ATR型遠紫外分光法による金属酸化物粉末の測定 (関西学院大学) 〇田邉一郎,山田庸介,尾崎幸洋

Spectral measurements of metal oxide powders by ATR far-ultraviolet spectroscopy (Kwansei Gakuin University) OIchiro Tanabe, Yosuke Yamada, Yukihiro Ozaki

【序論】

波長 200 nm 以下の遠紫外(Far-ultraviolet, FUV)領域は、物質の電子状態に関する数多くの情報 を含むが、特に液体や固体の凝集相では、その大きな吸収のためにスペクトルを測定するには 大型設備や超高真空雰囲気を必要とするなど大変手間のかかる物質が大半だった。そこで、当 研究室では、減衰全反射法(ATR法)を採用した新しい遠紫外分光装置(ATR-FUV装置)を開発し、 簡便な FUV スペクトル測定に成功した[1]。最近では代表的な光触媒である酸化チタン(TiO₂) 粉末に本装置を適用し、放射光測定や理論計算と一致する FUV スペクトルを測定した。さら に、金属ナノ粒子修飾に伴うTiO₂のスペクトル変化と光触媒活性変化を見出し、修飾金属種(Au, Pd, Pt)、修飾金属ナノ粒子サイズ(5-60 nm)、形状(Sphere, Rod, Cube)、TiO₂結晶形(Anatase, Rutile) が金属ナノ粒子修飾 TiO₂粉末の電子状態と光触媒活性に及ぼす影響を明らかにした[2]。

本研究では、ATR-FUV 装置の無機材料への汎用性を検討するため、TiO₂に次ぐ代表的な光 触媒として注目される酸化亜鉛(ZnO)や、光機能性材料として広く研究されている硫化亜鉛 (ZnS)の FUV スペクトル測定を行った。また、本装置で得られる無機粉末試料のスペクトルに ついて、FDTD 法によるシミュレーションも行った。

【ATR-FUV 装置による ZnO および ZnS 粉末のスペクトル測定】

市販のZnO粉末(Figure 1a)およびZnS粉末(Figure 1b)を、減衰全反射測定用のサファイヤ製プリズム に押しつけ、FUV 領域を含む 150-300 nm のスペク トル(Figure 1c&d)を測定した。

ZnO は約 180 nm に、ZnS は約 180nm と約 230nm にブロードなバンドが観察された。サイクロトロン 等の放射光測定結果と比較すると、今回測定された スペクトルは消光係数 k (複屈折率の虚部)よりも屈 折率 n (複屈折率の実部)の強い影響を受けているこ とが分かった。これは、放射光測定が単結晶基板の 反射スペクトルを測定しているのに対して、本研究 では粉末の反射スペクトルを測定しているために、 散乱の影響が強く表れているためだと考えられる。



Figure 1 (a, b) Typical SEM images and (c, d) FUV-DUV spectra of (a, c) ZnO and (b, d) ZnS.

【FDTD 法による ZnS 粉末のスペクトル計算】

サファイヤ側(n = 2.14)から空気(n = 1.00)との 界面に向かって入射角度70°で波長150 nmの平 面波が入射するモデル(Figure 2a)を用いて電場強 度を計算した。その結果、サファイヤ/空気界面 で光が全反射し(Figure 2b)、空気側へ数+ nm 程 度にわたってエバネッセント波が染み出してい る様子がシミュレーションされた。

次に、ZnS 粉末を想定したキューブの一部をカ ットしたモデルをサファイヤ上に載せ(Figure 2c)、 同様に電場強度を計算した(Figure 2d)。ZnSの光 学定数は文献値[3]に則り n = 1.52, k = 1.60,とし た。ZnS がない場合の反射光強度を I_0 、ZnS があ る場合の反射光強度を I として、吸光度 $\alpha =$ $log(I/I_0)$ として計算した。その結果、 $\alpha = 0.025$ と なり、ZnS 粉末を置くことで僅かに反射光強度を 小さくなることが分かった。これは、ZnS 粉末の 吸収および散乱によるものだと考えられる。さら に、波長 150-300 nm の各波長での ZnS の光学定 数を使って同様のシミュレーションを行い、 Figure 2e に示すような吸収スペクトルを計算し た。Figure 1d で示した実験結果と同様、2つのバ ンドが存在し、長波長側でも強度が大きなスペク トルが得られた。

なお、水(液体試料)を想定したモデル(サファイ ヤの上に直方体を載せたモデル; n = 2.14, k = 0.00)で計算を行ったところ、波長 150 nm での吸 光度 α は約 0.20 と算出された。これらの結果は、



Figure 2 (a, c) FDTD simulation models and (b, d) spatial distributions of electric field intensities (c, d) with and (a, b) without ZnS nanoparticles. (e) A calculated absorption spectrum of ZnS.

本装置を用いた無機粉末試料の測定においては、液体サンプルの場合と比較して、スペクト ル強度が1桁小さくなることを示しており、実験結果とも一致する。このようなスペクトル 強度の違いは、測定範囲(=エバネッセント波の浸み出し範囲)に存在する試料の量の違いによ るものだと考えられる。

以上のように、当研究室で開発した ATR-FUV 装置を利用することで、無機粉末材料の光 学特性を測定することができることが示された。本手法は従来の方法と比較して、装置が小 型であること、超高真空雰囲気を必要としないこと、試料系が大気開放されていることなど、 汎用性の面で大きな長所を持つ。

Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **2012**, *66*, 1.
 I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 2117; I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 7749; I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *RSC Advances*, **2015**, *5*, 13648.
 J. L. Freeouf, *Phys. Rev. B*, **1973**, *7*, 3810.

低温における水素分子イオン照射による酸化亜鉛の物性制御

(京大院・理¹・九大院・工²・JST-CREST³) 〇中山亮¹, 前里光彦¹, 長岡孝², 有田誠², 北川宏^{1,3}

Physical property control of zinc oxide by hydrogen molecular ion irradiation at low temperature

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹; Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.²; JST-CREST³)

○Ryo Nakayama¹, Mitsuhiko Maesato¹, Takashi, Nagaoka², Makoto Arita², Hiroshi Kitagawa^{1,3}

【緒言】

水素は電子系と相互作用しやすいため、水素の導入は既存の物質の性質を劇的に変える可能性 を秘めている。例えば、水素吸蔵金属の Pd は通常は超伝導にならないが、高濃度の水素吸蔵に より約9K で超伝導転移する。しかし、高圧水素の印加や電解水素チャージなどの従来の水素導 入法では、多彩な物質に望みの量の水素を導入することは不可能である。

そこで、あらゆる物質に水素を自在に導入できる手法と して、我々はイオン照射法に着目した(図1)。イオン照射 法では、水素分子イオンが電圧によって加速され、試料に 導入される。室温では照射された水素が試料から脱離する 可能性があるが、低温で照射を行うと水素の脱離が抑制さ れることが期待され、さらに in-situ 物性測定を行えば、水 素導入による物性変化を定量的に評価できる。そこで我々 は in-situ 温度可変電気伝導度測定が可能な水素分子イオン 照射装置を開発した⁽¹⁾。



