

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) 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
- (2) BDH-TTP と磁性アニオン[ReCl₄(C₂O₄)]²⁻を用いた新しい分子性導体の構造と物性
- (3) 新しい TTP ドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (4) ビス(メチルチオ)基をもつドナー分子(MTDT-TTP)を用いた分子性導体の構造と物性

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

- (1) 当研究室では、重なり積分から擬三次元的相互作用が示唆されている BDH-TTP が高移動度 ($2.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すことを見出している。本研究では、等方的な三次元的相互作用の発現を期待して、分子の長軸方向に硫黄原子や酸素原子が導入された新しい p 型半導体 (BTHTP-TTP、HPHTP-TTP、TP-BT、P-BT) の合成を成し遂げ、これらの p 型半導体を活性層とした 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。長鎖のヘキシル基を導入した DHDCNQI 誘導体は、 π スタックによる次元性の強い電子構造をもつことを明らかにしている。一方、プロピル基を導入した DPDCNQI 誘導体は、ブリックワーク配列による二次元的電子構造を有していた。今後は、ブチル基、ペンチル基を導入した DCNQI 誘導体を合成し、その構造解析を進める予定である。

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。ビピリジン配位子とジチオレン配位子をもつ平面 4 配位型白金錯体にアルキル基を導入すると、スピコート法により安定な薄膜を形成できることがわかった。これらの錯体の ITO 基板上に塗布した薄膜は配位子-配位子間電子遷移に起因する吸収帯が可視光領域の 640 nm 付近に見られた。また、この薄膜は酸化還元に伴い可逆的に色調が変化する EC 特性を示した。さらに、近赤外領域にもこの可視光領域の EC 挙動と協奏したスペクトル変化が見られ、協奏型 EC 材料の合成に成功した。

V 軽金属配位性高分子の構造制御

Structural diversification of light-metal coordination polymers

久保和也
Kubo, K.

[Zn₂(N-oxide)₂]中性二核錯体をビルディングブロックとする MOF (Metal-organic-framework)を合成して、X線構造解析により三次元的な構造を有する分子配向が形成されていることを明らかにした。さらに、種々の溶媒分子やガス分子の吸着挙動について検討した。

VI Ni(dddt)₂系金属錯体伝導体の開発

Development of molecular conductors based on Ni(dddt)₂

久保和也
Kubo, K.

金属錯体伝導体に関しては、Pd(dmit)₂系の超伝導体を代表として様々な化合物が合成されている。しかし、金属錯体伝導体の多くは金属錯体をアクセプターとして用いており、ドナー型の金属錯体を用いた伝導体はNi(dddt)₂から構築されるラジカルカチオン結晶など数種類の例しか知られていない。そこで、新しいドナー型金属錯体伝導体を開発するため、Ni(dddt)₂骨格にシクロアルカンを導入した誘導体を合成し、電解結晶成長法によりそれらのラジカルカチオン結晶を作製した。X線構造解析および電気抵抗の温度変化測定により、ラジカル結晶の物性を明らかにし、ドナー型金属錯体を用いた伝導体開発の機序を得ることができた。

VII 有機トランジスタ分子に基づく有機導体の構造と物性

Structural and physical properties of organic conductors based on organic transistor molecules

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

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た。組成比は(BEDT-BDT)PF₆で、ハーフフィルドのモット絶縁体である。BEDT-BDT分子はθ配列を形成しており、強束縛近似によるフェルミ面からは二次元的な電子構造をもつことがわかった。1,3-ジチオール-2-イリデンを含まないπ電子ドナーのラジカルカチオン塩として、二次元構造を形成する初めての例である。極低温(2K)まで常磁性を示し、磁化オーダーは確認されなかった。基底状態としてスピン液体の可能性があり、今後測定を進める。

VIII 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。測定精度向上のために、本研究では独自のデザインをした基板を作製した。

IX BTBT 系分子を配位子に用いた金属錯体の開発と電気化学 Synthesis, characterization, and electrochemical properties of new metal complexes containing a BTBT-type ligand

角屋智史
Kadoya, T.

