

様 式 C - 7 - 1

平成 2 8 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 2 6 年度～平成 3 0 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
1 0 5 1 1 9 4 1	カサハラ ユウイチ 笠原 裕一	京都大学・理学研究科	准教授
8 0 2 2 1 9 3 5	クボソノ ヨシヒロ 久保園 芳博	岡山大学・異分野基礎科学研究所	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。我々は、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こと、A02手法班との連携により、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と、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こと、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、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と、を目的に研究を進めている。

山田らは溶液プロセスによる有機半導体薄膜のナノ構造制御と電気特性の相関を明らかにするために、種々の化合物の合成と溶液プロセスによる低分子薄膜作成及び薄膜ナノ構造制御、有機薄膜電界効果トランジスタ(OFET)法による電荷移動度や有機薄膜太陽電池特性の性能評価を行った。

久保園らは、新しい有機物質（チオールならびにピロールを骨格に取り込んでいる）を使った薄膜ならびに単結晶FETデバイスを作製し、移動度で5 cm² V⁻¹ s⁻¹を達成した。また金属原子を二次元層状物質にインターカレーションすることによって、超伝導体を作製した。さらにCa_xSr_{1-x}C₈と表記できる新しい超伝導物質（GIC超伝導体）を作製し、これの高圧での構造ならびに超伝導特性を調べ、8.3 GPa付近までの領域でT_cが正の圧力依存性を示すことを見いだした。

笠原らは東大・岩佐G（連携研究者）との共同研究を行い、フラーレン超伝導体A₃C₆₀（A: アルカリ金属元素）におけるモット絶縁体-超伝導体転移近傍における超伝導状態を調べるために上部臨界磁場測定を行った。

10. キーワード

- | | | | |
|-------------|------------|----------|---------|
| (1) 有機半導体 | (2) 有機ナノ結晶 | (3) 界面制御 | (4) 超電導 |
| (5) 電気二重層界面 | (6) | (7) | (8) |

11. 現在までの進捗状況

(区分) (1) 当初の計画以上に進展している。

(理由)

研究代表者及び分担者は、それぞれ領域内で活発に共同研究を展開しながら、研究を進めている。
山田らは、5,15-位にトリイソプロピルシリルエチニル(TIPS)基を導入したTIPS-BPを合成し、Drop cast法とDip coat法で薄膜を作製し薄膜結晶構造と電気特性を検討した。時間をかけて薄膜作製できるDip coat法では、分子間の相互作用が大きいBrickwork型の構造をとり、 $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ を超える高い移動度を示した。また結晶構造と有機薄膜太陽電池の開放電圧(VOC)の関係についても詳細に検討した。一般にVOCはドナー材料のHOMOエネルギーレベルとアクセプター材料のLUMOエネルギーレベルにより規定される。しかし、溶液中で同じ酸化還元電位を有するC6-DBTAとEB-DBTAをi層のp材料に用いると0.44VもVOCが異なりその結果PCEも2.5倍程度差が出ることを見出した。この他、北海道大学・郷原教授G(A08班)、広島市立大・鷹野教授(A11班)、東京大学・白澤助教、東京学芸大学高橋教授(A03班)、フогリ助教(公募班)、東京大学・吉信教授(連携研究者、H29年度より公募班)との共同研究等を継続中である。
この他、岡山大学久保園グループでは、薄膜及び単結晶FETや超伝導体の化学ドーピング・電界効果ドーピングに関して多くの知見が得られ、奈良先端大・松井准教授(A06班)、林グループ(A05班)と共同研究を推進中である。京大笠原グループではフラレン化合物超伝導体における超伝導・モット絶縁体転移と上部臨界磁場に関して、画期的な成果が得られた。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