図 1. 水素分子イオン照射の概念図

照射対象としてn型のワイドギャップ半導体であり、透明電極材料等への応用が期待されてい る酸化亜鉛に注目した。既に、酸化亜鉛に対して水素雰囲気下でのアニール処理等で水素を導入 すると電気伝導度が向上することは知られていたが、水素分子イオンの照射効果を in-situ 測定で 調べた報告例はなかった。そこで、昨年度の分子科学討論会では、ガラス基板上の ZnO 薄膜への 水素分子イオン照射の影響を in-situ 伝導度測定で調べ、報告した⁽²⁾。室温での照射による抵抗率 の減少を観測した一方で、低温での照射では照射後の昇温に伴って、抵抗率の不可逆な減少を観 測した。これは昇温に伴う水素の移動を示唆しており、in-situ 測定でなければ得られない極めて 新規性の高い結果である。しかし、抵抗率減少の原因や水素分子イオンの照射が電子状態に与え る影響については調べられていなかった。本研究では、我々が開発した水素分子イオン照射装置 により、50 K で酸化亜鉛への水素分子イオン照射と in-situ 伝導度測定を行うだけでなく、Hall 効果、UV-Vis スペクトルなどを測定し、水素分子イオン照射の影響の多角的な評価を行った。

【実験】

試料はRFマグネトロンスパッタリング法で(001)面サファイア基板上に成膜したZnO薄膜を 用いた。設計膜厚は100 nmとした。水素分子イオンの照射および温度可変のin-situ 伝導度測定 は、開発した水素分子イオン照射装置を用いて行い、水素分子イオンの加速電圧は5kVとした。 試料の電気伝導度は、試料の四隅に金を蒸着して電極を作製し、van der Pauw法によって測定し た。水素分子イオンが照射された際に試料に生じた電流値から照射量を見積もった。照射前後に おける構造、物性、電子状態の変化を調べるために以下の測定を行った。薄膜試料の同定及び結 晶構造の変化は in-plane 及び out-of-plane X線回折(XRD)測定にて確認した。原子間力顕微鏡 (AFM)にて表面形状を観察した。キャリア濃度や移動度については、Hall効果の測定から求めた。 UV-Vis スペクトルを測定することで電子状態の変化を調べ、Tauc プロットによりバンドギャッ プを見積もった。

【結果と考察】

(001)面サファイア基板上に成膜された試料は、高い c 軸 配向性を有する ZnO 薄膜であることが分かった。XRD や AFM を測定した結果、照射前後で結晶構造や表面形状に 顕著な変化は見られなかった。

ZnO 薄膜に対して 50 K で照射を行ったところ、抵抗率 の約3桁の減少を観測した(図2)。ガラス基板上に成膜し た試料と同様に、照射後の昇温に伴って、抵抗率の不可逆 な減少を観測した。室温までの昇温後、抵抗率の温度依存 性が金属的な挙動となることを見出した。

Hall 効果の測定から、水素分子イオン照射により、キャリア濃度が約2桁、移動度が約1~2桁 増加していることが明らかとなった(図3)。よって、照射後の抵抗率の減少は、主に水素がドナ ーとして働いたことによるものと考えられる。照射後のキャリア濃度が温度に依存せず、ほぼー 定であることから、照射後のZnO薄膜は縮退半導体となっていることが考えられる。

試料のバンドギャップは、UV-Vis スペクトルか ら照射前が 3.25 eV、照射後が 3.43 eV と見積もら れ、照射により 0.18 eV 増加していることが明らか となった。これはキャリア濃度の増加によって、伝 導体の底部を高濃度のキャリアが占有し、電子の光 学遷移に本来のバンドギャップより大きなエネル ギーが必要となる、Burstein-Moss shift の現れだ と考えられる。このことからも、水素分子イオンの 照射により ZnO 薄膜は縮退半導体となっていると 考えられる。

(1)中山 他, 日本化学会 第 94 回春季年会 1D3-23(2)中山 他, 第 8 回分子科学討論会 2P055



図 3.水素分子イオン照射前後の ZnO 薄膜のキャリア濃度と移動度の変化



図 2.50 K での水素分子イオン照射 による ZnO 薄膜の抵抗率の変化

強弾性体ホウ酸結晶の水素結合様式と機械的刺激に対する応答

(東北大院·工¹,東北大·多元物質科学研究所²) 〇内川翔太¹,星野哲久^{1,2},武田貴志^{1,2},芥川智行^{1,2}

Hydrogen-Bonding Structure and Mechanical Response of Ferroelastic Boric Acid Crystal

(¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University) OShota Uchikawa¹, Norihisa Hoshino^{1,2}, Takashi Takeda^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】強弾性体は、結晶内に2つ以上の 配向ドメインが存在し、結晶に機械応力を 加えることで結晶中のドメイン配向のスイッ チングが可能である。強弾性体のそれぞ れのドメインの存在比率は、結晶に加える 応力の大きさに依存し、応力に対する結 晶の変形度やドメイン比率の変化が強弾 性ヒステリシス曲線を示す。そのため、強 弾性体はメモリや力学的なセンサへの応 用が期待されている。強弾性体は、結晶 学的な見地から興味が持たれ、その相転 移挙動や結晶構造についての研究が報 告されているが、実際に結晶に応力を加 えた際のドメインスイッチングのメカニズム の考察や強弾性ヒステリシスの測定に成



Fig. 1 ホウ酸結晶構造(a) bc 面 2 次元レイヤーと(b) a 軸方向へのスタッキング



Fig. 2 偏光顕微鏡写真 (a) (100)面と(b) (011)面方向の写真

功した例は少なく、更なる基礎研究が必要である。我々は、Wadhawanによって強弾性体であることが報告されているホウ酸単結晶について、¹⁾結晶に応力を加えた時のドメインスイッチング挙動を調査し、強弾性物性発現のメカニズムに関する検討を行った。

【結果と考察】純水から再結晶を行い、六角柱状のホウ酸単結晶を成長させた。X線結晶構造解析の結果、ホウ酸結晶は bc 面内に 2 次元水素結合レイヤーを形成し、それが a 軸方向にスタッキングしていた (Fig. 1)。また、六角柱状のホウ酸結晶の長軸方向と六角底面は、それぞれ a 軸方向と bc 面に対応して いた。次に、偏光顕微鏡観察から、ドメインバウンダリーが存在し移動する方向を確認し、複屈折の違い から、異なる 2 種類のドメインを観察した。ホウ酸結晶のドメインバウンダリーは、(100)面方向および(011) 面方向で観察され、a 軸方向に伸びていた(Fig. 2)。結晶に応力を加え、ドメインスイッチング挙動の直接 観察を行ったところ、ホウ酸結晶のドメインスイッチング挙動は a 軸方向へのせん断力に対応していること が明らかとなった。加えた応力の大きさに対応してドメインバウンダリーは上下に移動し、2 種類のドメイン の存在比率が可逆的に変化した(Fig. 3A~3D)。結晶に加えた応力に対して、ドメインの存在比率をプロッ トすると強弾性体に特有なヒステリシス曲線が得られた(Fig. 3E)。

