

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：16201
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04834
研究課題名（和文）逐次積層によるレドックス活性錯体ナノ薄膜の開発と有機トランジスタメモリの高性能化

研究課題名（英文）Fabrication of thin films composed of redox-active complexes through layer-by-layer assembly toward improving organic transistor memories performances

研究代表者
田原 圭志朗（Tahara, Keishiro）
香川大学・創造工学部・准教授

研究者番号：50622297
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、次世代有機デバイスに貢献できる、新たな機能性有機半導体を開発することを目的とする。優れた大気安定性と高いホール移動度を示すp型有機半導体のベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）を基幹物質に用い、配位子の骨格に組み込み、新規錯体の物性および機能評価を行った。白金錯体について、光物理的性質を評価したところ、BTBT部位の導入で、励起状態での配位子中心が異常なシフトをすることが分かった。ホウ素錯体は、BTBT部位が1次元状にスタックしたカラム構造を取り、元来の2次元ヘリンボーン構造からの次元変換を達成できた。この結晶性薄膜で電極を修飾した電気化学発光デバイスを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、有機デバイスの実現に向けて、有機エレクトロニクス分野と電気化学分野のボーダーレス化が進んでおり、デバイス中枢の有機半導体材料に多重機能性を付与することが期待されている。本研究では、前者の分野における分子設計のアイデアを、後者のデバイス開発に持ち込むことができた。蓄積電荷と超分子配列を一体化して制御することで、電気化学発光を実現した点で、学術的な意義が大きいと考えられる。実用の面でも価値が高い“電流とイオンを流して光る”分子性結晶材料を創出するための知見を与える点でも、社会的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to develop new functional organic semiconductors that can contribute to next-generation organic devices. Benzo[thienobenzothio]phene (BTBT), a p-type organic semiconductor that exhibits excellent atmospheric stability and high hole mobility, was used as the core material and incorporated into the ligand skeleton, and the obtained new complex were characterized. A detailed evaluation of the photophysical properties of the platinum complex revealed that the introduction of the BTBT site caused an unusual shift in the ligand center in the excited state. The boron complex formed a column structure in which the BTBT sites were one-dimensionally stacked, achieving a dimensional transformation from the original two-dimensional herringbone structure. We have developed an electrochemiluminescence device in which the electrode is modified with this crystalline thin film.

研究分野：デバイス関連化学

キーワード：有機半導体 電気化学活性 電気化学発光 結晶性薄膜 励起状態

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタ分野では、構造欠陥や結晶粒界に起因する電荷捕獲を最小限に抑え、電子・ホールキャリア移動度を高めるため、絶縁膜上での有機半導体薄膜の形成プロセスなどが盛んに検討されてきた。また、キャリア移動度を高めるための分子設計指針も部分的に確立されつつある。近年では、軽量化やフレキシブル化に貢献できる次世代メモリ技術として、有機トランジスタに不揮発性メモリ機能を付与した「有機トランジスタメモリ」が注目されている¹。このデバイスでは、絶縁膜と有機半導体の界面に、レドックス活性な電荷捕獲層が挿入されている。また、有機エレクトロニクス分野における近年の潮流の一つとして、「電気化学分野」との融合が挙げられる。例えば、有機半導体層と電解質溶液を接触させた「有機電気化学トランジスタ」が開発されている。また、有機ELの電荷輸送層の代替として電解質をドーピングさせた「有機発光電気化学セル」は、電気化学分野で検討されてきた電気化学発光(ECL)との姉妹デバイスにあたる。このようなデバイスの高性能化やバイオセンシングの応用に向けて、デバイス心臓部である有機半導体材料に、元来の電荷輸送特性に加え、イオン伝導性や発光性などを新たな機能を付与することが求められていた。

2. 研究の目的

本研究は、有機トランジスタメモリを始めとする次世代有機デバイスに貢献する、新たな機能性有機半導体を開発することを目的とする。優れた大気安定性と高いホール移動度を示す p 型有機半導体である、ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) (図 1)^{2,3} を基幹物質に用い、金属錯体やホウ素錯体の配位子の骨格に組み込み、ビルディングブロックを合成する。BTBT ユニットの逐次的に積層し、電荷捕獲量を最適化できる電荷捕獲層を構築するため、新規配位子の開発、金属中心との錯形成反応、錯形成を利用した基板表面での交互吸着によるナノ薄膜の作製を当初計画していた。実際に、新規配位子 **1m**、**1p** を合成し、これらを配位子に用いた白金錯体とホウ素錯体を開発した。ホウ素錯体については、検討を進める中で、当初計画の逐次積層ではなく、BTBT 部位の π - π スタックによって積層構造が得られたため、その一次元 π スタックカラムによる機能開拓に注力した。

