

氏名（本籍）	こ いげ はる のぶ 古 池 晴 信（愛知県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲第 1135 号
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	強い分子間相互作用をもつ有機ピラジカロイドの電子状態の解明と有機電界効果トランジスタへの応用

論文審査委員	（主査）教授 金井 要
	教授 田村 雅史 教授 須田 亮
	教授 郡司 天博 教授 齊藤 智彦

論文内容の要旨

近年、有機半導体分子をトランジスタなどの電子機器に応用するための研究が盛んに行われている。しかし、多くの有機半導体分子は、無機半導体とは異なり分子間相互作用が非常に弱く、大気中で不安定であるため、高い電界効果移動度を得ることは困難である。そのため、強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子の合成が求められてきた。

Ph₂-IDPL (diphenyl derivative of *s*-indacenodiphenalene)は、安定な有機ピラジカロイド分子であり、通常の開殻の炭化水素の有機半導体分子には見られない非常に強い分子間相互作用を持つ。そのため、結晶中では擬一次元分子鎖を組み、高い電気伝導率を持つ。また、この擬一次元分子鎖の形成により、発達したエネルギーバンド構造を持つことがバンド計算より予想されている。さらに、非晶質のPh₂-IDPL薄膜を用いた有機電界効果トランジスタ（OFET）は両極性を示し、正孔、電子ともにバランスのとれた電界効果移動度 $\mu_{p,n} \approx 3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られる。このように、Ph₂-IDPLは他の有機半導体分子とは異なる電気特性や電子状態を持つため、基礎研究と応用研究の両方の面で非常に興味深い材料であると言える。

しかし、これまでのPh₂-IDPLの研究では、電気特性や電子状態の測定に適した高い結晶性の薄膜や単結晶の作製には成功しておらず、ピラジカル性が電気特性や電子状態に与える影響については十分に明らかになっていなかった。そこで本研究では、大きく分けて以下

の四つの研究目標を設定し、Ph₂-IDPLを用いた新規OFETの電気特性と、Ph₂-IDPLの電子状態の関係を詳細に解明した。

一つ目は、高い結晶性を持つPh₂-IDPL薄膜とPh₂-IDPL単結晶の作製と評価である。Ph₂-IDPL薄膜は従来の真空蒸着法では非晶質になることが知られていたため、新しい成膜法として、窒素雰囲気下で成膜を行うガス中蒸発法を用いた。その結果、窒素P_{N2}≈0.5 kPaの雰囲気下で成膜することで、結晶性が最も高くなることを明らかにした。一方、Ph₂-IDPL単結晶に関しては、従来の再結晶法では、電気特性や電子状態の測定に適したPh₂-IDPL単結晶が得られなかったため、トレインサブレーション法（物理気相法）を用いてPh₂-IDPL単結晶の育成を行った。これにより、電気特性や電子状態の測定に適した板状の薄いPh₂-IDPL単結晶の作製に成功した。これらの研究で作製した高い結晶性を持つPh₂-IDPL薄膜とPh₂-IDPL単結晶を下記のOFET作製の実験や電子状態の観測で使用した。また、これまで有機ピラジカロイドの単結晶作製の研究報告は非常に限られており、ここでの研究成果は当該分野においてインパクトがある。

二つ目は、上記の研究で作製した高い結晶性を持つPh₂-IDPL薄膜とPh₂-IDPL単結晶をそれぞれ用いたOFETの作製と評価である。先行研究のバンド計算より、Ph₂-IDPL結晶の π -バンドの分散幅が大きいことが予想されているので、非常に高い電界効果移動度が期待できる。そこで、ガス中蒸発法で得られた結晶性が高いPh₂-IDPL薄膜と、トレインサブレーション法で得られたPh₂-IDPL単結晶を用いてOFETを作製し、高い電界効果移動度の実現を目指した。その結果、高い結晶性を持つPh₂-IDPL薄膜を用いたOFETの電界効果移動度は、 $\mu_p = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $\mu_n = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、真空蒸着法で作製した非晶質のPh₂-IDPL薄膜を用いたOFETの電界効果移動度よりも2倍以上高い電界効果移動度を得ることができた。さらに、Ph₂-IDPL単結晶を用いたOFETの電界効果移動度は、 $\mu_p = 7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、アモルファスシリコンの電界効果移動度 ($\mu \approx 0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に匹敵する値を得た。アモルファスシリコンは電子機器に多く使用されているため、OFETを商業利用する際の一つの指標である。また、Au電極とPh₂-IDPLの層の間に、テトラデカンチオール(TDT)の層を導入することで、両極性OFETの長年の問題であった低いON/OFF比の問題を解決した。このような有機ピラジカロイドを用いたOFET作製の研究はほとんど報告がない。また、有機ピラジカロイドを用いたOFETでアモルファスシリコン並の電界効果移動度を実現した報告は、本研究が初めてである。これらの研究から、ピラジカル性を有した有機半導体分子が、有機デバイスの新たな材料として非常に有用であることを示すことができた。従って、当該分野において、基礎研究のみならず、応用研究の観点からも十分に価値があると考えられる。ここまでのPh₂-IDPLのOFETに関する研究成果は、*Advanced Functional Materials* と *Japanese Journal of Applied Physics* (主論文を構成する論文1、