以上の結果と結晶構造を元に、 ホウ酸結晶のドメインスイッチング のメカニズムに関する考察を行っ た。ホウ酸結晶のドメインバウンダリ ーは互いに 150°傾いており、こ の角度は a 軸方向が逆転した単 位格子が成す角度と一致してい た。従って、ホウ酸結晶の隣り合う ドメインは、a 軸方向が逆転してい ると考えられる。Fig. 4a は、a 軸が 逆転した 2 種類のドメインからなる ホウ酸結晶の模式図を示した。こ れらを水素結合レイヤーに垂直な 方向から見ると、プロトン位置のみ が反転していることが示された

(Figs. 4b and 4c)。このことから、ホ ウ酸結晶のドメインスイッチングで は、プロトン移動が生じていること が示唆された。水素結合性のプロ トンがドメインスイッチング挙動に与 える影響を調べるため、ホウ酸の3 つのプロトンを重水素化した B (OD)3 重水素化結晶を用いて強弾



性物性を検討した。重水素化は、僅かに単位格子を拡大させたが、結晶の a 軸方向にせん断力を加え ると、軽水素体結晶と同様にドメインバウンダリーの移動が生じ、ヒステリシス曲線が得られた。軽水素体 および重水素体のヒステリシス曲線を比較すると、重水素体のヒステリシス曲線はヒステリシスの幅が大きく なり、重水素体ではドメインスイッチングに必要な力が軽水素体と比べて増加していることが明らかとなっ た。この結果は、ドメインスイッチングのメカニズムに水素結合性のプロトンの移動が関与している事と一 致する。

【まとめ】強弾性体であるホウ酸結晶のドメインスイッチング挙動の直接観察と強弾性体に特有なヒステリシス曲線の測定に成功した。結晶構造、ドメイン配向および重水素置換によるヒステリシス幅の変化から、 ドメインスイッチングのメカニズムにプロトン移動が寄与していることが示された。結晶のサイズ依存性に関 する検討を加え、ホウ酸結晶の弾性挙動や強弾性物性発現メカニズムのより詳細な検討をおこなう。

参考文献

[1]V. K. Wadhawan, Mat. Res. Bull. 1978, 13, 1-8

電荷移動錯体ナノ粒子の電気化学測定

(東工大院・理工) ○佐藤 諒之介、清田 泰裕、森 健彦

Electrochemical measurement of charge-transfer complex nanoparticles

(Tokyo Institute of Technology) ORyonosuke Sato, Yasuhiro Kiyota, and Takehiko Mori

【序】 サイクリックボルタンメトリー (CV) による酸化還元電位はドナー性・アクセプター性の尺度として重要であるが、電荷移動錯体の CV は溶媒に溶けないためほとんど測定例がない。 バルクの(TTF)(TCNQ) [(tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane)] ペレットを電極とする CV では、分子が固定されているため本来の酸化還元電位よりもはるかに高い過電圧をかけたところで急激に酸化還元が起こることが知られている[1]。つまり、拡散が十分であれば通常の CV が得られ、拡散の抑えられた固定された場合には大きな過電圧が現れる。最近インジゴなど難溶性の物質の酸化還元電位が蒸着膜で測られており、通常の CV と同様、酸化還元電位に関する情報が得られている[2]。我々は有機トランジスタの電極として電荷移動錯体を用いてきた[3]。(TTF)(TCNQ)などは容易に蒸着膜が得られるが、蒸着が不可能なカチオン/アニオンラジカル塩でもナノ粒子を用いて薄膜化が可能である[4]。またナノ粒子は、有機溶媒はもちろんアルコールや水にも懸濁させることが可能である。そこで、ドロップキャスト法によって作成した電荷移動錯体薄膜とナノ粒子懸濁液の CV 測定を試みた。

【実験】 (TTF)(TCNQ)、(TMTTF)(TCNQ) (TMTTF; tetramethyltetrathiafulvalene)、(TTF)[Ni(dmit)₂]₂ (dmit; 1,3-dithiole-2-thione-4,5- dithiolato)の電荷移動錯体ナノ粒子を作製し、CV 測定に用いた。ナノ粒子は分散剤としてイオン液体 BMIM•BF₄ (BMIM; 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate)の存在下、ドナー分子の溶液をアクセプター分子の溶液にゆっくり滴下して作 製した[5]。

【結果と考察】 図1にベンゾニトリル溶液のCVを示す。0.1 mol/L (*n*-Bu)₄N•PF₆ベンゾニトリル溶液中で、作用電極をグラッシーカーボン、補助電極を Pt、参照電極を Ag/AgNO₃ として測定を行なった。(TTF)(TCNQ)粉末とナノ粒子のCV に大きな差は見られない。溶液中では TCNQ の酸化還元波 2 組と TTF の酸化還元波 2 組が観測された(図 1)。TTF の第1酸化電位と TCNQ の第1還元電位はわずかに異なっているため 0.0 V 付近に部分的に重なったピークが現れる。これ



図1. (TTF)(TCNQ)粉末とナノ粒子のベンゾニ トリル中における CV

図2. 電荷移動錯体ナノ粒子溶液のCV

は(TTF)(TCNQ)がベンゾニトリル中に少なからず溶解するため、2 成分それぞれの酸化還元反応が 起こるためと考えられる。したがって図 2 のように(TMTTF) (TCNQ)の CV では(TTF)(TCNQ)と TCNQ のピーク位置が一致し、(TTF) [Ni(dmit)₂]₂では(TTF)(TCNQ)と TTF のピーク位置が一致し ている。TMTTF は TTF よりも若干強いドナーであるため、(TMTTF) (TCNQ)では TMTTF と TCNQ の 0 V 付近のピークはほぼ重なっている。

次にナノ粒子のエタノール懸濁液を ITO ガラ ス上にドロップキャストした薄膜の CV 測定を行 った。電荷移動錯体の溶解を最小にするため 3 mol/L NaCl 水溶液を用い、作用電極を ITO、補助 電極を Pt、参照電極を Ag/AgCl として測定を行な った。薄膜においても TTF と TCNQ の和の CV が観測された (図 3)。ただしスキャン速度が大き い場合には、酸化波と還元波との間隔は少なから ず大きくなっていった。

最後にナノ粒子懸濁液の CV 測定を行った(図 4)。やはり 3 mol/L NaCl 水溶液中を用い、作用電 極をグラッシーカーボン、補助電極を Pt、参照電 極を Ag/AgCl として測定を行なった。懸濁液中に おいても、やや波形が崩れているものの TTF と TCNQ の和の CV が観測された。ただし、測定を 繰り返すと CV の形は少なからず変化した。

以上のように、電荷移動錯体の CV は基本的に その成分の和になり、固体化の影響はそれほど大 きくないことが明らかになった。ナノ粒子の懸濁 液や薄膜でさえ過電圧の影響はそれほど顕著で はない。薄膜やナノ粒子の CV から構成成分の酸 化還元電位を求めることも可能である。

【参考文献】

[1] C. D. Jaeger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1690.
C. D. Jaeger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5435.

