

I 新しい有機分子性金属・超伝導体・磁性伝導体の 開発と研究

Development and study of new organic molecular metals, superconductors, and magnetic conductors

山田順一・久保和也・角屋智史
Yamada, J., Kubo, K., Kadoya, T.

新しい有機分子性導体・磁性伝導体の開発を目指した研究と、当研究室で開発に成功した有機超伝導体の構造と物性の相関を解明するための研究を行った。主な研究項目を以下に示す。

- (1) フェロセンアニオンを用いた BEDT-TTF 塩の構造と物性に関する研究
- (2) プロキシルラジカルを用いた Ni(dmit)₂ 塩の構造と物性に関する研究
- (3) 圧力有機超伝導体 β -(BDA-TTP)₂I₃における磁気フラストレーションに関する NMR 研究
- (4) 有機超伝導体 β -(BDA-TTP)₂SbF₆における超伝導状態の次元性に関する研究
- (5) アニオンの極性がもたらす分子性導体の電子状態に関する研究
- (6) 新しい TTP ドナーを用いた分子性導体に関する研究

II BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

Study of organic superconductors based on BEDT-TTF

山田順一
Yamada, J.

有機分子性導体には、電子物性の異方性が大きく超伝導転移などの様々な相転移を示すとともに、光・圧力・電場・磁場などの外場に応答して顕著な物性変化を示す特徴がある。有機分子性導体の研究成果は、基礎学問的には超伝導機構や強相関電子系などの固体物理学の研究課題に新しい観点を与え、応用面では電子機能素子・電子機能材料を開拓するための礎となることが期待されている。有機分子性導体の基礎的物性を総合的に理解するために、結晶構造がわかっている BEDT-TTF 系超伝導体の伝導機構、ならびに結晶構造と電子物性の関係を明らかにした。

III 新しい有機電界効果トランジスタの作製と特性評価

Fabrication and characterization of new organic field-effect transistors

山田順一・角屋智史・久保和也
Yamada, J., Kadoya, T., Kubo, K.

- (1) 高性能有機電界効果トランジスタ (OFET) を構築するためには、高移動度を示す新しい有機半導体の開発が不可欠である。本研究では、擬三次元的な重なり積分が見積もられた BDH-TTP が高移動度 ($2.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すことを踏まえて、BDH-TTP の類縁体を新たに合成することに成功した。さらに、これらの新しい p 型半導体を用いて OFET を作製し、特性評価を行った。
- (2) p 型トランジスタ材料はチエノアセン系分子のような優れた材料が多数報告されているが、n 型半導体は大気下で安定に動作しづらいなどの問題があり、材料開発が遅れている。そのなかで DCNQI 骨格は大気下で安定に動作する数少ない物質群の基本 π 電子系である。本研究では溶液プロセスに展開するために長鎖アルキル基を導入した DCNQI 誘導体を合成し、薄膜トランジスタとして検討した。ヘキシル基を導入した DHDCNQI は一次元性の強い電子構造をもち、大気下で $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を示した。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

New electrochromic materials based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

エレクトロクロミック (EC) 材料は、航空機の遮光ガラスやフレキシブルカラーディスプレイに応用できる材料として期待されている。現在、様々な金属酸化物や有機高分子を基にした EC 材料が開発されているが、大面積の薄膜形成が難しく重合度による色調の不安定化などの問題も多い。これらの問題を解決するために、非対称型金属ジチオレン錯体を用いた新規 EC デバイスの開発を行った。ビピリジンとジチオレン配位子をもつ電氣的に中性な平面 4 配位型白金錯体は、622 nm に HOMO-LUMO ギャップに起因する吸収帯をもち、薄緑色を示す。ITO 基板上に塗布した錯体薄膜の電気化学測定を行ったところ、+0.15 と +0.75 V vs. Ag/AgCl に、それぞれ白金錯体の $[\text{Pt}^0]/[\text{Pt}^{+1}]$ と $[\text{Pt}^{+1}]/[\text{Pt}^{+2}]$ に対応する可逆な酸化還元波が見られた。この薄膜の EC 特性を測定したところ、酸化還元に伴い可逆的に色調が変化すること [640 nm (緑、中性) \leftrightarrow 460 nm (黄、一電子酸化) \leftrightarrow 580 nm (緑、二電子酸化)] を明らかにした。また、この可視光領域の EC 挙動と協奏したスペクトル強度の変化が近赤外領域にも見られた。さらに、この非対称型金属錯体の中性状態と一電子酸化状態における色調変化のスイッチング挙動を測定したところ、スイッチング速度 1 秒以下の早い応答速度を示し、新規 EC 材料として高い機能を有することを明らかにした。

V Keggin 型ポリオキソメタレートと超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド複合キラル結晶の構築

Development of organic/inorganic hybrid crystals based on Keggin type polyoxometallate and supramolecular cations

久保和也
Kubo, K.

