

4. 発表内容：

<研究の背景と経緯>

現在、私たちの日常生活に欠かせない情報端末であるスマートフォンやノートパソコンなど電子機器に用いられている半導体は、シリコンを中心とした無機化合物からなる半導体（無機半導体）です。共有結合（注 15）によって原子同士が結びついた固体である無機半導体は、共有結合を介して電荷輸送ができるため、電荷移動度は極めて高いが、その一方で、重く、硬く、また、デバイス作製に約 300–1000 °C の高温が必要です。これに対して、パイ電子系分子が弱い分子間力によって集合した固体である有機半導体は、軽量かつ機械的に柔軟である特長を有し、印刷による低温での作製が生産時のコストと環境負荷を飛躍的に軽減し、次世代のプリンテッド・フレキシブルエレクトロニクスにおける鍵材料として大変期待されています。しかしながら、無機半導体とは対照的に、有機半導体は共有結合ではなく分子軌道（注 16）の弱い重なりを介して電荷輸送しているため、電荷移動度は低くなります。さらに、弱い分子間力で集合している有機半導体分子は、熱エネルギーにより固体中で分子運動（分子間振動）が生じることで電荷移動度が低下することが報告されています。したがって、有機半導体の性能向上のためには、分子軌道の重なりを大きくすることに加え、固体中で分子間振動を効率よく抑制する分子設計指針の考案が重要と考えられます。

昨今の精力的な有機半導体の開発により、現在実用的に用いられている無機半導体のアモルファスシリコンよりも 1 桁以上高い $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 級の正孔移動度を有し、且つ実用に必要な環境ストレス耐性を示す印刷可能な p 型有機半導体が報告されています。一方で、多種多様なハイエンドデバイス開発のためには、p 型と同程度の安定性、プロセス性およびデバイス性能を併せ持つ実用的な電子輸送性（n 型）有機半導体の開発が求められているのが現状です。

<研究の内容>

研究グループでは、この喫緊の課題を解決するために、無機半導体の高い電荷輸送性の起源であるバンド伝導モデルに基づいて、新規 n 型有機半導体の開発に挑みました。そして、図 1a に示す BQQDI 骨格を有する有機分子が優れた性能を発揮することを発見しました。すなわち、BQQDI は、電気陰性である窒素を最適な位置に導入したことで、大気下で安定な n 型有機半

導体としての母骨格を実現しました。また、それだけでなく、この窒素は、固体中でイミド基の酸素を組み入れた多点水素結合（注 17）の形成（図 1b）に大きく寄与しており、電子を効率よく運ぶための新たな伝導パスの構築に繋がることで、二次元的に等方性の高い電子伝導層を実現しました（図 1c）。特に、フェネチル基を導入した $\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$ は単結晶で $3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ の電子移動度および高い信頼性因子（注 18）を示すことを見出しました（図 2a,b）。また、多結晶性、単結晶性によらず、BQQDI 骨格は大気下でも 6 ヶ月以上安定にデバイス駆動することが明らかとなり、特に $\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$ は熱ストレスやバイアスストレスに対しても極めて高いデバイス安定性を示すことを実証しました。このことから、一連の環境ストレス耐性を同時に有し実用性に耐えうる n 型有機半導体の開発に世界で初めて成功したと言えます（図 2c）。加えて、この優れた半導体特性がバンド伝導機構に基づくことを実験的に証明するとともに、分子動力学計算および伝導計算から、今回の合理的に設計された多点水素結合の形成が、分子間振動を効果的に抑制することで電子移動度を向上させていることも明らかとなりました（図 3）。さらに、 $\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$ の高い電子移動度、溶液プロセス性およびデバイス安定性を利用し、プリントド・フレキシブルエレクトロニクスの肝要な素子である CMOS 論理回路（注 19）に応用することに成功しています。

<今後の展開>

本 BQQDI 骨格は、高性能、高安定性、さらには高信頼性を有するこれまで前例のない n 型有機半導体であり、次世代エレクトロニクスの研究分野および産業の戦略材料になるだけにとどまらず、フレキシブル基板上の曲がるディスプレイから、スマート社会の要素技術である電子タグやマルチセンサー、有機半導体を用いた熱電変換素子や薄膜太陽電池などの開発が急速に加速するため、社会への貢献が大いに期待されます。

なお、本研究で開発した n 型有機半導体材料である $\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$ は、2020 年 5 月上旬に富士フイルム和光純薬株式会社から試薬として販売される予定です。

本研究成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域 「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」

（研究総括：谷口 研二 大阪大学 名誉教授、副研究総括：秋永 広幸 産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門 総括研究主幹）

