

## サルフラワー分子 C<sub>16</sub>S<sub>8</sub> の電子物性とデバイス特性

(名大院・理<sup>1</sup>,名大・物質国際研<sup>2</sup>) ○藤本卓也<sup>1</sup>,松下未知雄<sup>1</sup>,阿波賀邦夫<sup>2</sup>

【序】2006年に発表されたサルフラワー分子 C<sub>16</sub>S<sub>8</sub> (**1**)<sup>[1]</sup>は、有機/分子エレクトロニクス材料として基礎・応用の両面から注目されている。これまでの研究で**1**の単結晶X線構造解析に成功しており、分子間で強いS-S相互作用(3.2 Å)を有することが確かめられた。[2]今回、**1**の薄膜を作製し、電子物性およびデバイス特性を調べた。薄膜は有機溶媒中では電気化学的に不安定であったが、イオン液体中で安定に酸化されることが分かった。また、UV/Vis吸収スペクトルのin-situ測定とTD-DFT計算から電子状態の考察を行った。さらに**1**は分子間で強いS-S相互作用を有する為、SiO<sub>2</sub>及びイオン液体を絶縁層に用いたFETを作製し、その特性を評価した。

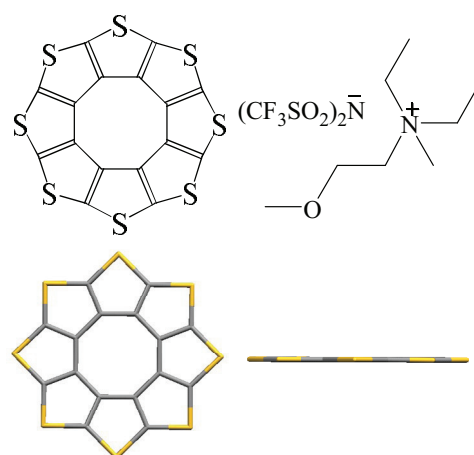


図 1. サルフラワー(**1**)(左上)、DEME-TFSI(右上)の分子構造と**1**の結晶構造(下)

【実験】既報の方法により**1**を合成し、ITO、Si、及びSiO<sub>2</sub>基板上に真空蒸着した。薄膜XRD、AFM、及びSEMによって薄膜を評価し、電気化学測定をDEME系、bmim系のイオン液体を溶媒に用いて行った。FETは表面酸化シリコン基板または石英基板上に白金で楕形にSD電極を形成した後、**1**を蒸着し、それぞれボトムゲート型素子及び、イオン液体を用いたトップゲート型素子として測定を行った(図2)。イオン液体を用いた電気化学FETの測定には、ロックインアンプを用い、印加した交流電圧と同位相の電流を検出した。

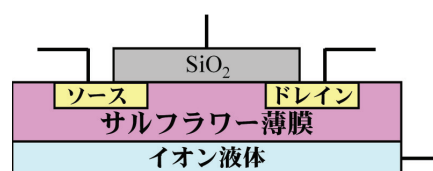


図 2. SiO<sub>2</sub>及びイオン液体を絶縁層に用いたFETの概略図

【結果と考察】分子**1**の薄膜XRD測定から、**1**は分子面を基板に平行にした結晶性の薄膜を形成することが分かった。図3にイオン液体DEME-TFSIを溶媒に用いたCV測定の結果を示す。サルフラワーは弱いドナー性分子であり、p型半導体としての振舞いが示唆された。酸化反応に伴い色に変化する顕著なエレクトロクロミズムを示したのでin-situ UV/Vis測定を行った(図4)。酸化前は光の干渉や分子間遷移と考えられる薄赤色を呈しているが、酸化することで青色に変化し、再還元中の第1

ピークで濃赤色が観測され、第2ピークを過ぎると薄赤色となった。TD-DFT法による計算結果と照らし合わせると、酸化過程では0価から+2価の2電子酸化が起こり、再還元過程では+2 ⇒ +1 ⇒ 0価に段階的に戻ることが分かった。また+2価の状態はHOMOの縮退軌道を反映して三重項状態であることも示唆された。[3]

FETの伝達特性を図5に示す。1はp型半導体としての挙動を示し、絶縁層にSiO<sub>2</sub>(300nm)を用いた場合の移動度は $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、イオン液体DEME-TFSIを絶縁層に用いた電気化学FETでは $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値が得られた。このような差が生じた理由として、電気化学FETは溶液との接合により界面のキャリア注入障壁を減少させることが出来たことが考えられる。閾値電圧はSiO<sub>2</sub>の場合-25Vであるが、電気化学FETでは-0.5Vと非常に低く、低電圧駆動のFETとして魅力的である。

以上より、本研究ではイオン液体を用いることにより1の可逆的な酸化反応を観測し、詳細な電気化学的挙動を解明した。また、様々な絶縁層を用いたFET特性を評価することに成功した。当日はイオン液体を変えることによる挙動の違いや、サルフラワーの光学活性の有無について詳細に述べる。

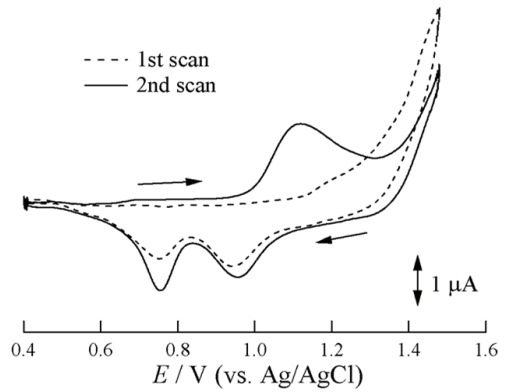


図 3. DEME-TFSI を溶媒に用いた薄膜(ITO 基板)の CV 図

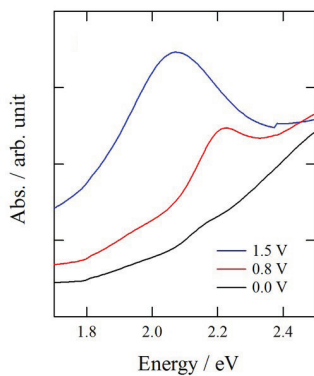


図 4. in-situ UV/Vis 測定の結果

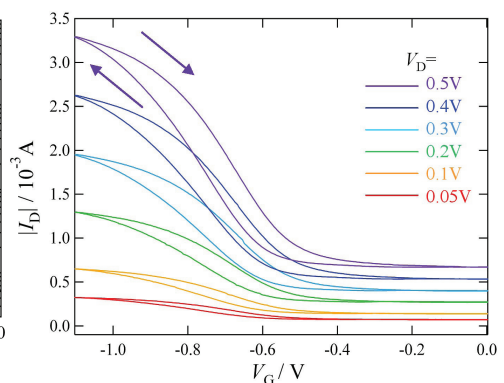
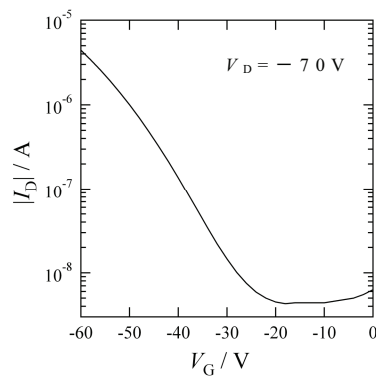


図 5. SiO<sub>2</sub>(左)および DEME-TFSI(右)を絶縁層に用いた FET の伝達特性

- [1] K. Y. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7367.  
 [2] T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. -Eur. J.*, **2008**, *14*, 6053.  
 [3] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (47), 15790.