ディップコート法による異方性結晶性有機薄膜の簡便な作製法を開発して、領域内共同研究により薄膜構造と電荷移動などの置換基効果を検討する。また金基板上での前駆体の反応メカニズムを原子レベルで明らかにする。フェナセン系薄膜ならびに単結晶電界効果トランジスタ(FET)の高移動度の起源を明らかにするために、[6]フェナセンから[9]フェナセン単結晶の構造解析を行う。方法としては、Laue法による単結晶構造解析を試み、得られたバルクの結晶構造をもとに、これまでに測定してきたそれぞれの単結晶のCTR散乱実験結果の解析を進める。これによって、FET特性に関係したチャネル部分の構造を最終的に決定できる。また、新規なフェナセン系物質の開発と、トランジスタ応用研究を進める。
トポロジカル絶縁体、トポロジカル超伝導、二次元層状物質の光電子ホログラフィーならびに蛍光ホログラフィーを行って、金属周リ局所構造の精密決定を行う。とくに、元素のドーピングによって超伝導が出現したり、トポロジカルな特性が変化する物質系において、ドーピング元素の構造ならびに電子状態を知ることが極めて重要である。また、引き続き高温超伝導体の探索を進め、新物質を3D活性とサイト科学に持ち込むことを追及する。
二次元層状物質の電界誘起超伝導の研究を進め、多様な二次元層状物質で、超伝導転移を実現する。とくに、圧力下での電界誘起キャリアドーピングを行って、新規な超伝導相を実現する。なお、電界効果キャリアドーピングされたチャネル領域の構造を捉える手法の開拓を行う。また電気二重層のCTR散乱によって同定された界面構造をもとに、電気二重層トランジスタデバイスによる機能探索を加速する。具体的には、カーボンナノチューブにおけるスピン輸送の電界制御、トポロジカル物質相の電界制御、電気二重層を用いた新奇超伝導デバイスへの展開、を対象とした研究を実施する。

13. 研究発表（平成 28 年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（12）件／うち査読付論文 計（12）件／うち国際共著論文 計（4）件／うちオープンアクセス 計（0）件

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Kanematsu, K. Gohara, H. Yamada, Y. Takano		Applicability of Density Functional Tight Binding Method with Dispersion Correction to Investigate the Adsorption of Porphyrin/Porphycene Metal Complexes on Graphen				
雑 誌 名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Lett.	有	46	2016	51-52	-	
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）						
http://dx.doi.org/10.1246/cl.160887						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Kasahara, Y. Takeuchi, R.H. Zadik, Y. Takabayashi, R.H. Colman, R.D. McDonald, M.J.Rosseinsky, K. Prassides, Y. Iwasa		Upper critical field reaches 90 tesla near the Mott transition in fulleride superconductor				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Nature Commun.		有	8	2016	14467/1-6	該当する
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）						
10.1038/ncomms14467						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
F. Matsui, R. Eguchi, S. Nishiyama, M. Izumi, E. Uesugi, H. Goto, T. Matsushita, K. Sugita, H. Daimon, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, Y. Kubozono		Photoelectron holographic atomic arrangement imaging of cleaved bimetal-intercalated graphite superconductor surface				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Sci. Rep.		有	6	2016	36258	-
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）						
10.1038/srep36258						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Tamura, D. Kuzuhara, M. Suzuki, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada		Fullerene-linked tetrabenzoporphyrins for solution-processed organic photovoltaics: flexible vs. rigid linkers				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
J. Mater. Chem. A		有	4	2 0 1 6	15333-15342	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C6TA06599F						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada		Aromaticity Relocation in Perylene Derivatives upon Two-electron Oxidation to Form Anthracene and Phenanthrene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Eur. J.		有	22	2 0 1 6	14462-14466	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201602188						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Takahashi, K. Takahira, T. Koganezawa, S. Masuo, K. Nakayama, H. Yamada		Photoprecursor Approach Enables Preparation of Well-Performing Bulk-Heterojunction Layers Comprising a Highly Aggregating Molecular Semiconductor				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
ACS Appl. Mater. Interfaces		有	8	2 0 1 6	8644-8651	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acsam.6b00345						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
L. Zheng, X. Miao, Y. Sakai, H. Goto, E. Uesugi, R. Eguchi, S. Nishiyama, K. Sugimoto, A. Fujiwara, Y. Kubozono		Correlation of superconductivity with crystal structure in (NH ₃)yCsxFeSe				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Physical Review B		有	93	2016	104508/1-7	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1103/PhysRevB.93.104508						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
X. Miao, S. Nishiyama, L. Zheng, H. Goto, R. Eguchi, H. Ota, T. Kambe, K. Terashima, T. Yokoya, H. T. L. Nguyen, T. Kagayama, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Ishii, Y.-F. Liao, Y. Kubozono		Emergence of superconductivity in (NH ₃)yMxMoSe ₂ (M: +I, Na and K)				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Sci. Rep		有	6	2016	29292_1-9	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1038/srep29292						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
T. Kambe, S. Nishiyama, H. T. L. Nguyen, T. Terao, M. Izumi, Y. Sakai, L. Zheng, H. Gotyo, Y. Ito, T. Onji, T. C. Kobayashi, H. Sugino, S. Gohda, H. Okamoto, Y. Kubozono		Chemical analysis of superconducting phase in K-doped picene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
J. Phys.: Condens. Matter		有	28	2016	444001	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1088/0953-8984/28/44/444001						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
L. Zheng, Y. Sakai, X. Miao, S. Nishiyama, T. Terao, R. Eguchi, H. Goto, Y. Kubozono		Superconductivity in (NH ₃) _y NaxFeSe _{0.5} Te _{0.5}				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Phys. Rev.		有	94	2 0 1 6	174505/1-5	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.174505						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Y. Kubozono, K. Hyodo, S. Hamao, Y. Shimo, H. Mori, Y. Nishihara		Tranmsistor properties of 2,7-dialkyl-substituted phenanthro[2,1-b:7,8-b']dithiophene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Sci. Rep.		有	6	2 0 1 6	38535/1-9	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1038/srep38535						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
E. Uesugi, S. Nishiyama, H. Goto, H. Ota, Y. Kubozono		Electrostatic electron-doping yields superconductivity in LaOBiS ₂				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Appl. Phys. Lett.		有	109	2 0 1 6	252601/1-5	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1063/1.4972400						
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						

