

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：34506

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15356

研究課題名（和文）電荷を有するトランジスタ分子の分子間相互作用の実験的評価と分子軌道計算への応用

研究課題名（英文）Experimental Evaluation of Intermolecular Interactions of Charged Transistor Molecules and Application to Molecular Orbital Calculations

研究代表者

角屋 智史（Kadoya, Tomofumi）

甲南大学・理工学部・助教

研究者番号：70759018

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：低分子有機トランジスタ材料の分子間相互作用の評価について、任意の電子相関の寄与を考慮するために、トランジスタ分子から構成される分子性導体を開発し、実験的にトランスファー積分を評価することを目指した。目的とするパラメータに関しては、不十分な成果であったが、新規分子性導体の開発に関しては成果があった。今後の研究のすすめ方で、分子軌道計算への応用も可能であるという見通しを持てる段階までです。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子性導体の新規開発において一定の成果があった。従来の強相関電子系はBEDT-TTFを主要ドナーとするラジカルカチオン塩であったが、本研究課題では分子性導体の分野では、新しいドナー分子を用いて二次元電子構造をもつ強相関電子系を開発できた。これは学術的に意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：To evaluate the intermolecular interaction of small-molecule organic transistor materials, I aim to develop a molecular conductor composed of transistor molecules and to evaluate the transfer integral experimentally in order to consider the contribution of arbitrary electron correlations. Although the results were inadequate in terms of target parameters, results in the development of novel molecular conductors were obtained.

研究分野：有機機能材料

キーワード：有機トランジスタ 分子性導体 電子相関

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

次世代のエレクトロニクス材料として、有機半導体デバイスの研究が活発に行われている。トランジスタ (図1) は電流をスイッチングさせる素子として電子回路の構築に重要であり、太陽電池、EL 素子と並ぶ有機デバイスの代表素子の一つである。

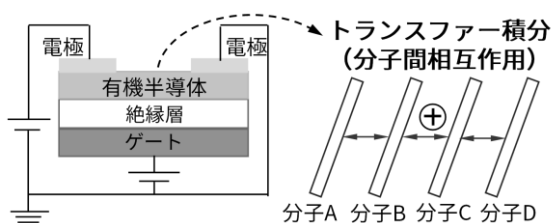


図1 有機トランジスタ

トランジスタに使われる半導体材料には低分子と高分子のものがあり、どちらも世界規模で開発研究が行われている。低分子材料では、単結晶 X 線構造解析によって、正確な結晶構造を決定できる。この結晶学データを用いて、分子軌道計算により分子の電子状態を評価できる。特に、トランスファー積分 (分子間相互作用、図1) は有機半導体のキャリア輸送特性を評価するための最も重要なパラメータである。低分子の有機半導体材料を開発したことを報告する多くの学術論文では、分子軌道計算によって分子間トランスファー積分を評価している (例えば H. Takenaka *et al.*, *Chem. Mater.*, 31, 6696 (2019).)。しかし、分子軌道計算では計算手法や基底関数の違いによって計算結果が異なる。このため、「分子間トランスファー積分はどのように評価すべきなのか?」という問いには、統一的な答えがない。別のアプローチとして角度分解光電子分光 (ARPES) では有機半導体のエネルギーバンドを実験的に決定できる (D. Huanjun *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 222106 (2010).)。しかし、これらの測定では中性の半導体分子を用いている。基本的に有機デバイスは電気が流れるので、半導体材料の分子は電荷を帯びた状態で動作している。このように電荷をもった分子同士のトランスファー積分こそ有機デバイスに必須の本質的な情報である。しかし、これを評価する手法は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、電荷を有するトランジスタ分子間のトランスファー積分の値を評価する手法の確立である。具体的には「トランジスタ分子を含む分子性半導体」の単結晶を作製し、その熱起電力と反射スペクトルから電荷を帯びたトランジスタ分子間のトランスファー積分を決定する。この分子性半導体から得られるトランスファー積分を基にして、デバイスの活性層の分子配列における電子相関を考慮したトランスファー積分を評価できるようにする。

