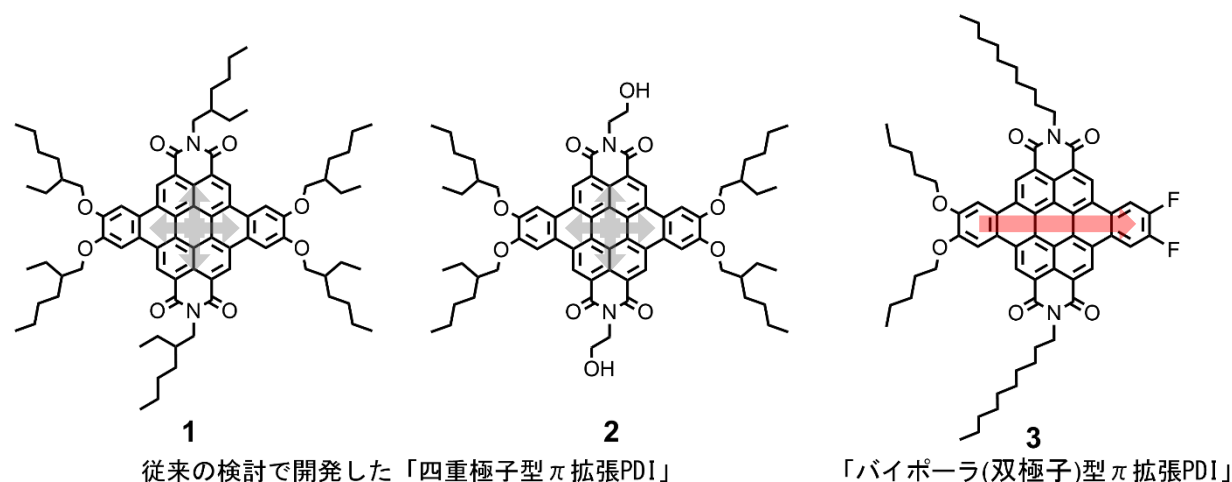


図 1. 従来型（化合物 1,2）および本研究開発した π 拡張 PDI の分子構造（化合物 3）。

しかしながら、化合物 1 や 2 のような対称構造の π 拡張 PDI は、平面的な四重極子型電子構造を有しており、分子全体として永久双極子をもたない。そのため、 π 積層時に規則的な分子配列を促す駆動力に乏しく、自己組織化した会体内での電子輸送経路を制御するという点で改善の余地が残されていた。そこで本研究では、 π 拡張部位に電子供与性（ドナー）と電子求引性（アクセプター）芳香環を導入した「バイポーラ（双極子）型 π 拡張 PDI」（図 1 の化合物 3）を設計・開発した。これにより、対称構造では実現し得ない分子内電荷移動に誘起された自己組織化挙動と、それに由来する光物性・電子輸送特性の実現を目指した。

2. 分子設計と対象化合物

従来検討により開発した「四重極子型 π 拡張 PDI」は分子両端に同種の電子構造をもつため、 π 積層時に分子が 90° あるいは 180° 回転して積層しやすく、分子間での電子的分極が相殺されやすい。これに対し本研究で開発する π 拡張 PDI は、ドナーとアクセプターを非対称に配置した双極子型電子構造を有する。そのため、分子同士の双極子相互作用によって π 積層様式が規則的になり、四重極子型 π 拡張 PDI とは異なる電子輸送経路を形成できると想定される (図 2)。具体的には、カテコール (ジアルコキシ) 型の電子供与性芳香環とフッ素置換 (電子求引性) 芳香環を導入した非対称 π 拡張 PDI (化合物 3) を、段階的 π 拡張化技術によって合成した (図 1)。この化合物の機能性を評価するにあたっては、比較対象として化合物 1 と化合物 2 を用いた。化合物 1 はドナー・ドナー型の対称構造をもち、化合物 2 は分子間水素結合による分子配向制御が可能であり、それにより高い電子輸送性を実現できることが最近の検討で明らかになっている。これらと比較することで、分子内の電子構造の違いが化合物 3 の光物性および電子輸送特性に与える影響を系統的に検討した。

