

## 電子供与性置換基を有する平面型新規ニッケルジチオレン錯体： 構造・光学特性・電界効果トランジスタの特性

(東大物性研<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>・阪府大院工<sup>3</sup>) ○伊藤 雅聡<sup>1</sup>・藤野 智子<sup>1</sup>・横森 創<sup>1</sup>・張 磊<sup>1</sup>・東野 寿樹<sup>2</sup>・牧浦 理恵<sup>3</sup>・武野 カノクワン<sup>3</sup>・森 初果<sup>1</sup>

Novel Planar Nickel Dithiolenes Complexes with Electron-donating Substituents: Structure, Optical and FET Properties (<sup>1</sup>ISSP, The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>AIST, <sup>3</sup>Grad. Sch. Engineer., OPU) ○ Masatoshi Ito,<sup>1</sup> Tomoko Fujino,<sup>1</sup> So Yokomori,<sup>1</sup> Lei Zhang,<sup>1</sup> Toshiki Higashino,<sup>2</sup> Rie Makiura,<sup>3</sup> Kanokwan Takeno,<sup>3</sup> Hatsumi Mori<sup>1</sup>

Ambipolar semiconductors are next-generation semiconducting materials. However, stringent electronic requirements such as narrow HOMO-LUMO gap and deep LUMO level still limit the number of successful examples. Herein, we designed and synthesized novel three planar nickel bis-dithiolenes complexes (**1a**, **1b**, and **1c**) with alkoxy substituents of a different chain length. Interestingly, single crystal structure analyses revealed that **1a** exhibits a one-dimensional stacking structure, while **1b** and **1c** exhibit a two-dimensional, herringbone-like stacking structure, maintaining relatively strong intermolecular orbital interactions by a highly planar d/π-conjugated framework structure. In this presentation, we will discuss the optical properties and FET characteristics fabricated by solution-coating process.

*Keywords* : Nickel Complexes; Dithiolenes Complexes; Optical Conductivity; Field-effect Transistor; FET

アンバイポーラ半導体は、正孔と電子の双方を伝導する次世代の半導体材料として期待されている。しかし、狭い HOMO-LUMO ギャップや深い LUMO 準位といった電子構造上の厳しい要請により、大気下で安定に駆動する材料は依然限られている。最近、数例のニッケルビスジチオレン錯体がこの要件を満足し、アンバイポーラ特性の大気下における発現が報告されている<sup>1</sup>が、そのキャリア移動度はごく低い水準にとどまっている。これは、嵩高い置換基による捻じれた分子構造に起因する、有効なトランスファー積分の欠如によるものと考えられる。本研究では、π-π相互作用などによる強い分子間相互作用を確保しうる平面型錯体構造によるキャリア移動度向上を指向し、鎖長の異なるアルコキシ置換基を導入した3種の新規平面型ニッケルビスジチオレン錯体 (**1a**, **1b**, **1c**) を合成した (図 1a)。単結晶構造解析とこれに基づく理論計算により、置換基鎖長の差による分子積層構造の変化、並びに分子間相互作用との相関を調査した。興味深いことに、**1a** は1次元的積層構造を示した一方、**1b** および **1c** は平面的な d/π 共役系骨格構造によって比較的強い分子間軌道相互作用を維持しながら、ヘリングボーン状の2次元的積層構造を示した (図 1b)。本発表では、各錯体の光学特性に加え、溶液プロセスを応用して作製した FET の特性評価についても報告する。

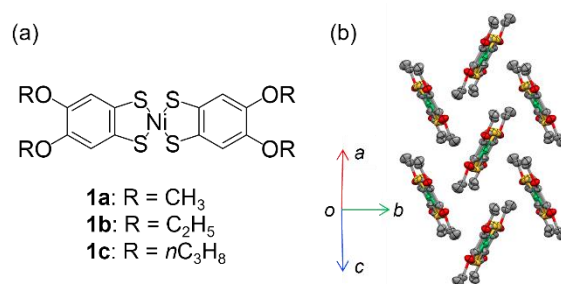


図 1 (a) **1** の分子構造。 (b) **1b** の 2 次元的積層構造。

されている<sup>1</sup>が、そのキャリア移動度はごく低い水準にとどまっている。これは、嵩高い置換基による捻じれた分子構造に起因する、有効なトランスファー積分の欠如によるものと考えられる。本研究では、π-π相互作用などによる強い分子間相互作用を確保しうる平面型錯体構造によるキャリア移動度向上を指向し、鎖長の異なるアルコキシ置換基を導入した3種の新規平面型ニッケルビスジチオレン錯体 (**1a**, **1b**, **1c**) を合成した (図 1a)。単結晶構造解析とこれに基づく理論計算により、置換基鎖長の差による分子積層構造の変化、並びに分子間相互作用との相関を調査した。興味深いことに、**1a** は1次元的積層構造を示した一方、**1b** および **1c** は平面的な d/π 共役系骨格構造によって比較的強い分子間軌道相互作用を維持しながら、ヘリングボーン状の2次元的積層構造を示した (図 1b)。本発表では、各錯体の光学特性に加え、溶液プロセスを応用して作製した FET の特性評価についても報告する。

1) T. D. Anthopoulos *et al.*, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1900; T. D. Anthopoulos *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 122105; G. C. Papavassiliou *et al.*, *Crystals*, **2012**, *2*, 762.