

秩序と乱れが共存した高性能な液晶性有機半導体を開発 — 電子回折により液晶が凍結した分子配列構造を確認 —

1. 発表者：

井上 悟（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 特任研究員）
長谷川 達生（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 教授）
米倉 功治（理化学研究所 放射光科学研究センター 生体機構研究グループ
グループディレクター／東北大学 多元物質科学研究所 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ 置換基効果により分子配列の秩序と乱れが共存した高性能な液晶性有機半導体（注1）を開発
- ◆ クライオ電子顕微鏡（注2）を用いた電子回折により極薄な液晶凍結層のフル構造解析に成功
- ◆ 半導体と液晶が融合したソフトマターエレクトロニクスへの展開に期待

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻の井上 悟 特任研究員、長谷川 達生 教授、理化学研究所 放射光科学研究センターの米倉 功治 グループディレクターらは、分子配列の秩序と乱れが共存した高性能な液晶性有機半導体を開発し、その極薄膜が液晶凍結状態であることを、クライオ電子顕微鏡を用いた電子線結晶構造解析（注3）により捉えることに成功しました。

液晶は、棒状分子の長軸（長手方向）の配向秩序と横方向の配列の乱れが共存した固体と液体の中間状態で、多種の分子材料で発現し、それらの特有な分子の配向性が液晶表示素子として幅広く利用されています。近年、類似の棒状分子により高性能な有機半導体が得られ、またこれらの多くが高温で液晶相に変化することが明らかとなっており、液晶が持つ優れた機能を有機半導体の高度化のために積極的に活用する研究が注目されています。しかし、これら半導体のデバイス性能は液晶状態では著しく低下することが課題となっていました。本研究では、有機半導体分子の置換基に多彩な制御を施す高度な分子設計をもとに、高性能な液晶性有機半導体の開発に成功しました。さらに、得られた液晶性有機半導体の内部で分子配列の秩序と乱れが共存する様子を、最先端のクライオ電子顕微鏡を用いた電子線構造解析技術により捉えることに成功しました。

本研究により、柔らかな液晶状態において高いデバイス性能を示す有機半導体を用いた、新たなソフトマターエレクトロニクスへの展開が期待されます。

本研究成果は、2021年12月22日（米国東部時間）に米国科学誌 *Chemistry of Materials* オンライン版に掲載されます。

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（21H04651）、基盤研究 B（19H02579）、基盤研究 C（21K05209）、JSPS 新学術研究領域（19H053121）による支援を受けて行いました。

4. 発表内容：

① 研究の背景

有機半導体は、シリコンなどの既存の無機半導体とは一線を画する、軽い・柔らかい・塗れるという特長を有しています。これらの特長により電子デバイスの軽量化・ウェアラブル化や製造の省資源化が可能で、人間と情報が高度に融合した未来社会（Society 5.0）や持続可能な開発目標（SDGs）などの要請に応える次世代半導体材料として期待されています。有機半導体を用いた電子デバイスには、有機 EL や有機太陽電池に加えて、基本的なスイッチング素子の一種である有機 TFT（注4）があります。近年、塗布による TFT 構築に適した塗布型有機半導体の開発と、これらを先進的な印刷技術と組み合わせるデバイス技術が著しく進化しています。

有機 TFT では、有機半導体とゲート絶縁層の界面に沿ってキャリア輸送が生じる（注5）ことから、その高性能化には、構成分子が層状に自己集積する性質（層状結晶性）を強化し、かつ層内方向に沿ったキャリア輸送を高効率化することが求められます。これには横つながりに配列しやすい棒状分子の設計が鍵となりますが、一方でこれら棒状分子材料の多くは、高温では、分子の長手方向の配向秩序は保ちつつ、層に沿った方向の配列秩序が乱れた液晶相に転移する挙動を示します。以上の特徴から、液晶が持つ配向制御機能を有機半導体層の構築や機能化のため積極的に活用することが期待されています。しかし、乱れを含む液晶相内の分子配列構造を調べることは難しく、また液晶相ではデバイス性能が著しく劣化することなどが課題となっていました。