研究課題 「有機半導体の構造制御技術による革新的熱電材料の創製」

研究者 岡本 敏宏（東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授）

研究期間 平成 29 年 10 月～令和 3 年 3 月

5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Science Advances*」（2020 年 5 月 1 日付）

論文タイトル：“Robust, High-Performance n-Type Organic Semiconductors”

著者：Toshihiro Okamoto*, Shohei Kumagai, Eiji Fukuzaki, Hiroyuki Ishii, Go Watanabe, Naoyuki Niitsu, Tatsuro Annaka, Masakazu Yamagishi, Yukio Tani, Hiroki Sugiura, Tetsuya Watanabe, Shun Watanabe, and Jun Takeya

8. 用語解説：

- (注 1) 産総研・東大 先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ：
平成 28 年 6 月 1 日、東大柏キャンパス内に設置した産総研と東大の研究拠点。相互のシーズ技術を合わせ、産学官ネットワークの構築による「橋渡し」につながる目的基礎研究の強化や、先端オペランド計測技術を活用した生体機能性材料、新素材、革新デバイスなどの産業化・実用化のための研究開発を行っている。



- (注 2) 移動度（電荷移動度）：正孔もしくは電子の電荷 1 個あたりの伝導率であり、半導体中での電荷の移動しやすさの指標となる。値が大きいほど伝導しやすいことを意味する。易動度と表記される場合もある。
- (注 3) バイアス：トランジスタなどの電気回路を動作させるために加える電圧。
- (注 4) n 型半導体：電子（エレクトロン）が電荷を運ぶキャリアである半導体のこと。
- (注 5) パイ電子系分子：炭素原子による主骨格を有し、一重結合と二重結合が交互に連なった共役二重結合をもつ化合物。特に、ここで開発した BQQDI のような環状の共役二重結合を形成し芳香族性を有する化合物は芳香族化合物と呼ばれる。
- (注 6) 正孔：半導体の中で電子が抜けて正電荷を帯びた孔を仮想的に正電荷の粒子と見なしたものの。ホールともいう。
- (注 7) p 型半導体：正孔（ホール）が電荷を運ぶキャリアである半導体のこと。
- (注 8) IoT：モノのインターネット（Internet of Things）の略で、モノがインターネット経由で通信することを意味する。
- (注 9) バンド伝導：電子が結晶中を広がった波として伝搬する電気伝導機構。高い電気伝導性を示す金属中の伝導機構である。
- (注 10) 分子間振動：弱い分子間力で集合して固体を形成している有機分子は、室温のエネルギーでも、固体中の分子の相対的な位置が常に変化している。高温でより振動できるようになった状態が液晶状態、さらに自由に振動できる状態が液体状態に対応する。
- (注 11) 印刷法：インクで紙に文字を印刷する様に、溶媒に溶かした有機半導体を基板の上に印刷して半導体膜を形成する手法。有機半導体の最大の強みの一つであり、安価で大量生産が可能となる。
- (注 12) エネルギーハーベスト：環境中に存在する光、熱、振動、電波などのエネルギーを電力に変換すること。

(注 13) 熱電変換素子：固体に温度差を与えると電圧が発生するゼーベック効果を利用して直接発電する素子。

(注 14) プリンテッド・フレキシブルエレクトロニクス：プラスチックのような機械的に柔軟な電子機器をインクジェットプリンタや判子のような印刷プロセスによって作製する技術はプリンテッド・フレキシブルエレクトロニクスとよばれる。これを実現する材料として、溶媒に溶け、固体が柔らかい有機半導体が注目されている。

(注 15) 共有結合：原子間で電子を共有して形成する結合。分子間力による結合と比べると、二桁程度強い結合。

(注 16) 分子軌道：分子内を運動する電子の空間分布を表す。有機半導体では、隣接する分子との分子軌道の重なりを介して電荷が伝導する。

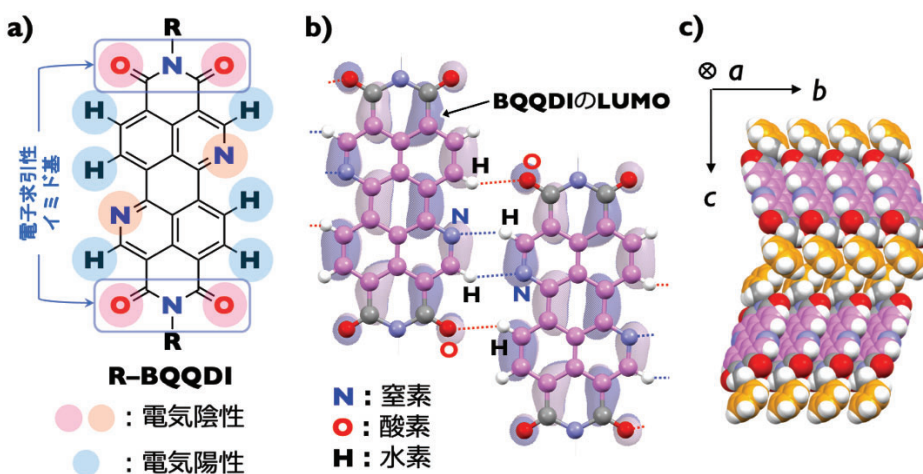
(注 17) 水素結合：OH や NH など電気陰性度の高い原子に共有結合した水素原子が、近傍の他の官能基の非共有電子対と非共有結合的に作る結合。

