

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2012

課題番号：21550130

研究課題名（和文） ヘテロ接合型有機単結晶の創成と電子機能開拓

研究課題名（英文） Development of novel heterojunctions based on organic single crystals and their electronic properties

研究代表者

今久保 達郎 (IMAKUBO TATSURO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：60291332

研究成果の概要（和文）：有機伝導体を構成する電子供与性の有機分子と陰イオンの組み合わせが同じでありながら、結晶中の溶媒分子が途中から切り替わった、ヘテロ接合型の新しい有機単結晶を得ることに成功した。さらに、本研究で開発した新しい三成分系の超分子有機伝導体において、溶媒分子の大きさや性質の違いにより結晶外形と電子物性が様々に変化することや、原料である有機分子の高いリサイクル性などの興味深い性質を見い出した。

研究成果の概要（英文）：Novel heterojunctions have been developed using single crystals of supramolecular organic conductors. The solvent dependence of crystal morphology, donor/anion ratio and electrical conductivity of the three-component supramolecular organic conductors was observed together with characteristic recyclability of the neutral donor molecule.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2011年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子性固体、半導体物性、有機伝導体、結晶成長、超分子化学

1. 研究開始当初の背景

低分子系有機電子材料の開発研究は、主に蒸着法あるいはスピコートなどの薄膜技術によって支えられているが、蒸着法については無機系材料、スピコートについては高分子材料向けに開発されて来た手法であり、低分子系への応用は必ずしも適切ではない。特に半導体・絶縁膜・電極の各接合界面の不均一性やエネルギーレベルの不整合が性能の安定性や再現性を損なう大きな原因となっており、様々な素材の組み合わせや手順が試みられているものの、根本的な解決には至っていない状況であった。

2. 研究の目的

低分子系有機電子材料の機能発現を担うヘテロ接合界面を、蒸着やスピコートといった物理的な接着法ではなく単結晶成長そのもので欠陥無く構築することにより、得られた単結晶がそのまま理想的な素子となることを想定した。特に本研究の期間中では、この「単結晶素子」の実現を目指した研究の第一歩として、ヘテロ接合型有機単結晶構築のための基盤技術を立ち上げることを目的とした。

3. 研究の方法

まず始めに、基盤となる単結晶の成長方法について検討を行った。特に申請者らが開発したヨウ素結合を含む超分子有機伝導体結晶は、結晶構造が強固であることから多層化の出発点として有望であると考えられ、格子定数や分子配列が類似している結晶系として、六方晶系の超分子有機伝導体である $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{solvent})_y$ を中心に検討を行った。結晶成長にあたっては、複数のパラメータを同時に変更すると得られた変化の原因が明確にならないことから、ドナー分子と対アニオンの種類は固定した上で、結晶作成に用いる溶媒分子（＝結晶溶媒として最終的に結晶中に含有される）と、対アニオンの量（＝支持電解質濃度）、および結晶作成温度の3点について変化させた。得られた結晶については、X線単結晶構造解析および四端子法による電気伝導度測定により、構造と物性に関する情報を得てフィードバックを行い、結晶作成条件の最適化を試みた。さらに、熱重量測定を行うことにより結晶内部に取り込まれた溶媒分子の脱離挙動に関する知見を得るとともに、含水有機溶媒中での熱反応に関する情報も、量産した単結晶を用いて検討を行った。

4. 研究成果

含ヨウ素ドナー分子 DIP (diiodo(pyrazino)tetrathiafulvalene、図1)を用いて、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムテトラフルオロホスフェートの共存下、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール系溶媒、およびアセトン、酢酸エチルなどのカルボニル基を有する溶媒等を用いて、定電流電気分解による単結晶育成を行った。

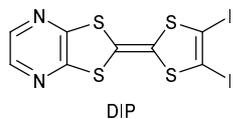


図1. 本研究で用いたドナー分子 DIP の分子構造

アルコール系溶媒を用いた電気分解では、室温では含ヨウ素ドナー分子の溶解性が殆ど無いことが判明した。そこで電解セル全体を 40°C に保持して育成を行うことにより、目的とする単結晶を得ることに成功した。得られた単結晶についてX線構造解析を行い、DIPのセレン誘導体の場合と同様に、 $I \cdots N$ 型ヨウ素結合による超分子ネットワークによって、チャンネル構造を有する六方晶系が構築されていることを確認した。特に酢酸エチルを溶媒として含む単結晶では、特異的

