

令和元年5月28日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05900

研究課題名(和文)革新的デバイスを指向した有機両極性半導体の開発

研究課題名(英文) Development of organic semiconducting materials with narrow HOMO-LUMO gaps for novel electronic devices

研究代表者

中野 正浩 (Nakano, Masahiro)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・基礎科学特別研究員

研究者番号：80724822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高移動度かつ安定に両極性挙動を示す有機半導体材料の開発と、それを用いて高性能なデバイスや新奇なデバイスを作製することを目的として行われたものである。我々が以前報告したNDTIおよび、新規開発したPTIなどの分子骨格を基盤として、両極性トランジスタの活性材料として有用な半導体分子を種々開発した。特に、PNDTI-DPを用いた有機トランジスタは、大気安定かつ、均衡のとれた正孔・電子伝導特性を示した(正孔移動度：0.3 cm²/Vs, 電子移動度：0.4 cm²/Vs)。また、PNDTI-DPと“選択的キャリア種制御法”を用いて、単一材料を用いた相補型論理回路の低消費電力化を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機両極性トランジスタは、これまで魅力的な応用が期待されながらも、材料の不足や不要なキャリア伝導による消費電力の増大という欠点のために有用性を活用できていなかった。そのような両極性トランジスタに関する研究を、材料開発とデバイス応用の両面から積極的に行うことが本研究の特色であり、開発した“有機両極性半導体”や“キャリア制御法”を用いた低消費電力NOTゲートは、エレクトロニクス分野において魅力的な材用や可能性を提供することにつながったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is development of organic semiconducting materials for ambipolar transistor devices with good air-stability and p/n balanced transfer properties. We synthesized novel pi-conjugated molecular skeletons, NDTI (naphthodithiophene diimide), PTI (perylenehitophene diimide), and PDTI (peryleneodithiophene diimide), and by utilizing them, various semiconducting materials for ambipolar devices were developed. Particularly, PNNTI-DP-based transistor devices show high and balanced hole/electron mobilities under ambient conditions. Moreover, we reported PNNTI-DP-based complementary inverter devices with low-power consumption and good properties (GAIN: ~190, V_{dd} = 40 V).

研究分野：有機機能性材料

キーワード：有機機能性材料 有機半導体 トランジスタ 両極性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を用いた有機トランジスタは、軽量、柔軟、かつ印刷法による大量生産が可能であり、ウェアラブルデバイスやプリンタブル回路などの次世代型デバイス創成の観点から注目されている。有機半導体の従来材料にない特徴は、上記のものに加え、分子修飾・骨格設計によって HOMO/LUMO レベルを精密に制御でき、様々な半導体材料が開発できることが挙げられる。有機半導体が正孔、電子のいずれも受け入れることができる HOMO、LUMO レベルを持つ場合、それを用いた有機トランジスタは正孔、電子両伝導の“両極性”を示す。そのような有機両極性トランジスタは、p 型・n 型の両方のトランジスタを必要とする論理回路デバイスを単一で実現できるなど、従来材料を用いては困難であった応用が期待されている。しかし、有機両極性トランジスタを実現するための半導体材料は、正孔・電子移動度のバランスを大きく欠いたものや、p 型・n 型どちらかの駆動に大電圧を要するもの、デバイスに特定の保護層を用いた限定的な条件でしか両極性を示さないものが現状ではほとんどである。また、両極性トランジスタデバイスにおいては、正孔・電子のうち必要なキャリアのみを選択的に用いることができず、不要なキャリア伝導が生じた結果、消費電力が大きくなってしまおうという致命的な欠点が知られている。このため、応用研究も積極的には行われていない。

2. 研究の目的

本研究においては、電子デバイスに通常用いられる電極金属(金、銀、アルミニウム、銅など)から正孔及び電子キャリアを受け取り、両極性を示すことができる狭い HOMO LUMO ギャップを持つ有機半導体を、「有機両極性半導体」と定義する。

現状で報告されている有機両極性半導体は、正孔・電子移動度の差が激しいものや、限定的な条件でしか両極性を示さないものが大多数であり、新しい応用法に関する研究も積極的には行われていない。本研究では高移動度かつ p 型・n 型特性のバランスに優れ、安定に両極性を示す材料の開発を行う。また、開発した材料を用い、これまでになかった革新的なデバイスの創成を目指す。

