

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」
平成 14 年度採択研究代表者

板谷 謹悟

(東北大学工学研究科 教授)

「固液界面反応のアトムプロセスの解明とその応用」

1. 研究実施の概要

本年度の研究は、1) 東北大学大学院工学研究科教授 板谷謹悟、2) 東北大学電気通信研究所教授 庭野道夫、3) 山形大学大学院工学研究科教授 廣瀬文彦、4) 兵庫県立大学 山田順一助教授、5) 東北大学学際センター 伊藤隆助教授の緊密な連携によって行われた。

目的: 広義の固液界面反応を、原子・分子レベルで制御し、固液界面をデバイス構築の場として捉え、ドライプロセスでは得られない、新しいナノデバイスの創製を目的とする。

方法: 広義の化学反応プロセスを最大限活用して、構造制御されたナノ構造体を創製し更に、分子レベルで自己組織的に構築する手法を開発し、その FET としての有効性を実証する。

結果: 固液界面において、分子レベルで規定された、規則構造体の成長過程に関する基礎的知見を基に、ナノデバイスに応用可能な、高度に構造規制された、分子性ナノ構造体の新たな構築を可能とする実験を終え、新しい概念によるデバイス構築法の検討の段階に入った。

2. 研究実施内容

平成 18 年度は、研究グループの再編を伴ったため、平成 18 年度の全体研究計画と担当を明確にした研究計画実施項目を以下に示した。各グループの代表的な成果は、この研究計画に基づいて述べられている。

- (1) 有機単結晶の固有なキャリア輸送特性測定法の確立 (廣瀬、庭野)
- (2) 有機FETの電位分布測定とその解析による界面及びコンタクトの定量化(庭野、廣瀬)
- (3) 新規FET用化合物の合成と精製 (山田)
- (4) ペンタセン、ルブレン、フラレン、更には、新規化合物の単結晶作製 (板谷、庭野、山田)
- (5) 1次元DT-TTF単結晶成長の偏光顕微鏡による連続観察と成長メカニズムの解明 (板谷)

- (6) 検討する全ての化合物の結晶成長過程の解明 (板谷)
- (7) オリゴチオフェン類の単結晶成長 (板谷)
- (8) 超高真空・非接触原子間顕微鏡による、結晶表面の微細構造決定 (板谷)
- (9) 液中AFMによる単結晶/溶液界面の直接観察法の確立と結晶成長のその場観察 (板谷)
- (10) 電気化学的手法の活用とナノギャップ電極の作製と応用 (板谷、伊藤)
- (11) 結晶成長の精密制御 (板谷、山田)
- (12) 新しい化合物の設計 (山田)
- (13) FET特性と結晶構造との関係 (庭野、板谷、山田、廣瀬)
- (14) 導電性高分子膜の配向制御とFET特性 (庭野、板谷)
- (15) 電気化学セルを用いた透過電子顕微鏡装置 (板谷、庭野、伊藤)
- (15) 最終年度に向けた課題の再検討と新課題の抽出 (板谷、庭野、山田、廣瀬、伊藤)

板谷グループ

研究目的及び方法:原子・分子レベルで制御された、超薄膜、結晶成長及び単結晶薄膜の化学的合成法の確立とナノデバイスへの応用を目的とし、広義の固液界面反応を、原子・分子レベルで解析し同時に制御をも可能とする、先導的研究を行う。固液界面をデバイス構築の場として捉え、「電気化学あるいは化学的手法を最大限活用して、ナノ構造体を創製し、更に自己組織化的に構築する手法の確立を行う」という概念に立脚している。今まで培われた固液界面において原子・分子レベルで構造体を形成し、直接観測する手法を発展させ、STM, AFM, IR, SGF、可視・紫外吸収スペクトル、偏向特性、等の in situ 分析法、さらには、X線構造解析、HREELS などの ex situ 分析法を組み合わせることによって、ナノ材料およびデバイスに利用可能なナノ構造体の形成因子の解明を行う。得られた構造体の FET 特性の測定、或いは、TOF 等による構造体の電子物性を、結晶構造との関係から解明する。

代表的成果：

① 分子性単結晶の液相成長法の確立

[多環芳香族炭化水素]

有機・無機分子からなる分子性薄膜あるいは単結晶の成長法には、一般的に、気相からの昇華法と液相成長法が知られているが、FET、EL、太陽電池等の電子デバイスのこれまでの殆どの研究・開発では、蒸着法に代表される気相法で有機薄膜が作られている。しかし、これまでの有機デバイス開発の経緯から、液相結晶成長法は、あまり積極的には検討されていない。有機 FET、有機 EL の最近の研究・開発では、一部に液相法の提案もなされているが、当該研

