PRESS RELEASE

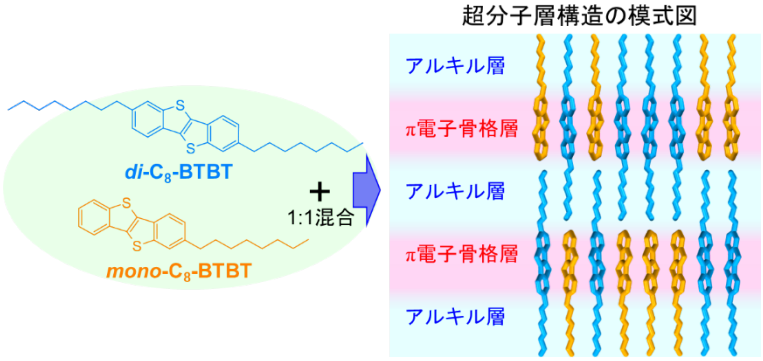
東京大学
科学技術振興機構（JST）

対称性の異なる半導体分子による超分子層配列の自己形成を発見

――溶媒不要な有機半導体の高均質塗布製膜が可能に――

発表のポイント

- ◆ 対称性が異なる 2 種の分子の混合により、超分子層構造が形成されることを発見。
- ◆ 2 種分子のペアの形成と層状液晶化が構造形成を安定化。
- ◆ 有機溶媒を必要としないグリーンな半導体デバイス製造技術の確立に期待。



本研究で発見した超分子層構造の模式図

概要

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻の二階堂 圭助教、井上 悟助教（研究当時、現所属：山形大学 有機エレクトロニクスイノベーションセンター 研究専任准教授）と長谷川 達生教授らの研究グループは、アルキル基（注 1）により対称／非対称に置換した 2 種の有機半導体（注 2）分子の混合体を加熱し溶融すると、冷却の過程で液晶相（注 3）を介して、2 種の分子がペアを形成する高秩序化が促されることを見出しました。この現象を利用し、溶媒を用いることなく有機半導体の高均質な塗布製膜に成功しました。

分子形状が変形しにくく剛直なπ電子骨格（注 4）と、変形しやすいアルキル基を連結した有機半導体分子は、層状に自己組織化しやすい顕著な性質を示すことから、近年、新たなソフトマターエレクトロニクスの材料として注目されています。本研究では、棒状のπ電子骨格の両端をアルキル基で置換した中心対称な分子と、片側のみ置換した非対称な分子を 1 対 1 の比で混合すると、加熱による液晶化や層状化が起こりやすくなることを見出しました。またその仕組みは、2 種の分子がペアを作って並ぶことで得られる、π電子骨格層とアルキル層が多重積層した超分子層構造の形成に由来することを明らかにしました。そして、この超分子層構造が層状液晶相を介して得られることを活用し、人体や環境に有害な有機溶媒を用いることなく、高均質な有機半導体薄膜を塗布により製膜することに成功しました。

今回の発見はソフトマターが自発的に示す液晶相や結晶相などの多彩な凝集構造の解明とともに、これらを利用した環境負荷の低いグリーンな半導体デバイス製造技術の発展に寄与するものと期待されます。

発表内容

① 研究の背景

有機半導体は、軽量・柔らかい・塗布できるなど、現在産業に用いられている無機半導体では実現し得ない､優れた特長を持っています｡これらの特長を高度に活用することができれば、人体などの柔らかな素材に貼り付けても動きに沿って伸縮できるフレキシブル・ウェアラブルデバイスの開発や、印刷プロセスによる半導体デバイス製造の低コスト化が期待されます。特に近年では、分子が層状に自己組織化する顕著な性質（層状結晶性）を示す有望な有機半導体が多数開発されるようになってきました。これらの有機半導体は、層状の結晶構造を形成することで、π電子骨格に弱く束縛された電子が分子間を移動しやすくなり、高性能な電子デバイス機能の実現につながります。またこれに加えて、分子の向きが結晶全体ですべて一方向に揃った層状構造を示す極性半導体の開発も進んでおり、優れた電気光学効果やピエゾトロニクス効果（半導体圧電効果）などの多彩な機能を有する新デバイスの実現につながると期待されています。

