

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(A)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19205018
 研究課題名（和文） 環状チアジラジカルおよび関連物質の半導体特性とその展開
 研究課題名（英文） Semiconductive properties of hetrocyclic thiazyl radicals and related materials

研究代表者

阿波賀 邦夫 (AWAGA KUNIO)
 名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授
 研究者番号：10202772

研究成果の概要（和文）： 近年、有機エレクトロニクスへの関心が急速に高まりつつある。本研究では、環状チアジラジカルやその関連物質を研究対象として、薄膜作製や電極との接合といったデバイス展開に向けたファブリケーション技術を高めながら、薄膜固体電気化学ドーピングによる伝導度制御、電荷秩序状態の部分融解に由来する非線形伝導と EPR シグナル振動、相間ラジカルダイマーモデルに基づく光電気伝導など、次々と新奇物性を発見した。

研究成果の概要（英文）： There is a growing interest in organic electronics. In the present project, we have elucidated the thin film fabrication techniques on various electrode materials for the heterocyclic thiazyl radicals and related materials, aiming at their applications in organic devices. We discovered various new phenomena such as electrochemical doping for organic robust thin films, non-linear transport due to partial melting of charge ordered states and EPR signal oscillation, organic photoconductivity based on the interactive radical dimer model, etc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2008 年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2009 年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
年度			
年度			
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

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：有機ラジカル，有機半導体，過渡光電流，光学セル，有機エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

分子性固体に電気伝導性や磁性を求める分子物性研究は、1950 年代の有機半導体研究に端を発する。この分野の発展は、マクロの物性とミクロの分子電子構造の相関を、結晶構造を介して精緻に理解する

ことによってもたらされ、有機超伝導体や強磁性体の発見という輝かしい成果をもたらした。その一方、近年、分子エレクトロニクスへの関心が急速に高まり、トランジスタ機能や非線形電気伝導など、実際に役立つ物性としての有機半導体特性が再

認識されている。この「新有機半導体研究」とでも呼ぶべき潮流のなかで、外場（特に電流）によって制御される電気・磁気・光の複合物性が盛んに研究されている。そして、これまでの有機伝導体・磁性体の研究対象が主に単結晶であったのに対して、ここではデバイス化を視野に入れた薄膜や、ナノ研究との接点にある単一・少数分子が研究対象であることが多い。

2. 研究の目的

分子磁性体研究は、当初、有機固体に強磁性的な性質の付加を目指して展開され、カルベンなど様々な有機ラジカルが研究された。我々は、ニトロニルニトロキサイド系ラジカルで世界初の有機強磁性体 *p*-NPNN を発見した後、より強く多次元的な分子間相互作用を求めて、環状チアジラジカルに着目した。これまでの研究により、室温における常磁性-反磁性双安定性と光誘起相転移を示す系や、高温有機強磁性など、主に局在スピンの役割を演じる特性を報告してきた。最近では、分子間の電子移動が関与する現象も見出し、たとえば、BDTA₂[Co(mnt)₂]における電荷移動相転移や、NT₃(GaCl₄)における非線形電気伝導などが挙げられる。

本研究では、チアジラジカルおよびその関連物質を、分子磁性研究と有機伝導体研究を結ぶ物質群と位置付け、有機エレクトロニクスへの展開を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、上記の化合物群を研究対象に、薄膜作製や電極との接合といったデバイス展開に向けたファブリケーション技術を高めながら、電気化学ドーピングや非線形伝導、光電気伝導などの電子物性を分子論的に研究し、その基礎と応用を進展させた。

4. 研究成果

チアジアゾール環をもつポルフィラジン化合物の薄膜作製と固体電気化学 チアジラジカル有機エレクトロニクス研究に先立ち、フタロシアニン類と同程度の安定性に加え、多次元的な分子間相互作用が期待される、チアジアゾール環をもつポルフィラジン化合物 M-TTDPz (M=H₂, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) の薄膜作製と固体電気化学研究を行った。

これまでの我々の研究により、S...N 接触、配位結合、π-π 相互作用など、この系がもつ強い自己集積能を反映した三種類の結晶形が得られているが、このうち α 型と名づけた構造は、S...N 接触により 2 次元シート構造が形成され、これが π スタックしている。この構造は薄膜化に最適と考えられた。真空蒸

