

## (様式第 20) 成果報告書

共同利用(産業利用、成果公開:先端研究施設共用促進事業『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔)  
成果報告書 平成23年度採択課題 11IBB

### 理論計算に基づく有機半導体材料の開発 Theoretical Design of Advanced Organic Semiconductor

栗田 靖之  
Yasuyuki Kurita

住友化学株式会社・先端材料探索研究所  
Advanced Materials Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
<http://www.sumitomo-chem.co.jp/>

TSUBAME を利用し、非平衡グリーン関数法プログラム TranSIESTA によって、代表的な導電性高分子であるポリ 3-ヘキシルチオフェン中の電気伝導を解析した。その結果、孤立状態では HOMO 密度が小さい硫黄原子も主鎖内電流経路に含まれること、及び、主鎖間電流の空間分布は一様でないことが推定された。また、水分子との相互作用、或いは、25%以下の硫黄原子の酸化では伝導度の増大が予想された。一方、アルキル側鎖の酸化では伝導度の低下が予想された。

We describe the analysis of electric conduction in poly-3-hexylthiophene, which is a typical conductive polymer, with the non-equilibrium Green's function program TranSIESTA using the TSUBAME system. Sulfur atoms are predicted to be included in the intra-chain current pathway despite the low HOMO density on the atoms in separate condition. Concerning the inter-chain conduction, non-uniformity of current density is predicted. Moreover, increase in the conductivity by the interaction with water molecules or the oxidation of less than 25% of the sulfur atoms is predicted. On the other hand, the conductivity is predicted to decrease by the oxidation of the alkyl side chain.

*Keywords:* 有機エレクトロニクス材料 / 導電性高分子 / ポリチオフェン / 密度汎関数法 / 非平衡グリーン関数法

#### 背景と目的

有機EL(電界発光)ディスプレイや有機トランジスタ、有機太陽電池といったデバイスを実現するための材料として有機半導体の開発が進められている。特に導電性高分子等の有機溶媒に可溶性材料を用いる場合、インクジェットプロセスや印刷プロセスが利用可能なため、真空プロセスが必要な無機半導体や一部の低分子材料を用いる場合よりも安価にデバイスを作製できると期待されている。また、有機材料の柔軟性を活かし、フレキシブルディスプレイやフレキシブル太陽電池など、新しい形態の製品を作ることが可能である。

上記有機半導体材料の重要な特性の一つとして、キャリア(電子、ホール)移動度が挙げられる。従って、有機半導体材料を設計する際、キャリア伝導過程の理論計算が役に立つ。導電性高分子については、主鎖内伝導と主鎖間伝導が考えられるが、前者は主にバンド理論や非平衡グリーン関数法によって、後者は主にマーカーカス理論によって解析され、両者の直接比較は難しか

った。

前年度(平成 22 年度)のプロジェクトでは、代表的な導電性高分子であるポリアルキルチオフェンについて、計算モデルを工夫し、主鎖内電流と主鎖間電流の両方を非平衡グリーン関数法で計算して比較した。その結果に基づき、前者は後者の約9倍大きいと推定した。

本プロジェクトでは、上記モデルにおける電流経路の詳細を解析することを目的とし、Transmission Eigenchannel 法<sup>1)</sup>を適用した。その結果、孤立状態では HOMO 密度が小さい硫黄原子も主鎖内電流経路に含まれること、及び、主鎖間電流の空間分布は一様でないことが推定された。

また、有機半導体材料の開発においては、酸素、湿度等の環境因子の影響を小さくすることが目標の一つである。

本プロジェクトでは、非平衡グリーン関数を用い、ポリアルキルチオフェンの主鎖内電流に対する水分子、或いは、酸化の影響を調べた。その結果、高湿度下で電

流が増大するという実験事実を定性的に再現することができた。また、硫黄原子の酸化については、電流を極大にする酸化率があること、側鎖の酸化については、酸化率が小さい場合でも電流が減少することが予想された。

## 概要

ポリアルキルチオフェンの主鎖内伝導モデルとして、3-ヘキシルチオフェン8量体の両端に金一次元電極を付けた系を、主鎖間伝導と主鎖内伝導の両方を含むモデルとして、3-ヘキシルチオフェン8量体が2分子スタックした複合体の両端に金一次元電極を付けた系を設定した(図1)。

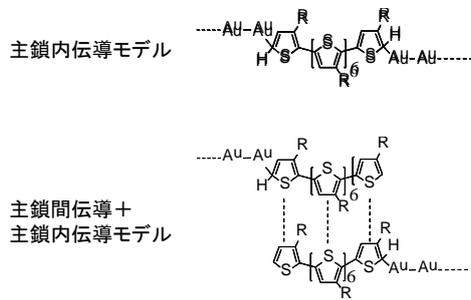


図1. 計算モデル (R=n-Hexyl)

