

## 環状チアジラジカル BDTDA 薄膜の作製及び特性評価

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大物国研<sup>2</sup>)○岩崎 亮人<sup>1</sup>, 野村 賢司<sup>1</sup>, 水津 理恵<sup>2</sup>, 吉川 浩史<sup>1</sup>, 阿波賀 邦夫<sup>2</sup>

**【序】**近年、ペンタセンに代表される有機半導体薄膜を用いた OFET に関する研究が盛んである。このような有機分子薄膜における機能開拓は基礎および応用の両面から非常に重要であり、当研究室においても、チアジアゾール環を周縁部に有するフタロシアン類縁体テトラチアジアゾールポルフィラジン(H<sub>2</sub>TTDPz)薄膜の構造および基礎物性評価をおこなってきた。<sup>[1]</sup>その結果、チアジアゾール環中の S および N 原子間の大きな分極に由来する分子間 SN 相互作用のため、通常のフタロシアン分子とは異なり、その分子面を基板に平行にした高配向性の薄膜構造を持つことが明らかとなった。この薄膜に電気化学ドーピングをおこなったところ、伝導度の上昇などその特異な薄膜構造に基づいた物性が観測された。このことから、SN 環を有する分子の薄膜において、その分子間相互作用に基づいた特異な薄膜構造とそこから誘起される新規な物性が期待される。これまでに我々は、環状チアジラジカルの分子性結晶に関する研究を展開しており、チアジラジカルを薄膜にした場合、その配向性およびそこから誘起される物性に大変興味をもたれる。また、このようなラジカル分子を薄膜にした例は少ない。そこで、本研究ではバイラジカル 4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) (BDTDA) (図 1)<sup>[2]</sup>の薄膜作製を試み、その構造および物性評価をおこなった。

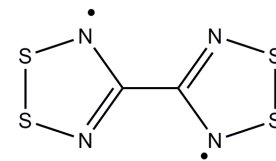


図 1 BDTDA

**【実験】**BDTDA は文献に従って合成をおこなった。真空蒸着法を用いて、200 度、蒸着速度 1.0 ~ 2.0 Å/s で ITO 及び Si 基板上に薄膜を作製した。水晶振動子より、膜厚がおおよそ 100 nm になるように蒸着した。作製した薄膜は XRD 及び SEM によって構造評価をし、EPR などによって物性評価をおこなった。

**【結果と考察】**作製した BDTDA 薄膜の写真を図 2 に示す。黒色だった単結晶とは異なり、薄膜の色は薄桃色であった。ITO 基板上に蒸着した薄膜の SEM 画像を図 3 に示す。膜の表面の SEM 画像(図 3(a))より、50~100 nm 程度の均一な結晶性の粒子が集まっていることがわかる。また、破断面の SEM 画像(図 3(b))より、膜厚がおおよそ 100 nm であることが確認でき、これは水晶振動子から予測された値とほぼ一致していた。



図 2 BDTDA 薄膜

図 4 に示すように、BDTDA は結晶状態では横方向に隣り合った分子と S...N 接触によって二次元のシート構造を形成し、それが a 軸方向に二量体を形成しながらスタックしている。Si 基板上に蒸着した薄膜の XRD (out-of-plane) 測定の結果(図 5(a)から、 $2\theta = 28.1^\circ$  ( $d = 3.2 \text{ \AA}$ ))に回折ピークが観測された。これは単結晶における a 軸方向への分子間間隔の平均(3.4 Å)とよく一致しているため、薄膜においても結晶状態と同様に分子面を基

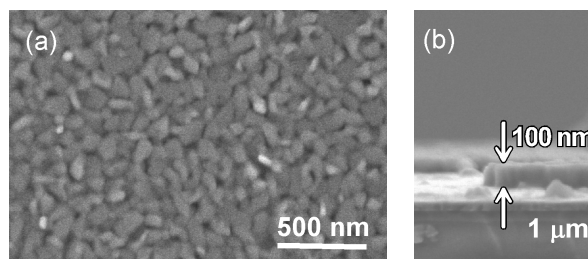


図 3 SEM 画像 (a) 膜表面, (b) 破断面

板に平行にして配向しているということが示唆された。この  $2\theta = 28.07^\circ$  の回折ピークに対してロッキングカーブ測定( $\omega$ スキャン)をおこなったところ、配向軸のばらつきは  $\pm 2.63^\circ$  程度であり、非常に配向性の高い膜が実現できていることがわかった。一方、XRD (in-plane) 測定(図 5(b))では強度の弱い回折ピークが数多く観測されたことから、基板に平行な方向には、秩序だった構造は形成されていないと考えられた。その結果、図 6 に示すような基板上的 BDTDA の構造が示唆される。