5) にまとめた。

三つ目は、Ph₂-IDPL とその界面の電子状態の解明である。結晶性の高い Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態を紫外光電子分光法 (UPS) で観測した。この測定により、Ph₂-IDPL の電子状態は結晶性の違いにより大きく変化することを明らかにした。特に、結晶性が高い Ph₂-IDPL 薄膜は、エネルギーバンド構造が発達し、 π -バンドの分散幅が $\Delta E_d \approx 0.79$ eV にも及ぶことを明らかにした。この値は、閉殻の炭化水素の有機半導体分子と比べて非常に大きな値であるので、高い結晶性を持つ Ph₂-IDPL 薄膜や Ph₂-IDPL 単結晶を用いた OFET の高い電界効果移動度の発現に、大きく寄与したと考えられる。一方、界面における構造と電子状態の研究では、Ph₂-IDPL と Au(111) の界面の電子状態を角度分解光電子分光法で観測した。加えて、分子配向を決めるために、X 線吸収端近傍微細構造測定や低速電子線回折測定を行った。これらの実験から、まず、Au(111) 表面では、実際に Ph₂-IDPL が擬一次元分子鎖を形成していることを明らかにした。また、Ph₂-IDPL が吸着することにより、Au(111) 表面の表面状態 (ショックレー状態) が大きな影響を受け、表面電子の有効質量やフェルミ波数の大きさが変化することを明らかにした。本博士論文中では、このショックレー状態の変化から、Ph₂-IDPL と Au(111) の界面で生じる界面電気二重層の成因についても議論した。界面電気二重層は、金属と有機半導体のエネルギー準位接続に影響を与えることがあるので、その成因を理解することは、OFET などの電子機器の動作原理の理解にとって大変重要である。ここまでの Ph₂-IDPL の電子状態に関する研究成果は、*Applied Physics Letters* と *MRS Online Proceedings Library* (主論文を構成する論文 2、3) にまとめた。

四つ目は、Ph₂-IDPL 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子の電子状態と、OFET 特性との関係の解明である。特に、Ph₂-IDPL の場合との違いに着目し、議論した。本研究では、2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes (diC₈-BTBT) と 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の電荷移動錯体(diC₈-BTBT)(TCNQ)を用いた。(diC₈-BTBT)(TCNQ)は、電荷移動相互作用により diC₈-BTBT と TCNQ の間で強い分子間相互作用が働く。本研究では、UPS と逆光電子分光法 (IPES) を用いて、(diC₈-BTBT)(TCNQ)の電子状態を解明した。(diC₈-BTBT)(TCNQ)薄膜の電子状態は、両極性を示す Ph₂-IDPL とは異なり正孔の注入障壁が大きいことが明らかになった。そのため、*n* 型のみの OFET 特性を示す。また、(diC₈-BTBT)(TCNQ)薄膜の電界効果移動度は、Ph₂-IDPL 単結晶の電界効果移動度よりは小さい。この原因の一つとして、Ph₂-IDPL 単結晶が発達したエネルギーバンド構造を持つことが挙げられる。このように、Ph₂-IDPL と (diC₈-BTBT)(TCNQ)の電子状態と OFET 特性の比較を通し、Ph₂-IDPL の特徴に関して、より詳細な議論を試みた。また、半導体的な性質を示す交互積層型の電荷移動錯体の電子状態を、UPS と IPES で観測した報告は非常に少なく、当該分野において新しい成果と言える。この(diC₈-BTBT)(TCNQ)の電子状態に関する研究成

果は、*Organic Electronics* (主論文を構成する論文4) にまとめた。

これら四つの研究から、有機ビラジカロイド分子というこれまで有機デバイスの半導体材料としてあまり注目されてこなかった分子が、非常に興味深い特性を示すことを明らかにすることができた。また、有機ビラジカロイド分子が、有機デバイスの新しい材料として大きな可能性を持つことも示すことができた。以上のことから、本研究は新規有機半導体材料の探索の観点からも十分に意義があるものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、近年、あらたに合成された有機ビラジカロイド Ph₂-IDPL (diphenyl derivative of *s*-indacenodiphenalene) の電子状態を明らかにするとともに、Ph₂-IDPL を半導体層として利用した両極性有機電界効果トランジスタの開発についてまとめたものである。とくに、従来、電子デバイスの半導体材料として、ほとんど注目されてこなかった有機ビラジカロイドを取り上げ、その基礎的な研究から、新規デバイスへの応用までを一貫して行うことで、有機ビラジカロイドが持つ興味深い電子状態を明らかにした上で、有機ビラジカロイドの有機エレクトロニクス材料としてのあらたな可能性を示した点が、本論文の大きな特色となっている。

本論文は全8章から構成されており、第1章では、有機ビラジカルの分類や Ph₂-IDPL の分子軌道など、本論文を理解するための基礎知識を説明した上で、研究の背景と目的を記している。第2章では、紫外線光電子分光法 (UPS) をはじめ、論文中で用いた各種実験手法の原理をまとめている。第3章では、これまで Ph₂-IDPL の結晶性薄膜や単結晶の作製は困難とされてきたが、本研究で、申請者がガス中蒸発法という有機半導体薄膜の作製ではほとんど使われない方法を Ph₂-IDPL に応用し、その結晶性薄膜と単結晶を作製することに成功した結果について述べられている。第4章では、得られた Ph₂-IDPL の結晶性薄膜と単結晶を用いた高い電界効果移動度を持つ両極性有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製と評価を行った結果が記されている。とくに、これまで両極性を示す OFET を実用化する上での致命的な問題として認識されていた低い On/off 比の問題を、電極の化学修飾によって解決した結果は、独創的な成果と言える。また、第一回審査会における審査委員からの助言に基づき、Ph₂-IDPL 単結晶を OFET に応用する際の問題点等についても詳細な記述が加えられている。第5章では、Ph₂-IDPL と、その結晶性薄膜、単結晶の電子状態を UPS などの電子分光を用いて明らかにしている。とくに、作製条件を変化させた複数の試料を用いた一連の実験では、Ph₂-IDPL の単量体から、会合体、結晶性薄膜へ電子状態が段階的に変化してゆく様子を明確に捉えている。第6章では、OFET の電極と Ph₂-IDPL 薄膜との界面のモデルとして、Au(111)上に成長した Ph₂-IDPL 薄膜の電子状態を調べた結果が述べられている。さらに、低速電子線回折の測定の結果から、Au(111)上に成長した Ph₂-IDPL 薄膜は、結晶内部と同様の一次元分子鎖を形成していることが示されている。

第5章、第6章で述べられている電子状態の研究結果は、あたらしい有機材料の電子状態を明らかにしたという意義の他に、第4章で示された両極性 OFET の動作原理を、微視的な観点から説明することに成功したという意義も強調できる。

第7章では、Ph₂-IDPL 以外の強い分子間相互作用を持つ有機半導体分子の例として、電荷移動錯

体に注目した研究結果についてまとめ、Ph₂IDPL との比較を行っている。第 8 章では、論文全体のまとめを記している。

論文の全編に渡って、基礎知識の解説、問題点、および議論の焦点の明確化、得られた結果の意義と、当該分野におけるインパクトが分かり易くまとめられている。

本論文で述べられている研究成果は、英文学術論文 5 編にまとめられ、すでに発表している。また、当該分野における国際学会において、口頭発表 3 件、ポスター発表 4 件を行っている。国内学会では口頭発表 7 件、ポスター発表 1 件を行っている。また、2015 年には高エネルギー加速器研究機構「量子ビームサイエンスフェスタ」において学生奨励賞を受けている。

以上の理由から、本審査委員会は、本論文が学術的に十分価値のある内容を含んでいると判断し、「博士（理学）」の学位を授与するに値する論文であると判定した。