



第8回次世代先端デバイス研究会／
第56回SPring-8先端利用技術ワークショップ
2021/03/03 15:10～16:05

絶縁膜表面での金属錯体単分子膜の作製と 有機トランジスタへの応用

田原圭志朗

兵庫県立大学 大学院物質理学研究科
構造物性学講座(阿部研)

これまで携わってきた研究分野

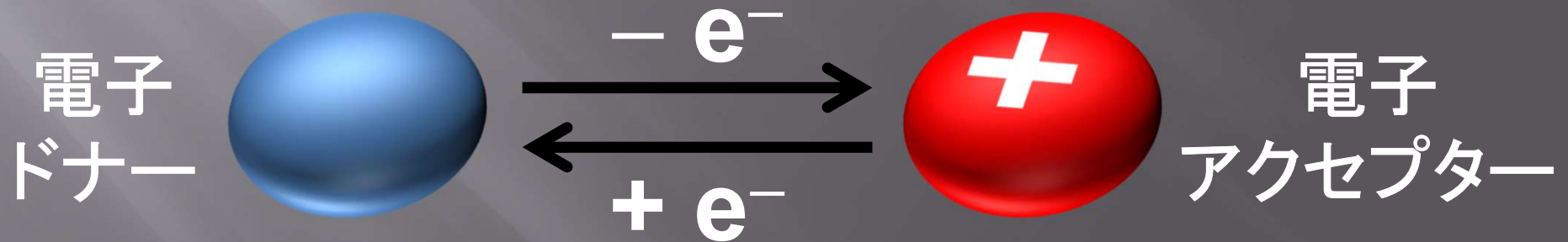
錯体化学・電気化学

配位子

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

遷移金属

これまで合成した新規化合物に含まれる元素

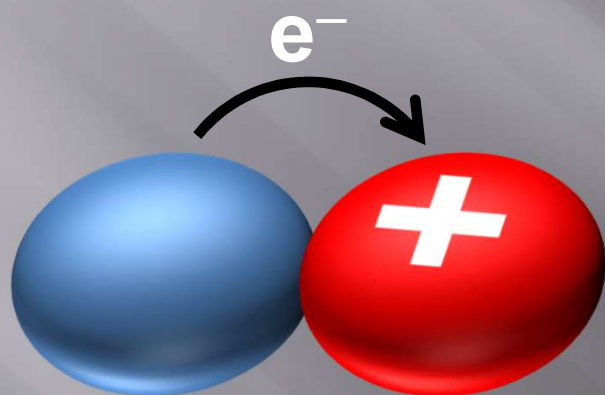


分子のレドックスを活かした機能開拓

これまでの研究概要

電子ドナーとアクセプターの組合せ

①混合原子価 分子レベル

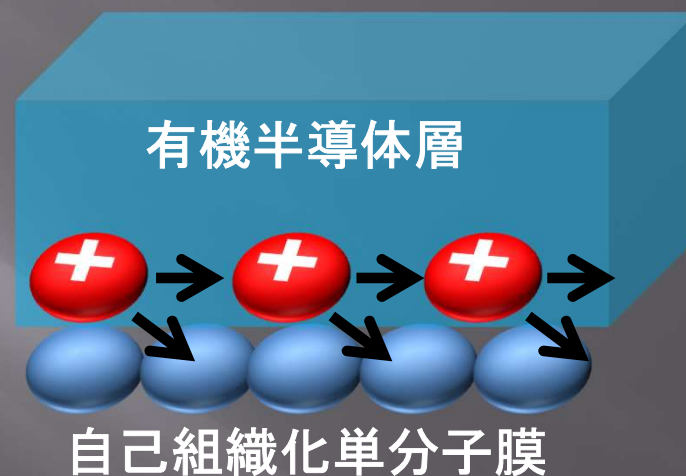


金属錯体の開発



量子セルオートマトン

②ホール輸送 バルク物性



界面の開発

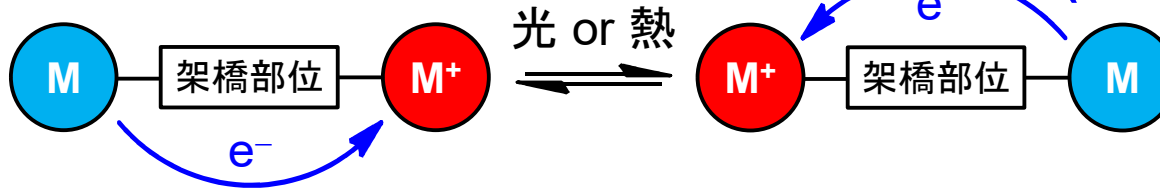


有機ランジスタ

分子設計指針: 電荷の性質を機能に繋げるには?

混合原子価化合物の特徴：電荷分布の大きな変動

酸化数の異なる2つのレドックス中心
原子価間電荷移動 (IVCT)



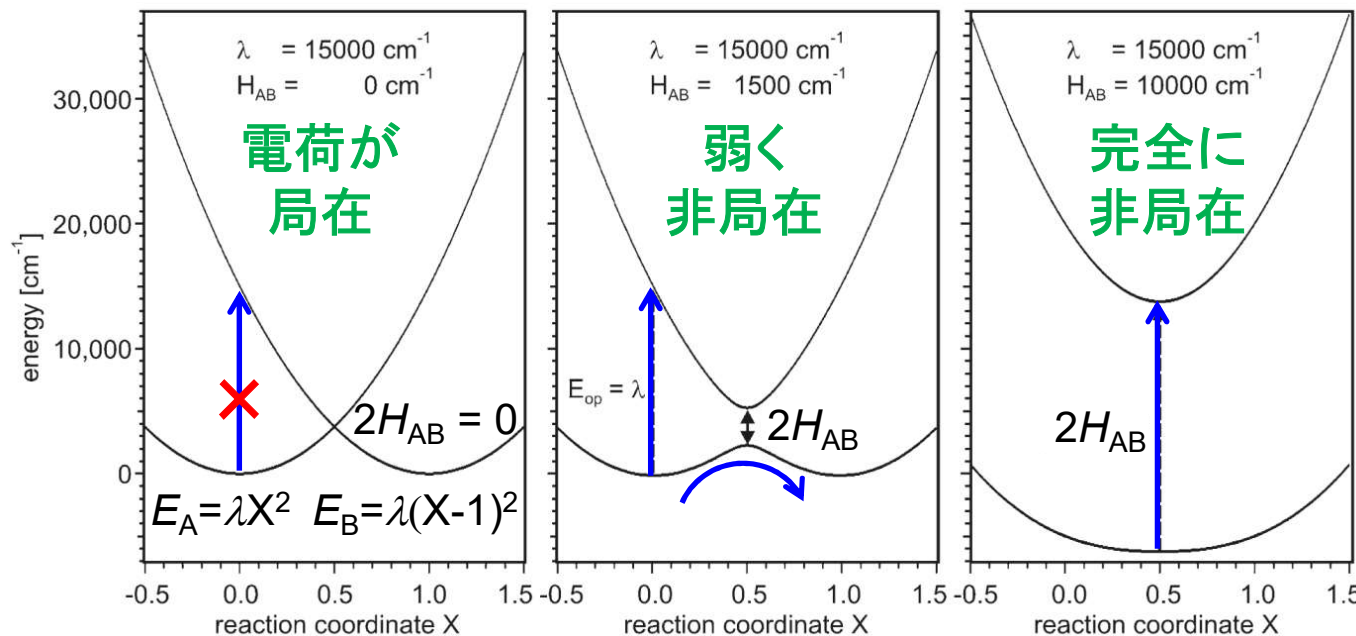
Robin-Day
Class分け

Class I

Class II

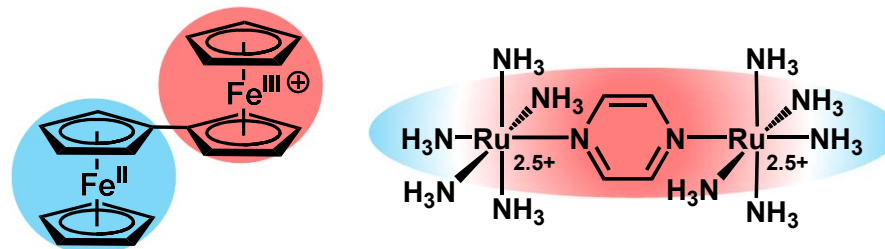
Class III

Classが上がると
 H_{AB} 増大



“トンネル”
活性化障壁を越える
前後の状態が
重ね合わせられる

電子カップリング因子: H_{AB}
再配向エネルギー: λ
自由エネルギー差: $\Delta G^0 = 0$



①混合原子価

新たな混合原子価亜種の開発

「電荷が関与する他の現象」との境界領域の開拓

プロトン応答性

組織化部位

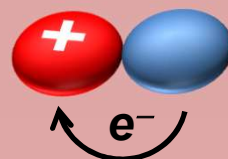
電荷 × 電荷



プロトン移動

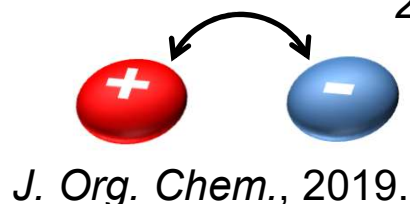
超分子
相互作用

混合原子価

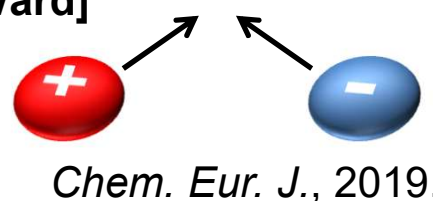


電荷分離

双性イオン化



Bull. Chem. Soc. Jpn.,
2018. [BCSJ Award]



光応答性

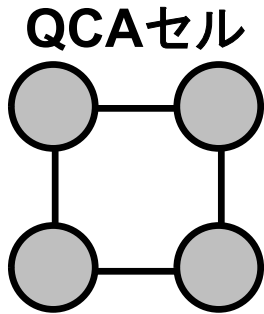
ゲストイオン応答性

外部刺激への応答部位を共有結合で導入するアプローチ

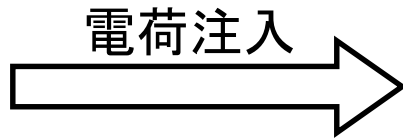
K. Tahara* and M. Abe*, *Chem. Lett.*, 2020, 49, 485-492. [Highlight Review]

量子セルオートマトン(Quantum Cellular Automata, QCA)

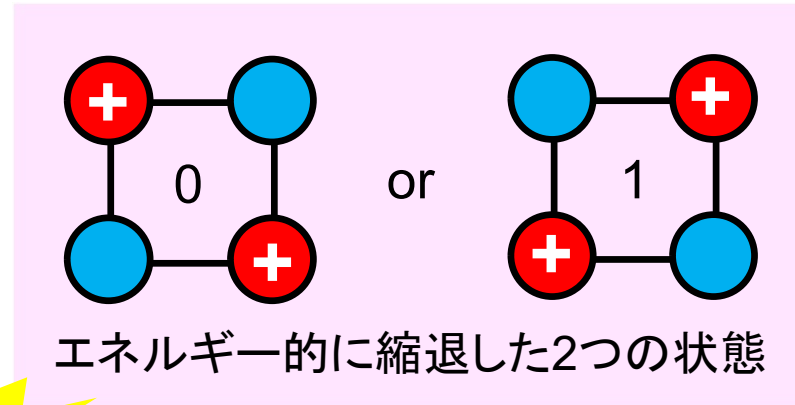
電荷配置を0、1の情報とする新しい仕組みのデバイス



QCAセル



量子ドット

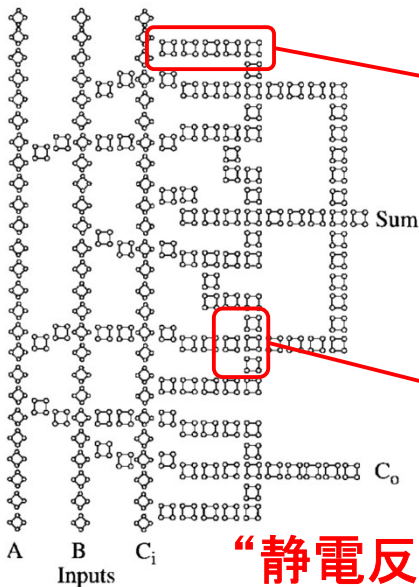


M. Macucci ed.,
Quantum Cellular Automata, 2006.

静電反発

“回路全体では電流が流れない
省エネルギーデバイス”

QCA回路



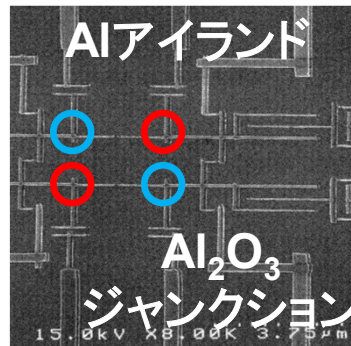
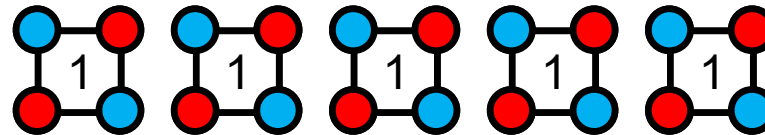
基本素子

情報伝達
ワイヤー

多数決回路

核となる動作

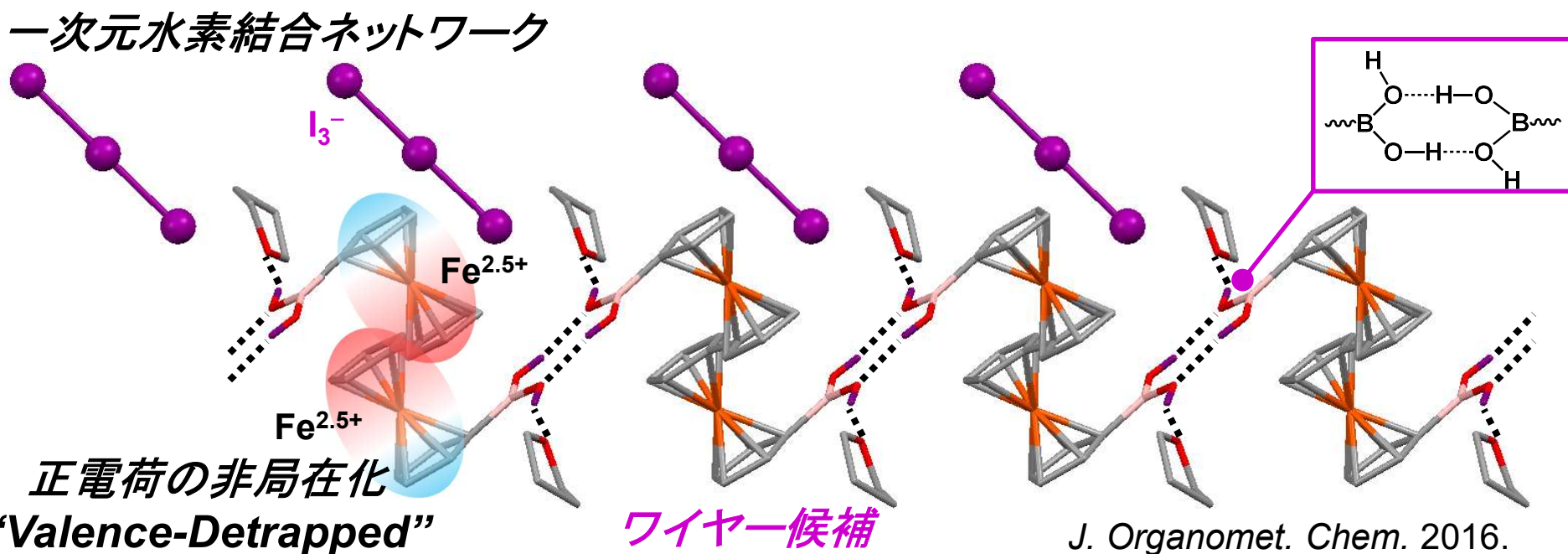
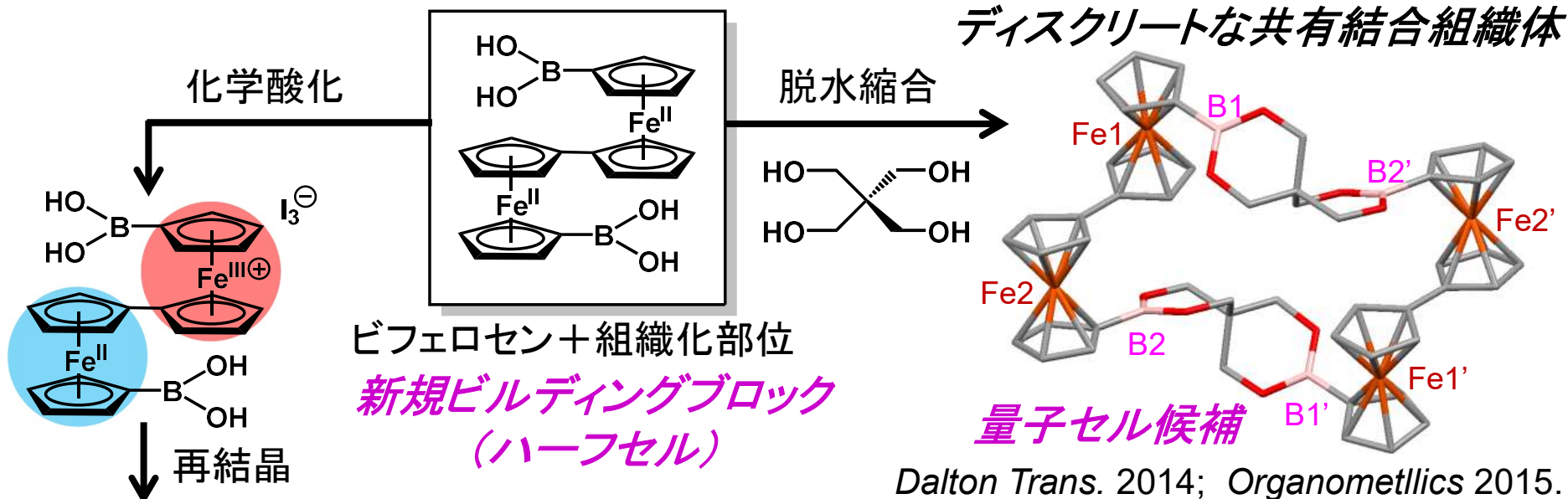
“静電反発によるスイッチング”