② 研究の経緯

塗布により優れた電子デバイスを構築するプリンテッドエレクトロニクスの実現に向けて、本研究グループでは、塗布型有機半導体の分子設計と開発、および製膜・デバイス化技術の開発に取り組んでいます。特に高性能な塗布型有機半導体として、キャリア輸送のもととなる剛直なパイ電子骨格（注6）を、柔軟なアルキル基などで非対称に置換した棒状分子に焦点を当てた分子開発を進めています。これら非対称な棒状分子の多くは、分子の向きが同じ向きに揃った分子層と反対向きに揃った分子層が対をなし、これらが互い違いに積層した2分子膜型構造を形成することが明らかになっています。特に2分子膜型構造の形成によって、高い層状結晶性と飛躍的に優れた TFT 性能を示す有機半導体が得られることが、最大のメリットとなっています。

これら分子材料開発を進めるなかで、パイ電子骨格を、アルキル基に加えて、回転自由度を持つ新たな置換基を結合させた非対称棒状分子を開発したところ（図1A）、層状性がさらに強化され、かつ液晶相との関連を強く示唆する性質が見られることが分かりました。ただし、著しい層状性により、分子レベルの厚み（数十～数百ナノメートル程度）の超極薄な結晶のみが得られるため、従来の X 線を用いた構造解析は困難でした。そこで、X 線に比べ十万倍程度強く原子に散乱される性質を持つ電子線を用いた構造解析を試みました。近年、タンパク質の構造解析の成功によってクライオ電子顕微鏡を用いた電子線構造解析技術の開発が大きく進展し、生命科学分野だけでなく物質科学分野での本格的な活用が期待されています。この技術を用いて、前記の超極薄試料の結晶構造解析を試みた結果、隣接する分子どうしのパイ電子骨格の層状配列秩序が保たれつつ、分子長軸の向きが層の上下方向に完全にランダムとなる液晶性有機半導体（図1B）であることが明らかになりました。以上の分子配列構造に対する置換基の効果や、これらを用いた有機 TFT の性能などを詳しく調べることにより、今回の成果が得られました。

③ 研究内容

今回開発した有機半導体・PE-BTBT- C_n は、優れた半導体を与えるパイ電子骨格である BTBT 骨格の両端に、分子長軸周りの回転自由度を持つフェニルエチニル (PE) 基とアルキル ($-C_n$) 基をそれぞれ連結した分子構造からなっています (図 1 A)。特に、アルキル基を PE 基とほぼ同じ長さのヘキシル基 ($n=6$) にしたとき、層状性が著しく高く、かつこれより長いアルキル基を用いた場合と比べ、熱的特性やデバイス性能が異なる挙動を示すことが分かりました。ただし、高い層状性のため図 2 B に示す超極薄単結晶にしかならないことから、従来の X 線回折測定では十分な回折強度を得ることができず、その結晶構造解析は困難でした。

今回用いたクライオ電子顕微鏡では、透過型電子顕微鏡 (TEM) による試料配置はそのまま、超極薄単結晶からの電子線の回折像を観測することができます (図 2 A)。用いた超極薄単結晶は、塗布型半導体を有機溶媒に溶かして得た溶液を TEM 用グリッド基板に滴下するだけというごく簡便な方法により得られ、これを測定に用いました (図 2 B)。結晶の厚みは X 線回折に必要な厚みの百分の一以下 (百ナノメートル程度) でしたが、非常に明瞭かつ多数の回折点からなる回折像が得られることが分かりました (図 2 C、D)。

得られた回折データを用いて結晶構造解析を行ったところ、従来にない特徴的な分子配列構造が得られていることが明らかになりました。そこでは、パイ電子骨格は乱れることなく層状ヘリンボーン型の分子配列構造を形成している一方で、分子長軸の向きは層の上下方向で完全にランダムであり、構造解析には PE 基とアルキル基が等確率で出現する構造として得られることが分かりました (図 1 B)。その一方で、アルキル基がヘキシル基 ($n=6$) よりも長い場合 ($n=8, 10, 12$) は、従来と同様の 2 分子膜型ヘリンボーン構造をとり、分子長軸の向きは分子層ごとに同一で、PE 基とアルキル基はそれぞれに分離した層として整然と並んでいることが明らかになりました。結晶学において「構造の乱れ」を意味する「ディスオーダー (disorder)」から、上記の新たな分子配列構造をディスオーダー型層状ヘリンボーン (*d*-LHB; disorder layered herringbone) 構造と名づけました。

