

開殻・閉殻分子固溶化による新規有機半導体デバイスの開発

立教大学理学部化学科*

横森 創

1. 序論

近年、半導体や磁気メモリなど電子デバイスが無機物から有機物に置き換える有機エレクトロニクス・スピントロニクスの研究が目覚ましく発展している。有機物は無機物に比べ軽量かつ柔軟であることから、人が身に着ける生体デバイス材料としての活用が期待されている。¹ 加えて、レアアースを始めとした希少資源が乏しい我が国ではこれにとって代わる可能性がある有機電子材料の開発研究は特に注力すべき研究分野と言える。

これまで有機エレクトロニクスの文脈から、日本では有機半導体・伝導体の物質開拓が盛んに行われてきた。有機半導体は p 型で $10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、n 型で $10^1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に迫る高移動度材料が開発されてきたが、その移動度は既存のシリコン系半導体には及ばず、さらなる高移動度を実現できる物質の開拓が求められている。移動度は当然キャリア密度を上げるか電気伝導度が向上すれば大きくなるが、FET の活性層として単に開殻種からなる有機伝導体を採用しても電場印加なしでもキャリア輸送が起こってしまう (Off 電流が高いため On/Off 比が小さい) ため FET となりえない。従って活性層に有機伝導体を採用するには、デバイス構造を工夫する必要があるが、本研究では物質開拓の面から別のアプローチを考えた。

2. 本研究の目的と課題

本研究では FET デバイス活性層の高移動度実現を目指し、有機半導体となる閉殻分子に有機伝導体となる開殻分子を混ぜることで、高移動度と FET デバイスたりえる On/Off 比を両立できるのではないかと着想した。すなわち、閉殻分子のみからなる有機半導体の FET デバイス性能を、開殻分子を任意割合で固溶化することによって構造・制御可能なのではないかと考えた。本研究ではその第一段階として、有機半導体となりえる開殻・閉殻分子の任意割合の固溶体結晶の作成とその電気輸送特性・磁気特性への影響の解明ならびに FET デバイスの作製を行うこととした。

FETデバイス性能の向上に向けた

開殻・閉殻分子の固溶化と新規な有機半導体デバイスの開発

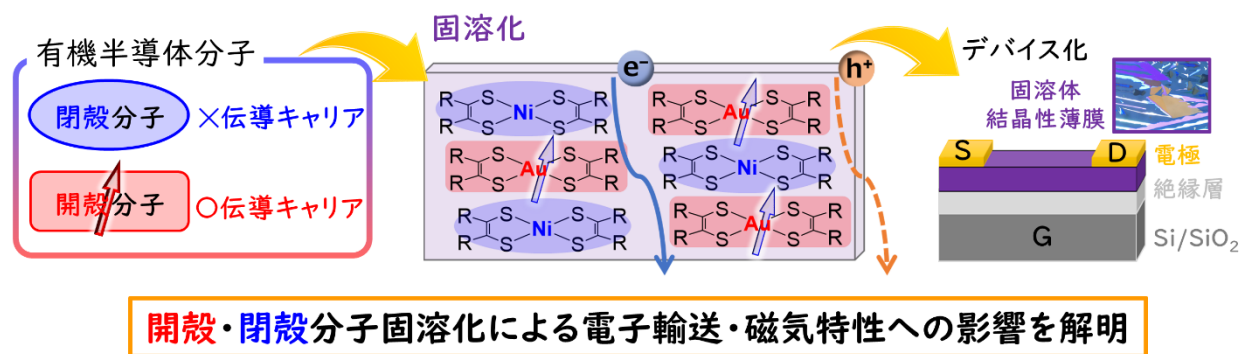


図 1. 本研究の概要

有機半導体となりえる開殻・閉殻分子の固溶体の合成にあたって大きな壁となる問題点は2つある。一般に、有機半導体となる分子種は分子軌道間相互作用を形成しやすい π 共役系分子に限定される。任意割合で固溶化するには、任意割合の溶液を作りそこから結晶化するのがもっとも単純な方法であるが、①伝導体となる π 共役系開殻分子は著しく溶解度が低い傾向がある。また、これらで固溶化するためには②開殻・閉殻分子で同じ電荷状態である必要がある。通常有機分子は閉殻分子であることが多く、ここから一電子酸化または還元することで開殻状態を作るが、この場合電荷が変わってしまう。こうした問題点から、 π 共役系開殻・閉殻分子を固溶化し、その電子物性を調べた研究は数例に限られている。^{2,3}

