

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25410090

研究課題名(和文)有機低分子を用いた単結晶素子の創製

研究課題名(英文)Development of single crystal devices based on discrete organic molecules

研究代表者

今久保 達郎 (Imakubo, Tatsuro)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：60291332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：超分子構造を活用した有機伝導体の結晶構造制御と、電解酸化による単結晶育成のノウハウを用いることにより、薄膜系に比べて格段に完全性の高い高純度なヘテロ接合界面を作成し、単結晶素子のプロトタイプ作成に成功した。また、基盤となる有機伝導体として、少しずつ構成成分を変えた多成分型の六方晶系の結晶や、フルオロメチル基を有するドナー分子を用いたカチオンラジカル塩などの、新しい結晶形の開発にも成功した。さらに、電圧を印加することにより、単結晶が部分的に中性化する現象を見出し、電解酸化とは別の単結晶での界面作成の新技术を構築し、今後の有機単結晶素子の展開に向けた基盤技術を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Crystal structure control of organic conductors utilizing supramolecular architecture is highly useful to develop organic electronic devices. The surface of the single crystal has higher completeness than those of thin layer films and it would be more preferable to develop hetero junctions for electronic devices. From this point of view, we have prepared prototypes of hetero junctions between single crystals of organic conductors and investigated their fundamental electronic properties. We have also synthesized a new series of organic donor molecules containing a fluoromethyl group and prepared their cation radical salts as the substrate for hetero junctions of organic conductors. In addition, we have found novel reduction reactions of organic cation radical salts by applying electric field to their single crystals and it would be highly useful to develop single crystal organic electronic devices.

研究分野：有機物性化学

キーワード：単結晶素子 有機伝導体 半導体 超分子 ヨウ素

### 1. 研究開始当初の背景

低分子系有機電子材料の研究開発の殆どは、蒸着法あるいはスピンコート等の薄膜技術によって支えられている。しかし、蒸着法については無機系材料、スピンコートについては高分子材料向けに開発された手法であり、低分子系への応用は必ずしも適切ではない。例えば、デバイス作成に薄膜を用いた場合には、界面の不均一性や電極等とのエネルギーレベルの不整合が安定性や再現性を損なう大きな原因となっており、様々な試みにも関わらず、根本的解決には至っていない。

一方、無機系や高分子系にはない低分子系ならではの特色は、高純度かつ欠陥の少ない結晶界面にある。研究代表者は今までに、TTF有機伝導体を対象として、結晶構造の制御とそれを通じた電子物性制御に重点を置いて研究を行ってきた。その結果、一見差異が少ない様に見える一連のTTF誘導体であっても、分子間に指向性の強い相互作用を導入することで精密な結晶構造制御を行うことが可能であることを見出ししている。例えば、有機伝導体にヨウ素結合という指向性の強い分子間力を導入することにより、マクロな結晶外形とミクロな分子間相互作用との相関を直接観ることも可能となる。このような、結晶外形にまでおよぶ結晶構造の特異性を分子レベルの設計から直接誘起できるのは、低分子系有機材料最大のアドバンテージであり、分子設計および結晶設計の両面から、新しい展開が期待されていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これらの結晶構造制御と単結晶育成のノウハウを用いることにより、薄膜系に比べて格段に完全性の高い高純度なヘテロ接合界面を作成し、蒸着やスピンコートといった物理的な接着法ではなく、結晶成長そのもので欠陥無く構築した「単結晶素子」の創製を目標とした。

### 3. 研究の方法

まず始めに、二層の半導体による単結晶素子の作成を行い、ダイオード機能の発現を目指し、次に、超伝導体 - 半導体接合などのより高度な電子機能が期待される単結晶素子を作成し、三層以上の多段階の接合界面をもつ素子への展開を目指した。研究で用いる物質群としては、申請者が数多くのノウハウを蓄積しているテトラチアフルバレン(TTF)誘導体を中心に、特に研究の成否の鍵を握ると予想される、基本分子の取捨選択と結晶育成条件の最適化に力点を置いて研究を進めた。

