

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550121

研究課題名（和文） 電気的両性と極性が混成した新奇な有機半導体の創出指針探索

研究課題名（英文） A search for guiding principles for preparing novel organic semiconductors with electrical amphotericity and polarity combined

研究代表者

佐藤 直樹 (SATO NAOKI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：10170771

研究成果の概要（和文）：双極子モーメントを揃えて結晶化する両性イオン分子で、酸化シリコン基板の自己集合単分子膜による表面修飾や成膜後の水蒸気暴露などによる蒸着薄膜中の分子配向の制御効果を、ドナー・アクセプター両部位をもつ両性分子でも類似の効果を見だし、有機半導体の物性拡張に有用な成果を得た。また、計測履歴が極性や規模に及ぶダイオード挙動を示す系を構築し、有機半導体の電荷輸送機構の考察に有力な知見を得た。これらは、分子の特異な電荷分布や分極特性に基づく新たな有機半導体創出の指針となる。

研究成果の概要（英文）：A zwitterionic molecule crystallizing in keeping its dipole moment in the same direction turns out to suffer the effects of molecular orientation control in its thin films evaporated on oxidized silicon substrates by means of surface modification by self-assembled monolayers and/or water vapor exposure after formed. An amphoteric molecule having both donor and acceptor parts also shows similar effects. These results are useful to extend the electronic properties of organic semiconductors. Further, we fabricate an organic semiconductor device exhibiting a diode behavior with its polarity and magnitude depending on the measurement history. These findings provide us with guidelines for the creation of novel organic semiconductors based on a specific charge distribution and/or polarity of a particular molecule.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機半導体、分子内電荷分布、両性極性分子、両性イオン分子、薄膜構造、分子配向、電子物性、電気特性

1. 研究開始当初の背景

約60年前の有機半導体の発見に始まる有機物性化学は、金属的有機物・有機超伝導体

や有機強磁性体の創出を招くとともに、現在の有機分子素子の開発につながる大きな流れを導いた。その有機半導体は、オリゴアセ

ン等の縮合多環芳香族炭化水素、テトラチアフルバレン、金属フタロシアニンなどをプロトタイプとして、多くは分子構造も分子内電荷分布も対称性が高いいわば等方的な特徴をもつ分子の集合体であった。電荷移動錯体・錯塩の成分分子についてもこの点は同様だった。たとえば電導性に注目したとき、電荷担体の安定性やその分子間の移動を考えて、この点をそれらの分子集合体の電子構造に対する基本的な要請とみなすことも妥当であったと思われる。

こうした状況の下で打ち立てられた幾つかの物質設計指針から、少なからぬ有機機能性物質が産み出されたが、それらの指針が成熟度を増すにつれ、一種の閉塞感が漂い始めたことも事実だった。これを打破するには、通念に囚われない発想が必要であり、従来から取り上げられてきた分子とは異なる特徴をもつ分子に着目し、その分子集合化に即した構造と電子構造との相関を捉え、新たな電子系の創出を図ることが重要な意味をもつ。

そのような視点が最初に加わったのが、山下らによる BTQBT の合成 [Y. Yamashita, *et al.*, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 5517] であり、テトラチアフルバレンを意識しつつもチアジアゾール環を組み込み、分子の対称性を保持しながらも分子内電荷分布には異方性を導いて電気的両性が備わった。分子周縁部に位置する硫黄原子の寄与もあって特徴的な分子間相互作用が集合化に寄与し、その結果として、単一成分有機半導体として当時最高の電導性を与えるなど、顕著な特徴を示した。しかし、当時は有機超伝導体の転移温度を高める研究などに力が傾注されており、このような取り組みは衆目の関心を集めるには至らなかった。

前世紀の終わり頃にかけて、有機物質のより多岐にわたる電子機能への期待が高まり、有機化学の分野では異方的な分子内電荷分布をもつ分子の合成が意図して行われるようになった [例えば S. Inoue, Y. Aso and T. Otsubo, *Chem. Commun.* (1997) 1105; A. J. Moore, M. R. Bryce, *et al.*, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1173]。研究代表者 (以下、代表者) は、有機半導体の可能性や機能の拡張を以前から企図していたため、このような兆候も踏まえつつ、電子ドナーとアクセプターを適度な電子非局在性をもつ構造で架橋した“高度両性極性分子”の概念とテスト化合物を提案