まず、両端の炭素原子に金原子を一個ずつ付加し、その安定構造を求めた。上記モデルにおける電流経路の解析、及び、単一主鎖と水分子の相互作用モデルについては、ファンデルワールス相互作用を扱える MPWB1K 密度汎関数<sup>2)</sup>と 6-31G\*基底関数(金原子は LANL2DZ 基底関数)を用いた。また、単一主鎖の酸化モデルについては、多くのパターンの平均をとるため、より計算速度の速い B3LYP 密度汎関数と 3-21G\*基底関数(金原子は LANL2DZ 基底関数)を用いた。計算には、量子化学計算プログラム Gaussian09<sup>3)</sup>を用いた。

次に、金原子が付加した2個の炭素原子を結ぶ方向を電流が流れる方向とし、それと平行に、それぞれの金原子からもう一方の金原子とは逆方向に金原子列を伸ばし、金一次元電極とした。金原子間距離は金結晶中の金原子間距離である 2.884 Åにした。こうして得たモデル構造の例を図2に示す。

これに 0.3V の電圧をかけた時に流れる電流を、非平衡グリーン関数法プログラム TranSIESTA<sup>4)</sup>によって計算した。計算には PBE 密度汎関数と DZP 基底関数(金原

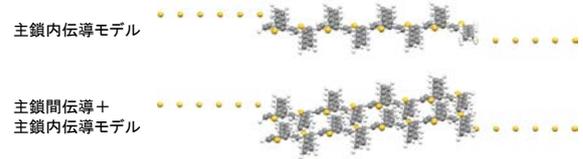


図2. 計算モデル構造の例

子は SZP 基底関数)、Troullier-Martins 擬ポテンシャルを用いた。

単一主鎖と水分子の相互作用モデルについては、水分子が共役面付近に存在する構造(図3)と共役面上方に存在して OH- $\pi$ 相互作用によって吸着する構造(図4)を考えた。

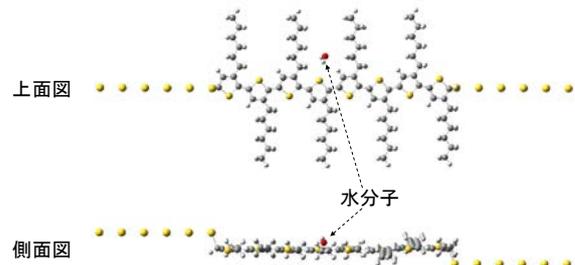


図3. 単一主鎖と水分子の相互作用モデル構造の例: 水分子が共役面付近に存在する場合

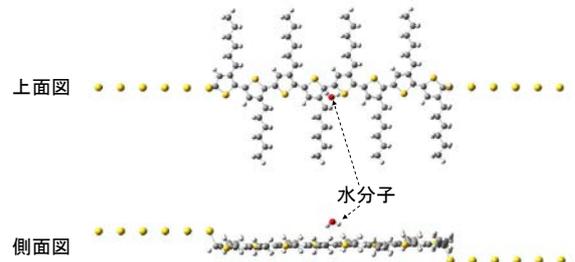


図4. 単一主鎖と水分子の相互作用モデル構造の例: 水分子が共役面上方に存在して OH- $\pi$ 相互作用によって吸着する場合

単一主鎖の酸化モデルについては、ポリアルキルチオフェンの酸化劣化構造として提案されている<sup>5)</sup>硫黄原子に1個、或いは2個酸素原子が結合した構造、アルキル側鎖 $\alpha$ 位の水素原子が OOH、或いは OH、=O で置換された構造、更に酸化が進み、アルキル側鎖が CHO、或いは COOH となった構造について計算した。

上記モデルについて、相互作用位置や置換位置に複数の可能性がある場合は、その中から幾つかを選択して電流値を計算し、平均値を求めた。

結果および考察

1) 電流経路の解析

①主鎖内伝導モデル(図1)

チオフェン環内の電流は、結合に沿ったものが主であり、金電極が付いていない6個のチオフェン環における値を平均すると、図5に示す様になった。

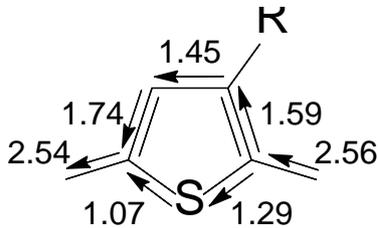


図5. 主鎖内伝導モデルにおけるチオフェン環内の平均電流 ( $\mu\text{A}$ )

