

長鎖アルキル基を導入した含硫黄半導体配位高分子の合成と液晶性半導体材料の開発

秋吉亮平*

Development of Liquid Crystalline Semiconductors Based on Sulfur-containing Semiconductive Coordination Polymers with Long Alkyl Chains

Ryohei AKIYOSHI*

Meltable organic–inorganic hybrid semiconductors are attractive for their potential in melt-based processing. Although meltable semiconducting metal halide perovskites have been extensively studied, meltable semiconducting coordination polymers (CPs) remain scarce, despite their excellent structural designability and tunable optoelectronic properties. We report a new family of meltable semiconductive Pb(II) benzenethiolate CPs bearing long alkyl chains, formulated as $[\text{Pb}(\text{SPhOC}_6)_2]_n$ (**KGF-34(C6)**; $\text{HSPhOC}_6 = 4\text{-hexyloxybenzenethiol}$). Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that **KGF-34(C6)** adopts a 2D architecture with an inorganic $(-\text{Pb}-\text{S}-)_n$ network. Comprehensive characterization of the semiconducting properties, combined with first-principles calculations, revealed that **KGF-34(C6)** exhibits significantly high photoconductivity and a narrow band gap originating from its inorganic $(-\text{Pb}-\text{S}-)_n$ network. Furthermore, **KGF-34(C6)** exhibits multiple phase transitions, including melting and liquid crystalline formation, enabling the fabrication of optoelectronic devices via melt processing.

1. 研究背景

ハロゲン化金属ペロブスカイト (metal halide perovskites: MHPs), 配位高分子 (coordination polymers: CPs), 金属–有機構造体 (metal–organic frameworks: MOFs) に代表される有機–無機ハイブリッド材料は, 現代の固体化学および材料科学において重要な役割を担う結晶性材料である¹⁾. 特に, ヨウ化鉛を基盤とする MHPs は優れた半導体特性を示すことから, 太陽電池をはじめとする各種光電子デバイスへの応用が期待されている²⁾. 従来, これらの有機–無機ハイブリッド材料は結晶性の固体材料として扱われてきたが, 近年では融解可能な有機–無機ハイブリッド材料が注目を集めており, 従来の溶液プロセスに代わる新たな材料加工手法として期待されている. 熔融を利用した成形加工は, 溶媒を用いることなく高密度かつ均一な薄膜形成を可能にし, 粒界や欠陥の低減に寄与する. 実際, ヨウ化スズから成る MHPs では, 熔融プロセスを用いることで, 粒界の少ない薄膜デバイスの作製が可能であることが報告されている³⁾. 半導体 MHPs における融解挙動は広く研究されている一方で, 融解可能な半導体 CPs に関する報告は依然として限られている. 本研究では, 硫黄を配位原子とする半導体 CPs に長鎖アルキル基を導入することで, 融解可能な半導体 CPs の開発を目指した.

2. 実験

本研究では, 配位子として高い設計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 HSPhOC_n 配位子 ($n = 1-8$) (図 1) を独自に設計し, これらを用いて含硫黄配位高分子の合成を試みた. 具体的には, 鉛二価イオンを用いて含硫黄配位高分子を合成し, 各種物性測定を行った. 単結晶 X 線回折測定を行った後, 示差走査熱量 (DSC) 測定および温度可変粉末 X 線回折 (VT-PXRD) 測定, 偏光顕微鏡 (POM) 観察により相転移挙動を評価した. また, 紫外可視近赤外分光 (UV-Vis-NIR) 測定および時間分解マイクロ波伝導 (TRMC) 測定を用いて半導体特性を評価した. さらに, 融解プロセスを利用して, ITO 電極上に薄膜を作製することで, 光電子デバイスを作製した.

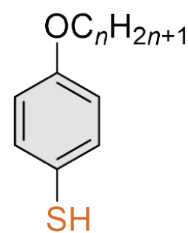


図 1 HSPhOC_n 配位子.

3. 結果と考察

硝酸鉛と HSPHOC6 を水-DMF 混合溶媒中で加熱することで、 $[\text{Pb}(\text{SPhOC}_6)_2]_n$ (**KGF-34(C6)**) の赤褐色板状結晶を得た。単結晶 X 線回折測定の結果、**KGF-34(C6)** は単斜晶系 $P2_1/c$ で結晶化しており、 $[\text{PbS}_6]$ の六配位八面体構造を形成していた。また、この六配位八面体構造が稜共有によって連結し、二次元レイヤー構造を構築していた。さらに、この二次元レイヤー構造中には PbS 無機骨格が存在し、そこから柔軟なアルキル鎖が伸びた構造を取っていた (図 2)。