1993 Lentによる提案
1997 極低温で、量子ドットの多数決回路の動作実証
2000 分子型QCAの提案
近距離で大きな静電反発
情報集積

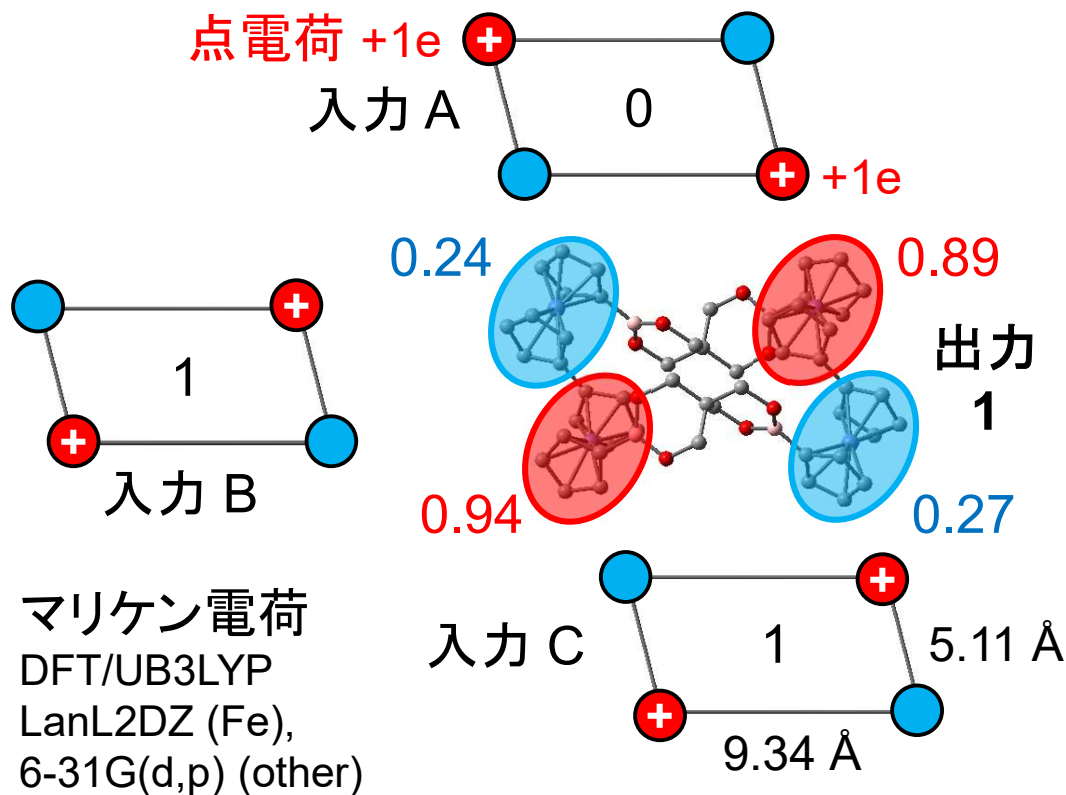
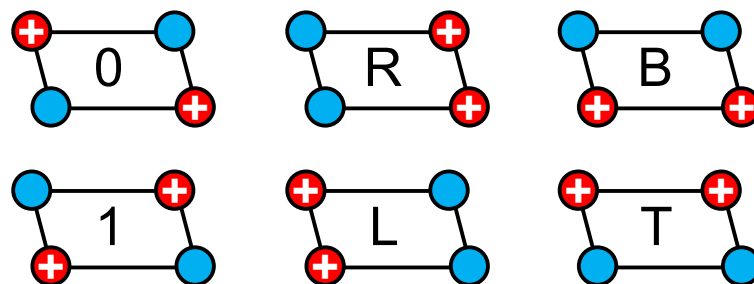
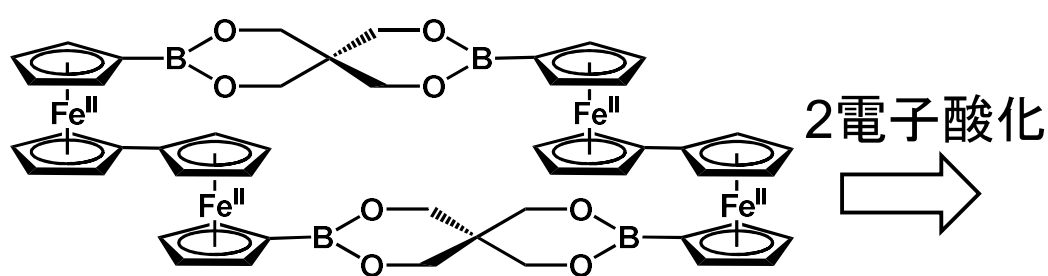
①混合原子価

量子ドットのフェロセンへの置き換えを目指して



①混合原子価

論理回路の動作シミュレーション



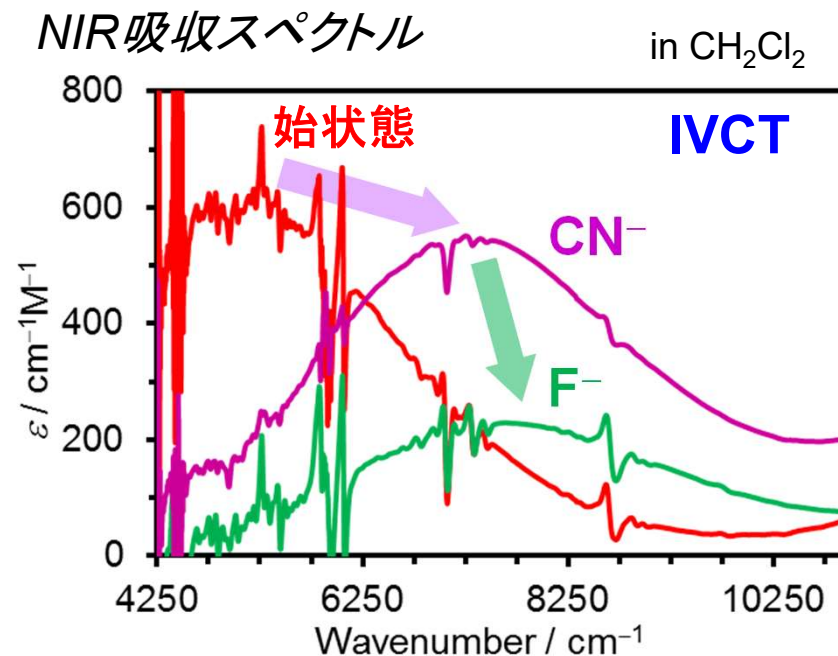
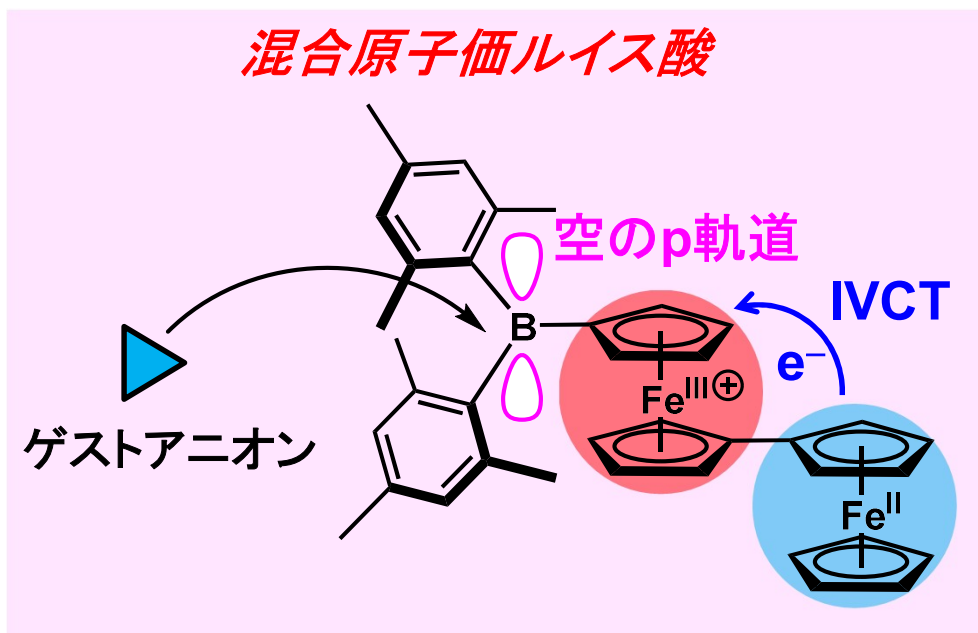
パターン	入力			論理機能			DFT出力
	A	B	C	多数決	AND	OR	
P1	0	0	0	0	0	-	0
P2	0	0	1	0	0	0	0
P3	0	1	0	0	0	-	0
P4	0	1	1	1	1	1	1
P5	1	0	0	0	-	-	R
P6	1	0	1	1	-	1	1
P7	1	1	0	1	-	-	R
P8	1	1	1	1	-	1	1

K. Tokunaga* & K. Tahara* *et al.*,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 2021.

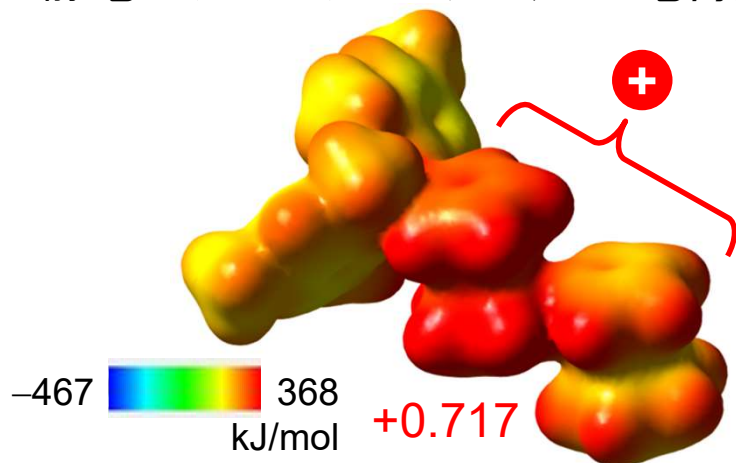
多数決回路ではなく、AND回路(A=0)、OR回路(C=1)として動作する

①混合原子価

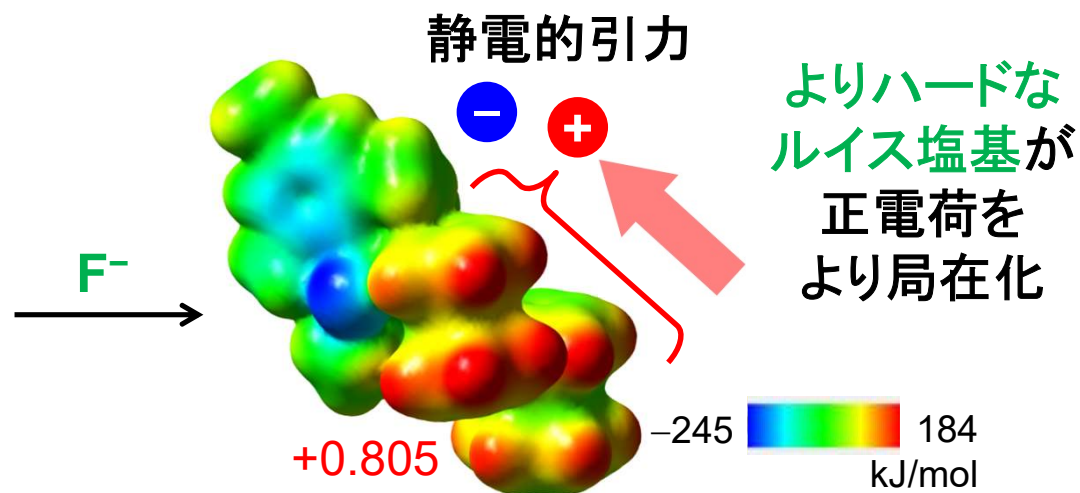
ゲストアニオンへの応答性の付与



静電ポテンシャルマップ(NPA電荷)



B3LYP/LanL2DZ (Fe), 6-31G+(d) (other)

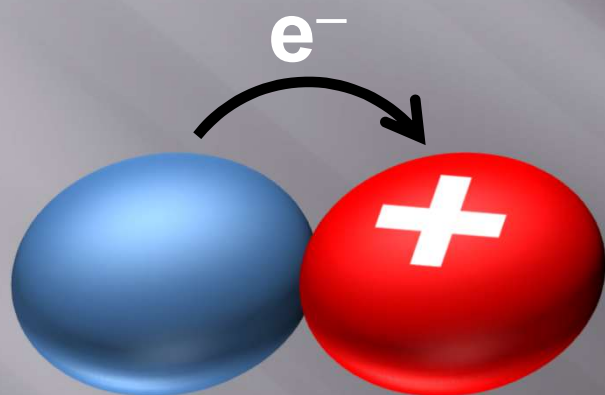


Chem. Eur. J., 2019.

これまでの研究概要

電子ドナーとアクセプターの組合せ

① 混合原子価 分子レベル

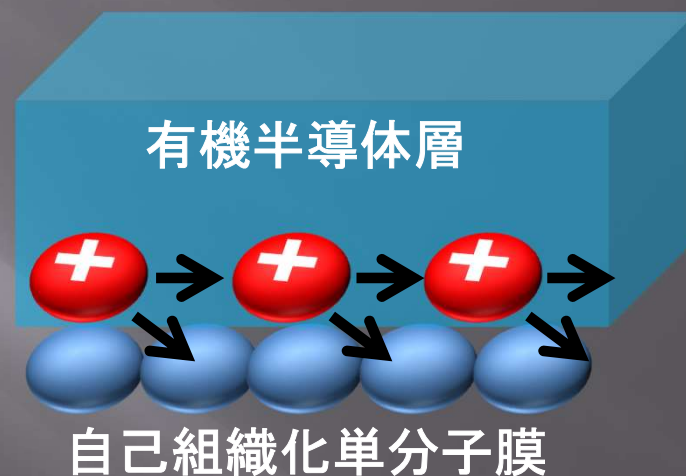


金属錯体の開発



量子セルオートマトン

② ホール輸送 バルク物性



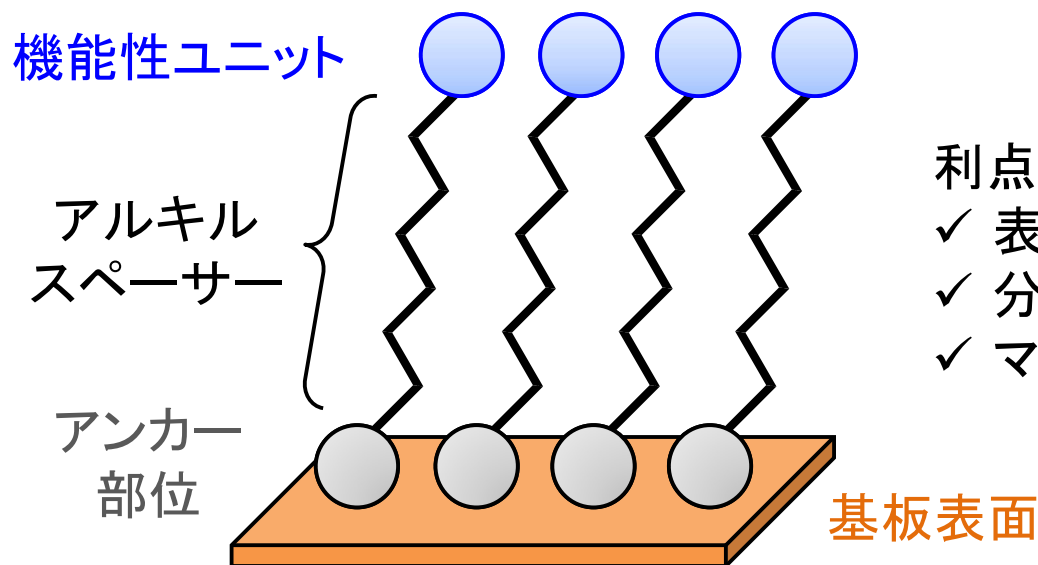
界面の開発



有機トランジスタ

分子設計指針: 電荷の性質を機能に繋げるには?