3. 研究の方法

本研究では、BTBTをはじめとする高移動度 P 型トランジスタ材料として重要な分子骨格であるベンゾチオフェン骨格の分子系を用いて研究をすすめる (例えば K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.*, 23, 4347 (2011).)。まずはトランジスタ材料として報告された分子を用いてラジカルカチオン塩の単結晶の作製をする。ラジカルカチオン塩の作製には電気分解結晶成長法を用いる。次に単結晶 X 線構造解析により、分子配列を決定する。一般に、分子が電荷を帯びると、その分子のなかの電荷に敏感な結合の長さや、分子の平面性が変化する (例えば M. Chollet *et al.*, *Science* 307, 86 (2005).)。すなわち、ラジカルカチオン塩のなかのトランジスタ分子の原子座標には、電荷を帯びた分子に由来するすべての情報が含まれている。ラジカルカチオン塩の分子間トランスファー積分を実験的に

評価するために、単結晶構造解析とあわせて、熱起電力と反射スペクトルを測定する。それぞれの結果を解析しトランスファー積分を決定する。

分子軌道計算では分子間の軌道の重なりだけを評価した重なり積分 S が算出できる。最もシンプルな計算手法であるヒュッケル法の定義では、トランスファー積分 t (eV) は重なり積分 S (単位は無次元) に分子軌道のエネルギー E (eV) をかけて算出する ($t = ES$)。分子性導体では、この計算法で実験値と良い一致を示す例が多数報告されている (例えば T. Mori, Chem. Rev., 104, 4947 (2004).)。この E という物理量には分子の電荷状態を含めた情報が含まれている。この E を実験結果から決定することが本課題で分子性導体を用いる理由である。 E の値は分子の価数によって変化するが、分子配列によっては変化しない (1 分子の軌道のエネルギーのため)。よって同じ分子なら分子配列の異なるトランジスタの活性層にも適応可能である。ラジカルカチオン塩の実験から決定した $t_{ラジカル}$ とその結晶学データから分子軌道計算により評価した $S_{ラジカル}$ から、 E の値を算出する ($E = t_{ラジカル} / S_{ラジカル}$) この E を有機トランジスタの分子配列の重なり積分 S_{FET} に適応する (S_{FET} と $S_{ラジカル}$ は同じ計算手法を使用する)。すなわち、有機トランジスタの分子配列における電子相関を考慮したトランスファー積分 t_{FET} は「 $t_{FET} = E \times S_{FET}$ 」の式により得られる。

4. 研究成果

研究目的に沿って、P 型半導体として主流であるベンゾチオフェン骨格を含む分子を合成し、ラジカルカチオン塩の作製に取り組んだ。BTBT に関しては混晶錯体の開発を行ったが、良質な単結晶が得られず、単結晶構造解析はできなかった。一方で、 -1 価の無機アニオンから、BTBT 分子が $+0.5$ 価の価数をもつ分子性導体の単結晶が得られた。構造データから重なり積分を算出した。熱起電力、反射スペクトルからトランスファー積分の実験値を決定した。拡張ヒュッケル法を用いた場合 (T. Mori et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 627 (1984).)、計算で算出した重なり積分に $E = 40$ eV の値を書けると実験値と一致する (図 2)。今後は、さらなる条件検討により混晶錯体の結晶データを取得し、 E の値の価数の依存性を調べて図 2 のプロットを増やし、検量線を定義する。

