

Title	機能性有機結晶の溶液成長と光・電子デバイス応用に関する研究
Author(s)	松川, 健
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1083">https://hdl.handle.net/11094/1083</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	まつ かわ たけし 松 川 健
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 23852 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科電気電子情報工学専攻
学位論文名	機能性有機結晶の溶液成長と光・電子デバイス応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 森 勇介 (副査) 教授 斗内 政吉 准教授 吉村 政志 教授 伊藤 利道 教授 片山 光浩 教授 杉野 隆 教授 尾崎 雅則 教授 栖原 敏明 教授 谷口 研二 教授 森田 清三 教授 八木 哲也

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機二次非線形光学材料の溶液結晶成長、それらの結晶を用いたテラヘルツ (THz) 波発生評価、新規非線形光学材料の開発、並びに、有機半導体材料の溶液結晶成長、得られた結晶の多形と電気特性の相関に関する研究成果をまとめた。第1章では、本研究の背景と目的を述べた。第2章では、低分子系有機結晶について説明した後、その単結晶成長機構等を述べた。第3章では、高出力・広帯域テラヘルツ (THz) 波発生のため、数種の有機イオン性材料の溶液結晶成長を行い、それら単結晶からのTHz波の発生を試みた。中でも、優れた有機二次非線形光学材料であり、THz波発生素子として広く知られている4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST)の類縁体である4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate (DASC)について、バルク結晶化を試みた。プロトン性と非プロトン性の極性溶媒を混合した溶媒系を用いることにより、DASCのバルク結晶化に成功した。DASC結晶は、DASTよりもTHz帯の透過特性は良好であることを明らかにし、DASTよりも高出力化が期待できるものであることが分かった。第4章では、DAST類縁体の新しい新材料であるbis[4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium] terephthalate (BDAS-TP)の有機合成及び結晶育成を試みた。材料合成において、不純物が少ない新合成法を開発した。メタノール溶媒から結晶成長を試み、BDAS-TP単結晶を作製することに成功した。その結晶から発生したTHz波は、DASTから発生したTHz波と同程度の広帯域性が確認できた。BDAS-TP結晶を用いることにより、イオン間由来の振動吸収を低周波側へシフトかつ吸収幅も狭くすることができた。第5章では、溶液徐冷成長法から有機半導体材料ルブレン単結晶育成を行い、その結晶を用いたFET特性評価を試みた。ルブレンは、芳香族系溶媒には高溶解し、アルコール系溶媒には難溶解であることを見出した。溶液相からルブレン単結晶を得ることに成功し、その結晶は気相法から得られたルブレン結晶と同程度のキャリア移動度を示すことを明らかにした。また、ルブレンは育成溶媒の種類に依存して、斜方晶系と三斜晶系の結晶多形を持つことが判明し、三斜晶系ルブレン結晶は斜方晶系ルブレン結晶よりも一桁低い移動度を示した。第6章では、本論文を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

機能性有機結晶は分子の基本骨格や官能基の設計によって材料物性が制御できるため、新しい光・電子デバイスの実現を目指して精力的に研究開発が行われている。非線形光学の分野では非線形感受率の高い有機単結晶の特徴を活かし、テラヘルツ (THz) 電磁波の発生が試みられている。無機結晶と比べて発生する帯域が広く、発生効率にも優れている反面、結晶の固有吸収によって利用帯域が制限される他、結晶によっては単結晶化、高品質化が難しいことなどが技術課題となっている。また、多環芳香族系の有機低分子は優れた半導体特性を発現することから、トランジスタへの応用を視野に、材料開発や結晶作製技術の研究が行われている。近年、実用化に適している液相プロセスが盛んに検討されているが、低移動度の多結晶膜となることが技術課題の一つとなっている。本論文「機能性有機結晶の溶液成長と光・電子デバイス応用に関する研究」は、THz 波発生用の有機非線形光学結晶として、新材料を合成し、世界で初めて単結晶化に成功した成果をまとめている。また、結晶形状の制御技術として、新しい取り組みや知見も述べられている。有機半導体材料に関しては、溶液プロセスを用いた単結晶成長とその電気特性評価、新しい結晶多形の発見に関する成果をまとめている。

本論文は、第 1 章序論を含めて本文 6 章と謝辞、研究業績により構成される。

第 1 章「序論」では、機能性有機化合物に関する本研究の背景と目的が述べられており、本論文で行われた研究の位置づけが明記されている。

第 2 章「結晶成長」では、低分子系有機結晶の特徴、及びその単結晶成長機構等に関する一般的なメカニズム、本研究にて取り組む結晶育成手法について述べ、研究方針を示している。

第 3 章「有機非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生」では、高出力・広帯域 THz 波発生に向けた有機非線形材料の開発に関して、溶液結晶成長から THz 波の発生特性について述べられている。中でも、優れた有機二次非線形光学材料であり、THz 波発生素子として広く知られている 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) の類縁体である 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate (DASC) について、プロトン性と非プロトン性の極性溶媒を混合した溶媒系を用いることにより、バルク結晶化に成功し、DASC 結晶は DAST よりも THz 帯の透過特性が良好なことを明らかにするなど、DAST よりも高出力化が期待できることを示している。

第 4 章「新規有機非線形光学材料の開発」では、DAST 類縁体の新しい材料である bis [4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium] terephthate (BDAS-TP) の材料合成技術、及び結晶育成技術について述べられている。BDAS-TP の材料合成において、不純物低減が可能となる新合成法の開発に成功し、その高純度材料をメタノール溶媒中で溶解・析出することにより、BDAS-TP 単結晶を育成することに初めて成功している。BDAS-TP 結晶から発生した THz 波は、DAST から発生した THz 波と同程度の広帯域性が確認されており、さらにイオン間由来の振動吸収が低周波側に現れるため、DAST 結晶による THz 波の問題点を解決できる結果を示している。

第 5 章「有機半導体結晶ルプレンの溶液成長」では、溶液徐冷成長法からの有機半導体材料ルプレ単結晶育成と電気特性評価が述べられている。有機溶媒を用いた溶液からの育成実験から、得られるルプレ単結晶の結晶形状や結晶サイズの制御に成功し、電界効果トランジスタの作製・評価によって、気相法から得られたルプレ結晶と同程度のキャリア移動度を有する結晶育成が可能であることを明らかにしている。また、ルプレの結晶構造は育成溶媒に依存し、従来の斜方晶系以外にも、三斜晶系の結晶多形が存在することを初めて見出している。

最後に第 6 章「総括」では、研究全体をまとめ、結論としている。

以上のように、本論文は、機能性有機材料の新規合成法、高品質結晶育成技術の研究開発において新しい技術を導入することに成功し、育成した結晶を用いて優れた THz 波発生特性、及び電界効果トランジスタ特性が得られていることを示していることから、機能性有機結晶の溶液成長の分野において貢献する内容となっていると判断できる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。