

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05615

研究課題名(和文)低次元D-Aナノ結晶の合成とフォトトランジスタへの展開

研究課題名(英文)Low-dimensional D-A nanocrystals and their phototransistor

研究代表者

若原 孝次 (Wakahara, Takatsugu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：40303177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：3種類の新しい低次元D-Aナノ結晶の合成に成功した。これらの低次元D-Aナノ結晶について、光学顕微鏡、電子顕微鏡や、ラマンスペクトルと吸収スペクトルの測定を行った。特に、吸収スペクトルにおいては、D-Aの相互作用に由来するCT吸収帯が、近赤外領域に存在していることを明らかにした。最終的には、単結晶構造解析を行うことで、その低次元D-Aナノ結晶の結晶構造を明らかにすることにも成功した。これらの低次元D-Aナノ結晶を用いて電界効果トランジスタの作製を行い、その特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Three novel supramolecular D-A nanocrystals, comprising fullerene and porphyrin were prepared by a simple liquid-liquid interfacial precipitation method and fully characterized by means of optical microscopy, AFM, STEM, TEM, and XRD. It is established that the highly crystalline fullerene/porphyrin nanocrystals show n-type charge transport characteristics when incorporated in bottom-gate, bottom-contact field-effect transistors (FETs).

研究分野：有機化学

キーワード：フラーレン 共結晶 トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

近赤外領域の光は、光通信の分野だけでなく、最近では生体透過性が高いため、近赤外光トポグラフィーなどの診断器具や生体認証センサーなどに利用されている。そのため、近赤外領域の光に応答する半導体は非常に重要になっている。従来、これらの分野では、シリコンデバイスでは十分な感度が得られない領域であるため、化合物半導体が使用されているが、十分な感度はえられていない。そのため、近赤外領域までの広い波長をカバーできる、より高感度な光センサーの開発が急務になっている。

一方、有機半導体を用いた光センサーは、軽量かつ安価、そしてフレキシブルでプリンタブルであることから近年非常に開発が進んでいる分野である。近赤外領域に응答する有機フォトダイオードなども報告されており、今後さらなる発展が期待できる。しかし、近赤外領域に응答する光センサーとして有機フォトダイオードよりも高感度である有機フォトトランジスタ(OPTs)の研究は最近始まったばかりであり、さらなる発展が期待される分野である。

一方、我々はフラレンを用いた材料の合成と応用を目指して研究を進めており、すでにフラレン低次元ナノ結晶であるナノファイバーやフラレンナノシート、フラレンナノチューブなどの開発に成功している。2007年度からは、その中でもフラレンと他の有機分子とのハイブリッド化による機能化と応用に関する研究を精力的に行ってきた。2009年には、C60とフェロセン(Fc)からなるC60/Fcナノシートの合成、2012年にはC60とポルフィリンからなるナノシートの合成に成功している。このC60/Fcナノシートは、ドナー(Fc)とアクセプター(C60)間の相互作用により近赤外領域に新たなCT吸収帯を有している。

一方、C60とポルフィリンの系では、一般

に、ポルフィリンからC60への光電子移動は非常によく研究されており、多くの光電子移動系の構築が報告されている。そこで、C60/CoTMPPナノシートにおいて、光照射により、シート内で光電子移動が起こることを期待して、C60/CoTMPPナノシートの光応答性について検討したが、高い光応答性を観測することはできなかった。これは、ポルフィリン分子に含まれるコバルト原子の重原子効果によるものと考えられる。

本研究では、これまでの知見をもとに、高い光応答性と近赤外領域までの広い波長をカバーできる低次元D-Aナノ結晶の合成と、フォトトランジスタへの応用を検討する。アクセプター分子として、フラレン類を用いることで、近赤外領域にCT吸収を有する低次元D-Aナノ結晶の合成が可能になると考えている。また、ドナー分子にコバルトなどの重元素を含まないポルフィリンなどを用いることで、高い光応答性の発現を検討した。

2. 研究の目的

近赤外領域の光に응答する半導体は、近赤外領域の光を用いた診断器具や生体認証センサーなどの受光体として非常に重要であるが、化合物半導体がほとんどで、軽量でプリンタブルな有機半導体に関する研究はほとんどない。本研究では、高感度でプリンタブルな近赤外有機フォトトランジスタの作製を目的として、ドナー分子とアクセプター分子からなる低次元ナノ結晶の合成を行う。合成したナノ結晶は、ドナーとアクセプター間の相互作用により、長波長側に新たにCT吸収帯を有することが期待される。アクセプター分子として、フラレン類を用いることで、このCT吸収帯を近赤外領域に有するナノ結晶の合成が可能になる。合成した低次元ナノ結晶を用いて、有機フォトトランジスタを作製し、その光応答性、特に近赤外領域の応答性を明らか

にする。

3. 研究の方法

本研究では、フラレンと重原子を含まないドナーとのハイブリッド化について検討し、高い光応答性を有し、近赤外の光にも応答する低次元 D-A ナノ結晶の合成とフォトトランジスタへの展開を目的とする。本研究は、以下の研究計画に沿って行った。