3. 研究の方法

両極性半導体として適切な HOMO/LUMO レベルを持つように設計した材料を合成し、物性および両極性トランジスタ特性の評価を行う。

加えて、開発した両極性半導体と我々が見出した“界面双極子を用いた選択的キャリア種制御法”を用いて、高性能なデバイスや、これまでになかった新奇なデバイスを作製し、特性を評価する。デバイス応用から得られた結果や問題点は積極的に分子設計に活かし、より優れた材料・デバイスの開発を行う。

4. 研究成果

我々が以前報告した分子骨格 NDTI (ナフトジチオフェンジイミド) を基盤として、半導体分子 PNDTI-DP を開発した。PNDTI-DP を用いた有機トランジスタは、大気安定かつ、より均衡のとれた正孔・電子伝導特性を示した(正孔移動度: $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 電子移動度: $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。また、NDTI を改良した分子骨格 PTI (ペリレノチオフェンジイミド) および PDTI (ペリレノチオフェンジイミド) を開発し、それらを基盤として狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ半導体分子を開発した。PTI および PDTI 誘導体は分子全体に日局在化した HOMO および LUMO を示し、大気安定かつ均衡のとれた正孔・電子伝導特性を示す両極性トランジスタの活性材料として有用であった。さらに、開発した材料と“選択的キャリア種制御法”を用いて、単一材料を用いた相補型論理回路の低消費電力化を達成した。加えて、POSTECH の Jae-Joon Kim 教授らとの共同研究により、Split-gate トランジスタを用いたキャリアコントロール法を見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

1. Masahiro Nakano, Kyohei Nakano, Kazuo Takimiya, Keisuke Tajima, Two isomeric perylenothiophene diimides: physicochemical properties and applications in organic semiconducting devices, *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 8, 2267-2275. (査読有り)
2. Hocheon Yoo, Masahiro Nakano, Sungmin On, Hyungju Ahn, Han-Koo Lee, Kazuo Takimiya, Jae-Joon Kim, Air-stable and balanced split-gate organic transistors, *Organic Electronics*, 2018, 63, 200-206. (査読有り)

3. Shohei Kumagai, Masahiro Nakano, Kazuo Takimiya, Jun Takeya, Solution-crystallized n-type organic thin-film transistors: An impact of branched alkyl chain on high electron mobility and thermal durability, *Organic Electronics*, 2018, 62, 548-553. (査読有り)
4. Kazuo Takimiya*, Masahiro Nakano, Thiophene-Fused Naphthalene Diimides: A New Building Blocks for Electron Deficient π -Functional Materials, *Bulletin for the Chemical Society of Japan*, 2017, 91, 121-140. (査読有り)
5. Wangqiao Chen, Masahiro Nakano*, Ji-Hoon Kim, Kazuo Takimiya*, Qichun Zhang; Naphtho[2,3-*b*]thiophene diimide (NTI): a mono-functionalizable core-extended naphthalene diimide for electron-deficient architectures, *Journal of Material Chemistry C*, 2016, 4, 8879-8883. (査読有り)
6. Masahiro Nakano*, Daisuke Hashizume, Kazuo Takimiya*; *N,N*-Bis(2-cyclohexylethyl)naphtho[2,3-*b*:6,7-*b'*]dithiophene Diimides: Effects of Substituents. *Molecules*, 2016, 21, 981-994. (査読有り)
7. Masahiro Nakano*, Kazuo Takimiya*; Sodium Sulfide-Promoted Thiophene-Annulations: Powerful Tools for Elaborating Organic Semiconducting Materials. *Chemistry of Materials*, 2017, 29, 256-254. (査読有り)
8. Masahiro Nakano*, Masanori Sawamoto, Mizue Yuki, Kazuo Takimiya*; *N,N*-Unsubstituted Naphthodithiophene Diimide: Synthesis and Derivatization via *N*-Alkylation and -Arylation. *Organic Letters*, 2016, 18, 3770-3773. (査読有り)
9. Johan Hamonnet, Masahiro Nakano*, Kyohei Nakano, Hiroyoshi Sugino, Kazuo Takimiya*, Keisuke Tajima; Bis(naphthothiophene diimide)indacenodithiophenes as Acceptors for Organic Photovoltaics, *Chemistry of Materials*, 2017, 29, 9618-9622. (査読有り)
10. Wangqiao Chen, Masahiro Nakano*, Kazuo Takimiya*, Qichun Zhang; Selective thionation of naphtho[2,3-*b*] thiophene diimide: tuning of the optoelectronic properties and packing structure. *Organic Chemistry Frontiers*, 2017, 4, 704-710. (査読有り)
11. Masahiro Nakano*, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya*; Control of Major Carriers in an Ambipolar Polymer Semiconductor by Self-Assembled Monolayers. *Advanced Materials*, 2017, 29, 1602893. (査読有り)
12. Yang Wang, Masahiro Nakano*, Tsuyoshi Michinobu, Yasuhiro Kiyota, Takehiko Mori, Kazuo Takimiya*; Naphthodithiophenediimide-Benzobisthiadiazole-Based Polymers: Versatile n-Type Materials for Field-Effect Transistors and Thermoelectric Devices. *Macromolecules*, 2017, 50, 857-864. (査読有り)

