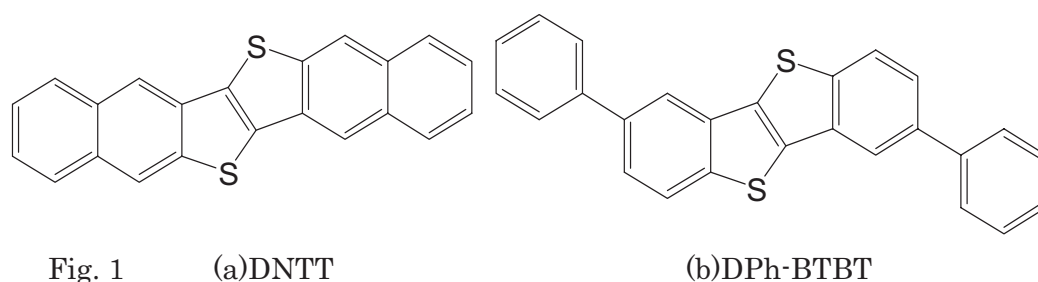


高易動度を示す含硫黄有機固体の電子状態

(愛媛大院・理工¹, 広島大院・工²) ○善木 将嗣¹, 財満 壮晋¹, 宮崎 隆文¹, 宮崎 栄吾², 山本 達也², 瀧宮 和男², 日野 照純¹

【序】有機 TFT 研究は蒸着により薄膜にできる p 型の低分子材料、中でも代表的かつ標準材料となっているペンタセンを中心に発展してきた。ペンタセンなどのアセン類は芳香環が直線状に縮合することで剛直で高い π 電子系の広がりを持っている。ペンタセンは極めて高い易動度を示すが、これらの有機電界効果トランジスタ(OFET)は大気中の酸素と容易に反応するため化学的に不安定である。一方、チオフェン環を縮合多環系に組み込むジナフトチエノチオフェン(DNTT), (Fig. 1(a))、ジフェニルベンゾチエノベンゾチオフェン(DPh-BTBT), (Fig. 1(b))は化学的に安定であり、ペンタセン並みの高い易動度も示すことも報告されており、 π 電子系に組み込まれた硫黄原子がこれらの特性に大きな影響を与えていると考えられる。本報告では光電子分光法により DNTT と DPh-BTBT の電子状態を明らかにし、これらの高い FET 易動度の原因について議論する。



【実験】紫外光電子スペクトル(UPS)は、光源として He I ($h\nu = 21.2$ eV)と He II ($h\nu = 40.8$ eV)を用い、DNTT と DPh-BTBT の真空蒸着膜を電子エネルギー分析器 SIENTA SES 100 を用いて測定した。分子軌道計算には Gaussian03 を使い、計算方法に B3LYP、基底関数として 6-311G(d,p)を用いた。まずは HF レベルで構造最適化を行い、得られた構造について電子状態を計算して固有値を得た。この固有値にガウス関数をかけて理論スペクトルを得た。

【結果・考察】Fig. 2 と Fig. 3 にそれぞれ DNTT と DPh-BTBT の紫外光電子スペクトル(UPS)を示す(図中下段)。また、計算で得た理論スペクトルもそれぞれの図中の上段に示す。なお、UPS と理論スペクトルの間にあるバーは、分子軌道計算より算出された固有値を示す。UPS と理論スペクトルは互いの概形が対応するように、Ionization Potential(IP)を Fig. 2 では、3.15 eV シフト、また Fig. 3 では IP を 3.6 eV シフトさせている。DNTT の UPS の立ち上がりは 1.58 eV であり、DPh-BTBT の立ち上がりは 1.62 eV である。単純に考えれば、DNTT のほうがバンドギャップは大きい。

