

## 均整のとれたレンガ塀構造を持つ有機半導体を開発 —優れた電荷移動特性を理論的、実験的に証明—

### 1. 発表者：

- 岡本 敏宏（東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 准教授／  
科学技術振興機構（JST） さきがけ研究者 兼務／  
産業技術総合研究所 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 客員研究員 兼務（研究当時））
- Craig P. Yu（東京大学大学院新領域創成科学研究科 博士後期課程3年（研究当時））
- 熊谷 翔平（東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 特任助教）
- 竹谷 純一（東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 教授／  
マテリアルイノベーション研究センター（MIRC） 特任教授 兼務／  
産業技術総合研究所 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 客員研究員 兼務（研究当時）／  
物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（WPI-MANA）  
MANA 主任研究者（クロスアポイントメント））
- 石井 宏幸（筑波大学数理物質系 准教授／  
東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 特任研究員（研究当時））
- 渡辺 豪（北里大学理学部物理学科 講師）

### 2. 発表のポイント：

- ◆ 本研究グループにより以前開発された n 型有機半導体 BQQDI（注 1）では、特徴的な分子間相互作用によりレンガ塀型の結晶構造を持つものの、構成分子固有の長軸方向のずれでレンガ塀構造が不均一でした。
- ◆ 今回、かさ高いシクロヘキシル基を導入することで、BQQDI 分子を均等に並んだレンガ塀のように整列させることに成功し、その特性は、熱運動による電荷輸送の妨害に強い高性能 n 型有機半導体であることを初めて理論と実験で明らかにしました。
- ◆ かさ高い置換基による集合体構造制御が、今後の有機半導体および有機エレクトロニクスデバイスの研究開発の加速に貢献します。

### 3. 発表概要：

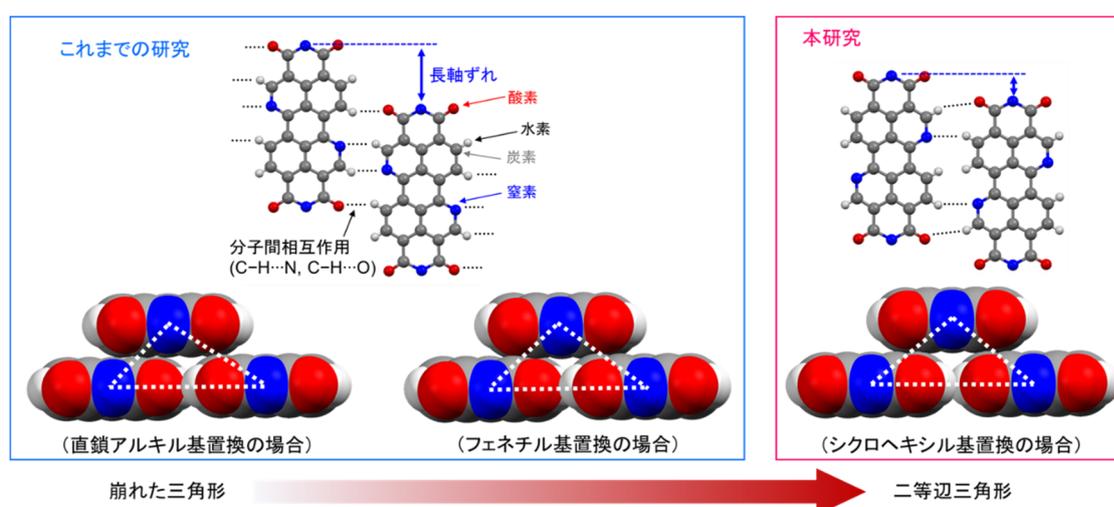
東京大学大学院新領域創成科学研究科の岡本敏宏准教授、Craig P. Yu 大学院生（研究当時）、熊谷翔平特任助教、竹谷純一教授、筑波大学数理物質系の石井宏幸准教授（研究当時：東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 特任研究員）、北里大学理学部物理学科の渡辺豪講師、産業技術総合研究所 産総研・東大 先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ（注 2）は、電子輸送性（n 型）有機半導体（注 3）分子を均等なレンガ塀様式に整列させ、高移動度（注 4）有機トランジスタに適したフレームワークを構築することに成功しました。