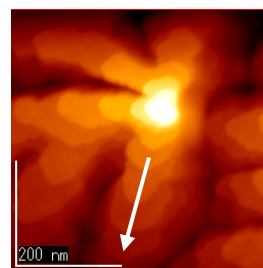


図1 ペンタセン蒸着膜

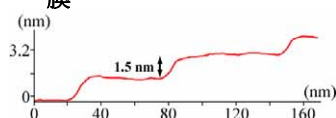


図2 ラインプロファイ

研究者が見出した、液相法の特徴を踏まえての提案ではない。

液相法で得られる様々な結晶の構造を、主に表面・界面の重要性から、通常の X-線構造解析の他に、非接触原子間顕微鏡 (NC-AFM) を用いる事により、液相法から得られた結晶の極めて重要な特長を得た。

図 1 には、有機 FET で最も検討が進んでいるペンタセンの蒸着膜の典型的な AFM 像である。観察領域は 500 nm × 500 nm であり、蒸着領域全面に渡って同一のモルフォロジーであった。図 2 は図 1 の AFM 像中に引かれた実線に沿っての表面の凹凸を示すラインプロファイルである。基本的には、島状成長をしているもののステップ高さは 1.4~1.6 nm であり、ステップ間のテラスは、分子レベルで平坦である。テラス幅は、各層によって異なるが、10~30 nm 程度である。蒸着法によってもこうした分子的に平滑なテラスと単分子ステップからなる表面構造であることは、分子間の相互作用が大きく、層状に成長する傾向の高い分子性結晶である事が示唆された。図 3 は、側面から見た結晶の X-線解析から得られた構造であり、ペンタセンの長軸がやや傾斜した積層構造である。構造から明らかのように、AFM で観察されたステップは、傾斜配向したペンタセンの層間の高さに対応している。

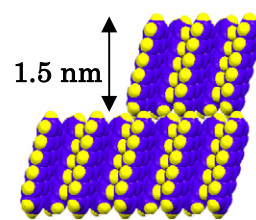


図 3 ペンタセン積層

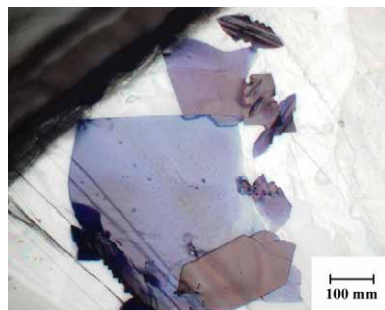


図 4 液相成長ペンタセン単結晶の光学顕微鏡写真

一方、図 4 は、ジクロロールベンゼン溶液から作られたペンタセン結晶をマイカ上に固定した時の光学顕微鏡写真である。結晶の大きさは約 0.5 mm の角型をしている。この中央部の結晶の膜厚は、300 nm と非常に薄い。つまり、結晶のマクロの形状からすると結晶は、結晶の横手方向に早い速度で成長し、厚み方向の成長速度は非常に遅いと結論される。膜厚は光学顕微鏡下では均一である。

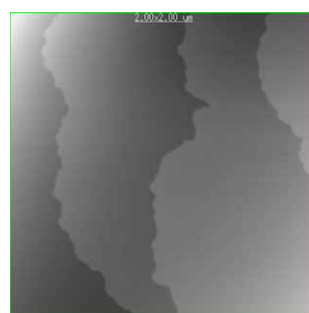


図 5 ペンタセン単結晶の AFM 像

図 5 は、この結晶の NC-AFM 像である。走査範囲は、図 1 に示した蒸着膜の AFM 像の観察より相当広い。像中のステップは、先に述べた傾斜したペンタセンの単分子高さに相当する。

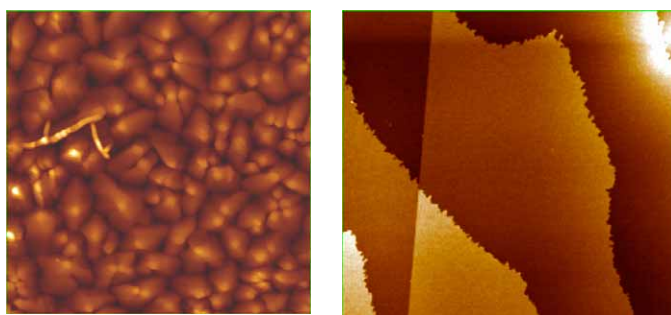


図 6 ペンタセン蒸着膜 (左) 及び単結晶 (右) の AFM 像 (縮尺: 5×5 μm)

特筆すべき点は、テラスの幅である。1~2 μm の“異常とも思われる広さの分子的に平滑なテラス”が観測され、テラス上には、“アイランドの様な欠陥”も見つからない。図6は、同一観察領域（5 μm 四方）で比較した蒸着膜と単結晶の AFM 像を示す。その違いは驚くものであった。

② ペンタセンの FET 特性

FET 特性を決定している主因子であるホール移動度(μ_{FET})は、分子性結晶中の分子配向に大きく依存する。その為、分子配向が良く規定された有機単結晶を活性層に用いることで、更なる性能向上が期待される。本研究ではペンタセン FET を単結晶及び真空蒸着で作製し、その表面構造と FET 特性及びアニールによる影響を評価した。

