

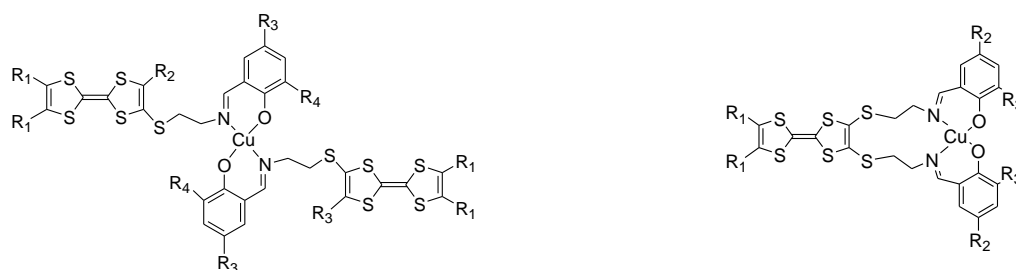
新規 TTF-常磁性金属錯体の構造と物性ならびに 薄膜トランジスタへの応用

(茨大院理工¹・筑波大院数物²・産総研電子光³・産総研太陽光⁴) 和知 敦史¹・志賀拓也²・
大塩 寛紀²・近松 真之⁴・阿澄 玲子³・西川 浩之¹

Structures and properties of novel TTF-metal complexes and fabrications of thin-film transistors

(Ibaraki Univ¹, Univ. of Tsukuba², AIST ESPRIT³, AIST RCPV⁴) Atsushi Wachi¹, Takuya Shiga², Hiroki Oshio², Masayuki Chikamatsu⁴, Reiko Azumi³, Hiroyuki Nishikawa¹)

【序論】 当研究室では分子性導体において磁性と伝導性間のより強い相互作用が可能な系として、局在スピンを担う常磁性金属イオンに、分子性導体の主要分子である tetrathiafulvalene(TTF)誘導体を直接連結させた TTF-常磁性金属錯体の開発を行っている。そのような分子として、2 座配位子である EDT-Hsae-TTF (4-(2-salicylideneimino-ethylthio)-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF) の銅(II)錯体である $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-sae-TTF})_2]$ (1)の開発に成功している。1 を電解酸化すると配位子の TTF 部位が部分酸化されたラジカル塩が得られ、半導体的ながら TTF-金属錯体としては高い電気伝導性を示す。1 は中性錯体であり、分子間に弱い相互作用があることから半導体活性層に常磁性イオンを含む有機薄膜トランジスタ(OFET)への応用が可能であり、特性は非常に小さいものの FET として動作することを報告している。一般に OFET で高い移動度を発現させるには、大きな分子間力が有効とされている。そこで、本研究では配位子の TTF 部位を置換した錯体(3, 4)、配位部位を置換した錯体の開発(2)および 4 座配位子を持つ錯体(5, 6)の開発を行い、その構造と物性を解明した。さらに合成した TTF-金属錯体の有機薄膜トランジスタの作製とその特性の評価を行った。



$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-sae-TTF})_2]$ (1): $\text{R}_1\text{-R}_1 = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bz-OMe-}^t\text{Bu-sae-TTF})_2]$ (2):

$\text{R}_1\text{-R}_1 = (\text{CH}=\text{CH})_2$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{OMe}$, $\text{R}_4 = ^t\text{Bu}$

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-MT-sae-TTF})_2]$ (3): $\text{R}_1\text{-R}_1 = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$, $\text{R}_2 = \text{SCH}_3$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

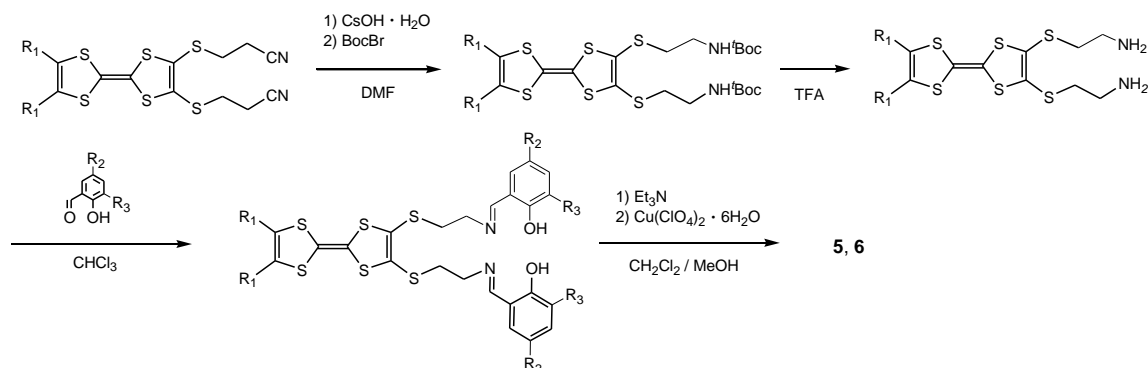
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bz-MT-sae-TTF})_2]$ (4): $\text{R}_1\text{-R}_1 = (\text{CH}=\text{CH})_2$, $\text{R}_2 = \text{SCH}_3$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-bissae-TTF})]$ (5): $\text{R}_1\text{-R}_1 = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bz-bis(OMe-}^t\text{Bu-sae-TTF)})]$ (6):