パイ電子系分子（注 5）からなる有機半導体は、低温での製造が可能なことや、軽量性、フレキシビリティに優れるなどの特長を有するため、近未来のハイエンドデバイスへの応用が期待されています。例えば IoT 社会（注 6）に必須な電子タグやマルチセンサーには論理回路（注 7）が必須であり、高性能な有機トランジスタの開発が必要です。特に、正孔（注 8）を

輸送キャリアとする p 型有機半導体（注 9）に比べて、高移動度、大気安定性に優れる n 型有機半導体の開発は進んでおらず、n 型有機半導体の分子構造と集合体構造との関係性を明らかにしつつ、有機トランジスタへの応用を図る必要があります。

今回、以前に報告していたパイ電子系に 2 つの窒素を持つ n 型有機半導体 BQQDI 誘導体（T. Okamoto et al., Science Advances 2020, [http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22\\_entry866](http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22_entry866)）が形成するレンガ塀（ブリックワーク）型の結晶構造に着目し、新たにかさ高い置換基を持つ BQQDI 誘導体を開発しました。中でも、環状アルカンであるシクロヘキシル置換基を持つ  $Cy_6$ -BQQDI において、レンガ（分子）の配置が整う効果が現れ、理論計算および有機トランジスタで評価すると、等方的かつ高い電子輸送能力が発現することが明らかとなりました。通常、置換基には溶解性向上のために直鎖型または分枝型アルキル基が用いられますが、今回、よりかさ高い環状置換基を用いることで、有機半導体分子が均等な配置となり、高性能化が実現しました。本研究成果により、今後の有機半導体開発において、安価で環境に優しいハイエンドデバイスの開発や、未利用エネルギーを有効活用するエネルギーハーベスト（注 10）など、次世代の有機エレクトロニクス分野の研究開発を加速します。

本研究成果は、2021 年 11 月 11 日付で国際科学雑誌「*Communications Chemistry*」のオンライン速報版で公開されます。



#### 4. 発表内容：

##### <研究の背景と経緯>

弱くて可逆的な分子間力によりパイ電子系分子が結びついた固体である有機半導体は、低温で塗布法（注 11）による成膜が可能であること、軽量性と柔軟性に優れるなどの特長から、次世代のプリンテッド・フレキシブルエレクトロニクス（注 12）において鍵となる材料として期待されています。しかしながら、重なり小さな分子軌道（注 13）を介して電荷輸送が行われること、さらに室温結晶中では分子が熱運動することで分子軌道の重なりが乱されるため、有機半導体は一般に  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を下回る電荷移動度の低さが欠点とされています。近年、結晶構造や熱運動（注 14）に関する理解が進み、p 型有機半導体では  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  級の正孔移動度を示すものが開発されていますが、n 型有機半導体で同等の電子移動度を示すものはありませんでした。

本研究グループが近年開発した n 型有機半導体 BQQDI 誘導体は、パイ電子系骨格に導入した窒素が隣接する分子間に相互作用を与えることで、分子軌道の重なりが二次元的につながったレンガ塀型の結晶構造を形成します (図 1)。この相互作用により、最大で  $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という、従来の一般的な有機半導体よりも高い電子移動度が観測され、BQQDI 誘導体では分子の熱運動が抑制されたと考えられます。一方で、この BQQDI 誘導体は直鎖アルキル基やフェネチル基を置換基に有していることで、窒素を介した分子間相互作用により一定の長軸ずれが生じるため、ずれたレンガ塀構造を形成していました。このレンガ塀を均等に積み上げることができれば、分子軌道の重なりが均等になることでより一層の移動度の向上につながると考えられたため、それに適した置換基を見出すことが求められていました。

