

TSUBAME 共同利用 平成 25 年度 産業利用 成果報告書

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/>

電極から有機半導体へのホール注入性の指標であるイオン化ポテンシャルの計算方法について検討した。低分子系有機半導体では、実測単結晶構造中から第2近接分子までを切り出して固体状態モデルとし、密度汎関数法でイオン化ポテンシャルを計算することにより、1分子モデルよりも実測値との相関が向上した。また、高分子系有機半導体では、チオフェン系高分子について、アルキル側鎖の炭素原子を、それが属するヘテロ環平面上に固定することにより、1分子モデルでも比較的良好な相関が得られた。更に5分子スタッキングモデルを構築して計算することにより、若干相関が向上した。

We explored calculation methods to predict the ionization potential of organic semiconductors (OSC), which is an index for the hole injection performance from electrodes to OSC. As for small molecule OSC, higher correlation coefficient between experimental and DFT-calculated ionization potential is obtained with the model extracting 1st- and 2nd-neighbor molecules from experimental crystal structures than with the one molecule model. As for polymer OSC, the correlation is good if the carbon atoms in alkyl side chains are fixed on the plane of heterocycles for thiophene-type polymers. The 5-stacking-molecules model slightly improves the correlation.

Keywords: 有機エレクトロニクス材料／導電性高分子／イオン化ポテンシャル／密度汎関数法

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。その中でも導電性高分子材料は、インクジェット法や印刷法等の安価なデバイス作製プロセスを適用可能なため、注目を集めている。また、その柔軟性を活かし、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に、電極からのキャリア(電子 or ホール)注入性がある。キャリア注入性が良いほど、低電圧でデバイスを駆動することができ、消費電力を低く抑えることができる。有機半導体のイオン化ポテンシャルは、上記ホール注入性に関係があると考えられており、有機半導体材料を設計する上で重要な指標である。

本プロジェクトでは、2012年度、既知共役系導電性高分子の一次元バンド計算を実施し、その価電子バン

ドトップのエネルギーと実測イオン化ポテンシャルを比較して相関関係を見出した。しかしながら、その相関関係は、精密な予測を行うのに十分なものではなかった。その一因は、孤立状態(1分子鎖)モデルを採用したため、分子間スタッキングの効果が考慮されていなかったことにあると考えた。

そこで2013年度は、固体状態モデルを用いてイオン化ポテンシャルを計算し、実測値との相関の改善を試みた。まず、低分子系有機半導体について検討した結果、実測単結晶構造から第2近接分子までを切り出して固体状態モデルとし、密度汎関数法でイオン化ポテンシャルを計算することにより、1分子モデルを用いて計算した場合よりも実測値(固体状態)との相関が向上することが分った。次に、高分子系有機半導体について検討した結果、チオフェン系高分子について、アルキル側鎖の炭素原子を、それが属するヘテロ環平面上に固定することにより、1分子モデルでも、イオン化ポテンシャルの計算値と実測値の間に比較的良好な相関が得ら

れた。更に、5分子スタッキングモデルを構築して計算することにより、若干相関が向上した。

概要

1) イオン化ポテンシャル

イオン化ポテンシャルは、中性状態とカチオンラジカル状態(構造は中性状態に固定)のエネルギー差として計算した。エネルギー計算には Gaussian90 プログラム¹⁾、(U)B3LYP 密度汎関数²⁾、6-31G*基底関数³⁾を使用した。

高分子系有機半導体について、5分子スタッキングモデルのイオン化ポテンシャルは、諸熊らの ONIOM 法⁴⁾で計算した。中心1分子のイオン化ポテンシャルは(U)B3LYP/6-31G*レベルで計算し、その他4分子の影響によるイオン化ポテンシャルの変化を(U)B3LYP/STO-3G レベルで見積もった。