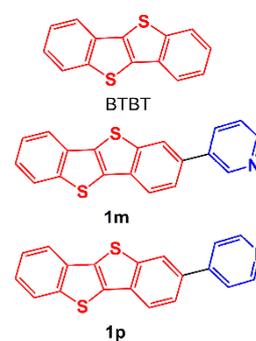


図 1. BTBT と誘導体の構造。

3. 研究の方法

BTBT の臭素化体とピリジルボロン酸の鈴木・宮浦クロスカップリングによって、3 位、4 位に BTBT 骨格を有するピリジル誘導体 **1m**、**1p** を新規に合成した (図 1)。**1m** と白金二核錯体を反応させ、BTBT 部位を単座ピリジル配位子に導入した新規シクロメタル化白金錯体 **1m-Pt** を合成し、その物性評価を行った (図 2)。また、**1m**、**1p** と有機ホウ素化合物のトリスペンタフルオロフェニルボラン (TPFB) の複合体 **1m-TPFB**、**1p-TPFB** を合成した。得られた複合体の物性評価を行った。さらに、**1p-TPFB** の結晶性薄膜を作製し、ECL への応用を行った。

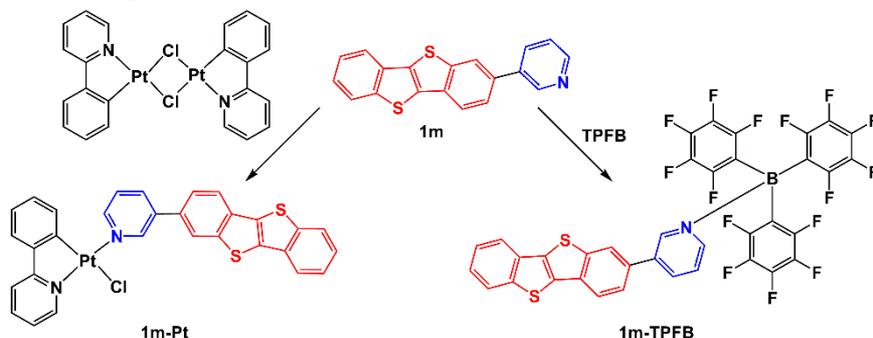


図 2. BTBT のピリジル誘導体との錯形成を利用した白金錯体とホウ素錯体の合成。

4. 研究成果

(1) BTBT 骨格をピリジル配位子に含む白金錯体の光物理的性質の評価

二核白金錯体 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_2]$ と BTBT-py をエトキシエタノール中で 80 °C で 24 時間加熱し、得られた沈殿を回収し、溶媒で洗浄することで、目的の白金錯体 **1m-Pt** を収率 78% で得た。得られた錯体 **1m-Pt** を ^1H NMR、ESI-MS で同定した。DFT 計算で得られた最適化構造について、電子構造を考察したところ、目的錯体 **1m-Pt** は、参照錯体と **1m** の性質を併せ持つことが確認された。**1m-Pt** は、HOMO が BTBT 部位に 95%、py 部位に 4% 分布しており、**1m** の HOMO の分布に類似し、エネルギー準位も近接していた。また、**1m-Pt** は、HOMO-1 が ppy(2-フェニルピリジン) 部位に 52%、Pt 中心に 37% 分布しており、参照錯体の HOMO の分布に類似し、エネルギー準位

も近接していた。同様に、**1m**-Pt は、LUMO、LUMO+1 がそれぞれ、**1m** の LUMO、参照錯体の LUMO に対応していた。アセトニトリル溶液中での UV-vis 吸収スペクトルでは、参照錯体は、390 nm に ppy 配位子を中心とする π - π^* 遷移に起因する吸収を示した。BTBT-py は、321 nm に BTBT からピリジル部位への分子内電荷移動(ICT)遷移に起因する吸収を示した。目的錯体 **1m**-Pt の吸収スペクトルは、参照錯体と **1m** のスペクトルを足し合わせた形になり、**1m**-Pt の π - π^* と ICT 由来の極大吸収波長は、参照錯体と BTBT-py にほとんど一致していた。