### <研究の内容>

本研究では、これまでの直鎖アルキル基などとは異なる性質を持つ置換基として、かさ高い環状アルキル基であるシクロヘキシル基の導入を試みました。ここで、これまで BQQDI 誘導体を合成するためには BQQ-TCDA (注 15) が前駆体として用いられてきましたが、この手法では目的物である  $\text{Cy}_6\text{-BQQDI}$  を高収率・高純度で得ることができず、今回は BQQ-TCDA の前駆体である BQQ-TC (注 16) を用いた改良合成法を新たに見出すことに成功しました (図 2)。

その結果、結晶中で隣接する 3 分子の位置関係は、直鎖アルキル基やフェネチル基を有するこれまでの BQQDI 誘導体では崩れた三角形をなすのに対し、 $\text{Cy}_6\text{-BQQDI}$  では二等辺三角形をなすことがわかりました。BQQDI 分子が結晶を作る際、できるだけ置換基同士がぶつからないように整列しますが、直鎖アルキル基やフェネチル基などの場合には、置換基が BQQDI のパイ電子系骨格平面に対し一方に張り出した分子構造を持つために、分子同士が縦横にずれて崩れた三角形に並ぶと考えられます。一方で、シクロヘキシル基の場合には、パイ電子系骨格平面に対し置換基が上下均等に張り出すために、均等な三角形を作ったと推察されます。その結果として、 $\text{Cy}_6\text{-BQQDI}$  で均等なレンガ塀構造の構築に成功しました。また、バンド計算 (注 17) により、均等さに由来する等方的な電子輸送能を有することが推定されました。さらに、分子動力学計算を用いることで、崩れたレンガ塀構造を持つ  $\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$  と比較して、 $\text{Cy}_6\text{-BQQDI}$  の均等なレンガ塀構造では隣接分子間の分子軌道の重なりが熱運動により乱されにくいことが示唆されました。

以上の理論計算による知見は、塗布型単結晶トランジスタでの検証により、 $\text{Cy}_6\text{-BQQDI}$  は結晶方位に依らず  $1.5$  から  $2.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高移動度を示すことが推定されました。また、真空蒸着型多結晶トランジスタでも最大  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高移動度が観測されたことから、 $\text{Cy}_6\text{-BQQDI}$  が有する異方性が小さく均等なレンガ塀構造が、高電子移動度に有望なフレームワークであると期待されます。

### <今後の展開>

本成果により、かさ高い置換基の効果により、均等な BQQDI 誘導体のレンガ塀構造を構築することができ、高性能 n 型有機半導体に有望であることが明らかになりました。本成果を基に、かさ高い環状アルキル基の適切な修飾を探索することで、均等なレンガ塀構造を有し、かつ塗布法に適した n 型有機半導体を実現できると考えられます。したがって、今後、安価で環境に優しいハイエンドデバイスや、未利用エネルギーを活用するエネルギーハーベストなど、有機エレクトロニクス分野の研究開発を加速することが期待されます。

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、研究副総括：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：「*Communications Chemistry*」（2021 年 11 月 11 日付）  
論文タイトル：“Approaching isotropic charge transport of n-type organic semiconductors with bulky substituents”  
著者：Craig P. Yu, Naoya Kojima, Shohei Kumagai, Tadanori Kurosawa, Hiroyuki Ishii, Go Watanabe, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto\*  
DOI 番号：10.1038/s42004-021-00583-2.

#### 6. 注意事項：

日本時間 11 月 11 日（木）午後 7 時（英国時間：11 月 11 日午前 10 時）以前の公表は禁じられています。

#### 7. 問い合わせ先：

【研究に関すること】  
東京大学大学院新領域創成科学研究科  
准教授 岡本 敏宏（おかもと としひろ）  
TEL：04-7136-3765  
E-mail：tokamoto@k.u-tokyo.ac.jp

【報道に関すること】  
東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室  
TEL：04-7136-4540  
E-mail：press@edu.k.u-tokyo.ac.jp

