

Functional Materials II

機能性物質学 II

I 有機半導体における等方的三次元相互作用の発現と トランジスタ特性

Development of isotropic three-dimensional interaction in organic semiconductor
and transistor characteristics

山田順一・久保和也
Yamada, J., Kubo, K.

有機半導体における三次元的相互作用の発現を目指して、分子の長軸方向の片側末端にそれぞれ硫黄原子と酸素原子を導入した TP-BT と P-BT の合成を成し遂げた。両者の結晶構造ではヘリングボーン型の二次元層が見られ、さらに TP-BT では二次元層間にも層内に匹敵する重なり積分が見積もられたことから、等方的な三次元相互作用が示唆された。TP-BT と P-BT を用いたトップコンタクト型トランジスタを作製し、移動度と接触抵抗の膜厚依存性を調べたところ、膜厚が増すにつれて P-BT の移動度は減少し、接触抵抗は増加したが、TP-BT の移動度と接触抵抗はほとんど変化しなかった。この結果は、三次元的電子構造の構築はアクセス抵抗の抑制をもたらすことを意味する。

II 有機トランジスタ分子に基づく分子性導体の構造と物性

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

山田順一・久保和也
Yamada, J., Kubo, K.

ベンゾチオフェン誘導体は高移動度有機半導体として知られている。一方、当研究室ではベンゾチオフェン誘導体である BEDT-BDT をドナー成分とした二次元モット絶縁体(BEDT-BDT)PF₆の開発に成功している。この物質はスピン液体の可能性はあるが、バンド幅が 308 meV、反強磁性相互作用が $J=7.5$ K であるため分子間相互作用は小さいと考えられる。そこで、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 を合成し、(BEDT-BDS)PF₆の作製に成功した。(BEDT-BDS)PF₆は(BEDT-BDT)PF₆と同型構造であった。しかし、強束縛近似に基づく分子軌道計算からは、一次元のフェルミ面が算出された。これは、セレン置換により N 字型分子構造の屈曲度合いが増加し、そのため分子間の S...S コンタクトに変化が生じたためと解釈できる。

Ⅲ 新しい BEDT-TTF 塩の構造と物性

Structural and physical properties of new BEDT-TTF salts

山田 順一
Yamada, J.

トリス(オキサラト)ガリウムアニオンとトリス(オキサラト)イリジウムアニオンを用いて 6 種類の新しい BEDT-TTF 塩の作製に成功した。これらのうち、 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·guest (guest = PhF, PhCl) は金属的挙動を示す一方、 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·guest (guest = PhBr, PhI) はそれぞれ 3.0 K (PhBr) と 2.4 K (PhI) で超伝導転移を示すことを見出した。また、pseudo- κ -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ir(C₂O₄)₃]·PhCN は半導体的挙動を示し、 β'' -(BEDT-TTF)₅Ir(C₂O₄)₃·EtOH は金属-絶縁体転移を示すことを明らかにした。

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・山田 順一
Kubo, K., 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。スパインコート法により 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、数種の非対称型金属錯体を合成することで、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., 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および粉末X線回折測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、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パラジウム錯体を用いた 分子性導体の開発

Development of molecular conductors based on unsymmetrical metal dithiolene complexes

久保和也・山田順一
Kubo, K., Yamada, J.