### 4. 研究成果

#### 4-1. 基盤となる超分子構造を有する単結晶系の開発

単結晶素子の基盤となる母結晶の作成にあたって、ヨウ素原子とセレンを含む有機ド

ナー分子であるジヨード(エチレンジチオ)テトラセナフルバレン(DIETSe)と、遷移金属イオンを中心を持つ対アニオンであるインジウムテトラハライドアニオン( $\text{InX}_4^-$ ,  $[\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}]$ )を用いたカチオンラジカル塩の作成について検討を行ったところ、予想外に対アニオンの配位構造が変化した良質の単結晶が得られることが判明した。そこで、その構造変化の原因について詳しく調べたところ、結晶作成を行った季節的要因(梅雨期)とインジウムテトラハライドアニオンを含む支持電解質の使用量の関係から、結晶作成時に微量の水分が含まれたことが原因であることがわかった。そこで、水および水に類似した性質を持つと考えられる添加溶媒を用いた結晶作成について、再現性の確認(水を添加した場合)および新結晶の開拓(水以外の溶媒を添加した場合)を行った。水に類似した性質を持つ添加溶媒としては、メタノール、エタノールを用い、特に支持電解質にテトラブチルアンモニウム・テトラクロロインデートを、添加溶媒に水を用いた結晶作成において、電解酸化の途中で対アニオンの配位構造が四面体型の $[\text{InCl}_4]^-$ から八面体型の $[\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ へと変化し、それに伴って電気伝導層の構造と物性が大きく変化することがわかった。また、 $\text{I} \cdots \text{X}$ 型の強力な指向性の強いヨウ素結合と対アニオンの立体構造の絶妙な組み合わせにより、立体交差型の二種類の伝導層を持つ結晶を複数得ることに成功した。

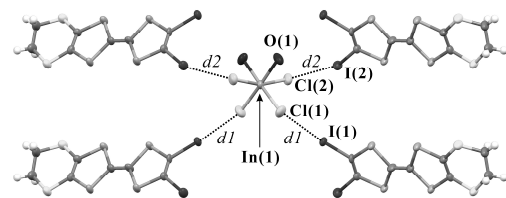


図1.  $(\text{DETSe})_2[\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  の結晶中におけるヨウ素結合の様子

#### 4-2. フッ素原子を導入したドナー分子の合成と単結晶育成法の開発

単結晶素子の要となる、ヘテロ接合界面を形成するためのテトラチアフルバレンを母骨格に持つ二つの結晶系の組み合わせについて、既知の高機能物質をベースにヘテロ接合界面における格子定数の高い親和性を有すると予想される近縁の物質群を中心に、系統的な物質開拓を行った。特に、単機能の整流作用のみではなく、超伝導制御などの高機能デバイスを目指す目的で、現在では古典的な有機超伝導体となりつつあるTMTCF系(C:硫黄またはセレン)に対してフッ素原子を一つだけ導入し、結晶構造を維持しながらも大きな電子的摂動が期待できるフルオロメチル系ドナー分子の汎用性の高い量産法を立ち上げた。また、定電流電気分解法によるテスタ的な単結晶育成試験の結果、FMTMのカチ

オンラジカル塩のいくつかは TMTTF あるいはそのセレン誘導体である TMTSF と同型のベータ型のドナー分子配列を持ち、結晶の格子定数も母体となるフッ素を含まない結晶系と極めて近い値をとることが確認できた。有機伝導体においては、従来、置換基としてある程度の大きさを持つもので化学修飾を行うと、その立体的な体積変化および幾何学的な空間異方性の変化の影響が大きく、ほとんどのケースで格子定数が大きく変化してしまい、空間群までもが変わってしまうことが観察されている。それに対して、本研究によって開発したフルオロメチル基を持つ一連のドナー分子は、最小の置換基であるフッ素の立体的特性 (= 水素と置き換えを行った場合の体積変化が最小) を生かすことにより、結晶格子の相性の観点から極めて良好なヘテロ接合界面の生成が期待される。

#### 4-3. ヘテロ接合型単結晶の半導体物性の測定

TTF 系カチオンラジカル塩を用いたヘテロ接合型単結晶として、ドナー分子として diiodo(pyrazino)tetrathiafulvalene を、対アニオンとして hexafluorophosphate を、第 3 成分である結晶溶媒としては ethyl acetate あるいは ethanol を含む 2 つの六方晶系から成るサンプルを用いて、一定のパターンで電圧を印加した際の半導体挙動について検証を行った。その結果、事前に予想されていた様に、同じ素材の組み合わせを用いたヘテロ接合型単結晶どうしの間でも、その接合方向や接合界面の配置によってその挙動が異なってくることがわかった。また、安定性の評価についても、いくつかの電圧印加パターンを用いて繰り返し測定により検証を行った結果、個々の接合面の状態に依存してある程度のばらつきが観測されることがわかった。さらに、昨年度までに引き続き、ヘテロ接合型単結晶を得るための新しい基盤あるいは二段階目の結晶系として、母体分子中に含まれるメチル基の水素原子を 1 箇所