有機半導体はいずれも、剛直で変形しにくいπ電子骨格と、柔軟で変形しやすいアルキル基からなります。その意味で、ソフトマター科学の新たな対象として注目されています。そしてこれらが協働的に相互作用しながら層状液晶相を中間状態(準安定相)として秩序化が進行し、層状結晶構造を形成します。このため、新たな機能やプロセス高度化につながる層状構造の発現には、液晶相の制御が重要であり、そこでは単一分子の物質設計では得られないアプローチが求められています。

② 研究の経緯

本研究グループでは、π 電子骨格にアルキル基を置換することで高い層状結晶性を付与した新規分子材料開発と、これらを用いた高性能電子デバイス開発の研究を進めてきました。特に長鎖アルキル基置換は層状結晶性の増強にきわめて有効であることが分かっています。ただ、単一の分子を適切に設計して得られる層状結晶構造は、これまで棒状分子が横並びになり形成される単分子層を基本単位とする積層構造に限られていました。

液晶科学の分野では、液晶相の転移温度の制御や新たな液晶相の探索において、異なる分子を混合するアプローチがしばしば取られます。そこで、類似した分子形状を持ち、かつ液晶相が発現する有機半導体においても、異なる分子を混合することで、層状液晶相の制御や、これに伴う新たな層状結晶構造の発現につながると考えました。本研究ではπ電子骨格の片側にのみアルキル基が置換された分子と、同じπ電子骨格の両側にアルキル基が置換された 2 種類の分子の混合により起こる現象を調べました。

具体的には、代表的なπ電子骨格である BTBT 骨格の両側をアルキル基で置換した *di*-C_8-BTBT と、片側のみアルキル基で置換した *mono*-C_8-BTBT（図 1A）の 2 種の分子に着目しました。これらの分子は置換したアルキル基の個数が異なり、前者は中心対称で、後者は非対称な分子構造からなります。本研究の結果、これら分子を 1 対 1 の比で混合し加熱すると、2 分子がペアを形成し、単一成分系では得られない液晶相が発現することが分かりました。またこの液晶相からの冷却により、2 分子のペアが疑似的に中心対称な超分子を形成し、それらが層状に配列した超分子層構造が自己形成することを見出し、今回の成果が得られました。