ペンタセン蒸着膜

蒸着ペンタセン膜の移動度は、物質の精製、基板表面の清浄度等の注意を行った上で、典型的な測定値として、ボトムコンタクトで約 $7\text{--}8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と再現性の高い値を得た。

ペンタセン単結晶

図5、あるいは、図6に示した、単結晶ペンタセンを用いた、FET 特性曲線を図7に示す。この結果から求めた移動度は $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。ペンタセン蒸着膜と比較し、ペンタセン単結晶を用いた FET では移動度が2桁以上高い値を示した。

本実験は、本研究の中核をなす重要な結果であり、注意深い再現実験を繰り返した。その結果、移動度の2桁以上の上昇は、単結晶化によるものと結論された。移動度の差異は両者の結晶粒界の有無によるものであると考えられる。

多くの有機半導体の単結晶化と移動度、FET 特性の解明が最終年度の最重要課題となった。

庭野グループ

研究目的及び方法: 固液界面反応を用いる有機電界効果トランジスタの作製を目的とし、酸化シリコン基板上に作製した FET 測定用の電極間に、固液界面反応を用いて有機半導体マイクロ結晶やバイオ分子を固定化し、電界効果トランジスタの作製を行い、その電気特性を評

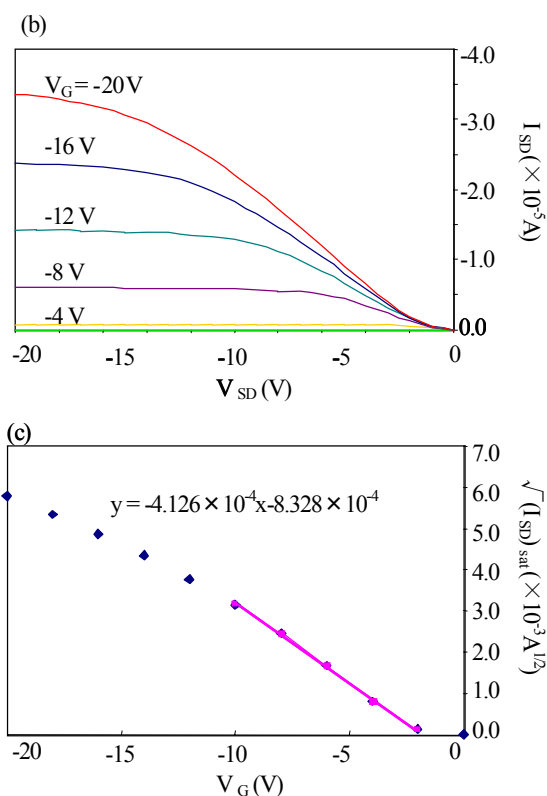


図7ペンタセン単結晶の FET 特性

価する。また、固液界面反応を利用したシリコン・ナノ周期構造の作製とその応用では、STM/AFM 測定を併せ、シリコンエッチング機構及びポーラスアルミナ形成機構を明らかにする。ポーラスアルミナ薄膜を利用してシリコン表面上へ金属や有機分子等の新しいナノ構造形成を試み、シリコン表面の新しいナノ加工技術の発展を目指す。

代表的な成果

1. 溶液から形成されたオリゴチオフェン膜の FET 特性の測定

ポリチオフェンは、その溶液からスピコーティングにより成膜することが可能である有機半導体材料の中では大きな移動度を有しており、安価有機 FET を作製できる材料の 1 つとして注目されている。しかし、ポリマーは分子量分布をもち、分子レベルでの構造制御は困難である。分子構造(鎖長が一定なポリチオフェン(オリゴチオフェン))を用いた系統的検討を行った。分子構造を図8に示した。

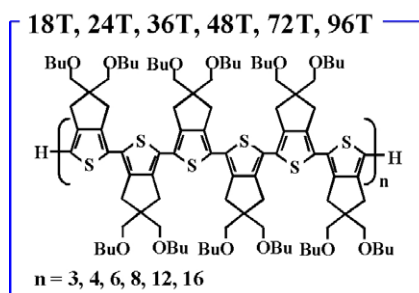


図8 オリゴチオフェン誘導体の構造

図9に 96T 薄膜 FET の出力特性曲線を示す。ゲート電圧を負に印加するに従って、ドレイン電流が増加する様子が観察された。またドレイン電流が線形領域と飽和領域を持つ典型的な FET 特性を示したことから、新規オリゴチオフェン誘導体は p 型半導体として機能することが分かった。また電界効果移動度を算出すると $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であった。同様に分子長の違うサンプルの FET を作製し、その特性を評価した。図10に分子長に対する移動度の変化をプロットしたものを示す。分子長が長くなるにつれて、移動度が上昇していく様子が観察された。18T から 24T への移動度上昇の割合は大きい、72T から 96T への変化は小さい。このことより、この曲線は徐々に飽和していくものと考えられる。