2) 低分子系有機半導体

計算した低分子系有機半導体を図1に示す。

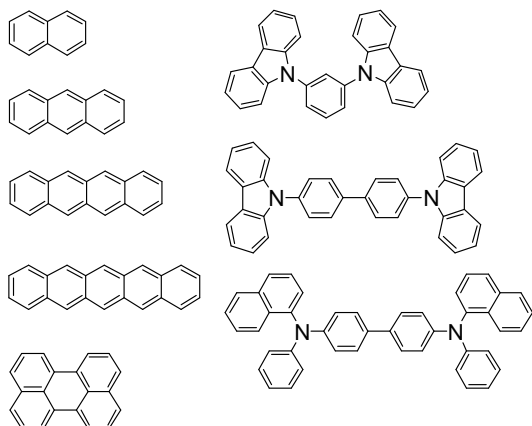


図1. 計算した低分子系有機半導体

実測単結晶構造⁵⁾ から1分子、1分子+第1近接分子、1分子+第1~2近接分子を抽出し、それぞれ1分子モデル、第1近接モデル、第2近接モデルとした。

イオン化ポテンシャル実測値(固体状態、光電子分光法による測定)は文献を参照した。⁶⁾

3) 高分子系有機半導体

計算した高分子系有機半導体を図2に示す。計算モデル中のモノマー数は、長さがチオフェン環を12個結合した分子の長さに近くなる様に設定した。

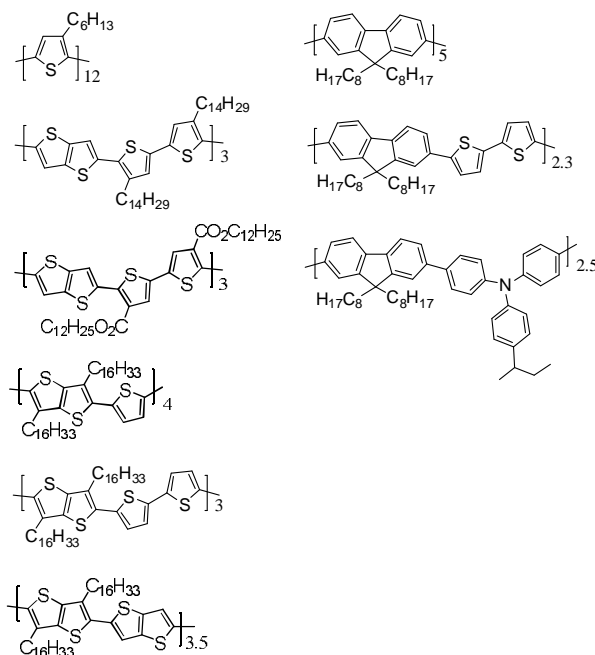


図2. 計算した高分子系有機半導体

1分子モデルは、アルキル側鎖の初期構造をトランス型とし、密度汎関数法(B3LYP/6-31G* レベル)で構造最適化して作成した。

5分子モデルは、上記で求めた1分子の構造を固定し、Mulliken 原子上電荷⁷⁾と Dreiding 力場⁸⁾を用いて、分子間の相対配置を Accerlys 社 Materials Studio プログラムの Forceit モジュール⁹⁾で最適化して作成した。

イオン化ポテンシャル実測値(固体状態、光電子分光法による測定)は文献を参照した。¹⁰⁾

結果および考察

1) 低分子系有機半導体

1分子モデル、第1近接モデル、第2近接モデルについて、イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係を、それぞれ図3、4、5に示す。●は図1左側のアセン系化合物、○は図1右側の含窒素化合物に関する計算結果である。

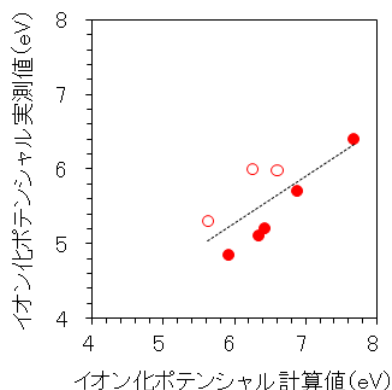


図3. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(1分子モデル)

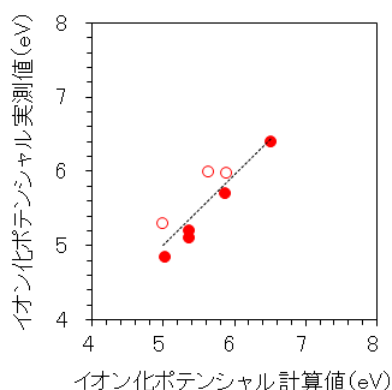


図4. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(第1近接モデル)

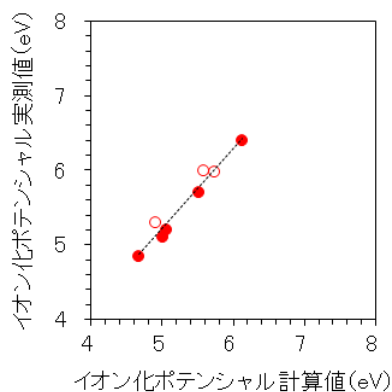
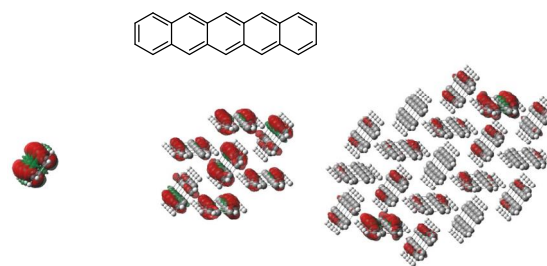


図5. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(第2近接モデル)

イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の相関係数は、1分子モデル、第1近接モデル、第2近接モデルについて、それぞれ0.73、0.89、0.98であり、周囲の分子を考慮することによって、実測の傾向をより正確に再現できるようになることが分かった。この理

由は、図6にペンタセンを例に示した様に、イオン化後のスピンドensity分布が複数分子に広がることにあると考えられる。



1分子モデル 第1近接モデル 第2近接モデル
図6. ペンタセンのイオン化後のスピンドensity分布

図3に示した様に、1分子モデルでも、アセン系化合物、含窒素化合物のそれぞれでは、実測値と計算値の相関は悪くない。1分子モデルから第1近接モデル、第2近接モデルに進むに従い、両系統の相関線が近づく。他の系統の化合物に関する検討が必要であるが、第2近接モデルにより、異なる系統のイオン化ポテンシャルの傾向を、統一的に予測できると期待される。

図7に、第2近接モデルにONIOM法を適用した結果を示す。

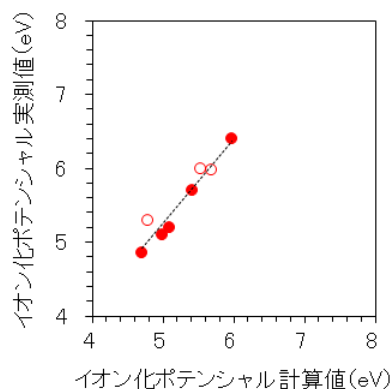


図7. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(第2近接モデル、ONIOM法)

相関係数は0.96であり、図5に示した全体を(U)B3LYP/6-31G*レベルで計算した場合の0.98と比較して遜色ない結果である。高分子系有機半導体の場合、第2近接モデルを用いた計算は、計算機資源の制約により困難な場合があるので、ONIOM法

は有用である。

2) 高分子系有機半導体

1分子モデルと5分子モデルについて、イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係を、それぞれ図8、9に示す。●は図2左側のチオフエン系高分子、○は図2右側のフルオレン系高分子に関する計算結果である。

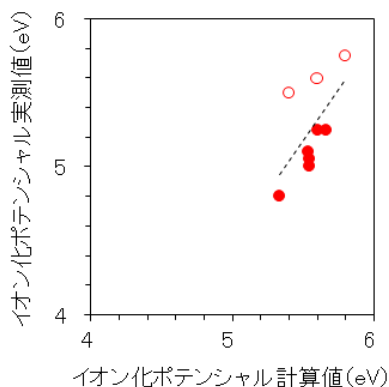


図8. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(1分子モデル)

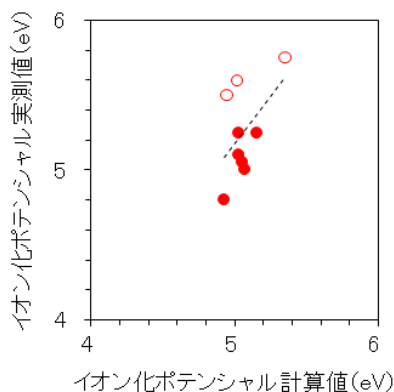


図9. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(5分子モデル)

1分子モデルの相関係数は0.60であるが、スタッキング方向第2近接モデルに相当する5分子モデルにしても0.52であり、低分子系有機半導体の場合のようには改善しない。

上記相関を改善するため、幾つかの試みを行った結果、チオフエン系高分子について、アルキル側鎖の炭素原子を、それが属するヘテロ環平面に固定(具体的には、図10の捩れ角 1-2-3-4 を 180 度に固

定し、他の構造パラメータを最適化)することにより、1分子モデルでも比較的良好な相関が得られることが分かった(図11、相関係数0.93)。更に、5分子モデルにすると相関係数は0.95となり、若干向上した(図12)。

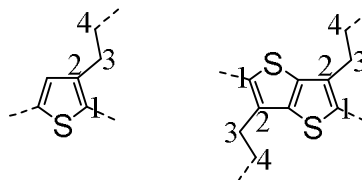


図10. アルキル側鎖固定

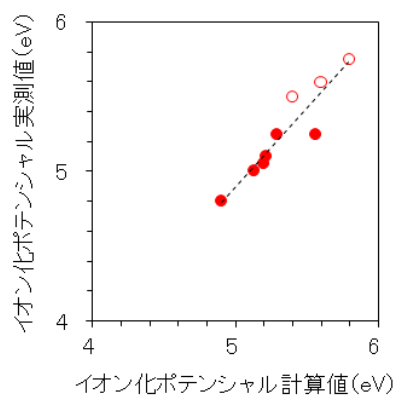


図11. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(1分子モデル、アルキル側鎖固定)

