

令和 3 年 4 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15517

研究課題名(和文) 融解するイオンラジカル分子導体・半導体の開発と中間相・相境界近傍での機能開拓

研究課題名(英文) Development of Ion Radical Salts with Melting Behavior

研究代表者

高橋 仁徳 (Takahashi, Kiyonori)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：90812595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：融解するイオンラジカル塩を得ることを目的に、柔軟な構造の超分子カチオンと電子伝導性を示すアニオンラジカルを組み合わせた塩を作製し、構造と物性を評価した。系統的な物質合成より、N-アルキル化ヘテロ芳香環カチオンと大環状クラウンエーテルからなる超分子カチオンとニッケルジチオレートアニオンを組み合わせることで、塩が融点を示すこと、導入するカチオンを変更することで、融点を制御可能であることが判明した。また固相で半導体電子伝導を示す塩が、融解によって塩の伝導がイオン伝導にスイッチすることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機エレクトロニクス材料は「軽くて柔軟」「構造・物性の高い設計性」「比較的小さな外部刺激による電子伝導の制御性」といった優れた特長を持つため、フレキシブルデバイス、高効率エネルギー変換デバイス、大面積表示素子など、次世代電子デバイスの創製に不可欠なものと認識されている。一方、分子性イオンラジカル塩は、極めて優れた機能性の結晶が見いだされているが、電子デバイスへの応用展開はほとんど試みられていない。イオンラジカル塩が有機溶媒への難溶解性、融点を示さず分解する性質を持つためである。本研究では、イオンラジカル塩を融解させる手法を見出し、電子材料へとつなげる端緒を切り開いた。

研究成果の概要(英文)：For obtaining an ionic radical salt with melting behavior, salts were prepared by combining a supramolecular cation having a flexible structure and an anion radical exhibiting electron conductivity. The structure and physical properties were evaluated to obtain salts. From systematic material synthesis, by combining a nickel dithiolate anion and a supramolecular cation consisting of an N-alkylated heteroaromatic cation and a macrocyclic crown ether, the salts exhibited a melting point. Melting point can be controlled by selecting the cation unit. The salts showed semiconducting electron conduction in the solid phase and ionic conductivity in liquid phase.

研究分野：物性化学・超分子化学

キーワード：イオンラジカル塩 分子性半導体・導体 超分子 相転移 イオン伝導

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス材料は「軽くて柔軟」「構造・物性の高い設計性」「比較的小さな外部刺激による電子伝導の制御性」といった優れた特長を持ち、従来のエレクトロニクスでは実現が難しい、フレキシブルデバイス、高効率エネルギー変換デバイス、大面積表示素子など、次世代エレクトロニクスデバイスの創製に不可欠なものと認識されている。導電性分子材料は、シリコン半導体とは異なり、有機溶剤への可溶性や比較的低温度での融解性、昇華性を示す。従って、印刷工程（プリンティッドエレクトロニクス）などの製造プロセスを用いることができ、従来の電子デバイス製造過程と比較して、遙かに安価かつ省エネルギーでのデバイス製造を可能とする。現在、ピチオフェン誘導体、フラーレン誘導体などの分子が盛んに合成され、有機 FET の活性層として検討されており、実用上十分な性能を持つ材料も開発されつつある。

