

I 新しい TTP ドナーを用いた有機分子性導体の開発

Development of organic molecular conductors based on new TTP donors

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

新しい TTP ドナーの合成に成功し、以下の研究を行った。

- (1) ビス(メチルチオ)基をもつ TTP ドナー(MTDT-TTP)を用いた分子性導体の構造と物性
- (2) ジエチル置換 TTP ドナー(DEDT-DH-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
Yamada, J., Kadoya, T., Kubo, K.

- (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る BDH-TTP が高移動度(2.03

cm²/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 型半導体の合成を成し遂げ、これらを活性層とした OFET を作製し、特性評価を行った。

- (2) 非対称な分子構造をもつ有機半導体群は、特徴的な二分子層膜や大面積に均一な単結晶性膜を作製しやすい性質が報告されている。本研究では、非対称有機半導体として Br-BTBT-C₄ を合成し、その構造とトランジスタ特性を評価するとともに、ハロゲン原子が分子配列に与える効果を明らかにした。

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に基づく 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、中心金属に白金、金、パラジウムをもち、電気化学的に安定な非対称型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。スピコート法により ITO 基板上に作製したこれらの錯体薄膜は、配位子-配位子間電子遷移 (LLCT) に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LLCT 準位間のエネルギーは配位子と金属イオンの組み合わせを変えることにより調整が可能である。このような非対称型金属錯体をもつ特性を生かし、金属酸化物や有機高分子 EC では難しかった EC 挙動の色調調整に成功した。

V アルキルチオ基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移

Structural phase transitions induced by unsymmetrical metal-dithiolene complexes with alkylthio groups

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材料として開発した非対称型金属錯体は、分子内にジチオレン配位子とピリジン系配位子からなる平面的な π 電子系と構造的自由度が高いアルキルチオ基をもつ。この非対称型金属錯体の構造的特徴を生かし、新たな金属錯体液晶材料の開発を行った。分子内に炭素数が 5 から 12 のアルキルチオ基をもつ非対称型金属錯体について示差走査熱量分析を行ったところ、炭素数により様々な熱的構造相転移を起こすことがわかり、新たな金属錯体液晶開発の端緒を得た。

VI 非対称型ジチオレン金属錯体を用いたスピンラダー結晶の開発

Development of spin-ladder structures based on unsymmetrical metal dithiolene complexes

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

スピン鎖が複数本並んだスピンラダー系は、ホールをドープすることにより超伝導の出現が予測され注目を集めている。我々は、2,2'-ビピリジンに二つの *t*-ブチル基を導入した配位子とテトラシアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつ白金(II)錯体を電解酸化することにより、two-leg ladder 系の分子配列の構築を目指した。

VII Mn/Cr オギザレート錯体と超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド結晶の構築

Development of organic/inorganic hybrid crystals based on Mn/Cr oxalate complexes 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、Mn/Cr オギザレート錯体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、結晶溶媒を含まない安定な複合結晶作製手法の確立を目指した。本研究では、[18]crown-6 骨格にシクロヘキサン部位を導入した *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6 を新たに合成し、[(*m*-fluoroanilinium⁺)(*trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6)][Mn(II)Cr(III)(oxalate)₃²⁻]を溶液拡散法により作製した。単結晶 X 線構造解析を行った結果、クラウンエーテルに導入したシクロヘキサン部位が[Mn(II)Cr(III)(oxalate)₃²⁻]の空隙を埋めるように分子が配向し、溶媒を含まない安定な複合結晶が得られていることがわかった。クラウンエーテルの修飾により安定な有機/無機複合結晶を作製できることを明らかにし、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。

VIII 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.

当研究室では、これまでに BEDT-BDT という非 TTF ドナー分子を用いて、二次元モット絶縁体 θ (BEDT-BDT)PF₆を開発し、その構造と基礎物性を報告した。この物質はスピン液体の可能性があるが、バンド幅は 308 meV、反強磁性相互作用が $J=7.5$ K と分子間相互作用が小さい。本研究では分子間相互作用の向上を目指して、BEDT-BDT のセレン類縁体である BEDT-BDS を設計・合成し、分子性導体の開発を行った。これを用いて、分子性導体(BEDT-BDS)PF₆ の作製に成功し、構造と物性評価を行った。

IX 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きた。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。この手法を用いて、代表的な p 型半導体である C8-BTBT と金電極の電荷注入障壁を評価した。

