

有機 CMOS 集積回路を構成する 高性能・高安定な塗布型有機半導体の創製

(東大院新領域¹・JST CREST²) ○岡本敏宏^{1,2}

Development of High-performance, Highly Stable and Solution-processable Organic Semiconductors for Organic CMOS Integrated Circuits (¹*Material Innovation Research Center (MIRC) and Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The Univ. of Tokyo*, ²*CREST, JST*) ○Toshihiro Okamoto,^{1,2}

The development of practical organic semiconductors (OSCs) for OFETs paves the way to next-generation organic-based electronics. Toward this goal, OSCs should meet the following requirements: 1) high carrier mobility, 2) high chemical stability, 3) appropriate solubility in organic solvents for solution processes, and 4) thermal durability for device usage environment. Our group has demonstrated a unique and innovative molecular design strategy for p-type and n-type OSCs. For p-type OSCs, conceptually new bent-shaped π -cores introduce effective intermolecular orbital overlaps between the prominent sulfur atoms and suppression of molecular vibrations by their shape, leading high carrier mobility. Furthermore, suppressing intermolecular vibrations should also contribute to the thermal stability of the aggregated form and high thermal durability of the device. For n-type OSCs, newly developed nitrogen-containing perylene diimides, BQQDIs, realize effective intermolecular interactions via multi-site hydrogen bond and resulting high performance such as high mobility and high thermal durability. Thus, high performance p-type and n-type OSCs could realize high-end organic electronics such as CMOS logic circuits.

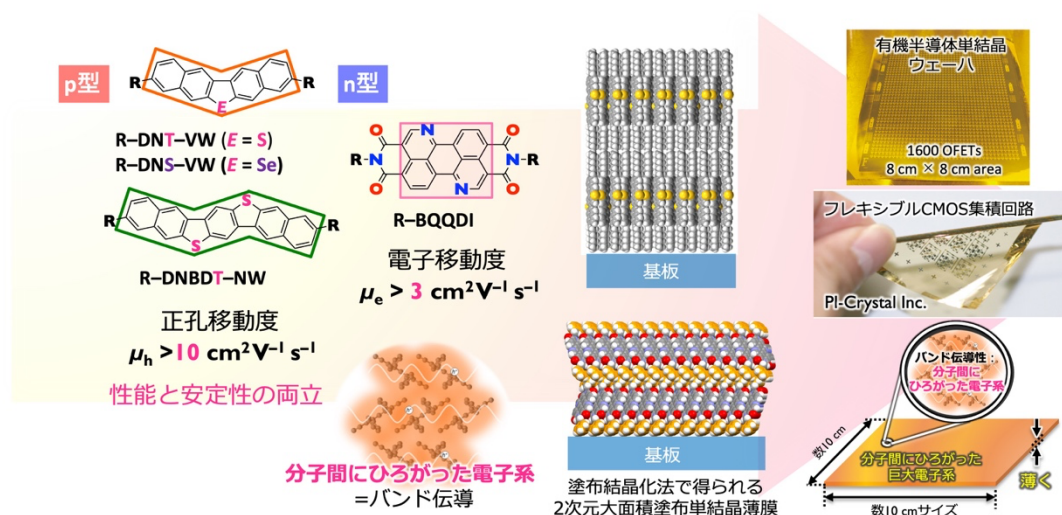
Keywords : *Organic Semiconductors; High Carrier Mobility; Single Crystalline Thin-Film; Solution-Process; Band Transporting Materials*

π 電子系分子の集合体である有機半導体を用いた有機エレクトロニクスは、人との親和性が高く、電子機器などの生産に大規模装置を必要としないため、従来のシリコンベースの半導体技術では実現困難な新しい価値の創造が大いに期待される。講演者は、有機半導体の開発において、キャリア移動度（以下、移動度と略す）の半導体性能のみならず、材料自身の特性として熱や大気などの環境ストレスに対する安定性などの付加価値を創出している。また、有機半導体の最高性能を引き出すための塗布結晶化法についても研究を展開している。以下にそれぞれについてまとめた。

【高性能かつ高安定性な塗布型有機半導体の開発】 講演者は、キャリアが波のように伝搬するバンド伝導の理論に立脚した分子設計による有機半導体の高移動度化を実証してきた。バンド伝導理論によれば、緩和時間を長くすることと有効質量を小さくすることが移動度の向上に繋がる。前者は分子間振動の抑制、後者は分子間の軌道の重なりが増大に関連する。講演者は、独自の分子設計を展開し、(1) 分子間振動の抑制と分子間の軌道の重なりを増大を同時に達成するために、伝導を担う π 電子系コア（以下、 π コアと略す）へ「分子屈曲」という新概念を採用した第 1 世代屈曲型 π コアの V 字型分および N 字型 p 型有機半導体群、(2) (1) に加えて、分子間振動の影

響の低減を指向した特異な分子軌道形態を有する第2世代屈曲型 π コアの Zig-zag 型 p 型有機半導体群、(3) 水素結合などの積極的な分子間相互作用を導入した含窒素 π コアをもつ n 型有機半導体群、(4) (1) - (3) に対して、置換基によって集合体構造を最適化した有機半導体群 などを開発した。これらの開発にあたり、設計した分子群を高収率かつ数 10 g スケールで合成可能な合成法の開発から始まり、高純度化のための精製法の開発、単結晶および粉末 X 線構造解析を用いた集合体構造データの取得、得られた構造データに基づいた伝導計算、熱や大気下における安定性評価等を行った。さらに、有望な分子について、塗布結晶化法により単結晶薄膜を作製し、トランジスタにおける移動度および大気、熱、バイアスストレスに対するデバイス安定性を評価した。また、ホール効果から伝導挙動の解明も行った。これらの戦略的研究によって、高移動度、化学的かつ熱的な高安定性、塗布結晶化プロセス性、デバイス駆動時における環境ストレスに対する耐久性を有し、産業応用に適した高性能かつ高安定性 p 型および n 型有機半導体の開発に世界にさきがけて成功した。

【有機半導体のための塗布結晶化法の開発】 有機半導体の最高性能を引き出すためには、結晶粒界のない単結晶が理想である。さらに、有機半導体を用いた次世代エレクトロニクス今後の展開を鑑みると、大面積かつ薄膜の単結晶がより理想的であり、学術研究および産業応用において重要である。これらを実現すべく、講演者は、前述の p 型および n 型有機半導体群に導入する置換基の最適化に加えて、各々の有機半導体に最適な塗布溶媒の選定および開発を行った。また、大面積結晶化法により、伝導を阻害する電荷トラップの少ない良質な界面を有する p 型および n 型有機半導体からなる大面積単結晶薄膜の創製に成功した。これにより、有機 CMOS 集積回路や歪み・温度・振動センサーなどの実デバイスの作製を可能にした。



1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9083-9096. 2) *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 15897. 3) *Sci. Adv.*, **2018**, 4, eaao5758-1/7. 4) *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 4546-4551. 5) *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 6392-6397. 6) *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eaaz0632. 7) *Acc. Chem. Res.*, accepted.