有機エレクトロニクス材料の源流にあたる、イオンラジカル塩の開発は、1950年代の赤松・井口・松永による良導性半導体ペリレン-臭素の発見を発端とし、金属・超伝導体を含め、極めて優れた機能性の結晶が見いだされている。近年は、単結晶にデバイス構造を適用した機能開拓も進められている。例えば、Mott 絶縁体であるカチオンラジカル  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (X = Cl, and Br) 塩単結晶へ FET 構造を構築し、電荷注入により、超伝導転移を示すことが報告され、超伝導 FET デバイスとしての興味深い特性が見いだされた (Kawasugi, Y.; Yamamoto, H.M.; Tajima, N.; Fukunaga, T.; Tsukagoshi, K.; Kato, R. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 116801; Kawasugi, Y.; Seki, K.; Edagawa, Y.; Sato, Y.; Pu, J.; Takenobu, T.; Yunoki, S.; Yamamoto, H.M.; Kato, R. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12356. など)。しかし、イオンラジカル塩を用いたデバイスは、単結晶を用いた基礎段階にあり、応用展開はほとんど試みられていない。その理由は、イオンラジカル塩は大きな結晶化エネルギーを持つため、ほとんどの溶媒に溶解せず、また、加熱により融点を示さず分解するためである。従って、溶液等の液相を経由する薄膜化、インクジェット印刷等のハイスループットなデバイス製造過程への適用は極めて困難である。溶媒に溶解するだけでなく、明確な融点を示し、液相が安定なイオンラジカル塩の開発が実現すれば、薄膜化を通じた FET の活性層だけでなく、OLED の活性層、高い導電性を生かした配線や電極材料などへの応用が可能となる。また、イオンラジカル塩は、超伝導転移を始めとする多様な相転移現象を示す。これらの転移現象を利用して、通常の単成分半導体からなる有機デバイスでは達成できない新奇機能性の発現も期待できる。本研究では、フレキシブルな超分子カチオンやイオン液体の成分を用いているため、融解後の冷却で不安定なガラス相や液晶相などの中間相を示す可能性がある。これらの相および相境界近傍では、電子-イオン混合伝導などの期待も出来る。以上の背景から、これまでのイオンラジカル塩における物質開発と構造・物性評価により培われてきた知見を活用し、次世代エレクトロニクスに新たな地平を拓くべく、本研究の立案に至った。

### 2. 研究の目的

(1) 大環状クラウンエーテルと複素環カチオンからなる超分子を基礎構造とし、デバイスプロセスに適用可能な、明確な融点と安定な液相を示すイオンラジカル塩の導体・半導体を開発する。

(2) 液相からの冷却過程で出現するガラス相や液晶相などを探索し、分子性導体で検討されてこなかった不安定相・中間相の機能開拓を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 物質設計と作製

物質作製：種々の複素環カチオンと大環状クラウンエーテルの組み合わせを [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (dmit<sup>2-</sup> = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) の結晶に導入し、融解するイオンラジカル塩の導体・半導体の合成を行った。系統的な探索から、デバイス製造プロセスに重要なパラメータである、融点、分解点等と分子構造との相関等を明らかにし、融解性半導体のライブラリを構築した。[Ni(dmit)<sub>2</sub>] の部分酸化塩についても同様に検討を進めた。

融点の制御：[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> は比較的ギャップが大きい真性半導体ではあるが、結晶を与えやすいためモデル物質として好適である。dibenzo[24]crown-8 (DB24C8) も、フェニレン環の相互作用により結晶を安定化する。まず、これら 2 つのコンポーネントを固定し、種々の複素環カチオンを導入した。特に、imidazolium, pyridinium, bipyridinium の窒素に置換するアルキル基を変化させ、デバイス化プロセスに重要なパラメータである融点の制御を行った。

分子種の拡充と不均化の抑制：3成分系を用いているため、融解-固化のプロセスで、クラウンエーテルを含まない単純塩の生成などの不均化が懸念される。そこで、クラウンエーテルについて DB24C8 以外の検討を行った。不均化抑制の観点から超分子内で水素結合・配位結合を形成し、分子骨格がアルキル鎖で構成される柔軟な超分子構造としてハロゲン置換直鎖アルキルアンモニウム [18]crown-6 誘導体からなる超分子カチオン、アルカリ金属イオンと [2.2.2]cryptand からなる超分子カチオンを、それぞれ [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 塩に導入

した。

導電性制御：[Ni(dmit)<sub>2</sub>] の部分酸化塩を用いて高導電かつ融解性の分子性導体を開拓を試みた。一般に 1 価塩より部分酸化塩の分子間相互作用が強く、融解塩を得るのは困難だが、複素環カチオンへのアルキル基導入など融解性を上げる分子設計を適用する。

#### (2) 不安定相、中間相の探索と機能開拓

液相は結晶相より疎な分子配列を持つため、イオンラジカル塩の電子伝導性が大きく変化するとともに、イオン移動に基づくイオン伝導も期待できる。本研究では、フレキシブルな超分子カチオンやイオン液体の成分を用いているため、融解後の冷却でガラス相や液晶相などの中間相を示す可能性がある。