3. 分子設計とその物性

こうした問題点を解決し目的を達成するため、本研究では可溶性金属ジチオレン錯体に注目した。金属ジチオレン錯体は、広く非局在化した d/π 電子軌道を持ち、有機伝導体・半導体として古くから合成されてきた分子群である。本研究に対する特質すべき特徴は、中心金属を変えることによって電荷状態を変えないまま開殻・閉殻状態にできることである。具体的には、中心金属をNi, Pd, Ptとした場合は中性状態で閉殻分子となり、Auとした場合は中性状態で開殻分子となる。従って、この錯体で可溶性を付与すれば閉殻・開殻分子の可溶化が可能になりうる。

こうした観点から、右に示したジエトキシベンゼン縮環型金属ジチオレン錯体(M(4OEt))を本研究に活用することとした。この錯体系では、中心金属をNiとしたNi(4OEt)において、有機半導体として優位な分子配列であるヘリンボーン構造が見られ、溶液プロセスで薄膜形成することが可能であり、さらにFETデバイス化することで大気安定なアンバイポーラー型FET特性となること明らかとなっている。⁴また、中心金属をAuに変えたAu(4OEt)でも、Ni(4OEt)と同形構造であることが確認され、室温で 10^{-5} S/cmの伝導度と10 Kでの傾角反強磁性転移を観測した。従って、この錯体系は電子輸送特性・磁気特性、両物性において特異な性質を示すため、固溶化の可能性があることのみならず、固溶化したときの物性変調を追跡しやすいという観点からも本研究の対象物質として優れている。

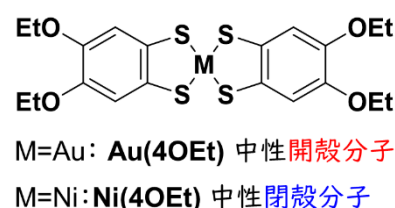


図2. 本研究の対象錯体

4. Au(4OEt)とNi(4OEt)の固溶化・組成分析

各中性錯体は既報⁴に従って合成された。得られた中性錯体をAu:Ni=9:1～1:9の整数比でジクロロメタンに完全に溶解し、そこにエタノールを体積比で1/20程度加えたのち、室温大気下で溶媒をゆっくりと蒸発させた。その結果、おおよそ0.25 mm角の板状黒色結晶が得られた。この各整数比の混合物から無作為に1つの結晶を取り、合計9個の結晶について単結晶X線構造解析を行ったところ、全ての結晶がAu(4OEt)およびNi(4OEt)と同形であり超格子に由来するブラッグ反射は観測されなかった。そこで構造最適化過程において、中心金属をNiおよびAuの静的なディスオーダーと仮定し、各原子の座標および異方性温度因子を完全に一致するように制限をかけてその比を見積もった(図3)。その結果、仕込み比と組成比は各値に

おいておおよそ一致しており、そのプロットもおおよそ線形であることが明らかとなった。従って、少なくとも無作為に選ばれた 9 つの結晶においては、仕込み比に従った任意の割合で固溶体結晶を形成していることがわかった。

次に各組成比で得られたすべての結晶が、任意割合で固溶化しているか、また単結晶内においてそれぞれの錯体のドメインが形成していないかを調査するために、任意の結晶の任意の位置の 20 カ所に対してエネルギー分散蛍光 X 線 (EDX) 分析を行った。その結果、ややばらつきはるものの EDX 測定から算出された組成比も仕込み比とおおよそ一致しており、その関係はほぼ線形であった。加えて、Au, Ni の空間分布マッピングを行ったところ、単結晶内において **Au(4OEt)** または **Ni(4OEt)** の結晶ドメインは存在せず、それぞれが均一に分布していることがわかった。従って、これらの結果からこの結晶系では任意割合で均一な固溶体結晶を形成することが明らかとなった。