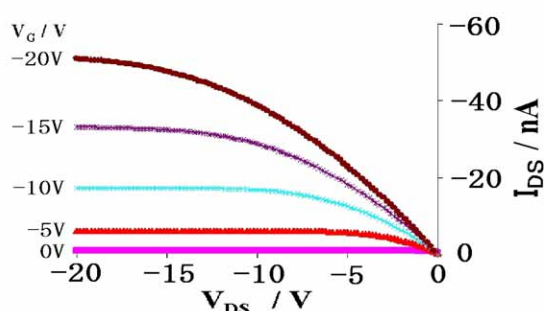


図9 96T 薄膜 FET の出力特性曲線

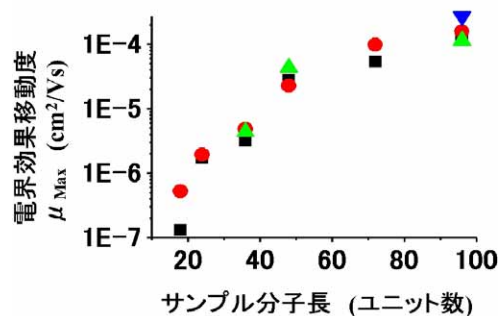


図10 分子長の違いによる移動度の変化

2. ポーラスアルミナのナノ構造の利用

これまで、ポーラスアルミナ形成過程を制御し、さらに、Si の陽極酸化条件を最適化することにより、ポーラスアルミナの規則構造(蜂の巣構造)を電気化学的手法により Si 基板表面へ転写し、約 60 nm の直径を持つ孔を周期 100 nm で配列することに成功していた。新たに、次の

ような結果を得た。

アルミニウムの陽極酸化過程を利用した室温動作単電子デバイスの作製

シリコン(Si)基板上的アルミニウム(Al)薄膜の陽極酸化によるポーラスアルミナ薄膜形成過程を解明し、自己組織的にシリコン基板上へのナノ構造を創製することを可能にした。さらに、この Al の陽極酸化過程と半導体微細加工技術を組み合わせることにより、位置制御されたアルミニウムナノドット及びナノギャップ電極を自己組織的に作製した。具体的には、3 μm のアルミニウムワイヤの一部を陽極酸化することにより作製した。その結果、図11に示すようにそのクーロン階段の観測を室温にて成功した。そのクーロンエネルギーは、2 eV 程度であり、これまで報告されている値よりも非常に大きい値を示した。このような大きな値はこれまでに報告例がなく本研究が初めてである。これは、トップダウンプロセスとボトムアッププロセスとを組み合わせることにより、トップダウンプロセスのみには作製できないような室温動作ナノデバイスを任意の場所に作製できることを示している。また、2 eV にも及ぶクーロンエネルギーの発現は、これまで培われてきたシリコンテクノロジーと単電子デバイスとが融合可能であることを示している。

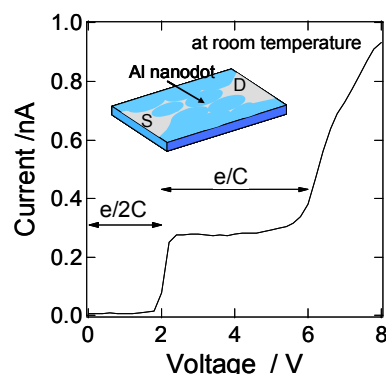


図 1 1 単電子デバイス特性

廣瀬グループ

研究目的及び方法:原子・分子レベルで制御された単結晶薄膜(分子性単結晶薄膜)を用いた FET の電気特性評価から、キャリア輸送に関わる移動度、ライフタイム、界面準位密度を抽出し、同薄膜のキャリア輸送機構を定量的に明らかにするとともに、電子デバイスとしてのポテンシャルを最大に活かすための膜界面形成方法の抽出を狙う。本年度では、高移動度材料に対応した横方向 Time-of-flight(TOF)測定装置を開発し、アモルファス Si を凌ぐ可能性が指摘されているルブレンをを用いて、そのキャリア移動度を明らかにするとともに、分子性有機単結晶のポテンシャル実証を行う。

代表的な成果

高移動度有機単結晶材料用 Time-of-flight 測定装置の開発

分子性有機単結晶薄膜であるルブレンは移動度として $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ と Si に迫る高速キャリア輸送特性があると考えられているが、それを直接、TOF 法で計測した事例は報告されていない。これは、ルブレンのような高速移動度材料を TOF 測定する場合、信号がサブマイクロ秒となり伝送帯域が 100~1000MHz 程度の信号測定回路が必要であり、電気回路上実現が困難であったからである。我々は、このためにプリアンプを独自に開発し伝送帯域の確保を行った。また FET の動作メカニズム検討をする上で結晶の膜面内方向の TOF 測定が必要であり、スリット入射型のサンプルホルダーを考案し、横方向 TOF 測定装置を完成させた(図 12)。この装置で測定できる移動度は $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、高速移動度測定用の TOF 測定装置として世界