結晶の熱物性評価：示差熱 - 熱重量測定 (DTA-TG)、示差走査熱量測定 (DSC) により結晶の熱物性を評価した。融点・分解点の他、不安定相、中間相の出現に留意しつつ検討を行った。

相変化に伴う構造評価：結晶状態の構造は単結晶 X 線構造解析より決定し、相変化に伴う分子秩序の変化は、主に粉末 X 線構造解析を用いて評価した。

電気物性評価：交流インピーダンス測定から、電気物性を明らかにする。試料の相変化と電気物性の相関を明らかにするため、粉末試料を透明 ITO 電極で挟み、温度調節ステージ上で顕微鏡観察を行いつつインピーダンスを評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 融解するイオンラジカル塩の開発

[Ni(dmit)<sub>2</sub>] および DB24C8 をそれぞれアニオン、ホスト分子として固定し、カチオンとして、様々なアルキル鎖長を持つ *N*-alkylimidazolium および pyridinium 誘導体を導入した塩を作製した。

得られた結晶の単結晶 X 線構造解析を行った。図 1 に (C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup>)(DB24C8)<sub>2</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (1) の構造を示す (C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup> = 1-ethyl-3-methylimidazolium<sup>+</sup>)。結晶 1 では、DB24C8 が 1 次元のカラム構造を形成し、カラム内に C<sub>2</sub>mim<sup>+</sup> カチオンが完全に包摂されている。超分子カチオンの 1 次元カラム間の空隙に [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> が 1 次元に配列していた。カチオンアルキル鎖長が 3 以下の場合、結晶 1 と同様に DB24C8 が 1 次元のカラム構造を形成し、カチオンを DB24C8 の環内に完全に包摂した結晶が得られた。(pyridazinium<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(DB24C8)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 結晶では、DB24C8 が 1 次元カラム構造を形成し、pyridazinium がカラム内に完全に包摂される点で同様だが、融点を示さず分解した。結晶構造の比較から結晶 1 では、超分子カチオンを構成する分子間での水素結合が見られなかった。水素結合を形成しない *N*-アルキルヘテロ環カチオンの選択と、カチオンを環内に包摂可能な大環状クラウンエーテルを導入することが、融解するアニオンラジカル塩を得るための分子設計として有効であると判明した。なお、高伝導性を示す塩を得るために、*N*-アルキルヘテロ環カチオンと DB24C8 からなる超分子カチオンを対カチオンとする [Ni(dmit)<sub>2</sub>] 部分酸化塩の作製を試みたものの、構造評価可能な塩は得られず、得られた黒色固体も融点を示さなかった。

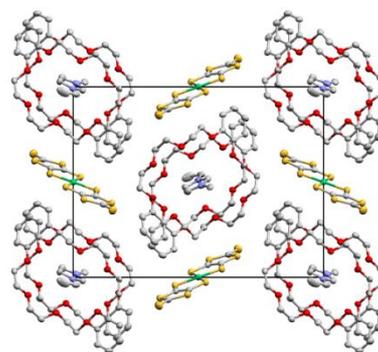


図 1. 結晶 1 の a 軸投影図。

#### (2) イオンラジカル塩の融点制御

DB24C8 と、1-ethylpyridinium (1EtPy) または 1-ethyl-4-methylpyridinium (1Et4MePy) からなる超分子カチオンを [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 塩に導入し、結晶の融点を比較した (結晶をそれぞれ 2, 3 とする)。熱重量示差熱測定 (TG-DTA) より、熱的に安定な 420 K 以下で融解し、結晶 2, 3 の融点はそれぞれ 378, 385 K だった。カチオン : DB24C8 : [Ni(dmit)<sub>2</sub>] の組成比は、結晶 1 および 2 では、それぞれ 2:3:2、1:2:1 と異なっていた。融解塩の温度制御するためには、カチオンのアルキル鎖長だけでなく結晶構造を含めた分子設計が必要であることがわかった。

