

有機半導体薄膜の多形進化を解明

—隠された薄膜相を実証—

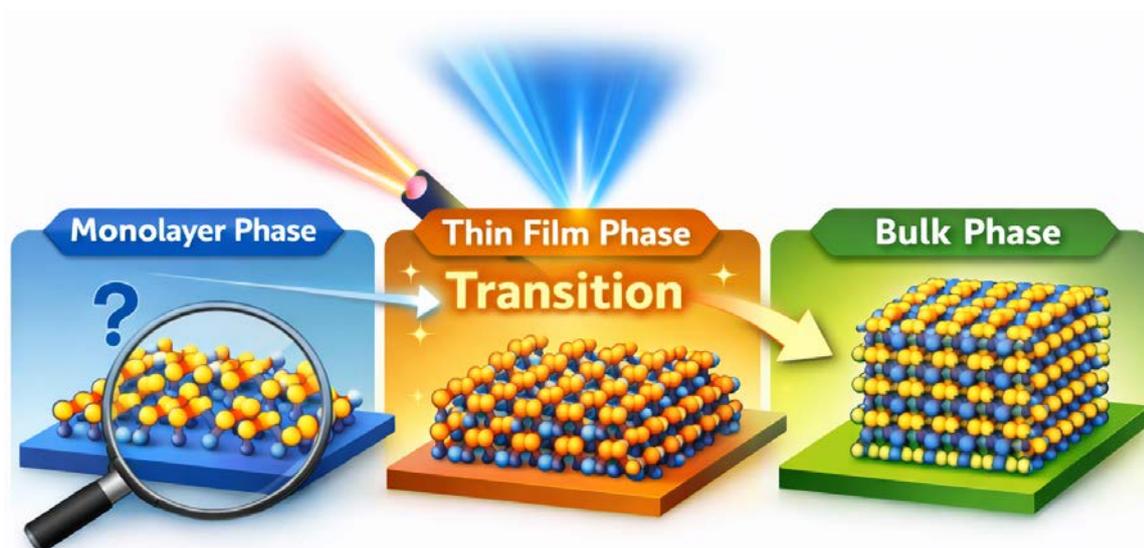
概要

京都大学化学研究所の塩谷 暢貴 助教、長谷川 健 教授の研究グループは、グラーツ工科大学の Roland Resel 教授、Egbert Zojer 教授らとの共同研究成果として、有機半導体が基板上でつくる厚さ数ナノメートルの「超薄膜」の構造を分子レベルで正確に解明することに成功しました。これまで、有機材料が薄い膜を形成すると、単結晶とは異なる構造が現れることは知られていましたが、その最も薄い「単分子層」の構造を直接識別することは困難であり、多くの材料で未解明のままでした。

本研究では、代表的な有機半導体であるジナフトチエノチオフェン (DNNT) を対象に、高分解赤外分光法、微小角入射 X 線回折、量子化学計算を組み合わせる独自の手法を用いて、膜厚に応じて出現する 3 種類の結晶構造（単分子膜相、薄膜相、バルク相）を段階的に明らかにしました。特に、DNNT の薄膜相と単分子膜相の存在を分子レベルで初めて明確に示し、その結晶構造を正確に決定した点が大きな成果です。

今回の成果は、有機エレクトロニクス分野における薄膜形成の理解を大きく前進させ、センサーやトランジスタなど次世代デバイスの性能向上につながると期待されます。今後は、他の材料系への適用や、界面構造の精密制御技術への展開が見込まれます。

本研究成果は、2026 年 1 月 21 日に国際学術誌「*Chemistry of Materials*」にオンライン掲載されました。



図：有機薄膜材料が段階的な多形転移を示すことを表した模式図。

1. 背景

有機材料は同じ化合物でも複数の異なる結晶構造をとることができ、分子結晶における多形性^(注1)として理解されています。結晶多形は材料の性質と密接に関係しており、多形の解明はさまざまな医薬品や製品開発につながる重要な基礎研究課題となります。特に、センサーや薄型ディスプレイ、トランジスタなどに使われる有機半導体^(注2)は、分子が基板上に整然と並ぶ「薄膜」の状態で見られることが多く、分子配列（結晶構造）が性能を大きく左右します。しかし、有機半導体が最初の1層目を形成する際、どのような結晶構造になるかは実験的に調べるのが難しく、従来は多層膜や単結晶の構造をもとに薄膜の性質が議論されてきました。

近年、一部の材料では「薄膜特有の新しい結晶相（薄膜相^(注3)）」が存在する可能性が指摘されていましたが、単分子層と多層膜の構造を明確に区別する手法が確立しておらず、薄膜成長の初期段階を理解するうえで大きな障壁となっていました。本研究は、この未解明の問題に対して、分子の並び方を高精度で捉える赤外分光法^(注4)とX線回折^(注5)、さらに量子化学計算^(注6)を組み合わせることで、薄膜の成長過程に潜む「隠れた結晶相」を直接明らかにすることを目的としました。

2. 研究手法・成果

本研究では、有機半導体として広く利用されるジナフトチエノチオフェン（DNNT）に着目しました。この材料は高い安定性と良好な電気特性を持ち、デバイス研究の代表的なモデル物質です。しかし、その薄膜構造と電気物性の相関は、単結晶構造を基にして理解されてきました。

本研究では、赤外分光法、X線回折、量子化学計算を組み合わせる独自の解析手法を確立しました。赤外分光法により各結晶相に特有の吸収バンドを識別しました。X線回折を用いることで、これらの結晶相の格子定数を実験的に決定しました。実験的に得られたこれらの情報から、各結晶相の構造モデルを量子化学計算により決定しました。

これらを統合解析することで、DNNT 薄膜には膜厚に依存して3つの異なる結晶相が現れることを初めて明確に示しました。

- 単分子膜相（1層目）：単結晶や多層膜とも異なる独自の分子配列
- 薄膜相（数十nm）：単分子膜相から転移した中間構造
- バルク相（数十nm以上）：単結晶と同じ安定構造

特に、これまで存在が曖昧であった単分子膜相の構造を薄膜相と区別して、実験的に立証した点が最大の成果です。これにより、有機薄膜の形成過程を連続的な相変化として体系的に理解できるようになりました。

3. 波及効果、今後の予定

本成果は、有機半導体薄膜の成長機構の根本的な理解を大きく前進させるものであり、界面の精密制御を通じて、高性能トランジスタの設計や高感度センサーの開発、有機デバイスの再現性向上に繋がるのが期待されます。

今後は、他の有機半導体材料へ本手法を展開し、普遍的な薄膜構造解析プラットフォームの構築を目指します。また、界面の設計や制御技術と組み合わせた材料開発にも応用を進めていく予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、JSPS 科研費・若手研究（22K14604）、基盤研究(B)（22H02106）および京都大学化学研究所 国際共同利用・共同研究拠点 若手国際事業の支援を受けて行われました。

<用語解説>

(注1) 多形性 (ポリモルフィズム) : 同じ化学組成の物質でも、分子の並び方が異なることで複数の結晶構造が現れる現象。複数の結晶構造をまとめて「結晶多形」と呼ぶ。

(注2) 有機半導体: 炭素を中心とした共役系骨格を有する有機分子からなる半導体材料。無機材料に比べて、軽量・柔軟でデバイス応用における製造プロセスの自由度の高さが特徴である。

(注3) 薄膜相: 分子が基板上でナノメートルサイズの薄い層を形成したときに現れる、単結晶とは異なる構造のこと。「基板誘起相」とも呼ばれる。

(注4) 赤外分光法: 物質に赤外線を入射し、透過や反射した光を検出することで分子の振動を調べる手法。分子振動は分子の配列や構造の違いを敏感に反映するため、薄膜や界面の構造研究に有効である。

(注5) X線回折: 物質にX線を照射し、その散乱パターンから結晶構造を解析する方法。薄膜材料の配向状態を解析する目的でも威力を発揮する。

(注6) 量子化学計算: 量子力学に基づいて分子の構造やエネルギーを計算する方法。実験だけでは精密に決めることが難しい結晶構造を理論的に予測できる。

<研究者のコメント>

「多くの有機半導体材料が薄膜相を有する中、DNNTは多形を持たない薄膜材料として長年認識されてきました。本研究成果は、その長年の理解を覆し、薄膜相や単分子膜相がDNNTを含む棒状分子に共通の性質であることを強く裏付けるものです。この成果は、赤外分光法、X線回折、量子化学計算のそれぞれの専門家の知恵が結集したことで成し遂げられていることも強調されます。」(塩谷 暢貴)

<論文タイトルと著者>

タイトル: From Monolayer to Bulk: Thin-Film-Specific Polymorphic Transitions of a Molecular Semiconductor

(単層からバルクへ: 分子半導体の薄膜特異的多形転移)

著者: Nobutaka Shioya, Fabian Gasser, Nina Strasser, Egbert Zojer, Roland Resel, Josef Simbrunner, and Takeshi Hasegawa

掲載誌: Chemistry of Materials DOI: 10.1021/acs.chemmater.5c03306