[N. Sato, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 333 (1999) 243] するに至った。このような分子は、有機非線形光学材料の研究分野で関心を集めていた物質群とも重なりが生じることになり、両性イオン分子 [例えば I. Muzikante, *et al.*, *Latv. J. Phys. Techn. Sci.* (1998) 10] など従来は有機半導体と一線を画していた物質とのつながりが新たな特長と

認められるようになってきた。

そのような認識をもって代表者らは、有機半導体薄膜のフロンティア電子構造を主に電子分光法により捉えて構造との相関解明を目指すいわばメインワークとともに、困難な合成に難航しながらも、メインワークで得られた知見を新規な有機半導体の開拓に有効活用する研究として、高度両性極性分子の特性と可能性の的確な把握を図るとともに両性イオン分子についてもその集合特性と電子挙動との関連に着目した研究を展開してきた。

実際、高度両性極性分子のテスト物質については、電子構造観測から電気的両性を確認し、分子の電子状態が環境に鋭敏に反応するとともに、それに基づいて結晶では分子カラムの相対配置が大きく変わる特徴的な可逆性相転移を示すことを見出した。

また、両性イオン分子 pyridinium 1,3-dihydro-1,3-dioxo-2*H*-inden-2-ylide (PI) とその窒素置換誘導体の研究では、PI のインダンジオン部の 4 位を置換した 4N-PI だけが、分子の双極子モーメントが総て同方向に揃った結晶構造をとり、その薄膜が極めて希有な自発表面電位の形成を示すことを明らかにした。

これらの結果は、電気的両性と極性が混成した分子とその集合構造についての一層の研究が、新たな有機半導体の開拓とその応用可能性を拓げるために有意義であることを示している。

2. 研究の目的

本研究では、従来の分子性導体等の有機物性化学では概ね度外視されていた、構造や電荷分布が非対称的な分子から、電気的両性と極性が混成する特徴的な分子を選び出し、その集合体を付加価値の高い新しい有機半導体として位置づけ活用する基盤の構築を目指した。本研究開始前までの関連研究の実績を踏まえ、分子集合体中に特異な双極子配列や電荷分布を形成し、それに基づく特徴的な誘電特性や光学特性ならびにそれらの動的挙動など、新奇な電子物性の発現や制御が実現できるような系を見いだすことを目標として研究を展開した。

3. 研究の方法

本研究は、電気的両性と極性の混成が招く特徴的な光応答や誘電性などの高い付加価値を備えた有機半導体の構築を目指して、本研究開始前までの代表者らの研究成果を基礎に、電子ドナーと電子アクセプターを適度な電子非局在性をもつ構造で架橋した両性極性分子と π 電子系の広がりをもつ両性イオン分子の二つの系に主に注力して進めた。入念な分子設計を経て合成する分子につい

て、集合化制御による固体や薄膜の構造、フロンティア電子構造、電導性・誘電特性・光伝導性など電子物性の解析、観測、測定を行って相互の相関を見極め、従来にない特徴をもつ有機半導体の実例を示すとともに、そのように新奇な有機電子材料の新たな設計指針の策定を図った。なお、研究の過程で得られた知見を踏まえ、主な二つの系以外にも枠を広げ、有機半導体の物性拡張に資するいくつかの試みも展開した。

4. 研究成果

追加採択により後期から研究に着手した平成 22 年度は、まず両性極性分子の試験分子として設計・合成しその特性を種々検討してきた{4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene} malononitrile (BMDCM) を踏まえ、架橋部をキノイド骨格から含硫黄交差共役系に替える試みを行い、BMDCM より低下した分子内電荷移動度を確認し、その制御にとって有用な情報を得た。

一方、両性イオン分子については、集合構造の特徴やそれに基づく物性を捉えてきた pyridinium 1,3-di-hydro-1,3-dioxo-2*H*-inden-2-ylide (PI, 図 1 参照) の窒素置換体の最も注目すべき一つを選び、暗所では自発的な分子配向のため膜厚に依存した表面電位を与える蒸着薄膜が、吸収光の照射により電位解消を起こす機構について精密な電気測定から解明した。