#### (3) イオンラジカル塩の融解による半導体電子伝導 - イオン伝導のスイッチング

温度制御装置を購入し、既存の装置と組み合わせることで 80-500 K の範囲で交流インピーダンス測定を可能とするシステムを構築した。ITO 電極に微結晶試料をはさみ、交流伝導度の温度・周波数依存性を測定した。結晶 1 は室温から融点以下の固相において、交流伝導度は温度上昇に伴って上昇し、低周波数域には周波数に依存しないプラトーを示した (図 2 上)。交流伝導度は、周波数に依存しない直流伝導成分と、周波数のべき乗に依存する伝導成分の足し合わせで記述できることから、直流伝導成分は [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> に由来する半導体電子伝導であると考えられる。一方、融解後の液相では、高周波数域で交流伝導度はほぼ一定値だったが、低周波数になるにつれて、交流伝導度が減少していく挙動が見られた (図 2 下)。これは電極分極効果によって、電極界面へのイオンの移動が生じ、空間電荷領域を形成したためと考えられる。液相では、イオン伝導を示すことと対応しているといえる。融解する結晶 1 は固相において半導

体電子伝導を示し、液相でイオン伝導を示すことが明らかになった。

(4) 超分子カチオンが固相分子運動を示す [Ni(dmit)<sub>2</sub>] 塩

アダマンタンや C<sub>60</sub> フラーレンなど、主に形状が球形に近い分子からなる柔粘性結晶では、融解の前段階において分子が結晶内で分子回転運動を示す。超分子カチオンの不均化を抑制しつつ、融点を示すイオンラジカル塩を得るためには、超分子カチオンを構成するホスト・ゲスト分子が水素結合・配位結合で相互作用しつつ、超分子カチオンが柔軟な骨格を有することが望ましいと考えた。そこで、ハロゲン置換直鎖エチル/プロピルアンモニウムと[18]crown-6 誘導体からなる超分子カチオン、アルカリ金属イオンと[2.2.2]cryptand からなる超分子カチオンを[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 塩に導入した。

得られた結晶は融点を示さなかった。しかし、(2-X-ethylammonium)([18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 結晶 (X = F, Cl, Br) の構造を 100 K から 373 K まで 20 K おきに温度依存性を評価したところ、超分子カチオンが結晶内で分子運動を示すことが明らかになった。特に、X = Br の塩では、誘電率の温度・周波数依存性測定において顕著に誘電分散を示すことが分かった。アルキルアンモニウムとクラウンエーテル誘導体を組み合わせることによって[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 結晶内で容易に分子運動を示す塩が得られることをまとめ、論文として発表した (Hasuo, N.; Takahashi, K.; Hisaki, I.; Kokado, K.; Nakamura, T., *CrystEngComm*, **2021**, 23, 2756.)

また、(Na<sup>+</sup>)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 結晶に対する熱重量示差熱測定より、分解点よりも低温の 430 K で相転移に対応する発熱ピークを示した。今後、この発熱ピークが可逆な融解であるかを精査する必要がある。