平成 27 年度 液 液界面析出法を用いて、フラレンとドナー分子からなる低次元 D-A ナノ結晶を液 液界面析出法により合成した。ドナー分子としては、重金属を含まないポルフィリンやフタロシアニンを用いる。合成した低次元 D-A ナノ結晶は、電子顕微鏡観察、XRD や各種スペクトルの測定により形状や結晶構造を決定した。また、拡散反射スペクトルにより、CT 吸収帯の測定を行い、D-A の相互作用について明らかにした。

平成 28 年度以降 合成した低次元 D-A ナノ結晶を用いて電界効果型トランジスタ (FET) を作製した。FET の構造としては、ボトムゲート、ボトムコンタクト型の構造を使用した。暗所での特性評価ののち、可視から近赤外までの単色光を用いて、光応答性を検討した。光応答性の波長依存性と、吸収スペクトルの関係について比較検討を行った。

4. 研究成果

新規な低次元 D-A ナノ結晶の合成方法としては、すでに開発してきた液 液界面析出法を用いた。このステップで重要な点は、用いるドナー分子である。フラレンと用いるドナー分子の溶解度に大きな違いがある場合

は、液 液界面析出法は用いることはできない。

そこで、芳香族系の有機溶媒に対し高い溶解性を有するテトラフェニルポルフィリンやその誘導体を用いて検討を行った。

また、液 液界面析出法においては、溶媒や温度、貧溶媒の量など、多くの条件によって生成する結晶の形や構造が異なってくることをすでに明らかにしている。そこで、これらのパラメーターを最適にし、デバイス作製に最適な低次元 D-A ナノ結晶 (ファイバー状、あるいはシート状で、直径や厚さが数十 nm) の合成を検討した。

光学顕微鏡や電子顕微鏡などを用い、低次元 D-A ナノ結晶の形状を明らかにした。さらに、ラマン分光、赤外吸収スペクトル、UV-Vis 吸収スペクトルの測定や、XRD の測定により、その結晶構造などを明らかにした。

特に、UV-Vis 吸収スペクトルの測定により、CT 吸収帯を明らかにした。

液 液界面析出法において、界面の状態を保ったまま結晶化させる方法を使用することで、低次元 D-A ナノ結晶と同様な結晶構造を有するマイクロ～ミリサイズの低次元 D-A 結晶を得ることができた。このようにして、サイズアップした結晶を用いて、最終的な結晶構造を、X-線結晶構造解析法により行った。結晶構造の解明は、フォトトランジスタにおける特性を推測するためにも、非常に重要である。

さらに、合成した低次元 D-A ナノ結晶フォトトランジスタの定性的な分析のためのトランジスタの作製を行った。定性的な評価には、ボトムゲート、ボトムコンタクトの構造を用いた。この構造では、電極と結晶間の接触抵抗が大きくなってしまいが、作製した基板の上に、合成した低次元 D-A ナノ結晶をキャストするだけで、デバイスの作製が可能であり、多くの低次元 D-A ナノ結晶を定性的に評価するのに、非常に適

している。

今回、新たに3種類の低次元D-Aナノ結晶の合成に成功し、これらのD-Aナノ結晶を用いたフォトランジスタの作製にも成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

(1) Preparation of Composite Films of a Conjugated Polymer and C60NWs and Their Photovoltaic Application
T. Wakahara, K. Miyazawa, O. Ito, and N. Tanigaki
Journal of Nanomaterials, 2895850 (2016).

〔学会発表〕(計 6件)

(1) Fullerene/porphyrin Hybrid Materials
若原孝次、長岡かほり、松下能孝、宮澤薫一、伊藤攻、塚越一仁
第27回日本MRS年次大会
(2017.12.4-2017.12.7) 横浜

(2) フラーレン C70 とポルフィリンのナノ共結晶
若原孝次、長岡かほり、松下能孝、宮澤薫一、伊藤攻、塚越一仁
第26回有機結晶シンポジウム
(2017.11.3-2017.11.5) 米沢

(3) Nanostructured Cocrystals of C70 with Porphyrin
若原孝次、長岡かほり、松下能孝、宮澤薫一、伊藤攻、塚越一仁
第26回日本MRS年次大会
(2016.12.19-2016.12.22) 横浜

(4) Fullerene Porphyrine Hybrid Materials
若原孝次、中川朱理、松下能孝、宮澤薫一、

伊藤攻、塚越一仁

第25回日本MRS年次大会
(2015.12.8-2015.12.10) 横浜

(5) フラーレン・ポルフィリンハイブリッド結晶

若原孝次、中川朱理、松下能孝、宮澤薫一、伊藤攻、塚越一仁
第24回有機結晶シンポジウム
(2015.11.1-2015.11.3) 広島

(6) Fullerene/Porphyrin Hybrid Materials
若原孝次、中川朱理、松下能孝、宮澤薫一、伊藤攻、塚越一仁
EM-NANO 2015
(2015.6.16-2015.6.19) 新潟

〔図書〕(計 1件)

(1) Fullerene Hybrid Nanomaterials and Their Application in Photovoltaics
T. Wakahara and K. Miyazawa
Chapter 15(19 pages)
Fullerene Nanowhiskers (2nd edition)
Edited by Kun'ichi Miyazawa, Yuichi Ochiai, Masaru Tachibana, Tokushi Kizuka and Shigeo Nakamura, Pan Stanford Publishing Pte Ltd., (2018) 300pages

〔産業財産権〕

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若原 孝次 (WAKAHARA TAKATSUGU)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：40303177