



# 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2014I006

研究責任者： 池田浩一、日本化薬株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-7C, BL-8A, BL-8B

利用期間： 2014年10月～2015年6月

## プリントドエレクトロニクスのための有機半導体材料の結晶構造解析 Crystal Structure Analyses of Organic Semiconductors for Printed Electronics

井上悟<sup>1</sup>、品村祥司<sup>1</sup>、阿部正宏<sup>1</sup>、中村博<sup>1</sup>、嘉本美希<sup>1</sup>、池田浩一<sup>1</sup>、  
峯廻洋美<sup>2</sup>、山田寿一<sup>2</sup>、長谷川達生<sup>2</sup>

Satoru Inoue<sup>1</sup>, Shoji Shinamura<sup>1</sup>, Masahiro Abe<sup>1</sup>, Hiroshi Nakamura<sup>1</sup>, Miki Kamoto<sup>1</sup>, Koichi Ikeda<sup>1</sup>,  
Hiromi Minemawari<sup>2</sup>, Toshikazu Yamada<sup>2</sup>, Tatsuo Hasegawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>日本化薬株式会社、<sup>2</sup>国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<sup>1</sup>Nippon Kayaku Co., Ltd., <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

**アブストラクト：** 優れた半導体特性を示すベンゾチエノベンゾチオフェンの2位と7位にアルキル鎖とフェニル基を導入した誘導体について、放射光による回折実験により系統的な単結晶構造解析に初めて成功した。分子パッキング様式がアルキル鎖長によって系統的に変化すること、その結果として溶解度や熱物性、半導体特性がアルキル鎖長依存性を示すことを明らかにし、より実用的な有機半導体材料の設計指針に関する基盤的知見を得た。

Single crystal structure analysis of BTBT ([1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene) derivatives with various substituent groups at 2- and 7-positions were carried out by using synchrotron X-ray measurements. We found that the molecular packing motifs in the solid state of these materials vary depending on the alkyl chain length  $n$ , and the alkyl chain dependences of solubility, thermal properties and semiconductor properties can be explained based on the obtained crystal structures.

**キーワード：** 有機半導体、プリントドエレクトロニクス、単結晶構造解析、置換基効果、層状結晶性

### 1. はじめに：

#### 【背景】

「プリントドエレクトロニクス」技術は、高温・高真空を要する製膜プロセスやフォトリソグラフィを印刷技術の原理によって置き換えることで、省エネルギー・省資源・高生産性プロセスの実現と大面積・フレキシブルデバイスの製造を可能にすることから、エレクトロニクス産業に大きな変革をもたらすと期待されている。そのなかで、有機半導体材料は合成化学的な分子修飾によって各種溶媒に可溶化することができ、かつ常温・大気下において溶液法による簡易なデバイス製造が可能であることから、エレクトロニクス製造技術の革新に向けたキーマテリアルとなっている。日本化薬株式会社では、有機エレクトロニクス分野を重要な事業と位置付けており、次世代の有機エレクトロニクス材料と目されるフレキシブル・プリントド

エレクトロニクス用材料の開発をコーポレート研究として全社的に推進している。

#### 【目的】

これまで、有機材料は無機材料と比較して自由な分子設計が可能と言われながら、系統だった設計指針はあまり見られていない。そこで本課題では、日本化薬株式会社で研究開発を進めている印刷適性・半導体特性・耐熱性等に優れた新規有機半導体材料を対象に単結晶構造解析を実施し、得られた構造データをもとに、各種置換基や分子構造と、印刷適性・半導体特性・耐熱性等の機能発現との相関を明らかにし、さらなる材料設計・開発にフィードバックすることにより、効率的な新規材料開発が実現可能か検討することを目的とする。特に室内系では構造解析が困難な半導体材料の単結晶構造評価を、KEK フォトンファクトリー施設において実施する。

## 【目標】

これまで室内系では結晶構造解析が困難であったため材料開発の進展が遅れていた、非対称分子置換誘導体および長鎖アルキル化誘導体の単結晶構造解析[1]を系統的に行い、これを基に多様な化学修飾を施した新規分子の機能予測と、有機半導体材料の系統的な材料開発を実現することを目標とする。