一般にホールが主に流れると考えられている最高被占分子軌道 (HOMO) の空間分布は、金原子が結合していない孤立状態では図6に示すとおりである。

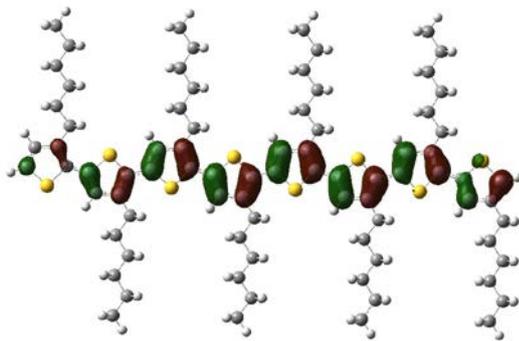


図6. 金原子が結合していない孤立状態におけるアルキルチオフェン8量体の HOMO 分布

図5に示した電流値は、HOMO 密度が高い炭素原子間で大きいですが、HOMO 密度が低い硫黄原子(図6黄色の原子)と隣接炭素原子間の値も、その半分以上の値である。この原因を推定するため、金原子が結合し、0.3V の電圧が印加された状態における HOMO 分布を描画した(図7)。

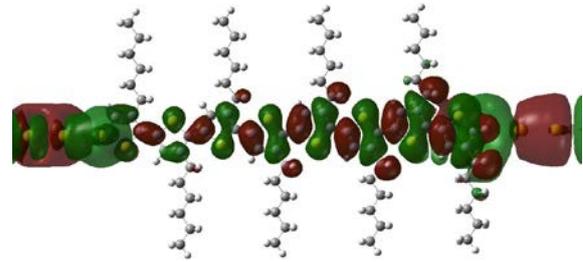


図7. 主鎖内伝導モデルにおける HOMO 分布

金原子との相互作用によって図6に示した孤立状態の HOMO から形状が変化し、硫黄原子上にも密度を有している。これが、硫黄原子も電流経路に含まれる原因と考えられる。

②主鎖間伝導+主鎖内伝導モデル(図1)

チオフェン環間の電流値を図8、9に示す。プラス極側から下側の主鎖に注入されたホールは、主に 7'、5'、3'、1'で上側の主鎖に流れる(図9-b))。8'→8、6'→6、4'→4、2'→2 の流れは、7→8'、5→6'、3→4'、1→2' という逆向きの流れに打ち消されるため小さい(図9-a))。

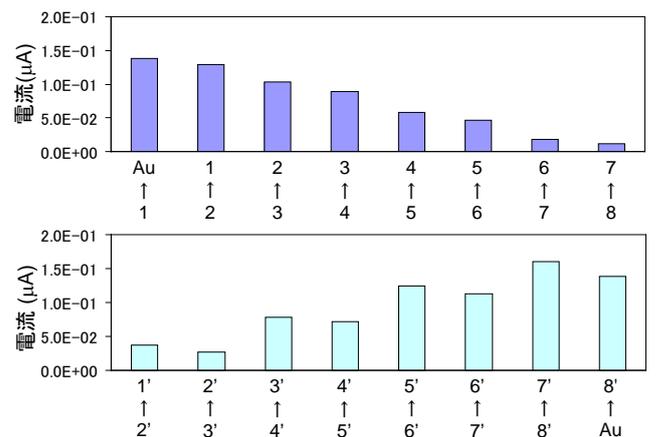
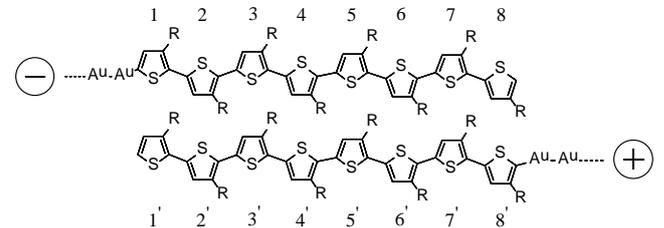