最高水準を達成したと考えられる。実際に単結晶 Si で約 $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ルブレ単結晶で約 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値を得るに至っている。ルブレ単結晶の測定例は図13のとおりである。

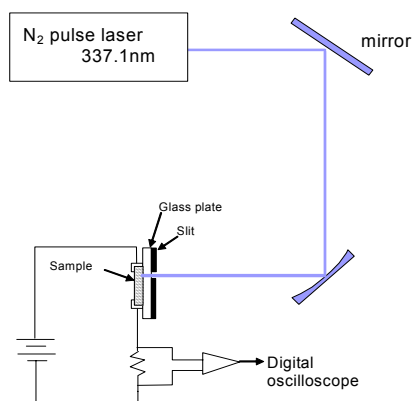


図12. TOF 装置

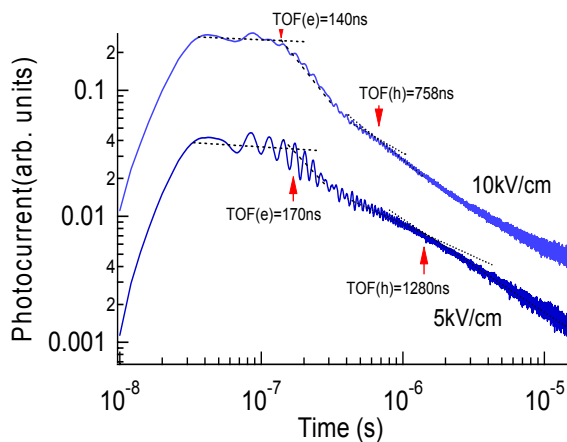


図13 単結晶ルブレの TOF 波形

山田グループ

研究目的及び方法: 有機半導体を始めとした有機伝導体の研究において、TTF 誘導体は絶縁体から超伝導体に渡る広範な物質を与えることから、興味ある研究対象である。TTF 誘導体を用いた FET の作製については、幾つかの報告がなされている。

代表的な成果

山田グループは一軸方向に結晶が成長する DT-TTF (図14) の重要性に鑑み、液相からの DT-TTF 単結晶作製とその FET について研究を進めている。DT-TTF は合成が簡単ではなく、現在市販されていないため、新規 TTF 誘導体の開発と電荷移動錯体の物性研究を専門としている山田グループで合成した。既に、図15に示すように溶液からの単結晶作製とその成長過程の連続観測を行い、現在、FET 素子の作製を進めている。液相から得られた DT-TTF 単結晶も先に述べたペンタセンと同様に分子レベルで平坦な表面構造を持つことが AFM による表面観測により示され、溶液プロセスにより良質な単結晶を得ることが出来ることを実証した。本研究では、DT-TTF や他の TTF 誘導体、さらに山田助教授の合成した、TTF とは異なる π 電子系化合物について、気相及び液相プロセスを用いた単結晶作製、その AFM 観測、さらに FET 特性の測定を行い、TTF 誘導体を含めた有機 π 電子化合物を用いた有機エレクトロニクス素子の検討を進めていく。

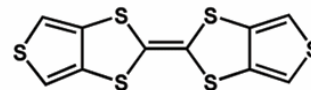


図14 DT-TTF の構造式

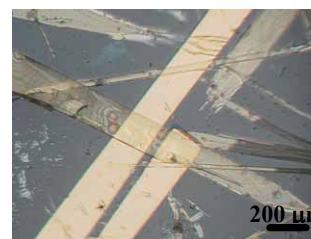


図15 DT-TTF 結晶の光学顕微鏡写真

伊藤グループ

研究目的及び方法: 半導体プロセスにおける洗浄やエッチング、又は電池等に関連して固液界面反応の重要性が高まってきている。固液界面反応の解明には固液界面の構造解析が不可欠であり、これまで、は STM、AFM、SNOM 等といった様々な解析方法が用いられているが、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた構造解析の例は極めて少ない。

代表的な結果:

そこで本研究では、溶液中の電気化学プロセスを直接その場観察できる電気化学 TEM (EC-TEM)を実現するために、特殊な溶液セルを作製した。現在、作製した EC-TEM 用溶液セル(図16)を実際に透過型電子顕微鏡に取り付けて、その性能試験を行っている。