X 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、特徴的なヒステリシスループを実現した。今後はこれを用いて、メモリデバイスとしての応用に展開する。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Wada (都立大院理), S. Nikaido (阪市大院理), H. Yoshino (阪市大院理), J. Yamada, T. Kodama (都立大院理), K. Kikuchi (都立大院理): Crystal Structures and Physical Properties of Charge-Ordered Conductor β -(MTDT-TTP)₂BF₄, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 164–169 (2021).
- I-2 鈴木拳士(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): エチル基が置換した 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 101 春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
- II-1 S. Tsuchiya (北大院工), T. Mertelj (ヨーージェフ・ステファン研究所), D. Mihailovic (ヨーージェフ・ステファン研究所), J. Yamada, Y. Toda (北大院工): Ultrafast Carrier Dynamics in an Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br by Spectrally Resolved Pump-Probe Spectroscopy, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 2299–2303 (2020).
- III-1 T. Kadoya, S. Mano, A. Hori, K. Tahara, K. Sugimoto (高輝度光科学研究センター), K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada: Steric Effect of Halogen Substitution in an Unsymmetrical Benzothienobenzothiophene Organic Semiconductor, *Org. Electron.* **78**, 105570–1–4 (2020).
- IV-1 久保和也, 堀葵, キムユナ(北大電子研): エレクトロクロミック材料, 公開特許 特願 2021-51935(申請中).
- V-1 荒田園巳, 井上智仁, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 脱プロトン化した 2-フェニルピリジンとビス(アルキルチオ)-TTF-ジチオレン配位子をもつ非対称型金(III)錯体の構造相転移, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
- VI-1 弓野瑞季, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とジチオレン配位子をもつ平面四配位型非対称白金錯体の電子状態と伝導材料への応用, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19 日–22 日(2021).
- VII-1 K. Kubo, M. Yoshitake (北大院環境化学), N. Hoshino (東北大多元研), S. Noro (北大院環境化学), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大院環境化学): Stable Ferromagnetic Crystal of Two-Dimensional Manganese-Chromium Oxalate with Supramolecular Cation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1670–1675 (2020).
- VIII-1 T. Kadoya, S. Sugiura (東北大金研), K. Tahara, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Sasaki (東北大金研), K. Takimiya (理研・東北大院理), J. Yamada: Two-Dimensional Radical-Cationic Mott Insulator Based on an Electron Donor Containing Neither Tetrathiafulvalene nor Tetrathiapentalene Skeleton (Front Cover Art 採択, Hot Articles 選出), *CrystEngComm.* **22**, 5949–5953 (2020).
- VIII-2 角屋智史, 東野寿樹(産総研), 杉浦栞理(東北大金研), 久保和也, 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研・東北大院理), 山田順一: 非 TTF 系ドナーを用いた二次元モット絶縁体 θ -(BEDT-BDT)PF₆, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–25 日(2020).
- IX-1 下元純, 角屋智史, 谷村利精, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工), 小簗剛, 田島裕之: 蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電荷注入障壁測定, 分子科学会オンライン討論会, 9 月 14–17 日(2020).
- X-1 K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa (群馬大院理工), Y. Ozawa, H.

- Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), Y. Haruyama (兵庫県大高度研), M. Abe: Immobilizing a π -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO₂ Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance (Supplementary Cover Art 採択), *Inorg. Chem.* **59**, 17945-17957 (2020).
- X-2 T. Ikeda, K. Tahara, T. Kadoya, H. Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), S. Yasuno (高輝度光科学研究センター), Y. Ozawa, M. Abe: Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO₂ Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer (Supplementary Cover Art 採択), *Langmuir*, **36**, 5809–5819 (2020).
- X-3 池田貴志, 田原圭志朗, 角屋智史, 小澤芳樹, 阿部正明: フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発, 錯体化学会第70回討論会, オンライン開催, 9月28–30日(2020).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

弓野瑞季: 非対称型金属錯体を用いた新規分子性導体の開発

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
研究代表者 山田順一
- 2 令和2年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究B
研究課題 分子間相互作用の変調に基づく有機 π 電子化合物の新物性・新機能性開拓
研究代表者 山田順一
- 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 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和2年度) 展開研究B 課題番号: 20204014
研究課題 色調調整可能な非対称金属錯体を導入した全固相型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 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和2年度) 基盤共同研究 課題番号: 20201048
研究課題 非対称型金属錯体を用いた液晶性エレクトロクロミックデバイスの開発
研究代表者 久保和也
- 6 日本学術振興会科学研究費補助金(令和2～4年度) 若手研究 課題番号: 20K15356
研究課題 電荷を有するトランジスタ分子の分子間相互作用の実験的評価と分子軌道計算への応用
研究代表者 角屋智史
- 7 公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団(令和2年度)

研究課題 ベンゾチオフェン系分子性導体の熱電特性：カルコゲン元素に基づくフォノン効果の検証

研究代表者 角屋智史

8 公益財団法人木下記念事業団(令和2年度)

研究課題 有機分子性導体に基づく有機熱電化合物の開発と化学的フォノン制御

研究代表者 角屋智史