XRD (out-of-plane) に関して回折ピークの温度依存性を検討した(図 5(c))。その結果、室温から  $70^\circ\text{C}$  までの範囲では、温度上昇に伴うピークの低角シフトが見られ、温度上昇とともに基板に垂直な方向の BDTDA 分子間の距離がわずかに大きくなっていることが考えられる。また、 $70^\circ\text{C}$  から  $100^\circ\text{C}$  にかけてピークがブロードになり、強度の減少も観測され、最終的にはピークがほぼなくなった。これは、この温度範囲で徐々に BDTDA が昇華し始め、結晶性が低下したためと考えられる。

当日は、温度依存 EPR 及び AFM データなどその他の結果も含めて詳細な議論を行なう予定である。

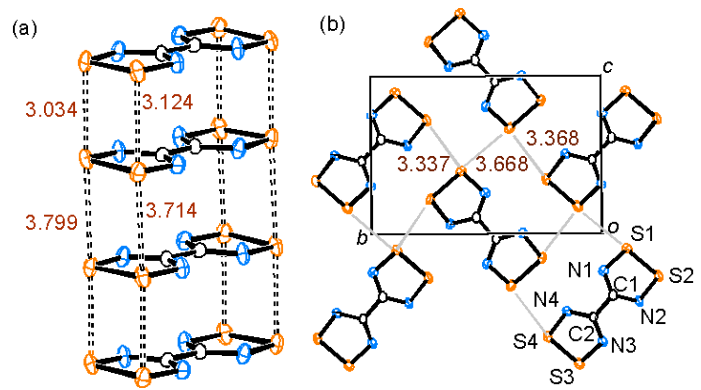


図 4 結晶構造 (a) スタック構造, (b) パッキング構造

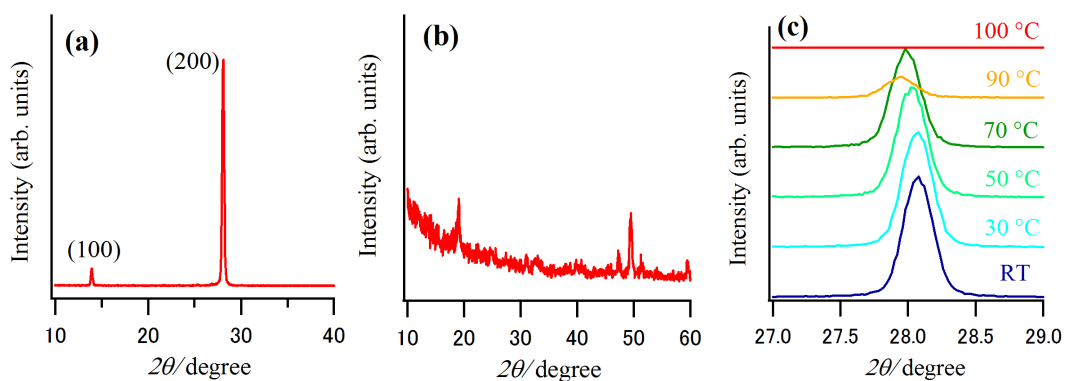


図 5 薄膜 XRD パターン (a) out-of-plane, (b) in-plane, (c) 温度変化 (out-of-plane)

## 【参考文献】

- [1] Y. Miyoshi, M. Kubo, T. Fujinawa, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5532-5536.
- [2] C. D. Bryan, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, and A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 330-338.

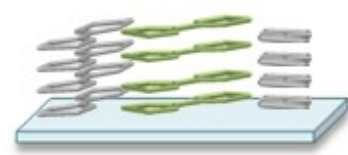


図 6 膜の配向状態