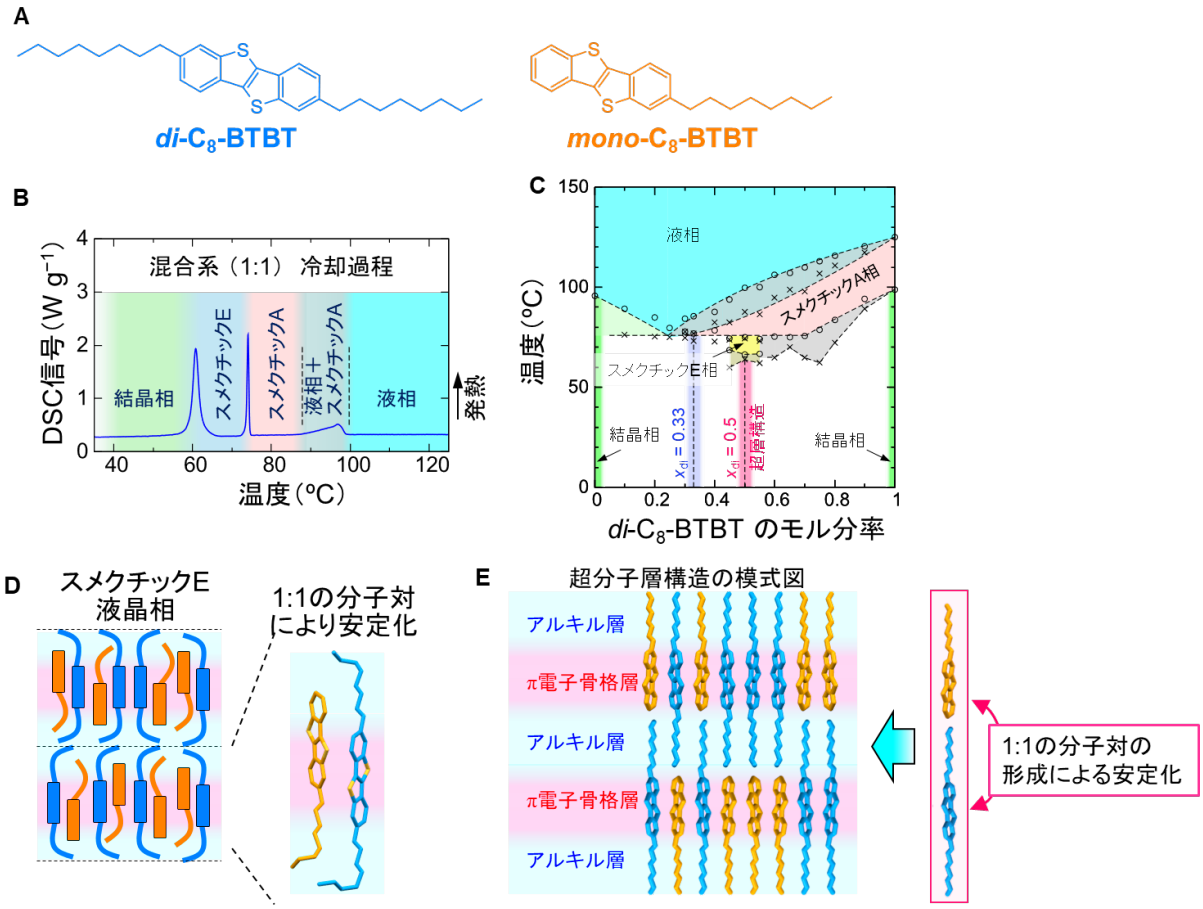


図 1：混合系の熱物性と超分子層構造

（A）有機半導体分子 *di*-C_8-BTBT（左）と *mono*-C_8-BTBT（右）の分子構造。（B）*di*-C_8-BTBT と *mono*-C_8-BTBT の混合系（1:1）の冷却過程の示差走査熱量測定の結果。（C）混合系の相図。*di*-C_8-BTBT の割合や温度を変化させていくと、液晶相の中でさらに細かく状態変化が起きていることがわかる。（D）粉末 X 線回折に基づいて推定した混合系（1:1）における液晶相の構造の模式図。（E）2 種の分子のペアが安定して存在しており、あたかも 1 つの分子のようにふるまう。これを超分子と呼び、超分子からなる構造を「超分子層構造」と名付けた。

③ 研究の内容

まず中心対称な分子・*di*-C_8-BTBT と、非対称な分子・*mono*-C_8-BTBT（図 1A）の混合系について、示差走査熱量測定（注 5）により熱物性を評価しました（図 1B）。これに粉末 X 線回折（注 6）や偏光顕微鏡観察の結果を併せることで、1 対 1 の混合系では高温で液晶相の一種であるスメクチック A 相とスメクチック E 相と呼ばれる 2 種類の層状液晶相を示すことが分かりました。特にスメクチック E 相は、今回用いた分子の単一成分系では観測されない高次の層状秩序を持った液晶相です。さらにその相図（図 1C）から、スメクチック E 液晶相（図中の黄色い部分）は 1 対 1 の混合比率（横軸の値が 0.5）でのみ現れることが分かりました。

粉末 X 線回折測定による詳細な解析から、層状（スメクチック E）液晶相では、混合した 2 種の分子が互いに隣接しながら層状に凝集した構造が実現していると推測されました（図 1D）。一方、この液晶相からの冷却により発現した 1 対 1 混合比による結晶相は、2 種の分子のペアが疑似的に中心対称な超分子を形成し、それらが層状に配列した構造であることが明らかにな

りました（図 1E）。そこでは 2 分子分の長さを持つ超分子が長軸の向きを揃えて層状に配列し、π電子骨格とアルキル基による従来にない多層構造が積層単位となっており、これを「超分子層構造」と名付けました。

