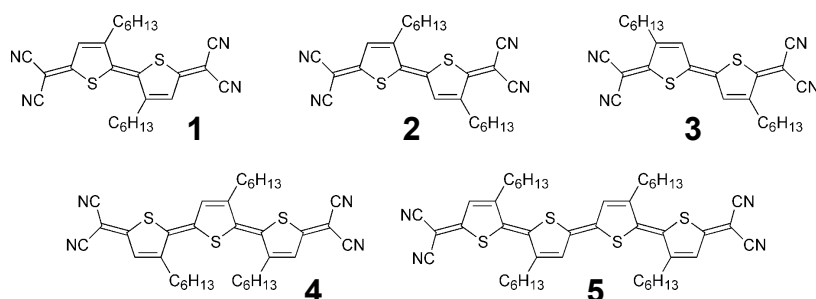


## テトラシアノオリゴチエノキノイド類縁体の電子構造と 電界効果トランジスタ特性

(東大院総合, 富山大理) ○伊藤卓郎, 松下未知雄, 菅原正, 樋口弘行

**【序】** テトラシアノオリゴチエノキノイド類は、TCNQ と類似のキノイド構造を持つオリゴチオフェンとみなせ、ドナー性とアクセプター性の両方を併せ持つことから、単一成分の有機導体や、両極性の電界効果トランジスタ材料として興味もたれる物質である。チエノキノイド部の長さ、配向制御部位として導入されたヘキシル基の置換位置の異なる 5 種類の類縁体 **1**～**5** について、その電子構造と、溶液から成長させた結晶性固体の導電特性を検討したので報告する。



**【実験】** 試料分子のクロロホルム溶液を、表面酸化シリコン基板上(酸化膜:300 nm)に形成した1対の金電極(間隔2～50  $\mu\text{m}$ 、楕形)間に滴下し、溶媒を蒸発させることにより、結晶性の薄膜を形成した。酸化膜を挟んだシリコン基板をゲート電極とし、ADVANTEST R6245 型2chソースメータを用いて、FET 特性を検討した。また、試料を Quantum Design MPMS-5XL クライオスタットに導入し、YOKOGAWA 7651 型電源からゲート電圧を印加した状態で、KEITHLEY 6487 型ピコアンメータを用いて抵抗の温度依存性を測定した。試料調製ならびに導電特性の計測は、すべて不活性雰囲気下で行った。

**【結果と考察】** 化合物 **1**～**5** の各種スペクトルデータをまとめたものを表 1 に示す。サイクリックボルタンメトリーによって求められた酸化電位、UV-Vis 吸収スペクトルの最長吸収波長から見積られた HOMO-LUMO ギャップ、IR スペク

表1 テトラシアノオリゴチエノキノイド類のスペクトルデータ

	$\nu_{\text{CN}}/\text{cm}^{-1}$	CT %	$\lambda/\text{nm}$	$E_{1/2}^{\text{red}}/\text{V}^*$	$E_{1/2}^{\text{ox}}/\text{V}^*$	$E_a/\text{eV}$
<b>1</b>	2216	21	554	-0.44	—	0.21
<b>2</b>	2215	26	567	-0.35	—	0.20
<b>3</b>	2214	30	555	-0.26	—	0.26
<b>4</b>	2209	50	669	-0.18	1.27	0.11
<b>5</b>	2204	70	790	-0.09	0.83	0.30

\*  $V$  vs. Ag/AgCl, measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the presence of 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$

トルの CN 伸縮振動から見積られた電荷移動度、及び、分子軌道計算の結果(図1)は、いずれも共役系の伸長によってバンドギャップが狭まることを示している。この際、チエノキノイド部の個数は、LUMO のエネルギーに比べ HOMO に大きく影響していることが見て取れる。

