

置換基を有する低分子有機半導体の結晶構造多様性と系統性

(産総研) ○峯廻 洋美

Variety and Systematics in Crystal Structure of Organic Semiconductors with Substituents (AIST) ○Hiromi Minemawari

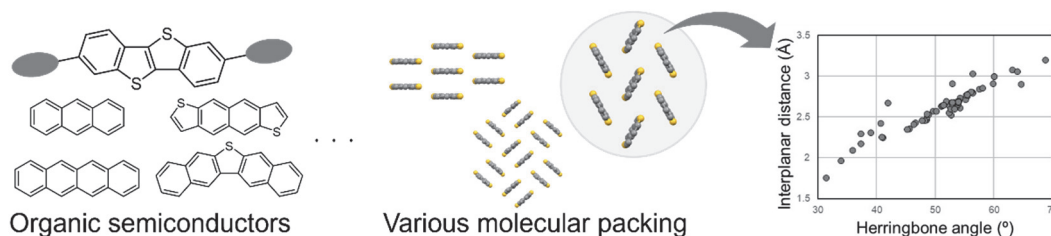
Chemical substitution to the π -skeletons of organic semiconductors (OSCs) is a common molecular design for control of material properties. However, minor differences in substituent size or structure can often cause dramatic changes in crystal structure. Therefore, a comprehensive understanding of substituent effects is essential to develop OSCs with excellent processability, thermal properties, and device characteristics.

In this study, crystal structures, intermolecular interactions and transfer integrals of acene and thienoacene-based OSCs were analyzed. Molecular packing varied dramatically or systematically depending on the substituents. Particularly in the layered herringbone-type arrangement, which is advantageous for achieving high-performance thin-film transistors^{1,2)}, calculated intermolecular interactions and transfer integrals systematically changed along the linear correlation between the face-to-edge dihedral angles and the interplanar distances of the slipped-parallel arrangement. Based on the results, the impact of substituent effects on crystal structure is discussed.

Keywords : Organic Semiconductor; Crystal Structure; Molecular Packing; Substituent effect

有機半導体材料では π 電子骨格への置換基導入が一般に行われているが、置換基のサイズや構造のわずかな違いにより結晶構造は劇的に変化するため、優れた製膜性や熱物性・デバイス特性を実現するにはその効果についての理解が不可欠である。

本研究では、報告例が多い炭素鎖や環構造などの置換基が導入されたアセン・チエノアセン系低分子有機半導体について、結晶構造および DFT 計算による分子間相互作用・移動積分の評価を実施した。置換基に応じて分子パッキングが多様に、あるいは系統的に変化する系がそれぞれ見出され、特に、薄膜トランジスタ作製に有利とされる層状ヘリンボーン型配列^{1,2)}においては、*face-to-edge* 型配置の二面角および *slipped-parallel* 型配置の面間距離に線形の相関がみられ、これに沿って分子間相互作用および移動積分が系統的に変化することがわかった。得られた結果に基づき、置換基導入が結晶構造に及ぼす影響の体系的理解と高性能材料開発に向けた分子設計について議論する。



1) S. Inoue et al. *Chem. Mater.* 2015, **27**, 3809.

2) H. Minemawari et al. *Chem. Mater.* 2017, **29**, 1245.