筑波大学 広報室  
TEL：029-853-2040  
E-mail：kohositu@un.tsukuba.ac.jp

学校法人北里研究所 総務部広報課  
TEL：03-5791-6422  
E-mail：kohoh@kitasato-u.ac.jp

産業技術総合研究所 広報部 報道室  
TEL : 029-862-6216  
E-mail : hodo-ml@aist.go.jp

## 8. 用語解説 :

(注 1) BQQDI : 3,4,9,10-ベンゾ[*de*]イソキノリノ[1,8-*gh*]キノリントトラカルボン酸ジイミド (3,4,9,10-benzo[*de*]isoquinolino[1,8-*gh*]quinolinetetracarboxylic diimide) 。

(注 2) 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 3) 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 4) 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、半導体中における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 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持つ化合物。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) 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 7) 論理回路 : トランジスタや抵抗素子、キャパシタなどで構成される、デジタルな情報を論理的に処理する電気回路。

(注 8) 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。ホールとも言う。

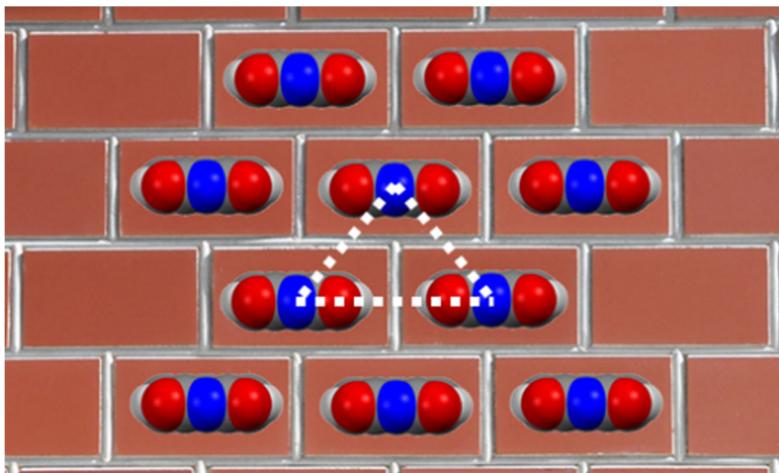
(注 9) p 型半導体 : 正孔 (ホール) が電荷を運ぶキャリアである半導体のこと。

(注 10) 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。

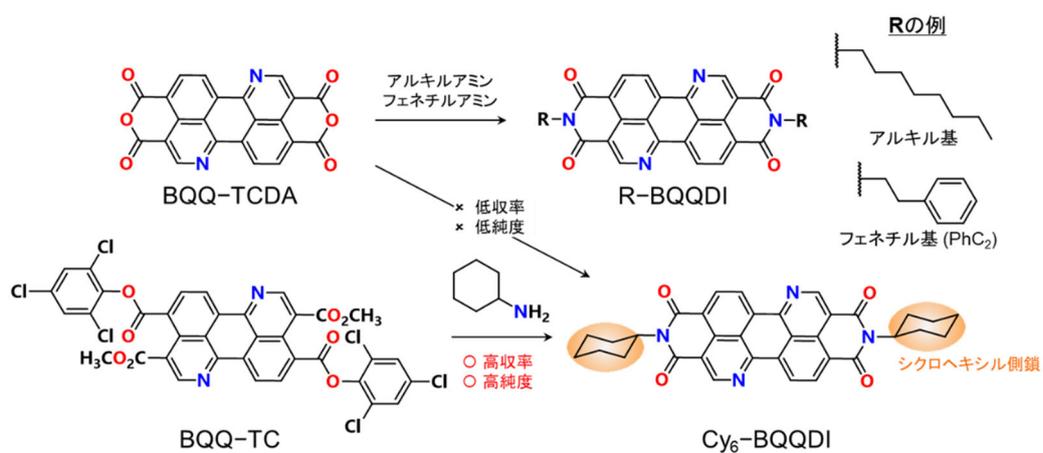
(注 11) 塗布法 : インクで紙に文字を印刷するように、有機溶媒に溶かした有機半導体を基板の上に印刷して半導体膜を形成する手法。有機半導体における最大の強みの一つであり、安価で大量生産が可能となる。