[学会発表](計 13 件)

1. Masahiro Nakano, Kazuo Takimiya, Control of Major Carriers in an Ambipolar Semiconducting Polymer by Self-Assembled Monolayers, 14th International Conference on Organic Electronics, 2018
2. 中野正浩、瀧宮和男, チオフェン縮環ペリレンジイミドの開発と有機半導体材料への応用、第 45 回典型元素討論会、2018
3. Masahiro Nakano, Johan Hammonnet, Kazuo Takimiya, Thiophene-Fused Naphthalenediimides: Useful Building Blocks for electron Deficient π -Conjugated Materials, CNRS & JSPS Project, the 2nd Discussion Meeting, 2017
4. Masahiro Nakano, Johan Hammonnet, Wangqiao Chen, Kazuo Takimiya, Thiophene-Fused Naphthalenediimides: Useful Building Blocks for the Development of Semiconducting Materials with Strong Electron Affinity, CNRS & JSPS Project, the 1st Kickoff Meeting, 2017
5. 中野正浩, 瀧宮和男, 有機両極性半導体の開発と自己組織化単分子膜を用いたキャリア種制御, JIEP 最先端実装技術シンポジウム 2017 (招待講演), 2017
6. 中野正浩, 瀧宮和男, 自己組織化単分子膜を用いた両極性半導体のキャリア種制御, 日本

- 化学会年次大会, 2017年03月16日~2017年03月19日
7. Masahiro Nakano, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Control of Major Carriers in an Ambipolar Semiconducting Polymer by Self-Assembled Monolayers, ICSM 2016 (国際学会), 2016年06月26日~2016年07月01日
 8. Masahiro Nakano, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Control of Major Carriers in an Ambipolar Semiconducting Polymer by Self-Assembled Monolayers, 2016 ICFPE (国際学会), 2016年09月06日~2016年09月08日
 9. 中野正浩, Ji-Hoon Kim, Chen Wangqiao, 尾坂格, 瀧宮和男, ナフトチオフェンジイミド (NTI)の開発とn型有機半導体材料への応用, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年09月13日~2016年09月16日
 10. Masahiro Nakano, Ji-Hoon Kim, Kazuo Takimiya, Thiophene-fused Naphthalene diimides: Synthesis, Electronic Properties, and Applications, 第12回日中有機半導体会議 (国際学会), 2016年10月17日~2016年10月18日
 11. Masahiro Nakano, Ji-Hoon Kim, Kazuo Takimiya, Thiophene-fused Naphthalene diimides: Synthesis, Electronic Properties, and Applications, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2016年11月27日~2016年12月02日
 12. Masahiro Nakano, Kazuo Takimiya, Control of Major Carriers in an Ambipolar Polymer Semiconductor by Self-Assembled Monolayers, CEMSupra workshop 2016, 2016年12月05日~2016年12月06日
 13. 中野正浩, 金志勲, Chen Wangqiao, 瀧宮和男, チオフェン縮環ナフタレンジイミドを用いたn型半導体材料の開発, 第42回有機典型元素化学討論会, 2016年12月08日~2016年12月10日

〔図書〕(計 1件)

有機両極性半導体を用いた相補型デジタル回路 材料開発とデバイスの低消費電力化、クリーンテクノロジー2018年3月号(解説記事)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。