着法によって製膜を試みたところ、基板の種類によらず、結晶の 2 次元面を基板に平行にしながら堆積することが分かった。この膜を支持電解質水溶液中で電気化学的に 1 電子還元・酸化したところ、顕著なエレクトロクロミズムを伴う可逆的な変化がみられた。このような電気化学的なプロセスに対しての安定性は、この分子の強い自己集積能を反映するものと考えられる。さらに、中性から還元状態への変化について in-situ で電気伝導度測定をしたところ、伝導度は 3 桁上昇し、n 型のキャリアドーピングが可能であることが分かった。

チアジラジカル薄膜の光電気伝導 チアジラジカル系のバイラジカル BDTDA の真空蒸着膜を作製したところ、基板によらず、分子面を基板に平行にして 2 量化を伴いながら積層することが分かった。ITO|BDTDA(300 nm)|Al なるサンドイッチセルに -3 V のバイアスをかけて強度 1.59 mW cm⁻² の緑色レーザー (532 nm) で ITO 側から照射したところ、on/off 比 1.8×10²、光応答度 3.5 mA/W の大きな光電流が観測された。これは、現在市販されている有機ポリマー系の光センサーの特性に匹敵する。

この ITO|BDTDA(300 nm)|Al 光学セルにバイアス電圧を印加せず、同様な照射実験を行ったところ、定常状態に達する前に、巨大過渡電流を見出した。ピーク値の電流を維持できれば、その内部量子効率も 70% にも達する。これにはコンデンサー的なメカニズムが想像できるが、ここまで巨大な過渡電流の発現は希少である。照射による電荷分離の後、Al 電極界面で生じた電子は電極に吸収されるが、ITO と Al の仕事関数の差によって ITO 側まで移動する。その一方、ホール移動度は小さいため ITO から BDTDA 薄膜に再突入することはなく、これが巨大過渡電流の起源であると解釈した。

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 Ye, Quan-Lin; Yoshikawa, Hirofumi; Awaga, Kunio, Magnetic and Optical Properties of Submicron-size Hollow Spheres, Materials, 3(2), 1244-1268, 2010 有
- ② Mito, Masaki; Kawagoe, Seiichiro; Deguchi, Hiroyuki; Takagi, Seishi; Fujita, Wataru; Awaga, Kunio; Kondo, Ryusuke; Kagoshima, Seiichi, Effects of hydrostatic pressure and uniaxial strain on spin-peierls transition in