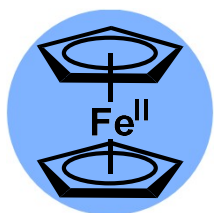
自己組織化単分子膜 (SAMs: Self-Assembled Monolayers)



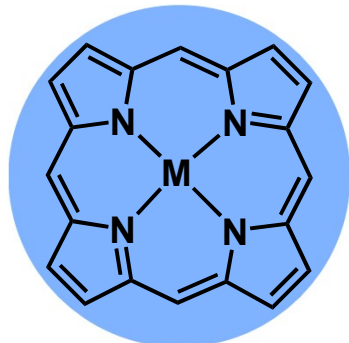
利点

- ✓ 表面の性質の調整・改質
- ✓ 分子レベルでの高い均一性
- ✓ マイルドな調整条件

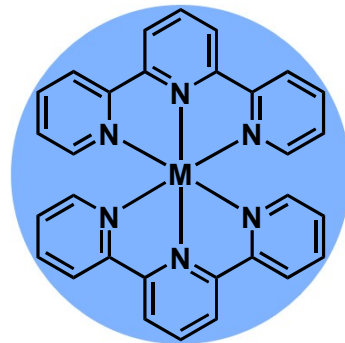
レドックス活性SAM



フェロセン



ポルフィリン
錯体



ターピリジル
錯体

基礎研究

応用

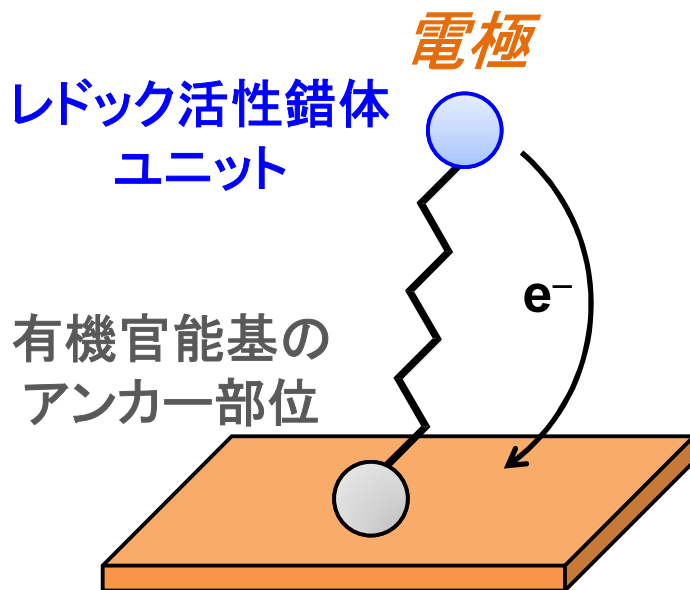
- ✓ センシング・触媒
- ✓ 分子デバイス

B. Fabre *et al.*, *Chem. Rev.*, 2016.

A. L. Eckermann *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2010.

レドックス化学を表面に導入するための有効な手段

レドックス活性SAMsの2つの基板タイプ

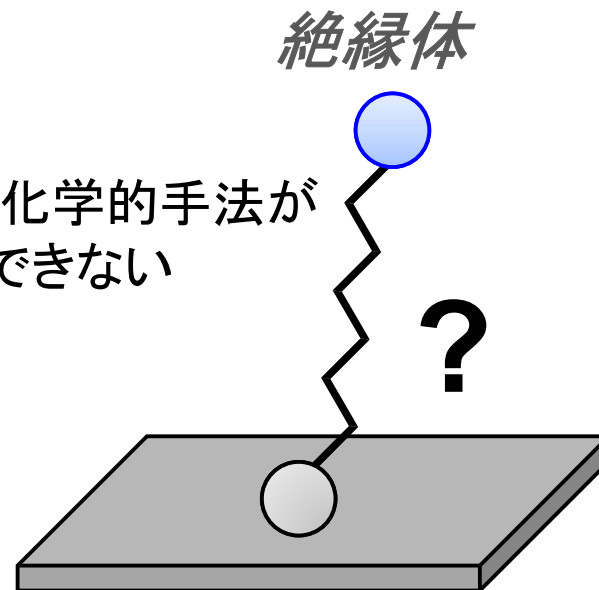


導電性物質 Au, Si, ITO etc.

多くの報告例

従来の電気化学的手法が
適用できない

vs.

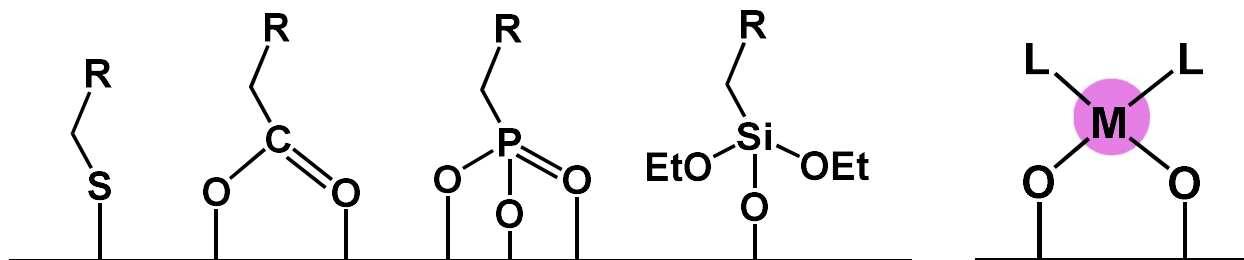


無機酸化物 SiO₂, etc.

報告例が少なく、未開拓のターゲット

現在の状況

- ✓ OH基リッチな絶縁体表面との連結様式が限られている

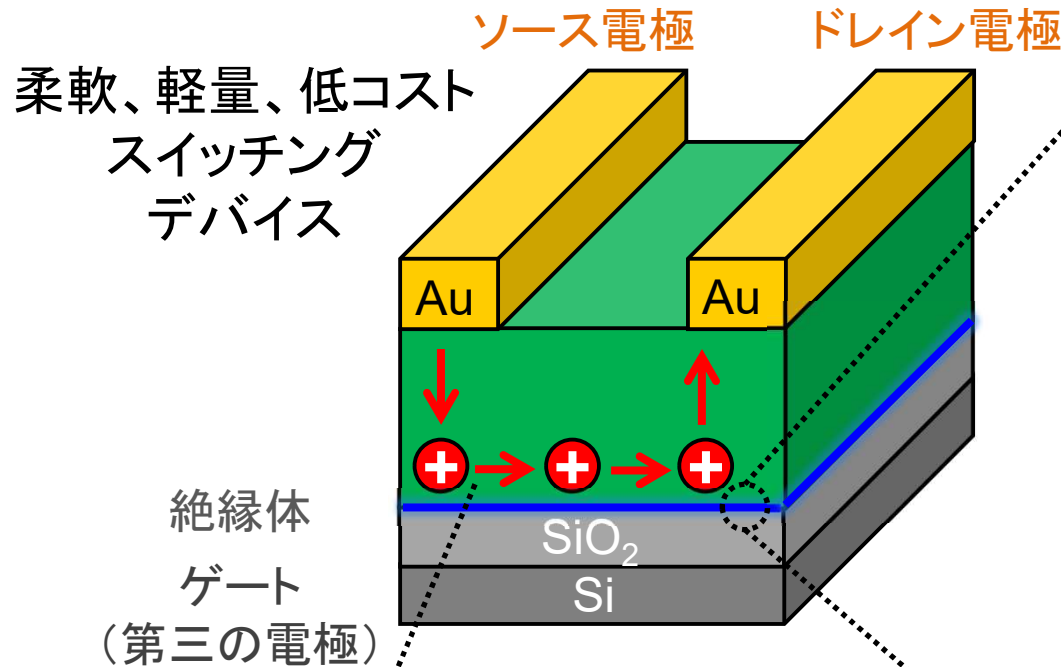


錯体化学を利用した
新たな O-M_{SAM}-L_{SAM}
連結様式

- ✓ 絶縁体表面での知見が少なく、デバイスへの応用へ繋がらない

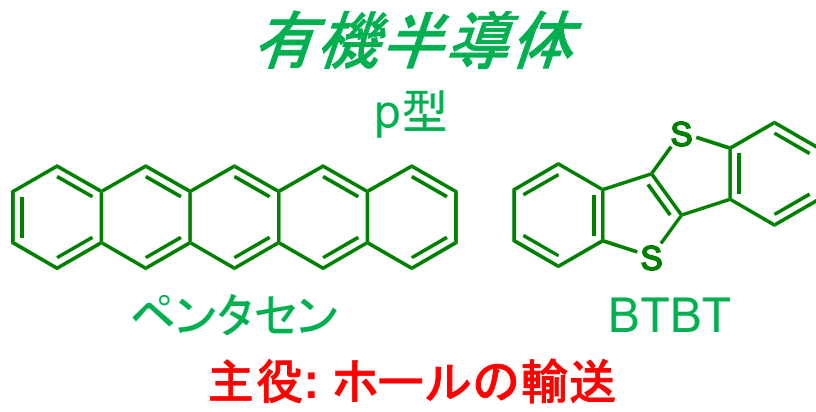
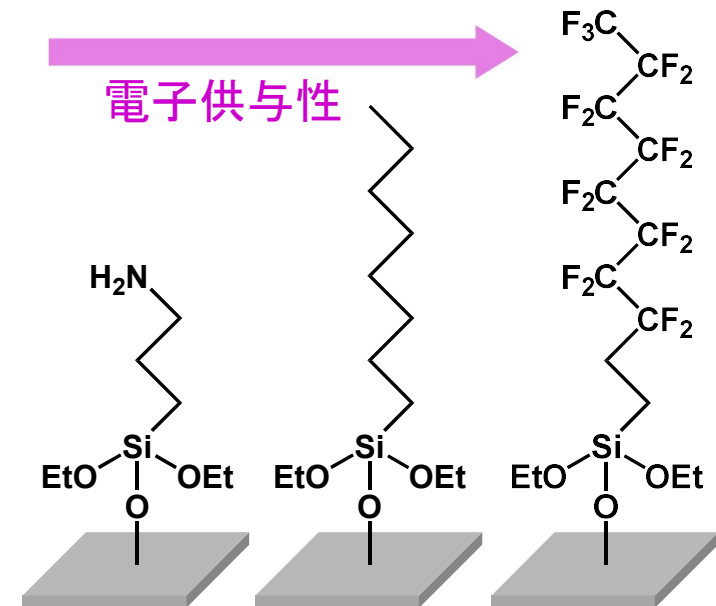
有機電界効果型トランジスタ(OFET)