四重極子型 (従来) とバイポーラ (双極子) 型の電子輸送経路

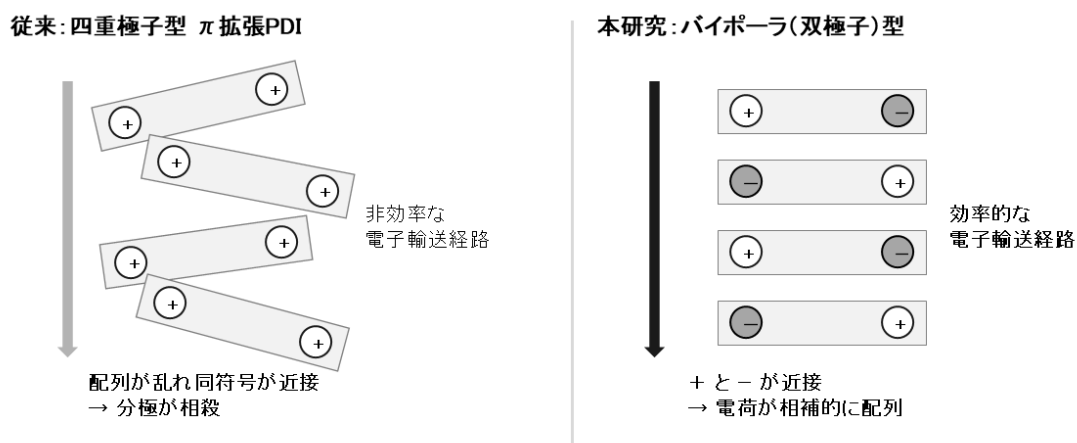


図 2. 四重極子型 (従来) とバイポーラ (双極子) 型 (本研究) の電子輸送経路の概念図

3. 光物性 (吸収および蛍光特性)

サンプル濃度 $10\mu\text{M}$ のクロロホルム溶液中での吸収スペクトル測定において、化合物 3 は振動構造を伴わない緩やかでブロードな吸収帯と吸収端のレッドシフトを示した (図 3)。この挙動は、比較的シャープな吸収ピークを示した化合物 1 とは明らかに異なっており、むしろ水素結合により強く自己組織化することが分かっている化合物 2 に近い。このことは、化合物 3 が水素結合性官能基をもたないにもかかわらず、分子会合体への自己組織化が促進されたことを示唆している。またこの吸収挙動は、トルエンやメチルシクロヘキサンなど極性の異なる溶媒中でもほぼ変化せず、溶媒の極性に影響されにくいことが分かった。このことから、化合物 3 の吸収特性および会合挙動は、溶媒環境ではなく分子の電子構造に起因するものであることが示された。