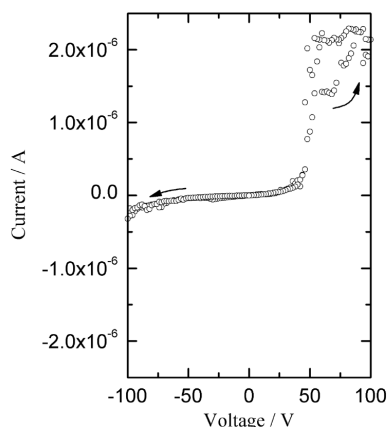


図 2 .本研究で開発したヘテロ接合型有機単結晶の整流特性の例

だけフッ素原子に置換した非対称型のドナー分子をいくつか合成した。得られた新規ドナー分子を用いたカチオンラジカル塩の作成を行ったところ、フッ素を含まない側のハーフユニットに含まれる置換基が、カチオンラジカル塩の結晶性に影響を与えていることが判明した。

#### 4-4. 電圧印加による単結晶からの部分的中性化現象の発見

前年度までの研究により得られた、TTF 系有機伝導体を用いたヘテロ接合型単結晶への電圧印加ルーティンの違いによる電流値の変動挙動について、特に再現性に重点を置いて実験的検証を行った。単結晶成分としては、低分子を用いた有機伝導体としては比較的大きく成長し、なおかつ単結晶外形が六角柱状の明確なものを安定的に得ることが可能な、ヨウ素とピラジン環を併せ持つ TTF 誘導体 DIP (ジヨード (ピラジノ) テトラチアフルバレン) をドナー分子に、八面体型の一価の陰イオンであるヘキサフルオロホスフェートに対アニオンとし、結晶溶媒としてエタノール等の各種アルキルアルコール、酢酸エチルあるいはアセトンを含むものについて検討を行った。その結果、いくつかの結晶について特定のルーティンを用いた電圧の印加を行うことで、六角柱状の細長い単結晶の一部がオレンジ色に変色する新たな現象が見いだされた。この変色した部分は、もとの接合したカチオンラジカル塩の黒茶色の単結晶の片方に接した形、もしくはその界面から生成していた。また一方で、全てのサンプルで同様の現象が起こるのではなく、サンプルによっては電圧印加が原因とみられる結晶の熔融・分解によるタール状物質への変化も観察された。そこで、現象の再現性の確認と、よりシンプルな物質系での検証を行う目的で、DIP を用いたヘテロ接合型ではない通常の単結晶を用いて検証を開始し、カチオンラジカル塩単結晶の中性化と熔融・分解の二つの結果を分かつ原因と考えられるものの候補について、いくつかの可能性を見出すことが出来た。

そこで、カウンターアニオンとしてヘキサフルオロホスフェートを、結晶溶媒としてエタノール等の各種アルキルアルコール、酢酸エチルあるいはアセトンを含む DIP (ジヨード (ピラジノ) テトラチアフルバレン) のカチオンラジカル塩の単結晶が、電圧印加によって六角柱状の細長い単結晶の一部がオレンジ色に変色する現象について、その変色部分の構造と成分を確定するための解析を行った。本研究で用いた単結晶は、有機伝導体のカチオンラジカル塩の単結晶としては長さ方向で 1mm 以上のサイズがあり比較的大きな部類に属しているが、今回ターゲットとした変色部分の大きさは平均して 0.1mm 未満と微小サイズであったため、本研究費により修理を行った高感度の CCD 検出器を用いて

も X 線単結晶構造解析を行うことは困難であった。そこで化学的な分析手法による解析を行うこととし、各種有機溶媒に対する溶解性を調べたところ、オレンジ色の変色部分の結晶は二硫化炭素などの比較的極性の小さな有機溶媒に容易に溶解させることが可能であったのに対し、カチオンラジカル塩のまま酸化状態が変化していないと予想された黒茶色の部分はこれらの有機溶媒に溶解せず、二種類の結晶部位を選択的に溶解・分離することが可能であることがわかった。そこで、変色部位を選択的に溶解させた溶液について質量分析、GPC および TLC による分析を行った結果、予想していた通り純度の高い中性ドナー分子 DIP であることを確認した。

#### 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7件)

Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, David Graf, James S. Brooks, Takashi Shirahata, Tatsuro Imakubo, Marginal Coherent Interlayer Electron Motion in the Layered Organic Superconductor with Domain Walls,  $\kappa_L$ -(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 2014, 015002-1-2, 査読有り.