- (注 12) 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呼ばれる。これを実現する材料として、有機溶媒に溶け、固体が柔らかい有機半導体が注目されている。
- (注 13) 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 14) 熱運動：熱エネルギーにより分子は固体中で並進・回転運動（分子間振動）をしており、分子構造の変形（分子内振動）を伴うことがある。これらによって、隣接分子間における分子軌道の重なりに変化が生じると、電荷輸送が妨げられることがある。弱い分子間力により集合している有機半導体では、室温のエネルギーで様々な熱運動が励起されるため、移動度が低い主要因の一つと考えられている。
- (注 15) BQQ-TCDA：3,4,9,10-ベンゾ[*de*]イソキノリノ[1,8-*gh*]キノリントトラカルボン酸二無水物（3,4,9,10-benzo[*de*]isoquinolino[1,8-*gh*]quinolinetetracarboxylic dianhydride）。
- (注 16) BQQ-TC：3,4,9,10-ベンゾ[*de*]イソキノリノ[1,8-*gh*]キノリントトラカルボン酸エステル（3,4,9,10-benzo[*de*]isoquinolino[1,8-*gh*]quinolinetetracarboxylate ester）。  
BQQ-TCDA を合成する際の前駆体であり、トリクロロフェニルエステルのアミド交換を介したイミド結合が可能である。
- (注 17) バンド計算：固体中で原子や分子が規則的に並ぶと、隣接原子・分子間の電子の相互作用によって、電子の取り得るエネルギー準位のまとまり（バンド）ができる。量子力学計算法などによりバンド構造を計算することで、移動度を理論的に予測することができる。

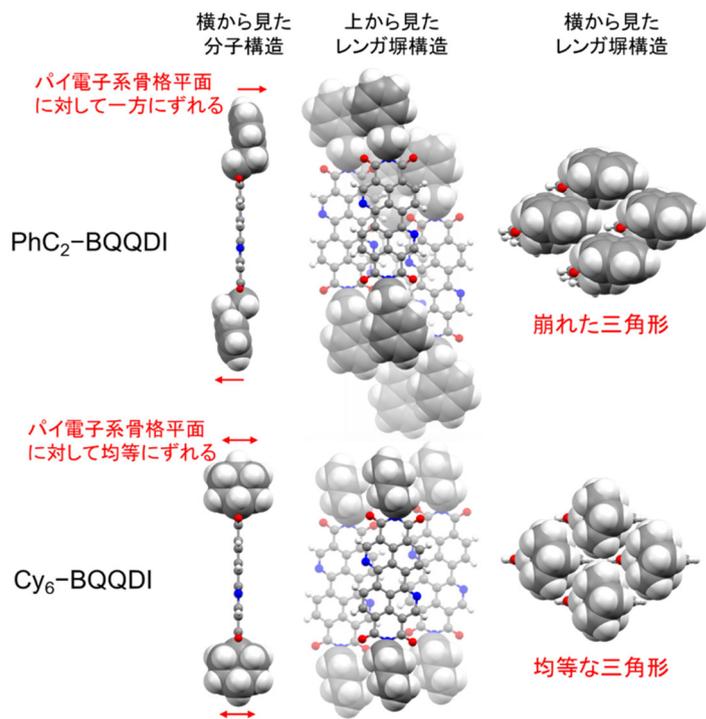
9. 添付資料：



(図1) レンガ塀構造の例。白色点線は3つのレンガが二等辺三角形様に配置されることを表している。



(図2) BQQ-TCDA を用いた従来の BQQDI 合成方法と、本研究で開発した BQQ-TC を原料とする Cy<sub>6</sub>-BQQDI の合成方法



(図3) Cy<sub>6</sub>-BQQDI と PhC<sub>2</sub>-BQQDI を例にした結晶構造と分子構造の違い。フェネチル置換基とシクロヘキシル置換基を強調している。