実際、PI とその二種類の窒素置換誘導体の中では、唯一非中心対称性の結晶構造を与える 4N-PI の薄膜で、膜厚に依存し厚さ 300 nm で 5.5 V に達する表面電位の自発形成を確認している。これら三種類の化合物について、薄膜中の分子双極子モーメントの配列と測定された表面電位との関係を、視斜角入射 X 線回折、原子間力顕微鏡、ケルビン力顕微鏡を用いて精査した。さらに、4N-PI 薄膜の表面電位は、その光伝導閾値以上のエネルギーの光を照射すると消滅することが判った。その挙動を解析して得られた電流-電圧関係(図 2)は、低電圧領域ではオーミック伝導、高電圧領域では空間電荷制限伝導の機構で説明できる。この事実と、それらの関係に対するフィッティングパラメーターの薄膜の結晶度についての依存性は、表面電位の光誘起崩壊には光発生電荷担体が寄与し

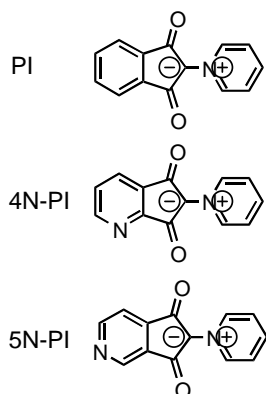


図 1. PI, 4N-PI, 5N-PI の分子構造式。

ていることを強く支持している。

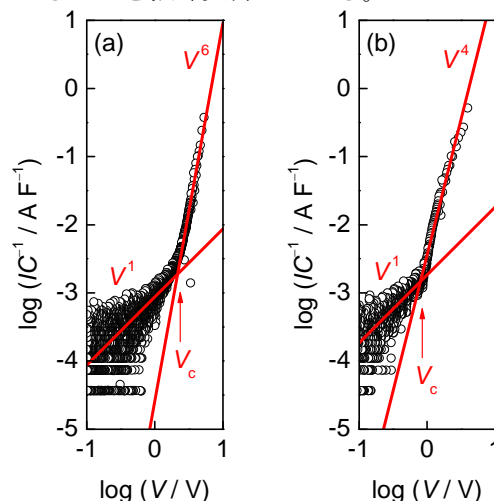


図 2. (a) 室温、(b) 343 K の基板に調製した 4N-PI 薄膜に対する自発形成表面電位の光誘起減衰挙動から変換した電流-電圧特性曲線。電流は低電圧ではオーミックだが交差電圧 V_c を超えると指数関数的に増加する。

この結果は、有機半導体中の電荷担体の貯蔵や輸送に関する基本的な問題の解決に重要な意味をもつ。また、PI のピリジン環のパラ位に置換基を導入して分子内電荷分布の変調を試みる実験にも着手した。

平成 23 年度は、両性極性分子 BMDCM の架橋部以外の構造変調を試みながらも困難が多く十分な量の試料が得られなかったため、代わりに前からの関心対象ながら合成に難がある区分的極性をもつ両性分子 bis-[1,2,5-thiadiazolol-*p*-quinobis(1,3-dithiol)]

(BTQBT) の、方法も改良して自力合成に成功し、その蒸着薄膜の構造に多く認められている基板表面と平行な分子配向を、基板の選択とその表面修飾により制御しうる手掛かりを得た。また、両性イオン分子 PI の誘導体については、分子の双極子モーメントの増大を図って置換基や骨格の一部を変える分子設計から一群の化合物を合成したところ、いずれも双極子モーメントに関する目的は達したが、中心非対称的な分子集合構造の形成には至らず、さらに踏み込んだ検討が必要であることが判った。

最終年度の平成 24 年度は、本研究で取り上げてきた両性イオン分子、PI の窒素置換体で唯一、双極子モーメントが同方向に揃った結晶を与える 4N-PI が、その構造を表面酸化シリコン基板上への真空蒸着薄膜でも保持して自発表面電位を与えことを踏まえ、基板の表面修飾が膜構造に及ぼす効果を検討した。性質の異なる自己集合単分子膜での表面修飾や、成膜後の水蒸気暴露など行って薄膜 X 線回折や偏角赤外多角入射分解分光法により膜構造を精査した結果、親水性界面に調製した膜の水蒸気アニールが、基板表面に垂

直な方向に分子を配向させる効果があることが判った。これは誘電性と半導体特性の双方を備えた系の構築にとって有用な知見である。

また、ドナー・アクセプター両部位からなる両性の半導体分子、BTQBTの蒸着薄膜についても、基板選択や自己集合単分子膜での表面修飾による膜構造の違いを調べた。自己集合単分子膜の選択により膜中の分子配向が制御できる手掛かりが得られ、この特徴ある有機半導体の可能性の拡張に資する結果を得た。