[2] M. Irimia-Vladu et al., Adv. Mater., 2012, 24, 375.

- [3] K. Shibata et al., Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 193509.
- [4] T. Kadoya *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 18421.
 D. de Caro *et al.*, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1315.
- [5] D. de Caro et al., Synth. Met., 2010, 160, 1223.



図3. (TTF)(TCNQ)ナノ粒子薄膜のCV



図 4. (TTF)(TCNQ)ナノ粒子懸濁液の CV

有機単結晶の接触界面に生じる金属的輸送特性のドナー依存性

(¹北大院総化・²北大院理・³JST-CREST)

〇島田 拓郎¹・高橋 幸裕^{1,2}・長谷川 裕之^{2,3}・原田 潤^{1,2}・稲辺 保^{1,2,3}

Donor dependence of metal-like transfer properties at the contact interfaces between organic single crystals

(¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University. ²Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University.

³JEST, CREST, Faculty of Science, Hokkaido University.)

○Takuro Shimada¹ · Yukihiro Takahashi^{1,2} · Hiroyuki Hasegawa^{2,3} · Jun Harada^{1,2} · Tamotsu Inabe^{1,2,3}

[序]

電子供与性分子 TTFと電子受容性分子 TCNQは電荷移動錯体TTF-TCNQを与えるが、 結晶中では部分的に酸化及び還元されたTTF とTCNQがそれぞれ1次元伝導カラムを形成 する。その結果、室温で300 S cm⁻¹という高 い電気伝導度と金属的な輸送特性を示す。し かしながら近年、中性のTTF単結晶と中性の TCNQ単結晶の接触界面においても金属的な 輸送特性が発現するとの報告がなされた[]]。 我々はこの現象に興味を持ち、接触界面にお ける電子状態の解明を行った。その結果、金 属的な輸送特性は接触界面に生成した導電性 錯体であるTTF-TCNQの微結晶とTTFから TCNQへの接触界面での電子の移動に起因す ることが示唆された[2]。そこで本研究では接 触時に錯体を形成しない組み合わせにおける 高伝導化に注目した。電子ドナーとして Ni(Pc)を、電子アクセプターとして5種類の TCNQ誘導体を用い、その接触界面における 輸送特性を調査した(Fig.1)。その結果, すべ









ての組み合わせで高伝導化が確認され、Ni(Pc)とF₂TCNQの接触界面では金属的な輸送特性

が観測された[3](Fig.2)。さらにNi(Pc) と F_2 TCNQの接触界面において面抵抗は最少となり、 接触界面におけるキャリア量も5種類のTCNQ誘導体の中で最も多いことが判明した。また、 Morpurgoらによって F_2 TCNQは他のTCNQ誘導体と異なり、0.8 eVと広い伝導帯のバン ド幅を有することが報告されたことから[4]、 F_2 TCNQの特異性に注目し、ドナー性の異な る7種類のドナーとの接触界面の輸送特性の測定を行い、ドナー依存性について調査した。

[実験・考察]

F。TCNQの単結晶と7種類のドナー (Fig.3)の単結晶を接触させ、接触界面に おける輸送特性の測定を行った。Fig.4に 電気伝導度測定の結果を示す。as-grown のF。TCNQと比較してすべての接触界面 において高伝導化が確認された。接触界面 の面抵抗値は固体状態のイオン化ポテン シャル(/)にある程度相関が見られ、伝導 度の温度変化では、Ni(Pc)、Co(Pc)、ET、 Piceneとの接触界面において金属的な輸 送特性も観測された。金属的な輸送特性の 発現メカニズムを明らかにするために、単 結晶X線構造解析による接触面の分子配 向の特定や重なり積分の計算を行い、金属 的挙動の発現との相関を調査したが、現在 までのところ明確な相関は見られていな い。当日は、これらの結果に加え、熱電能 測定による接触面での優勢キャリアの特 定や、AFMによる表面状態と金属的輸送 特性の発現との相関に関する調査結果に ついても報告する。



[1] H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie and A. F. Morpurgo, *Nature Mater.*, **7**, 574-580 (2008).
[2] Y. Takahashi, K. Hayakawa, T. Naito, and T. Inabe, *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 700-703 (2012).

[3] Y. Takahashi, K. Hayakawa, K. Takayama, S. Yokokura, J. Harada, H. Hasegawa, and T. Inabe, *Chem. Mater.*, **26**, 993-998 (2014).

[4] Y. Krupskaya, M. Gibertini, N. Marzari, and A. F. Morpurgo, *Adv Mater.*, 27, 2453–2458 (2015).

電荷移動錯体結晶中の極性分子の運動に起因する

相転移と誘電応答

(北大院・総化¹,北大院・理²) ○大谷将基¹,原田潤^{1,2},高橋幸裕^{1,2},稲辺保^{1,2}

Phase transitions and dielectric responses arising from

molecular motion of polar molecules in charge-transfer complex crystals

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹, Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

oMasaki Ohtani¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序論】電荷移動錯体とは,電子供与体(ドナー)から電子受容体(アクセプター) への電荷移動を伴ってできる分子間化合物である. π電子共役系有機分子で構成され る電荷移動錯体結晶(CT 結晶)については,構造,物性に関する多くの研究が行わ れている. CT 結晶の中でも,交互積層型構造をもつものでは,分子が面内回転運動 する例が複数知られている.

私たちは、極性分子からなる交互積層型構造の CT 結晶を作製することで、分子運動を結晶の誘電的性質と結び付けることを目指して研究を行っている.本研究では、 その中でも、極性アクセプター分子であるテトラブロモ無水フタル酸(TBPA)に注目 し、TBPAの単一成分結晶およびその CT 結晶の構造と誘電的性質の温度依存性につ いて検討した^[1].

【実験】 再結晶法により, TBPA の単一成分結晶を得た. さらに, ドナー分子として, hexamethylbenzene (HMB), perylene, coronene を用い, TBPA と溶液中で錯形成させることで, 蒸発法により HMB-TBPA, perylene-TBPA, coronene-TBPA の結晶を得た. それぞれの結晶について単結晶 X 線構造解析, DSC 測定, 誘電率測定を行った.



2D06

【結果と考察】<u>TBPA 単一成分結晶</u> TBPA の結晶構造 には、TBPA 分子の運動を示唆する配向の乱れは観測さ れなかった. さらに、誘電率の周波数・温度依存性もほ とんどみられなかったため(図 1)、TBPA の単一成分 結晶では、TBPA は回転運動できないことがわかった. CT 結晶 TBPA の CT 結晶は、いずれも交互積層型の構

造を持つことがわかった. また, 160 - 400 K の温度範

10 9- • 1 kHz • 10 kHz 8- • 100 kHz 7-6-5-150 200 250 Temperature *T* /K

図 1 TBPA の誘電率(実部)

囲での DSC 測定によって, perylene-TBPA は 268 K で相転移を示すことがわかった.

