

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05956

研究課題名(和文)有機ピラジカル単結晶を用いた両極性トランジスタの開発

研究課題名(英文)Development of ambipolar transistor using organic biradical single crystal

研究代表者

金井 要 (Kanai, Kaname)

東京理科大学・理工学部物理学科・教授

研究者番号：10345845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：多くの分子性結晶は、弱い分散力を主な凝集力とするため、分子間の波動関数の重なりは小さい。一方で、有機ピラジカルと呼ばれる一部の分子は、一般の有機半導体などの分子に比べて非常に強い分子間相互作用を持つなどの特異的な性質を示す。本研究では、一重項有機ピラジカル分子であるPh2-IDPLの単結晶育成の方法の開発と、電界効果トランジスタへの応用研究を行った。さらに、関連したいくつかの参照物質の電子状態などの基礎研究も合わせて行った。その結果、気相と液相のPh2-IDPLからの単結晶育成方法の開発に成功した。その上で、様々な手法を用いて得られた結晶の特性の評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ph2-IDPLは、強い分子間相互作用に加え、微小なエネルギーギャップを有するため、電気特性はn型とp型の両方の性質を持つ両極性を示す。この特異な性質から、Ph2-IDPLは、有機エレクトロニクスの新しい材料としての可能性を秘めているが、応用に適した単結晶の育成が行われていないために、応用研究を進める上で、大きな障害となっていた。本研究では、気相や、Ph2-IDPLの溶液から単結晶を育成する方法を開発した。特に、溶液からの育成では、溶媒によって成長面を制御することが可能であることを示した。この成果は、有機エレクトロニクスにおいて、有機ピラジカルが重要な材料となり得る可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：In most molecular crystals, the weak dispersive force is the main cohesive force, so that the overlap of the wave functions between molecules is small. On the other hand, some molecules called organic biradicals show specific properties such as having very strong intermolecular interaction compared to other organic semiconductors. In this study, we developed a method for growing single crystals of a singlet organic biradical Ph2-IDPL and applied it to field effect transistors. In addition, basic research such as electronic states of some related reference materials was also conducted. We succeeded in developing a method for growing single crystals from vapor phase and liquid phase Ph2-IDPL. The characteristics of the obtained Ph2-IDPL crystals were evaluated by various methods.

研究分野：物理化学

キーワード：有機半導体 有機ピラジカル 有機電界効果トランジスタ 有機半導体単結晶 電子状態

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、有機半導体薄膜を用いた有機エレクトロニクスの研究が盛んに行われている。有機半導体をはじめ、多くの分子性結晶は、弱い分散力を主な凝集力とするため、分子間の波動関数の重なりは小さい。一方、有機ピラジカルと呼ばれる分子の中には、一般の有機半導体などの分子に比べて非常に強い分子間相互作用を持つなどの特異な性質を持つものが知られている。Ph<sub>2</sub>-IDPL(*s*-indacenodiphenalene)は、大阪大学の久保らによって合成された有機ピラジカル分子である[1]。Ph<sub>2</sub>-IDPLは、二つのフェナレニルラジカルが結合した分子構造を持っており、一重項基底状態をとる。Ph<sub>2</sub>-IDPLは、そのピラジカル性に起因して非常に強い分子間力を持つ。そのため、結晶中では、分子間に結合を形成することで、b軸方向に分子鎖を形成することが知られている。エネルギーバンド計算と、光電子分光による実験によれば[1,2]、Ph<sub>2</sub>-IDPLの分子鎖の中では、分子間にπ軌道が非局在化するために、一次元エネルギーバンド構造が発達し、b軸方向に非常に高い移動度が実現することが予想されている。

(2) 以上の背景の下に、Ph<sub>2</sub>-IDPLを様々な有機エレクトロニクスの新しい光・電子機能性材料として応用する研究が進められていたが、Ph<sub>2</sub>-IDPLは、強い分子間力を持つにも関わらず、結晶性の薄膜や単結晶を得ることが非常に難しいことが分かっていた[3]。これは、Ph<sub>2</sub>-IDPLが異方性の強い分子間力を持つためであるために、結晶核が成長しづらいためと考えられる。一方で、Ph<sub>2</sub>-IDPLを、有機エレクトロニクス材料として利用するためには、上述のようなピラジカル性に起因した特性を活かす必要がある。そのため、結晶性薄膜や単結晶を育成する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ph<sub>2</sub>-IDPLの特性を活かし、有機エレクトロニクスに応用することを最終的な目標とした。そのため、Ph<sub>2</sub>-IDPLの結晶性薄膜や、単結晶の育成方法を開発することを目的とした。特に、有機電界効果トランジスタへの応用を目指し、ミリメートルサイズの単結晶の育成方法の開発に取り組んだ。さらに、Ph<sub>2</sub>-IDPL単結晶や、その関連物質の構造や電子状態などの基礎研究にも取り組んだ。