一方、以上の研究を通じて得た基板と有機半導体薄膜に関わる知見を踏まえ、チタンを電極としたペンタセン蒸着膜の系が方向性や規模が試料や測定履歴に依存する非対称的なダイオード挙動を示すことを見いだし(図3)、実在有機半導体の電荷輸送機構を考える上で有力な知見を得た。

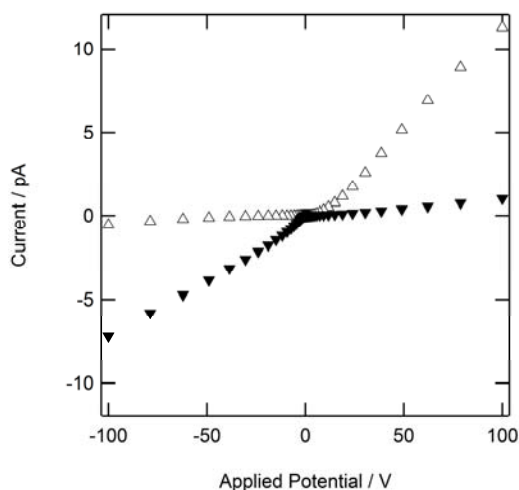


図3. 正バイアス(△)、負バイアス(▼)印加後のチタン電極ペンタセン素子の電流-電圧挙動

三年間に及ぶこれらの研究成果は、分子の特異な電荷分布や分極特性を制御して付加価値をもつ有機半導体が創出できること、そのような有機半導体を電極界面との相互作用を踏まえて活用する素子設計を行えば新しい電子素子が構築できることを例示するものである。また、これらの知見は、電気的両性と極性が混成した分子とその集合構造に関するより一層の研究が、新たな有機半導体の開拓とその応用可能性を広げるために不可欠であることを如実に示している。

従って、以上三年間にわたった本研究は、有機半導体の素子応用、特に新たな電子素子を作製するために有用な知見の獲得を目指して遂行したものであり、当初の目的に合う成果が得られたと考えられる。そして、得られた事実・情報を踏まえ、知見を整理して、研究を次の段階に進めるべく関連の準備を図っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① R. Murdey and N. Sato, Voltage stress induced reversible diode behavior in pentacene thin films, *J. Chem. Phys.*, 査読有, 137 (2012) 234703 [5 pages]. DOI: 10.1063/1.4770003
- ② H. Yoshida and N. Sato, A precise analysis of the core-level energy difference between the surface and bulk region of organic semiconductor thin films, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 116 (2012) 10033-10038. DOI: 10.1021/jp3009404
- ③ J. Tsutsumi, H. Yoshida, R. Murdey and N. Sato, Decay mechanism of spontaneously built-up surface potential in a thin film of a zwitterionic molecule having noncentrosymmetric crystal structure, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 115 (2011) 2356-2359. DOI: 10.1021/jp107857n

[学会発表] (計26件)

- ① R. Murdey, Growth morphology and photoconductivity of lead phthalocyanine thin films, 第21回有機結晶シンポジウム, 2012年11月9日, 横浜.
- ② 佐藤直樹, 非中心対称結晶を与える両性イオン分子の薄膜における表面電位の自発形成と光誘起消滅, 第3回統合物質シンポジウム, 2012年6月1日, 福岡.
- ③ 佐藤直樹, Spontaneous built-up and photoinduced decay of surface potential for a thin film of a zwitterionic molecule giving an asymmetric crystal, International Seminar on Chemistry 2011, 2011年11月25日, Sumedang, Indonesia.
- ④ 佐藤直樹, Spontaneously built-up and photo-induced decay of surface potential for a thin film of a zwitterionic molecule crystallizing in a non-centrosymmetric structure, European Conference on Organised Films 2011, 2011年7月18日, Sheffield, U.K.
- ⑤ R. Murdey, Conductance measurements on copper phthalocyanine thin films made in situ during film growth, The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 2010年10月20日, 京都.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 直樹 (SATO NAOKI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：10170771

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

吉田 弘幸 (YOSHIDA HIROYUKI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：00283664
マーディー, リチャード (MURDEY,
RICHARD)
京都大学・次世代開拓研究ユニット／化学
研究所・助教
研究者番号：20447931