結晶工学的手法を用いて分子性結晶の対称性を制御し、機能発現につなげる試みが数多く行われている。本研究では、Keggin 型ポリオキソメタレートとクラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド構造の構築を通じて、結晶対称性制御の手法を探った。5 種類の有機/無機ハイブリッド結晶、 $[(4\text{-bromoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})]_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1), $[(4\text{-bromoanilinium}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})]_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[(4\text{-bromoanilinium}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (3), $[(3\text{-aminopyridinium}^+)_3(\text{benzo}[18]\text{crown-6})]_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ (4), $(\text{Bu}_4\text{N}^+)[(3\text{-ammoniumopyridinium}^{2+})(\text{dibenzo}[30]\text{crown-10})] [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (5) を作製し単結晶 X 線構造解析を行ったところ、構成分子の配向により結晶 3, 4, 5 がそれぞれ中心対称性をもたない空間群 P_c , $P1$, $P2_1$ をもつことが分かった。ポリオキソメタレートと超分子カチオンの複合化により有機/無機ハイブリッド結晶の対称性を制御する機序を明らかにし、結晶の対称性制御が機能発現に直接関与する分子性マルチフェロイクス材料などの開発につながる結果を得た。

VI 有機トランジスタ分子に基づく有機導体と分子間 トランスファー積分の評価

Organic conductors based on organic transistor molecules and
investigation of intermolecular transfer integrals

角屋智史・久保和也・山田順一
Kadoya, T., Kubo, K., Yamada, J.

これまでに、優れた有機トランジスタ材料の基本骨格として知られている BTBT は高伝導性有機導体の構成成分としても有用であることを報告している。従来の有機導体とは異なり、 $(\text{BTBT})_2\text{XF}_6$ ($X = \text{P, As, Sb, Ta}$) は熱電材料として高いパワーファクターを示す。本研究では、BTBT の硫黄をセレンに置換した BSBS を用いて $(\text{BSBS})_2\text{XF}_6$ ($X = \text{As, Sb}$) を作製することに成功し、熱起電力を測定して分子間トランスファー積分を評価した。その結果、分子軌道計算によって見積もられた値より大きな値が得られた。これまで、分子軌道計算によるトランジスタ分子間のトランスファー積分は中性状態の結晶構造を基にして見積もられてきた。そこで、近年広く使用されている DFT 計算 (ADF プログラム) により、BTBT 系有機導体の一次元分子間トランスファー積分を計算し、実験値と比較した。基底関数などの条件を検討した結果、これまで報告されている条件では基本的に実験値と一致しないということが分かった。すなわち、通常報告されているトランジスタ材料の分子間トランスファー積分の計算値も正確ではない可能性が高い。この分子間トランスファー積分の研究に関しては測定サンプル

ル例を増やす必要がある。現在、ドナー分子として用いた BEDT-BDT のラジカルカチオン塩の作製に成功しており、今後構造解析や分子間トランスファー積分の実験的評価を進める。

VII 有機半導体・金属界面の電荷注入障壁の測定

Estimation of the charge injection barrier at an organic semiconductor
/metal interface

角屋智史・山田順一
Kadoya, T., Yamada, J.

有機電子デバイスの性能は、①材料として用いる有機半導体の固有の性質と②有機半導体/金属電極の接合界面の性質に依存する。②に関して、通常、有機物と金属の界面(ショットキー接合界面)には電荷注入障壁が存在する。その障壁がデバイス性能を律速する重要なパラメータとなる。有機半導体/金属電極界面の研究は、これまで主に分光法を用いて行われている。我々は実際のデバイス構造に近い素子で電荷注入障壁を測定する「蓄積電荷測定法」を報告したが、現在、この測定法の精度向上と様々な物質群への適用を検討している。この測定では膜厚によって結果が変わる可能性があったので、フタロシアニンを活性層として膜厚依存性を調べた。その結果、75 nm 以下の膜厚において正確に測定ができることがわかった。

VIII BTBT 系分子を配位子に用いた白金錯体の開発と電気化学

Synthesis, characterization, and electrochemical properties of
a new Pt complex containing a BTBT-type ligand

角屋智史
Kadoya, T.