図8. チオフェン環間電流値:主鎖内

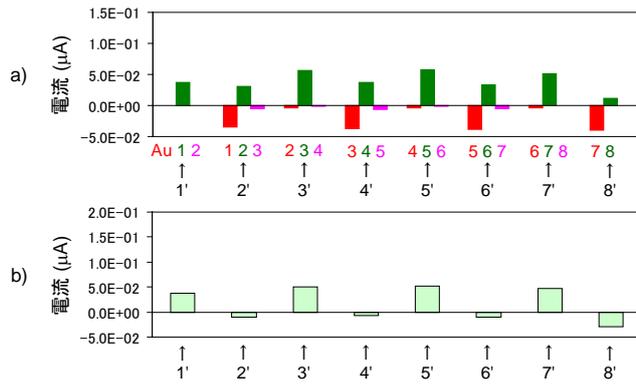


図9. チオフェン環間電流値:主鎖間

b)の各値は a)の対応する3個(8'の場合は2個)の値の和をとったもの

主鎖内電流(図8)は、プラス極からマイナス極に向かって、上側主鎖では単調増大であるのに対し、下側主鎖では、上記主鎖間電流分布布gを反映し、単調減少ではない。

図9に示した主鎖間電流分布の非一様性の原因を推定するため、チオフェン環 5、5'の近傍について、電流が大きな原子対を図10に示した。緑矢印は下側主鎖から上側主鎖への流れを、赤色矢印は上側主鎖から下側主鎖への流れを表している。

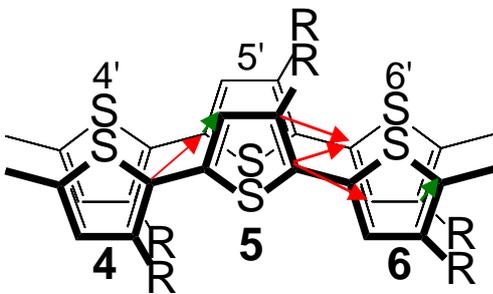
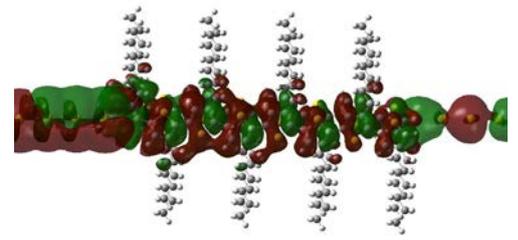


図10. 電流の大きな原子対

図10から、4→5'の逆電流は、距離が近い原子対が少ないため5→6'の逆電流より小さいことが分かる。また、HOMO分布(図11)と比較すると、緑矢印で示す原子対では逆位相、赤矢印で示す原子対では同位相であった。即ち、ホールは、HOMOが逆位相の原子間を順方向に、HOMOが同位相で繋がった原子間を逆方向に流れる。

上面図



側面図

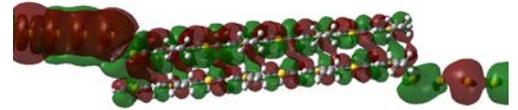


図11. 主鎖間伝導+主鎖内伝導モデルにおけるHOMO分布

2)アルキルチオフェン8量体と水分子の相互作用モデルに関する主鎖内電流計算

図3、4に例示したモデルについて、主鎖内電流を計算した結果を図12に示す。両モデルとも水分子1個では、0個の場合と殆ど変わらない。水分子を6個にすると、水分子が共役面付近に存在する図3のモデルの場合、0個の場合の約4倍に増大した(このモデルは、図4のOH- $\pi$ 相互作用モデルで水分子を6個にした場合よりも約8kcal/mol安定)。

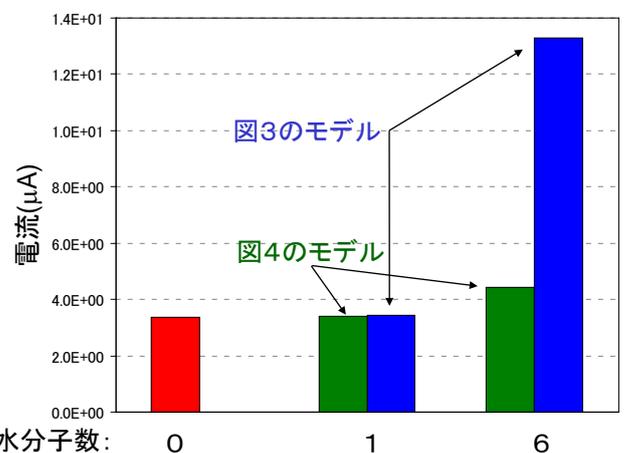


図12. アルキルチオフェン8量体と水分子との相互作用モデルにおける主鎖内電流

poly-3-hexyl-thiophene (P3HT)を有機半導体材料として作製した有機薄膜トランジスターにおいて、ウェット $\text{N}_2$ 下で実測した電流値は乾燥 $\text{N}_2$ 下の約2.4倍である<sup>6)</sup>。計算結果は、この傾向を定性的に再現している。水分子数が1、6個以外の場合、及び、電流増大の原因解析については今後の課題である。