図 3 に、*d*-LHB 構造をとる PE-BTBT- C_6 と、従来の 2 分子膜型ヘリンボーン構造をとる PE-BTBT- C_{10} について、示差走査熱量測定 (注 7) により測定した熱特性の結果と、粉末 X 線回折 (注 8) のデータを併せ示します。2 分子膜型ヘリンボーン構造をとる PE-BTBT- C_{10} の場合 (図 3 A 下) は、高温約 116 °C、148 °C、214 °C において、それぞれ明瞭な吸熱ピークが観測されています。このうち最も低温側 (116 °C) に見られる吸熱ピークは、他の同構造をとる有機半導体からの類推によりスメクティック E 液晶相 (注 9) への転移によるものと考えられます。その一方、*d*-LHB 構造をとる PE-BTBT- C_6 では、約 186 °C と約 228 °C において明瞭な吸熱ピークが見られますが、PE-BTBT- C_{10} で見られた最も低温側の吸熱ピークは消失していることが分かりました。これらの相の分子配列構造の相関を調べるため、PE-BTBT- C_6 の室温の *d*-LHB 構造と、PE-BTBT- C_{10} の高温のスメクティック E 相の粉末 X 線回折データを比較したところ、これらは類似の構造秩序からなると考えられました (図 3 B)。これより、PE-BTBT- C_6 で見られる *d*-LHB 構造は、非対称棒状分子による有機半導体でしばしば見られるスメクティック E 相が、室温で凍結され現れた構造であると結論されます。スメクティック E 相の分子配列構造は、分子層内における並進運動や配列乱れのためこれまで明らかではなかったのですが、これに類似した *d*-LHB 構造の同定により、初めて捉えることができたと言えます。

以上で示した *d*-LHB 構造は、優れた TFT 特性を実現する鍵となるパイ電子骨格間の層状配列秩序を保持することから、半導体性と液晶が持つ柔らかな性質を兼ね備えていると期待できます。*d*-LHB 構造を示す PE-BTBT- C_6 単結晶を用いた有機 TFT を作製しその特性を調べたとこ

ろ（図4）、キャリア移動度（注10）は $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、従来の液晶性有機半導体と比べて格段に高い性能を示すことが明らかになりました。液晶相の持つ構造秩序の乱れは、通常は有機TFTのキャリア輸送性には不利に働きますが、今回開発したPE-BTBT-C₆のd-LHB構造は、液晶性を保ちながらも、パイ電子骨格どうしの配列秩序により高いキャリア輸送性が保たれる点に特徴があります。このような高性能な液晶性有機半導体の開発は、液晶が持つ優れた機能を有機半導体の高度化に向けて活用するソフトマターエレクトロニクスの展開に向けた基盤になると考えられます。

④ 今後の予定

今回得られた液晶状態の制御を可能にする分子設計指針にもとづき、多彩な液晶性有機半導体の開発をさらに進展させていく計画です。以上をもとに、液晶状態の活用により層状分子配列構造を高度に制御する試みを進め、柔らかな液晶状態で高性能を示す半導体によるソフトマターエレクトロニクスの展開を進めていきます。また今回有用性を実証した電子線による結晶構造解析技術の整備をさらに進め、構造解析の容易でない層状分子材料の分子配列構造の評価に不可欠な新たなツールとして確立し、普及に取り組む計画です。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Chemistry of Materials*（オンライン版：12月22日（米国東部時間）掲載予定）

論文タイトル：Emerging Disordered Layered-Herringbone Phase in Organic Semiconductors
Unveiled by Electron Crystallography

