

## テトラチアペンタレン系電子供与体の電子状態

(愛媛大院・理工)

○ 善木将嗣、神原健一、八木創、宮崎隆文、朝光直也、伊藤鉄也、白旗崇、  
御崎洋二、日野照純

(序) メトキシ基を有した TTP 系ドナーである 2-イソプロピリデン-1,3-ジチオール[4,5-d]ピス(メトキシ)テトラチアフルバレン (MeDTMO) (Fig1) は結晶構造解析の結果、結晶多系が存在し triclinic 相と orthorhombic 相の 2 つの結晶構造をもつことがわかった。結晶の分子の重なり様式はいずれも head-to-head 型の重なり様式を示し、メチル基の立体反発のため、分子長軸方向へずれて積層している。また短軸方向のずれが小さいことから ring-over-bond 型の重なり様式であることがわかった。MeDTMO の真空蒸着膜を FET 構造の活性層として用いると伝導特性は P 型を示し、移動度は  $\mu_{\text{FET}} = 8.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であった[1]。この値は計算等で推定されているものよりはるかに低い。

本報告では MeDTMO の紫外光電子スペクトル (UPS) と、UPS より得られた MeDTMO の仕事関数 ( $\Phi$ ) やイオン化エネルギー (IP) を報告し、UPS と DFT 計算から得られた理論スペクトルとを比較して、FET 特性向上の指針を検討する。

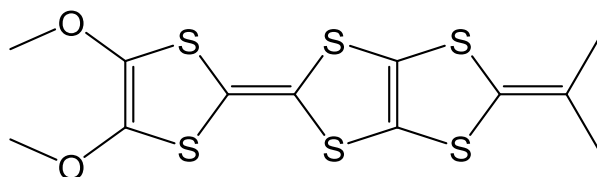
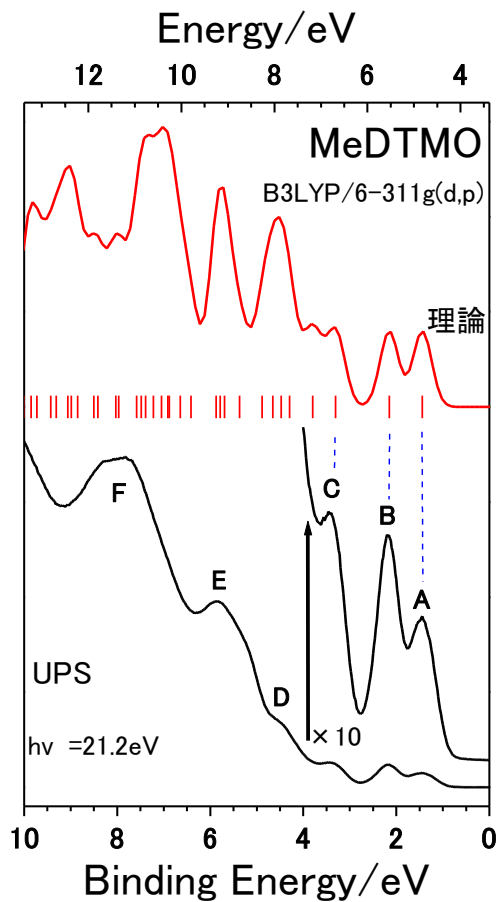


Fig. 1 MeDTMO

(実験・計算) UPS 測定用試料は真空蒸着法により作成した。光源には He I ( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ ) を用い、電子エネルギー分析器は SCIENTA SES 100 を用いた。測定は全て室温にて行なった。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) を用いて構造最適化を行なった。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 に MeDTMO の UPS および理論スペクトルを示す。理論スペクトルの下のバーは分子軌道計算から得られた固有値である。UPS と理論スペクトルの HOMO のピーク位置が一致するように理論スペクトルを 3.38eV シフトさせている。MeDTMO の UPS には A~F の 6 つの構造が見られた。UPS の立ち上がりは 0.90eV であった。Table. 1 に MeDTMO、ジナフトチエノチオフェン (DNNT)、ジフェニルベンゾチエノベンゾチオフェン (DPh-BTB) の  $\Phi$ 、IP、 $E_g$  および移動度をまとめたものを表す。

DNNT や DPh-BTBT と比べ MeDTMO は比較的小さな  $E_g$  であるが、移動度はかなり小さい値を示す。この原因として MeDTMO 薄膜の表面やバルクの構造の乱れや不純物などの存在などが考えられる。



ピーク A、B および C は理論スペクトルとピーク間隔がよく一致している (UPS の BE = 1.44、2.20、3.40 eV と理論スペクトルの Energy = 4.82、5.58、6.68 eV にそれぞれのピークが対応)。また A、B および C の面積比は UPS がほぼ 1 : 1 : 1 であり理論スペクトルも 1 : 1 : 1 でありよく再現されている。なお、A、B のピーク比は 1 : 2 に近いが A のピーク幅が広いため 1 : 1 となっている。これは A の HOMO バンドが固体内で分散が大きいことが原因と考えられる。

理論計算によれば、HOMO バンドは分子全体からの寄与があり、LUMO バンドは TTF 骨格からの寄与が大きい。このため P 型の FET 半導体として効率良く働く可能性がある。

Fig. 2 MeDTMO の UPS と理論スペクトル

Table, 1  $\Phi$ 、IP、 $E_g$  および移動度の推定

	$\Phi$ (eV)	IP (eV)	$E_g$ (eV)	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
MeDTMO	3.80	4.69	1.78	$8.5 \times 10^{-5}$
DNTT	4.77	6.35	3.16	2.9
DPh-BTBT	5.01	6.63	3.24	2.0

[1] 伊藤鉄也, 愛媛大院・理工, 修士論文 (2009)