<u>Perylene-TBPA の結晶構造</u>

高温相である 300 K での perylene-TBPA の構造(空間群 $P\overline{1}$)では、単位格子あたりに perylene および TBPA が 1 分 子ずつ存在し、両方の分子が 結晶学的な対称心の上に位 置していた(図2左). TBPA



図 2³⁰⁰ K での perylene-TBPA の結晶構造(左)と結晶中の TBPA 分子(中央), 100 K での TBPA 分子(右)

は乱れのある構造として観測され, 180°反転した 2 つの配向を 1:1 の割合でとること で結晶学的な対称性を保っていた(図 2 中央). 一方,低温相である 100 K での構造 では, perylene および TBPA は単位格子あたり 2 分子ずつ存在し, perylene のみが対 称心上に存在していた. TBPA の配向の乱れはなくなり,定まった配向を持つことが わかった(図 2 右). TBPA は結晶中で交互に逆向きの配向をとることで,結晶全体と しては極性をもたない構造(空間群 PI)をとっていた.

<u>Coronene-TBPA および HMB-TBPA の結晶構造</u> coronene-TBPA の結晶においても, 300 K および 100 K で TBPA に配向の乱れが観測された.また, HMB-TBPA の結晶で は, TBPA に乱れは観測されなかった.

<u>誘電率測定</u>構造に乱れの見られなかった HMB-TBPA には温度・周波数による誘電率の変化は観測され なかった.一方, TBPA に乱れの観測された coronene-TBPA, perylene-TBPA では,温度・周波数に依存した 変化を示すことがわかった.さらに, perylene-TBPA で は相転移温度で誘電率の急激な変化が観測された(図 3).これらの結果は,結晶中の TBPA の面内回転によ って誘電応答が生じたことを示している.



以上の結果から,極性分子 TBPA の単一成分結晶に はない誘電応答が, CT 結晶とすることで得られるこ

とが明らかとなった.極性分子を用いた CT 結晶の作製は,誘電機能を創出する有効 な手段であることを示している.

[1] Harada, J.; Ohtani, M.; Takahashi, Y.; Inabe, T., J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 4477-4486.

分子運動に由来する強誘電性有機イオン結晶の開発

(北大院·理¹, 北大院·総化²) 〇原田 潤^{1,2}, 下条啓文², 大山口英明², 長谷川裕之¹, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺 保^{1,2}

Design of organic ionic ferroelectric crystals based on molecular motions

(Faculty of Science, Hokkaido University¹, Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University²)
OJun Harada^{1,2}, Takafumi Shimojo², Hideaki Oyamaguchi², Hiroyuki Hasegawa¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

我々はこれまで、分子運動によって機能が発現する分子性結晶、特に 極性分子の回転運動によって強誘電性が発現する結晶の設計・開発を目 指して研究を行っている.自発的な電気的分極を持ち、その分極の向き を外部電場によって反転できる物質は強誘電体と呼ばれ、数多くの応用 例が知られている.強誘電性結晶は、一般に、低温では極性点群に属す る結晶構造をとり、それが高温で相転移することで極性のない結晶構造 へと変化する.従って、強誘電性結晶の設計には、結晶構造およびその 相転移に伴う変化を制御する必要がある.分子性結晶の構造を予測・制 御することは不可能であるため、強誘電性分子結晶を新しく設計・開発 することは非常に困難とされている.

我々は最近,有機イオン結晶に注目して強誘電性分子結晶の開発を 行っている.有機イオン結晶は,陽イオンあるいは陰イオンの有機物と その対イオンから構成され,両イオンを独立に設計し,組み合わせを変 える事で多様な物質を容易に作り出すことが可能である.これまでにピ リジン,イミダゾールなどの単純な有機アミンとテトラフルオロホウ酸 (HBF₄),過塩素酸(HClO₄)などの酸との中和によって得られる塩の中から, 強誘電性を示す結晶がいくつか報告されている¹⁻³.極性をもつ有機カチ オンとアニオンからなるこれらの強誘電性有機イオン結晶は,一般に, 高温の常誘電相では有機カチオンが対称心上にあり,その配向が乱れて いるため極性が打ち消されているが,低温の強誘電相では,カチオンが 対称心上にはなく,その極性が結晶の極性として現れている.そして, その強誘電性は,極性有機カチオンが外部電場によって向きを変えるこ とで発現する.本研究では,新しい強誘電性結晶の開発をめざし,様々 な有機アミンとテトラフルオロホウ酸,過塩素酸,過レニウム酸(HReO₄) との中和によって得られる結晶,あるいは有機カチオンとテトラクロロ タリウムイオン(TlCl₄⁻)からなるイオン結晶などを作製し,その結晶構造 と物性について検討を行った.

合成によって得られたイオン結晶の粉末を用いて, エタノールなど を溶媒とした蒸発法によって単結晶の作製を行った. 得られた結晶を用 いて, 温度可変 X 線結晶構造解析, DSC 測定, 誘電率測定などを行うこ とで, その結晶が強誘電性を示すかどうかを調べた.

結晶が強誘電性を示すためには、その結晶が極性点群に属する必要がある.これまで数多くの有機イオン結晶について X 線結晶解析を行ったところ、過レニウム酸イオンを含む結晶のいくつかが室温で極性点群に属する結晶構造を示すことが分かった。例えば、過レニウム酸キノリニウム、過レニウム酸イソキノリニウムおよび過レニウム酸モルホリニウムは、それぞれ、室温における空間群が、P21、Cc、Pca21 であった。しかし、キノリニウム塩およびイソキノリニウム塩はいずれも DSC 測定の結果からは相転移が観測されず、モルホリニウム塩は 410 K 付近に相転移は観測されたものの、強誘電相転移ではないことが分かった。



ごく最近,これまで調べてきた有機イオン結晶の1 つが,室温より 高い温度領域で強誘電性を示すことが明らかとなった.DSC 測定により, 345 K と 367 K に相転移が存在し,誘電率測定では 367 K 付近に強誘電相 転移に特徴的な誘電率異常が観測された.現在,その強誘電体としての 特性を詳細に検討している.本講演では,この結晶の温度可変 X 線結晶 構造解析,電場-分極相関測定の結果を示し,この結晶の強誘電性と極性 有機カチオンの結晶中での分子運動との関係,強誘電相転移に伴う分子 の運動様式の変化,および,この結晶が示す強誘電体としての特異な性 質と相転移に伴う結晶構造,ドメイン構造の変化との関係について議論 する予定である.

(1) P. Czarnecki et al., J. Phys.: Condens. Matter, 6, 4955 (1994).

- (2) Z. Pajak, et al., Phys. Rev. B, 69, 132102 (2004).
- (3) Y. Zhang, et al., Adv. Mater. 26, 4515 (2014).