本研究では、金属にパラジウムと白金を用いた新規 BTBT 系カテコラート金属錯体の開発に成功した。また、BTBT 系分子を用いた表面修飾材料として、新しい誘導体の開発に取り組んだ。この分子を用いて、酸化シリコン膜の修飾ができることを確認した。これを用いてトランジスタを作製し、その伝達特性を評価した結果、従来用いられている表面修飾剤よりも高い移動度を示す傾向が見られた。現在、薄膜観察などにより特性改善の要因を調べている。

発表論文 List of Publications

- I-1 竹原隼介(東大院工), 中田耕平(東大院工), 宮川和也(東大院工), 鹿野田一司(東大院工), 角屋智史, 山田順一, 「分子自由度と結合したモット転移の観測(トピックス)」, *固体物理* **54**(7), 353(21)–362(30) (2019).
- I-2 A. V. Kazakova (ロシア科学アカデミー), L. I. Buravov (ロシア科学アカデミー), L. V. Zorina (ロシア科学アカデミー), S. V. Simonov (ロシア科学アカデミー), J. Yamada, E. B. Yagubskii (ロシア科学アカデミー): The First BDH-TTP Salts with Magnetic Anion $[\text{ReCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, *13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2019)*, Tomar, Portugal, September 22–27 (2019).
- I-3 鈴木拳土(愛媛大院理工), 木下直哉(愛媛大院理工), 白旗崇(愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二(愛媛大院理工): メチル基が置換した π 縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–25 日 (2020).
- I-4 和田智也(首都大院理工), 山田順一, 兒玉健(首都大院理工), 菊地耕一(首都大院理工): 電荷秩序絶縁体(MTDT-TTP)₂X の構造と物性, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–

- 25 日 (2020).
- II-1 S. Tsuchiya (北大院工), T. Mertelj (ヨーゼフ・ステファン研究所), D. Mihailovic (ヨーゼフ・ステファン研究所), J. Yamada, H. Taniguchi (北大院工), Y. Toda (北大院工): A multi pulse optical study on anomalous nonequilibrium polarization dynamics above T_c in organic superconductors, *International Conference of Superstripes 2019*, Ischia, Italy, June 23–29 (2019).
- II-2 中川紘一(北大院工), 佐藤貴裕(北大院工), 土屋聡(北大院工), 山田順一, 戸田泰則(北大院工): κ 型有機超伝導体の T_c 以上で現れる特異的偏光応答のスペクトル分解特性, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 岐阜, 9 月 10–13 日 (2019).
- IV-1 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 田原圭四朗, 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: 非対称ジチオレン金属錯体が発現する可視光・近赤外領域における協奏的エレクトロクロミック挙動の解明, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17 日 (2019).
- IV-2 A. Aoi, K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), T. Kadoya, J. Yamada: Unsymmetrical Platinum Dithiolene Complexes Coordinated by 4-4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridine Exhibiting Concerted Phenomena Between Electronic Absorption and Electrochemical Properties, *The 20th RIES-Hokudai International Symposium*, Sapporo, Japan, December 2 (2019).
- IV-3 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Hori, C. Tomota, A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大院環境化学), N. Tamaoki (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研), and J. Yamada: Electrochromic Properties of Thin Film Devices Based on Unsymmetrical Platinum(II) and Gold(III) Complexes Coordinated by Pyridine and Dithiolene Ligand Derivatives, *The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, Sapporo, July 21 (2019).
- IV-4 A. Hori, K. Kubo, T. Kadoya, J. Yamada: Crystal Structures and Physical Properties of Unsymmetrical [(N-N)Pt(S-S)] Type Complexes with Long Alkyl Groups, *The 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets*, Portugal, September 23 (2019).
- IV-5 久保和也: “AuCNS₂,” 錯体化合物事典, 朝倉書店, 25 (2019).
- IV-6 久保和也: 非対称型ジチオレン金属錯体を用いたエレクトロクロミック材料の開発, はりま産学交流会創造例会, 兵庫, 8 月 23 日 (2019).
- V-1 R. Ochi (高知大理), S. Noro (北大院環境化学), K. Kubo, T. Nakamura (北大院環境化学), “A Zn(II) metal-organic framework with dinuclear [Zn₂(N-oxide)₂] secondary building units,” *Dalton Trans.* **48**, 6314–6318 (2019).
- VI-1 M. Sadahiro, K. Kubo, T. Kadoya, R. Kato (理研), J. Yamada: Structural Features of Cation Radical Salts Constructed by Donor-Type Nickel Dithiolene Complexes with Fused Cycloalkane Rings and Their Physical Properties, *7TH ASIAN CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY*, Malaysia, October 16 (2019).
- VII-1 T. Kadoya, R. Oki, Y. Kiyota (東工大物質理工学院), Y. Koyama, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Mori (東工大物質理工学院), J. Yamada, “Transport Properties of Molecular Conductors (BSBS)₂XF₆ (X = As, Sb, and Ta): Investigation of Intermolecular Transfer Integrals in the Radical-Cationic State of BTBT-Type Semiconductors,” (Supplementary