絶縁体表面の近傍での電荷輸送が重要



SiO₂表面上のSAM
重要な脇役

- ✓ 疎水性の足場
- ✓ トランジスタ動作への影響大



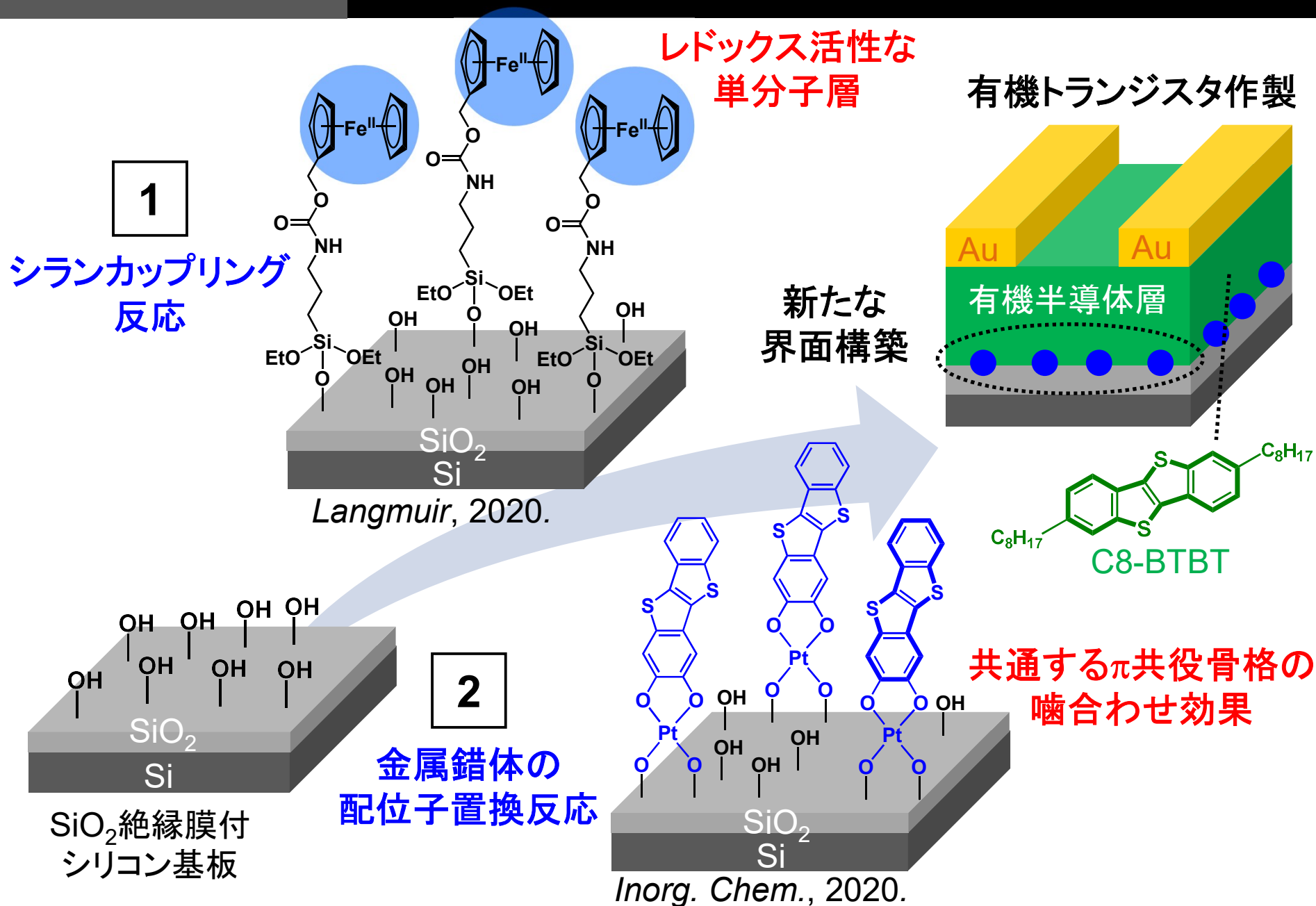
ホール移動度の増大

0.0024 0.13 0.20 cm² V⁻¹ s⁻¹

S. Kobayashi et al., *Nature Mater.*, 2004.

②有機トランジスタ

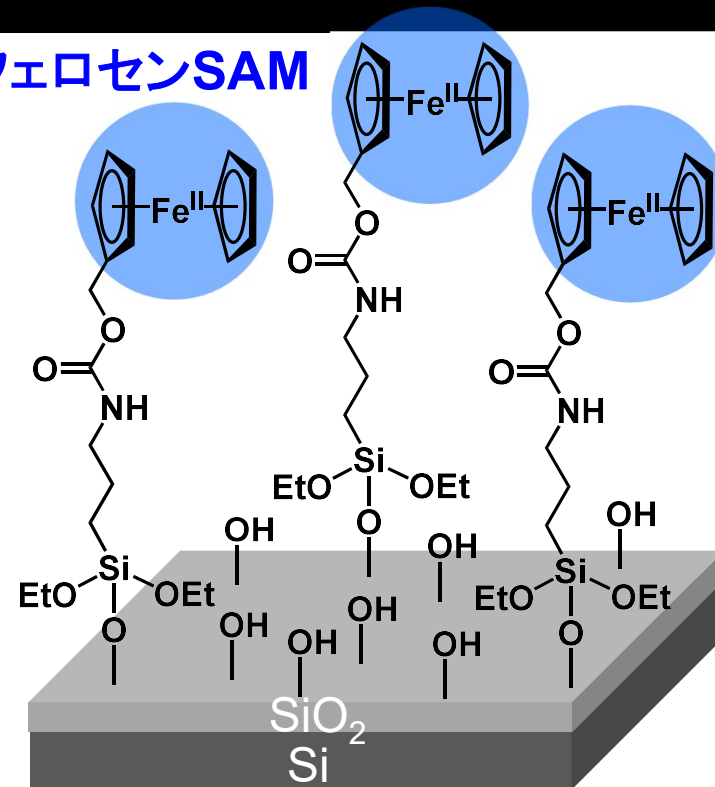
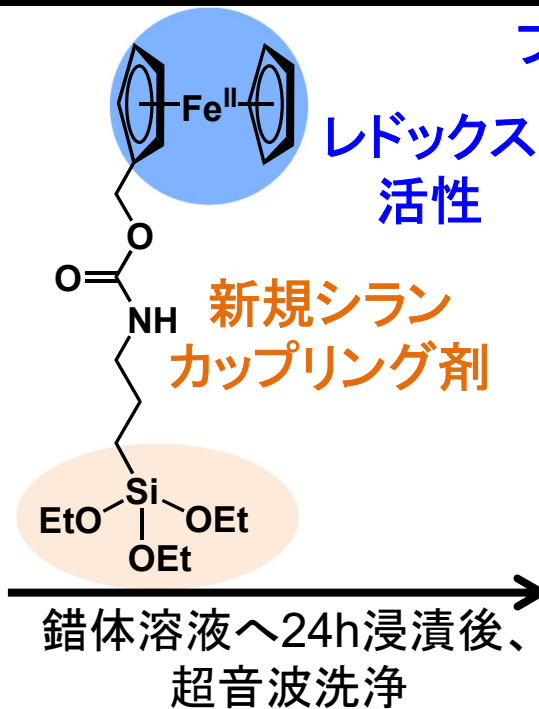
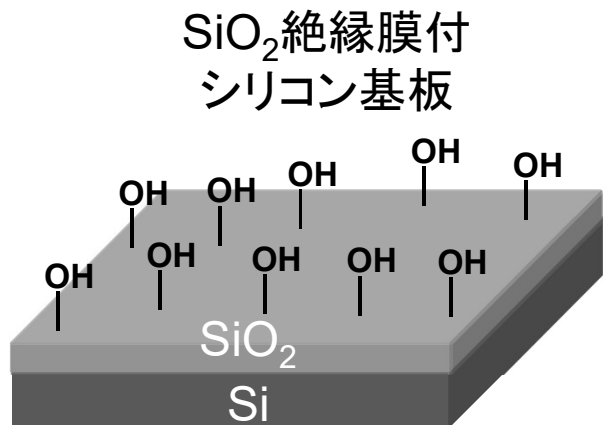
本研究: SiO₂表面上での金属錯体単分子膜



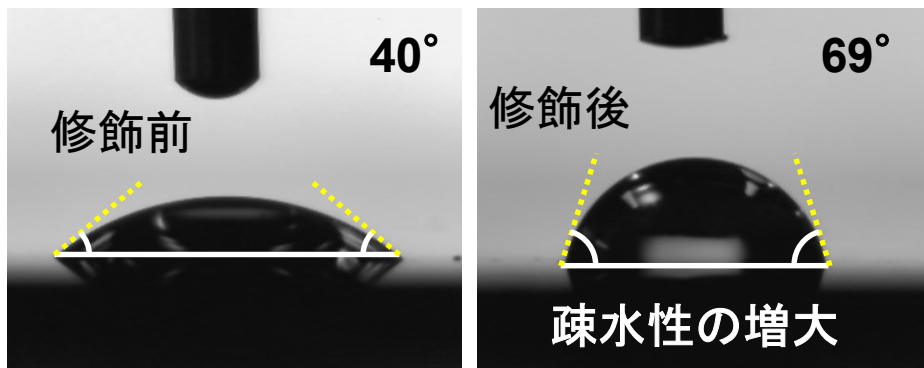
1 フェロセンSAM

自己組織化単分子膜 (SAM) の作製

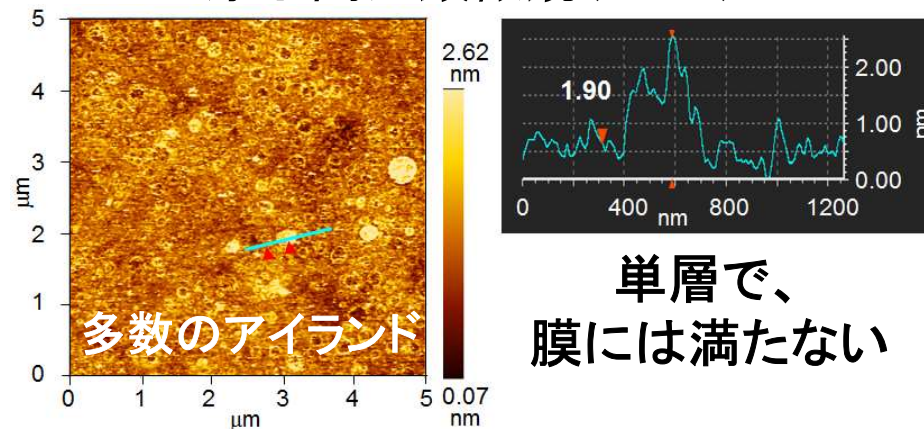
電極表面に比べ、
絶縁体表面は
未開拓なターゲット



水の接触角変化

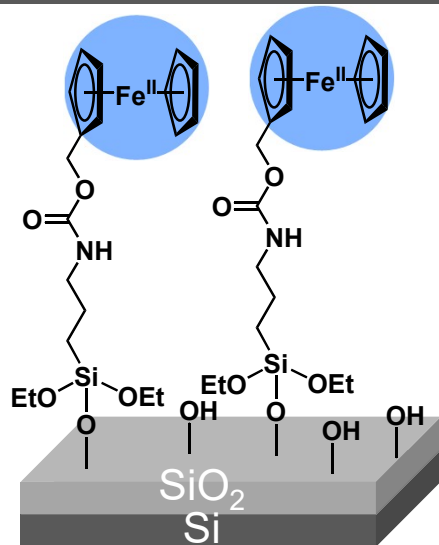


原子間力顕微鏡 (AFM)



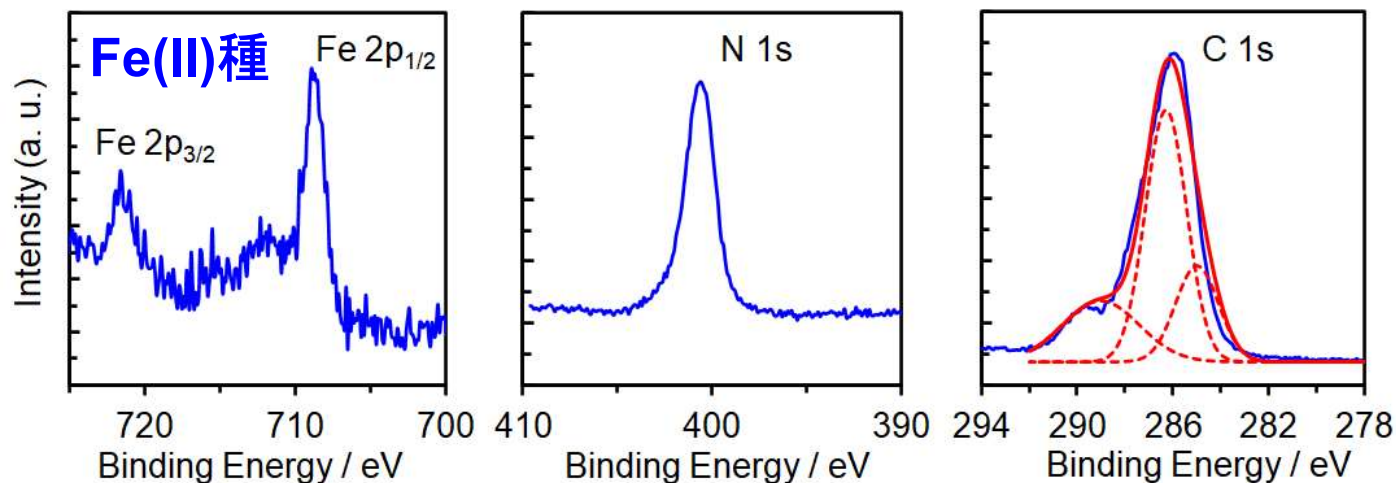
1 フェロセンSAM

自己組織化単分子膜 (SAM) の評価

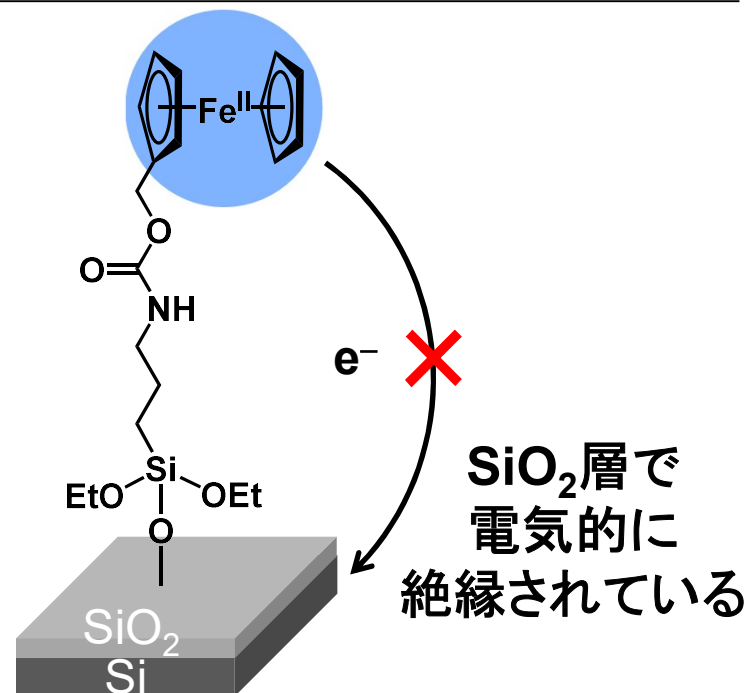
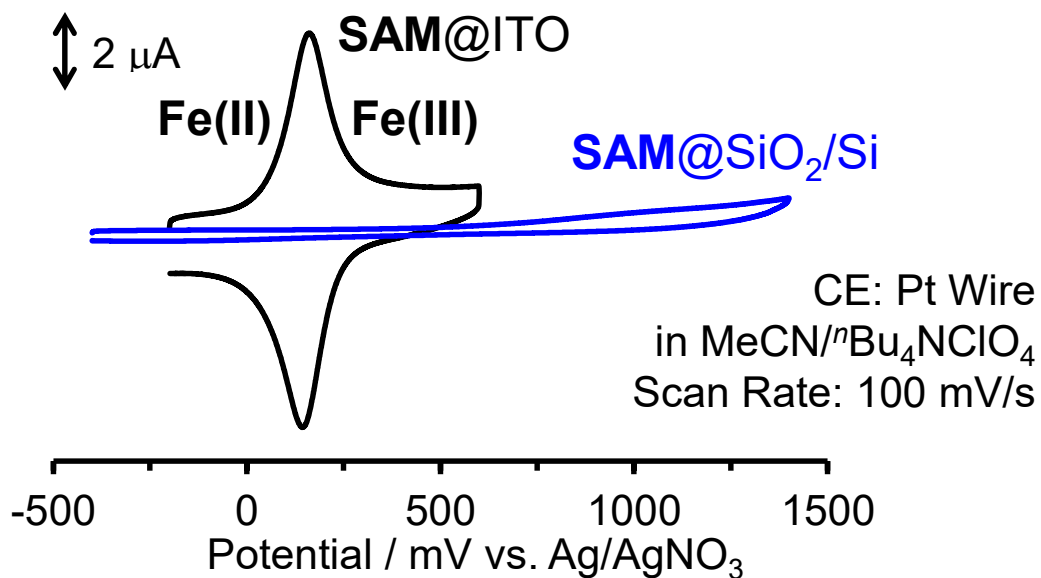


光電子分光法 (XPS)

X線源: Al K α

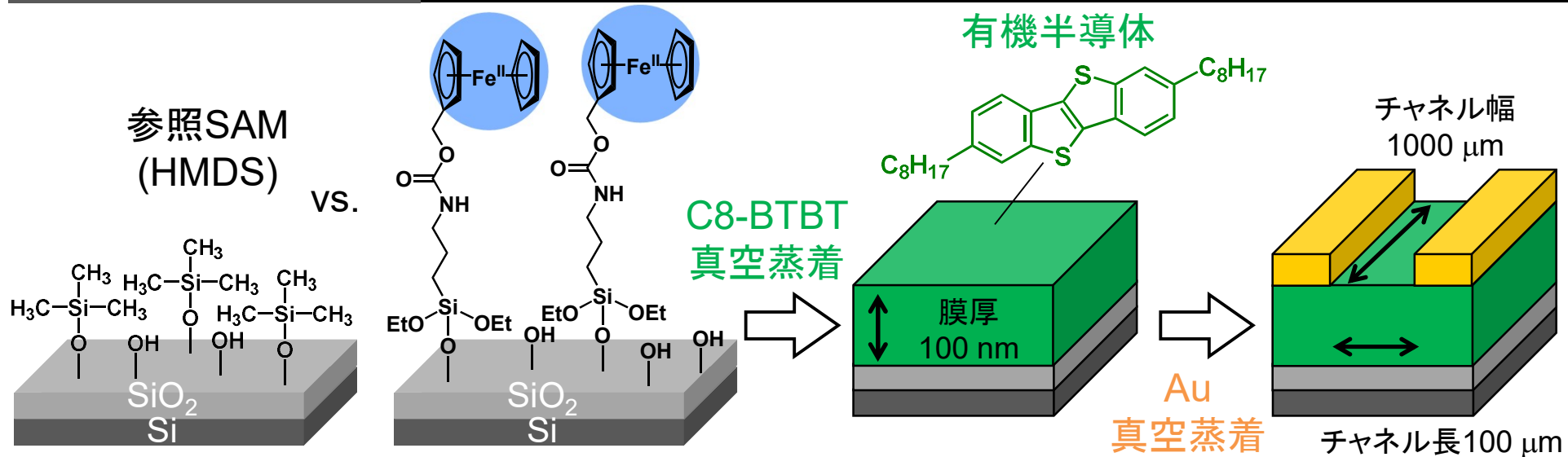


サイクリックボルタンメトリー測定

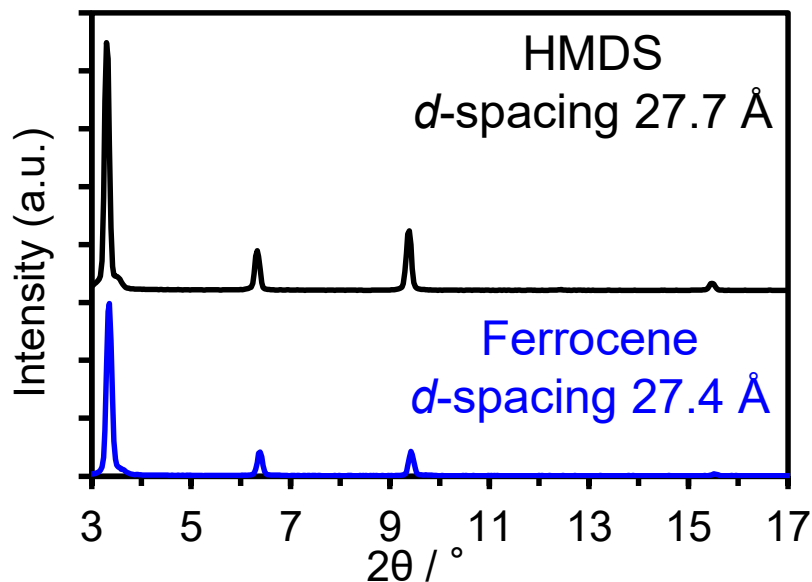


1 フェロセンSAM

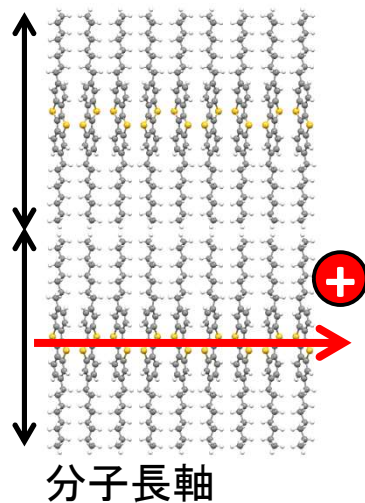
有機半導体薄膜の作製と評価



X線回折 (XRD)