著者：Satoru Inoue*, Kiyoshi Nikaido, Toshiki Higashino, Shunto Arai, Mutsuo Tanaka, Reiji Kumai, Seiji Tsuzuki, Sachio Horiuchi, Haruki Sugiyama, Yasutomo Segawa, Kiyofumi Takaba, Saori Maki-Yonekura, Koji Yonekura, Tatsuo Hasegawa*

DOI番号：10.1021/acs.chemmater.1c02793

6. 注意事項：

日本時間12月23日（木）午前2時（米国東部時間：12月22日（水）午前12時）以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

<研究に関すること>

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

特任研究員 井上 悟（いのうえ さとる）

Tel：03-5841-7757

E-mail：satoru.inoue@ap.t.u-tokyo.ac.jp

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

教授 長谷川 達生（はせがわ たつお）

Tel：03-5841-6841

E-mail：t-hasegawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp

理化学研究所 放射光科学研究センター 利用技術開拓研究部門 生体機構研究グループ
グループディレクター 米倉 功治（よねくら こうじ）

(理化学研究所 科技ハブ産連本部 バトンゾーン研究推進プログラム
理研-JEOL 連携センター 次世代電子顕微鏡開発連携ユニット ユニットリーダー
東北大学 多元物質科学研究所 教授)
E-mail : yone@spring8.or.jp

<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
嶋林 ゆう子 (しまばやし ゆうこ)
Tel : 03-3512-3531 FAX : 03-3222-2066
E-mail : crest@jst.go.jp

<報道担当>
東京大学 大学院工学系研究科 広報室
Tel : 03-5841-0235 FAX : 03-5841-0529
E-mail : kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp

理化学研究所 広報室 報道担当
E-mail : ex-press@riken.jp

科学技術振興機構 広報課
Tel : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432
E-mail : jstkoho@jst.go.jp

東北大学 多元物質科学研究所 広報情報室
Tel : 022-217-5198
E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

8. 用語解説 :

(注1) 有機半導体 :
炭素・水素・酸素などから構成される半導体材料。軽量・しなやか・有機溶媒に溶かせるという特長を有し、ファンデルワールス力で凝集することで固体を形成する。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2) クライオ電子顕微鏡 :
液体窒素 (-196℃) 冷却下で試料に対して電子線を照射し、試料を観察することのできる装置。試料に電子線を照射し、透過した電子線の強度から試料の構造や電子状態を観察するタイプの電子顕微鏡を透過型電子顕微鏡 (TEM) といい、これを低温で使用方法。クライオ電子顕微鏡を用いたタンパク質の立体構造を精密に解析する手法開発を通して近年急速に技術革新が進んでおり、解析手法の開発に貢献した海外の研究者 3 人が 2017 年にノーベル化学賞を受賞している。

(注3) 電子線結晶構造解析 :

結晶に電子線を照射すると、電子は試料を透過する際に散乱される。その際に生じる回折パターンから結晶中での原子・分子の配列構造を決定する手法。本研究ではクライオ電子顕微鏡を用いて、電子線による回折パターンを観測している。

(注4) 有機 TFT :

基板・電極・絶縁層・半導体を積層して作製される、電流のオンオフを電圧の切り替えにより制御する基礎的なスイッチング素子。ディスプレイの画素制御回路などに用いられる。

(注5) ゲート絶縁層・キャリア輸送 :

有機 TFT における部材の一つ。半導体に対して絶縁層越しに電圧を印加すると、絶縁層・半導体界面に電荷（キャリア）が誘起され、これがデバイス中を流れることで電流が流れる。

(注6) パイ電子骨格 :

二つの炭素原子などが多重結合（二重あるいは三重）を形成するとき、2原子間の電子軌道の重なりで形成される σ （シグマ）結合に加え、 σ 結合面と垂直方向な電子軌道の重なりによる π （パイ）結合が形成される。 π 結合に関わる電子を π 電子と呼ぶ。単結合と多重結合が交互に現れる系（共役系と呼ぶ）では、 π 電子が分子面全体に広がることで分子全体のエネルギーが安定化しており、こうした共役系を有する分子骨格を π 電子骨格と呼ぶ。

