

ジナフトチエノチオフェン薄膜トランジスタ中のキャリアの吸収スペクトルにおける分子集合構造の影響

(京大院・理¹、阪大産研²、広大院・工³、日本化薬⁴)

宮田 潔志¹、石野 雄太¹、杉本 敏樹¹、渡邊 一也¹、三輪 一元²、植村 隆文²、
姜 明辰³、瀧宮 和男³、桑原 博一⁴、濱田 雅裕⁴、竹谷 純一²、松本 吉泰¹

Effect of molecular assembled structure on carrier absorption spectra of DNTT thin film transistors

(Kyoto Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.², Hiroshima Univ.³, Nippon Kayaku⁴)

K. Miyata¹, Y. Ishino¹, T. Sugimoto¹, K. Watanabe¹, K. Miwa², T. Uemura²,
M. Kang³, K. Takimiya³, H. Kuwabara⁴, M. Hamada⁴, J. Takeya², Y. Matsumoto¹

【序】 近年、次世代の半導体材料として有機半導体が注目を集めている。有機半導体を用いたデバイスの一つとして、有機電界効果トランジスタ (OFET) がある。特に最近、ジナフトチエノチオフェン (DNTT、図 1) 薄膜を有機半導体として用いた薄膜トランジスタ (TFT) が薄膜としては高い移動度 ($\sim 3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) を示すことが見出され、その伝導機構の詳細は興味を持たれている。また、DNTT の両端にアルキル基を導入した誘導体である C₁₀-DNTT を用いた TFT は、ファスナー効果による結晶性の改善と結晶構造の変化により DNTT TFT よりも優れた移動度 ($\sim 8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) を示すことが知られている[1]。このような薄膜の集合構造・特性の異なる TFT について、キャリアの電子状態を明らかにすることは伝導機構を理解する上で重要な知見を与える。そこで、本研究では DNTT と C₁₀-DNTT を用いた TFT について電荷変調分光 (CMS) [2]、および溶液中に存在するこれらの分子のカチオンの吸収分光を行い、スペクトルの比較検討を行った。

【実験】 DNTT、C₁₀-DNTT の *o*-ジクロロベンゼン飽和溶液に酸化剤として FeCl₃ 溶液を添加することによりそれぞれの分子のカチオンを生成し、酸化剤添加前のスペクトルを参照とした差スペクトルを観測することでカチオンの吸収スペクトルを得た。また、CMS 実験のための DNTT 薄膜、C₁₀-DNTT 薄膜を用いたトップコンタクト型の TFT を作製した。移動度はそれぞれ $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。直線偏光としたハロゲンランプの白色光をチャネル領域に照射し、鏡面反射光のスペクトルをゲート電圧 (V_g) の関数として観測し、 $V_g > V_{th}$ (V_{th} : しきい値電圧) のときの反射スペクトルを参照とした差スペクトルを得ることで、キャリアの吸収スペクトルを得た (図 2)。

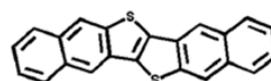


図 1 DNTT 分子構造

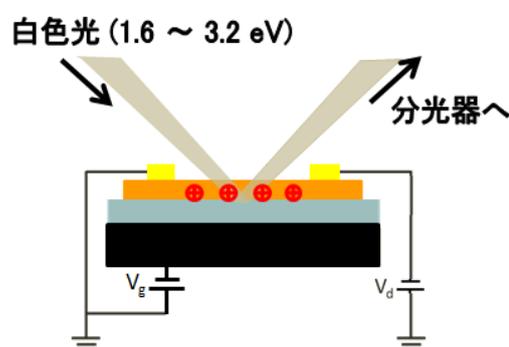


図 2 CMS 実験の模式図

【結果】 図3にDNNT、C₁₀-DNNTの溶液中カチオンの吸収スペクトルを示す。アルキル鎖の有無にかかわらず、2.1~2.6 eVに強い振電構造(矢印)を示す吸収と、1.7 eV付近から高エネルギーにかけて弱い振電構造を示す吸収が観測された。これらの振電構造のエネルギー間隔は0.18 eVであり、C-C伸縮振動のエネルギーに対応する。また、量子化学計算(TD-DFT)との比較から、これらのバンドはそれぞれHOMO-3 → SOMO、SOMO → LUMOの遷移と帰属された。