この特異な超分子層構造の形成過程を調べるため、加熱した液晶相からの過冷却状態における結晶化度の時間発展を詳しく調べました（図 2A）。通常の単体の結晶では結晶化は 20 秒程度で完了するのに対し、1 対 1 の混合系では超分子層構造の形成にその 10 倍程度の時間を要することが分かりました。またその結晶化過程は、2 段階の結晶化プロセスを経ていることが明らかになりました（図 2B）。そこでは、層内・層間方向を含む 3 次元的な結晶成長が進行した後に、さらに層内方向への 2 次元的な結晶成長が進行していくと考えられます（図 2C）。以上より、超分子層構造の形成には、その前駆体として、2 種の分子の対形成と層状分子配列を含んだ層状液晶相の存在が不可欠であることが明らかとなりました。

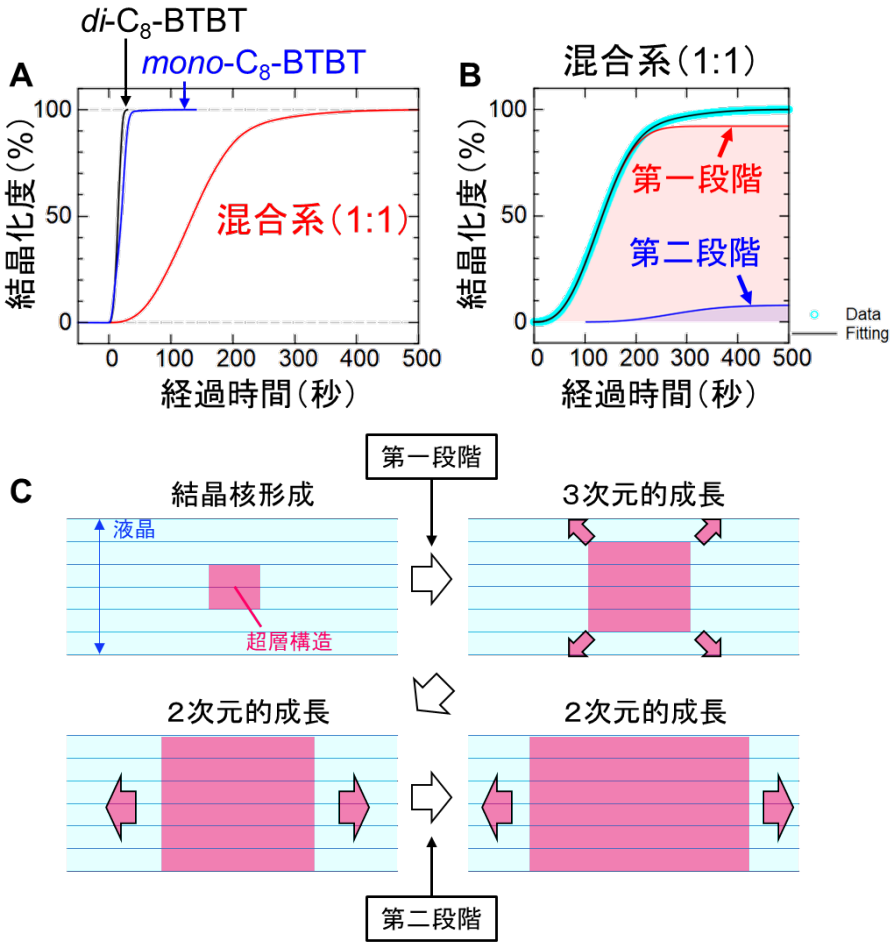


図 2：混合系（1:1）の結晶化速度の解析

（A）*di*-C8-BTBT、*mono*-C8-BTBT の単体と混合系（1:1）の等温結晶化速度の解析。測定は示差走査熱量測定で行い、それぞれ過冷却液晶、過冷却液体および過冷却液晶状態における結晶化度の時間依存性を示す。（B）混合系（1:1）の結晶化過程の解析。（C）混合系における液晶相からの超分子層構造の形成過程の模式図。