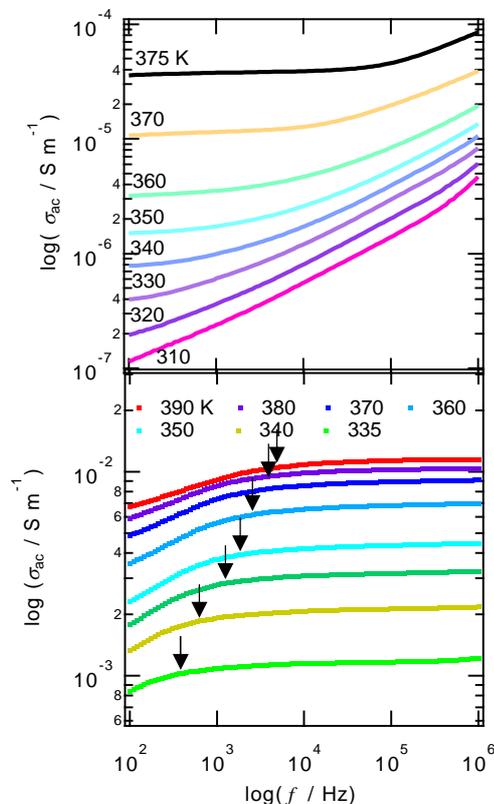


図 2. 結晶 1 の交流伝導度の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshimitsu Sagara, Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura, Nobuyuki Tamaoki	4. 巻 15
2. 論文標題 Mechanochromic Luminescence from Crystals Consisting of Intermolecular Hydrogen Bonded Sheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 478-482
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.201901679	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshimitsu Sagara, Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura, Nobuyuki Tamaoki	4. 巻 1
2. 論文標題 Crystal structure and thermoresponsive luminescence of a 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene-based cyclophane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Systems Design & Engineering	6. 最初と最後の頁 205-211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9ME00105K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Shirakawa, Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Hayato Anetai, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura	4. 巻 25
2. 論文標題 Hydrogen-Bonded Polyrotaxane Cation Structure in Nickel Dithiolate Anion Radical Salts: Ferromagnetic and Semiconducting Behavior Associated with Structural Phase Transition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6920-6927
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201806230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Simin Li, Kiyonori Takahashi, Ichiro Hisaki, Kenta Kokado, Takayoshi Nakamura	4. 巻 49
2. 論文標題 One-dimensional DABCO hydrogen-bonding chain in a hexagonal channel of magnetic [Ni(dmit) <sub>2</sub> ]	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16772-16777
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0DT03386C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naohiro Hasuo, Kiyonori Takahashi, Ichiro Hisaki, Kenta Kokado, Takayoshi Nakamura	4. 巻 23
2. 論文標題 Molecular motion of halogenated ethylammonium/[18]crown-6 supramolecular ions in nickel dithiolate magnetic crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2756-2763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00253H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 高橋 仁徳、土井雄登、星野 哲久、久木 一朗、芥川 智行、中村 貴義
2. 発表標題 pyridinium誘導体/crown ether超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)2]塩の構造と熱挙動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Simin Li, Kiyonori Takahashi, Jiabing Wu, Ichiro Hisaki, Takayoshi. Nakamura
2. 発表標題 Crystalline polymorphism and reversible H2O sorption behavior of [Ni(dmit)2] salt with supramolecular cation unit with multiple hydrogen-bonding sites
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土井 雄登、白川 祐基、高橋 仁徳、久木 一朗、中村 貴義
2. 発表標題 ピリジニウム誘導体とクラウンエーテルを含む[Ni(dmit)2]アニオンラジカル塩の構造と物性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Simin Li、Jiabing Wu、Kiyonori Takahashi、Ichiro Hisaki、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Structures and Physical Properties of a new class of supramolecular crystals (x-aminopyridinium) (DB[24]crown8)[Ni(dmit)2](x = 2 3 4)
3. 学会等名 the 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Simin Li、Kiyonori Takahashi、Jiabing Wu、Ichiro Hisaki、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Crystal Polymorphs and Physical Properties of (4-aminopyridinium)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)2]-
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyonori Takahashi、Yuki Shirakawa、Norihisa Hoshino、Ichiro Hisaki、Tomoyuki Akutagawa、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Switch of Conductive Mechanism by Melting Behavior of Semiconducting Anion Radical Salts
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyonori Takahashi、Yuki Shirakawa、Norihisa Hoshino、Ichiro Hisaki、Tomoyuki Akutagawa、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Phase Transition Behavior of Anion Radical Salts with Supramolecular Cation Structure
3. 学会等名 The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyonori Takahashi、Yuki Shirakawa、Norihisa Hoshino、Ichiro Hisaki、Tomoyuki Akutagawa、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Melting Behavior of Semiconducting Anion Radical Salts with Supramolecular Cation
3. 学会等名 The 2nd edition of the International Symposium of CEFMS-NCTU RCAS-AS (Taiwan) and 5-star Alliance (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyonori Takahashi、Ichiro Hisaki、Yuki Shirakawa、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Supramolecular structure and physical properties of [Ni(dmit) <sub>2</sub> ] salts with dibenzo-24-crown-8
3. 学会等名 The 9th International conference on Organic Electronics (ORGEL-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyonori Takahashi、Yuki Shirakawa、Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Magnetism of Nickel Dithiolate Crystal with Rotating Pyridazinium Cation in Supramolecular Dibenzo[24]crown-8 Columnar Structure
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------