

両性分子テトラシアノオリゴチエノキノノイドの 薄膜のフロンティア電子構造観測

(京大化研¹, JST さきがけ², 東大院総合³, 富山大院理工⁴) ○椎名さくらこ¹, 吉田弘幸^{1,2}, Richard MURDEY¹, 佐藤直樹¹, 伊藤卓郎³, 菅原 正³, 竹本立弥⁴, 樋口弘行⁴

【序】テトラシアノオリゴチエノキノノイド (TCNOTQ : 図1) は、ドナー性の共役オリゴチオフェン鎖の両端にアクセプター性のジシアノメチレン基をもつA-D-A型の両性分子である。この両性によりエネルギーギャップが狭い有機半導体として機能することが期待できる [1]。実際に、電界効果トランジスタ (FET) 特性を観測 [2,3] しているが、その特性は共役チオフェン環数だけに依存する訳ではない。そのような素子挙動を理解することも念頭に置き、本研究では、溶液成形により調製した三種類の TCNOTQ (2TQ, 3TQ, 4TQ) 薄膜についてエネルギーギャップ直上直下のフロンティア電子構造の直接的な観測を紫外光電子分光法 (UPS) と逆光電子分光法 (IPES) を用いて試みた。

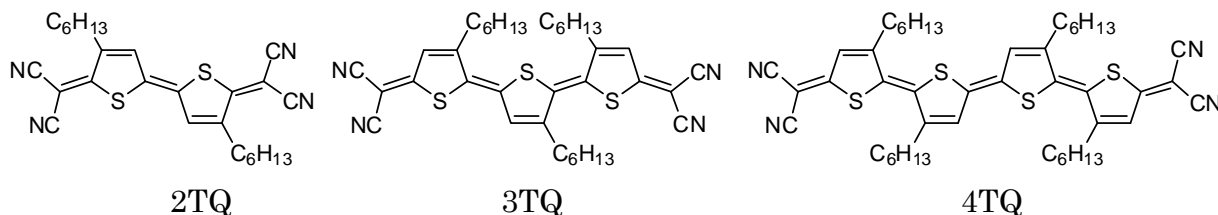


図1. テトラシアノオリゴチエノキノノイド誘導体の分子構造

【実験】初めに真空蒸着法を用いてシリコン基板上に試料薄膜の調製を試みたが、温度を抑えての加熱でも分子が分解しやすく、測定に供しうる膜は得られなかった。そこで、溶液成形法を用いることにしてキャスト法とスピコート法 (ミカサ 1H-D7) を試み、特に後者で膜厚も制御しうる薄膜調製が可能であることを確かめた。得られた薄膜は J. A. Woollam の VASE を用いたエリプソメトリーにより膜厚を見積もり、2TQ、3TQ、4TQ についてそれぞれ約 6–30 nm の薄膜を UPS 測定等に用いた。また、各薄膜の形態を捉えるため、表面付近の局所構造を原子間力顕微鏡 (AFM) Molecular Imaging 社製 PicoPlus により観察した。UPS 測定は自作の超高真空装置を用いて行った。HeI ($h\nu = 21.22$ eV) を光源とし、半球型静電偏向エネルギー分析器 (Phoibos 150) によりエネルギー分解能 0.2 eV で測定した。測定ごとに薄膜上の光照射点を変え、紫外線照射による試料の表面帯電や損傷を避け、UPS スペクトルを得た。

【結果と考察】合成した 2TQ、3TQ、4TQ のクロロホルム溶液を用いてスピコート法によりシリコン基板と金基板の上に薄膜調製を試みた結果、エリプソメトリーと AFM 測定の双方により特にシリコン基板上に電子構造測定に適用しうる薄膜の形成を確認した。溶液濃度の調整により、得られる薄膜の厚さが変えられることも確かめた。