DNTT の UPS にはいくつかの特徴的な構造が観測され、これらのうちの HOMO、HOMO-1

および HOMO-2 バンドは強度比が 1 : 2 : 2 となっているが、この様子は理論計算からも裏付けられる (UPS の BE = 2.2、3.1、4.1 eV と理論スペクトルの IP = 5.3、6.2、7.1 eV のピークに対応)。5 eV より深い UPS の構造は理論計算との一致は十分ではないが、それでもある程度の一致がみられている。理論計算によれば、HOMO バンドは、分子中央にある 2 重結合と硫黄原子からの寄与が大きいので、OFET を形成した際には硫黄原子が高い易動度に影響を与えているものと思われる。

DPh-BTBT の UPS では、HOMO バンドと HOMO-1 バンドがほぼ 1 : 1 の強度比で観測される。理論計算もこの状況を良く再現している (BE = 2.0、2.6 eV のピークがそれぞれ理論スペクトルの IP = 5.7、6.1 eV のピークに対応)。しかし BE = 3 ~ 4 eV の構造は、理論計算では良く再現されていない。この原因としては、構造最適化された DPh-BTBT は、フェニル基と BTBT 骨格とが 40 度近い 2 面角を持つものに対して、おそらく固体の DPh-BTBT はほぼ平面構造を持つことが原因と思われる。理論計算によれば、HOMO バンドは DNTT 同様に中央の 2 重結合と硫黄原子からの寄与が大きいですが、DPh-BTBT の方が硫黄原子の寄与が幾分少ない。この点あるいはバンドギャップの違いが、これら OFET の易動度に違いを与えている可能性がある。

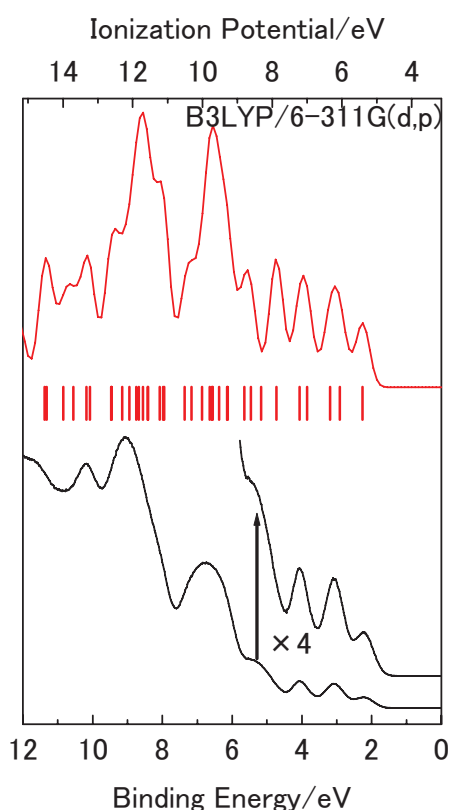


Fig. 2 DNTTのUPSと理論スペクトル

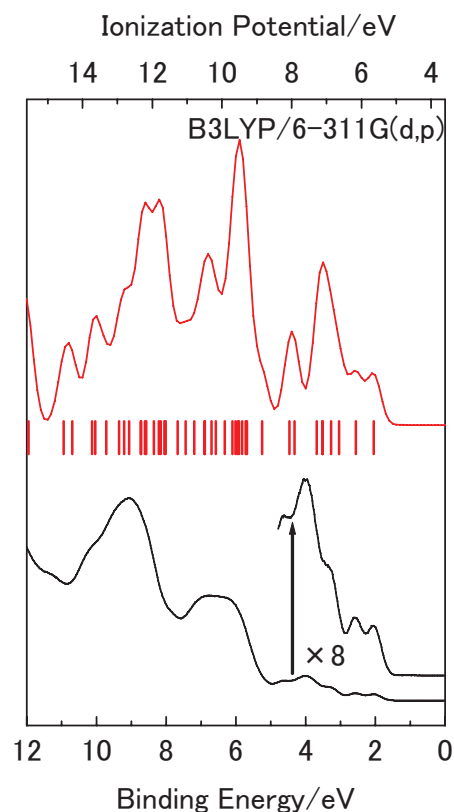


Fig. 3 DPh-BTBTのUPSと理論スペクトル