〔学会発表〕 計（６）件／うち招待講演 計（６）件／うち国際学会 計（４）件

発 表 者 名	発 表 標 題	
Yoshihiro Kubozono	Fabrication of novel superconductor materials by electron-doping of 2D-layered inorganic and organic materials	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Croatia Meeting for Energy Materials and Nanotechnology （招待講演）（国際学会）	2016年05月04日～ 2016年05月07日	Dubrovnik, Croatia

発 表 者 名	発 表 標 題	
Yoshihiro Kubozono	Superconductivity in two-dimensional layered materials through electron-doping by metal intercalation and electrostatic techniques	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Superstripes 2016（招待講演）（国際学会）	2016年06月23日～ 2016年06月29日	Ischia, Italy

発 表 者 名	発 表 標 題	
山田容子	塗布プロセスによる低分子有機薄膜太陽電池の構造制御と積層デバイスへの展開	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第 1 2 回有機太陽電池シンポジウム（招待講演）	2016年07月14日	京大おうばくプラザ（京都府宇治市）

発 表 者 名	発 表 標 題	
Yoshihiro Kubozono	New Superconductors formed by electron doping of two-dimensional layered materials	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
European Advanced Materials Congress（招待講演）（国際学会）	2016年08月23日～ 2016年08月26日	Stockholm, Sweden

発 表 者 名	発 表 標 題	
Yoshihiro Kubozono	High-performance field-effect transistors using phenacene-type molecules and their application toward logic gate circuits	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
EMN Organic and Photonics Meeting (招待講演) (国際学会)	2016年09月14日	San Sebastian, Spain

発 表 者 名	発 表 標 題	
山田容子, 林 宏暢, 山口淳一, 實宝秀幸, 佐藤信太郎	ナノリボンボトムアップ合成	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
物性研究所短期研究会 (招待講演)	2016年12月20日 ~ 2016年12月21日	東大物性研 (千葉県柏市)

〔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. 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

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

（ 1 ）国際共同研究：国際共同研究である

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	Empa	-	-	-
UK	University of Liverpool	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-				

17. 備考

3D活性サイト

<http://www.3d-activesite.jp/home>

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科有機光分子科学研究室

http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/

岡山大学久保園研究室

<http://interfa.rlss.okayama-u.ac.jp/>

京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻量子凝縮物性研究室

<http://kotai2.scphys.kyoto-u.ac.jp/index.php>