構造柔軟性を有する含硫黄半導体高分子の開発とフレキシブルデバイスへの応用

関西学院大学 理学部 化学科 秋吉 亮平

1. 研究背景

シリコンに代表される半導体材料は、現 代のエレクトロニクスの根幹を支える重要 な材料群である。一方で、現行の無機化合 物から構成される無機半導体は、高いキャ リア移動度や優れた熱·化学的安定性を有す る反面、構造が硬く脆いため応用範囲や加 工成形プロセスに制約がある。近年では、 これら無機半導体に代わる新たな半導体材 料として、ポリアセチレンやペンタセンを 用いた有機半導体が注目を集めている。有 機半導体は、高い設計の自由度のため"構造 柔軟性"や"溶液プロセスへの適性"を容易に 付与することが可能であり、これらの特徴 を活かしてフレキシブルデバイスやウェア ラブルデバイス、半導体インクなど、無機 半導体では実現不可能な応用が実証されて いる。しかしながら、既存の有機半導体の 大半は、分子間のホッピングにより電荷キ



図 1. 従来までの半導体材料と申請者が 独自に開発した半導体材料

ャリアが移動するため、電荷キャリアの非局在化に基づいたバンド伝導を示す無機半導体 に比べて移動度が低い(図1)。もし、高いキャリア移動度を示す無機半導体に対して、有 機半導体のような構造柔軟性を付与することができれば、応用範囲や加工成形プロセスに 新たな選択肢をもたらすが、現状そのような材料は皆無である。

2. 研究目的

本研究課題では、無機半導体の高いキャリア移動度と有機半導体の構造柔軟性の両方を 併せ持つ革新的な半導体材料の創出を目指す。具体的には、申請者が独自に開発した、金属 と含硫黄配位子から構成される有機-無機ハイブリッド(含硫黄配位高分子)を物質基盤と して、高いキャリア移動度と融解挙動や弾性特性等の構造柔軟性を兼ね備えた半導体配位 高分子材料を創成する。更に、構造柔軟性を活用し、フレキシブルな半導体デバイスの開発 へと展開していく。

3. 方法

本研究では、含硫黄配位子として高い設計の自由度を有する ベンゼンチオール誘導体(HSPh)を採用した。置換基として種々 の長さのアルコキシ基を導入した HSPhOCⁿ配位子(図2)を合 成し、鉛二価イオンまたはカドミウム二価イオンを用いて含硫 黄配位高分子を合成した。単結晶 X 線回折測定を行った後、示 差走査熱量測定および温度可変粉末 X 線回折測定により、相転 移挙動の評価を行った。また、紫外可視近赤外分光測定、時間 分解マイクロ波伝導測定を用いて、半導体特性を評価した。



図 2. HSPhCn 配位子の 化学構造.

4. 結果と考察

<鉛二価イオンから構成される含硫黄半導体配位高分子>

硝酸鉛と4-×トキシベンゼンチオ ール (HSPhOC₁)をアセトン–水混合 溶媒中で 80° C、48 時間加熱するこ とで、黒色板状結晶を得た。単結晶 X線回折測定の結果、得られた化合 物は [Pb(SPhOC₁)₂]の組成を持つ新 規配位高分子(以下 KGF-34-C₁と表 記する)であることが明らかになっ た。KGF-34-C₁は、単斜晶系 *P2/n*で 結晶化しており、 [PbS₆]の 6 配位八 面体構造を形成していた。また、6 配 位八面体型が陵共有によって連結 することで、二次元レイヤー構造を 形成していた(図 3)。二次元レイヤ



図 3. KGF-34 の結晶構造. (a)(c) 6 配位八面体構造. (b)(d) 二次元レイヤー構造

ー構造中には、PbS 無機構造が存在していた。

紫外可視近赤外分光測定の結果、KGF-34-C₁は 1.64 eV のバンドギャップを有しており、 可視光吸収を示すことが明らかになった(図 4ab)。時間分解マイクロ波伝導測定から、KGF-34-C₁は $\Phi\Sigma\mu$ (Φ :量子収率、 $\Sigma\mu$:電子とホールの移動度の和)の最大値は 1.4×10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ を示し、高い光伝導度を示すことが明らかになった(図 4c)。この値は、これまでに報 告された含硫黄配位高分子の中で最も高い値である。また、第一原理計算の結果、KGF-34-C₁は結晶構造中の PbS 無機構造が高い光伝導性(バンド伝導)の発現に寄与していること が示唆された(図 4d)。本研究では、結晶構造中に PbS 無機レイヤーを構築することで、無 機半導体のようにバンド伝導を示す半導体配位高分子の開発に成功した。本研究成果は、 The Royal Society of Chemistry の *Journal of Materials Chemistry C* に掲載された。



図 4. KGF-34-C₁の半導体特性. (a) 拡散反射紫外可視近赤外分光スペクトル. (b) Tauc plot. (c) 時間分解マイクロ波伝導測定. (d) 第一原理計算の結果.