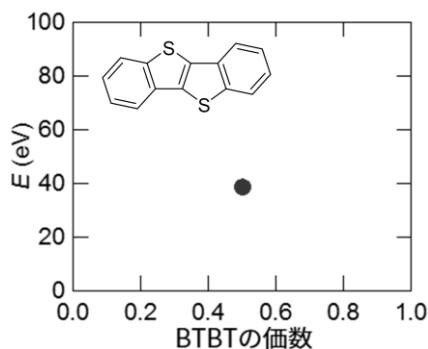


図 2 E の価数依存性

拡張ヒュッケル法を用いた場合 (T. Mori et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 627 (1984).)、計算で算出した重なり積分に $E = 40$ eV の値を書けると実験値と一致する (図 2)。今後は、さらなる条件検討により混晶錯体の結晶データを取得し、 E の値の価数の依存性を調べて図 2 のプロットを増やし、検量線を定義する。

分子軌道計算への適応を目指すなかで、いくつかのベンゾチオフェン骨格を用いた新規ラジカルカチオン塩の開発に成功した。特に BEDT-BDT という分子が新しい二次元強相関有機化合物の構成に好適であることを見出した。以下に得られた BEDT-BDT 塩の物性データを示す。

(BEDT-BDT)PF₆ の結晶構造を図 3(a),(b)に示す。単位格子内に結晶額的に独立な分子は BEDT-BDT が 0.5 分子と PF₆ アニオン 0.5 分子である。これらから組成比はドナー:アニオン=1:1 となる。これはドナー分子が+1 価の電荷を持っており、1/2 フィルドのエネルギーバンドを形成することを意味する。すなわち、この CT 錯体は組成比からモット絶縁体であることがわかる。結晶系は monoclinic で空間群は C2/C であった。Z 値は 4 であるので、単位格子内には 4 分子ずつ BEDT-BDT と PF₆ が存在する。PF₆ アニオンのフッ素原子の温度因子が大きいため、ディスオーダーをしている可能性は排除できない。BEDT-BDT は b 軸方向に沿って傾いてユニフォームなスタックをしており、有機トランジスタで言えばヘリングボーン、分子性導体で言えばθ型の配列を形成している。分子間には多くのショートコンタクトが存在している。ドナー分子間では、S-S コンタクトが多方面に広がって形成されている。これらのショートコンタクトによって、分子間が強く相互作用している。(BEDT-BDT)PF₆ のフェルミ面は k_b、k_c 方向にそれぞれ存在しているので、この塩は二次元的な電子構造をもっている (図 3(c),(d))。バンド幅は 308 meV であり、これは従来の BEDT-TTF 系ラジカルカチオン塩に比べて小さい。これまでにデバイスなど適応されてきたモット絶縁体は二次元電子構造をもつものが多い。それらはほとんど、BEDT-TTF を用いたダイマーモット絶縁体とよばれ、κ配列という特徴的な分子配列をしている (図 3(e))。これらの背景を考慮すると、TTF 骨格ではない分子を用いて二次元モット絶縁体を作製できた本研究の成果は極めて稀である。

図 4(a)に抵抗率の温度依存性を示す。モット絶縁体であるので、室温において抵抗は高く、伝導度は 0.3 S/cm 程度である。室温以下で抵抗は上昇し半導体挙動を示す。活性化エネルギーは 87 meV である (図 4(b))。

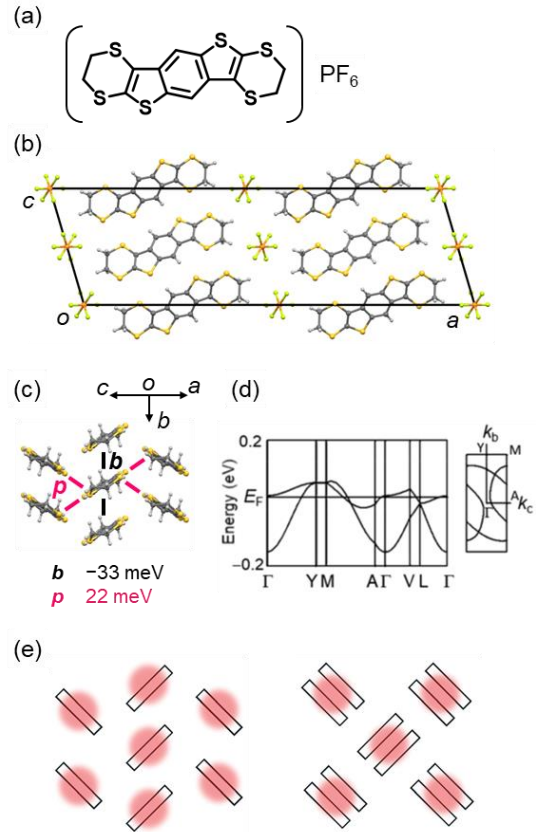


図 3 (BEDT-BDT)PF₆ の構造など

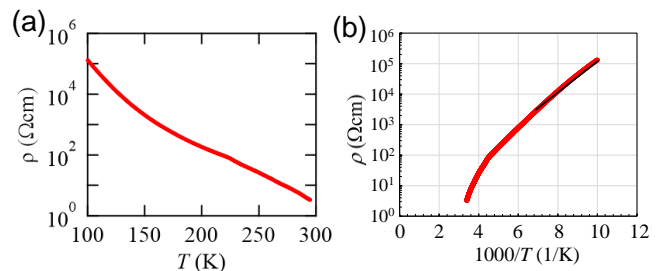


図 4 (BEDT-BDT)PF₆ の抵抗率

図 5 に磁化率の温度依存性を示す。室温において $\chi=7.3 \times 10^{-4}$ emu/mol であった。室温以下でキュリーワイス則に従い、15 K 以下で三角格子ハイゼンベルグモデルに適合するようになる (図 5(a))。 χT プロットから $C=0.19$ emu K/mol が見積もられ、これはスピン濃度として 50.7% に相当する (図 5(b))。100% にならないのは、測定に用いたサンプルが粉末であり、結晶と比べると多くの格子欠陥が含まれるからと考えられる。ワイス温度は $\theta_w = -13$

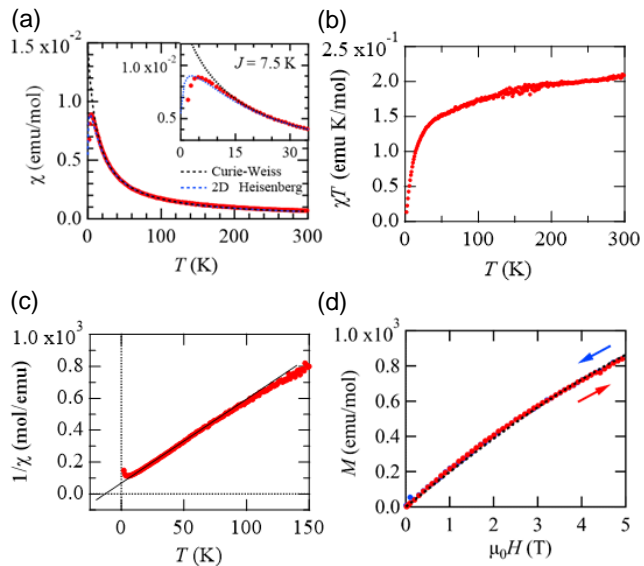


図 5 (BEDT-BDT)PF₆ の磁化率

K であり、その符号から 13 K で反強磁性相互作用が発現している (図 5(c))。二次元ハイゼンベルグモデルから導かれる反強磁性相互作用 J の大きさは $J = 7.5$ K であった。一方で、MH 曲線からは反強磁性転移はしておらず、常磁性を保っていると解釈できる (図 5(d))。

BEDT-BDT の分子間相互作用を強化するため、図 6 の合成経路でセレン置換誘導体 BEDT-BDS を新規に合成し、ラジカルカチオン塩の作製を試みた。(BEDT-BDS)PF₆ も先行研究の BEDT-BDT 塩と同型構造であった。一方で、そのフェルミ面は擬一次元になった。電子構造の次元性を維持しながら、分子間相互作用を強化するためには、分子全体に均一にセレン置換を行う必要があるとわかった。

