



図 1：(左)本研究で設計した新規ニッケルジチオレン錯体 Ni(4OMe)、Ni(4OEt)、および Ni(4OPr)の構造式ならびに分子積層様式の模式図。(右)新規錯体をアンバイポーラ半導体層として使用し、特性評価を行った電界効果トランジスタ(FET)の構造の模式図。

な分子積層構造を反映し、隣接分子間における有効な相互作用が結晶中の 2 方向で形成されることが理論計算によって示され、実デバイスにおける安定的なキャリア伝導を可能にする 2 次元なキャリア伝導パスの確保が示唆された。

これらの錯体は、上述の高い結晶性と、有機溶媒への溶解性に基づく優れた薄膜加工性という、一見相反する特性を両立した。特に、Ni(4OEt)や Ni(4OPr)では、溶液塗布プロセスの一種であるブレードコート法⁷により、数十 nm 厚の結晶性薄膜を比較的簡便に得ることに成功した。この結晶性薄膜中においても、Ni(4OEt)と Ni(4OPr)に特徴的なヘリングボーン様の分子積層構造が再現され、効率的なキャリア伝導を可能にする高秩序層の形成が観察された。この結晶性薄膜を活性層として使用した電界効果トランジスタ(FET、図 1)の特性評価においては、アンバイポーラ型の電荷輸送特性が大気下でも安定的に観測された。半導体材料の性能の指標として重要なキャリア移動度や、スイッチング素子としての性能の重要な指標であるオン・オフ比は、これまでの単一成分・低分子型アンバイポーラ半導体材料の大気下における性能としては最高水準である。

まとめと今後の展望

本研究で設計された新規ニッケルジチオレン錯体は、大気中の水分や酸素に対する卓越した安定性と、高秩序層の形成を可能にする結晶性、有機溶媒への溶解性に基づく優れた薄膜加工性、さらには高いキャリア移動度と大きなオン・オフ比といった特性をバランスよく兼ね備えた、新しいアンバイポーラ型分子性半導体材料である。また、単結晶 X 線構造解析による原子レベルでの詳細な構造的分析に

基づく、電子構造やキャリア伝導機構の詳細な解析を行うことにより、これまでポリマー材料では確立されてこなかった半導体材料の性能向上に向け、分子形状に着目した新たな分子設計指針を与えることができた。本研究で着目したような d/π 共役系分子は、中心金属と配位子との組み合わせによる分子設計自由度の高さも特徴の 1 つであり、これを活用した分子積層様式や電子構造の変調、さらにはこれらに基づく優れた電荷輸送特性の実現といった展開が期待される。また、このような精細な材料設計戦略は、導電性材料にとどまらず、磁性、光学応答などといった多様な機能性を指向した分子性材料の設計に適用可能な普遍的戦略であり、次世代有機エレクトロニクスデバイスの発展に対する多大な貢献が期待される。

謝辞

本研究成果は、東京大学物性研究所 Lei Zhang 大学院生(研究当時)、横森 創 研究員(研究当時、現：立教大学理学部化学科助教)、産業技術総合研究所電子光基礎技術研究部門 東野 寿樹 主任研究員、大阪公立大学大学院工学研究科 牧浦 理恵 准教授、武野 カノクワン 研究員との共同研究によるものである。また、本研究にあたり東京大学物性研究所 矢島 健 助教と河村 光晶 助教(研究当時、現：東京大学情報基盤センター特任講師)のご協力をいただいた。本研究は、JSPS 科学研究費助成事業(課題番号：JP16H04010, JP17K18746, JP18H05225, JP21K18597, JP22H00106, JP21K05018)、JST さきがけ(課題番号：JPMJPR22Q8)、MEXT 科学研究費助成事業新学術領域研究(課題番号：JP18H05516, JP19H05715, JP20H05206,

JP22H04523)、公益財団法人内藤記念科学記念財団、池谷科学技術振興財団研究助成、村田学術振興財団、花王芸術・科学財団、JST Spring GX(課題番号：JPMJSP2108)の支援により実施された。

掲載論文

M. Ito, T. Fujino*, L. Zhang, S. Yokomori, T. Higashino, R. Makiura, K. J. Takeno, T. Ozaki, H. Mori* "Ambipolar nickel dithiolene complex semiconductors: from one- to two-dimensional electronic structures based upon alkoxy chain lengths" (2023) *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 2127-2134.

また、本論文は Supplementary Cover にも選出された。

参考文献

- [1] M. L. Tang, A. D. Reichardt, P. Wei, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5264.
- [2] D. M. De Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [3] T. D. Anthopoulos, S. Setayesh, E. Smits, M. Cölle, E. Cantatore, B. De Boer, P. W. M. Blom, D. M. De Leeuw, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1900.
- [4] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. De Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 122105.
- [5] G. C. Papavassiliou, G. C. Anyfantis, G. A. Mousdis, *Crystals* **2012**, *2*, 762.
- [6] S. Yokomori, S. Dekura, A. Ueda, R. Kumai, Y. Murakami, H. Mori, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10718.
- [7] M. Chen, B. Peng, S. Huang, P. K. L. Chan, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1905963.