DOI: 10.7566/JPSJ.83.015002

Kenji Kamishima, Ryunosuke Note, Tatsuro Imakubo, Kowashi Watanabe, Hiroko A. Katori, Atsuhiko Fujimori, Masamichi Sakai, Konstantin V. Kamenev, *Journal of Alloys and Compounds*, **589**, 2014, 34-41, 査読有り

DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.032

Kengo Mochizuki, Hitoshi Ohnuki, Daisuke Shimizu, Tatsuro Imakubo, Daiju Tsuya, Mitsuru Izumi, Preparation of large-area molecular junctions with metallic conducting Langmuir-Blodgett films,

*Thin Solid Films*, **554**, 2014, 84-88, 査読有り

DOI: 10.1016/j.tsf.2013.06.072

Tatsuro Imakubo, Mitsuaki Kobayashi, Effects of solvent additives on the crystal architecture of supramolecular conductors based on diiodo(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and indium tetrahalide anions,

*European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 3973-3891, 査読有り

DOI: 10.1002/ejic.201400127

今久保達郎, ヨウ素を鍵元素とする超分子有機伝導体の開発,

*SIS Letters*, **15**, 2014, 2-11, 査読無し

Genta Kawaguchi, Mitsuhiko Maesato, Tokutaro Komatsu, Hiroshi Kitagawa, Tatsuro Imakubo, Andhika Kiswandhi, David Graf, James S. Brooks, Unconventional Magnetic and Resistive Hysteresis in an Iodine-Bonded Molecular Conductor, 査読有り

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2015, 10169-10172,

DOI: 10.1002/anie.201503824

Genta Kawaguchi, Mitsuhiko Maesato, Tokutaro Komatsu, Tatsuro Imakubo, Andhika Kiswandhi, David E. Graf, Hiroshi Kitagawa,

Use of Halogen Bonding in a Molecular Solid Solution to Simultaneously Control Spin and Charge,

*Chemistry of Materials*, **28**, 2016, 7276-7286, 査読有り

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02495

[学会発表](計9件)

Tatsuro Imakubo, Mitsuaki Kobayashi, Supramolecular Organic Conductors Based on Diiodo(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and InX<sub>4</sub> Anions [X = Cl, Br, I],

*The 3rd International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2014)*, 2014. 6.21, Nagaoka, Japan.

川口玄太、前里光彦、北川宏、今久保達郎 -d系(DIETSe)<sub>2</sub>MBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [M = Fe, Ga]の特異な磁性と伝導性,

日本物理学会 2014 年秋季大会、2014. 9.10、愛知

川口玄太、前里光彦、小松徳太郎、北川宏、今久保達郎、Graf David、Kiswandhi Andhika、Brooks S. James

- d系混晶(DIETSe)<sub>2</sub>MBr<sub>3</sub>Cl [M = Fe, Ga]の磁性と伝導性

日本物理学会 第70回年次大会、2015. 3.23、東京

川口玄太、前里光彦、小松徳太郎、今久保達郎、北川宏、Graf David、Kiswandhi Andhika、Brooks S. James

日本化学会 第95春季年会、2015. 3.27、千葉

G. Kawaguchi, M. Maesato, T. Komatsu, H. Kitagawa, T. Imakubo, D. Graf, A. Kiswandhi, J. Brooks

Spin-charge coupling in a series of  $\pi$ -d molecular conductors (DIETSe)<sub>2</sub>FeBr<sub>4x</sub>Cl<sub>4(1-x)</sub>

11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets 2015.9.8, Bad Gögging, Germany

川口玄太、前里光彦、小松徳太郎、北川宏、今久保達郎、David Graf, Andhika, Kiswandhi, James S. Brooks

-d複合系(DIETSe)<sub>2</sub>FeBr<sub>3</sub>Clの強磁場物性 第9回分子科学討論会、2015. 9.17、東京

川口玄太、前里光彦、小松徳太郎、今久保達郎、David Graf, 北川宏

-d 系混晶(DIETSe)<sub>2</sub>FeBr<sub>4x</sub>Cl<sub>4(1-x)</sub>におけるヒステリシス現象

日本物理学会第 71 回年次大会、2016. 3.22、  
仙台、宮城

高畑隼汰、韓旭輝、今久保達郎

フルオロメチル TTF 誘導体を用いた新規有機伝導体の合成と物性

第 6 回 CSJ 化学フェスタ、2016.11.14、東京

星名滉、秋山真帆、今久保達郎

含ヨウ素ドナー分子 DIETSe と平面四配位アニオンを用いた新しい有機伝導体の開発

第 20 回ヨウ素学会シンポジウム、2017. 9. 8、  
千葉

## 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・教授

研究者番号：60291332