薄膜中の分子の模式図



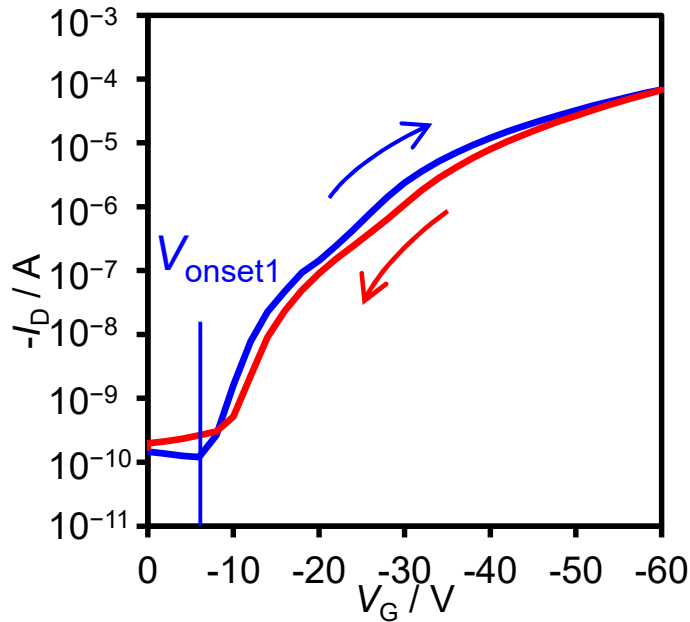
C8-BTBT分子が直立のコンフォメーションを保ちながら、**薄膜成長**

BTBTのアルキル誘導体薄膜の典型的な配列

ホール輸送に有利

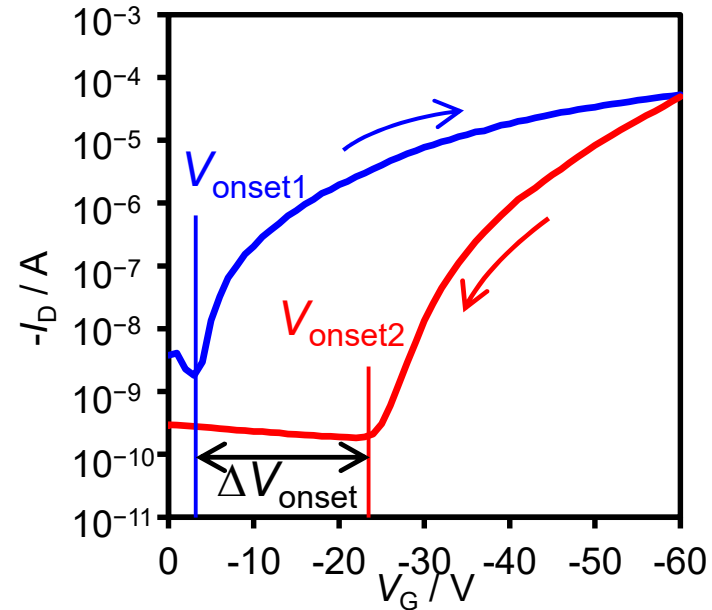
K. Takimiya *et al.*, *JACS*, 2007.

参照SAM (HMDS)



VS.

フェロセンSAM



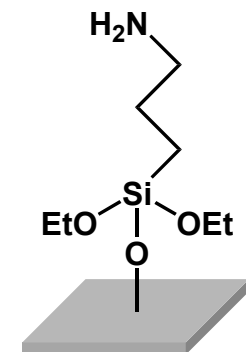
SAM	HMDS	フェロセン
移動度 (cm ² /Vs)	0.196	0.042
ON/OFF比	5.7 × 10 ⁵	2.9 × 10 ⁴
立上がり電圧 V _{onset} (V)	-4	-3

1/5に低下

1/20に低下

フェロセンによって
顕著なヒステリシスが出現

cf. ペンタセンのトランジスタへの
電子供与性のアミノ基の効果

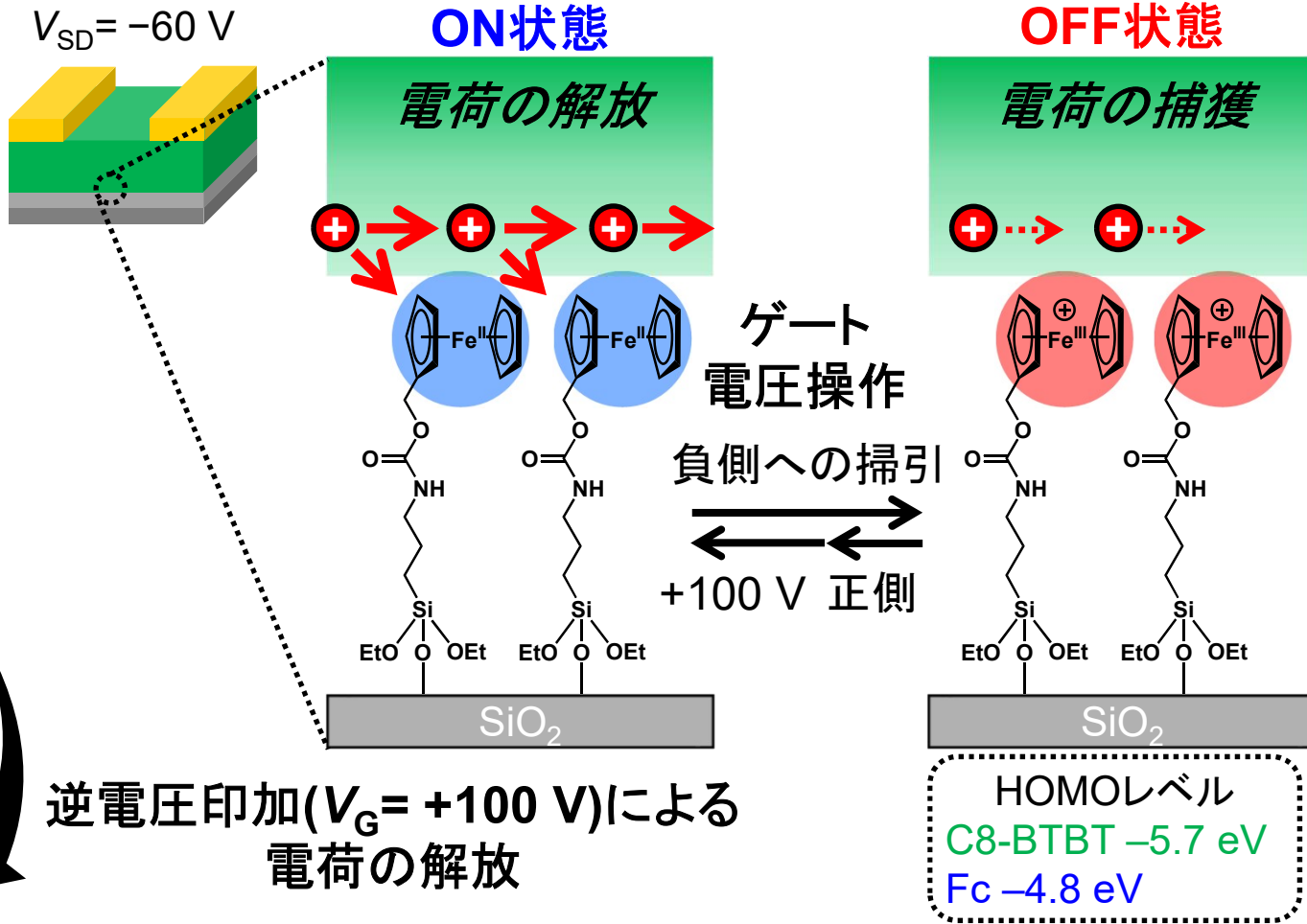
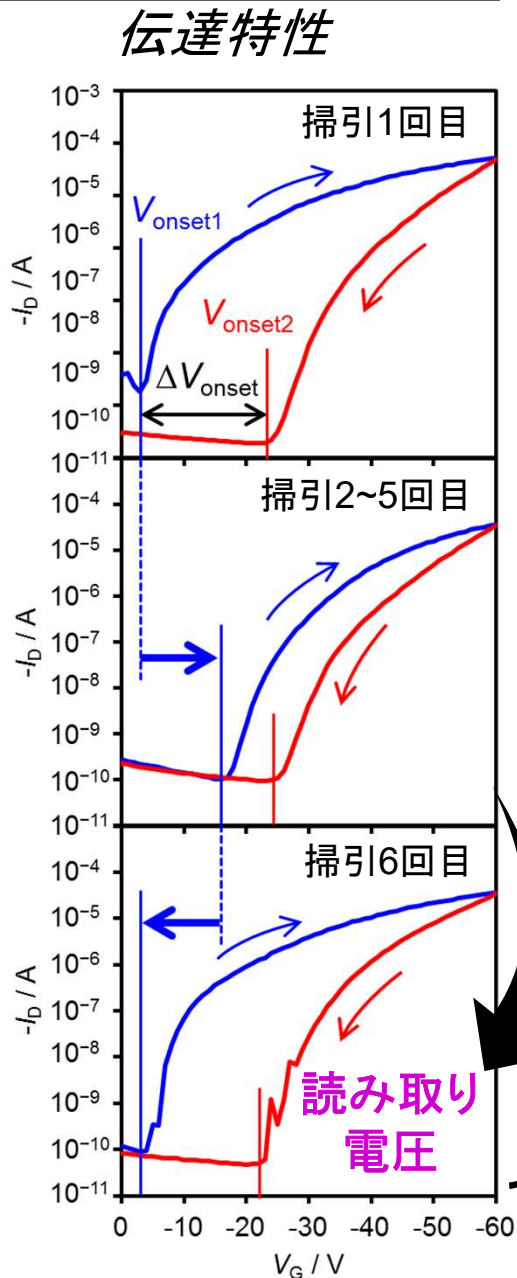


1 フェロセンSAM

レドックス活性SAMの電荷捕獲層としての応用

T. Ikeda & K. Tahara* et al., *Langmuir*, 2020.

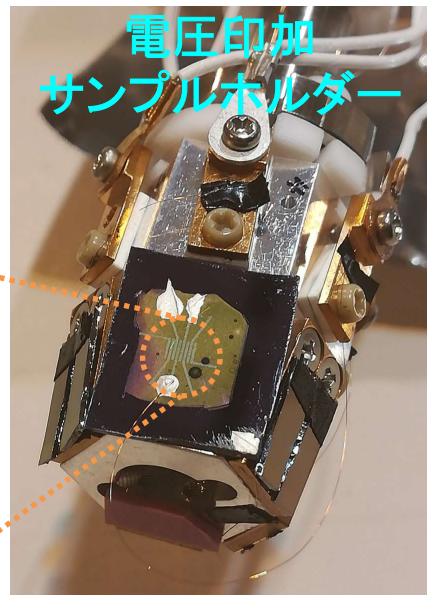
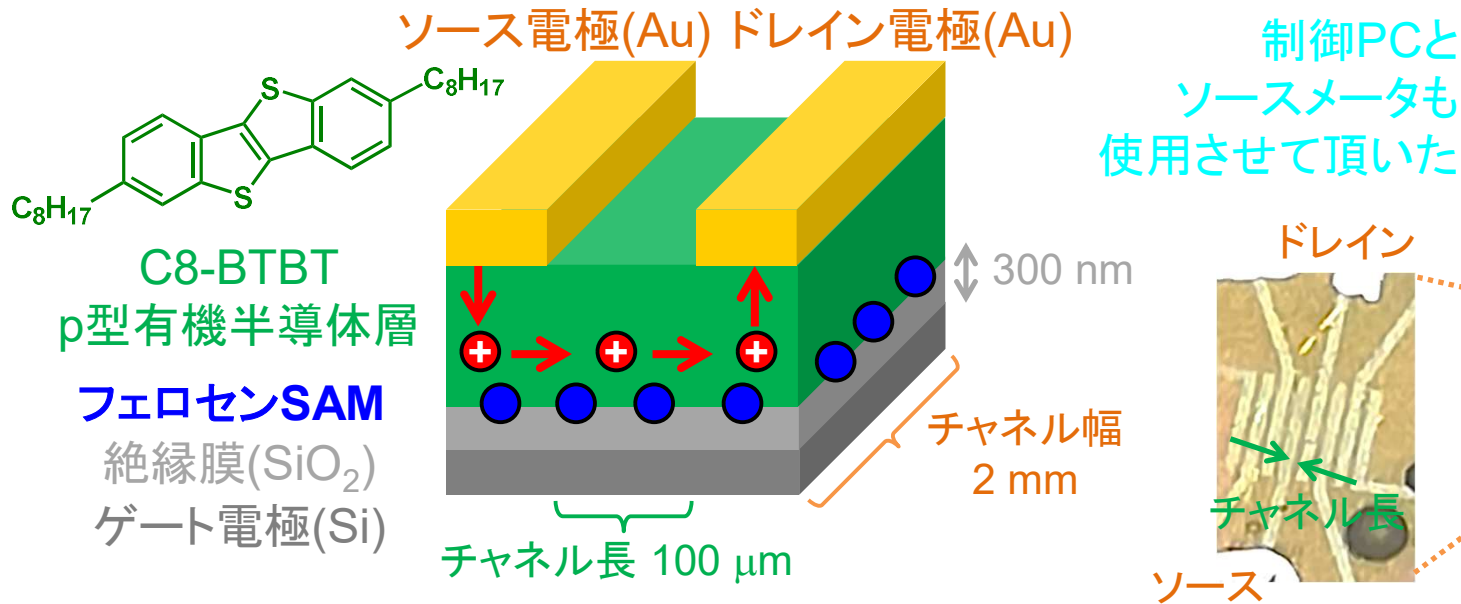
立上がり電圧 V_{onset2} で電流の差が大きいヒステリシス曲線



先行研究の C_{60} に対し、電子ドナー性SAMの組合せ
ゲート電圧操作による不揮発性メモリへの展開

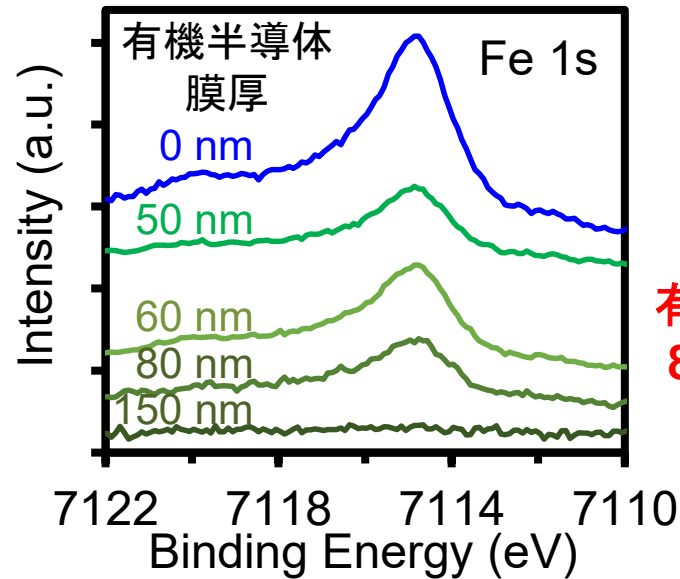
1 フェロセンSAM

放射光を利用した実験



硬X線光電子分光法 (HAXPES) @BL46XU

$h\nu = 7939 \text{ eV}$



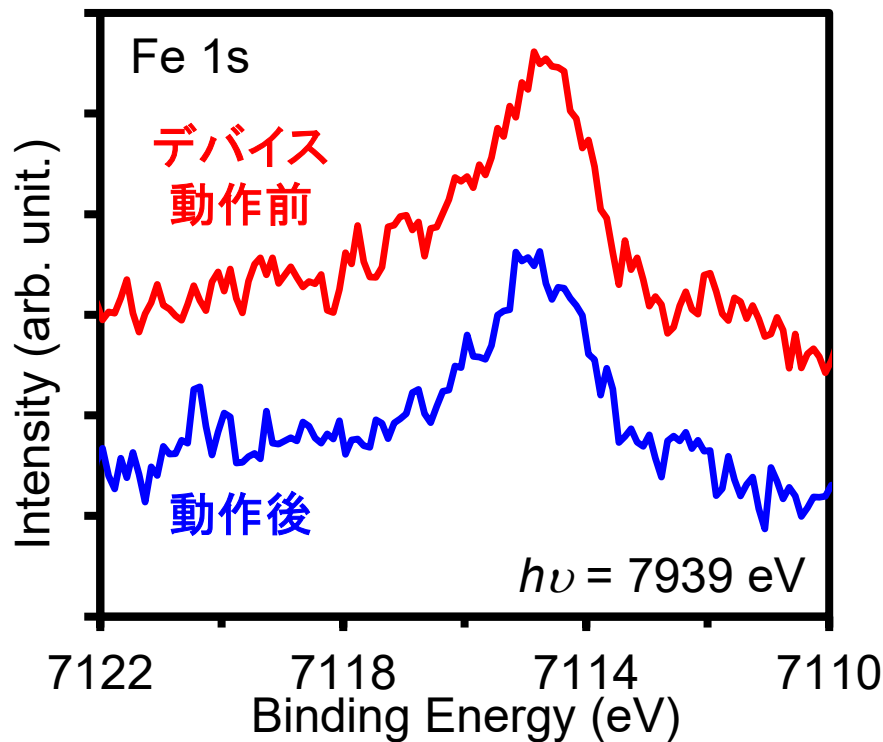
ラボ機に比べ、
検出深度が深い

予備実験
有機半導体層の下、
80nmまで埋もれた
フェロセン由来の
ピークを検出

有機半導体層が薄い方が、HAXPES測定に有利

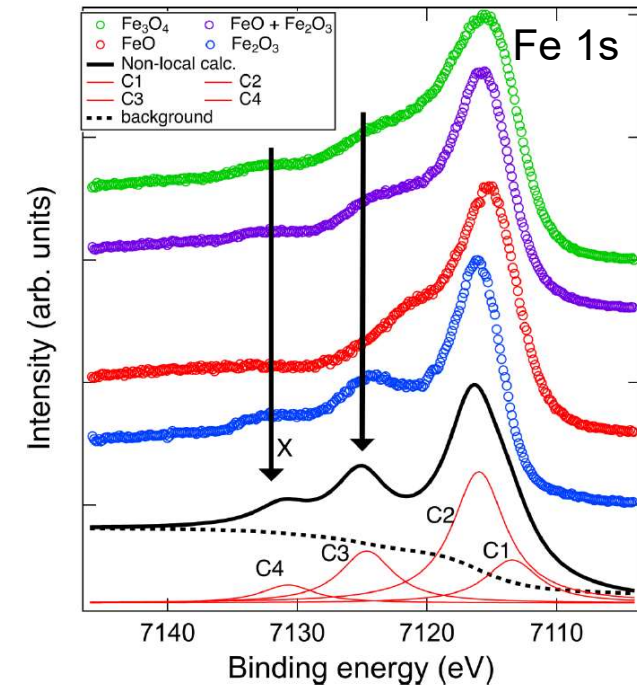
- ・膜厚23 nm デバイス動作せず
- ・膜厚123 nm デバイス動作OK

硬X線光電子分光法 (HAXPES) @BL46XU



有意なピーク変化は見られなかった
($V_G = -60 \text{ V}$ 、 $V_{SD} = -60 \text{ V}$ で60秒追加で印加しても変化せず)

cf. 酸化鉄のHAXPESデータ



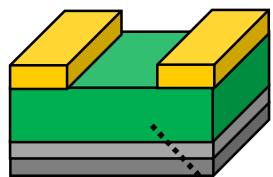
J. Rubio-Zuazo *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2018.

今後の改善すべき点

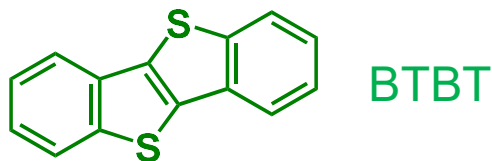
- ・有機半導体の膜厚が薄くても安定動作するデバイス作製
- ・金電極の形状の工夫 (スポットサイズよりも、十分に大きなチャネル幅・チャネル長)

②有機トランジスタ

BTBT部位を含む金属錯体の合成と評価



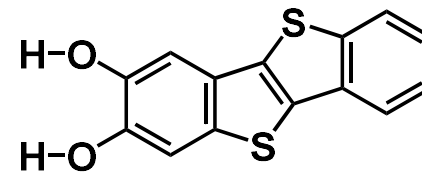
低分子性有機半導体



高い移動度 + 大気安定性

K. Takimiya *et al.*, *JACS*, 2006.

分子性導体



ジヒドロキシ誘導体

H. Mori *et al.*, *Chem. Commun.*, 2017.

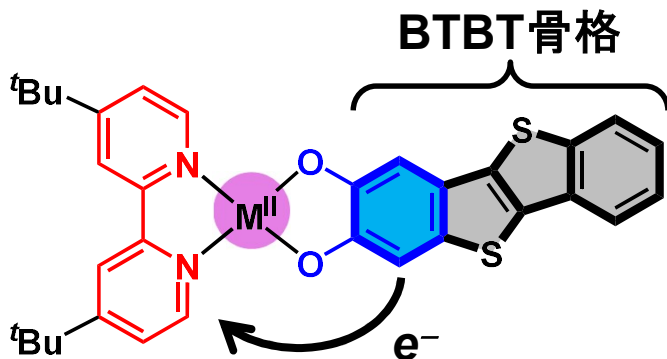
10族d⁸金属カテコラト錯体

M^{II} = Pd^{II}, Pt^{II} レドックスに関与しない

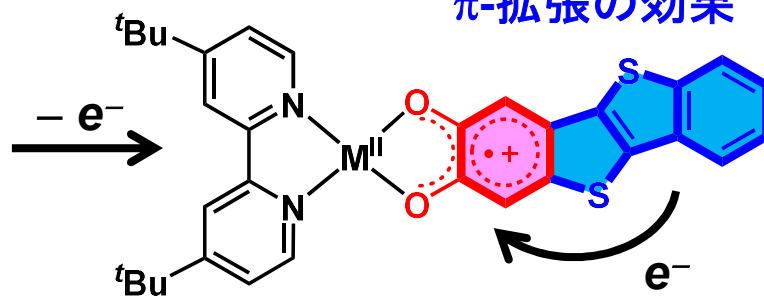


Pd Pt

Bpy
補助配位子



配位子間の
電荷移動



π-拡張の効果

配位子内の
電荷移動



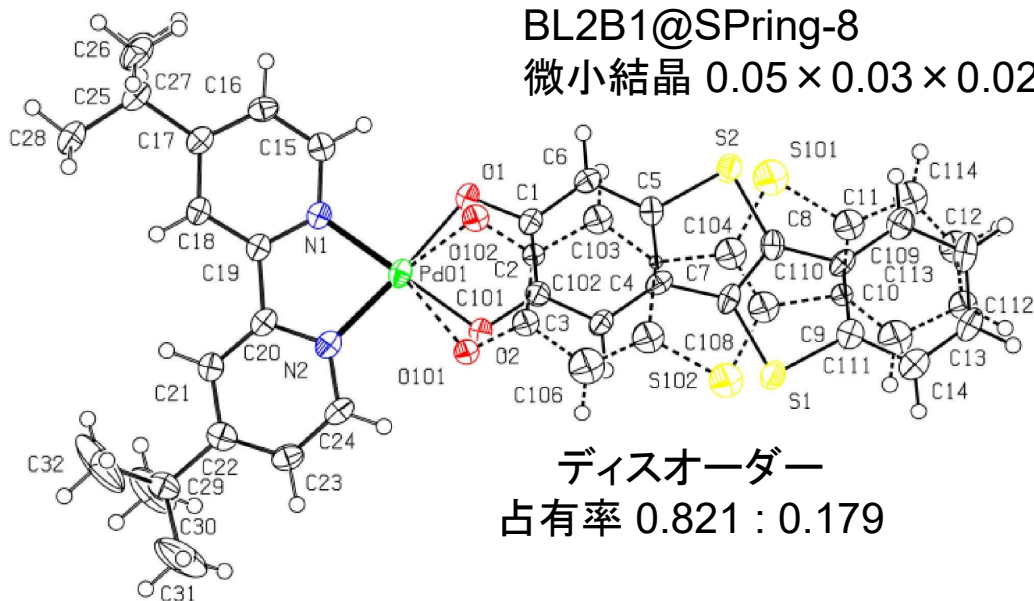
Pd Pt

BTBT骨格を含む初の金属錯体

溶液中での分光測定・化学酸化

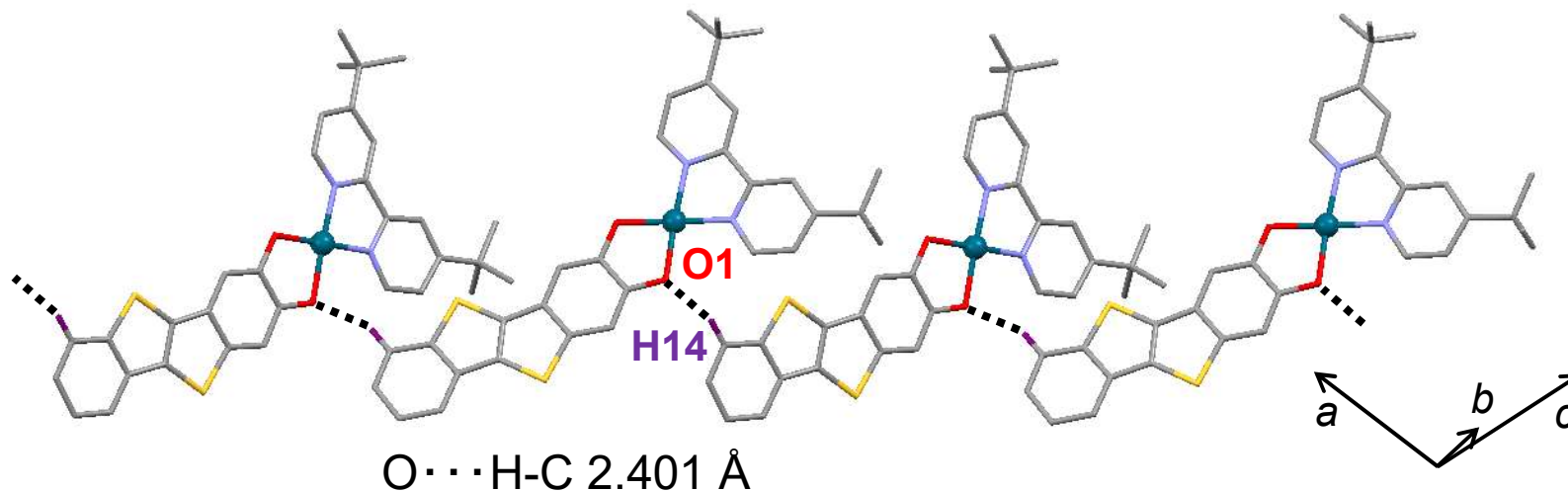
K. Tahara* & M. Abe* *et al.*, *Dalton Trans.*, 2019.

Pd錯体の単結晶X線構造解析



T / K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a / Å	12.413 (3)
b / Å	17.240 (5)
c / Å	14.457 (4)
$\beta / ^\circ$	109.918 (8)
V / Å ³	2908.7 (14)
Z	4
R_1 / R_w	0.034 / 0.076
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.69 / -0.78

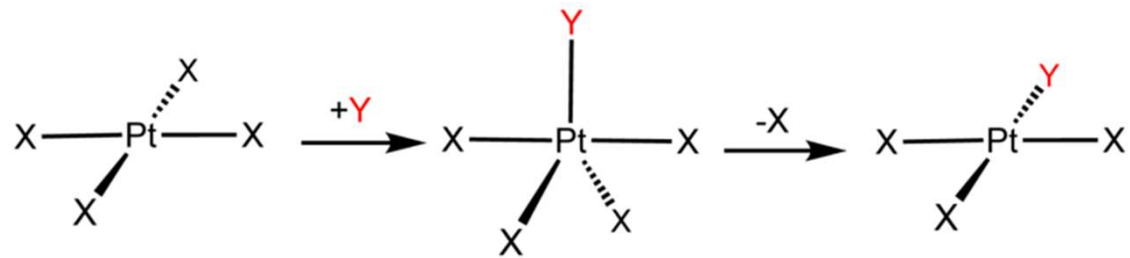
分子間でのBTBT配位子同士とのショートコンタクト



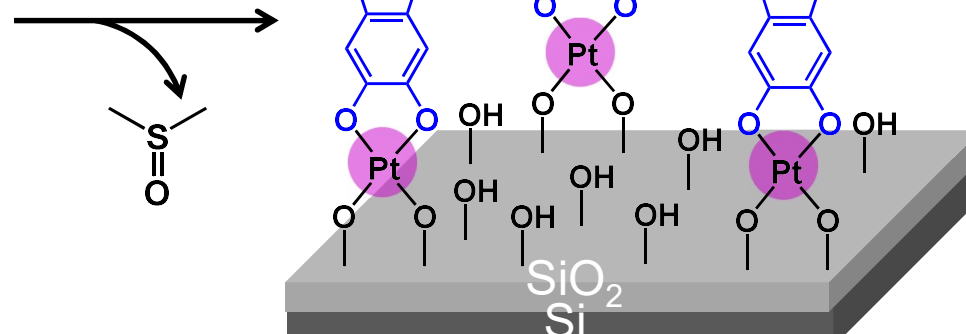
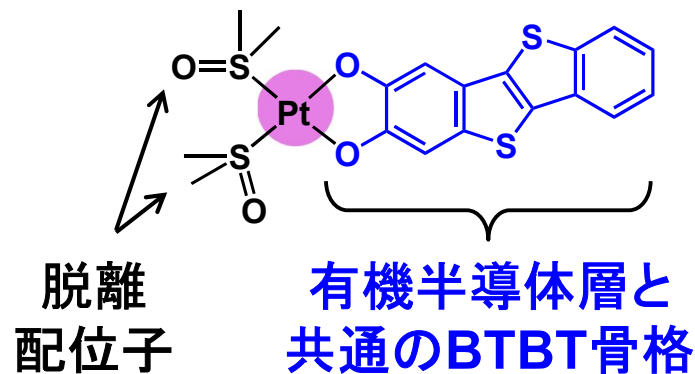
2 白金錯体SAM

錯体の反応性を利用したSAMの開発

溶液中の
配位子置換反応



基板表面のOH基を配位子と見做し、
無機酸化物表面に展開



電荷キャリアは
界面近傍に存在

新たな O-M_{SAM}-L_{SAM} 連結様式

機能性部位を表面の極近傍に導入可能

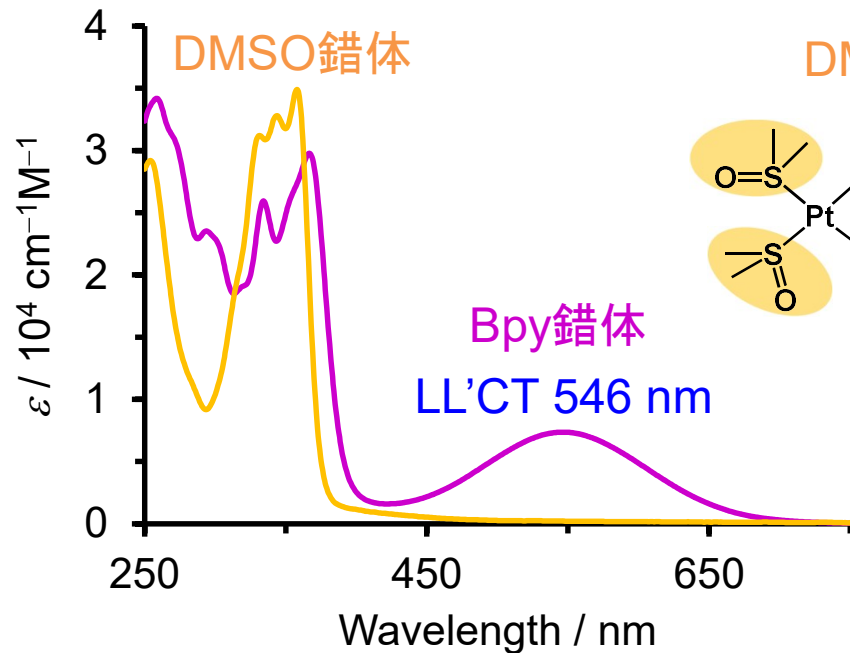
cf. アルキルスパーサーを用いる従来法 (シランカップリング・官能基の化学吸着)