- an organic radical magnet, BBDTA. InC14, Journal of the Physical Society of Japan, 78(12), 124705/1-124705/7, 2009 有
- ③ Hu, Laigui; Iwasaki, Akito; Suizu, Rie; Yoshikawa, Hirofumi; Awaga, Kunio; Ito, Hiroshi, Highly efficient alternating photocurrent from interactive organic-radical dimers: A novel light-harvesting mechanism for optoelectronic conversion, Chemical Physics Letters, 484(4-6), 177-180, 2010 有
- ④ Hemme, Wilhelm L.; Fujita, Wataru; Awaga, Kunio; Eckert, Hellmut, Intercalation of stable organic radicals into layered inorganic host matrices: Preparation and structural characterization of Cd1-xPS3(metaMPYNN)2 x, Journal of Solid State Chemistry, 182(12), 3330-3341, 2009 有
- ⑤ Kanai, Kaname; Yoshida, Hiroyuki; Noda, Yukiko; Iwasaki, Akito; Suizu, Rie; Tsutumi, Jun'ya; Imabayashi, Hiroki; Ouchi, Yukio; Sato, Naoki; Seki, Kazuhiko; Awaga, Kunio, Electronic structure of disjoint diradical 4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) thin films, Physical Chemistry Chemical Physics, 11(48), 11432-11436, 2009 有
- ⑥ Fujimoto, Takuya; Matsushita, Michio M.; Awaga, Kunio, Electrochemical field-effect transistors of octathio [8]circulene robust thin films with ionic liquids, Chemical Physics Letters, 483(1-3), 81-83, 2009 有
- ⑦ Shuku, Yoshiaki; Suizu, Rie; Awaga, Kunio; Sato, Osamu, Fe(II) spinrossover complex of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline. CrystEngComm, 11(10), 2065-2068, 2009 有
- ⑧ Hemme, Wilhelm L.; Fujita, Wataru; Awaga, Kunio; Eckert, Hellmut, Intercalation of stable organic radicals into layered saponite clay. Dalton Transactions, (38), 7995-8004, 2009 有
- ⑨ Yoshikawa, Hirofumi; Hamanaka, Shun; Miyoshi, Yasuhito; Kondo, Yoshihiko; Shigematsu, Satoru; Akutagawa, Nao; Sato, Masaharu; Yokoyama, Toshihiko; Awaga, Kunio, Rechargeable Batteries Driven by Redox Reactions of Mn12 Clusters with Structural Changes: XAFS Analyses of the Charging/Discharging Processes in Molecular Cluster Batteries., Inorganic Chemistry, 48(19), 9057-9059, 2009 有
- ⑩ Kepenekian, Mikael; Le Guennic, Boris; Awaga, Kunio; Robert, Vincent, Ligands bonded to metal ion or through-metal interacting ligands? Analysis of unusual bonds formation in the (BDTA)2[Co(mnt)2] material, Physical Chemistry Chemical Physics, 11(29), 6066-6071, 2009 有
- ⑪ Inagawa, Maya; Yoshikawa, Hirofumi; Yokoyama, Toshihiko; Awaga, Kunio, Electrochemical structural transformation and reversible doping/dedoping of lithium phthalocyanine thin films, Chemical Communications, (23), 3389-3391, 2009 有
- ⑫ Iwasaki, Akito; Hu, Laigui; Suizu, Rie; Nomura, Kenji; Yoshikawa, Hirofumi; Awaga, Kunio; Noda, Yukiko; Kanai, Kaname; Ouchi, Yukio; Seki, Kazuhiko; Ito, Hiroshi, Interactive Radical Dimers in Photoconductive Organic Thin Films, Angewandte Chemie, International Edition, 48(22), 4022-4024, 2009 有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 阿波賀邦夫 “Anomalous Transient Photocurrent of Organic Radical Photocells”, International Workshop on Organic Electronics and Spintronics, Nagoya, March 8, 2010.
- ② 阿波賀邦夫 “マクロサイクル化合物の結晶および薄膜構造制御と電気化学物性”, 第 18 回有機結晶シンポジウム、東京大学生産技術研究所、2009 年 11 月 9 日
- ③ 阿波賀邦夫 “マクロサイクル化合物の結晶および薄膜構造制御と電気化学物性”, 第 18 回有機結晶シンポジウム、東京大学生産技術研究所、2009 年 11 月 9 日
- ④ 阿波賀邦夫 “有機強構造薄膜の光電気物性”, 第 3 回東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線-錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして-」、仙台、2009 年 12 月 18 日-20 日
- ⑤ 阿波賀邦夫 “Organic radical electronics”, KINKEN Workshop “Group-IV Spintronics”, Sendai, Oct. 6, 2009.
- ⑥ 阿波賀邦夫 “Organic radical electronics”, Global-COE

International Conference on Perspectives in Organic-Inorganic Hybrid Conductors and Molecule-Based Magnets, Sendai, Sept. 11.

- ⑦ 阿波賀邦夫 “Organic radical electronics”, International Balkan Workshop on Applied Physics, Rumania, July 6, 2009, Constantia.
- ⑧ 阿波賀邦夫 分子科学がつくる新しいエレクトロニクス、分子科学研究所オープンハウス、岡崎 2009年6月5日

〔図書〕(計1件)

- ① 阿波賀邦夫、吉川浩史、新しい電池技術の可能性、『分子クラスター電池』とは? 月刊 マテリアルステージ (MATERIAL STAGE) 2009, 9, 8月号, 1-4

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: 光電変素子および光電変換装置
発明者: 阿波賀邦夫、Hu-Laigui, 佐藤正春
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2009-251766
出願年月日: 21年11月2日
国内外の別: 国内

名称: 有機光電変換素子および撮像素子
発明者: 阿波賀邦夫、Hu-Laigui, 伊東 裕
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2010-57342
出願年月日: 22年3月15日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.nagoya-u.ac.jp/awagak/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿波賀 邦夫 (AWAGA KUNIO)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・

教授

研究者番号: 10202772

(2) 研究分担者

伊東 裕 (ITO HIROSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 10260374

松下 未知雄 (MATSUSHITA MICHIO)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 80295477

吉川 浩史 (YOSHIKAWA HIROFUMI)

名古屋大学・大学院理学研究科・助授

研究者番号: 60397453

(3) 連携研究者

()

研究者番号: