

ポルフィリン系有機半導体の物性解明

Elucidation of the physical properties of porphyrin-based organic semiconductors

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 山内 光陽

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、アミド基を有する $\pi$ 拡張ポルフィリン誘導体の構造最適化、分子軌道解析、スペクトルシミュレーション、および結晶構造における分子間相互作用の理論的評価を行った。

有機半導体は、 $\pi$ 共役系有機化合物が $\pi$ - $\pi$ 相互作用などのファンデルワールス相互作用によって形成された分子集合体で構成されている。そのため、その集合構造に着目し、制御することで、電界効果トランジスタ (FET) における電荷移動度の向上が可能である。特に可溶性の有機半導体は、溶液塗布プロセスにより低コストで薄膜化ができるため、次世代フレキシブルデバイスへの応用が期待されている。より優れた電荷移動度を実現するためには、分子間相互作用および分子配向を制御し、電荷輸送に適した集合構造を作り出すことが重要である。超分子化学で多用されるアミド基間の水素結合は、ファンデルワールス力よりも指向性をもち、集合構造の制御に有効である。しかしながら、水素結合性の有機半導体薄膜の報告例は限定的であり、その作製法、集合構造、および半導体特性には未解明な点が多い。

本研究では、p 型有機半導体として有望なテトラベンゾポルフィリン (BP) 骨格に複数のアミド基を導入した BP 誘導体を用い、水素結合によって誘起された特異な集合構造の解明、および FET における電荷移動度の評価を行った。集合構造形成において鍵となる水素結合については、IR の実験結果と DFT による振動シミュレーションを比較することで詳細に考察した。さらに、X 線結晶構造解析によって得られた BP 誘導体のパッキング構造を基に、分子間での電子カップリングの大きさを示す電荷移動積分の値を ADF プログラムにより算出した。その結果、2次元方向への効果的な電荷輸送経路の存在が示唆され、実際に作製した薄膜および単結晶 FET における高いホール移動度を支持した。

発表論文(謝辞あり)

- [1] S. Ueno, M. Yamauchi, H. Matsuda, N. Shioya, K. Yamamoto, Y. Mizuhata, T. Hasegawa, H. Yamada, *J. Mater. Chem. C* **2025**, 13, 23766-23771.
- [2] S. Ueno, M. Yamauchi, N. Shioya, H. Matsuda, T. Hasegawa, K. Yamamoto, Y. Mizuhata, H. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202425188.
- [3] H. Murakami, M. Yamauchi, T. Fujita, H. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202507402.