## 国際会議 ICSM2016 にて Best Poster Award を受賞して

## 凝縮系物性研究部門 森研究室 東野 寿樹

この度、2016年6月26日~7月1日に広州バイユンインターナショナルコンベンションセンター(中国広州市)で開催された国際会議"The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals in 2016 (ICSM2016)"において、"Symmetric and Asymmetric Methoxy-substitution on BTBT: Steric and Hydrogenbonding Interactions"という題目で発表を行い、Best Poster Award を受賞する栄養に恵まれました。ICSM 国際会議は今年で40周年を迎え、有機伝導体、有機半導体の分野で最も伝統のある会議として知られています。本会議は300件を超える口頭発表、600件を超えるポスター発表を擁するなど盛況を博し、開催期間中には1,000人を超える参加者が集いました。

受賞対象となった研究内容について簡略に表現すると 「π 電子系有機分子結晶の導電性獲得における伝導経路の 制御に関する研究」と言えます。ペンタセンをはじめとす る多環芳香族炭化水素を用いた有機半導体の研究は、臭素 などと形成される分子性固体 (電荷移動錯体) の高い導電 性の発見を契機とし[1]、1980年代以降の有機半導体デバ イスの研究が急速に拡大して今日にいたっています。熱励 起、光励起、化学ドープ、電極からの注入などによって伝 導キャリアが生成される点については無機化合物と同様で あるのに対し、有機化合物の電気伝導を担っている主役は 分子上のπ電子であり、これが従来の金属や無機半導体と は異なる、有機化合物の特徴の一つとなります。言い換え ると、π 電子系有機分子の電気伝導は、π 電子が隣接分子 間の波動関数を飛び移ることによって生じるため、その分 子軌道の重なりがそのまま伝導経路となります。分子の凝 集を引き起こす主要な分子間引力は比較的弱いファンデル ワールス力であり、その凝集状態は分子の化学的な修飾や 物理的な圧力によって如何ようにも制御することが可能と なります。このような"柔らかさ"という有機化合物の独 特な自由度は、物質設計、構造制御、物性発現において金 属酸化物や合金とも異なる多様性をもたらし、物性有機化 学者として感じる魅力の一つと考えます。

受賞研究では上記の観点に基づき、分子の化学修飾により「立体効果」と「弱い水素結合」を有機半導体に導入す

ることで、固体中での分子配列を制御し、電界効果による 電気伝導性を評価しました。当研究室では水素結合をテー マの一つに掲げ、純有機単成分伝導体の開発[2]やプロト ン一電子協奏現象の開拓[3]を行っており、本研究はそれ を有機半導体へ適用した第一歩と位置づけています。題目 にある BTBT は <u>benzothienobenzothiophene</u> と呼ばれる 縮合多環π電子系有機分子の略称で、高移動度、高安定性 を示す優れたトランジスタ材料として知られています[4]. この分子骨格への置換基導入効果を検討するため、 $C_{2h}$  の 点群に属する"対称型"と  $C_s$  に属する"非対称型"の新 規有機半導体を開発し、単結晶と蒸着膜の分子配列をX線 回折測定によって調べました。その結果、対称型分子と非 対称型分子は、まったく異なる分子集積構造を示しました。 対称型分子では、分子間の水素結合形成が結晶中で観測さ れ、薄膜状態でも同形構造のまま(100)配向するのに対し、 非対称型分子は、結晶中に水素結合が存在せず、周期構造 をもたない非晶質性の薄膜を形成しました。これを用いて 作製した薄膜トランジスタは対称型分子のみ良好なトラン ジスタ特性を示し、分子の対称・非対称修飾という立体効 果に由来する分子配向秩序を反映した結果が得られました。 以上のように、適切な置換基導入が分子間水素結合を促し、 伝導経路の形成とそれに伴う輸送特性の向上に有意に寄与 することを実験的に示しました。この研究がフレキシブ ル・ウエアラブルデバイスの実現に向けた有機半導体開発 のための新たな分子設計指針につながることが期待されま す。



図 1 ICSM2016 Best Poster Award の賞状。

最後に、受賞研究の遂行にあたり、ご協力いただきました森 初果教授、上田 顕助教に深く感謝申し上げます。また、薄膜X線回折測定でお世話になりました物質設計評価施設X線測定室の矢島 健助教に厚くお礼申し上げます。

- [1] H. Akamatu et al., Nature 1954, 173, 168.
- [2] T. Isono et al., Nat. Commun. 2013, 4, 1344.
- [3] A. Ueda et al., J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 12184.
- [4] H. Ebata et al., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15732.