

塗って加熱して n 型有機半導体膜を作る

～硫黄の脱離反応を利用した可溶性前駆体設計～

名古屋大学大学院工学研究科の 早川 咲穂 修士課程学生、福井 識人 助教、忍久保 洋 教授らの研究グループは、奈良先端科学技術大学院大学の松尾 恭平 助教、山田 容子 教授との共同で、硫黄元素の挿入という独自の分子設計に基づき n 型有機半導体^{注1)}の可溶性前駆体^{注2)}の創出に成功しました。

有機半導体は、有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池といった次世代電子デバイスの主要な構成要素です。現在、市場に流通している電子デバイス類は半導体としてシリコンなどの無機材料を含んでいますが、これを有機分子に置き換えればデバイスの廉価化や薄型化に繋がると期待されます。特に可溶性前駆体と呼ばれる、有機溶媒に対して優れた溶解性を示す前駆体分子を使えば、有機半導体膜を真空蒸着を使わずに溶液プロセスで成膜することが可能となります。しかし、過去に報告された可溶性前駆体の多くは、正孔を流す p 型有機半導体を与える一方、電子を流す n 型有機半導体の可溶性前駆体の創出は遅れていました。

今回、ペリレンビスイミド^{注3)}という n 型有機半導体に対して硫黄原子が挿入された分子を新たに設計・合成し、これが熱や光といった外部刺激に应答して、ペリレンビスイミドに変化することを明らかにしました。さらに、今回合成した分子の特異な反応性を活用することで、溶液プロセスによって n 型半導体層を有する有機電界効果トランジスタを作製することに成功しました。本成果は「硫黄元素の脱離」という素反応が、新規可溶性前駆体の設計に効果的であることを示唆しています。

この研究成果は、2020年6月17日付け米国化学会誌オンライン版に掲載されました。なお、この研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業（若手研究）「ヘテロ元素の挿入を分子設計の鍵とした新規湾曲 π 共役分子の創出」（2020～2021年度）の支援のもとでおこなわれたものです。

【ポイント】

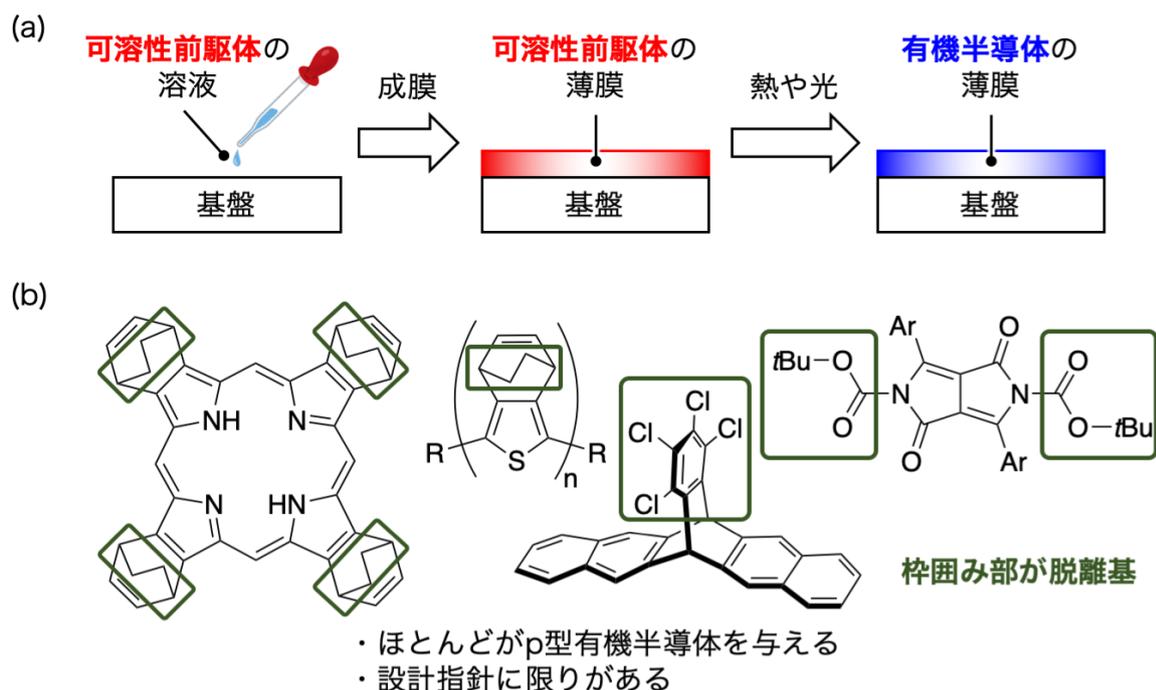
- ・硫黄元素の挿入という独自の分子設計に基づき n 型有機半導体の可溶性前駆体の創出に成功した。
- ・p 型有機半導体と比べて、n 型有機半導体の可溶性前駆体には限りがある。
- ・今回合成した分子を利用することで、溶液プロセスによって n 型半導体層を有する有機電界効果トランジスタを作製した。