### 3. 研究の方法

(1) Ph<sub>2</sub>-IDPL単結晶の育成は、(a) トレインサブリメーション(物理気相法)を用いて気相から成長させる方法と、(b) 適切な溶液を用いた再結晶法を採用した。結晶性と電子状態の評価は、X線回折(XRD)、偏光顕微鏡観察、赤外吸収分光(FT-IR)、可視紫外吸収分光(UV-Vis)、紫外光電子分光(UPS)、X線光電子分光(XPS)などを用いて行った。

(2) Ph<sub>2</sub>-IDPL単結晶を用いた電界効果トランジスタ(FET)は、HMDS(Hexamethyldisilazane)にて表面処理を施したSiO<sub>2</sub>基板を用い、シャドーマスクを用いて真空蒸着によって電極を形成して作製した。測定は、大気中、または窒素雰囲気中にてプローブを使用して行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 気相からの Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶の育成

気相からの単結晶育成では、図1に示すような0.5 mm程の大きさの単結晶を得ることができた。しかし、育成条件の最適化が困難であり、純良な単結晶が得られる頻度は少なく、加熱による試料の劣化が大きな問題となることが分かった。特に、石英管内の、僅かな酸素や水分といった残留ガスの影響が大きいことがFT-IRなどの測定によって明らかになった。

#### (2) 溶液からの Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶の育成

物理気相法による単結晶育成において、加熱による劣化の影響が大きいことから、加熱を必要としない溶液からの再結晶法を行った。溶液拡散法と蒸気拡散法を試みた。

図2に、溶液拡散法にて育成したPh<sub>2</sub>-IDPLの単結晶の偏光顕微鏡写真を示した。溶液拡散法の溶媒としては、1.00×10<sup>-2</sup>%のジクロロメタン溶液の上に、貧溶媒であるメタノールを注ぎ、暗所で20日間育成した。図2を見ると、約1 mmの大きさの単結晶が得られており、また、得られた単結晶の形状は平板状であり、FETの作製には適していると言える。XRDやFT-IRを用いた評価からも、得られた物質がPh<sub>2</sub>-IDPLの単結晶であることを確認している。蒸気拡散法についてもジクロロメタンとメタノールを溶媒として用いて行ったが、いずれの育成条件においても、長さ1 mm程度の針状結晶が得られた。しかし、平板状の単結晶を得ることができなかった。

本研究では、通常の溶液拡散法に加え、Ph<sub>2</sub>-IDPLのジクロロメタン溶液に、強い電子受容性を持つ有機分子TCNQ(tetracyanoquinodimethan)をあらかじめ混合した上で、単結晶育成を行う方法を試みた。その結果、得られたPh<sub>2</sub>-IDPL単結晶にTCNQが取り込まれることはなかったが、通常の溶液拡散法で得られる単結晶とは面方位が異なる結晶が得られることを発見した。

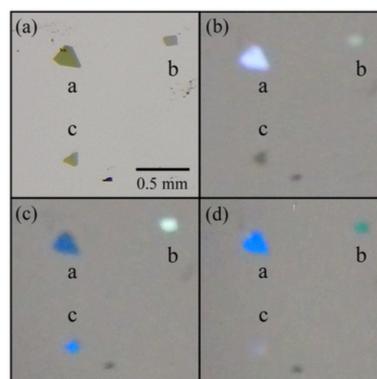


図1 物理気相法によって得られた

Ph<sub>2</sub>-IDPLの単結晶の偏光顕微鏡写真

通常の溶液拡散法で得られる結晶では、b 軸が板状結晶の面に対して平行に配向しているが、TCNQ を混合した溶液から成長させた Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶では、板状結晶の面に垂直に b 軸が配向することが分かった。

図 3 には、Ph<sub>2</sub>-IDPL のジクロロメタン溶液に TCNQ を加えた溶液を用いた溶液拡散法により成長させた Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶の偏光顕微鏡写真を示す。1 mm 程度のサイズの板状の単結晶が得られている。得られた結晶を、UV-Vis、FT-IR 等で評価した結果、結晶中に TCNQ は存在せず、Ph<sub>2</sub>-IDPL の単結晶であることが確かめられた。b 軸は、Ph<sub>2</sub>-IDPL の分子鎖に沿った方向であることから、結晶表面に上部電極を作製すれば、結晶面に垂直な方向に高い移動度が得られることから、応用の観点からも意義深い。