に大型の板状晶（直径数 mm の六角板状晶、図2）が再現性良く得られることが判明した。

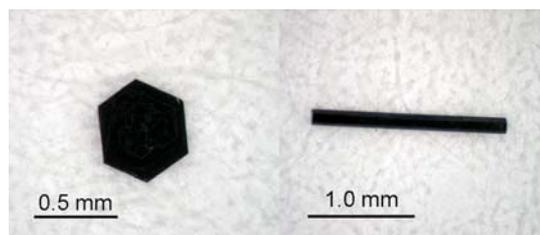


図2. $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{AcOEt})_y$ の単結晶の写真

次に、得られた大型単結晶の中から比較的大きな結晶を用いて、各種接着剤、ペースト類による結晶品質への影響評価を行い、2段階目の結晶育成に向けた条件検討を行い、成功率はやや低いものの、いくつかのヘテロ接合型有機単結晶のプロトタイプを得ることに成功した。

上記ヘテロ接合型単結晶の育成に用いた $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{acetone})_y$ 結晶系は、対アニオンと結晶溶媒がディスオーダーして取り込まれていることから、X線結晶構造解析のみでは正確な組成の見積もりが困難であった。そこで大型電解セルによる結晶の量産化とそれを用いた元素分析（炭素、水素、窒素、硫黄およびフッ素）を行い、その組成比を決定した。通常の三成分系有機伝導体とは異なり、結晶溶媒分子を変えることによって、ドナー：溶媒の比率のみならずドナー：アニオンの比率も変動する（＝バンドフィリングが変動する）ことを見出した。

また、DIPのセレン誘導体である DIPSe の系では、含水 THF 中での加熱環流により中性のドナー分子が効率よく回収できる特異なリサイクル性を有することがわかっている。

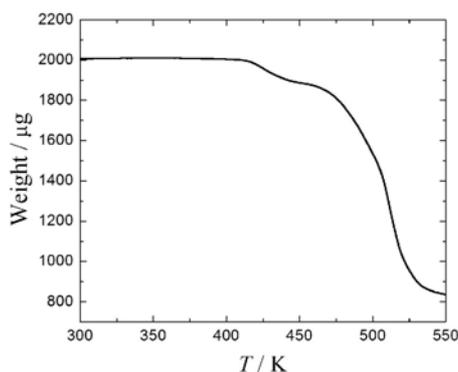


図3. $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{acetone})_y$ の熱重量測定 (TG) 曲線

そこで、本研究で用いている DIP においても同様のリサイクル性の有無を検討したところ、THF よりも安価で安全な溶媒であるアセトン中において、ほぼ定量的に原料の中性ド

ナー分子を回収できることを見いだした。更に、X線結晶構造解析の結果をもとに、結晶溶媒と対アニオンが異なるチャンネル空孔に包接されている結晶溶媒の選択的な引き抜きを試みたところ、加熱温度と速度をコントロールすることにより、段階的にアセトンが脱離する様子を熱重量分析 (TG) により捉えることに成功した (図3)。

以上の成果は国際的に広く注目され、論文が掲載された英国化学会の学術誌 CrystEngComm の表紙イラスト (outside front cover、図4) に採用された。

CrystEngComm

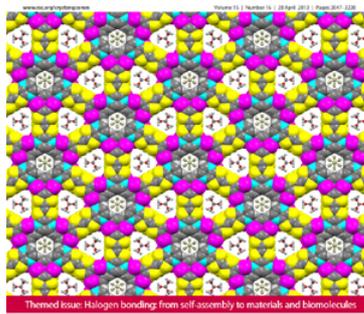


図4. 本研究の成果が掲載された CrystEngComm 誌の表紙 (volume 15, issue 16, 2013)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