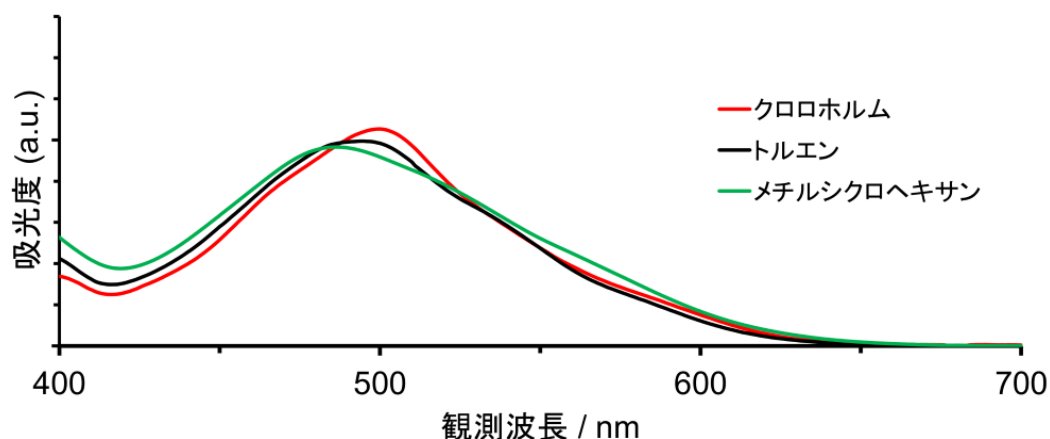


図 3. 化合物 3 の各種溶媒により調製した溶液中における吸収スペクトル

4. 量子化学計算による電子構造と光学特性

化合物 3 の電子構造を明らかにするため、密度汎関数法 (DFT) および時間依存 DFT (TD-DFT) 計算を B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。構造最適化後の基底状態は閉殻一重項であり、SCF エネルギーは -2297.0211 Ha であった。また、基底状態の双極子モーメントは 4.58 Debye と算出され、ドナー側に偏る HOMO とアクセプター側に偏る LUMO の空間的な分離に対応して、分子全体に明確な永久双極子が形成されていることが示された (図 4)。対照的に、対称構造をもつ化合物 1 の構造単純化モデルについて同一レベルで計算したところ、基底状態の双極子モーメントは 0.0197 Debye とほぼゼロであることが示された。この様子は、吸収スペクトルに影響を与える HOMO、HOMO-1 および LUMO の分布が左右対称に広がり分子内分極の相殺された四重極子型電子構造となっていることと整合する。

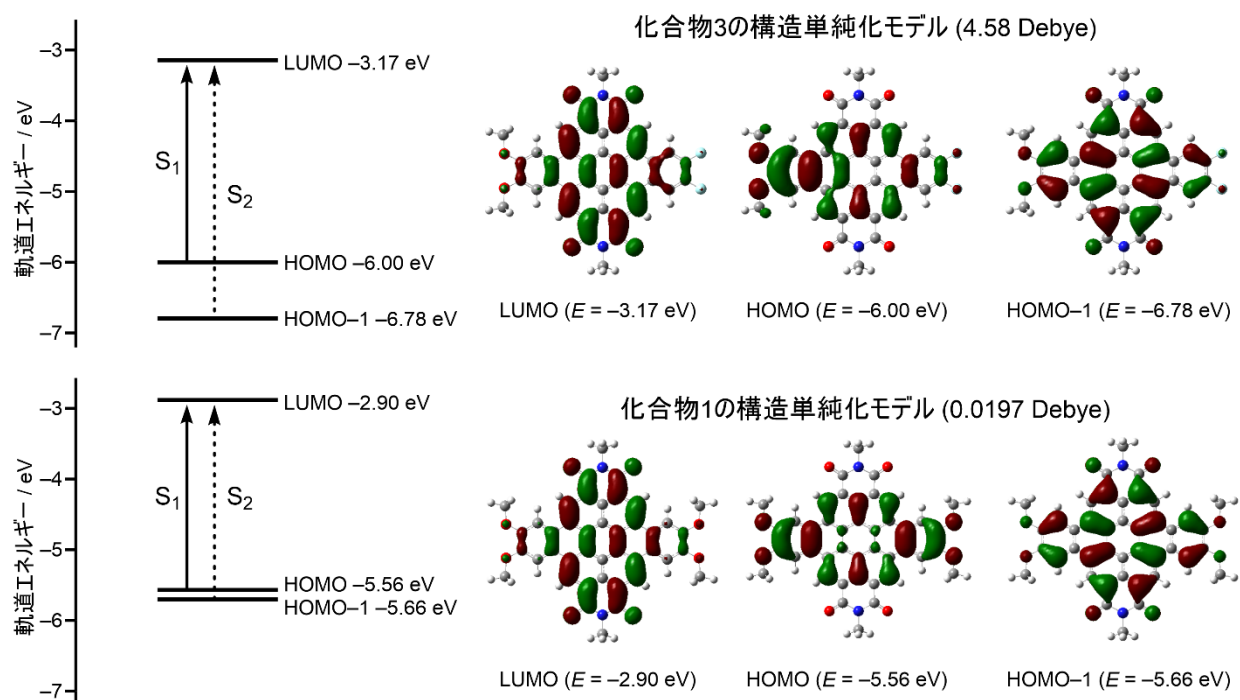


図 4. フロンティア軌道のエネルギー準位と主要な電子遷移

表 1. 化合物 1 と 3 の構造単純化モデルにおける TD-DFT 計算の比較

対象構造	遷移状態	吸収極大波長 (λ_{max})	振動子強度 (f)	主な遷移
3 の単純化モデル	S ₁	520 nm	0.196	HOMO→LUMO
3 の単純化モデル	S ₂	496 nm	0.263	HOMO-1→LUMO
1 の単純化モデル	S ₁	538 nm	0.255	HOMO→LUMO
1 の単純化モデル	S ₂	502 nm	0.246	HOMO-1→LUMO

