

様式 C - 7 - 1

平成26年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 新学術領域研究（研究領域提案型） 4. 研究期間 平成26年度～平成30年度
5. 課題番号

2	6	1	0	5	0	0	4
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 有機ナノ結晶・有機デバイス界面の3D活性サイト科学の構築

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
2 0 3 7 2 7 2 4	ヤマダ ヒロコ 山田 容子	物質創成科学研究科	教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
8 0 2 2 1 9 3 5	クボゾノ ヨシヒロ 久保園 芳博	岡山大学・自然科学研究科	教授
1 0 5 1 1 9 4 1	カサハラ ヨウイチ 笠原 裕一	京都大学・理学研究科	准教授

9. 研究実績の概要

電極・基板表面の有機材料の結晶構造は、電極への電荷注入や薄膜全体の結晶成長、ひいては有機電子デバイスの性能に影響する。本研究は溶液プロセス可能な低分子結晶性有機材料の開発、溶液プロセスや蒸着による低分子有機薄膜結晶構造制御を行い、界面や薄膜の有機ナノ結晶の構造を制御する。またA02手法班との連携により、錯体金属・吸着元素を利用したドーパ原子ホログラフィーや、表面・界面ホログラフィーを活用し、原子レベルでの電極/有機層界面やp/n接合界面の構造を明らかにする。この知見を基に有機トランジスタや太陽電池デバイスの高性能化をA03理論班とともに図る。さらに界面制御に電気二重層の導入やナノカーボンや無機の二次元物質への展開も計画している。これらを用いて、界面超伝導、強磁性、スピン流制御などの新機能の探索と高制度化を行う。

これまでに山田グループは、ペンタセンジケトンに代表されるアセンジケトン前駆体を用いて塗布型低分子有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池に展開してきた。しかし薄膜中での結晶成長過程はまだ不明である。そこで、東京大学・高橋教授、白澤助教、東京学芸大学フォグリア助教（いずれもA07班）との共同研究により、ペンタセンジケトンからペンタセンへの薄膜中での光変換反応における、薄膜の厚さ・密度・表面の粗さ・結晶性などの継時変化を明らかにすることを目的とした、光前駆体法によるペンタセン薄膜形成過程の時分割X線反射率測定を用いたその場観測を開始した。

この他、分担研究者の久保園グループは有機電界効果トランジスタの特性向上のための3D活性サイト解析と炭素並びに無機系超伝導体の合成と3Dホログラフィーを、笠原グループは電気二重層による物性制御に関する研究を行った。

10. キーワード

- | | | | |
|-----------|----------|----------|-----------|
| (1) 有機半導体 | (2) 結晶成長 | (3) 界面制御 | (4) ドーピング |
| (5) 電気二重層 | (6) 超伝導体 | (7) | (8) |

11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

山田らが東京大学・高橋教授、白澤助教、東京学芸大学フォグリ助教(いずれもA07班)との共同研究により、ペンタセンジケトンからペンタセンへの薄膜中での光変換反応における、薄膜の厚さ・密度・表面の粗さ・結晶性などの継時変化を明らかにすることを目的とした、光前駆体法によるペンタセン薄膜形成過程の時分割X線反射率測定を用いたその場観測を開始した。この他、北海道大学・郷原教授G(A08班)、阪大蛋白研・鷹野助教(A11班)との共同研究によりグラフェンシート上でのパラジウムポルフィセン1分子観測に関する3次元原子分解能回折イメージングの共同研究を開始した。

久保園らは有機薄膜ならびに単結晶を使った電界効果トランジスタ(FET)デバイスの作製評価を行った。本年度は[8]フェナセンと[10]フェナセンをターゲットにしてFETの作製と評価を進めた。フェナセン単結晶が絶縁膜界面上でどのような結晶構造を取るかは、デバイスの特性を深く解明するために重要である。そのため、Spring-8において、大阪大学の若林准教授(A07班)と絶縁膜上での単結晶X線CTR散乱を測定した。また金属ドーピングしたFeSe系の超伝導体に関して、金属原子挿入量に対する超伝導転移温度(Tc)とFeSe面間距離の変化を詳細に調べて、金属挿入量に対するTcの変化が、金属の占有する位置と密接に関係していることを明らかにした。