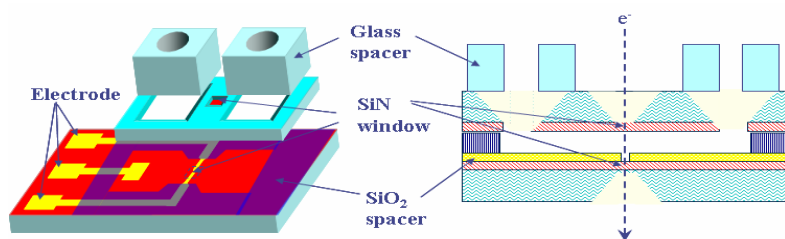


図 1 6 電気化学 TEM 用溶液セルの概念図

3. 研究実施体制

(1)「板谷」グループ

①研究者名

板谷 謹悟(東北大学 教授)

②研究項目

- ・ペンタセン、ルブレン、フラレン、更には、新規化合物の単結晶作製
- ・1次元 DT-TTF 単結晶成長の偏光顕微鏡による連続観察と成長メカニズムの解明
- ・検討する全ての化合物の結晶成長過程の解明
- ・オリゴチオフェン類の単結晶成長
- ・超高真空・非接触原子間顕微鏡による、結晶表面の微細構造決定
- ・液中 AFM による単結晶/溶液界面の直接観察法の確立と結晶成長のその場観察
- ・結晶成長の精密制御
- ・FET 特性と結晶構造との関係
- ・導電性高分子膜の配向制御と FET 特性

(2)「庭野」グループ

①研究者名

庭野 道夫(東北大学電気通信研究所 教授)

②研究項目

- ・有機単結晶の固有なキャリア輸送特性測定法の確立(廣瀬、庭野)
- ・有機 FET の電位分布測定とその解析による界面及びコンタクトの定量化(庭野、広瀬)
FET 特性と結晶構造との関係(庭野、板谷、山田、廣瀬、伊藤)
- ・導電性高分子膜の配向制御と FET 特性(庭野、板谷)
- ・最終年度に向けた課題の再検討と新課題の抽出(板谷、庭野、山田、廣瀬、伊藤)

(3)「廣瀬」グループ

①研究者名

廣瀬 文彦 (山形大学工学部 教授)

②研究項目

- ・有機単結晶の固有なキャリア輸送特性測定法の確立
- ・高移動度有機単結晶材料用 Time-of-flight 測定装置の開発
- ・有機 FET の電位分布測定とその解析による界面及びコンタクトの定量化
- ・FET 特性と結晶構造との関係(庭野、板谷、山田、廣瀬、伊藤)

(4)「山田」グループ

①研究者名

山田 順一(兵庫県立大学 助教授)

②研究項目

- ・DT-TTF および他の TTF 誘導体の合成・精製・単結晶作製。
- ・TTF とは異なる π 電子系化合物の合成・精製・単結晶作製。
- ・拡張ヒュッケル法による結晶構造(分子配列)と FET 特性との関連付け。
- ・優れた移動度とその特異な異方性が期待できる有機 π 電子化合物の発掘。

(5)「伊藤」グループ

①研究者名

伊藤 隆 (東北大学 助教授)

②研究項目

- ・電気化学的手法の活用とナノギャップ電極の作製と応用(板谷、伊藤)
- ・電気化学セルを用いた透過電子顕微鏡装置の開発(板谷、伊藤)

4. 研究成果の発表等

(1)論文発表(原著論文)

<板谷グループ>

- Kingo Itaya, "Pioneer works in development of in situ scanning tunneling

microscopy for electrochemical surface science”, *Electrochemistry* **2006**, *74(1)*, 19–27.

- Masanori Hara, Yoshiki Nagahara, Junji Inukai, Soichiro Yoshimoto, Kingo Itaya, “*In situ* STM Study of Underpotential Deposition of Bismuth on Au(110) in Perchloric Acid Solution”, *Electrochim. Acta* **2006**, *51(11)*, 2327–2332.
- Soichiro Yoshimoto, Nozomi Yokoo, Takamitsu Fukuda, Nagao Kobayashi, Kingo Itaya, “Formation of highly ordered porphyrin adlayers induced by electrochemical potential modulation”, *Chem. Commun.* **2006**, (5), 500–502.
- Houyi Ma, Liang-Yueh Ou Yang, Na Pan, Shueh-Lin Yau, Jianzhuang Jiang, Kingo Itaya, “Ordered Molecular Assemblies of Substituted Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Complexes on Au(111): In situ Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Studies”, *Langmuir* **2006**, *22(5)*, 2105–2111.
- Soichiro Yoshimoto, Shoko Sugawara, Kingo Itaya, “Effect of Underlying Ni(II) Porphyrin Adlayer on the Formation of Supramolecular Assembly of Fullerenes on Au(111) in Solution”, *Electrochemistry* **2006**, *74(2)*, 175–178.
- Yu-Xia Diao, Mei-Juan Han, Li-Jun Wan, Kingo Itaya, Taro Uchida, Hiroto Miyake, Akira Yamakata, Masatoshi Osawa, “Adsorbed Structures of 4,4'-Bipyridine on Cu(111) in Acid Studied by STM and IR” *Langmuir* **2006**, *22(8)*, 3640–3646.
- Kazuhiro Sato, Soichiro Yoshimoto, Junji Inukai, Kingo Itaya, “Effect of sulfuric acid concentration on the structure of sulfate adlayer on Au(111) electrode”, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8(5)*, 725–730.
- Koji Suto, Soichiro Yoshimoto, Kingo Itaya, “Electrochemical Control of the Structure of two-dimensional Supramolecular Organization Consisting of Phthalocyanine and Porphyrin on a Gold Single-Crystal Surface”, *Langmuir* **2006**, *22(25)*, 10766–10776.