Au:Ni (mol/mol)	SC-XRD	EDX
0.90:0.10	92:8	92:8
0.80:0.20	79:21	84:16
0.70:0.30	71:29	74:26
0.60:0.40	56:44	61:39
0.50:0.50	48:52	45:55
0.40:0.60	42:58	33:67
0.30:0.70	32:68	25:75
0.20:0.80	17:83	16:84
0.10:0.90	7:93	7:93

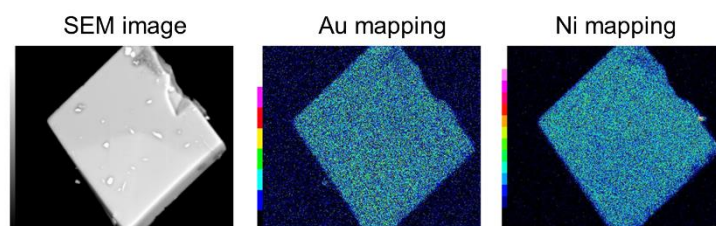
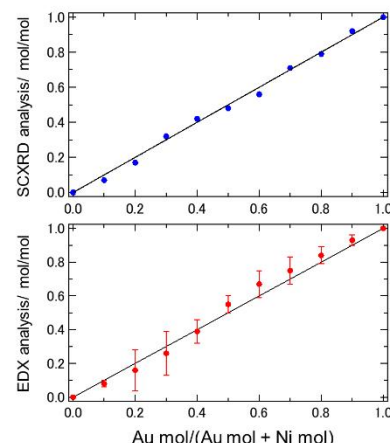


図 3. Au(4OEt)および Ni(4OEt)の仕込み比と単結晶 X 線構造解析および EDX 測定による組成比の関係 (上) と (Au:Ni=1:1)結晶 SEM 画像および Au, Ni 空間分布マッピング (下)

5. 固溶化による電気伝導性・磁性への影響

合成した固溶体結晶の室温電気伝導度測定を行った。まず、固溶体結晶の中で最も電気伝導度が高いと考えられる Au:Ni=9:1 結晶について測定した。興味深いことに、**Au(4OEt)** では室温伝導度が 10^{-5} S/cm 程度あったにも関わらず、この **Ni(4OEt)** を 10%しか混ぜていない固溶体結晶はその高い抵抗率から室温で測定限界に達していた。結晶外形からその電気伝導度を見積もると少なくとも $>10^{-7}$ S/cm であり、100 倍以上の電気伝導率の低下が観測された。従って、Ni(4OEt)のドーピングはこの系では伝導阻害剤として働いていることが明らかとなった。10%のドーピングで 100 倍以上の電気抵抗率が増加したことは、**Au(4OEt)** の時よりも off 電流が 100 倍小さくなったことを意味し、従って FET デバイス化した際に On/Off 比が有意に向上する可能性が示唆された。

次に静磁化率測定の温度依存性測定を行い、常磁性相から傾角反強磁性相への磁気相転移温度を算出した。その結果、Au:Ni=9:1, 8:2 となるごとに転移温度は 10 K から 7.5 K, 5.5 K へと低下し、また Au:Ni=7:3 の時も 2 K で磁気ヒステリシスが観測されたことから、少なくとも 2 K 以下で磁気相転移が起こっていることが示唆された。従って、固溶化比率を変えることで磁気相転移温度を段階的に調整可能であることが明らかとなった。さらに興味深いことに、

Au:Ni=99:1 結晶ではその転移温度は 9.5 K であり、このことから段階的のみならずさらに細かい連続的固溶化と相転移温度の制御が可能であることが強く示唆された。この連続的な固溶化と相転移温度の制御は、数少ない先行研究においても達成しておらず、本系の特異性を強調するものである。