(注7) 示差走査熱量測定 :

物質の熱容量を測定する分析手法の一つ。測定試料を基準物質と同時に加熱・冷却し、状態変化に伴う吸熱・発熱量の変化をセンサーにより計測することで液晶相転移や融解温度・熱容量を測定することができる。

(注8) 粉末 X 線回折 :

粉末試料に X 線を照射し、散乱した X 線の回折パターンから物質の同定や配向性を調べる分析手法。

(注9) スメクティック E 液晶相 :

液晶性を示す棒状分子が、分子長軸を平行に配列して層を形成している液晶（スメクティック液晶）の一つで、分子層を形成する分子が長方形の配置をとり、かつ層間にも秩序性を持った液晶相。

(注10) キャリア移動度 :

有機 TFT において、絶縁層・半導体界面に誘起されるキャリアの、半導体中での移動のしやすさを示す量。

9. 添付資料 :

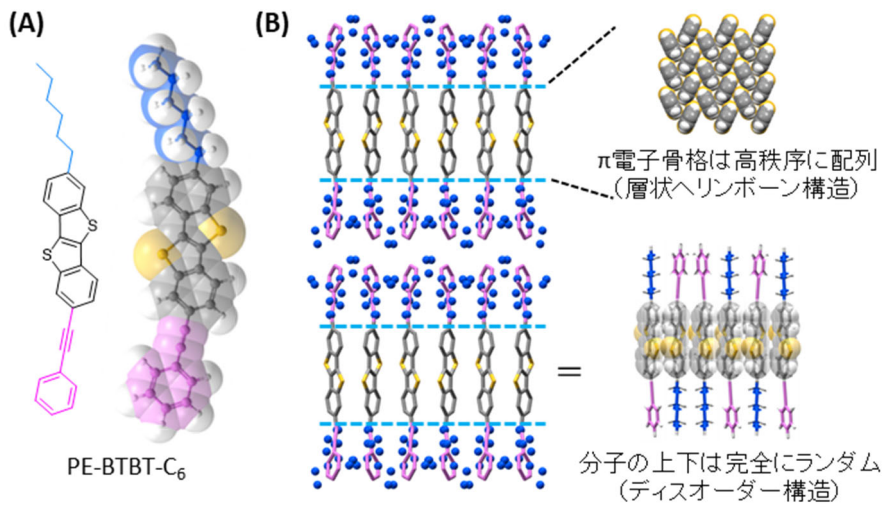


図1 有機半導体の分子構造とディスオーダー型層状結晶構造

(A) : 新たに開発した有機半導体 (PE-BTBT-C_n) の化学構造とファンデルワールス半径を用いた空間充填モデル。炭素原子を青で示した部位がアルキル基、紫で示した部位がフェニルエチニル基。

(B) : 結晶構造解析によって得られたディスオーダー型層状ヘリンボーン構造の構造秩序。分子長軸の配向方向が積層の上下方向に対して完全にランダムに配置されているため、図中、水色の点線を境界にしてパイ電子骨格が特定の座標に高秩序に配列した層と、置換基がディスオーダー (図中、青と紫で示した原子位置に、結晶全体で見た時にはちょうど 1:1 の割合になるようにランダムに置換基が配置された状態) した層とで結晶構造が形成される。1分子を局所的に見れば、必ずどちらかの方位に分子が配向しているが、どちらに配向しているかを決定することができない結晶である。