TD-DFT 計算により得られた低励起一重項状態を表 1 に示した。化合物 3 の構造単純化モデルにおいては、最低励起状態 S₁ は 520 nm ($f = 0.196$) に現れ、主として HOMO→LUMO 遷移から構成された。S₂ は 496 nm ($f = 0.263$) に現れ、主として HOMO-1→LUMO 遷移に帰属された。対称構造の化合物 1 の単純化モデルについても同様に S₁ (HOMO→LUMO) および S₂ (HOMO-1→LUMO) が低エネルギー領域に現れることが判明した。これらの低エネルギー励起状態はいずれも共通して LUMO を終状態としており、LUMO がアクセプター性部位を含む π 共役骨格上に広がることを反映している。したがって、化合物 3 の可視光領域での吸収は、ドナー性 π 軌道からアクセプター性 LUMO への分子内電荷移動性を含む π - π^* 遷移として解釈できる。TD-DFT 計算により予測される吸収帯 (図 5) は、実測の吸収スペクトルに見られた特徴をよく反映したものである。Calbo らによる PDI の理論計算においても、ペリレンコアの π 拡張が光学・電子物性を系統的に変調し、電荷輸送に有利な再配列エネルギーの低減をもたらすことが示されている²⁾。これは本研究の分子設計指針を支持する結果である。

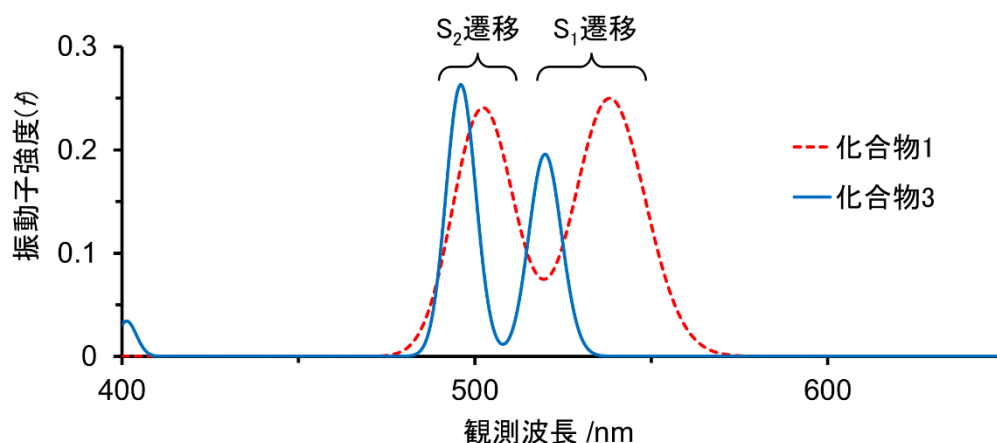


図 5. 化合物 3 の単純化モデルに関する吸収スペクトル予測 (FWHM = 0.05 eV)

図 6 に、化合物 3 のクロロホルム溶液における吸収スペクトルの濃度依存性を示した (縦軸はモル吸光係数で規格化)。サンプル濃度が低下するに従い、吸収ピークはシャープになり、長波長側にショルダー構造が現れた。このスペクトル変化から、化合物 3 は 10 μ M 以上の濃度域においてスペクトル形状の変化をほとんど示さず、安定な会合状態を保持すると考えられる一方、0.5~1.0 μ M 程度まで希釈すると振動構造がより明瞭になったことから、この濃度領域において、会合体が緩み分子が単分散化する状態へと移行することが示唆された。