化学的ドープを用いたセルフコンタクト有機トランジスタと BTBT 系分子性導体への展開

(兵庫県大院物質理¹, 岡山理大², 東工大院理工³, 理研⁴, ACT-C JST⁵)

○角屋 智史1,山本 薫2,清田泰裕3,瀧宮 和男4,森 健彦 3.5,山田 順一1

Self-Contact Organic Transistors Using Chemical Doping and BTBT-Based Molecular Conductors

(University of Hyogo¹, Okayama University of Science², Tokyo Institute of Technology³, ACT-C JST⁴) <u>Tomofumi Kadoya</u>,¹ Kaoru Yamamoto,² Yasuhiro Kiyota,³ Kazuo Takimiya,⁴ Takehiko Mori,^{3,4} and Jun-ichi Yamada¹

【序】有機半導体デバイスはフレキシブルな電子 素子という応用上の観点から活発に研究されて きた。我々はデバイス作製法の一つに、有機物に レーザーで熱処理をすると伝導性カーボンにな ることに着目し、有機半導体活性層を部分的にレ ーザー照射しカーボン電極とする有機トランジ スタを報告した。このように半導体自身から電極 を創り出すデバイスをセルフコンタクト有機ト



図1 フレキシブルなセルフコンタクト有機トランジスタ と(BTBT)₂PF₆の構造

ランジスタとよぶ[1]。これをさらに発展させ、我々は有機半導体層に化学的ドープを施し、 部分的に高伝導な電荷移動錯体を形成して、これを電極とするデバイス作製法を開発した [2]。同一の分子が活性層と電極の両方を形成することでスムーズな電荷注入ができる。近 年、エネルギーレベルの近い有機単結晶どうしを接触させることで、電荷移動が起き、金属 的伝導性が観測できるとの報告があるが[3]、本研究はこれらを薄膜デバイスへと展開した ものである。ドープの方法は真空蒸着法と印刷法が使用でき、この手法を用いてp型、n型 およびすべて有機物から構成されるトランジスタを作製することができた[4]。このような ドーピングの技術はシリコンなどでは広く使用されているが、有機エレクトロニクスでは 通常用いられない。これは代表的な有機半導体であるペンタセンなどが安定で高伝導な電 荷移動錯体を形成しないことが要因として挙げられる。本技術を拡大させるために、有機半 導体に由来する電荷移動錯体の開発に着手した。その結果、優れた有機トランジスタ材料の 母骨格として注目されるベングチエノベングチオフェン(BTBT)を用いた高伝導なラジカ ルカチオン塩(BTBT)2PF6を開発した[5]。本発表ではセルフコンタクト有機トランジスタか ら BTBT 系分子性導体の物性までを発表する。

【実験と結果】図2に真空蒸着法を用いたデバイス作製法の一例を示す。酸化シリコンにポ リスチレン処理をした。活性層に有機ドナー分子、テトラメチルテトラチアフルバレン (TMTTF)を真空蒸着(10⁻³ Pa)した。その薄膜にアクセプターとしてテトラシアノキノジメタ ン(TCNQ)を、メタルマスクを用いて部分的に真空蒸着した。錯体形成を促進するため Ar 下

で2h、80 ℃でアニールした。比較として、トップコンタクト型金電極、電荷移動錯体電極 のデバイスも作製した。測定は大気下でケースレー4200 を用いて行った。移動度は飽和領 域から、また接触抵抗は TLM 法を用いて見積もった。

平均した移動度は金電極を用いた素子(0.053 cm²/Vs)より、セルフコンタクト素子(0.14 cm²/Vs)の方が高い値を示した。接触抵抗も有機電極の方が金電極よりも低い値を示してお り、電荷注入におけるエネルギー障壁が小さいことを示唆している(図 3(a))。半導体/電極 界面におけるエネルギーレベルを考えると、電極の電荷移動錯体がエネルギーバンドを形 成し、部分的にキャリアが満たされることまで考慮すると、活性層のエネルギーレベルに極 めて近い位置に電極のフェルミレベルを構築できていると考えられる(図3(b))。



図2 セルフコンタクト 有機トランジスタの 作製手順

八面体アニオンを用いた(BTBT)₂XF₆, (X = P, As, Sb, Ta)は電解結晶成長法を用いて作製した。溶媒はジクロ ロメタン、温度は-10 ℃ で 1 µA の定電流を 3 日程度流 して黒色新庄結晶を得た。結晶構造は全て正方晶系に属 🗧 🔟 🎜 し、 c 軸方向にユニフォームなスタックを形成してい る。室温における平均伝導度は AsF₆ 塩で最大で 2100 S/cm であった。抵抗率は全て 60 K 以下で絶縁化をする が、磁化率はゼロにはならない(図4(a))。PF6塩のラマ ンスペクトルは室温と低温で有意な変化は見られなか ったので、基底状態は電荷整列ではないと考えられる。 低温における反射スペクトルの変化から絶縁化は格子 変調に由来すると考えられる。またプラズマ端から見積 もったバンド幅は 1.35 eV で (図 4(b))、この値は熱起 電力測定から見積もったバンド幅 1.4 eV と良い一致を 示す。室温における熱起電力は15 μV/K であった。 熱電



の温度依存性

素子としての性能指数パワーファクターは AsF6塩で平均して 55 μW/K²m となった。この値 は有機物の中では大きく、(BTBT)2XF6は有機熱電素子としての可能性を示している。

【文献】(1) Jpn. J. Appl. Phys. 49, 071605, (2010). (2) Appl. Phys. Lett. 102, 063305, (2013). J. Phys. Chem. C 118, 23139, (2014). (3) Nature Mater. 7, 574, (2008). J. Phys. Chem. C 116, 700, (2012). (4) Appl. Phys. Lett. 105, 023301, (2014). (5) Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 17818, (2013).

新規ベンゾチエノイソインジゴ骨格の合成とキャリア輸送特性

(東工大院理工)〇長谷川 司、芦沢 実、松本 英俊

Design and structure-property relationship of benzothienoisoindigo in organic field effect transistors

(Tokyo Tech) Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Hidetoshi Matsumoto

【序】インジゴブルー色素の構造異性体であるイ ソインジゴ(II)骨格は電子アクセプターであり、II 骨 格を構成要素とする有機半導体材料は有機電界効果 トランジスタ(OFET)に応用され、高い電荷輸送特性 を示すことが報告されている[1]。しかし、II 骨格は フェニル環のプロトンとカルボニル基の酸素原子間 の立体障害から中心の二重結合でねじれが生じてお り、密な分子間パッキングの形成や効率的な電荷輸 送にとって不利である。一方、II 骨格のフェニル環