- Cover Art) *J. Phys. Chem. C*, **123**, 5216–5222 (2019).
- VII-2 角屋智史：非 TTF 系電子ドナーに基づくモット絶縁体(BEDT-BDT)PF₆, 有機固体若手の会 2019 冬の学校, 伊東, 12 月 5–6 日 (2019).
- VIII-1 T. Tanimura, H. Tajima, A. Ogino, Y. Miyamoto, T. Kadoya, T. Komino, “Accumulated Charge Measurement Using a Substrate with a Restricted-Bottom-Electrode Structure” *Org. Electron.* **74**, 251–257 (2019).
- VIII-2 谷村利精, 荻野晃成, 宮本裕太, 角屋智史, 小蓑剛, 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法による電荷注入障壁測定, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17–20 日 (2019).
- VIII-3 下元純, 荻野晃成, 田島裕之, 小蓑剛, 谷村利精, 角屋智史, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工)：蓄積電荷測定法による金属/フタロシアニン界面の電荷注入障壁測定, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17–20 日 (2019).
- VIII-4 大村祐一, 宮本裕太, 田島裕之, 小蓑剛, 谷村利精, 下元純, 角屋智史, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工)：蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電荷注入障壁測定, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17–20 日 (2019).
- IX-1 K. Tahara, Y. Ashihara, T. Higashino (産総研), Y. Ozawa, T. Kadoya, K. Sugimoto (JASRD), A. Ueda (熊本大), H. Mori (東大物性研), M. Abe, “New π -extended catecholate complexes of Pt(II) and Pd(II) containing a benzothienobenzothiophene (BTBT) moiety: synthesis, electrochemical behavior and charge transfer properties,” *Dalton Trans.* **48**, 7367–7377 (2019).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

堀葵：非対称型金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料の開発

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(令和元年度)
研究課題 ドナー型ジチオレン金属錯体を用いた分子性導体の作製
研究者 貞廣衛
- 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 兵庫県立大学特別研究助成金(令和元年度) 先導研究(B)
研究課題 電界効果トランジスタを応用した全固相型金属錯体エレクトロクロミックデバイス開発

- 研究代表者 久保和也
- 5 兵庫県立大学研究設備・機器高度化事業
研究課題 熱分析装置整備
研究代表者 久保和也
- 6 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和元年度) 展開研究 B 課題番号：20194019
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
- 7 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和元年度) 基盤共同研究 課題番号：20191025
研究課題 電界効果トランジスタを応用した全固相型金属錯体エレクトロクロミックデバ
イス開発
研究代表者 久保和也
- 8 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
- 9 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
- 10 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 分子性導体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