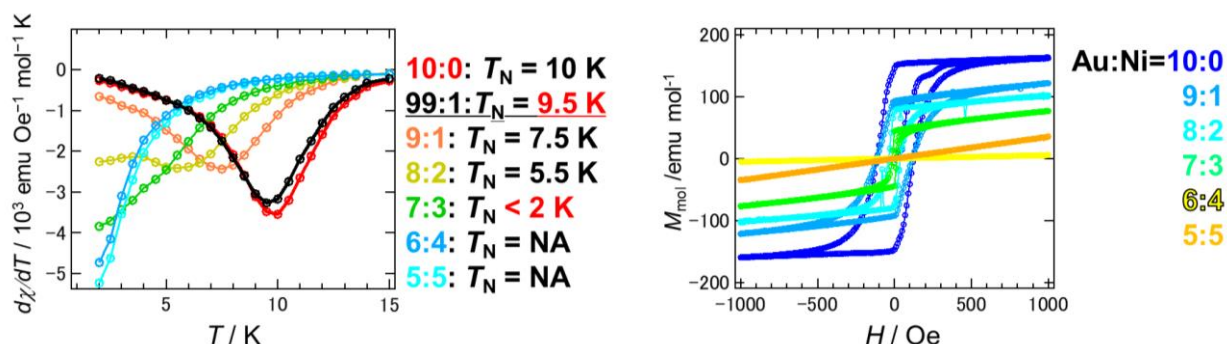


図 4. 各固溶体結晶の磁化率温度依存性の 2 K における磁場依存性

6. 固溶体の FET デバイス化の検討と今後の展望

最後にこの固溶体結晶を用いて、Si/SiO₂ 基板上に結晶性薄膜の形成を試みた。まず、下準備として基板上に絶縁膜としてパリレンCを約 30 μm 蒸着した。こののち、Au:Ni=1:1 の割合で飽和させた *o*-DCB 溶液を 100°C に温めた基板上に 2 滴たらし、ブレードコート法で薄膜結晶化を行った。しかし、結果として FET デバイス作製に十分な大きさ ($\sim 100 \mu\text{m}$) のシングルドメイン結晶の生成に至らなかった。

今後の展望として、本年度は結晶性薄膜化の形成に至らなかったため、溶媒・温度条件、掃引速度等をさらに検討することで結晶性薄膜の形成条件の検討を行う。形成に至ったのち、各整数比固溶体結晶に対して FET 特性を評価し、電場下電子輸送特性に対する開殻・閉殻分子固溶化の影響を明らかにする予定である。

8. まとめ

本研究では、可溶性金属ジチオレン錯体 Au(4OEt) および Ni(4OEt) を用いることで、開殻分子・閉殻分子からなる任意の割合で均一の固溶体結晶の合成に成功した。この固溶体結晶では、Ni を 10% 混ぜるだけで 100 倍以上に室温電気伝導度が低下することがわかり、さらに興味深いことに固溶化によって連続的に磁気相転移温度を制御・変調できることが明らかとなった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。また、EDX 測定、磁化率測定・電気伝導度測定、FET デバイス化はそれぞれ東京大学物性研究所共同利用（受け入れ担当：森初果教授および浜根大輔博士）および産業技術総合研究所の東野寿樹博士にご助力いただきました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

1. Y. Shirota, and H. Kageyama, “Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices.” *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 953–1010.
2. B. Zhou, M. Shimamura, E. Fujiwara, A. Kobayashi, T. Higashi, E. Nishibori, M. Sakata, Cui, K. Takahashi, and H. Kobayashi, “Magnetic Transitions of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)₂] and Its Alloy Systems” *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12, 3872–3873.
3. Y. Idobata, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, “Molecular Alloy with Diluted Magnetic Moments—Molecular Kondo System” *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2, 871–874.
4. M. Ito, T. Fujino, L. Zhang, S. Yokomori, T. Higashino, R. Makiura, K. J. Takeno, T. Ozaki, and H. Mori, “Ambipolar Nickel Dithiolene Complex Semiconductors: From One- to Two-Dimensional Electronic Structures Based upon Alkoxy Chain Lengths” *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 4, 2127–2134.