

有機化合物の奥深さを追い求めて

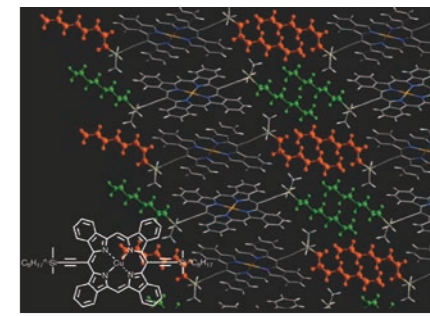
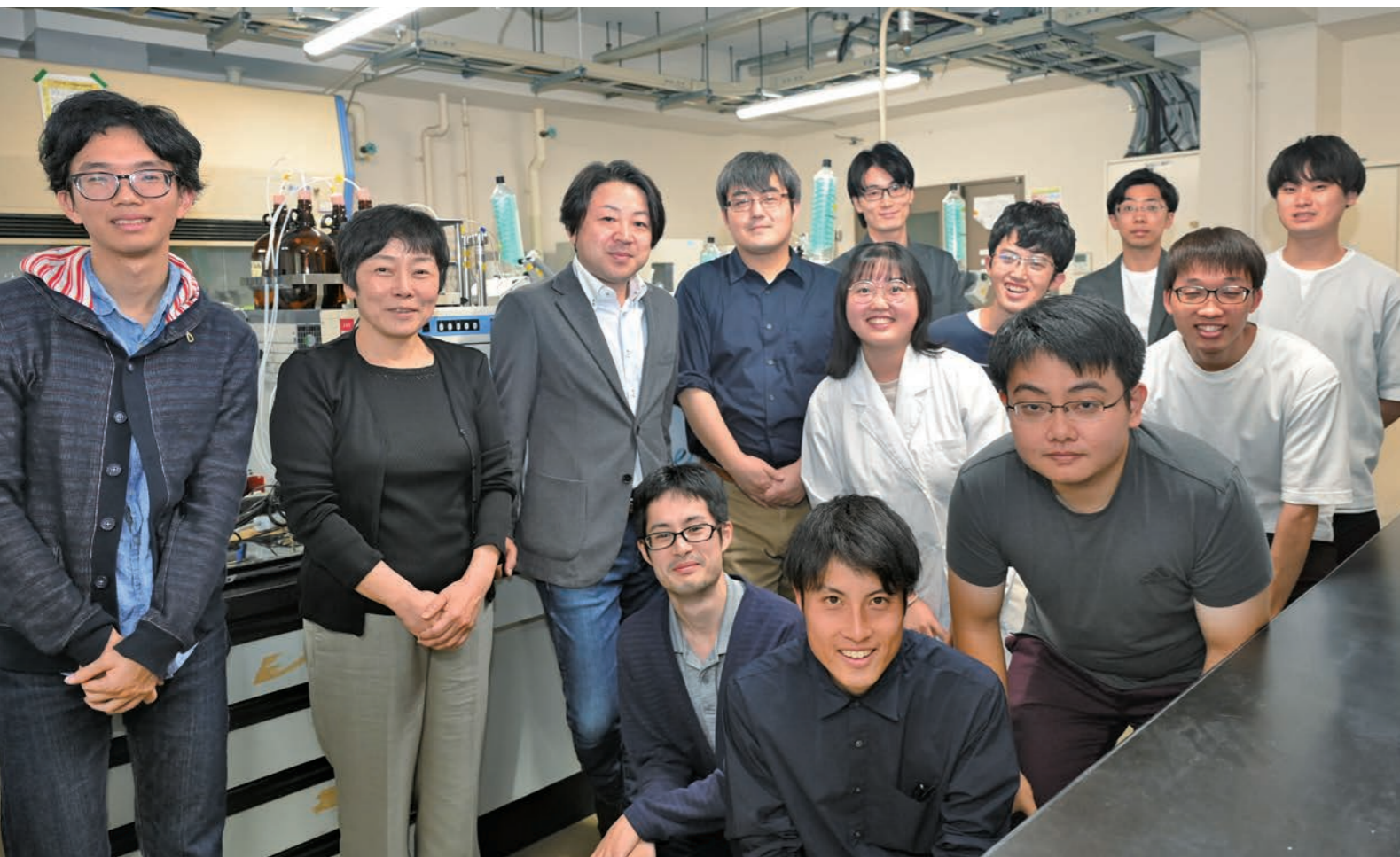


図1 置換基を導入により適度な溶解度と結晶性を兼ね備えた、p型有機半導体材料C8DMS-CuBP薄膜とその結晶構造、トランジスタ特性。
C8DMS-CuBP: $\mu_{\text{FET}} \sim 4.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

「化合物が世界を変える」を合言葉に!

有機半導体という概念ができて60年。様々な有機エレクトロニクスデバイスが実現されている。新しい化合物の発見が、常識を覆し、世界を変えてきた。特にπ電子が分子内に広がる低分子有機半導体は、分子構造の柔軟なデザイン性と、分子間相互作用による集積化で電荷移動を実現できる、魅力的な材料である。分子デザインと合成、集積方法の確立とパッキング構造解析、デバイス作製と評価を通じて、化合物の持つ可能性を探る。



物質創製化学研究系 有機元素化学 教授 山田 容子

1992年3月理学部で学位を取得後、ポスドク、外資系企業、愛媛大学、奈良先端科学技術大学院大学勤務を経て現在に至る。研究室と下宿の往復に明け暮れ、気が付けばバブル期が終わっていた20代、職を求めて彷徨いつつ様々な研究と環境を経験した30代、いつか学会にフル参加