近年、優れた有機半導体材料として BTBT 誘導体が知られている。また、BTBT に 2 つのヒドロキシル基を導入した BTBT(OH)₂ が電荷移動塩を形成し、金属状態が低温まで安定化されることが報告されている。本研究では、有機材料の伝導性と金属錯体のレドックス特性を相乗した機能開拓を目指し、BTBT(OH)₂ をカテコール配位子とする新規金属錯体の開発を行った。金属にパラジウムと白金を用いた新規 BTBT 系カテコラート錯体の開発に成功した。この錯体では、従来のカテコラート錯体では見られなかった領域の 613, 681 nm に配位子内電荷移動由来の吸収スペクトルが観測された。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Akutsu (阪大院理), R. Hashimoto, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (サリ一大), Y. Nakazawa (阪大院理), "Structure and properties of a BEDT-TTF-based organic conductor with a ferrocene-based magnetic anion octamethylferrocenedisulfonate," *Eur. J. Inorg. Chem.* 3249–3252 (2018).

- I-2 H. Akutsu (阪大院理), S. Ito, T. Kadoya, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (サリー大), Y. Nakazawa (阪大院理), “A new Ni(dmit)₂-based organic magnetic charge-transfer salt, (*m*-PO-CONH-*N*-methylpyridinium)[Ni(dmit)₂]·CH₃CN,” *Inorg. Chim. Acta* **482**, 654–658 (2018).
- I-3 R. Takehara (東大院工), K. Nakada (東大院工), K. Miyagawa (東大院工), T. Kadoya, J. Yamada, K. Kanoda (東大院工), “Mott transition coupled to molecular motion in a quasi-two-dimensional organic material (Editors’ Choice),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 094707–1–6 (2018).
- I-4 S. Yasuzuka (広島工大工), H. Koga (筑波大院数理), Y. Yamamura (筑波大院数理), K. Saito (筑波大院数理), S. Uji (物材機構), T. Terashima (物材機構), H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada: Anisotropic Superconductivity and Dimensional Crossover in Organic Superconductor β-(BDA-TTP)₂SbF₆, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018)*, Sendai, Japan, July 30–August 4 (2018).
- I-5 H. Akutsu (阪大院理), F. Nishiyama (阪大院理), S. Ito, T. Kadoya, K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Nakazawa (阪大院理): Anion polarity-induced several novel electronic states in organic conductors, *The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics*, Aichi, Japan, October 24–26 (2018).
- I-6 木下直哉 (愛媛大院理工), Mohamad Safuwani bin Alias (愛媛大院理工), 白旗崇 (愛媛大院理工), 山本貴 (愛媛大院理工), 内藤俊雄 (愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二 (愛媛大院理工): π 共役系を縮小した新規 TTP, DTEDT 系導体の合成, 構造と物性, 2018 年日本化学会中国四国支部大会, 松山, 11 月 17, 18 日 (2018).
- II-1 S. Uji (物材機構), Y. Fujii (物材機構), S. Sugiura (物材機構), T. Terashima (物材機構), T. Isono (物材機構), J. Yamada, “Quantum vortex melting and phase diagram in the layered organic superconductor κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Phys. Rev. B* **97**, 024505–1–7 (2018).
- II-2 K. Nakagawa (北大院工), S. Tsuchiya (北大院工), J. Yamada, Y. Toda (北大院工), “Fluctuating superconductivity in κ-type organic compounds probed by polarized time-resolved spectroscopy,” *EPL (Europhysics Letters)* **122**, 67003–1–6 (2018).
- II-3 土屋聡 (北大院工), Tomaz Mertelj (ヨーージェフ・ステファン研究所), Dragan Mihailovic (ヨーージェフ・ステファン研究所), 山田順一, 戸田泰則 (北大院工): κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の超伝導状態に対するスペクトル分解ポンププローブ分光, 日本物理学会第 74 回年次大会, 福岡, 3 月 14-17 日 (2019).
- III-1 西本拓史, 猪井翔太, 角屋智史, 久保和也, 田島裕之, 西川浩之, 山田順一: BDH-TTP とその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 第 12 回分子科学討論会 2018 福岡, 博多, 9 月 10-13 日 (2018).
- III-2 T. Kadoya, S. Mano, K. Tahara, K. Sugimoto, K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada: Halogen substitution effects on molecular arrangement and transistor properties of asymmetrical benzothienobenzothiophene derivatives, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)*, Sendai, Japan, July 30–August 4 (2018).
- IV-1 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大院環境化学), T. Nakamura (北大電子研), J. Yamada: Development of New Electrochromic Materials

Based on Unsymmetrical Platinum Dithiolene Complexes, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)*, Sendai, Japan, July 30–August 4 (2018).