$\text{R}_1\text{-R}_1 = (\text{CH}=\text{CH})_2$, $\text{R}_2 = \text{OMe}$, $\text{R}_3 = ^t\text{Bu}$

図 1. TTF-常磁性金属錯体

【実験】 錯体 **2** ~ **4** の合成は **1** と同様の方法で行った。4 座配位子の錯体 **5**, **6** の合成は Scheme1 に従って行った。電気化学性質は HOKUTO DENKO HZ-5000 で、参照電極に SCE を用いて行った。X 線結晶構造解析は、リガク単結晶構造解析装置(XtalAB P200)により行った。錯体 **2** ~ **5** のラジカル塩の作製は、**2**, **3** については化学酸化で、**4**, **5** については定電流電解酸化法で行った。錯体 **1**, **2**, **4**, **5** の薄膜デバイスは、錯体のクロロホルム溶液からスピコート法(1500 rpm)で薄膜を作製した後、真空蒸着法により金電極を作製した。



Scheme 1. 錯体 **5**, **6** の合成

【結果と考察】 酸化還元電位の測定から、合成した全ての錯体において、配位子中の TTF 部位に由来する二段階の可逆な酸化還元波が観測された。図 2 に X 線構造解析の結果から得られた錯体 **3** の結晶構造を示す。晶系および空間群は Triclinic P-1 であった。銅(II)イオンを TTF 配位子のサンドイッチした S 字型の構造をとっており、分子間に Van der Waals 半径の和(3.70 Å)より短い S...S 接触(3.561 Å)が見られた。S...S 接触の距離から、錯体 **3** は **1** よりも大きな分子間相互作用が働いていると考えられる。錯体 **2**, **3**, **4** で対アニオンが PF_6^- のラジカル塩が得られたが、電気抵抗の測定からすべて絶縁体であった。図 3 に錯体 **4**, **5** の薄膜デバイスのゲート電圧ドレイン電流の測定結果を示す。錯体 **4** および **5** のデバイスの移動度は、それぞれ $2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、ゲート電圧を負に印加して動作したことから TTF 部位が電気伝導となっていると考えられる。**2**, **3**, **4**, **6** の詳細な構造と物性は当日報告する予定である。

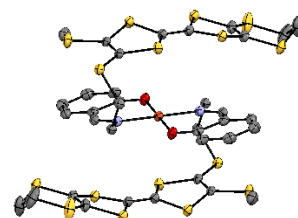


図 2. **3** の結晶構造

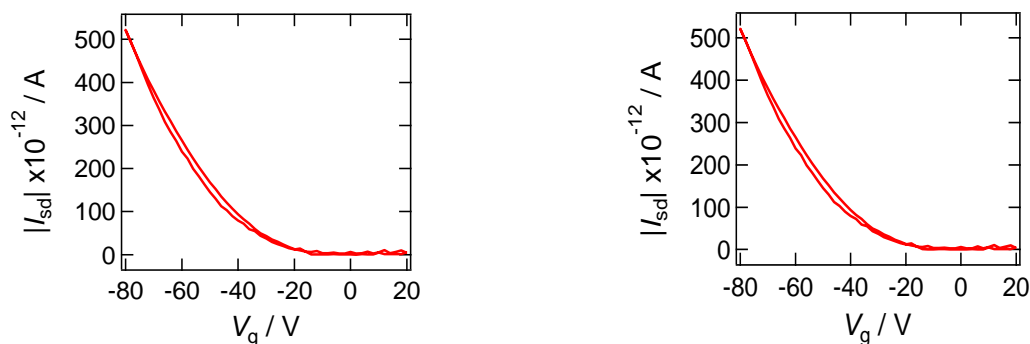


図 3. (左) **4** の I_{sd} - V_g グラフ、(右) **5** の I_{sd} - V_g グラフ