このような特異な成長機構を活用し、人体に有害な有機溶媒を用いない有機半導体薄膜の無溶媒塗布製膜が可能になると考えました。図 3A に示すように、2 種分子の 1 対 1 混合系を基板上で加熱溶融し、液晶相へ転移する温度まで冷却してから、ブレードコート法（注 7）により融液を薄く延ばし、得られた液膜を室温まで冷却したところ、上記の超分子層構造を持つ有

機半導体薄膜を容易に得られることが分かりました。得られる薄膜の膜厚は、ブレードの掃引速度によって制御できることが分かりました（図 3B）。また、これらの薄膜を用いて形成した有機トランジスタ（注 8）は、1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 程度の良好な移動度（注 9）を示すことを見出しました（図 3D）。以上により、環境負荷の低い、有機トランジスタの新たな無溶媒塗布プロセスが可能なことを明らかにしました。

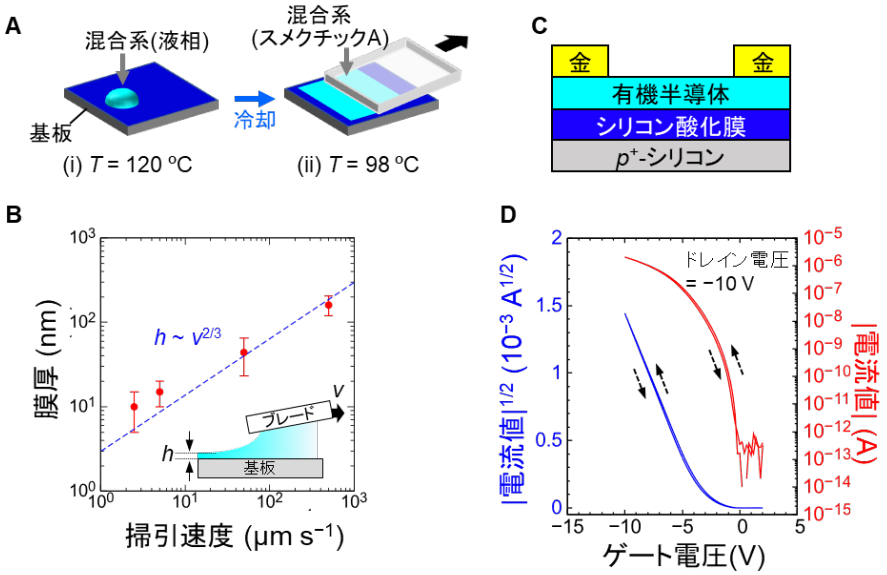


図 3：有機半導体の無溶媒塗布製膜と有機トランジスタ特性

（A）混合系（1:1）を用いた無溶媒塗布製膜プロセスの模式図。(i) 融点以上の 120 ºC で融解後、(ii) スメクチック A を発現する 98 ºC まで冷却し、ブレードコート法によって融液を基板上に伸展させ、(iii) 室温まで冷却することで、溶媒を用いずに有機半導体の薄膜結晶が塗布される。（B）ブレードコート製膜におけるブレードの掃引速度（h）と得られる膜厚（v）の関係。（C）作製した有機トランジスタの模式図。（D）本研究で得られた典型的な有機トランジスタの伝達特性。

④ 今後の予定

今回得られた「超分子層構造」は、π 電子骨格とアルキル基が交互に多重積層した従来にない層状秩序を持ち、プラスチック基板などにも適用可能な 120 ºC 以下のプロセスで半導体層の無溶媒塗布構築を実現することが明らかになりました。今後はプラスチック基板などと組み合わせることにより、環境負荷の低いプロセスによるフレキシブルデバイスの開発に取り組む計画です。さらに、アルキル基を持ち対称性が異なる分子の混合による層状液晶相の発現や、特徴的な結晶構造の発現を誘起できる知見を活かし、既存の分子の組み合わせによって新たな機能を持った有機半導体結晶の創出を目指します。

発表者・研究者等情報

東京大学　大学院工学系研究科
二階堂　圭　助教
井上　悟　研究当時：助教
現：山形大学　有機エレクトロニクスイノベーションセンター　研究専任准教授
長谷川　達生　教授