したいと思いながら、研究・教育・子育てに没頭した40代、学際共同研究や国際会議の楽しさを知った50代を経て、30年ぶりに京都大学に戻る機会をいただきました。化学研究所の自由で恵まれた環境を生かして、元氣な学生さんたちと面白い有機材料を作りたいと思っています。

有機半導体は、低分子から高分子まで、様々な分子量の有機化合物の半導体材料です。1954年に初めて有機物に導電性があることが報告されて以来、様々な材料が開発されてきましたが、共通するのは分子内にπ電子共役が広がっている点です。特に私たちが研究対象とする低分子有機半導体は、平面性が高い多環芳香族化合物が分子間相互作用で集積しています。電荷が分子間を移動する必要があるため、原子同士が共有結合している無機半導体ほど電荷移動度は高くありませんが、分子の柔軟なデザイン性や構造による電子状態のチューニング、簡便な成膜プロセス、フレキシビリティ、軽量性など、多くの魅力を有し、有機半導体ならではの用途で実用化が進んでいます。

芳香族分子はπ電子が分子に閉じ込められているため、有機半導体として機能するには、適切なパッキング構造と分子配向により隣り合う分子間のπ軌道相互作用を大きくする必要があります。そこで、結晶性の高い分子が求められますが、一方で溶媒に溶けにくい、合成や精製に困難が伴います。また分子骨格や導入する置換基の構造、位置、数、結晶化条件により、パッキング構造は容易に変化します。これまでに報告された有機半導体の分子骨格は未だ限定的であり、置換基と結晶構造の相関も十分解明されているとは言えません。私たちは、これらの問題を解決して、有機半導体のポテンシャルを引き出すことを目指して研究を進めてきました。

研究の大きな柱は『前駆体法』と呼ばれる、難溶性芳香族化合物の合成法です。溶媒に溶けない芳香族化合物を合成するために、1段階手前の、溶媒に可溶な前駆体を十分精製し、加熱や光刺激で目的化合物に定量的に変換する方法です。溶液のみなら

ず、薄膜、固体、超高真空下や基板表面などでも容易に反応が進行します。前駆体を十分精製しておけば、反応後に精製操作を行わなくても高純度な化合物が得られるため、前駆体を溶媒に溶かして塗布成膜し、成膜後に変換すると、有機半導体薄膜が得られます。また変換過程の条件により薄膜の結晶構造や配向を制御することもできます。前駆体法を用いると、適材適所に必要最低限の置換基を導入することで分子間相互作用を制御し、所望の薄膜結晶構造に導けることがわかってきました(図1)。

一方、前駆体法を用いることで、超高真空下、金基板上で前駆体から不安定、難溶な化合物に変換し、走査型トンネル顕微鏡(STM)や非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)でその電子構造を実測することにも成功しました(図2)。溶媒に溶けないため通常の有機合成法では同定が困難な化合物も、イメージング技術の進歩により、有機分子1つ1つやその分子軌道を観察することができます。また、基板表面では金等の基板の触媒作用により、フラスコ内の溶液反応では起こらない特異な有機化学反応が起こるのも、興味深い点です。これらの基板表面支援合成は、ナノカーボン材料の一種であるグラフェンナノリボン(GNR)合成研究へと展開しました。GNRは、グラフェンをナノメートルサイズの幅に切り出した帯状の物質です。エッジ部分がアームチェア型のAGNRはリボンの幅やエッジの置換基によりバンドギャップ(E_g)を制御でき、次世代有機半導体材料として期待されていますが、実用化には、幅と長さの揃ったAGNR合成法の確立が必要です。私たちは表面科学者との共同研究により、実用化に求められる $E_g < 1 \text{ eV}$ の17-AGNR合成に成功しました(図3)。

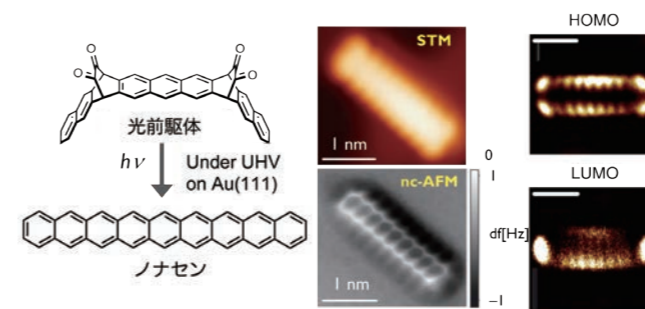


図2 光前駆体に可視光を照射する『光前駆体法』で合成した高次アセン(ノナセン)分子の、STMおよびAFMで測定した分子イメージとHOMOおよびLUMOの分子軌道イメージ。

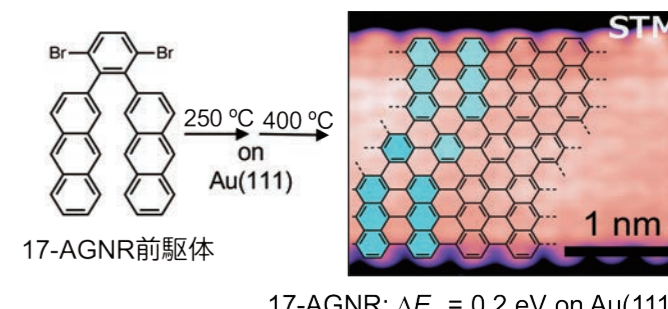


図3 前駆体から金基板上で合成した17-AGNRのSTM分子イメージ。17は幅方向の炭素原子の数。
17-AGNR: $\Delta E_g = 0.2 \text{ eV}$ on Au(111)