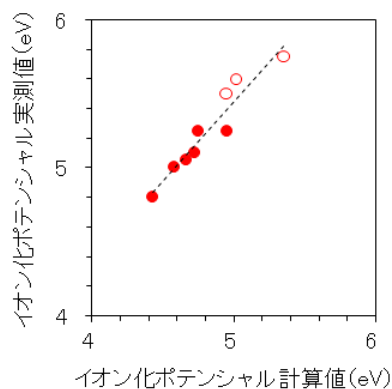


図12. イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の関係(5分子モデル、アルキル側鎖固定)

アルキル側鎖固定による相関係数の向上は、隣接するヘテロ環同士の捩れ角が減少することが原因である。例えば、アルキルチオフエン12量体の場合、チ

オフエン環同士の平均捩れ角は、元の31.2度から1.3度に減少する。

上記捩れ角の減少は、本来、分子間スタッキングによって起こる様に取り扱うべきものかもしれない。X線回折実測結果から推定されているポリアルキルチオフエンの構造において、図10に示す捩れ角1-2-3-4は75度だからである。¹¹⁾ 今回の計算では、密度汎関数法で最適化した1分子モデルの構造を固定し、分子力場法で分子間の相対配置のみを最適化して5分子モデルを作成しており、スタッキングによる捩れ角の変化は計算していない。5分子モデル全体を分子力場法で最適化できれば良いのであるが、電子状態計算に適した高分子構造を分子力場法で計算するためには、力場パラメータの調整が必要と言われており¹¹⁾、今後の課題である。

まとめ、今後の課題

電極から有機半導体へのホール注入性の指標であるイオン化ポテンシャルの計算方法について検討した。低分子系有機半導体では、実測単結晶構造中から第2近接分子までを切り出して固体状態モデルとし、密度汎関数法でイオン化ポテンシャルを計算することにより、1分子モデルよりも実測値との相関が向上した。また、高分子系有機半導体では、チオフエン系高分子について、アルキル側鎖の炭素原子を、それが属するヘテロ環平面上に固定することにより、1分子モデルでも比較的良好な相関が得られた。更に5分子スタッキングモデルを構築して計算することにより、若干相関が向上した。

低分子系有機半導体については、他系統の低分子(含硫黄化合物等)のイオン化ポテンシャル予測における第2近接モデルの有効性を確認することが今後の課題の一つである。また、本手法では、単結晶構造を必要とするため、その予測も課題である。

高分子系有機半導体についても、他系統の高分子における本手法の有効性の確認が課題である。また、先に記した様に、複数分子モデル全体の構造を、精度よく計算することができるようにすることも課題である。

参考文献

- 1) Gaussian 09, Revision C.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.
- 2) a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652 (1993).
b) C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789 (1988).
- 3) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 16, 217-219 (1972).
- 4) S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 461-462, 1-21 (1999).
- 5) a) S. C. Capelli, A. Albinati, S. A. Mason, and B. T. M. Willis, *J. Phys. Chem. A*, 110, 11695-11703 (2006).
b) C. P. Brock and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, B46, 795-806 (1990).
c) D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, and K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.*, 5, 3399-3412 (1999).

- d) S. Haas, B. Batlogg, C. Besnard, M. Schiltz, C. Kloc, and T. Siegrist, *Phys. Rev. B*, 76, 205203 (2007).
- e) C. Näther, H. Bock, Z. Havlas, and T. Hauck, *Organometallics*, 17, 4707–4715 (1998)
- f) Y.-H. Sun, X.-H. Zhu, Z. Chen, Y. Zhang, and Y. Cao, *J. Org. Chem.*, 6281–6284 (2006).
- g) P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yuffit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook, and B. Brown, *J. Mater. Chem.*, 15, 2304–2315 (2005).
- h) J.-A. Cheng and P.-J. Cheng, *J. Chem. Cryst.*, 40, 557–560 (2010).
- 6) a) P. K. Nayak and N. Periasamy, *Org. Elec.*, 10, 532–535 (2009).
- b) P. K. Nayak and N. Periasamy, *Org. Elec.*, 10, 1396–1400 (2009).
- 7) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833–1840 (1955).
- 8) S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 94, 8897–8909 (1990).
- 9) <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
- 10) a) T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, K. Saito, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 759–761 (2009).
- b) I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, and W. Zhang, *Adv. Mater.*, 21, 1091–1109 (2009).
- c) J. Hwang, E.-G. Kim, J. Liu, J.-L. Brédas, A. Duggal, and A. Kahn, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1378–1384 (2007).
- 11) Y. Olivier, D. Niedzialek, V. Lemaire, W. Pisula, K. Müllen, U. Koldemir, J. R. Reynolds, R. Lazzaroni, J. Cornil, and D. Beljonne, *Adv. Mater.*, 26, 2119–2136 (2014).