<庭野グループ>

- Ko-ichiro Miyamoto, Kota Onodera, Ryo-taro Yamaguchi, Ken-ichi Ishibashi, Yasuo Kimura and Michio Niwano, "Hydration of single-stranded DNA in water studied by infrared spectroscopy", *Chemical Physics Letters* **436(1-3)**, (2007) 233-238.
- Yasuo Kimura, Kazumasa Itoh, Ryo-taro Yamaguchi, Ken-ichi Ishibashi, Kingo Itaya, and Michio Niwano, "Room-temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process", *Applied Physics Letters* **90(9)**, (2007) 93119.
- Yasuo Kimura, Takeru Numasawa, Mizuhisa Nihei, and Michio Niwano, "Infrared reflection absorption spectroscopy investigation of carbon nanotube growth on cobalt catalyst surfaces, *Applied Physics Letters* **90(7)**, (2007) 73109.
- Satoshi Ogawa, Yasuo Kimura Michio Niwano, and Hisao Ishii, "Trap elimination

and injection switching at organic field effect transistor by inserting an alkane (C₄₄H₉₀) layer", *Applied Physics Letters* **90**(3), (2007), 33504.

- Ko-Ichiro Miyamoto, Ken-Ichi Ishibashi, Ryo-Taro Yamaguchi, Yasuo Kimura, Hisao Ishii, and Michio Niwano, "In situ observation of DNA hybridization and denaturation by surface infrared spectroscopy", *Journal of Applied Physics* **99**(9), (2006) 94702.
- Yasuo Kimura, Hirokazu Shiraki, Ken-ichi Ishibashi, Hisao Ishii, Kingo Itaya, and Michio Niwano, "In-situ, real-time infrared spectroscopy study of formation of porous anodic alumina on Si", *Journal of the Electrochemical Society* **153**(5), (2006) C296-C300.

<山田グループ>

- K. Furuta, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, "The first organic molecular-based metal containing ferrocene", *J. Mater. Chem.*, **16**, 1504–1505 (2006).
- S. Kudo, A. Miyazaki, T. Enoki, S. Golhen, L. Ouahab, T. Toita, and J. Yamada, "Pressure Effect on Bulk Weak Ferromagnets: (BDH-TTP)[M(iso)₂(NCS)₄] (M = Cr^{III}, Fe^{III}; isoq = isoquinoline)", *Inorg. Chem.*, **45**, 3718–3725 (2006).
- S. Nakatsuji, T. Amano, H. Akutsu, and J. Yamada, "Organic biradical compounds with a mesogenic core and long alkoxy groups: preparation, structures and magnetic properties", *J. Phys. Org. Chem.*, **19**, 333–340 (2006).
- H. Nishikawa, H. Sekiya, A. Fujiwara, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, J. Yamada, H. Oshio, K. Kobayashi, S. Yasuzuka, and K. Murata, "Molecular Conductor Based on Reduced π-System Donor: Insulating State of (MeDH-TTP)₂AsF₆", *Chem. Lett.*, **35**, 912–913 (2006).
- H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, "A novel BEDT-TTF-based purely organic magnetic conductor, α-(BEDT-TTF)₂(TEMPO-N(CH₃)COCH₂SO₃)·3H₂O", *Solid State Commun.*, **140**, 256–260 (2006).
- 山田順一, 梅宮将充, 「有機超伝導体の電解合成と最近の発展」, *表面科学(特集「固液界面科学の将来展望」)*, **27**, 568–571 (2006).
- J. Yamada, K. Fujimoto, H. Akutsu, S. Nakatsuji, A. Miyazaki, M. Aimatsu, S. Kudo, T. Enoki, T. Isono, and K. Kikuchi, "Pressure Effect on BDA-TTP Conductors", *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 239–245 (2006).
- S. Takahashi, A. Betancur-Rodriguez, S. Hill, S. Takasaki, J. Yamada, and H. Anzai, "Are Lebed's Magic Angles Truly Magic?", *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 311–314 (2006).