① Tatsuro Imakubo, Ryoosuke Murayama, "Solvent dependence of crystal morphology, donor/anion ratio and electrical conductivity in a series of hexagonal supramolecular organic conductors based on diiodo(pyrazino)tetrathiafulvalene (DIP)", CrystEngComm, 15, 2013, 3072-3075, 査読有り

DOI:10.1039/C2CE26739J

② Mitsuhiro Maesato, Tomohito Kawashima, Yoshitomo Furushima, Gunzi Saito, Hiroshi Kitagawa, Takashi Shirahata, Megumi Kibune, Tatsuro Imakubo, "Spin-Flop Switching and Memory in a Molecular Conductor", J. Am. Chem. Soc., 134, 2012, 17452-17455, 査読有り

DOI:10.1021/ja308471u

③ Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, David Graf, James S. Brooks, Yamaguchi Takahide, Shinya Uji, Takashi Shirahata, Tatsuro

Imakubo, "Interlayer Charge Disproportionation in the Layered Organic Superconductor

$k_{II}-(DMEDOTSeF)_2[Au(CN)_4](THF)$ with Polar Dielectric Insulating Layers", Phys. Rev. Lett., 109, 2012, 147005-1-5, 査読有り
DOI:10.1103/PhysRevLett.109.147005

④ Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Yamaguchi Takahide, Taichi Terashima, Shinya Uji Takashi Shirahata, Tatsuro Imakubo, "Two-dimensional superconductivity in the layered organic superconductor

$k_{II}-(DMEDOTSeF)_2[Au(CN)_4](THF)$ with thick dielectric insulating layers", Phys. Rev. B, 85, 2012, 014504-1-6, 査読有り

DOI:10.1103/PhysRevB.85.014504

⑤ Kengo Mochizuki, Hitoshi Ohnuki, Keiichi Ikegami, Tatsuro Imakubo, Mitsuru Izumi, "Fabrication of Metal-Insulator-Metal Junction with Metallic Conductive Langmuir-Blodgett Films", Physics Procedia, 14, 2011, 134-138, 査読有り

DOI:10.1016/j.phpro.2011.05.026

⑥ Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Takashi Shirahata, Tatsuro Imakubo, "Two-Dimensional Superconducting Properties of the Organic Superconductor $k_{II}-(DMEDOTSeF)_2[Au(CN)_4](THF)$ with Domain Structures", J. Phys. Soc. Jpn., 80, 2011, 054706-1-4, 査読有り

DOI:10.1143/JPSJ.80.054706

⑦ Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Yamaguchi Takahide, Shinya Uji, David Graf, James S. Brooks, Takashi Shirahata, Megumi Kibune, Hiroko Yoshino, Tatsuro Imakubo, "Fermi surface and in-plane anisotropy of the layered organic superconductor $\kappa_{II}-(DMEDO-TSeF)_2[Au(CN)_4](THF)$ with domain structures", Physical Review B, 83, 2011, 012505-1-4, 査読有り

DOI:10.1103/PhysRevB.83.012505

⑧ 大貫等、遠藤英明、今久保達郎、和泉充 "有機-無機ハイブリッド超薄膜によるバイオセンサの開発", 電気学会論文誌, 130, 2010, 141-146, 査読有り

DOI:10.1541/ieejfms.130.141

⑨ Yoshimasa Bando, Takashi Shirahata, Hiroshi Wada, Koji Shibata, Takehiko Mori, Tsuyoshi Muto, Mayuko Okawa, Tatsuro Imakubo, "Organic Field-Effect Transistor Materials Based on Cycloalkane-Capped Tetrathiapentalene Derivatives", Japanese Journal of Applied Physics, 49, 2010, 01AB10-1-7, 査読有り

DOI:10.1143/JJAP.49.01AB10

⑩ Andrzej Lapinski, Lahcene Ouahab, Tatsuro Imakubo, "Spectroscopic and theoretical study on organic donors: DIET, DIEDO, and DIETS", *Vibrational Spectroscopy*, **52**, 2010, 22-30, 査読有り
DOI:10.1016/j.vibspec.2009.09.007