結晶成長における TCNQ の役割については未明であるが、溶液拡散法によって異なる面方位単結晶が得られることは、用途に合わせた結晶の作り分けが可能であることを示している。

### (3) Ph<sub>2</sub>-IDPL を用いた電界効果トランジスタの作製

図 4 に、物理気相法によって育成した板状の単結晶を用いた FET を示した。この FET は安定した特性が得られたものの、Ph<sub>2</sub>-IDPL の結晶サイズが 100 μm 以下であり、作製が困難であった。同様に、溶液からの再結晶によって得られた針状の Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶を用いた FET を作製したところ、少数のデバイスは非常に高い特性を示したものの、やはり結晶の取り扱いが非常に難しく、歩留まりが悪かった。そのため、十分な再現性を得るには至らなかった。

一方、FET を図 2 に示した溶液拡散法によって得られた Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶を用いて作製したが、いずれも電界効果が得られなかった。結晶サイズを 1 mm 程度と大きくすることには成功したが、結晶面に無数のステップ構造が見られることから、ゲート電圧がかかりにくい事が原因であると考えている。そのため、現在は、単結晶と絶縁膜との密着性を向上する構造を採用した FET を作製を進めている。

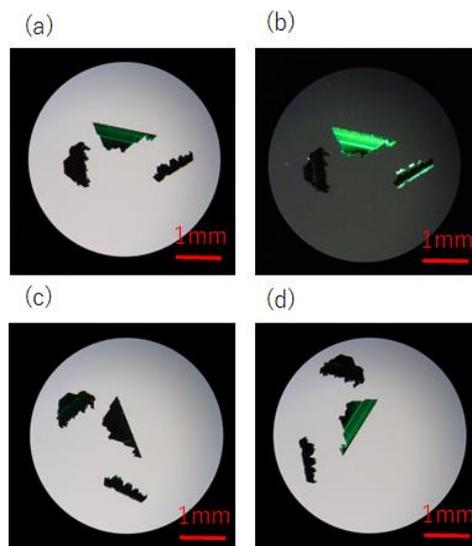


図 2 溶液拡散法で育成した Ph<sub>2</sub>-IDPL の単結晶の偏光顕微鏡写真。

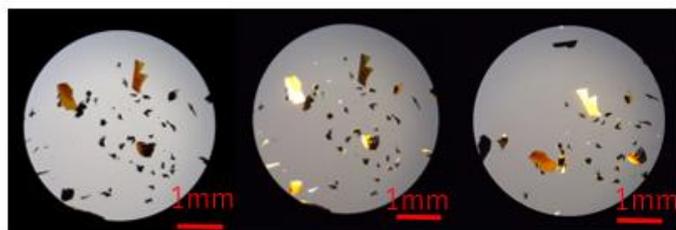


図 3 Ph<sub>2</sub>-IDPL と TCNQ のジクロロメタン溶液から育成した Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶の偏光顕微鏡写真。