【研究背景と内容】

有機半導体は、有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池といった次世代電子デバイスの主要な構成要素です。現在、市場に流通している電子デバイス類は半導体としてシリコンなどの無機材料を含んでいます。これに対し、有機分子を半導体として利用すればデバイスの廉価化や薄型化に繋がると期待されます。特に可溶性前駆体と呼ばれる、有機溶媒に対して優れた溶解性を示す前駆体分子を使えば、溶液プロセスによって半導体膜を作製することが可能となり、高価な装置が必要な真空蒸着を使う必要がなくなります（図 1 a）。仮にこれをインクジェットプリントと組み合わせれば、デバイスの大面積化にも繋がります。

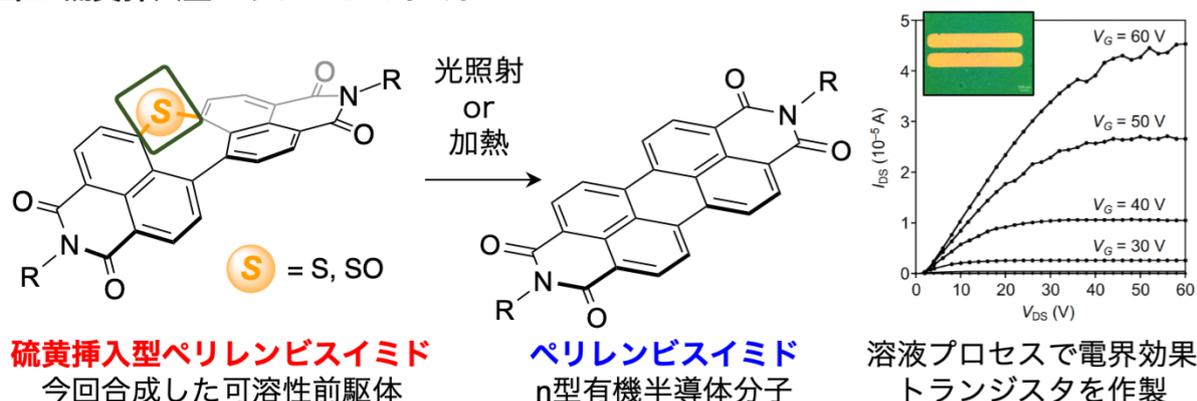
過去に報告された可溶性前駆体の多くはp型有機半導体という正孔を流しやすい分子を与えます（図1b）。その一方で、電子を流しやすいn型有機半導体の可溶性前駆体は限られていました。有機太陽電池を構成するにはp型とn型の両方の半導体が必要であるため、n型有機半導体の可溶性前駆体が待望されていました。加えて、現状では分子設計指針に限りがあるため、多様性の拡張には新指針の確立が求められます。

図1. (a) 可溶性前駆体を利用した有機半導体膜の作製と(b)過去に報告された可溶性前駆体



今回、研究グループは、n型有機半導体分子の1つであるペリレンビスイミドに着目し、「硫黄元素の挿入」という独自の設計戦略を適用させることで、硫黄挿入型ペリレンビスイミドを新たに設計・合成しました（図2）。得られた分子は熱や光といった外部刺激に対して鋭敏に応答し、ペリレンビスイミドに変化することを明らかにしました。そこで、今回合成した分子の特異な反応性を活用することで、溶液プロセスによってn型半導体層を有する有機電界効果トランジスタを作製することに成功しました。

図2. 硫黄挿入型ペリレンビスイミド



【成果の意義】

これまで、有機半導体の可溶性前駆体は、将来的なスマートマテリアル社会の実現を視野に入れつつ、盛んに創出されてきました。しかし、p型有機半導体と比べてn型有機半導体の可溶性前駆体の創出は遅れていました。有機太陽電池を構成するにはp型とn型の両方の半導体が必要であるため、n型有機半導体の可溶性前駆体が待望されていました。また、可溶性前駆体の設計指針にも限りがあり、新たな指針の確立が求められていました。

今回の成果は、代表的なn型有機半導体であるペリレンビスイミドの前駆体を世界に先駆けて報告する点で意義深いものといえます。加えて、本研究は「硫黄元素の脱離」という素反応が新規可溶性前駆体の設計に効果的であることも示唆しています。本成果をきっかけに、可溶性前駆体の実用化に向けた研究が加速することが期待されます。

【用語説明】

注1) 有機半導体：半導体特性を示す有機物のこと。正孔を輸送するものをp型、電子を輸送するものをn型という。

注2) 可溶性前駆体：光や熱といった外部刺激によって有機半導体に変化する化合物。

注3) ペリレンビスイミド：5つの六員環から構成される主骨格に2つのイミド基が置換した化合物。高い電子不足性を示し、n型有機半導体としての利用が期待されている。

【論文情報】

雑誌名 : Journal of the American Chemical Society

論文タイトル : Dinaphthothiepine Bisimide and Its Sulfoxide: Soluble Precursors for Perylene Bisimide.

(ジナフトチエピンビスイミドとそのスルホキシド体 : ペリレンビスイミドの可溶性前駆体)

著者 : S. Hayakawa (名大院生), K. Matsuo (奈良先端大助教), H. Yamada (奈良先端大教授), N. Fukui (名大助教) and H. Shinokubo (名大教授)

DOI : [10.1021/jacs.0c04096](https://doi.org/10.1021/jacs.0c04096)