2 白金錯体SAM

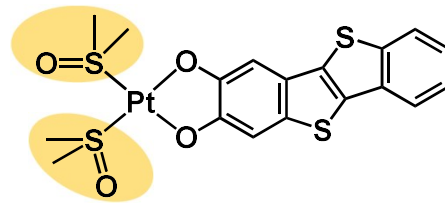
Pt錯体の評価

UV-visスペクトル

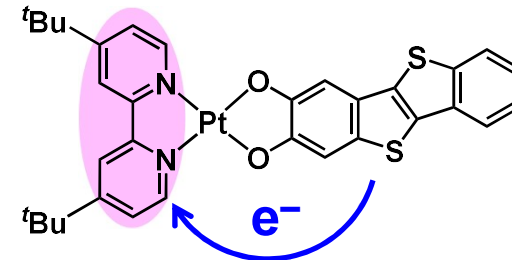
in CH₂Cl₂



DMSO錯体



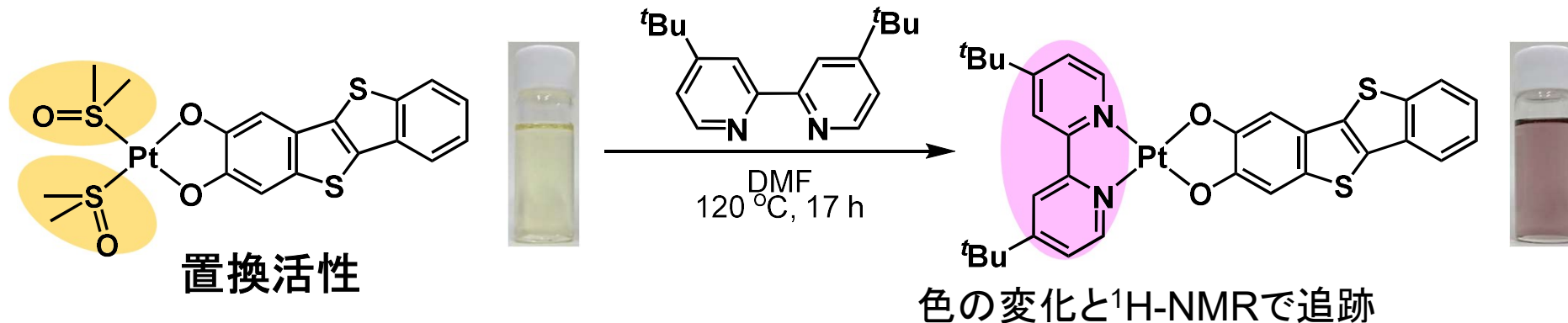
Bpy錯体



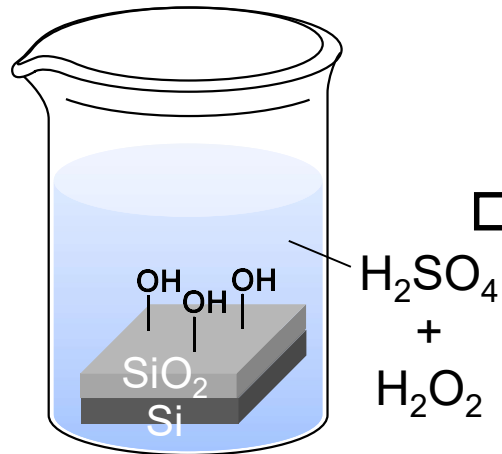
Ptを横切る配位子間の電荷移動
Ligand-to-Ligand Charge Transfer
(LL'CT)

補助配位子に起因する色の違い

モデル反応: 溶液中での配位子交換

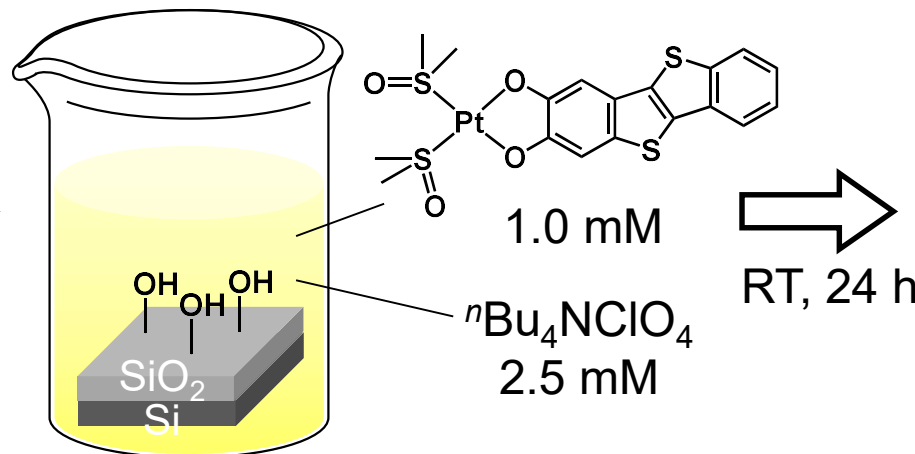


ピラニア溶液で処理



不純物の除去
OH基リッチな状態に処理

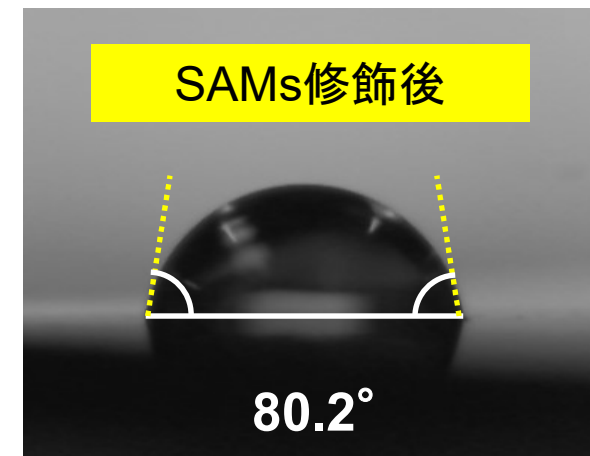
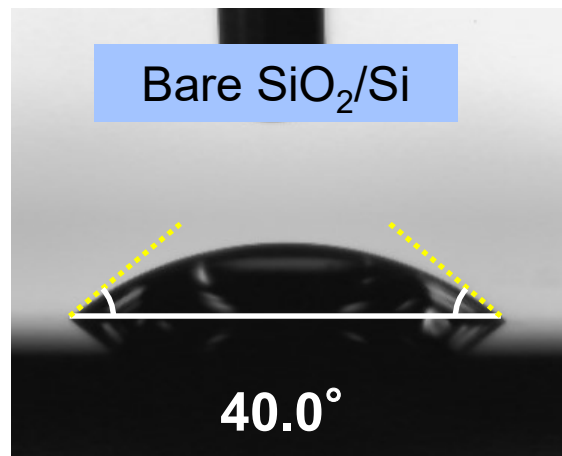
ジクロロメタン溶液に浸漬



ジクロロメタン
および
アセトンで
超音波洗浄

水の接触角測定

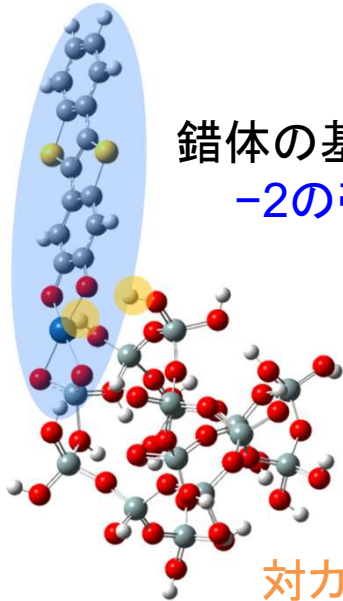
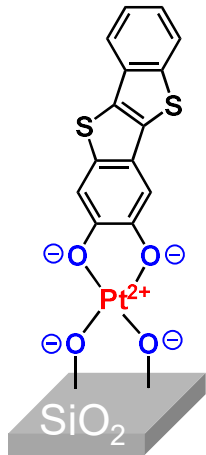
基板表面の疎水化



濡れ閾値 65° よりも大きく増大

DFTモデリング

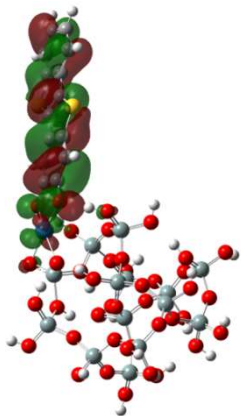
B3LYP
LanL2DZ (Pt)
6-31G(d) (other)



錯体の基本状態として
-2の帯電を想定

ナノクラスター
 $\text{Si}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_{22}$

対カチオンの代わりに
便宜的に2つのプロトンを付与



HOMO
-4.71 eV
錯体のBTBT部位に分布
Ptの関与は小さい

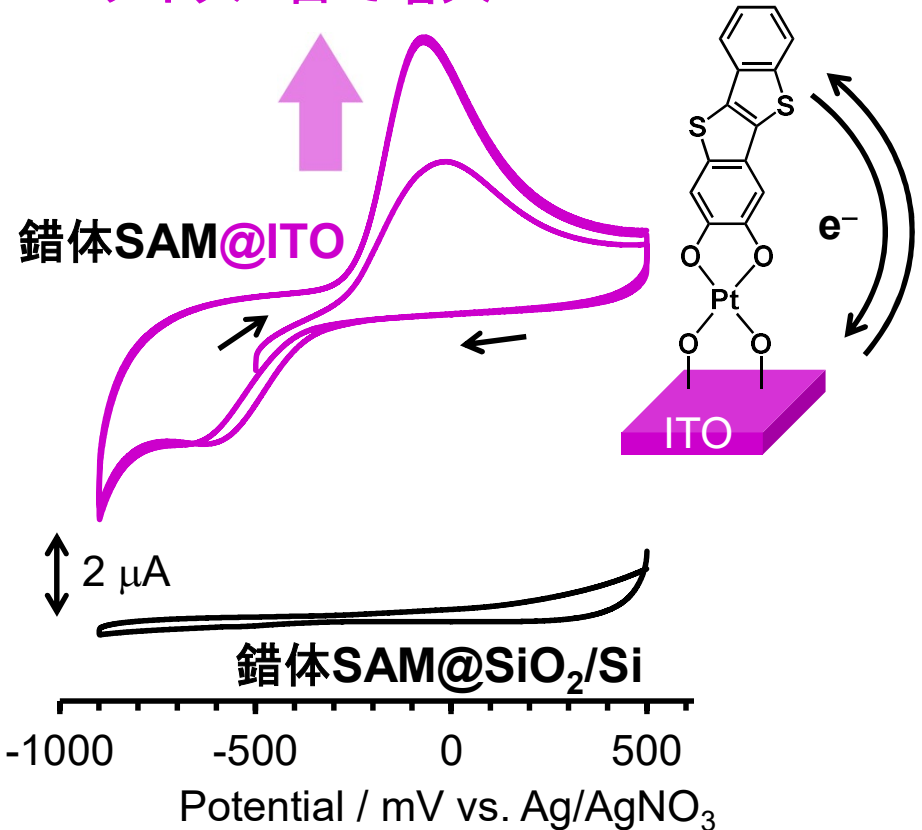
HOMOLevelが高く、
酸化されやすい

cf. BTBT HOMOLevel -5.60 eV

サイクリックボルタンメトリー測定

CE: Pt Wire
in MeCN/ $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$
Scan Rate: 100 mV/s

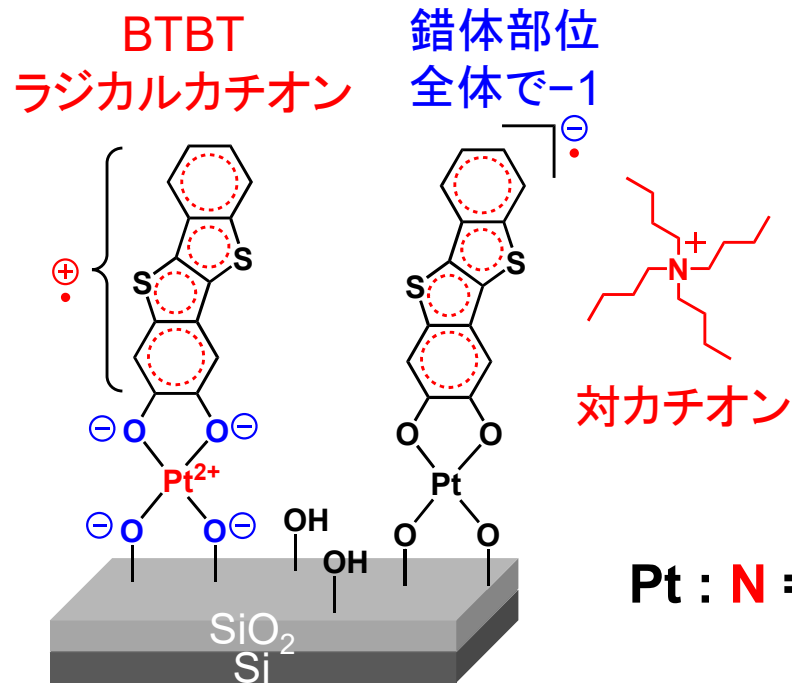
2サイクル目で増大



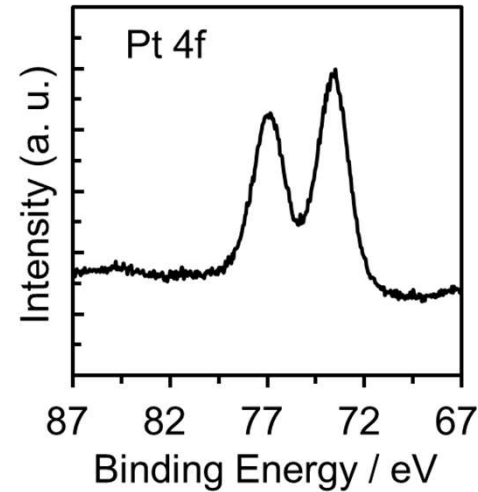
Pt錯体は、ITO電極表面上で
部分的に空気酸化されている

2 白金錯体SAM

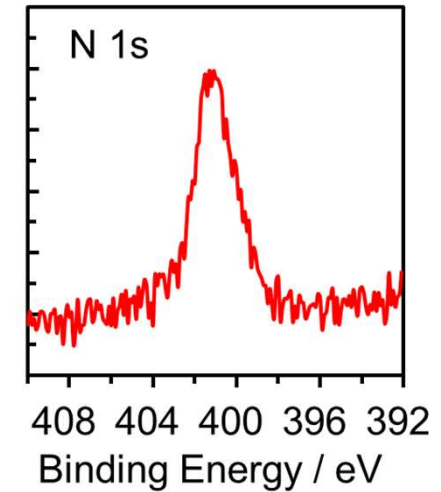
自己組織化単分子膜 (SAM) の評価 33



光電子分光法 (XPS)



X線源: Al K α

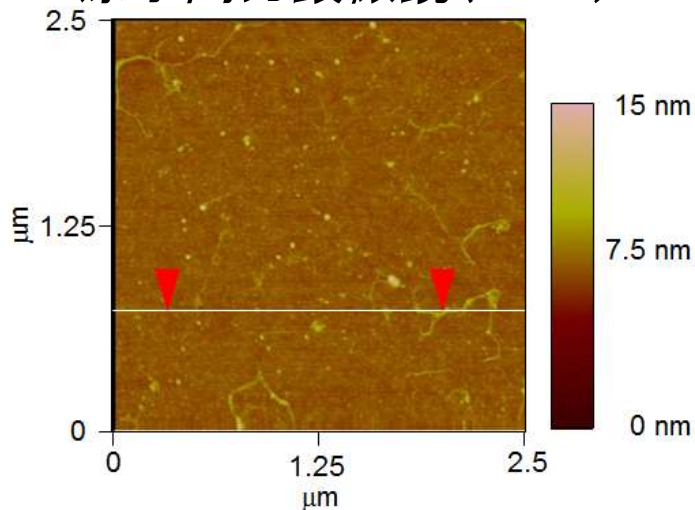


Pt : N = 1 : 1.3

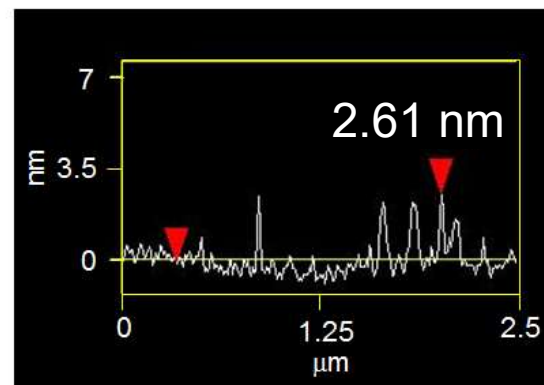
経験的感度係数から概算

D.C. Wagner et al., *Surf. Interface Anal.*, 1981, 3, 211.

