



## 応用物理学会秋季学術講演会 注目講演プレスリリース

2022年 9月 14日

有機半導体の低振動数分子内振動による電子バンド変調と伝導物性  
Charge transport properties and band-dispersion modulation induced by low-frequency intramolecular vibration modes of organic semiconductors

### n型有機半導体の性能向上に新たな一手 低振動数分子内振動モードを抑える分子開発が、改良の鍵に

筑波大数物 (1), 千葉大院工 (2), 千葉大 MCRC(3),  
石井 宏幸 (1), 吉田 弘幸 (2),(3), 小林 伸彦 (1)

#### 【発表概要】

- ・ n型有機半導体が p型有機半導体に比べ、極端に電子移動度が低くなるメカニズムを解明。
- ・ 正孔の移動度計算の際には無視できた「低振動数分子内振動モード」が電子の移動度の大きさを決める重要な要素となる。
- ・ 同研究は、n型有機半導体の性能向上を加速する可能性がある。

筑波大学数理物質系の石井宏幸、小林伸彦、千葉大学工学部・工学研究院／千葉大学融合科学研究科附属 分子キラリティー研究センターの吉田弘幸らの研究グループは、かねてから課題となっていたn型有機半導体がp型有機半導体に比べ、極端に電子移動度が低くなるメカニズムの解明を行った。そして、正孔の移動度計算の際には無視できた「低振動数分子内振動モード」を「時間依存波束拡散法」による計算に反映することによって、電子の移動度計算の精度を向上させた。同研究は、今後のn型有機半導体の分子設計におけるシミュレーションの精度を大きく向上させ、その性能向上に貢献するものである。

【詳細】

## 長年の謎、n型の電子移動度の低さのメカニズム解明

プラスチックの一種である有機半導体は、薄くて軽いという特徴から、多種多様なフレキシブルデバイスの開発が期待されている。現在はテレビやスマートフォンのフラットパネルディスプレイなどに活用が進んでいるほか、今後は太陽電池や各種センサーへの応用が模索されている。また、有機半導体は安価で印刷可能な材料であり、環境負荷も低いことから、幅広い社会応用が期待されている。

有機半導体には、「正孔輸送性（p型有機半導体）」と「電子輸送性（n型有機半導体）」が存在する。これら輸送性の異なる半導体を接合することによって有機半導体はデバイスとして機能する。しかしn型有機半導体はp型有機半導体に比べ、極端に「電子移動度（※1）」が低く、これが有機半導体デバイス全体の性能を低下させる一因となっていた。

筑波大学数理物質系の石井宏幸氏らの研究グループは、「角度分解低エネルギー逆光電子分光法（※2）」を用いて、代表的な有機半導体であるペンタセンの伝導帯（※3）のエネルギーバンド構造（※4 / 図1）の観測に世界で初めて成功した。その研究成果をもとに、n型有機半導体がp型有機半導体に比べ、極端に電子移動度が低くなるメカニズムの解明を行った。そして、正孔の移動度計算の際には無視できた「低振動数分子内振動モード」が電子の移動度を大きく低下させる要因となることを「時間依存波束拡散法（※5）」による計算で示した。同研究は、今後のn型有機半導体の分子設計におけるシミュレーションの精度を大きく向上させ、その性能向上に貢献するものである。

石井氏らの研究チームは、ペンタセンという有機半導体の中を流れる電子が、分子を変形させ、ポーラロンという準粒子を生成していることを世界で初めて観測した。そして、ポーラロンの存在が、電子の移動度が正孔の移動度の10分の1しかない、という謎に深く関係していることを突き止めた。電子は、 $254\text{cm}^{-1}$ という低振動数の分子振動を誘起し、分子を変形させてしまうため、移動度が低下するのだという。このメカニズムを、時間依存波束拡散法に適用することで、他のn型有機半導体においても電子の移動度の正確な計算ができるようになったという。

「これまでn型有機半導体の電子の移動度は、正孔と同様に高振動数の分子内振動モードを前提に計算をしていました。すると、移動度の大きさを過大評価してしまうという問題がありました。そこで低振動数の分子内振動モードにも着目して計算し直してみると、電子と正孔の移動度に大きな差が生じることが分かりました。低振動数の分子内振動モードが、n型有機半導体内の電子の動きを阻害していたのです」と石井氏は話す。

「低振動数の分子内振動モードを考慮して電気伝導をシミュレーションすると、n型有機半導体とp型有機半導体の移動度の違いを、矛盾なく計算することができるようになりました。これに

よりn型有機半導体の改良の目処も立つようになりました。低振動数の分子内振動モードを抑えられる分子を開発できれば、n型有機半導体の電子の移動度をあげることができると分かったのです。今後はこの知見を分子設計の現場で活かしていただきたいと思います」（石井）

## 有機半導体デバイスの性能は電子の移動度が鍵

有機半導体は、移動度が高くなるほど、応用の幅が広がっていく。たとえば静止画を映し出せる「e-Paper」などは移動度が $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度だ。 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えるとディスプレイ、 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えると簡単な計算ができるRF-IDタグをつくることができる。将来的にはウェアラブルデバイスへの利用が求められているが、そのためには $50\text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が必要となる。そしてその鍵を握っているのがn型有機半導体の性能向上なのだ。