アセトニトリル溶液中で、目的錯体 **1m**-Pt は、微弱な発光しか示さなかった。**1m** が Pt(II) 中心と錯形成することで、重原子効果によって ^1ICT から ^3ICT への系間交差が促進され、 ^1ICT 状態からの蛍光が消光したと推察される。**1m**-Pt の過渡吸収を測定したところ、**1m** に類似したスペクトルが得られた (図 3a)。また、スペクトルの時間変化から、この **1m**-Pt の励起種を **1m** 部位の ^3ICT 状態と帰属した。実際に、**1m**-Pt の TD-DFT 計算を行ったところ、SOMO の分布から、の三重項励起状態(T_1)は、 ^3ICT 状態であり、**1m** 部位の性質が大きく反映されることが見出された (図 3b)。目的錯体 **1m**-Pt の T_2 状態は、 $^3\pi$ - π^* 状態であった。**1m**-Pt の励起状態として、**1m** 部位の ^3ICT 、ppy 部位の $^3\pi$ - π^* を取り得るが、過渡吸収測定および TD-DFT 計算から、 T_1 状態は ^3ICT であると結論づけた。発光エネルギーから、参照錯体の $^3\pi$ - π^* の方が、**1m** の ^1ICT よりもエネルギー準位が低いと考えられるため、**1m**-Pt では、 T_1 状態において、配位子中心の異常なシフトが起こったと言える (図 3c)。

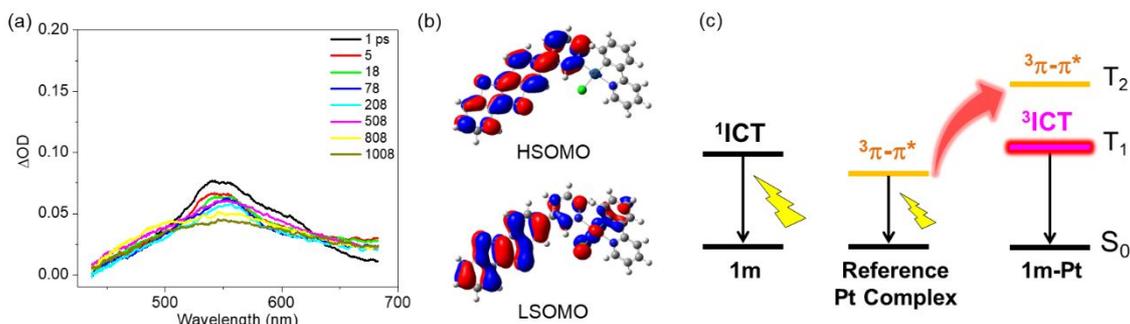


図 3. (a) **1m**-Pt をアセトニトリル中でレーザーフラッシュフォトリシスした際の過渡吸収スペクトル (励起波長: 350 nm). (b) **1m**-Pt の T_1 状態の SOMO. (c) **1m**-Pt の励起状態における配位子中心の異常なシフト。

(2) BTBT 誘導体と有機ホウ素化合物のルイス対形成を利用した固体 ECL 薄膜の作製

1m (**1p**) と TPFB をトルエン中で室温で 24 時間攪拌し、再結晶することで、複合体 **1m**-TPFB (**1p**-TPFB) を結晶性の粉末として単離し、 ^1H NMR、ESI-TOF-MS、単結晶 X 線構造解析で同定した。また、UV-vis 滴定実験により、ピリジン誘導体と TPFB の間の結合定数が 10^5 オーダー (M^{-1}) であることを確認した。DFT 計算で、**1p**-TPFB の S_0 状態の最適化構造を得た。HOMO は、BTBT 部位に 96%、py 部位に 3%、TPFB に 1% 分布していた。LUMO は、BTBT 部位に 38%、py 部位に 60%、TPFB に 2% 分布していた。このように TPFB のフロンティア軌道の分布への寄与は小さい一方で、LUMO の py 部位の寄与を大きくすることが確認された。TD-DFT 計算で、**1p**-TPFB の S_1 状態の最適化構造を得た。大きな分極を示唆する静電ポテンシャルマップが得られ (図 4a)、BTBT 部位がラジカルカチオンに、py 部位がラジカルアニオンに電荷分離した状態をモデル化できた。