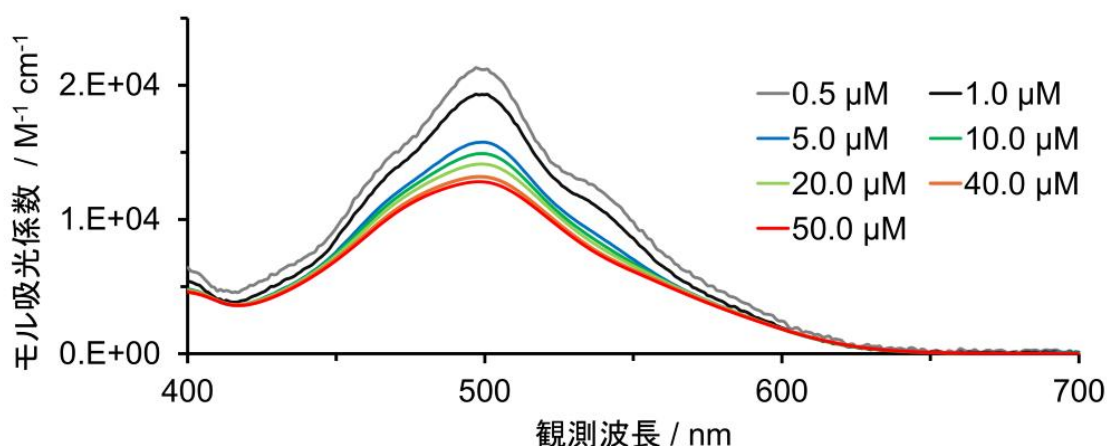


図 6. 化合物 3 のクロロホルム溶液における吸収スペクトルの濃度依存性

図 3 に示した 3 種類の溶液のうち最も強く会合を促すと考えられるメチルシクロヘキサン (MCH) にて調製した化合物 3 溶液 (10 μM) について、吸収スペクトルの温度依存性の検討を試みた (図 7)。測定温度 100 °C までに至る温度領域において吸収スペクトルの形状は実質的に変化せず、会合体が崩れる様子は見られなかった。このことから、化合物 3 は MCH 溶液中で極めて安定な自己組織体を形成することを確認できた。

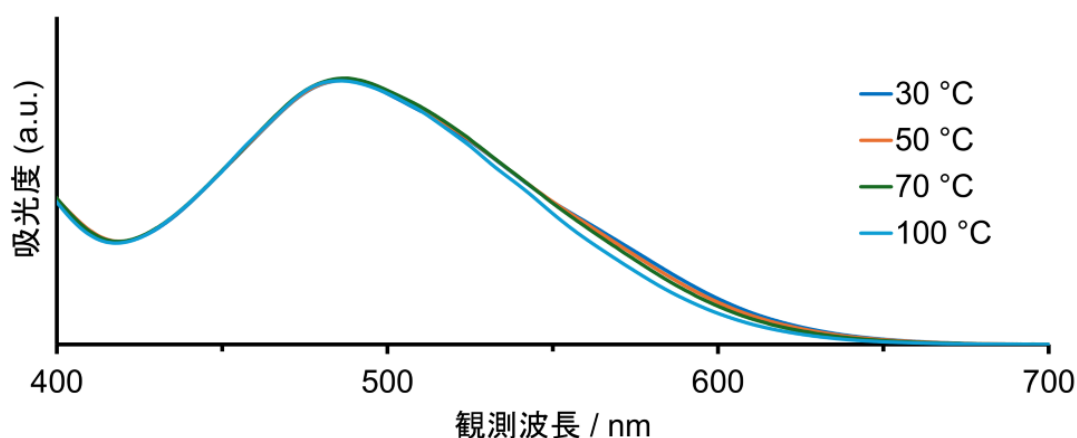


図 7. 化合物 3 の MCH 溶液における吸収スペクトルの温度効果

5. 薄膜の自己組織化と電子輸送特性

図 7 において安定な自己組織化体を形成することが判明した MCH 溶液 (50 mM) を用い、化合物 3 をスピコート法により高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 基板上に製膜した。表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察したところ、均一な膜中に粒状のナノスケール自己組織化構造が形成されていることが確認された (図 8)。興味深いことに、この自己組織化挙動は、これまでの検討で明らかにした化合物 1 や化合物 2 などの π 拡張 PDI とは明確に異なっていた。化合物 1 は AFM 観察にて秩序性の低い分散構造を、化合物 2 はファイバー状の自己組織化体を示したのに対し、化合物 3 では明瞭な粒状構造が観測され、両者とは異なるモルフォロジー的特徴が確認できた。