### 3) アルキルチオフェン8量体の酸化モデルに関する主鎖内電流計算

#### ① 硫黄原子が酸化された場合

硫黄原子が酸化されSO、或いはSO<sub>2</sub>になった場合について、主鎖内電流計算値と酸化された硫黄原子の数の関係を図 13 に示す。

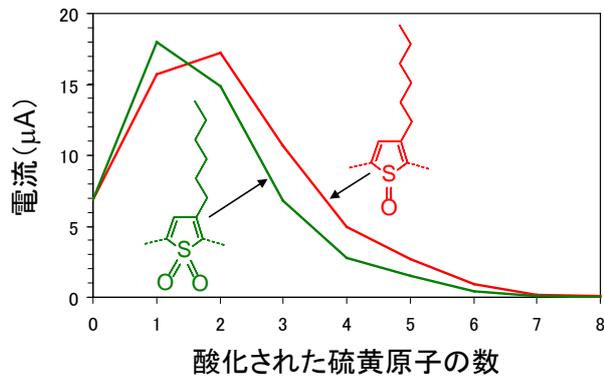


図 13. アルキルチオフェン8量体の硫黄原子酸化モデルにおける主鎖内電流計算値

酸化された硫黄原子の数が少ない場合は、電流が増大すると予想される。これは、酸素から主鎖へのホールドーピングが原因と考えられる。

P3HT を有機半導体材料として作製した有機薄膜トランジスターにおける実測では、4 時間の酸素暴露により約 1.2 倍の電流増大が観測されている<sup>6)</sup>。マイルドな実験条件であるため、恐らく吸着した酸素分子によるホールドーピングが原因であり、図 13 の様に反応してはいないと考えられるが、反応した場合も同様なホールドーピングが起こる可能性がある。

酸化が進むと電流は急激に減少すると予想される。これは、酸化によってHOMOレベルが低下し、金1次元電極からのホール注入が困難になることが原因と考えられるが、詳細な解析は今後の課題である。

#### ② アルキル側鎖が酸化された場合

アルキル側鎖が一箇所酸化された場合について主鎖内電流を計算した結果、無酸化状態と比較して小さくなると予想された。電流低下の原因解析、2箇所以上のアルキル側鎖が酸化された場合に関する検討は今後の課題である。

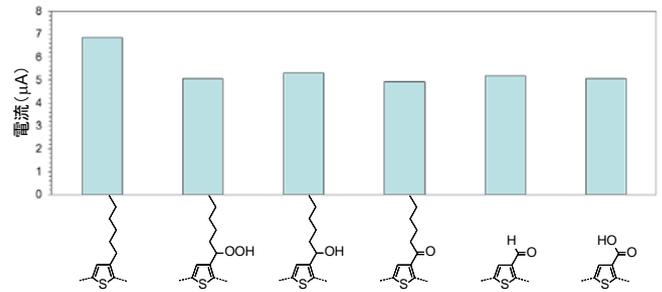


図 14. アルキルチオフェン8量体のアルキル側鎖が一箇所酸化されたモデルにおける主鎖内電流計算値(左端が無酸化状態)

#### まとめ、今後の課題

TSUBAME を利用し、非平衡グリーン関数法プログラム TranSIESTA によって、代表的な導電性高分子であるポリ 3-ヘキシルチオフェン中の電気伝導を解析した。その結果、孤立状態では HOMO 密度が小さい硫黄原子も主鎖内電流経路に含まれること、及び、主鎖間電流の空間分布は一様でないことが推定された。また、水分子との相互作用、或いは、25%以下の硫黄原子の酸化では伝導度の増大が予想された。一方、アルキル側鎖の酸化では伝導度の低下が予想された。

今後の課題は、上記電流増減機構の解析、酸化が主鎖間伝導に及ぼす影響の予測等である。

#### 参考文献

- 1) M. Paulsson and M. Brandbyge, Phys. Rev. B, 76, 115117-1-7 (2007)
- 2) A. Dkhissi and R. Blossey, Chem.Phys.Lett., 439, 35-39 (2007)
- 3) Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N.

Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- 4) M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, Phys. Rev. B, 65, 165401-1-17 (2002)
- 5) M.Manceau, A.Rivaton, J-L Gardette, S.Guillerez, and N.Lamaître, Polymer Degradation and Stability, 94, 898-907 (2009)
- 6) S.Hoshino, M.Yoshida, S.Uemura, T.Kodzasa, N.Takada, T.Kamata, and K.Yase, J.Appl.Phys., 95, 5088-5093 (2004)