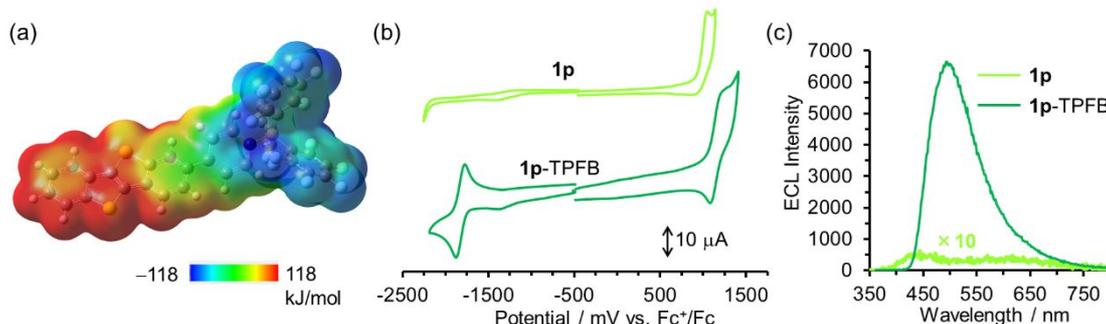


図 4. (a) **1p**-TPFB の S_1 状態での静電ポテンシャルマップ. (b) **1p** と **1p**-TPFB の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ 中でのサイクリックボルタモグラム. 掃引速度: 100 mV / s. (c) **1p** と **1p**-TPFB の ECL スペクトル.

次に、**1p**、**1p**-TPFB の電気化学的挙動を評価した。**1p**、**1p**-TPFB は、1 電子酸化 (1 電子還元) により、BTBT 部位が酸化 (還元) されたラジカルカチオン (ラジカルアニオン) が生成する。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ 中でサイクリックボルタメトリー測定を行ったところ、TPFB との複合化によって、第一酸化波のピーク電流値の比 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ が 0.03 から 0.37 に著しく増大した (図 4b)。また、**1p**-TPFB の第一還元波が電位窓中に明確に確認され、 $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$ は 0.89 であった。これらの結果は、TPFB によって、ラジカルカチオン、ラジカルアニオンともに安定性が向上したことを示唆

する。さらに、**1p**-TPFB に -1.65 V、 1.65 V vs. Ag で 50 ミリ秒ずつ電位を印加したところ、ECL を観測した (図 2c)。**1p**-TPFB の ECL 強度は、**1p** よりも 156 倍高く、ルイス対形成による ECL 増強を観測した。**1m** についても、TPFB との結合により ECL 強度が 33 倍に増大した (図 2c)。フォトルミネッセンス(PL)スペクトルとの比較や DFT 計算から、ドナー部位からアクセプター部位への分子内電荷移動状態からの ECL 発光と帰属した。

1p-TPFB の単結晶構造解析を行ったところ、BTBT 部位が 1 次元 π スタックカラムを形成し、その両端を TPFB がキャップしていた (図 5a)。さらに、その BTBT の π スタックカラムを TPFB が被覆していた。**1p**-TPFB のアセトニトリル溶液をガラス状カーボン電極にキャストし、自然蒸発することで、修飾電極を作製した。自然蒸発法で得られる薄膜の粉末 X 線回折パターンは、単結晶のシミュレーションパターンによく一致した。**1p**-TPFB の結晶性薄膜による修飾電極を作用電極に使い、リン酸緩衝液中、 -2.4 V vs. Ag/AgCl で電圧印加したところ、共反応剤 $K_2S_2O_8$ の存在下、固体薄膜から ECL が観測された (図 5b)。溶液 ECL より 55 nm 長波長シフトしており、超分子構造でのエキシトンの非局在化を示唆した。TPFB との複合化により、BTBT の超分子配列を、2 次元ヘリボンから 1 次元 π スタックカラムに次元変換することができた。さらに、BTBT の固体機能を、ホール輸送材から薄膜 ECL 材料へと変換できた。