- N. Matsunaga, K. Hino, T. Ohta, K. Yamashita, K. Nomura, T. Sasaki, M. Watanabe, J. Yamada, and S. Nakatsuji, “Role of the Dimerized Gap Due to Anion Ordering in the Quantized Hall Phases of Quasi-One Dimensional Organic Conductors”, *J. Low Temp. Phys.*, *142*, 473–476 (2006).
- Y. Oshima, T. Tokumoto, J. S. Brooks, H. Akutsu, and J. Yamada, “Electron Spin Resonance Study of the Organic Conductor β -(BDA-TTP)₂FeCl₄”, *J. Low Temp. Phys.*, *142*, 555–558 (2006).
- H. Nishikawa, Y. Sato, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, J. Yamada, H. Oshio, R. Kondo, and S. Kagoshima, “Charge Ordered Insulating State in DODHT Salts”, *J. Low Temp. Phys.*, *142*, 633–636 (2006).
- H. Kinoshita, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji, “Formation, structures and magnetic properties of M(hfac)₂ (M = Cu or Mn) complexes of 4-amino-TEMPO and its derivative”, *Mendeleev Commun.*, 305–306 (2006).
- E. I. Zhilyaeva, A. M. Flakina, R. N. Lyubovskaya, I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, R. B. Lyubovskii, E. I. Yudanov, and J. Yamada, “Synthesis, crystal structures and properties of new radical cation salts based on some tetrathiapentalene derivatives with halogenomercurate anions”, *Synth. Met.*, *156*, 991–998 (2006).
- B. Barszcz, A. Lapinski, A. Graja, A. Flakina, E. Zhiltaeva, J. Yamada, and R. Lyubovskaya, “Spectral studies of new organic conductors: κ -(BDH-TTP)₄Hg₃X₈, where X = Cl, Br”, *Synth. Met.*, *156*, 1043–1051 (2006).
- H. Nishikawa, A. Machida, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, J. Yamada, and H. Oshio, “ONE-DIMENSIONAL ALTERNATING ANTIFERROMAGNETIC CHAIN ACCOMPANYING CHARGE ORDERING IN DODHT ORGANIC SUPERCONDUCTORS”, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, RSC Publishing, Cambridge, 59–62 (2007).
- J. Yamada, H. Song, H. Akutsu, S. Nakatsuji, and K. Kikuchi, “DIMETHYL-SUBSTITUTED ANALOGUE OF BDH-TTP, DMDH-TTP AND ITS METALLIC SALTS”, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, RSC Publishing, Cambridge, 63–66 (2007).
- J. Yamada, N. Hiratani, K. Kunigita, H. Akutsu, S. Nakatsuji, and K. Kikuchi, “MONOOXYGEN-CONTAINING ANALOGUES OF DHDA-TTP, DHOTA-TTP AND OTDA-TTP AND THEIR CHARGE-TRANSFER SALTS”, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki,

- T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, RSC Publishing, Cambridge, 67–70 (2007).
- J. Yamada, Y. Kuri, R. Oka, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, and K. Kikuchi, “TTF DERIVATIVES LINKING A DIMETHYLDIOXOLANE RING AND THEIR CHARGE-TRANSFER SALTS”, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, RSC Publishing, Cambridge, 71–74 (2007).
 - Y. Bando, M. Ashizawa, T. Matsuzawa, N. Takashita, T. Kawamoto, T. Mori, T. Kakiuchi, H. Sawa, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Misaki, and J. Yamada, “NEW STRATEGIES FOR DESIGNING TTP-BASED DONOR MOLECULES”, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, RSC Publishing, Cambridge, 139–142 (2007).
 - K. Furuta, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, “THE FIRST METALLIC SALT CONTAINING FERROCENE, β'' -(BEDT-TTF)₄(FE-CPCONHCH₂SO₃)₂ · 2H₂O, AND NOVEL FERROCENE CONTAINING ANIONS, CPFCEP-CONH-(*m*-, *p*-)C₆H₄SO₃⁻”, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, RSC Publishing, Cambridge, 147–150 (2007).
 - 山田順一, 「有機分子性金属の開発から有機超伝導体の開発へ」, 第二次先端ウオッチング調査:融合領域の創成 分子性結晶の化学と電子デバイスへの応用, 社団法人日本化学会 学術研究活性化委員会, 5–18 (2007).

<伊藤グループ>

- In Situ Surface-enhanced Raman Scattering Spectroelectrochemistry of Oxygen Species, Takashi Itoh, Toshiteru Maeda and Atsuo Kasuya Faraday Discussions, 132 (2006) 95-109
- その場赤外・ラマン分光法による電極表面解析, 伊藤 隆, 表面科学, 27 (10), (2006), 591-594
- Phase Transformation of Unpromoted and promoted Fe catalysts and the Formation of Carbotaneous Compounds during Fischer-Tropsch Synthesis Reaction, Wensheng Ning, Naoto Koizumi, Hai Chang, Takehisa Mochizuki, Takashi Itoh and Muneyoshi Yamada, Applied Catalysis A 312, (2006), 35-44
- 燃料電池が作る未来, 伊藤 隆, まなびの杜, 35, (2006), 6-6

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 1 件 (CREST 研究期間累積件数: 2 件)