**2. 実験：** 本課題では優れた半導体特性を示すベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT、図1) 母骨格[2]を様々に置換した誘導体を対象とした。単結晶試料はトルエンもしくは1,2-ジクロロベンゼン溶液からの再結晶により作製し、LithoLoops[3]を用いて母液から掬い取りマウントした。回折実験はBL-8AおよびBL-8Bのイメージングプレート回折計を用いて室温または低温下で実施した。

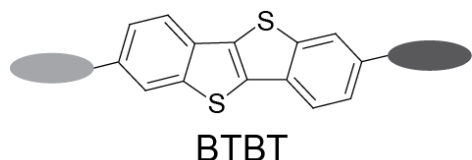


図1 本実験で用いた有機半導体材料

**3. 結果および考察：** 本課題で実施した系統的な構造評価の一例として、フェニル基およびアルキル鎖を有する誘導体（以下、Ph-BTBT-C<sub>n</sub>, nはアルキル鎖長）の結晶構造を図2に示す。

分子パッキングの様子は鎖長に依存して変化しており、 $n \geq 5$  の場合にはすべて同形（空間群  $P2_1/a$ ）の層状結晶構造を有することを明らかにした。各分子層内では Ph-BTBT-C<sub>n</sub> 分子が分

子長軸を層に対しほぼ垂直にした状態で配向しており、BTBT 骨格とアルキル鎖はそれぞれ独立に層状構造を形成している。こうした分子層は、フェニル基どうし、アルキル鎖どうしを向い合わせるように積層し、いわゆる二分子層構造を構築しており、高均質層の形成に重要な性質である強い層状結晶性を有している。また層内における分子配列は高移動度有機半導体材料に共通するヘリンボーン型である。

一方、鎖長が短い場合 ( $n \leq 4$ ) にはこうした二分子層構造ではなく、Ph-BTBT-C<sub>n</sub> 分子が長軸方向の向きを互い違いにして配列した結晶構造がみられた。いずれの場合もアルキル鎖どうしが凝集して層状に整列することはなく、BTBT 骨格間の相互作用も  $n \geq 5$  の層状結晶のもの比べて小さくなっている。

これら材料について実施した各種有機溶媒への溶解度および熱物性の鎖長依存性評価の結果は、上記の分子パッキング様式の違いにより説明することができる。すなわち、同形の層状配列を形成する  $n \geq 5$  の誘導体では、層内で整列しているアルキル鎖間に働く凝集力は鎖長が長いほど強力になっていくため、鎖の伸長にともない溶解度が徐々に低下していく。また、層状配列の形成により、液晶相が発現するようになる。一方、鎖が短い場合にはアルキル鎖間の凝集効果が小さく高い溶解度を示すものと解釈できる。また、得られた構造データに基づき、計算科学の活用によりキャリア輸送特性と密接に関連するパラメータである移動積分値を求めたところ、鎖長が長いほど移動積分が伝導面内で大きくかつ等方的に変化していく傾向がみられたことから、半導体特性も鎖長によって大きく変化する可能性が示唆された。