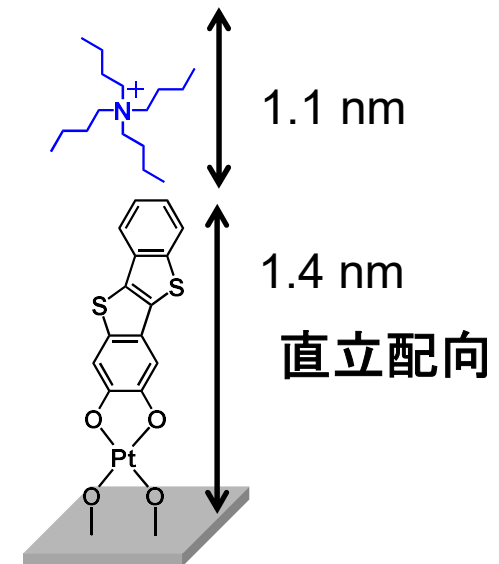
原子間力顕微鏡 (AFM)



突起状の構造

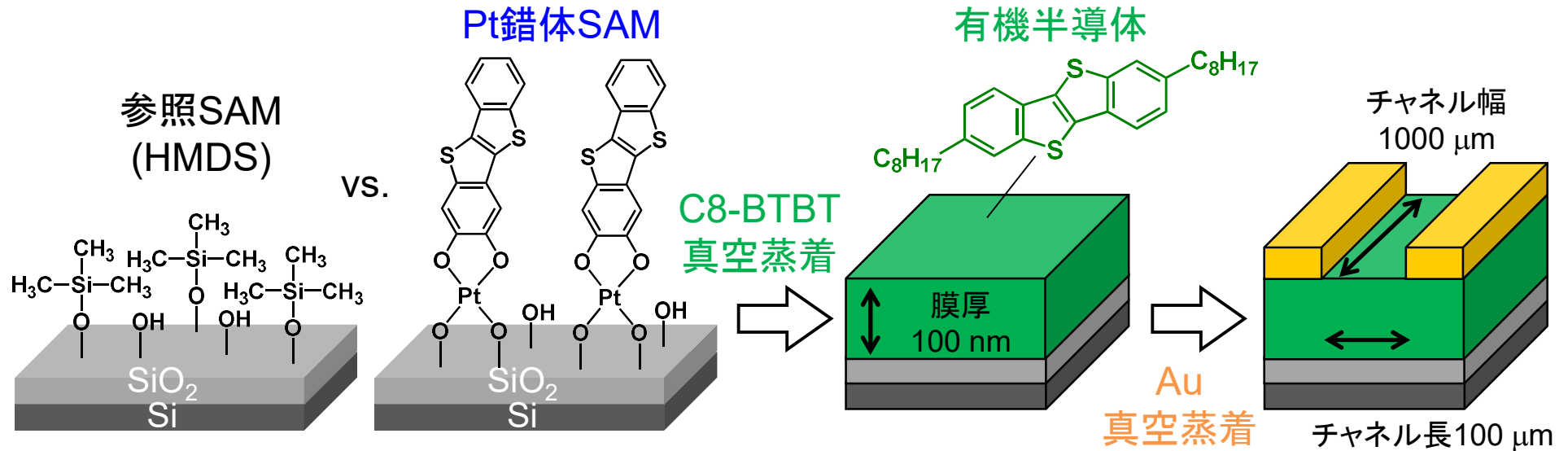


単層で、膜には満たない

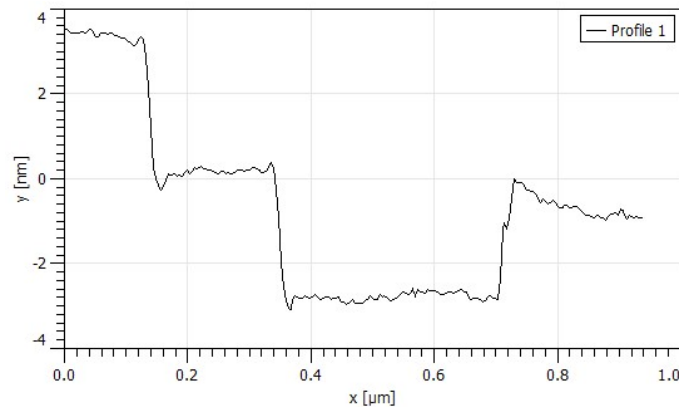
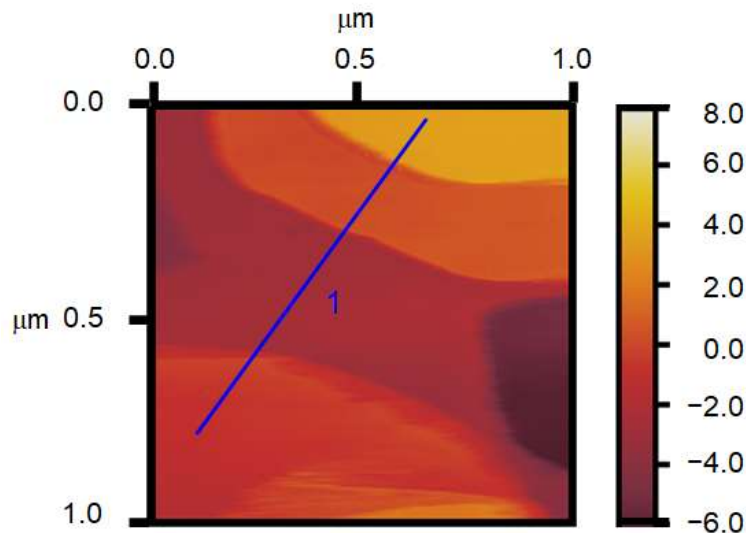


2 白金錯体SAM

有機半導体薄膜の作製と評価

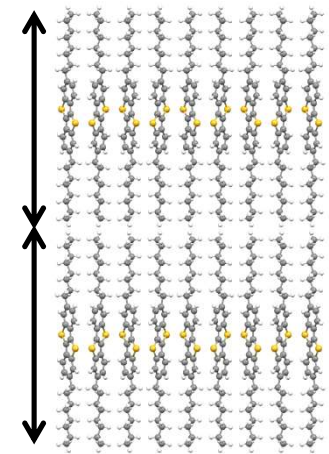


原子間力顕微鏡 (AFM)

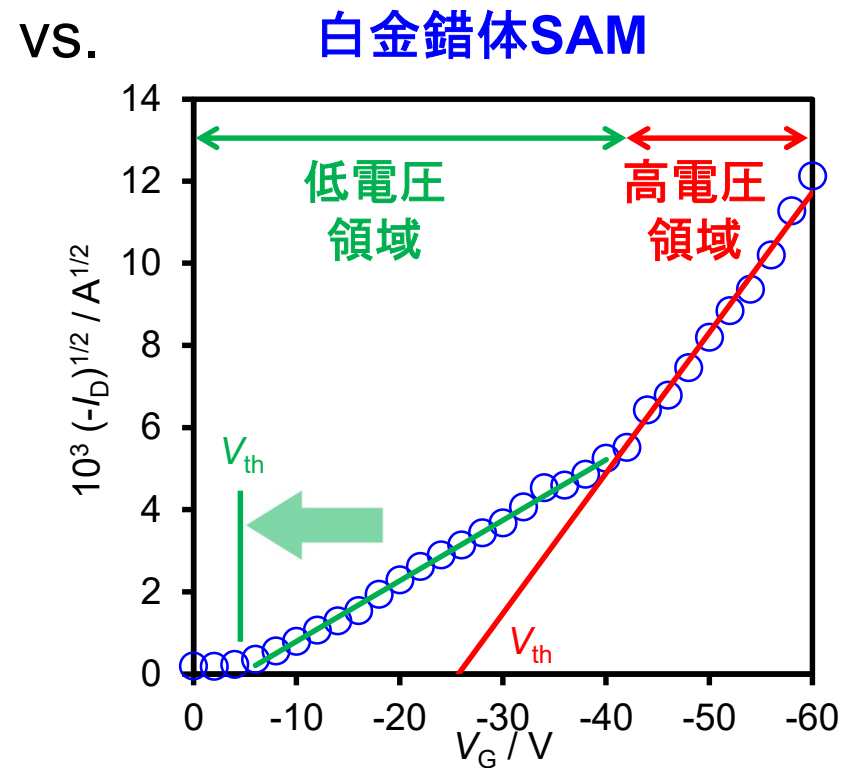
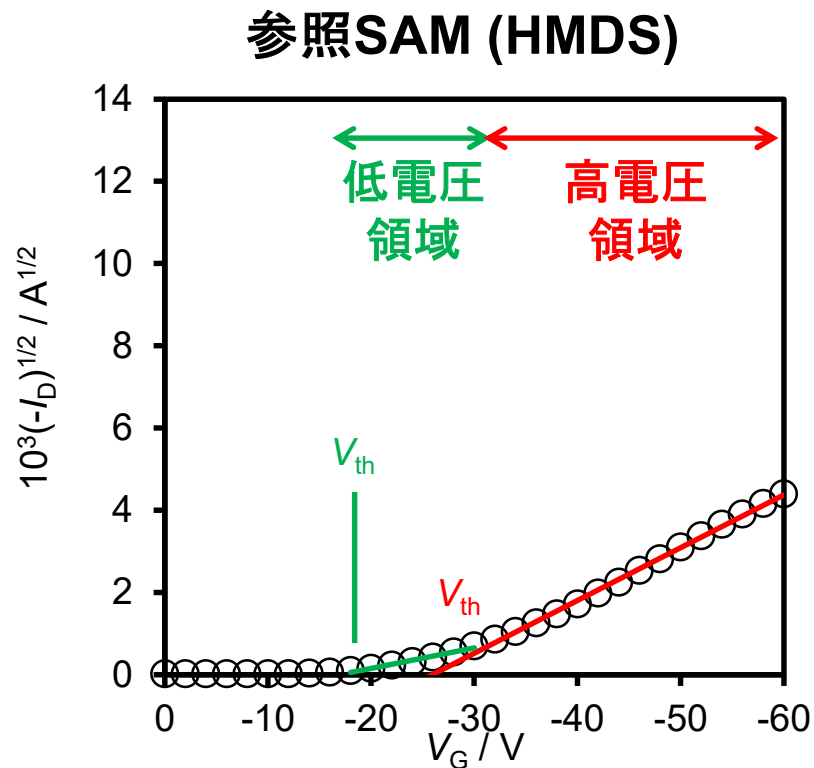


C8-BTBT1分子の長さに対応するステップを確認

薄膜中の分子の模式図



直立配向



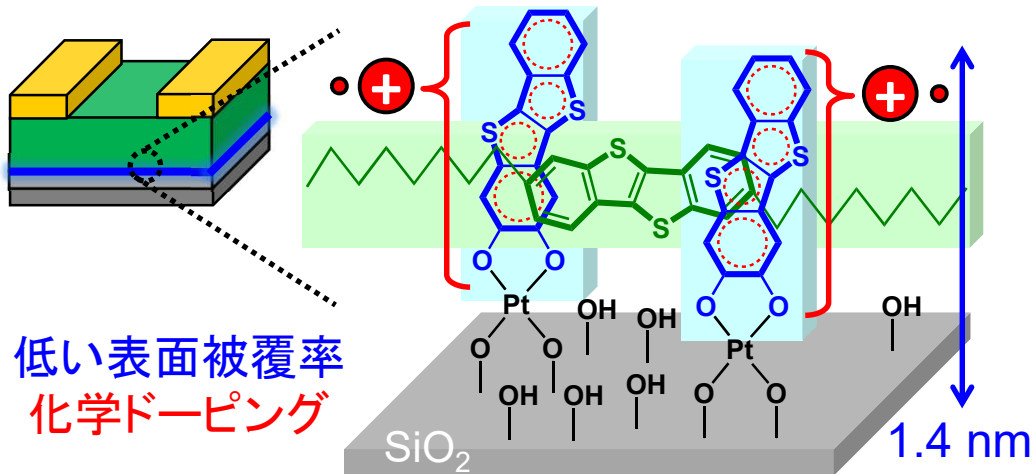
SAM	HMDS		白金錯体	
領域	低電圧	高電圧	低電圧	高電圧
移動度 (cm ² /Vs)	0.038	0.25	0.33	1.80
閾値電圧 (V)	-16.9	-25.9	-4.4	-25.7
ON/OFF比	6.3 × 10 ⁴		4.4 × 10 ³	

増大
減少
低下

2 白金錯体SAM

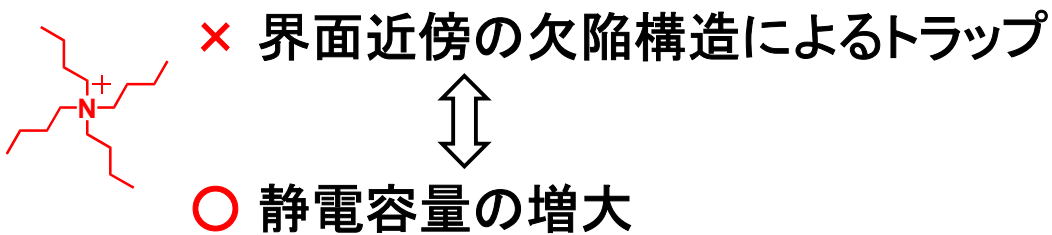
トランジスタ動作の考察

✓ 共通する π 共役骨格の噛み合わせ構造



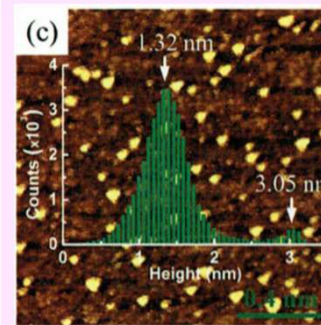
SAMもホール輸送へ関与

✓ 対カチオンを含むイオン性SAM



エチレングリコール型SAMへの
NaCl等のイオンドーピング
→ 移動度の増大・閾値電圧の低下

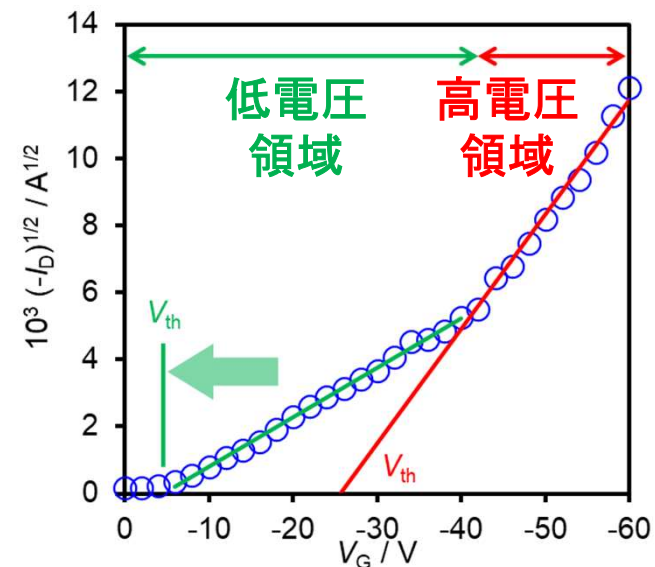
M. Halik et al., *Adv. Mater.*, 2015.



SiO₂への真空蒸着の
初期過程のAFM観察

C8-BTBT凝集体
1.32 nm

Y. Gao et al.,
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017.



低電圧領域: ホールの輸送がトラップに優勢
高電圧領域: トラップが飽和し、バルク側の
C8-BTBTもホール輸送に関与