笠原らは金属ドーピングしたFeSe系の超伝導体に関して、金属原子挿入量に対する超伝導転移温度(Tc)とFeSe面間距離の変化を詳細に調べて、金属挿入量に対するTcの変化が、金属の占有する位置と密接に関係していることを明らかにした。無機磁性半導体(In,Fe)Asを含む量子井戸InAs/(In,Fe)As/InAsをチャネル材料として用いた電気二重層トランジスタを作製し、電界による強磁性転移温度TCの制御に成功した。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

26年度に開始した様々な共同研究を深めつつ、有機ナノ結晶・有機デバイス界面の3D活性サイト科学の構築に関する研究を展開する。

山田らは溶液プロセスによる有機半導体薄膜中の結晶成長のメカニズムに関する研究を進めるとともに、界面における有機分子と電極との相互作用についての研究を展開する。

久保園らは蒸着によるフェナセン類の有機デバイスの構造と特性に関する相関に関してさらに研究を進めると同時に、アルキル基の影響についても系統的に研究を展開する。一方無機系超伝導体の超伝導転移温度における金属ドーピングの影響について、奈良先端大・大門教授(A06班)、東北大学・林准教授(A05班)のグループとそれぞれ連携して解明していく。

笠原らは、酸化物単結晶(SrTiO₃, KTaO₃)を用いた電気二重層トランジスタを作製し、そのトランジスタ特性を確認した。電界誘起超伝導がすでに確認されている物質群であるが、電界による発現機構や蓄積電荷の厚みなどは理論計算による見積りしかなく、実験による直接決定がなされていない。大阪大学・若林准教授(A07班)との共同研究を開始し、電荷厚みや界面活性サイト構造の決定手法としてのCTR散乱実験を行う。

13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(12)件 うち査読付論文 計(12)件

著者名		論文標題			
Y. Yamaguchi, M. Suzuki, T. Motoyama, S. Sugii, C. Katagiri, K. Takahira, S. Ikeda, H. Yamada, K. Nakayama		Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic semiconducting thin films by solution processes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Sci. Rep.	有	4	2 0 1 4	7151/1-8	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1038/srep07151					

著者名		論文標題			
T. Okabe, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada		Synthesis and electronic properties of acetylene- and butadiyne-linked 3,3'-porphycene dimers			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Porphyrins Phthalocyanines	有	18	2 0 1 4	849-855	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1142/S1088424614500631					

著者名		論文標題			
C. Wang, B. Hu, J. Wang, J. Gao, G. Li, W.-W. Xiong, B.-h. Zou, M. Yamashita, A. Matsumoto, N. Aratani, H. Yamada, F. Huo, P. S. Lee, Q. Zhang		Rewritable Multilevel Memory Performance of a Tetraazatetracene Donor-Acceptor Derivative with Good Endurance			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Asian. J.	有	10	2 0 1 5	116-119	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/asia.201402899					

著者名		論文標題			
D. Kuzuhara, H. Nakaoka, T. Okabe, N. Aratani, H. Yamada		Synthesis, Properties and Crystal Structures of 2,7,12,17-Tetraarylporphycenes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Heterocycles	有	90	2 0 1 5	1214-1227	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.3987/COM-14-S(K)101					

著者名		論文標題			
T. Aotake, M. Suzuki, K. Tahara, D. Kuzuhara, N. Aratani, N. Tamai, H. Yamada		An Optically and Thermally Switchable Electronic Structure Based on an Anthracene–BODIPY Conjugate			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Eur. J.,	有	21	2 0 1 5	496604974	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/chem.201406384					

著者名		論文標題			
T. Aotake, M. Suzuki, N. Aratani, J. Yuasa, D. Kuzuhara, H. Hayashi, H. Nakano, T. Kawai, J. Wu, H. Yamada		9,9 -Anthryl-Anthroxy Radical: Strategic Stabilization of Highly Reactive Phenoxy Radicals			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Commun.	有	51	2 0 1 5	6734-6737	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4CC10104A					