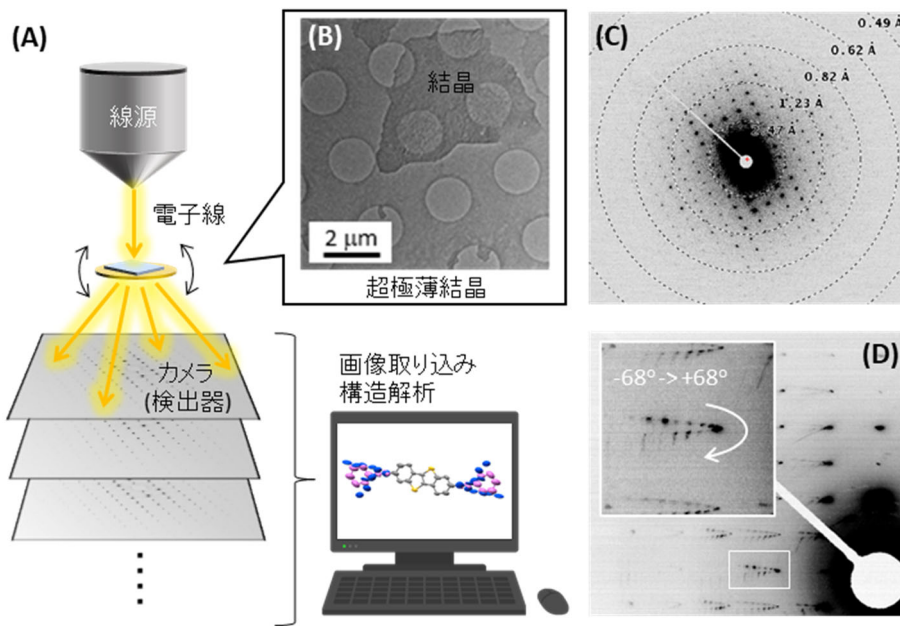


図2 電子回折測定系の模式図と測定に使用した極薄結晶、および測定によって得られた回折像

(A) : 今回用いたクライオ電子顕微鏡の電子回折系の模式図。線源から極薄結晶に電子線を照射し、散乱した電子線によって得られる回折点をカメラ（検出器）によって撮影する。試料を図の矢印で示した方位に回転させることで、極薄結晶を様々な方位から観測した回折像を連続的に撮影し、これらの画像を解析することで単結晶構造解析を行う。

(B) : 今回測定に用いた PE-BTBT-C₆ の極薄結晶。厚みは数十ナノメートル程度、幅は 10 マイクロメートル以下のごく微小な結晶。透過した電子線から観測される回折像を得るために、炭素膜が貼られた銅基板を用いている。炭素膜には円形の穴が格子状に配置されている。

(C)(D) : 電子回折測定により得られた回折像(C)と、結晶を回転させて得られる回折写真を重ね合わせた写真(D)。(C)の図中、点線の円が空間分解能を示しており、中心から見てより外側に回折点を得られるほど、高解像度で構造秩序を知ることができる。写真から、明瞭かつ多数の回折点が広い領域にわたって収集できていることが分かる。