「現在、p型有機半導体には $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えるものがいくつか存在します。しかしn型有機半導体は移動度がまだ $3\sim 5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下のものがほとんどなのです。今後は、n型有機半導体の移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上になるようにするには、どのような分子設計を行えば良いか、その知見をシミュレーションをつかって得ることに取り組んでいきます」（石井）

有機半導体は無機半導体と異なり、非常に安価に開発できることが特徴だ。たとえばこれからのIoTにおいては、センサーが大量に必要な。その際、有機半導体を活用できれば、費用面で大きな利点がある。また、有機半導体による安価な太陽電池も、社会応用が広がれば環境負荷の低減に貢献できる。電子の移動度の理解は、これらすべての可能性を根底で支えていると言えるだろう。

### 【注釈】

※1 **電子移動度** 固体の物質中における、電子の移動のしやすさを示した量。

※2 **角度分解低エネルギー逆光電子分光法** 吉田氏が開発した、伝導帯を流れる電子のエネルギーおよび運動量を測定することが可能な実験手法。

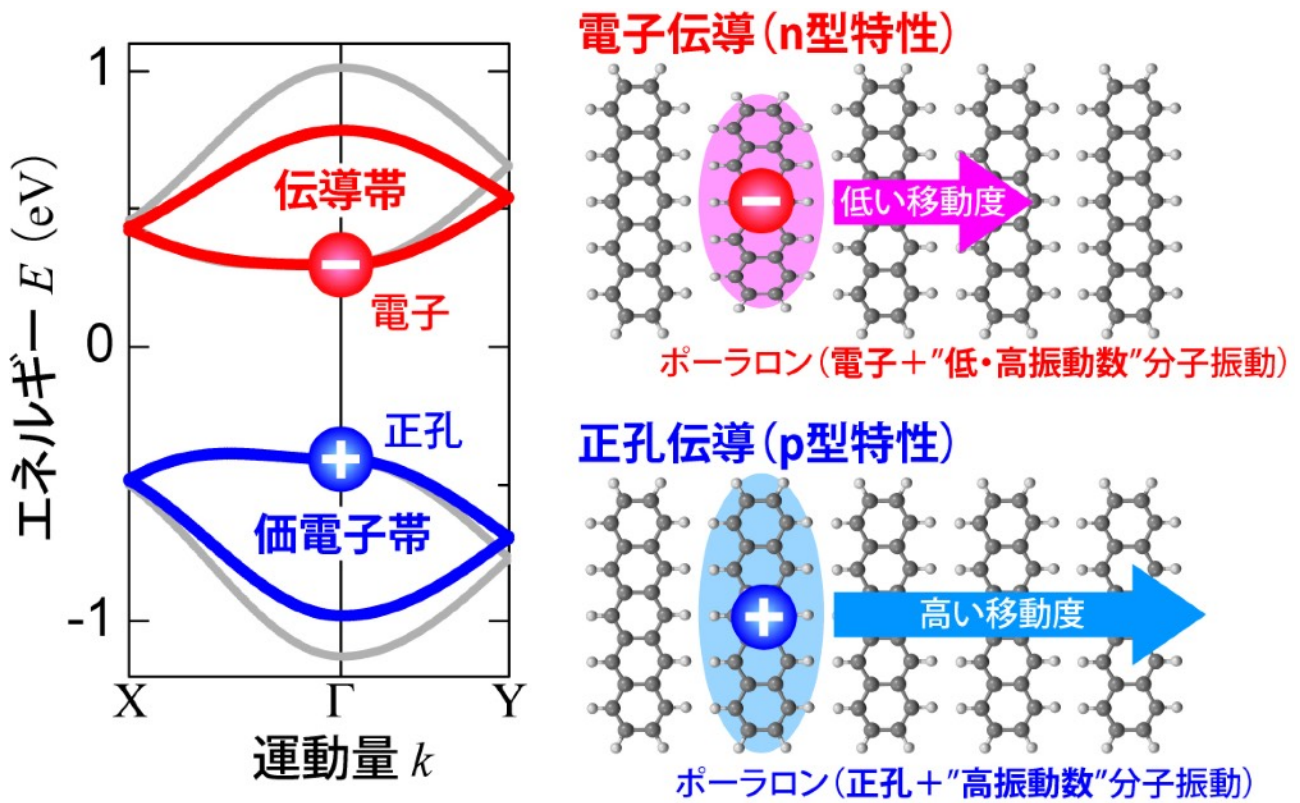
※3 **伝導帯** 電子が入らない、空のエネルギーバンドのこと。伝導帯は電子が流れる道であり、電子移動度を決定づける要素である。

※4 **エネルギーバンド構造** 量子力学の法則に基づいた、結晶中の電子と正孔がとる、エネルギーと運動量の関係性のこと。

※5 **時間依存波束拡散法** 石井氏が開発した、量子論に基づいた、有機半導体内の電子や正孔の移動度を正確に計算する方法。

【図】

図1. 価電子帯と伝導帯のバンド構造



正孔は価電子帯、電子は伝導帯を流れる。それぞれのバンド構造は、有機半導体における「正孔輸送性（正孔伝導/p型有機半導体）」と「電子輸送性（電子伝導/n型有機半導体）」を決定づける。