続いて、液晶性の発現を目指して、より長いアルコキシ基を導入した含硫黄配位子 (HSPhOC₄およびHSPhOC₆)と鉛二価イオンを用いて配位高分子(KGF-34-C₄,C₆)を合成 した。単結晶X線構造解析の結果、KGF-34-C₄およびC₆はKGF-34-C₁と同様に二次元レイ ヤー構造を形成していることが明らかになった。構造柔軟性(相転移挙動)を評価するため、 示唆走査熱量測定および温度可変粉末X線回折測定、偏光顕微鏡観察を行った。KGF-34-C₄ は昇温するにしたがって、結晶-結晶相転移を示し、バンドギャップも併せて変化している ことが明らかになった。一方、KGF-34-C₆を加熱したところ、約140°Cで液晶相転移を示し、 液晶性含硫黄半導体配位高分子の合成に成功した。また、時間分解マイクロ波伝導測定およ び第一原理計算の結果、KGF-34-C₄、C₆はバンド伝導に基づく高い光伝導性を示すことが示 唆され、構造柔軟性(液晶特性)と高いキャリア移動特性を兼ね備えた含硫黄半導体配位高 分子の創出に成功した。今後は、液晶性を利用した電子デバイスの作製へと展開していく。

<カドミウム二価イオンから構成される含硫黄半導体配位高分子>

カドミウム二価イオンとメトキシベンゼンチオールをオートクレーブ中で加熱すること で3種の含硫黄配位高分子(KGF-29,30,31)を合成した。単結晶X線構造解析の結果、KGF-29,30,31はいずれも一次元鎖構造を形成しており、その構造内にはCdSナノワイヤー構造 が存在していた。興味深いことに、配位子上のメトキシ基の位置によって、一次元鎖の集積 様式が大きく異なってい た。の位にメトキシ基を持 つ KGF-29 では孤立した一 次元鎖構造を形成してい たのに対して、m位にメト キシ基を持つ KGF-30 では 二本、p位にメトキシ基を 持つ KGF-31 では三本の一 次元鎖が集合し構造を形 成していた(図5)。KGF-30 および KGF-31 の一次元鎖 間では、テトラチアフルバ レンなどの分子性導体に おいてしばしば見られる 硫黄 – 硫黄相互作用が働



いていた。紫外可視近赤外分光測定の結果、得られた化合物はいずれも 3.0 eV 以上の広い バンドギャップを有しており、紫外光吸収を示した。時間分解マイクロ波伝導測定を用いて、 光伝導性を評価したところ、三本の一次元鎖が集合した KGF-31 が高いキャリア輸送能なら びに長いキャリア寿命を示すことがわかった。分子性導体では、分子間の硫黄-硫黄相互作 用が物性発現の重要な役割を担っており、KGF-31 においても鎖間の硫黄-硫黄相互作用が キャリアの非局在化を促進していると予想される。また、第一原理計算より、結晶構造中に 形成された CdS 無機構造が電子輸送に寄与していることが示唆され、CdS-CP は n 型半導体 として利用可能であることが期待される。本研究では、メトキシ基の位置を変更することで、 CdS 無機構造のエンジニアリングに成功した。尚、本研究成果は、The Royal Society of Chemistry の *Chemical Communications* に掲載された。現在、より長いアルコキシ基を導入し た含硫黄配位子(HSPhOC4 および HSPhOC6)とカドミウム二価イオンから成る化合物の合 成に着手しており、今後は液晶性半導体配位高分子の開発へと展開していく。

5. まとめと今後の展望

本研究では、錯体化学の技術を駆使して結晶構造中に金属-硫黄無機ネットワークを構築することで無機半導体のようにバンド伝導を示す半導体配位高分子材料の開発に成功した。更に、有機配位子骨格中に長鎖アルキル基を導入することで、液晶性半導体配位高分子の創出に成功した。一連の含硫黄半導体配位高分子は、無機半導体の高いキャリア移動特性と有機半導体の柔軟性の両者を兼ね備えた革新的な半導体材料であり、特性塗布型半導体や半導体インク等への応用に繋がると期待される。今後は、上記の特徴を活かしてデバイスの開発を行う。

謝辞

本研究を遂行するにあたりご支援をいただきました、公益財団法人 川西記念新明和教育 財団に深く感謝申し上げます。

研究成果

<学術論文(査読有)>

- <u>R. Akiyoshi</u>,* A. Saeki, K. Ogasawara and D. Tanaka,* "Impact of substituent position on crystal structure and photoconductivity in 1D and 2D lead(II) benzenethiolate coordination polymers", *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12, 1958–1964.
- A. Nishibe, <u>R. Akiyoshi</u>,* A. Saeki, K. Ogasawara, T. Tsuruoka, and D. Tanaka,* "Engineering of CdS-chain arrays assembled through S…S interactions in 1D semiconductive coordination polymers", *Chem. Commun.*, 2024, 60, 1277–1280.

<学会発表>

- <u>Ryohei Akiyoshi</u>, Daisuke Tanaka, "Polymorphism of two-dimensional photoconductive coordination polymers with lead–sulfur bond", Asian Conference on Coordination Chemistry, Thailand, February 19–22, 2024 (Invited lecture).
- <u>Ryohei Akiyoshi</u>, Daisuke Tanaka, "Engineering of CdS-chain arrays assembled through S…S interactions in 1D semiconductive coordination polymers", Asian Conference on Coordination Chemistry, United States of America, July 28–August 3, 2024.
- <u>Ryohei Akiyoshi</u>, Daisuke Tanaka, "Semiconductive nature of metal-benzenethiolate coordination polymers", Pre-Asian Conference on Molecular Magnetism, Korea, August 30, 2024 (Invited lecture).
- 〇高村駿也, 秋吉亮平, 佐伯昭紀, 田中大輔, "長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元 鉛半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価", 錯体化学会 第 74 回討論会, 岐阜, 2024年9月18-20日 (ポスター賞).