



報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

## 水を自由に出し入れする有機半導体スポンジの作製 ～水の吸脱着にともなう電子伝導度とイオン伝導度のスイッチング～

### 【発表のポイント】

- 結晶構造を保持したまま水の可逆な出し入れが可能な n 型有機半導体材料 (注1) の作製に成功した。
- 水に対して不安定であった n 型有機半導体が、水の存在により優れた性能を示すことを見出した。
- 水の出し入れに伴う電子伝導性とイオン伝導性のスイッチングに成功した。

### 【概要】

水の存在する場所で安定なデバイス動作を可能とする有機材料は極めて希です。東北大学多元物質科学研究所の大学院生 阿部春花氏、芥川智行教授、京都大学の関修平教授らの研究グループは、イオン性ナフタレンジイミド誘導体を用いて、有機結晶であるにもかかわらず堅牢な結晶格子を有する n 型有機半導体材料を作製する事に成功しました。本材料は、水の存在下で高い電子移動度を示し、可逆な水の出し入れにより、電子伝導性とイオン伝導性のスイッチング現象を示しました。有機半導体に対する水の吸収が、その性能を向上させる従来材料とは逆の物性応答を示す興味深い材料の創製は、生体における水分のセンシングなど、有機エレクトロニクス of 新たな応用の可能性を広げる研究結果です。

本研究の成果は米国現地時間の 8 月 7 日、学術誌 *ACS Applied Materials & Interfaces* に掲載されました。

本研究は、科研費基盤研究 (A) JP19H00886 および JST CREST 研究 JPMJCR18I4 による成果です。

## 【背景】

有機材料は、化学的な手法による材料設計の自由度が高く、多彩な配列様式を有する分子集合体とその機能設計ができます。これは、無機材料と比較して、有機材料の結晶格子のエネルギースケールが多岐にわたっているためです。一方で、弱い分子間力により支配される有機結晶の格子は、その熱安定性と化学的安定性が低くなり、結果、多くの有機電子材料が酸素や水の存在下で性能が劣化します。特に、電子をキャリア（注2）とするn型有機半導体材料は、水の存在が電子に対するトラップサイト（注3）として働くため、水の存在する場所で安定なデバイス動作を可能とする有機材料は極めて希です。ホールをキャリアとするp型有機半導体材料では、硫黄原子を多数含む $\pi$ 共役分子（注4）において、大気圧下での安定なデバイス動作を可能とする有機材料が開発されているのに対し、n型半導体材料に関しては有効な分子設計指針が存在しません。

## 【研究手法と成果】

結晶中で有機分子の間に働く分子間相互作用は、最も強い静電相互作用から中程度の水素結合相互作用、弱いvan der Waals相互作用（注5）と、そのエネルギースケールに多用性があります。本研究グループでは、最もエネルギーの高い静電相互作用に着目し、結晶の格子エネルギーを大きくした有機結晶を作製し、水の影響を受けにくいn型有機半導体材料を開発しました。高い熱的安定性と結晶格子への可逆な水の出し入れに伴う興味深い伝導度スイッチング現象を見出しました。

電子を受け取り易い性質を持つn型有機半導体材料に、アニオン性のプロピオネート基を導入したPCNDI<sup>2-</sup>分子（図1）を合成し、そのカリウム（K<sup>+</sup>）塩の結晶を作製しました。これは、塩（NaCl）やKClと同様なイオン性結晶であり、K<sup>+</sup>カチオン-アニオン間の強いクーロン力により結晶格子が構成されていました。その結晶構造の特徴は、PCNDI<sup>2-</sup>の $\pi$ 平面が二次元的に相互作用した電子伝導層とプロピオネートアニオンとK<sup>+</sup>により強固に結合した静電ネットワーク層が交互に配列していました（図1）。興味深い事に、静電ネットワーク層には、水分子を可逆に出し入れすることが可能であり、これは298 KにおけるH<sub>2</sub>O分子の吸着等温線から確認できました。また、結晶の熱的安定性は、その分解温度が500 K以上であり、有機材料としては非常に高い安定性を示しました。この水の可逆な出し入れは結晶構造を破壊する事なく起こり、何度でも水を出し入れする事が可能です。水の存在は、一般的にはn型半導体材料の電子移動度を大きく低下させますが、今回の結果では、結晶の電子移動度は水の吸着により0.04から0.28 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>へと約1桁程度も大きくなりました（図2）。さらに、K<sup>+</sup>イオン伝導性を評価したところ、水の吸着に伴い3.4×10<sup>-5</sup> から 4.7×10<sup>-7</sup> Scm<sup>-1</sup>とイオン伝導性が2桁も低下する事がわかりました。電子とイオンの移動度が、水の出し入れに対して可逆にその大小関係をスイッチングさせる材料である事を見出しました。