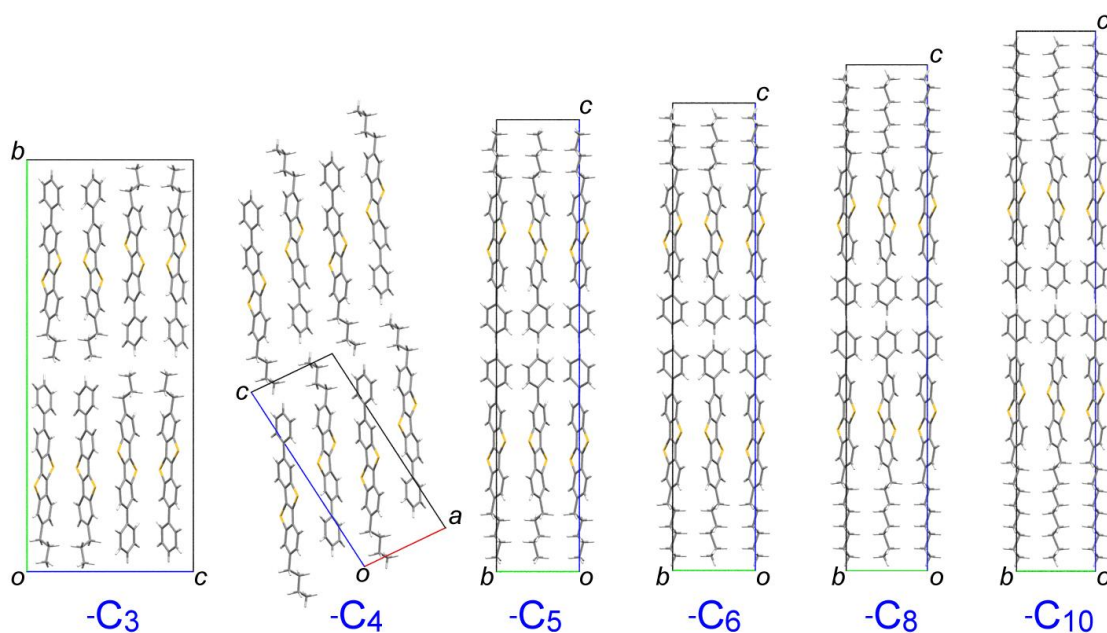


図2 Ph-BTBT-C<sub>n</sub> の単結晶構造

**4. まとめ：** 以上のように、室内系の測定では困難であった非対称置換 BTBT 誘導体についての系統的な単結晶構造解析に成功したことにより、半導体母骨格に付与する置換基が結晶構造・溶解度・熱物性・半導体特性に及ぼす効果を初めて系統的に考察することができた。今回得られた成果は BTBT 骨格以外の半導体材料にも適用可能な基盤的知見であり、優れたプロセス性、耐熱性、半導体特性を兼ね揃えた実用的なプリントエレクトロニクス材料の戦略的な開発に大きく貢献しうるものである。また今後は、当該分野で、より市場性のある材料開発を目指し、印刷プロセスを用いた塗布薄膜の構造評価も進めていく予定である。

なお、本研究は、文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業の補助をいただき、実施致しました。

#### 参考文献

- [1] H. Minemawari, J. Tsutsumi, S. Inoue, T. Yamada, R. Kumai and T. Hasegawa, *Applied Physics Express* **7** (2014) 091601.  
[2] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 15732.  
[3] Molecular Dimensions Ltd.  
<http://www.moleculardimensions.com/>

#### 成果発表状況：

##### 論文発表

- (1) S. Inoue, H. Minemawari, J. Tsutsumi, M. Chikamatsu, T. Yamada, S. Horiuchi, M. Tanaka, R. Kumai, M. Yoneya and T. Hasegawa, "Effects of Substituted Alkyl Chain Length on Solution-Processable Layered Organic Semiconductor Crystals", *Chem. Mater.* **27** (2015) 3809.

##### 学会発表

- (1) H. Minemawari, S. Inoue, T. Yamada, M. Tanaka, R. Kumai and T. Hasegawa, "Effects of Substituted Alkyl Chain Length on Molecular Packing in Alkylated Benzothieno[3,2-b]-[1]benzothiophene Derivatives", 13th European Conference on Molecular Electronics (France, 2015).  
(2) 峯廻洋美、井上悟、柴田陽生、山田寿一、田中睦生、熊井玲児、都築誠二、下位幸弘、長谷川達生、「モノ-/ジ-) アルキル置換 BTBT 有機半導体における分子間力と  $\pi$  電子軌道間移動積分の相関：単結晶構造解析による系統的評価」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015).  
(3) 峯廻洋美、井上悟、山田寿一、熊井玲児、田中睦生、長谷川達生、「非対称置換型 BTBT

系有機半導体の構造-物性相関 1:アルキル鎖置換による 2 分子層構造形成」、日本化学会第 95 春季年会 (2015).

- (4) 井上悟、峯廻洋美、近松真之、堤潤也、山田寿一、堀内佐智雄、田中睦生、熊井玲児、長谷川達生、「非対称置換型 BTBT 系有機半導体の構造-物性相関 2:アルキル/フェニル置換と溶解度効果」、日本化学会第 95 春季年会 (2015).