⑪ Hitoshi Ohnuki, Rikimaru Honjo, Hideaki Endo, Tatsuro Imakubo, Mitsuru Izumi, "Amperometric cholesterol biosensors based on hybrid organic-inorganic Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, **518**, 2009, 596-599, 査読有り
DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.066

⑫ Chishiro Michioka, Yutaka Itoh, Kazuyoshi Yoshimura, Yoshitomo Furushima, Mitsuhiro Maesato, Gunzi Saito, Takashi Shirahata, Megumi Kibune, Tatsuro Imakubo, "Magnetic ordering in the organic conductor $(\text{DIETSe})_2\text{GaCl}_4$ ", *Journal of Physics: Conference Series*, **150**, 2009, 042124-1-4, 査読有り
DOI:10.1088/1742-6596/150/4/042124

[学会発表] (計 13 件)

① 陳天培、村山遼式、今久保達郎, "三成分系有機伝導体 $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{solvent})_y$ の熱反応性", 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 03 月 23 日, 立命館大学 (滋賀県)

② 志賀優多、村山遼式、眞保和希、今久保達郎, "エチレンジオキシ基を有する TSeF 誘導体を用いた有機伝導体の合成と性質", 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 03 月 26 日, 慶応大学 (神奈川県)

③ 門田将吾、志賀優多、今久保達郎, "フルオロメチル基を有する TTF 誘導体の合成と性質", 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 03 月 26 日, 慶応大学 (神奈川県)

④ 小林三晃、斉藤有哉、今久保達郎, "DIETSe 系新規有機伝導体の合成と性質", 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 03 月 26 日, 慶応大学 (神奈川県)

⑤ 望月健吾、和泉充、津谷大樹、今久保達郎、大貫等, "金属的導電性 LB 膜を用いたソフトな電極形成技術の開発 II", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 03 月 15 日, 早稲田大学 (東京都)

⑥ M. Maesato, G. Kawaguchi, T. Imakubo, H. Kitagawa, G. Saito, "Spin-charge coupling in a series of $(\text{DIETSe})_2\text{FeX}_4$ ", 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011), 2011 年 9 月 28 日, Gniezno (Poland)

⑦ 村山遼式、今久保達郎, "超分子有機伝導体 $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{solvent})_y$ の物性とリサイクル性", 第 13 回ヨウ素学会シンポジウム, 2010 年 11 月 9 日, 千葉大学 (千葉県)

⑧ 村山遼式、今久保達郎、ハロゲンフリー溶媒を取り込んだ超分子有機伝導体 $(\text{DIP})_3(\text{PF}_6)_x(\text{solvent})_y$ の合成と物性、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 16 日、大阪大学 (大阪府)

⑨ 眞保和希、今久保達郎、"新規有機伝導体 $\kappa-(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4](\text{alkyl alcohol})_x$ の合成と物性", 第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 15 日、大阪大学 (大阪府)

⑩ 今久保達郎、眞保和希、村山遼式、"EDO-TSeF カチオンラジカル塩の構造と物性", 第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 15 日、大阪大学 (大阪府)

⑪ Tatsuro Imakubo, "Synthesis and Properties of Cation Radical Salts Based on Ethylenedioxy-Tetraselenafulvalene (EDO-TSeF)", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), 2010 年 7 月 8 日, Kyoto (Japan)

⑫ 今久保達郎、村山遼式、"含ヨウ素 TTF 誘導体を用いたリサイクル可能な有機伝導体の開発", 第 12 回ヨウ素学会シンポジウム、2009 年 10 月 29 日、千葉大学 (千葉県)

⑬ Tatsuro Imakubo, "Supramolecular Organic Conductors Tailored by Strong and Directional Iodine Bonds" (招待講演), 25th European Crystallographic Meeting (ECM25), 2009 年 8 月 19 日, Istanbul (Turkey)

[図書] (計 1 件)

今久保達郎、白旗崇、水津理恵, "ヨウ素化合物の機能と応用展開、第 6 章 1. ヨウ素と有機伝導体 (分担執筆)", シーエムシー出版、2011, pp. 193-206

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今久保 達郎 (IMAKUBO TATSURO)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号: 60291332