### 【本研究の意義、今後への期待】

水に対する高い安定性と優れた電子移動度を示すn型有機半導体材料の開発は、従来のデバイス作製手法を簡略化でき、グローボックス（注6）などの設備を必要としません。水を完全に除去した環境におけるデバイス作製を必要としない事から、有機エレクトロニクス応用範囲が飛躍的に広がると期待できます。また、水の出し入れに伴う電子-イオン輸送特性のスイッチングは、これまでに多くの報告がある水の吸着材料とは異なり、外部環境の変化により多様な応答を示す多重機能性の創製の視点からも興味深い結果となっています。今後、水に限らずいろいろな分子を可逆に結晶中に出し入れし、その電気的特性が変化する超高感度分子センサなどへの応用が期待できます。

### 【論文情報】

タイトル：Switching of Electron and Ion Conductions by Reversible H<sub>2</sub>O Sorption in n-Type Organic Semiconductor

著者：Haruka Abe, Ayumi Kawasaki, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Wakana Matsuda, Shu Seki, and Tomoyuki Akutagawa

掲載誌：ACS Applied Materials & Interfaces

DOI：10.1021/acsami.0c09501

### 【用語説明】

注1. n型有機半導体材料

固体中の電気伝導性の発現に必要な電荷が電子である有機材料です。

注2. キャリア

固体中で、電気伝導性の発現に必要な電荷を運ぶ粒子の事であり、n型半導体における電子、p型半導体におけるホール、電荷を帯びたイオンなどがキャリアになる事ができます。

注3. トラップサイト

固体中の電子は、分子が互いに相互作用することにより形成したバンド構造に支配され、電子が自由に運動する事で伝導性を示します。水分子や酸素が存在すると、電子やホールはその動きを制約され、自由に動けなくなります。結果、固体伝導性は大きく低下し、デバイス特性を大幅に低下させます。

注4.  $\pi$ 共役分子

炭素や硫黄・窒素・酸素などのヘテロ元素が、互いに二重結合と単結合で交互につながった分子であり、その $\pi$ 電子が固体中で自由に動き回ることによって、導電性や発光性などの性質を示します。トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンスや太陽電池などの電子デバイスの材料として用いられています。

注5. van der Waals相互作用

分子間に働く弱い引力または反発力で、双極子-双極子相互作用、双極子-誘起双極子相互作用やロンドン分散力（誘起双極子-誘起双極子相互作用などを起源とする分子間力です。

注6. グローボックス

外気と遮断された環境で作業を可能とする、内部に手だけが入られるよう設計された密閉容器です。ボックスの内部を真空にしたり不活性ガスで置換できるために、水や酸素を除いた環境で結晶やデバイスの作製を可能とする装置です。