著者名		論文標題			
K. Takahashi, N. Yamada, D. Kumagai, D. Kuzuhara, M. Suzuki, Y. Yamaguchi, N. Aratani, K. Nakayama, H. Yamada		Effect of alkyl substituents: 5,15-bis(trimethylsilylethynyl)- vs 5,15-bis(triisopropylsilylethynyl)-tetrabenzoporphyrins and their metal complexes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Porphyrins Phthalocyanines	有	19	2 0 1 5	477-488	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1142/S1088424615500388					

著者名		論文標題【掲載確定】			
Y. Kubozono, H. Goto, T. Jabuchi, T. Yokoya, T. Kambe, Y. Sakai, M. Izumi, L. Zheng, S. Hamano, H. L. T. Nguyen, M. Sakata, T. Kagayama, K. Shimizu		Superconductivity in aromatic hydrocarbons			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Physica C (special issue)	有	-	2 0 1 5	印刷中	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.015					

著者名		論文標題			
M. Murai, H. Maekawa, S. Hamao, Y. Kubozono, D. Roy, K. Takai,		Transition Metal-Catalyzed Facile Access to 3,11-Dialkylfulminenes for Transistor Application			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Org. Lett.	有	17	2 0 1 5	708-711	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1021/ol503723j					

著者名		論文標題			
Y. Kubozono, K. Hyodo, H. Mori, S. Hamao, H. Goto, Y. Nishihara		Transistor applicatoin of new picene-type molecules, 2,9-dialkylated phenanthro[1,2-b:8,7-b']dithiophemes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Mater. Chem. C	有	3	2 0 1 5	2413-2421	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4TC02413C					

著者名		論文標題			
Y. Kasahara, Y. Takeuchi, T. Itou, R. H. Zadiq, Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, D. Arcon, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, Y. Iwasa		Spin frustration and magnetic ordering in the S = 1/2 molecular antiferromagnet fcc-Cs3C60			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Phys. Rev. B	有	90	2 0 1 4	014413/1-6	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1103/PhysRevB.90.014413					

著者名		論文標題			
H. Kotegawa, S. Oshiro, Y. Shimizu, H. Tou, Y. Kasahara, T. Kishiume, Y. Taguchi, Y. Iwasa		Strong suppression of coherence effect and appearance of pseudogap in the layered nitride superconductor LixZrNCl: 91Zr- and 15N-NMR studies			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Phys. Rev. B	有	90	2 0 1 4	020503/1-5	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
なし					

(学会発表) 計(6)件 うち招待講演 計(6)件

発表者名		発表標題	
山田容子		前駆体を利用した機能性化合物の合成と有機デバイスへの応用	
学会等名		発表年月日	発表場所
14-2 印刷・情報記録・表示研究会および14-3光反応・電子用材料研究会合同研究会(招待講演)		2014年10月16日	大阪府立大学I-siteなんば(大阪府大阪市)

発表者名		発表標題	
T. Aotake, H. Yamada		Photo-Switchable Latent Fluorescent Materials based on α -Diketone Precursors of Acenes	
学会等名		発表年月日	発表場所
The 8th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, (招待講演)		2014年11月27日~2014年11月28日	九州大学(福岡県福岡市)

発表者名		発表標題	
H. Yamada, H. Hayashi		A Proposal of New Strategy for Bottom-up Synthesis of Graphene Nanoribbons	
学会等名		発表年月日	発表場所
フラーレン・カーボンナノチューブ・グラフェン学会(招待講演)		2015年02月21日~2015年02月23日	東京大学(東京都文京区)

発表者名		発表標題	
Yoshihiro Kubozono		Superconductivity in metal doped hydrocarbons / graphite, and transistor application of hydrocarbons	
学会等名		発表年月日	発表場所
ICSM 2014(招待講演)		2014年06月30日~2014年07月05日	Turku, Finland

発表者名	発表標題	
久保園芳博	有機エレクトロニクス・超伝導における局所構造の重要性	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本物理学会第70回年次大会シンポジウム(招待講演)	2015年03月21日～2015年03月24日	早稲田大学(東京都新宿区)

発表者名	発表標題	
笠原裕一	フラーレン化合物における超伝導 モット絶縁体転移の実験的研究	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本物理学会2014年秋季大会(招待講演)	2014年09月07日～2014年09月10日	中部大学(愛知県春日井市)

(図書) 計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

--