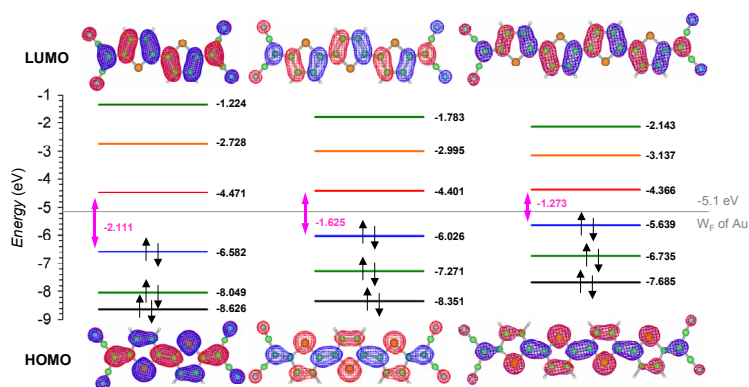


図1 テトラシアノオリゴチエノキノイド類の分子軌道 (B3LYP/6-31G\*).

楕型電極を用いてこれらの分子の導電特性を検討した結果、いずれも中性状態である程度の導電性を示したものの、0.1~0.3 eV 程度の、比較的大きな活性化エネルギーを持つことが判った。これらの試料について、ゲート電極への電圧印加を試みたところ、**1** 及び **5** においては、ドレインソース間の電流値が変化するトランジスタ特性が観察された(図2)。**1** がn型動作することは、アクセプター性を持つことから理解できる。一方、**5** においては、ゲート電圧を正負のどちらに増加させても電流値が増加する、両極性動作が見出された。 $\pi$  共役系の伸長により、HOMO のエネルギーが電極である金のフェルミレベルに近づいたためと考えられる。この際、ホールの移動度が電子の移動度より大きいことは、結晶中における分子間の HOMO-HOMO 及び LUMO-LUMO 相互作用の大きさの違いを反映していると考えられる。

これらの化合物**1**及び**5**について、電荷注入状態で伝導度の温度依存性を測定したところ、いずれの化合物も、電荷注入によってコンダクタンスは大きく上昇するものの、熱活性化型の挙動を示す点は変わらなかった。ただし、**1**の場合、活性化エネルギーが、中性状態の 0.21 eV から、pドープ ( $V_{GS} = -30$  V) で 0.35 eV へ上昇するとともに、nドープ状態 ( $V_{GS} = 30$  V) では 80 meV へと大幅に低下した。これに対し、**5** の場合はn型、p型のいずれの領域でも、みかけの活性化エネルギーは 0.30 eV で変化しなかった。このことは、**1**と異なり、**5**ではキャリア励起が活性化エネルギーの主な原因ではないことを示唆しており興味深い。

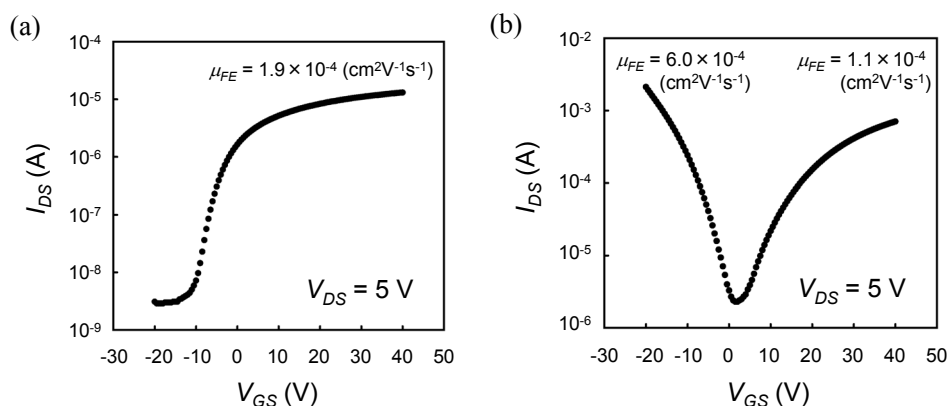


図2 (a) 化合物**1**のFET特性 (b) 化合物**5**のFET特性

## References

1. H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, and H. Sasabe *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2363-2377 (1995)
2. R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, and C.D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **15**, 1278-1282 (2003).