次に、相転移挙動を評価するため、DSC 測定、VT-PXRD 測定、および POM 観察を行った。DSC 測定の結果、昇温に伴って 3 つのピークが観測され、VT-PXRD 測定および POM 観察から、結晶相 2 (Cr_2)、液晶相 (LC)、等方性液体 (Iso) の順に可逆的な相転移を示すことが明らかとなった (図 3)。液晶相では、層間距離 25.1 Å のラメラ相が形成されていた。さらに、溶融冷却後の試料について X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析および二体分布関数 (PDF) 解析を行ったところ、溶融冷却後も電子伝導経路として機能する PbS 無機ネットワーク構造が保持されていることが確認された。

続いて、半導体特性を評価した。UV-Vis-NIR 測定の結果、**KGF-34(C6)** は、1.82 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。時間分解マイクロ波伝導測定から、**KGF-34(C6)** 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 $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示し、高い光伝導性を示すことが明らかになった。また、第一原理計算の結果、**KGF-34(C6)** 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。

最後に、融解挙動を利用して光電子デバイスを作製した。まず、ITO 電極上に **KGF-34(C6)** の結晶試料を散布し、融点まで加熱した。次に、得られた融液をスペーサーを介してもう一枚の ITO 電極で挟み込むことにより、**KGF-34(C6)** を基盤とした薄膜デバイスを作製した (図 4a)。得られたデバイスについて、電流-電圧 (I-V) 特性を評価した。その結果、光照射により電流値が顕著に増加することが明らかとなった。さらに、光のオン・オフに応じて電流値が可逆的に変化することを確認し、光検出器として応用可能であることを実証した (図 4b)。

4. 結論

本研究では、硫黄を配位原子とする半導体配位高分子に長鎖アルキル基を導入することで、融解挙動および液晶性を付与することに成功した。さらに、その融解挙動を利用して薄膜を作製し、光電子デバイスの構築にも成功した。本研究成果は、*Angewandte Chemie International Edition* に掲載された⁴⁾。今後は、融解挙動を活用した電界効果トランジスタ (FET) などへの応用展開を目指す。

REFERENCES

- 1) S. Kitagawa, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004) 2334-2375.
- 2) A. Kojima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6050-6051.
- 3) D. B. Mitzi, *et al.*, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1772-1776.
- 4) R. Akiyoshi, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2026, *in press*, DOI: 10.1002/anie.202518379.

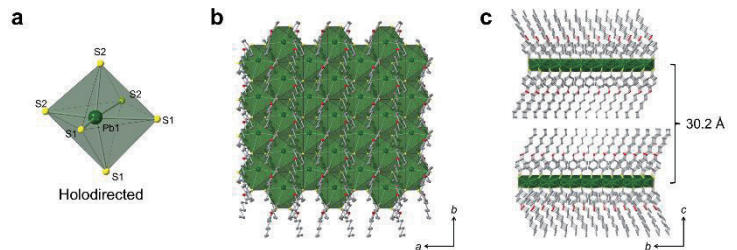


図 2 **KGF-34(C6)** の結晶構造. (a) 鉛周りの構造 (b, c) 二次元構造.

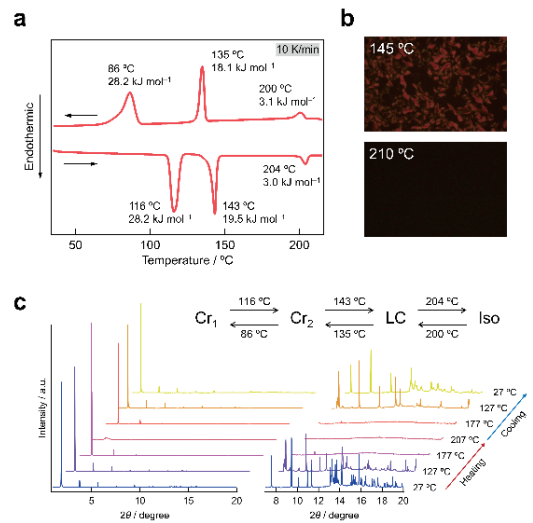


図 3 **KGF-34(C6)** の相転移挙動.

(a) DSC 測定 (b) POM 画像 (c) VT-PXRD 測定.

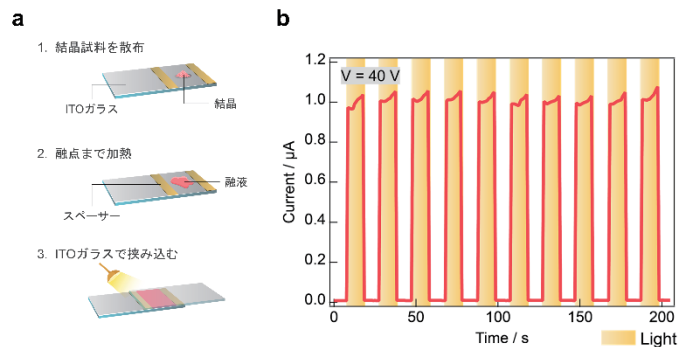


図 4 **KGF-34(C6)** を基盤とした光電子デバイス.

(a) 融解挙動を利用したデバイス作製の方法 (b) 光電流特性.