2,2'-ビピリジンとテトラチアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつパラジウム(II)錯体を様々なアニオン(BF_4^- , ClO_4^- , GaCl_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , TaF_6^-) 存在下電解酸化することにより、アニオンのサイズにより構造や錯体の酸化数が異なる様々な単結晶を作製することに成功した。分子性導体の構造および物性制御がアニオンの種類により変化することは知られていたが、非対称型金属錯体ドナーを構成分子とする分子性導体において、アニオンサイズを変化させて単結晶を得られた初めての例であり、分子性導体の新たな設計指針を提案することができた。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Nishimoto(兵庫県大院工), T. Kadoya(甲南大理工), R. Miyake, T. Oda, J. Nishida(兵庫県大院工), K. Kubo, H. Tajima, T. Kawase(兵庫県大院工), J. Yamada, "An isotropic three-dimensional organic semiconductor 2-(thiopyran-4-ylidene-1,3-benzodithiole (TP-BT): asymmetric molecular design to suppress access resistance(Cover Picture 採択)," *CrystEngComm*. **24**, 5562–5569 (2022).
- I-2 西本拓史(兵庫県大院工), 角屋智史(甲南大理工), 三宅力優, 小田丈志, 西田純一(兵庫県大院工), 久保和也, 田島裕之, 川瀬毅(兵庫県大院工), 山田順一: 等方性3次元有機半導体TP-BTの合成と薄膜トランジスタ特性, 第16回分子科学討論会2022横浜, 横浜, 9月19-22日(2022).
- II-1 T. Kadoya(甲南大理工), M. Shishido, S. Sugiura(東北大金研), T. Higashino(産総研), K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki(東北大金研), J. Yamada, "Crystal Structures and Conducting Properties of Mott Insulator (BEDT-BDS)PF₆: Selenium Substitution Effect in the Parent (BEDT-BDT)PF₆," *Chem. Lett.* **51**, 683–686 (2022).
- III-1 T. J. Blundell(ノッティンガム・トレント大), A. L. Morrill(ノッティンガム・トレント大), E. K. Rusbridge(ノッティンガム・トレント大), L. Quibell(ノッティンガム・トレント大),

- J. Oakes(ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), S. Imajo(東大物性研), T. Kaday(甲南大理工), J. Yamada, S. J. Coles(サウサンプトン大), J. Christensen(サウサンプトン大), L. Martin(ノッティンガム・トレント大), “Molecular Conductors from bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene with tris(oxalate)gallate and tris(oxalate)iridate,” *Mater. Adv.* **3**, 4724–4735 (2022).
- IV-1 【公開特許】久保和也・キムユナ(北海道大学電子研)・堀葵、エレクトロクロミックデバイス、特開 2022-149675
- V-1 荒田園巳, キムユナ (宇都宮大工), 星野哲久 (新潟大院自然科学), 角屋智史 (甲南大理工), 芥川智行 (東北大多元研), 山田順一, 久保和也: 電子ドナー/アクセプター配位子からなる非対称型金(III)錯体が示す熱的構造相転移, 第16回分子科学討論会, 横浜, 9月19-22日(2022).
- V-2 S. Arata, Yuna Kim (宇都宮大工), Norihisa Hoshino (新潟大院自然科学), K. Tahara (香川大工), K. Takahashi (北大電子研), T. Kadoya (甲南大理工), T. Inoue, T. Nakamura (北大電子研), T. Akutagawa (東北大多元研), J. Yamada, K. Kubo “Unique Thermal Structural Phase Transitions Exhibited by Unsymmetrical Organometallic Gold(III)-Dithiolene Complexes with Pentylthio and Hexylthio Groups,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **26**, e202300017 (2023).
- VI-1 望月理美, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とTTF骨格を含むジチオレン配位子が結合した非対称平面4配位型パラジウム(II)錯体の合成とラジカルカチオン塩の結晶構造, 日本化学会第103回春季年会, 野田, 3月22-25日(2023).

物質科学専攻

博士前期課程

荒田園巳: アルキルチオ基の導入による非対称型金属錯体の構造相転移制御

科学研究費補助金等

- 令和4年度特別研究プロジェクト推進事業 重点プロジェクト研究
 研究課題 有機エレクトロニクスを指向した材料開発と素子応用
 研究代表者 梅山有和(工学研究科)
 研究分担者 山田順一・久保和也
- 令和4年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究B
 研究課題 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
- 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和4年度) 展開研究B 課題番号: 20224012
 研究課題 非対称型ジチオレン金属錯体が発現する機能複合化と電子デバイスへの応用展開
 研究代表者 久保和也
- 公益財団法人村田科学技術振興財団第38回(2022年度)研究助成 課題番号: M22 助自 030
 研究課題 非対称型金属ジチオレン錯体を用いた新規液晶性マルチカラーエレクトロクロミック材料開発
 研究代表者 久保和也