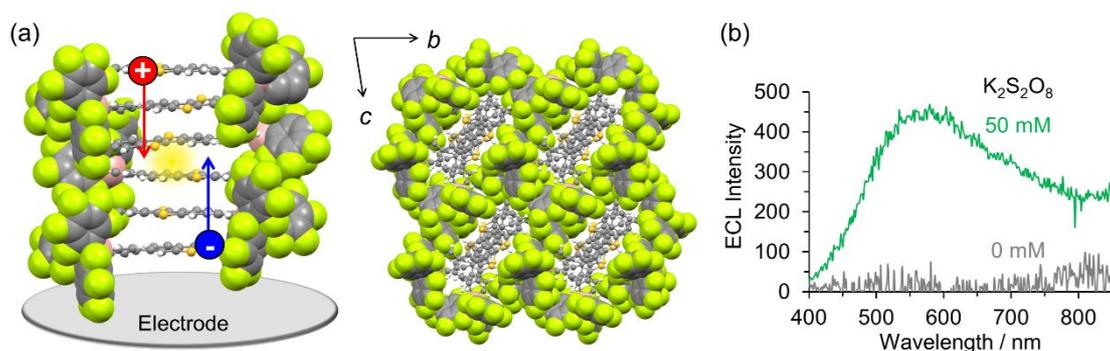


図 5. (a) **1p**-TPFB の(a)結晶構造. (b) **1p**-TPFB 薄膜の ECL スペクトル(リン酸緩衝液(pH7.4)中、共反応剤 $K_2S_2O_8$ の存在下、 -2.4 V vs. Ag/AgCl で 2 秒間印加).

<参考文献>

1. C.-C. Shih, W.-Y. Lee and W.-C. Chen, *Mater. Horiz.*, 2016, **3**, 294-308.
2. K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo and Y. Kunug, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12604-12605
3. H. Minemawari, Y. Toshikazu, H. Matui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, *Nature*, 2011, **475**, 364-367.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikeda Takashi, Tahara Keishiro, Ishimatsu Ryoichi, Ono Toshikazu, Cui Luxia, Maeda Momoka, Ozawa Yoshiki, Abe Masaaki	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Lewis Pairing Induced Electrochemiluminescence Enhancement from Electron Donor Acceptor Diads Decorated with Tris(pentafluorophenyl)borane as an Electrochemical Protector	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202301109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202301109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田原圭志朗・阿部正明	4. 巻 76
2. 論文標題 分子一層から成る超薄膜の劇的な働き～レドックス活性な自己組織化単分子膜の作製と有機デバイスへの応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 月刊「化学」	6. 最初と最後の頁 68-69
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Keishiro, Kobayashi Akihito, Fujitsuka Mamoru, Osakada Yasuko, Tokunaga Ken, Ikeda Takashi, Abe Masaaki	4. 巻 43
2. 論文標題 Cyclometalated Pt(II) Complex Appending a Pyridyl Ligand with a Benzothienobenzothiophene (BTBT) Unit: Synthesis, Photophysical Properties, and an Unusual Shift of Centered Ligands in Excited States	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 840 ~ 848
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.4c00019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Keishiro Tahara, Yuya Asihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe
2. 発表標題 Preparation of Self-Assembled Monolayers of Pt(II) Catecholate Complexes Containing an Organic Semiconductor Unit to Improve Organic Transistor Performance
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keishiro Tahara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe
2. 発表標題 Charge storage of redox-active self-assembled monolayers toward organic transistor applications
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8 2022) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田原圭志朗
2. 発表標題 絶縁膜表面でのレドックス活性金属錯体単分子膜の作製と有機デバイスへの応用
3. 学会等名 九州錯体化学懇談会 第262 回例会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原圭志朗・池田貴志・小澤芳樹・阿部正明
2. 発表標題 金属錯体単分子膜と有機半導体の接合界面の作製と有機トランジスタへの応用
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原圭志朗・池田貴志・小澤芳樹・阿部正明
2. 発表標題 レドックス活性な金属錯体の自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層への応用
3. 学会等名 電気化学会第89回大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田貴志・田原圭志朗・小野利和・小澤芳樹・阿部正明
2. 発表標題 かさ高いルイス酸と複合化したベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の分子内電荷移動特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関