Fig 1. Chemical structures of II, TII, and BTII

をチオフェン環で置換したチエノイソインジゴ(TII)骨格はチオフェン環の硫黄原子とカルボニル 基の酸素原子の相互作用により完全に平面な骨格である[2]。TII 骨格をアクセプターとしたドナ ー/アクセプター型分子は高い電荷輸送特性及び狭バンドギャップを示すことが報告されている [3]。有機半導体において、 π 共役系の拡張は電子構造や分子配列の制御が期待できるとともに、 HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップの減少に貢献し、p 型及び n 型の両方で駆動するアンバイ ポーラ特性の発現に有利である。我々はこれまでに、TII 骨格にベンゾチオフェンを結合したドナ ー/アクセプター型低分子を合成し、 10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹ 程のバランスの良いホール、電子移動度を示す ことを報告した[4]。本研究では、TII 骨格の平面性を活かして π 共役系を拡張し、TII 骨格にフェ ニル環を縮環させたベンゾチエノイソインジゴ(BTII)骨格を合成した(Fig 1)。BTII の物理化学的特 性、単結晶構造、電荷輸送特性を II、TII と系統的に比較して評価した[5]。

【実験】

①合成 BTII は 3-ブロモベンゾチオフェンを出発物として 3 ステップを経て合成した(Scheme 1)。II 及び TII は先行文 献に従って合成した[6,7]。なお各分子の側鎖には溶解性を付 与するため n-ヘキシル基を導入した。

②単結晶作製 構造解析用の単結晶はII及びTIIはクロロホ ルム/メタノール溶液、BTIIはトルエン/クロロホルム溶液を 用いて拡散法により作製した。

③**OFET** 作製 SiO₂/Si 基盤上に Tetratetracontane(C₄₄H₉₀, TTC) を製膜した後、真空蒸着法により各分子から薄膜を形成した。 さらに金を真空蒸着することで、チャネル長 50 µm、チャネ ル幅 1000 µm のソース/ドレイン電極を形成し、ボトムゲー ト/トップコンタクト型 **OFET** を作製した。また薄膜作製時 の基盤温度の影響を調べるために、自己組織化膜として

Octadecyltrimethoxysilane(OTMS)を修飾した基盤に対し、基 般温度を変えて活性層を形成した OFET も作制した かお酒



Scheme 1. Synthetic route of BTII

盤温度を変えて活性層を形成した OFET も作製した。なお測定は全て真空条件下で行った。

【結果と考察】

B3LYP/6-31⁺(d,p)を用いた密度汎関数(DFT)計算を行った結果、BTII 骨格は TII 骨格と同様に完全 に平面な骨格であることが示された。また各分子のフロンティア電子軌道は π 共役骨格に沿って 広く非局在化しており、HOMO、LUMO 準位はそれぞれ II: -5.89 eV, -2.99 eV, TII: -5.32 eV, -2.84 eV, BTII: -5.19 eV, -3.08 eV と求められ、エネルギーギャップは II > TII > BTII の順に減少することが 示唆された。熱重量(TGA)測定から求めた各分子の 5%重量減少温度は II: 299 °C、TII: 296 °C、BTII: 367 °C となった。融点は II:113 °C、TII:122 °C である一方、BTII は分解温度のみを示した。この結 果から、 π 共役系の拡張は π - π 分子間相互作用に由来する強固な分子間 π - π スタックの形成により、 熱安定性が向上することが示唆された。クロロホルム溶液中の紫外-可視-近赤外(UV-Vis-NIR)吸収 スペクトルでは分子内電荷移動に由来するピークにおいて、II < TII < BTII の順にモル吸光係数の 増加と長波長シフトしたスペクトルが得られた。また吸収スペクトルの吸収端から算出した光学 的エネルギーギャップは II > TII > BTII の順に減少しており、 π 共役系の拡張が示唆された。薄膜 の吸収スペクトルを溶液のそれと比較すると、II ではほぼ同じてあるのに対し、TII 及び BTII で

はスペクトルがレッドシフトしており、薄膜中の強い分子 間相互作用が示唆された。サイクリックボルタンメトリー (CV)測定からフェロセンを基準として求めたエネルギー 準位では、TII は II よりも 0.2 eV 程度の HOMO 準位の上 昇と LUMO 準位の下降が観察された。一方、BTII は TII と比べ LUMO 準位はほぼ一定であったが 0.2 eV 程度の HOMO 準位の上昇が確認され、フェニル環による π 共役 系の拡張は HOMO 準位の上昇に寄与することが示唆され た(Table 1)。これらの結果は DFT 計算の傾向と良い一致を 示した。単結晶 X 線構造解析の結果から、TII は電荷輸送 に不利な分子間の重なりの少ない構造をとる(Fig 2(c))。-方で、II 及び BTII は π スタック距離がそれぞれ 3.33 Å、 3.40 Åの一次元的カラム構造をとり、電荷輸送に好ましい ー次元伝導パスの形成が示唆された(Fig 2(a),(e))。また tight-binding 法により算出したスタック方向のトランスフ ー積分は HOMO、LUMO ともに 50~70 meV 程の値を示 した。TTC を修飾した OFET において、全ての分子でアン バイポーラ特性を示した。 キャリア移動度は II 及び TII で は 10⁻⁵-10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹の値に対し、BTII では特性は向上し ホール移動度が 0.095 cm² V⁻¹ s⁻¹、電子移動度が 5.8×10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ を示した。さらに OTMS を修飾した OFET にお いて、BTII はホール移動度が 0.18 cm² V⁻¹ s⁻¹ の p 型特性を 示した。各薄膜の面外方向における X 線回折(XRD)測定で は、一次の明瞭な回折ピークが得られ、そのピークから求 めた面間隔と単結晶構造から基盤に対するチルト角を算



Fig 2. Molecular packing and AFM image of (a) and (b) II, (c) and (d) TII, and (e) and (f) BTII.

出した結果、II は 47°、TII は 9°、BTII は 20°と見積もられた。AFM 画像から観察した薄膜の表 面モルフォロジーは、II では欠陥の多く有する大きなプレート上のグレインを形成していること が示された(Fig 2(b))。TII では II よりも表面粗さが減少するが、不連続なプレート状のグレインが 確認された(Fig 2(d))。II 及び TII の欠陥の存在する不連続なグレインが、低いキャリア移動度を示 した原因と考えられる。一方、BTII は表面粗さが小さく、連続したナノロッド状のグレインが確 認された(Fig 2(f))。BTII の拡張した π 共役系は島状成長メカニズムによる横方向に成長した結晶 グレインの形成に寄与することが示唆され、この表面モルフォロジーは効率的な電荷輸送を促進 し、高いキャリア移動度に貢献したと考えられる。

	$\lambda_{\max}^{\text{sol. }a}(\varepsilon_{\max}{}^{a})$	$\lambda_{\max}^{\text{film. }b} \qquad E_{g}^{\text{opt. }c}$		$E_{\text{HOMO}}^{\text{CV.} d}$	$E_{\text{LUMO}}^{\text{CV.} d}$	$E_{\rm g}{}^{{ m CV.}e}$
	$[nm]([10^4 M^{-1} cm^{-1}])$	[nm]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]
Π	395 (1.29), 500 (0.41)	378, 501	2.03	-5.41	-3.10	2.31
TII	381 (1.25), 401 (1.10), 552 (0.91)	388, 409, 567	1.88	-5.21	-3.35	1.86
BTII	419 (1.83), 437 (1.81), 651 (1.30)	437, 678, 733	1.57	-5.07	-3.38	1.69

Table 1. Optical and electrochemical properties of II, TII, and BTII

^{*a*} In CHCl₃ solution. ^{*b*} Spin-coated thin films. ^{*c*} Estimated from the solution absorption onset. Estimated from cyclic voltammetry vs Fc/Fc⁺ ($E_{HOMO} = -4.80 \text{ eV}$). ^{*e*} $E_g^{CV} = E_{LUMO}^{CV} - E_{HOMO}^{CV}$.