論文情報

雑誌名：Science Advances
題　名：Melt-mixed superlayer cocrystal formation using symmetric and unsymmetric organic semiconductors
著者名：Kiyoshi Nikaido*, Seita Kuroda, Satoru Inoue, Tatsuo Hasegawa*
DOI：10.1126/sciadv.adv1878
URL：https://doi.org/10.1126/sciadv.adv1878

研究助成

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「実験・計算・データ科学融合による塗布型電子材料の開発」（研究代表者：長谷川 達生、JPMJCR18J2）、JSPS 科研費基盤研究 A（JP21H04651）、特別研究員奨励費（JP24KJ0679）による支援を受けて行いました。また本研究の一部は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号：JPMXP1224UT0171）の支援を受けて行いました。

用語解説

（注 1）アルキル基
特定の分子の一部の化学構造を指す用語。炭素原子と水素原子から構成される炭化水素が単結合で鎖状に連結した科学構造のこと。

（注 2）有機半導体
炭素・水素・酸素などの元素で構成される半導体材料。これらは軽量・柔軟・有機溶媒に溶かせるという特長を持ち、分子間に働くファンデルワールス力によって結晶を形成する。デバイス中での電気伝導特性は、凝集における秩序構造や、組み合わせる絶縁層部材などに大きく依存する。

（注 3）液晶相
結晶相と液相の中間の温度で発現し、結晶相で見られるような分子配向や分子配列の秩序と、液相で見られる分子の運動性を併せ持った状態。液晶相は分子配列の秩序の度合いによって分類されており、中でも分子が層状に配列した液晶相をスメクチック相と呼ぶ。スメクチック相の中でも、分子層内で分子の重心位置が定まらないスメクチック A 相や、分子が運動自由度を持ちつつも、平均的な重心位置や分子の配向が定まり、結晶に近い秩序を持つスメクチック E 相などが知られる。

（注 4）π電子骨格
2 つの炭素原子が二重結合、三重結合によって結合するとき、2 原子間の電子軌道の重なりによって形成されるσ結合に加え、σ結合と垂直な方向に伸長した電子軌道同士の重なりによるπ結合の 2 種類の結合が形成される。π結合にかかわる電子をπ電子と呼ぶが、単結合と多重結合が交互に現れる分子ではπ電子が分子面全体に広がる性質を示し、このような分子骨格をπ電子骨格と呼ぶ。

（注 5）示差走査熱量測定
試料と基準物質を同時に加熱・冷却することで温度を変化させた際に観察される、試料の熱容量の変化や、融解・結晶化などの相転移に伴う吸熱・発熱量を測定する実験手法。

（注 6）粉末 X 線回折
結晶性の粉末に波長 1 オングストローム（= 0.1 ナノメートル）程度の電磁波である X 線を照射すると、結晶中での原子の規則性に由来した回折現象が見られる。この現象を利用し、結晶格子における格子面間隔や、電子密度分布などの情報を得ることができる。

（注 7）ブレードコート法
塗布法による薄膜形成法の 1 つ。刃のような先端を持った平板（ブレード）を基板に対して傾けて配置し、ブレードと基板間の空隙に溶液を注入する。基板とブレードの距離を一定に保ったまま、ブレードを水平方向に一定速度で掃引することによって塗膜が得られる。

（注 8）有機トランジスタ
基板・電極・絶縁層・半導体を積層して作製され、外部から印可する電圧によって電流のオン／オフの切り替えを制御する素子をトランジスタと呼ぶ。特に、半導体として有機半導体を用いたものを有機トランジスタと呼ぶ。

（注 9）移動度
半導体において、電圧を印可した際の電荷の移動のしやすさを示す量であり、トランジスタにおいてはスイッチングの速さの指標の 1 つとなる。

問合せ先

（研究内容については発表者にお問合せください）

東京大学大学院工学系研究科
教授　長谷川　達生（はせがわ　たつお）

〈報道に関すること〉
東京大学大学院工学系研究科 広報室

科学技術振興機構 広報課

〈JST 事業に関すること〉
科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
安藤　裕輔（あんどう　ゆうすけ）