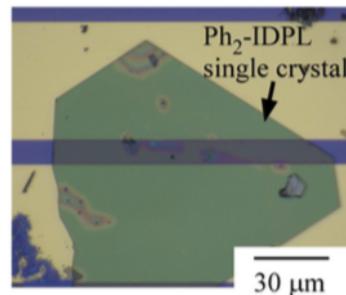


図 4 Ph<sub>2</sub>-IDPL 単結晶を用いた FET。上下の黄色の領域はソース電極とドレイン電極である。

### <引用文献>

- [1] T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005).
- [2] H. Koike, M. Chikamatsu, R. Azumi, J. Tsutsumi, K. Ogawa, W. Yamane, T. Nishiuchi, T. Kubo, T. Hasegawa and K. Kanai, *Advanced Functional Materials*, **26**, 277 (2016).
- [3] M. Chikamatsu, T. Mikami, J. Chisaka, Y. Yoshida, R. Azumi, K. Yase, A. Shimizu, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasuji, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 043506 (2007).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuta Ito, Kouki Akaike, Takeshi Fukuda, Daisuke Sato, Takuya Fuse, Takashi Iwahashi, Yukio Ouchi, Kaname Kanai	4. 巻 123
2. 論文標題 Impact on electronic structure of donor/acceptor blend in organic photovoltaics by decontamination of molybdenum-oxide surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205501-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1063/1.5027574">https://doi.org/10.1063/1.5027574</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kouki Akaike, Takumi Kumai, Kyohei Nakano, Shed Abdullah, Shun Ouchi, Yuuki Uemura, Yuta Ito, Akira Onishi, Hiroyuki Yoshida, Keisuke Tajima, Kaname Kanai	4. 巻 30
2. 論文標題 Effects of Molecular Orientation of Fullerene Derivative at Donor/Acceptor Interface on Device Performance of Organic Photovoltaics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8233-8243
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.8b03659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirotaka Mizushima, Harunobu Koike, Kenta Kuroda, Yukiaki Ishida, Mitsuhiro Nakayama, Kazuhiko Mase, Takeshi Kondo, Shik Shin, Kaname Kanai	4. 巻 19
2. 論文標題 Effect of Physisorption of Inert Organic Molecules on Au(111) Surface Electronic States	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 18646-18651
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7CP04232A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuma Sato, Tomoyasu Tanaka, Kouki Akaike, Kaname Kanai	4. 巻 664
2. 論文標題 Morphological phase diagrams of C60 and C70 films on graphite	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 222-225
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.06.018">https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.06.018</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kouki Akaike, Kenichi Aoyama, Shunsuke Dekubo, Akira Onishi, Kaname Kanai	4. 巻 30
2. 論文標題 Characterizing electronic structure near energy gap of graphitic carbon nitride based on rational interpretation of chemical analysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2341-2352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.7b05316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harunobu Koike, Jun'ya Tsutsumi, Satoshi Matsuoka, Kazuma Sato, Tatsuo Hasegawa, Kaname Kanai	4. 巻 39
2. 論文標題 Electronic structure of stable n-type semiconducting molecular complex (diC8-BTBT)(TCNQ) studied by ultraviolet photoemission and inverse photoemission spectroscopy	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 184-190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.10.005">http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.10.005</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ao Yang, Antoni Franco-Canellas, Mikio Sato, Bin Wang, Rong-Bin Wang, Harunobu Koike, Ingo Salzmann, Pardeep Kumar Thakur, Tien-Lin Lee, Lijia Liu, Satoshi Kera, Alexander Gerlach, Kaname Kanai, Jian Fan, Frank Schreiber, Steffen Duhm	4. 巻 94
2. 論文標題 Nitrogen substitution impacts organic-metal interface energetics	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 155426-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.94.155426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kenichi Aoyama, Kouki Akaike, Kaname Kanai	4. 巻 749
2. 論文標題 Electroluminescence from sodium-doped polymeric carbon nitride film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137475-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2020.137475">https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2020.137475</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北澤辰也, 下澤卓介, 矢治光一郎, 石田行章A, 黒田健太A, 原沢あゆみ, 近藤弘, 山中隆義, 矢口宏, 間瀬一彦, 辛埴, 赤池幸紀, 金井要
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 表面へのドナー性有機分子TTNの吸着による電子状態の変化
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大西 瞭, 赤池 幸紀, 若山 裕, 金井 要
2. 発表標題 有機ヘテロ界面における局所的無秩序化に関するSTM解析
3. 学会等名 第66回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kouki Akaike, Takumi Kumai, Kyohei Nakano, Hiroyuki Yoshida, Keisuke Tajima, Kaname Kanai
2. 発表標題 Effects of molecular orientation of fullerene derivative on device performance of bilayer solar cell
3. 学会等名 Conference: 9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichi Aoyama
2. 発表標題 Characterizing chemical and electronic structure of graphitic carbon nitride with photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 Conference: 9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kaname KANAI
2. 発表標題 Modification of Electronic Structure of Metal Surface Induced by Physisorption of Organic Molecules
3. 学会等名 International Workshop on Organic Semiconductors: Charge transport, Doping and Electronic States (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤池 幸紀、布施 拓也、金井 要
2. 発表標題 混合比に依存したP3HT:PC61BMバルクヘテロ接合の紫外可視吸収スペクトル
3. 学会等名 第18回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 水島 啓貴、古池 晴信、間瀬 一彦、金井 要
2. 発表標題 直鎖アルカン分子の物理吸着による Au(111)表面電子状態の変化: 分子の鎖長依存性とフッ素化の影響
3. 学会等名 第18回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大西 瞭、赤池 幸紀、熊井 拓実、金井 要
2. 発表標題 PEDOT:PSS / C70界面における電子構造の観測
3. 学会等名 第18回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 青山 健一、出窪 俊祐、金井 要、赤池 幸紀
2. 発表標題 窒化炭素ポリマー薄膜の電子構造
3. 学会等名 第18回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金井要
2. 発表標題 有機半導体と金属の界面における電子構造
3. 学会等名 電子情報通信学会ソサイエティ大会（招待講演）
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kaname KANAI	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 6
3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis, "Inverse photoemission spectroscopy"	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京理科大学工学部物理学科金井研究室  
<http://kanai-tus.jp/>

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	赤池 幸紀  (Kouki Akaike)  (90581695)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員       (82626)	