References

[1] E. Wang, W. Mammo, and M. R. Andersson, Adv. Mater., 2014, 26, 1801-1826.

[2] R. S. Ashraf, A. J. Kronemeijer, D. I. James, H. Sirringhaus, and I. McCulloch, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3939-3941.

[3] G. Kim, S.-J. Kang, G. K. Dutta, Y.-K. Han, T. J. Shin, Y.-Y. Noh, and C. Yang, *J. Am, Chem, Soc.*, **2014**, *136*(26), 9477-9483.

[4] T. Odajima, M. Ashizawa, Y. Konosu, H. Matsumoto, and T. Mori, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 10455-10467.

[5] T. Hasegawa, M. Ashizawa, and H. Matsumoto, RSC Adv., 2015, 5, 61035-61043.

[6] L. A. Estrada, D. Y. Liu, D. H. Salazar, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2012**, 45, 8211-8220.

[7] R. R. Dasari, A. Dindar, C. K. Lo, C.-Y. Wang, C. Quinton, S. Singh, S. Barlow, C. F. Hernandez, J. R. Reynolds, B. Kippelen, and S. R. Marder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 19345-19350.

ジアザイソインジゴ骨格を用いた誘導体の構造と物性

(東工大院理工)○芦沢実、長谷川司、日吉淳也、川内進、松本英俊

(Tokyo Institute of Technology) ○Minoru Ashizawa, Tsukasa Hasegawa, Jun-ya Hiyoshi, Susumu Kawauchi, Hidetoshi Matsumoto

【序】イソインジゴ(II)は、低分子や高分子 系有機半導体の構成骨格として用いられ、 有機電界効果トランジスタや太陽電池への 応用が報告されている[1]。我々はこれまで にイソインジゴのベンゼン環をチオフェン 環で置換した骨格であるチエノイソインジ ゴ(TII)に着目し、この骨格を利用した分 子のトランジスタ特性を報告してきた[2, 3]。今回、新規なアクセプター骨格の構築 を目指し、イソインジゴのベンゼン環を電 子吸引性のピリジン環で置換したジアザイ ソインジゴ(DAII)骨格に着目する。また



DAII 骨格に導入する置換基の種類や位置は分子の電子構造や結晶構造、トランジスタ特性に大き く影響する。低分子や高分子の合成前駆体となるジブロモ DAII 分子 6a 及び 6b を合成し、ドナ ー性のチオフェン環を導入した 1 及び 2、アクセプター性のチアゾール環を導入した 3 を合成し た。これらの新規分子の基礎物性を明らかにし、単結晶構造解析を行った。さらに分子の電子構 造と結晶構造及び薄膜構造の観点からトランジスタにおける輸送特性を評価した。



【結果と考察】1・3 の合成を Scheme 1 に示す。鍵化合物のイサチン 4a と 4b、オキシインドール 5a と 5b はアザインドールから 5 段階及び4 段階でそれぞれ合成した。ヘキシル側鎖は溶解性を 付与するために導入した。イサチンとオキシインドールを酸触媒下でカップリングし、低分子や 高分子の有用な合成前駆体となる 6a と 6b を得た。この後、Stille クロスカップリング反応を用 いてターゲット分子 1・3 を得た。再結晶法から 1・3 の単結晶を作成し、単結晶 X 線構造解析を行 った。1・3 のπ電子骨格は平面構造をとり、分子がユニフォームに積層した構造を形成することか ら、DAII 骨格自身が強く自己集積する機能を持つことが示唆された。

合成した 1-3 の酸化還元特性と光学特性を Table 1 に示す。いずれの化合物も不可逆的な 1 段階 の還元波を示した。2 つの構造異性体 1 と 2 を比較すると LUMO 値はほぼ同等であるが 1 の HOMO 値は 2 に比べて 0.14V 深いことがわかった。また 3 はアクセプター性のチアゾール環の導入によ って HOMO 値及び LUMO 値はともに低下することが示された。紫外可視吸収スペクトルにおい て構造異性体 1 と 2 で顕著な違いが見られ、1 の最大吸収波長の吸光度は 2 に比べて著しく減少 することがわかった。密度汎関数法を用いた計算から、1 と 2 の電子構造が吸収スペクトルに及 ぼす影響を明らかにした。

Table 1. 酸化還元^a及び光学特性^b

Compound	$E_{\rm red}^{1/2}$	$E_{\rm red, onset}$	ELUMO	E _{HOMO}	$\lambda_{abs, max}^{sol}$	$\lambda_{ m abs,\ max}^{ m film}$	$E_{\rm g,op}$
	(V)	(V)	(eV)	(eV)	(nm)	(nm)	(eV)
1	N.A	-0.84	-3.64	-5.53	540	579	1.89
2	-1.12	-0.91	-3.57	-5.39	553	637	1.82
3	-0.95	-0.77	-3.71	-5.60	533	612	1.89

^aVersus Ag/AgNO₃ in CH₂Cl₂ with 0.1 M n-Bu₄NPF₆, grassy carbon working electrode, scan rate 100 mVs⁻¹, where Fc/Fc⁺ redox couple is 0.25 V. ^bMeasured in 10⁻⁵ CHCl₃ solution, $E_{g, opt}$ was estimated from the absorption band edge.

1-3のキャリア輸送特性を調べるために、テトラテトラコンタン(TTC)をSAM 膜とした基盤 上に1-3を蒸着法によって成膜し、金電極をもちいたトップコンタクト型の素子を作成した。測 定は真空下で行い1と2はn型が支配的なアンバイポーラ特性を示し、ホール移動度と電子移動 度はともに~10⁻³cm²V⁻¹s⁻¹であり、1は2より優れたキャリア移動度を示した。一方で3は電子移 動度~10⁻³cm²V⁻¹s⁻¹のn型特性を示した。これらのキャリア輸送特性の違いを明らかにするために、 薄膜構造とモルフォロジーを GIWAXS 測定と AFM 測定によって調べた。単結晶構造解析の結果 と合わせて、キャリア輸送特性と分子構造の相関を階層的に明らかにした。これらの結果から DAII 骨格が低分子及び高分子半導体の有用な構成ユニットになる可能性が示された。

References

[1] R. Stalder, J. Mei, K. R. Graham, L. A. Estrada, J. R. Reynolds, Chem. Mater., 2014, 26, 664-678.

[2] T. Odajima, M. Ashizawa, Y. Konosu, H. Matsumoto, T. Mori, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 10455-10467.

[3] T. Hasegawa, M. Ashizawa, H. Matsumoto, RSC Advances, 2015, 5, 61035-61043.