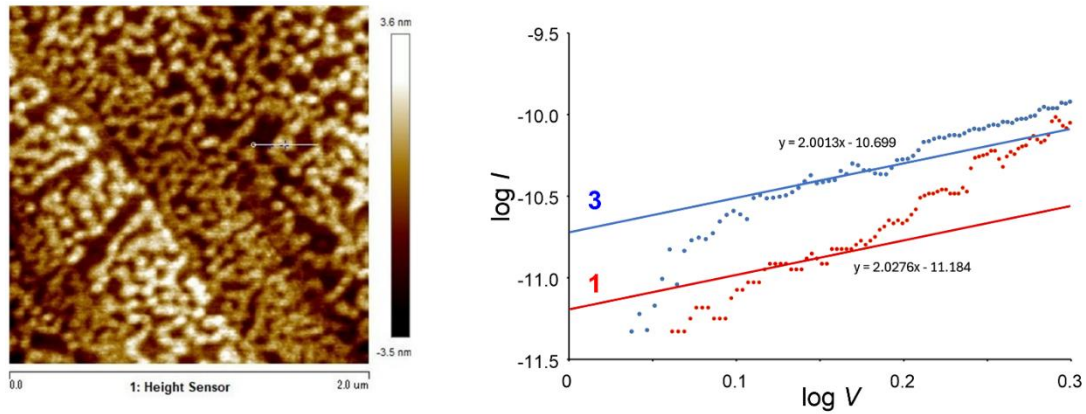


図 8. 化合物 3 にて調製した薄膜の AFM 像と I - V 解析結果 (c-AFM 装置にて測定)

次に、この薄膜の電子輸送特性を導電性 AFM (c-AFM) により評価した。探針-試料間に電圧を印加して得た電流-電圧特性を空間電荷制限電流 (SCLC) モデル ($J = 3\epsilon_0\epsilon_r\mu_e V^2/2L^3$ 、 $\epsilon_r = 5$) に基づいて解析した。 $\log I$ - $\log V$ プロットにおいて傾きが 2 となる SCLC 領域でフィッティングを行い、電子移動度 μ_e を算出した (表 2、図 9)。その結果、化合物 3 は $\mu_e = 6.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示し、化合物 1 ($3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の約 20 倍 (20.5 倍) に達した。これは、ファイバー状自己組織化体を形成した化合物 2 の $\mu_e = 5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (化合物 1 比 17.2 倍) を凌ぐ値といえる。

表 2. c-AFM/SCLC 解析による電子移動度 (HOPG 基板上、溶媒 MCH)

化合物	F	膜厚 L	傾き a	切片 b	μ_e (cm^2/Vs)	比率
1	694 nN	2.7 nm	2.03	-11.18	3.0×10^{-9}	1.0
2	69.4 nN	3.3 nm	2.02	-10.88	5.0×10^{-8}	17.2
3	48.6 nN	2.8 nm	2.00	-10.70	6.1×10^{-8}	20.5

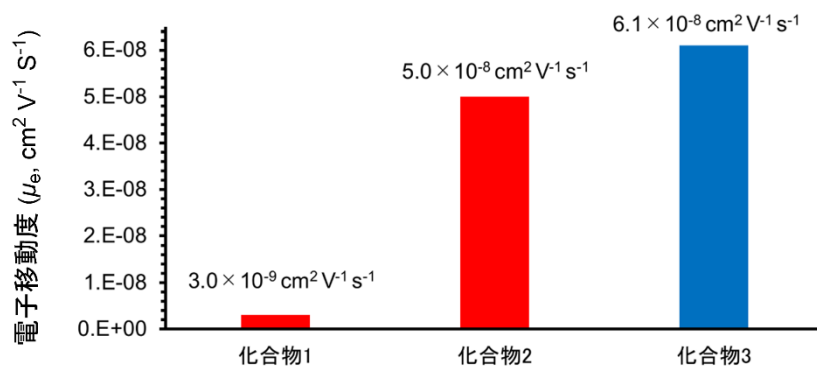


図 9. c-AFM/SCLC 解析による電子移動度の比較 (化合物 1~3)

さらに、薄膜デバイスとしての電子移動度を評価するため、化合物 2 と化合物 3 に絞り、ITO/PEIE/活性層/PDINO/Ag 構造の素子を作製した (ここで活性層は、各化合物にポリスチレンを 25% 混合したクロロホルム溶液をスピコートして製膜した)。活性層の膜厚はそれぞれ約 37 nm (化合物 2)、約 53 nm (化合物 3) であり、バルク薄膜の SCLC

評価で算出された電子移動度は化合物 2 で $5.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、化合物 3 で $9.38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、薄膜デバイスにおいても化合物 3 が化合物 2 を上回ることが確認された (図 10)。なお、c-AFM 評価は探針直下の局所的な伝導を捉えるものであるのに対し、薄膜デバイス評価では素子全体を流れる電流が反映されるため、デバイス評価は材料の実用性を見積もるうえで相対的に重要な指標となる。特筆すべきは、化合物 3 が水素結合による分子ネットワーク形成能をもたないにもかかわらず、それを備えた化合物 2 を上回る電子輸送性を示した点である。c-AFM による局所評価とデバイスによるバルク評価の双方で化合物 3 の優位性が確認されたことは、ドナー・アクセプターを非対称に配置して電子構造を調整するという分子設計が有効に機能したことを示している。