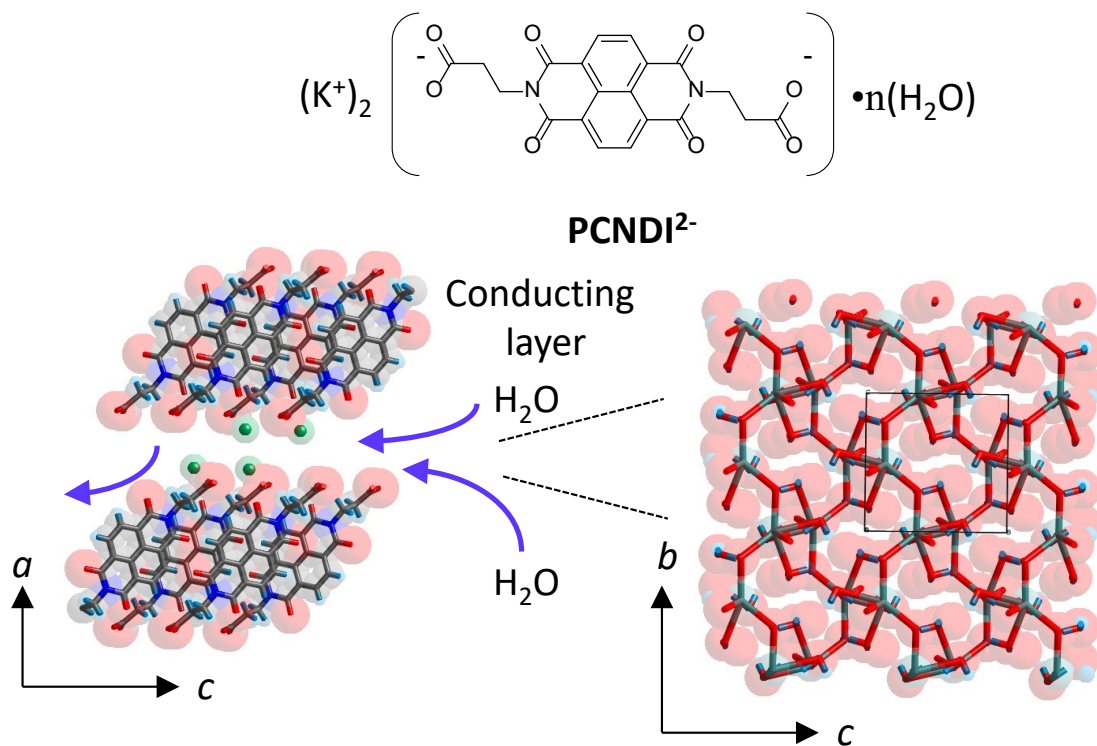


図 1 (K<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(PCNDI<sup>2-</sup>)·n(H<sub>2</sub>O)の分子構造（上）と結晶構造（下）。結晶構造の *b* 軸投影図と PCNDI<sup>2-</sup>が形成す二次元伝導層（左下）。伝導層間に存在するカチオン-アニオン静電ネットワークと水 H<sub>2</sub>O 分子の可逆的な吸脱着（左下）。

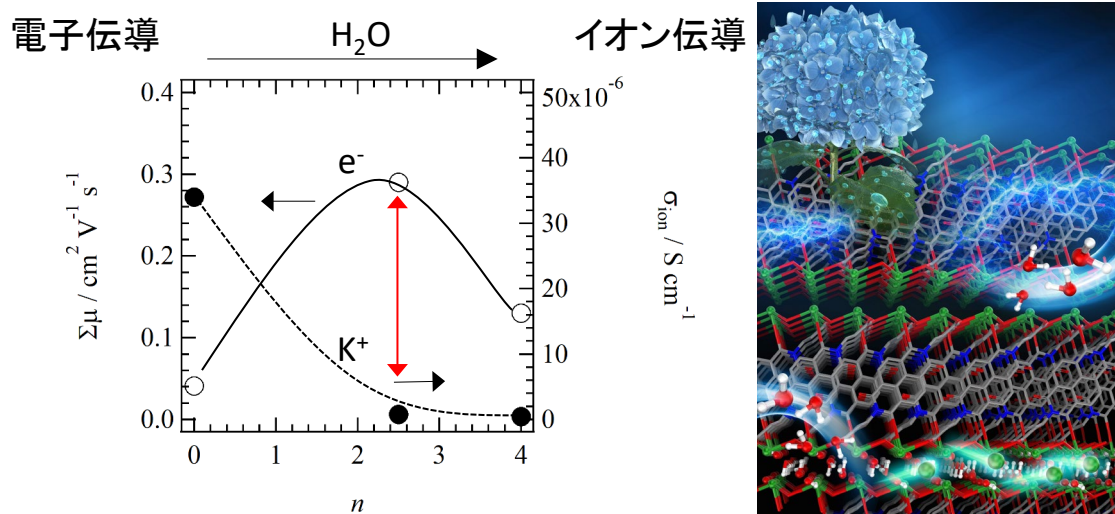


図 2 H<sub>2</sub>O 分子の二次元層に対する可逆な出し入れに伴う電子移動度（左軸）とイオン伝導性（右軸）の変化を示しています。水分量  $n=2.5$  の時に電子伝導性が最大になり、逆にイオン伝導性が最小となる事から、 $n$  に依存した電子-イオン伝導スイッチングが観測されました。

**【問い合わせ先】**

（研究に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

担当: 芥川 智行 (あくたがわ ともゆき)

電話: 022-217-5653

E-mail: akutagawa@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話: 022-217-5198

E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp