

結晶中の溶媒脱離によって有機半導体の新たな分子配列を形成

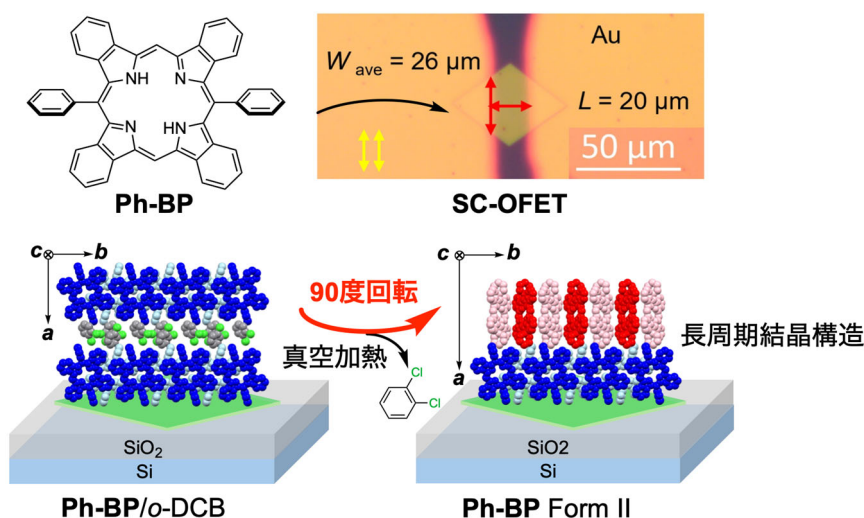
—隣り合う層が 90 度交差する長周期構造と高い電荷移動度—

概要

京都大学化学研究所 宮崎和哉 博士後期課程学生、山本恵太郎 助教、山内光陽 助教、水畑吉行 准教授、山田容子 教授の研究グループは、同研究所 松田大 博士、塩谷暢貴 助教、長谷川健 教授との共同研究成果として、有機半導体（注 1）である 5,15-ビスフェニルテトラベンゾポルフィリン (**Ph-BP**) の結晶中に取り込まれた溶媒を真空加熱により取り除くことで、これまで確認されていなかった長周期の結晶構造を形成しました。この結晶では、隣り合う層で分子の積み重なり方向が 90 度直交しており、二つの異なる分子配列が交互に繰り返されます。また、この溶媒脱離による構造変換を Si/SiO₂ 基板上の結晶でも実現し、単結晶有機電界効果トランジスタ (SC-OFET)（注 2）を作製しました。得られた素子の平均正孔移動度（注 3）は $3.5 \pm 1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、同じ分子の既報の結晶形 (**Ph-BP Form I**) を用いた素子の平均値 $0.73 \pm 0.28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を上回りました。

有機半導体の性能は、分子そのものの性質に加えて、結晶の中で分子がどのように並ぶかに大きく影響されます。一方、溶液からゆっくりと結晶を成長させるなど、平衡に近い条件での結晶化では、エネルギー的に安定な構造が形成されやすくなります。そのため、同じ分子であっても、より優れた半導体特性を示す可能性のある別の結晶構造を、意図的に形成することは容易ではありません。理論計算から、新たに得られた結晶形 (**Ph-BP Form II**) は既報の結晶形よりも高い格子エネルギー（注 4）をもつことが分かり、溶媒脱離が通常の結晶化では得にくい構造を形成する手段となることが示唆されました。また、分子に導入したフェニル基をペンタフルオロフェニル基に変更した類縁体との比較から、層間の置換基同士の相互作用が溶媒脱離後の分子配列に影響を与えることを明らかにしました。さらに、結晶の異なる方向に沿った SC-OFET 特性の測定と理論計算により、結晶面内の複数方向に電荷輸送経路が存在することが示されました。

本研究は、溶媒の脱離に伴う結晶構造変換を利用することで、有機半導体の性能を引き出す新たなアプローチを示すものです。



Si/SiO₂ 上での **Ph-BP** の溶媒脱離に伴う長周期結晶構造の形成. ©京都大学/宮崎和哉

本研究成果は、2026 年 9 月 27 日に、国際学術誌「*Advanced Science*」にオンライン掲載されました。

1. 背景

有機半導体は、炭素を中心に構成される有機化合物を用いた半導体で、軽量性や柔軟性、素子作製の容易さなどから次世代のエレクトロニクス材料として注目されています。その電荷輸送特性は、個々の分子の電子状態だけでなく、隣り合う分子の距離や向き、重なり方によって変化します。同じ分子からなる結晶でも、配列が異なれば電荷の流れやすさが変わるため、結晶多形（注 5）の制御は材料の性能を引き出す上で重要な課題です。特に、結晶面内の複数方向に電荷を輸送できる配列は、OFET に用いる材料として有望です。

しかし、溶媒の蒸発や徐冷といった一般的な平衡に近い条件での結晶化法では、エネルギー的に安定な構造が得られやすく、準安定相をはじめとする別の分子配列を意図的に作り出すことは容易ではありません。本研究では、結晶の内部に取り込まれた溶媒が抜ける際に、結晶性を保ったまま分子配列が層間で 90 度直交する構造変化を見出しました。一般に、結晶内で大きな構造変化が生じると、割れや崩壊によって結晶性が低下することがあります。これに対し本系では、大きな結晶性の低下を生じることなく構造が変化するという、非常に興味深い現象が観測されました。

2. 研究手法・成果

・溶媒の脱離を利用して新しい長周期構造を形成

当研究室におけるこれまでの研究では、拡張された π 電子系を有するポルフィリン誘導体である 5,15-ビスフェニルテトラベンゾポルフィリン (**Ph-BP**) について、テトラヒドロフランを良溶媒、*n*-オクタンを貧溶媒とする蒸気拡散法による結晶化によって、有機半導体として良好な分子配列であるヘリンボーン配列（注 6）を形成することが明らかにされてきました (**Ph-BP Form I**; 図 1a)。今回新たに、**Ph-BP** の混合溶液（オルトジクロロベンゼン/テトラヒドロフラン）に *n*-オクタンの蒸気を拡散させ、溶媒を含む結晶を作製しました。単結晶 X 線構造解析の結果、オルトジクロロベンゼン分子が、**Ph-BP** からなるヘリンボーン配列の層間に取り込まれていることが分かりました。この結晶を真空下 180 °C で加熱すると、溶媒が脱離するとともに分子配列が変化しました。変換後の結晶を解析したところ、ヘリンボーン配列を保ちながらも、隣接層で π 積層方向が 90 度直交する 2 層周期の新たな長周期結晶構造 (**Ph-BP Form II**; 図 1b) が形成されることを明らかにしました。

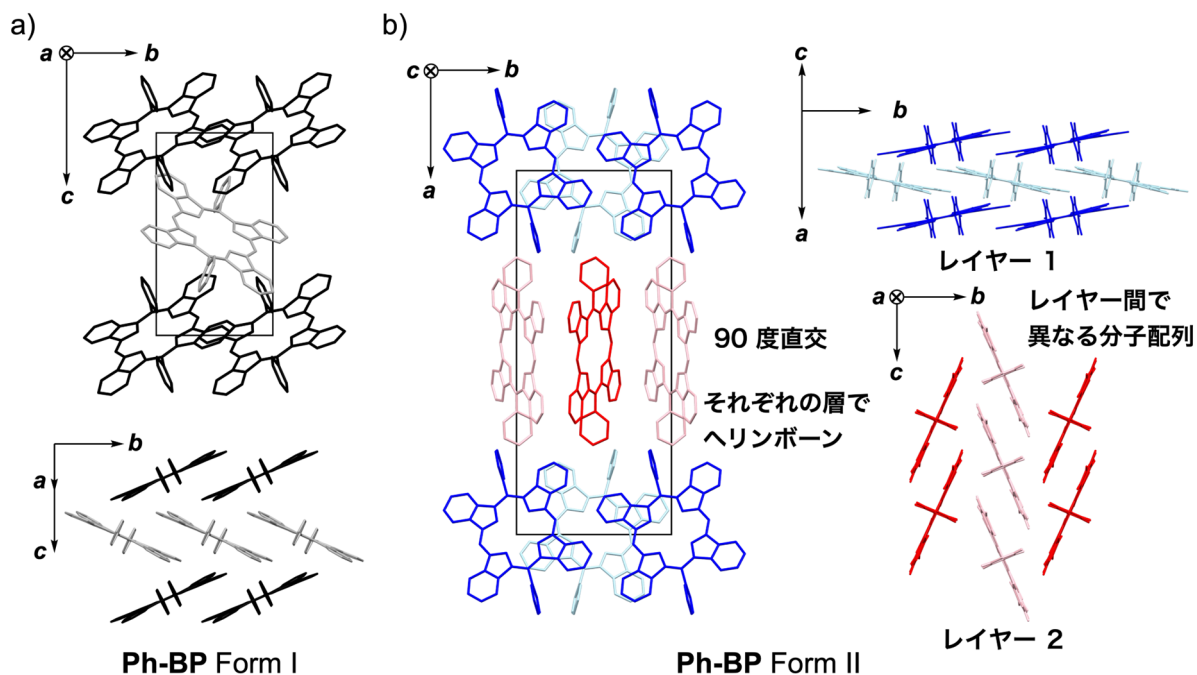


図 1. a) **Ph-BP Form I** および b) **Ph-BP Form II** の結晶構造.

・分子の置換基が層同士の並び方に影響

構造変換の要因を調べるため、フェニル基をペンタフルオロフェニル基に置き換えた類縁体 (**C₆F₅-BP**) について、同様の条件で結晶化を行いました。溶媒を含む段階では **Ph-BP** と同様の結晶構造をとりましたが、溶媒の脱離後は隣接する二つの層の π 積層方向が平行になりました。構造解析と分子間相互作用の計算から、層間における置換基同士の接し方の違いが、溶媒脱離後の層の並び方に影響を与えることが示されました。このことから、**Ph-BP** においては隣接層における置換基間の CH- π 相互作用 (注 7) が直交する分子配列を誘起していることが示唆されました。

・基板上の構造変化を追跡

Si/SiO₂ 基板上に成長させた **Ph-BP** の結晶について、段階的に加熱し、X 線回折で構造変化を調べました。50~100 °C の加熱により、溶媒を含む結晶に対応する回折ピークが消失し、より短い面間隔に対応する回折ピークが出現しました。その後、200 °C まで加熱すると結晶格子がさらに調整され、Form II の構造から予測される回折パターンとの一致が確認されました (図 2)。また、周期的な結晶構造を考慮した理論計算では、Form II は、従来の結晶形 Form I よりも格子エネルギーが高いことが分かりました。この結果は、溶媒脱離という構造変換の経路を利用することで、通常の結晶化では得られにくい結晶形を形成できたことを支持します。

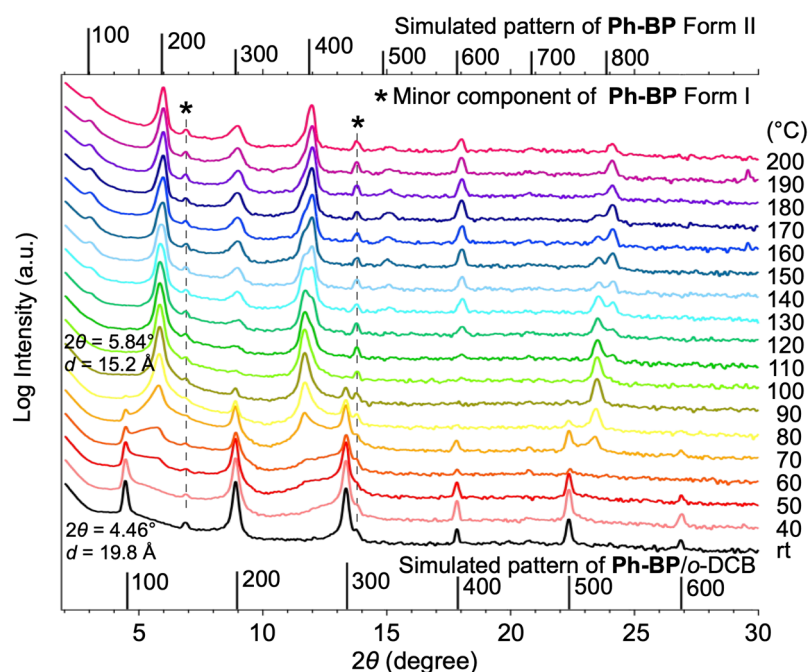


図 2. Si/SiO₂ 基板上に成長させた **Ph-BP/o-DCB** 単結晶を 40~200 °C で段階的に加熱した際の out-of-plane XRD (注 8) パターン。

・SC-OFET で高い正孔移動度を実証

半導体特性を評価するため、基板上の **Ph-BP** 結晶にソース・ドレイン金電極を形成し、SC-OFET を作製しました。作製した 35 素子の平均正孔移動度は $3.5 \pm 1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (最大 $11.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示し、同じ分子の既報の結晶形 Form I の平均値 $0.73 \pm 0.28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を上回りました。結晶面内における電荷輸送特性の方向依存性を調べるため、電極の配置を変えて *b* 軸、*c* 軸、および *b* 軸から 45 度の方向でも測定を実施しました。いずれの方向でも正孔輸送が確認され、結晶面内の複数方向に電荷を運べることが示されました。また、分子間

の π 軌道の重なりを評価した理論計算も、層内に多方向への電荷輸送経路が存在することを支持しました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究は、結晶中に取り込まれた溶媒を除くことにより従来の結晶化とは異なるユニークな結晶構造を与えることを示しました。また、基板上での構造変換と高い OFET 性能を実現したことも、本研究の特徴です。今後は、異なるパッキング構造の積層による機能発現や、本手法の他のポルフィリン誘導体および π 共役系分子への適用を検討することで、結晶構造の変換を活用した新たな材料開発への展開が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業 (JP24K17738、JP25K01751、JP26K21862、JP26K01474)、学術変革領域研究「Dynamic Exciton」(JP20H05833) および「Photokineticism」(JP26H00381)、池谷科学技術振興財団、JKA の競輪とオートレースの補助事業 (2026M-232)、並びに科学技術振興機構 (JST) の次世代研究者挑戦的研究プログラム (SPRING、JPMJSP2110)の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

(注 1) 有機半導体：

炭素を中心とする有機化合物からなる半導体。材料の分子設計によって、軽量で柔軟な素子や、溶媒に溶かして印刷技術で作製する素子を実現できることから、曲げられる電子デバイスや印刷で電子回路を形成するプリンテッドエレクトロニクスへの応用が期待されています。

(注 2) 単結晶有機電界効果トランジスタ (SC-OFET)：

電荷輸送層に有機半導体の単結晶を用い、ゲート電極に加える電圧によって、ソース電極とドレイン電極の間を流れる電流を制御する素子。単結晶では分子が規則正しく並び、結晶粒同士の境界がないため電荷輸送の妨げを受けにくく、材料本来の電気的な性質を評価するのに適しています。

(注 3) 正孔移動度：

半導体中で正の電荷を運ぶ正孔が電場によってどれだけ移動しやすいかを表す指標。単位は $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ で、値が大きいほど同じ電場の下で正孔が速く移動できることを意味します。有機半導体では、分子の構造や配列によって大きく変化する物性であり、OFET の性能を評価する重要な指標の一つです。

(注 4) 格子エネルギー：

結晶を構成する原子や分子の間に働く相互作用に由来する凝集エネルギー。結晶構造の安定性を評価する指標の一つで、原子や分子の並び方によって変化します。

(注 5) 結晶多形：

同一の化学物質でありながら、結晶中での分子の並び方が異なるもの。結晶構造の違いによって、色や溶けやすさ、熱的な安定性、電気の流れやすさなどの性質が変化します。結晶化に用いる溶媒や温度などの条件に

よって異なる多形が得られるほか、加熱などによって別の多形へ変化することもあります。

(注 6) ヘリンボーン配列：

結晶中で隣り合う分子が互いに傾き、ニシンの骨 (herringbone) のような模様をつくる分子配列。高性能な有機半導体で見られる代表的な配列の一つで、分子間の電子的な相互作用によって結晶面内における二次元的な電荷輸送を促進します。

(注 7) CH- π 相互作用：

分子中の炭素に結合した水素と、芳香環などの π 電子との間に働く引力的な相互作用。分子同士の位置や向きを決める要因の一つで、結晶中の分子配列の形成や安定化に関わります。

(注 8) out-of-plane XRD：

基板面に垂直な方向の結晶の周期性を調べる X 線回折測定。結晶中で規則正しく並んだ原子によって散乱された X 線が干渉して生じる回折ピークを解析することで、基板に対する結晶の向きや、基板面に平行な結晶面の間隔を調べることができます。

<研究者のコメント>

「今回の研究は筆頭著者の宮崎君が、従来の想定を超える結晶構造の変化を発見したことから始まりました。また、共同研究者の先生方のご協力により、この興味深い現象への理解を深めることができました。さらに、宮崎君の精密な SC-OFET 作製技術によって、新たな結晶構造がもたらす高い半導体性能を実証することができました。分子の並び方を変えることで材料の可能性を引き出せる点に、本研究の面白さを感じています。(山本 恵太郎)」

<論文タイトルと著者>

タイトル：Solvent-Desorption-Induced Formation of a Long-Period Polymorph Yielding a High-Performance Porphyrin-Based Organic Semiconductor

(溶媒脱離によって誘起される長周期多形の形成とポルフィリン有機半導体の高性能化)

著 者：Kazuya Miyazaki, Keitaro Yamamoto,* Mitsuaki Yamauchi, Yoshiyuki Mizuhata, Hiroshi Matsuda, Nobutaka Shioya, Takeshi Hasegawa, Hiroko Yamada*

掲 載 誌：Advanced Science DOI：10.1002/advs.77915