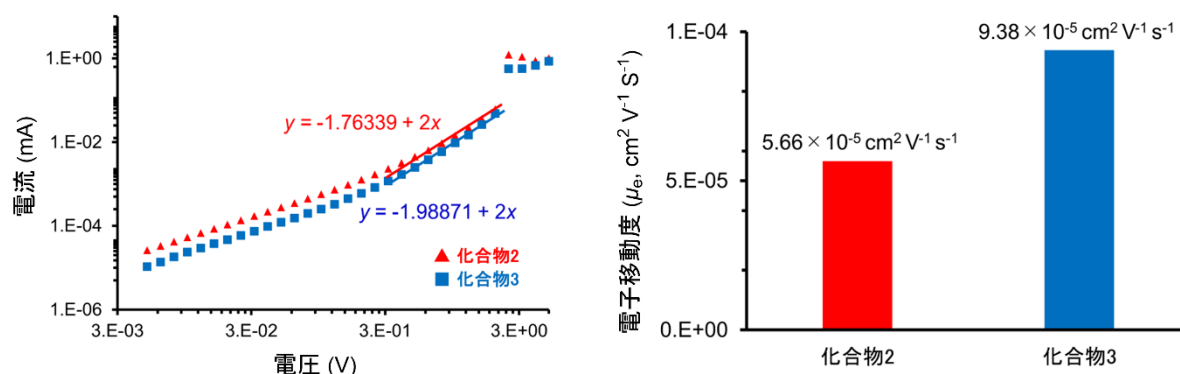


図 10. 薄膜デバイスの SCLC 解析による電子移動度の比較 (化合物 2,3)

6. まとめ

本研究では、段階的 π 拡張技術を活用し、電子ドナーと電子アクセプターの構造因子で構成されるバイポーラ (双極子) 型 π 拡張 PDI (化合物 3) を合成し、ドナー・ドナー型の化合物 1 や同型の水素結合性 π 拡張 PDI (化合物 2) と比較することで、その光物性・電子構造・電子輸送特性を系統的に評価した。化合物 3 は溶液中・固体状態のいずれにおいても分子会合を伴う特徴的な光物性 (吸収のブロード化と長波長シフト) を示した。また、AFM では粒状の自己組織化ナノ構造が確認された。DFT/TD-DFT 計算の結果、化合物 1 は双極子モーメントがほぼゼロ (0.0197 Debye) であったのに対し、化合物 3 は 4.58 Debye の大きな永久双極子をもつことが判明した。これは、化合物 3 が四重極子型電子構造ではなくバイポーラ (双極子) 型電子構造をもつことを意味している。c-AFM 評価では、化合物 3 が化合物 1 の約 20 倍であることに加え、化合物 2 をも上回る電子移動度を示すことが判明した。さらに、薄膜デバイス評価においても同様に化合物 3 が化合物 2 を上回ることが確認された。これらの結果は、ドナーとアクセプター構造因子を PDI 骨格に導入する分子設計が、 π 共役有機半導体の光物性と半導体特性を同時に制御できる点において有効であることを示している。特に、水素結合性官能基をもたない化合物 3 が、化合物 2 を凌ぐ電子輸送性を発揮したことは、本研究で新規導入した分子設計の有効性を端的に示すものである。

謝辞

本研究は、公益財団法人天野工業技術研究所の研究助成により遂行されました。ここに深く感謝申し上げます。電流 AFM 測定およびご助言を賜りました自然科学研究機構分子科学研究所の湊丈俊先生ならびに今井弓子技術支援員に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号 JPMXP1225MS0021）の支援を受けて分子科学研究所において実施されました。

参考文献

- 1) J. Pu, T. Yang, Y. Wang, Q. Zhu, M. Yang, C. Liu, W. Wang, "Tunable self-organization in n-type liquid crystalline dibenzocoronene tetracarboxdiimides for high photoconductivity", *Liq. Cryst.* **2020**, *47*, 291–300.
- 2) J. Calbo, A. Doncel-Giménez, J. Aragó, E. Ortí, "Tuning the optical and electronic properties of perylene diimides through transversal core extension", *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 27.