- IV-2 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大院環境化学), T. Nakamura (北大電子研), J. Yamada: Electrochromic Properties of Thin Film Devices Based on Low-Molecular-Weight Unsymmetrical Platinum Dithiolene Complexes (**Invited Presentation**), *The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics*, Aichi, Japan, October 24–26 (2018).
- IV-3 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 森田朝子, 友田千尋, 角屋智史, 野呂真一郎(北大院環境化学), 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: 分極性非対称ジチオレン金属錯体のエレクトロクロミック特性探索と応用研究(学生優秀ポスター賞受賞), 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2018, 姫路, 9月26日(2018).
- IV-4 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 森田朝子, 友田千尋, 角屋智史, 野呂真一郎(北大院環境化学), 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: 分極性非対称ジチオレン金属錯体のエレクトロクロミック特性探索と応用研究, 兵庫県立技術・人材マッチング交流会 2018, 播磨理学キャンパス, 2月12日(2019).
- IV-5 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 森田朝子, 友田千尋, 角屋智史, 野呂真一郎(北大院環境化学), 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: ビピリジンとジチオレン配位子誘導体からなる分極性非対称白金錯体のエレクトロクロミック特性, 日本化学会第99回春季年会, 神戸, 3月16–19日(2019).
- V-1 J. Xiong (武漢紡織大学), K. Kubo, S.-F. Lu (武漢紡織大学), M. Li (武漢紡織大学), T. Nakamura (北大電子研), “Supramolecular self-assembly for designing non-centrosymmetric crystal based on Keggin polyoxometallates and crown ether,” *Dalton Trans.* **47**, 14001–14007 (2018).
- VI-1 T. Kadoya, Y. Koyama, R. Oki, Y. Kiyota, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Mori (東工大物質理工), J. Yamada: Investigation of Transfer Integrals in the Radical-Cationic BTBT-type Semiconductors, *The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop, Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics*, Aichi, Japan, October 24–26 (2018).
- VI-2 角屋智史: トランジスタ分子に基づく有機半導体とエレクトロニクスへの展開, 日本化学会中国四国支部愛媛地区講演会, 愛媛, 12月3日(2018).
- VII-1 田島裕之, 角屋智史, 「蓄積電荷測定法(ACM)による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定」, 信学技報 **118**, OME2018-26 (2018).
- VII-2 谷村利精, 精萩野晃成, 宮本裕太, 角屋智史, 小簗剛, 横松得滋(兵庫県大院工), 前中一介(兵庫県大院工), 田島裕之: 制限背面電極型素子を用いた蓄積電荷測定, 日本化学会第99回春季年会, 神戸, 3月16日–19日(2019).
- VIII-1 芦原優也, 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 角屋智史, 上田顕(東大物性研), 森初果(東大物性研), 小澤芳樹, 阿部正明: 新規 π 拡張白金カテコラト錯体の合成と電気化学特性の評価, 錯体化学会第68回討論会, 仙台, 7月28日–30日(2018).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

隠岐亮志：BTBT 骨格に基づく新規有機導体の開発とデバイス評価
高嶋航平：キノイド骨格を有するトランジスタ材料の開発と特性の評価
西本拓史：BDH-TTP とその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性
貞廣衛：シクロアルカンを有するドナー型ジチオレン金属錯体を用いた分子性結晶の機能性評価

科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30～令和 2 年度) 基盤研究(C) 課題番号：18K05065
研究課題 三次元的分子間相互作用の発現と有機分子性導体・有機電子材料への展開
研究分担者 山田順一
- 2 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団海外派遣助成(平成 30 年度)
研究課題 BDH-TTP を用いたキラル伝導体の作製
研究者 西本拓史
- 3 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30～令和 2 年度) 基盤研究(B) 課題番号：18H01956
研究課題 強磁性秩序を共存させた超分子カチオン柔粘性結晶によるマルチフェロイクス
開発
研究代表者 久保和也
- 4 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 29～令和元年度) 若手研究(B) 課題番号：17K18020
研究課題 蓄積電荷法によるセルフコンタクト有機トランジスタの電荷注入プロセスの解
明
研究代表者 角屋智史
- 5 公益財団法人戸部眞紀財団研究助成金(平成 29 年 9 月～30 年 8 月)
研究課題 ベンゾチオフェン骨格を鍵とする有機熱電材料の創出
研究代表者 角屋智史
- 6 公益財団法人村田学術振興財団助成金(平成 29～30 年度)
研究課題 蓄積電荷測定法による電荷注入障壁の精密決定手法の開拓
研究代表者 角屋智史
- 7 公益財団法人池谷科学技術振興財団(平成 29～30 年度)
研究課題 カルコゲン元素の数と位置に基づく有機熱電材料のフォノンエンジニアリング
研究代表者 角屋智史
- 8 公益財団法人ひょうご科学技術協会(平成 30～令和元年度)
研究課題 BTBT 系分子性導体に基づいた新奇有機熱電材料とフォノン制御
研究代表者 角屋智史
- 9 公益財団法人岩谷直治記念財団助成金(平成 30～令和元年度)
研究課題 蓄積電荷測定法による電荷注入障壁の精密決定手法の開拓
研究代表者 角屋智史