2TQ の 0.16wt% クロロホルム溶液からスピコート法で (表面粗さ 0.5 nm (rms) 程度の) シリコン基板上に調製した薄膜 (エリプソメトリーにより膜厚 7.5 nm) のノンコンタクトモード測定による AFM 像を図 2 に示す。数百 nm 程度のグレインが基板表面を覆っている。3TQ、4TQ の薄膜でも同様の形態を観測したが、グレインの大きさは分子が大きいほど小さく、4TQ では 2TQ に比べて一桁余り小さなグレインからなっている。なお、エリプソメトリーで膜厚を 6.6 nm と決めた 3TQ の薄膜について、クロロホルムで溶かした溶液の吸収スペク

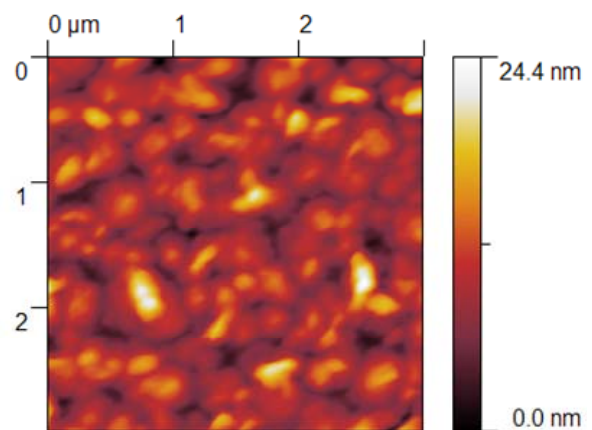


図 2. 2TQ スピコート膜の AFM 像

トル測定による濃度と結晶構造から推算した膜厚は 4.9 nm で、二つの値はほぼ一致した。

10–20 nm の厚さの薄膜を用いた UPS 測定により 2TQ、3TQ、4TQ の試料固有の価電子領域を測定した結果は、その最高エネルギー領域のスペクトル構造が密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d)) による単分子の計算結果 (価電子準位) と概ねよく一致した。表 1

には、測定結果から求めたそれぞれの薄膜の固体のイオン化エネルギー閾値 (I_s^{th}) と仕事関数 (ϕ) をまとめた。分子構造から TCNOTQ は、チエノキノノイド構造の数が増えると π 共役系が広がり、電子が非局在化して HOMO が上昇すると考えられるが、実測によりその様子が確認できた。ただし、UPS の結果は、薄膜の I_s^{th} 値の減少がチ

表 1. UPS 測定による TCNOTQ 薄膜のイオン化閾値と仕事関数

compound	$I_s^{\text{th}} / \text{eV}$	ϕ / eV
2TQ	6.5 ₀	4.7 ₃
3TQ	6.0 ₃	4.4 ₁
4TQ	5.3 ₂	4.7 ₆

オフェン環の数と単純な比例関係にはないことを示し、素子挙動との関係を考察する手掛かりを与えうる。なお、仕事関数の決定には、シリコン基板上の金蒸着膜のフェルミ準位の位置を求め、それがシリコン基板と一致しているとの仮定を置いた。3TQ

の仕事関数が他の二つに比べて約 0.3 eV 低い結果となっており、それが表 2 に示した FET 特性の違いに関連していることが考えられる。IPES 測定による空状態の電子状態観測の結果を交えて、発表では分子集合構造の特徴も踏まえつつフロンティア電子構造全体を論じる予定である。

表 2. TCNOTQ のエネルギーギャップと FET 特性

compound	energy gap / eV		FET activity	
	solution	powder	electron	hole
2TQ	2.1	1.2	○	—
3TQ	1.6	1	—	—
4TQ	1.2	0.8	○	○

([1] および未発表データによる。)

- [1] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández and J. T. L. Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12380. [2] 伊藤卓郎、鈴木健太郎、松下未知雄、樋口弘行、菅原 正、第 18 回有機結晶シンポジウム (2009) P-6. [3] 伊藤卓郎、森 威知郎、松下未知雄、鈴木健太郎、豊田太郎、樋口弘行、菅原 正、第 4 回分子科学討論会 (2010) 3P044.