図4にDNNT、およびC₁₀-DNNT TFTについてキャリア注入による反射率変化($\Delta R/R$)を縦軸にとったCMSを示す。両分子ともに1.8 eV付近から高エネルギー側にかけてブロードな吸収が観測された。この領域は中性薄膜のバンドギャップの領域であり、これらの吸収は注入されたホールに由来する。特に、1.9 eV付近にピークを持つバンド(矢印)については、カチオンでのHOMO-3 → SOMOの遷移に対応する、キャリア注入に伴って一部非占有になった価電子帯への遷移と帰属した。カチオンの吸収スペクトルにおいて強い振電構造がCMSではほとんど消失しているのは分子の集合構造の違い、およびそれに伴うホール輸送が影響していると考えられる。

注目すべきことはDNNT TFTでは弱いながら振電構造(矢印)が残存するのに対し、C₁₀-DNNT TFTではほとんど消失している点である。今回の場合、振電構造の強度は、振電バンドに現れる骨格振動周期に対するホールの電子励起状態の寿命の長さと共に、ホールの移動度に依存すると考えられる。両分子ともホールの電子励起状態の寿命はほぼ同じと考えられるので、C₁₀-DNNT TFTにおける振電構造の消失はホールがC₁₀-DNNT一分子に留まる時間が骨格振動周期よりも十分短いことを示している。すなわち、この結果はC₁₀-DNNT薄膜の方がDNNT薄膜に比べてトランスファー積分が大きく、キャリアの非局在性が高いことを示唆しており、これはC₁₀-DNNT TFTがDNNT TFTに比べてより高い移動度を示していることと一致する。

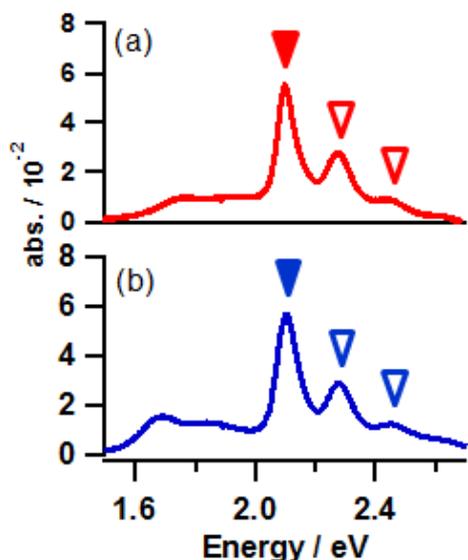


図3 カチオンの吸収スペクトル
(a) DNNT (b) C₁₀-DNNT

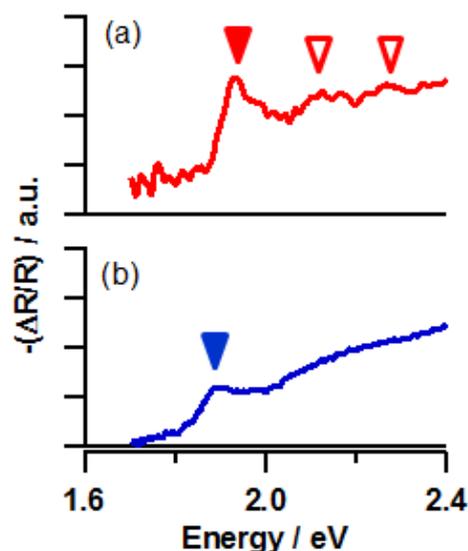


図4 キャリアの吸収スペクトル
(a) DNNT (b) C₁₀-DNNT

【参考文献】

- [1] M. Kang, et al., *Adv. Mater.*, (2011) 23, 1222.
- [2] T. Sakanoue and H. Sirringhaus, *Nature Mater.* 9 (2010) 736.