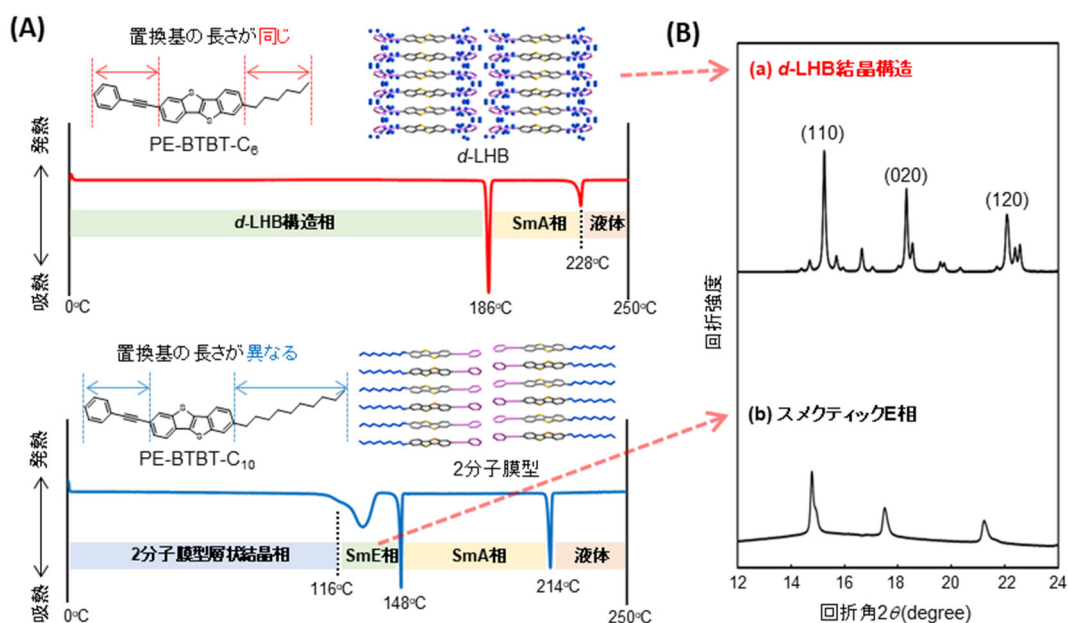


図3 PE-BTBT-C_n の熱分析および粉末 X 線回折測定結果

(A) : 有機半導体多結晶粉末の示差走査熱量測定結果。置換基の長さが同じ PE-BTBT-C₆ (上) では室温から 186°C の広い温度領域まで *d*-LHB 構造相が維持されている。一方で、フェニルエチニル基よりもアルキル基が長い PE-BTBT-C₁₀ (下) では、室温では 2 分子膜型の層状結晶相を取り、高温で 2 種類の液晶相を介して液体となることが観測されている。SmA : スメクティック A 液晶相、SmE : スメクティック E 液晶相。

(B) : *d*-LHB 単結晶構造からシミュレーションした粉末回折パターン(a)と PE-BTBT-C₁₀ における SmE 相での粉末回折パターン(b)。主要なピークの現れ方に顕著な類似性が見られることから、*d*-LHB 構造はスメクティック E 相が室温で凍結されることで形成された構造秩序であることを意味している。

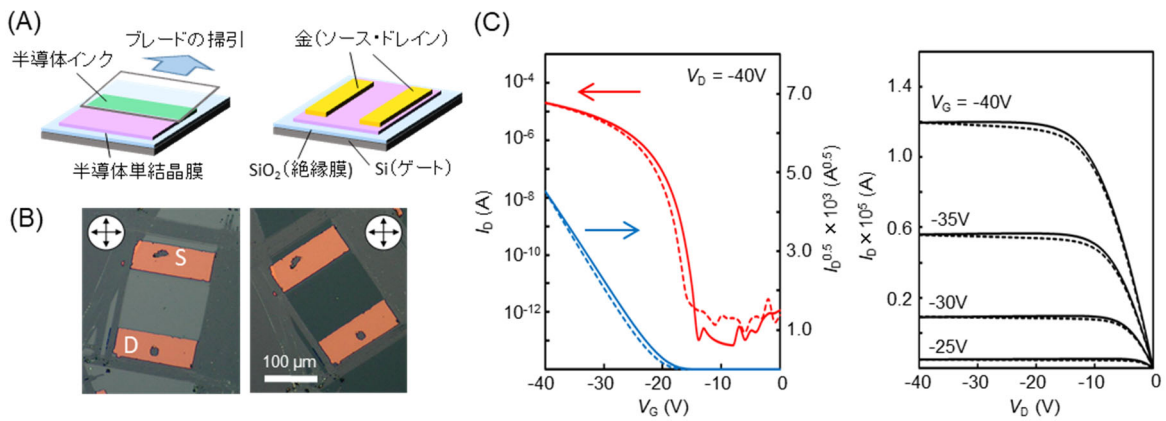


図4 ブレードコート法により塗布製膜した液晶性有機半導体 PE-BTBT-C₆ 結晶膜と、作製した単結晶有機 TFT の電気特性

(A): ブレードコート法の模式図 (左) と作製した単結晶有機 TFT の構造 (右)。有機半導体を有機溶媒に溶かしたインクを基板とブレードで挟み込んで掃引することで、ブレード端部に形成されるメニスカスの気液界面で半導体の層状結晶が析出し、基板上に製膜される。

(B): 単結晶 TFT の偏光顕微鏡写真。

(C): 作製した単結晶有機 TFT の伝達特性 (左) と出力特性 (右)。実線は負側への、点線は正側への電圧掃引結果を示す。電圧印加による履歴 (ヒステリシス) の少ない安定な駆動を示している。