(注 18) 信頼性因子 r ：有機トランジスタの伝達特性から算出した電荷移動度の信頼性を数値化したもの。ごく最近 Nat. Mater. 17, 2 (2018) で導入が提案された因子で、測定した伝達特性の形状や駆動電圧等も考慮しており、トランジスタ特性と電荷移動度の確からしさを評価する一つの指標となる。

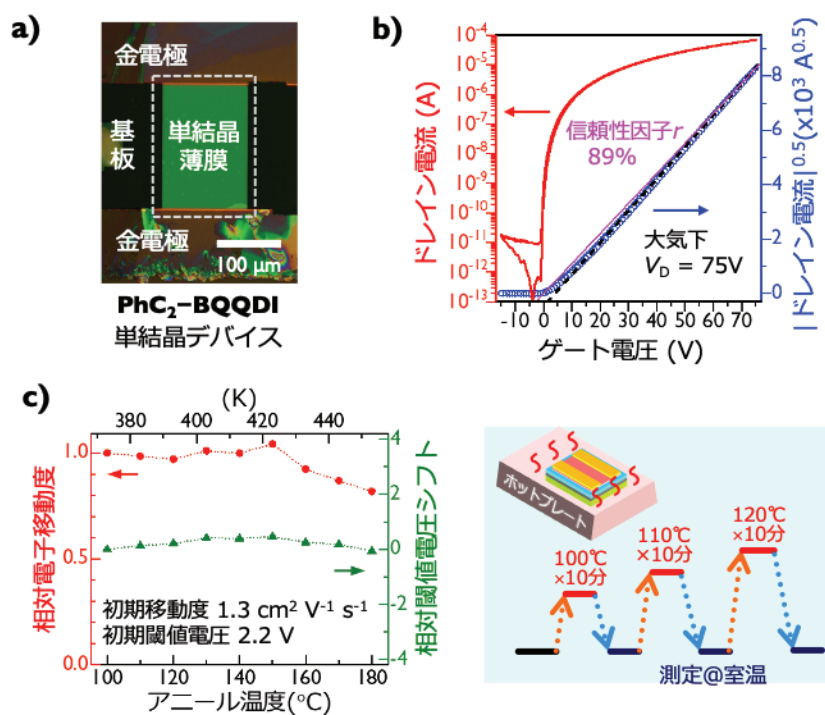
(注 19) CMOS 論理回路：ゲートに負電圧をかけるとオンになる MOS 型トランジスタとゲートに正電圧をかけるとオンになる MOS 型トランジスタを組み合わせた論理回路。

(注 20) パッキング構造：結晶内での分子の並び方。

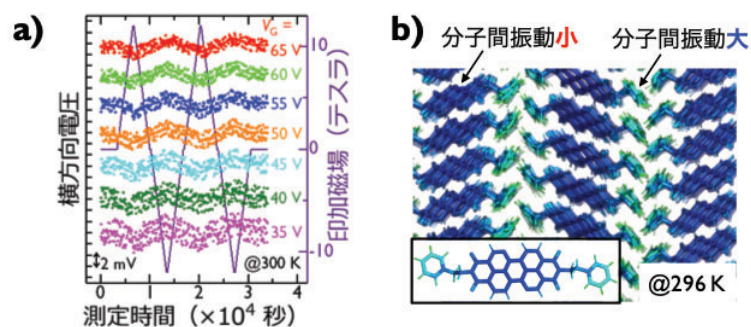
9. 添付資料：



(図 1) 本研究の n 型有機半導体 BQQDI の a) 分子構造、b) 単結晶中での隣接 2 分子および c) パッキング構造（注 20）様式



(図 2) ボトムゲートトップコンタクト型トランジスタにおける PhC₂-BQQDI の a) 単結晶性薄膜、b) 伝達特性 (信頼性因子 r)、c) 熱ストレス挙動



(図 3) ボトムゲートトップコンタクト型トランジスタにおける PhC₂-BQQDI の単結晶性薄膜の a) ホール効果測定、b) 分子動力学計算