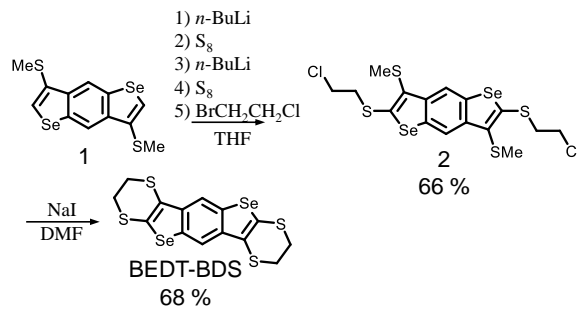


図 6 BEDT-BDS の合成経路

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kadoya Tomofumi, Sugiura Shiori, Higashino Toshiki, Tahara Keishiro, Kubo Kazuya, Sasaki Takahiko, Takimiya Kazuo, Yamada Jun-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Dihedral-Angle Dependence of Intermolecular Transfer Integrals in BEDT-BDT-Based Radical-Cation Salts with π -Type Molecular Arrangements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 868 ~ 868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11080868	査読の有無 無
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 Kadoya Tomofumi, Shishido Masaharu, Sugiura Shiori, Higashino Toshiki, Tahara Keishiro, Kubo Kazuya, Sasaki Takahiko, Yamada Jun-ichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Crystal Structures and Conducting Properties of Mott Insulator (BEDT-BDS)PF ₆ : Selenium Substitution Effect in the Parent (BEDT-BDT)PF ₆	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220148	査読の有無 無
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 Kadoya Tomofumi, Mano Shotaro, Hori Aoi, Tahara Keishiro, Sugimoto Kunihisa, Kubo Kazuya, Abe Masaaki, Tajima Hiroyuki, Yamada Jun-ichi	4. 巻 78
2. 論文標題 Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105570 ~ 105570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.105570	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 該当する
1. 著者名 Ikeda Takashi, Tahara Keishiro, Kadoya Tomofumi, Tajima Hiroyuki, Toyoda Noriaki, Yasuno Satoshi, Ozawa Yoshiki, Abe Masaaki	4. 巻 36
2. 論文標題 Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO ₂ Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5809 ~ 5819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00515	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 該当する

1. 著者名 Kadoya Tomofumi, Sugiura Shiori, Tahara Keishiro, Higashino Toshiki, Kubo Kazuya, Sasaki Takahiko, Takimiya Kazuo, Yamada Jun-ichi	4. 巻 22
2. 論文標題 Two-dimensional radical-cationic Mott insulator based on an electron donor containing neither a tetrathiafulvalene nor tetrathiapentalene skeleton	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5949 ~ 5953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/DOCE00878H	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 該当する

1. 著者名 Tahara Keishiro, Ashihara Yuya, Ikeda Takashi, Kadoya Tomofumi, Fujisawa Jun-ichi, Ozawa Yoshiki, Tajima Hiroyuki, Toyoda Noriaki, Haruyama Yuichi, Abe Masaaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Immobilizing a π -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO ₂ Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17945 ~ 17957
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02163	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 該当する

1. 著者名 Kadoya Tomofumi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Molecular conductors composed from Organic-Transistor Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 38 ~ 39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21820/23987073.2020.4.38	査読の有無 無
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1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 角屋智史・東野寿樹・杉浦栞理・久保和也・佐々木孝彦・瀧宮和男・山田順一
2. 発表標題 非TTF系ドナーを用いた二次元モット絶縁体theta-(BEDT-BDT)PF ₆
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap https://researchmap.jp/70759018 甲南大学理工学部機能分子化学科有機固体化学研究室 http://www.chem.konan-u.ac.jp/OSC/index.html

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
---------	---------