

【序】 有機半導体を用いたデバイスの作成が最近活発に行われている。その理由として無機物質にはない柔軟性や、作成の容易さなどが挙げられる。特にペンタセンを用いた電界効果トランジスタでは低温ポリシリコンの移動度に匹敵する値を示すことが報告されている。

我々は有機半導体として BEDT-TTF(ET)に着目した。優れた有機電子供与体である ET は、薄膜などを作成すると、成膜性がかなり低い事が知られている。そこで本研究では分子の溶解度、成膜性の向上を狙って ET の H を一本のアルキル鎖で置換した C_n ET (Fig. 1 $n=1\sim5$)を合成し、その化学的性質について調べた。

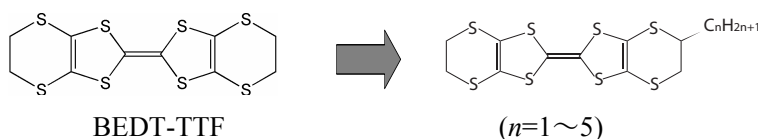
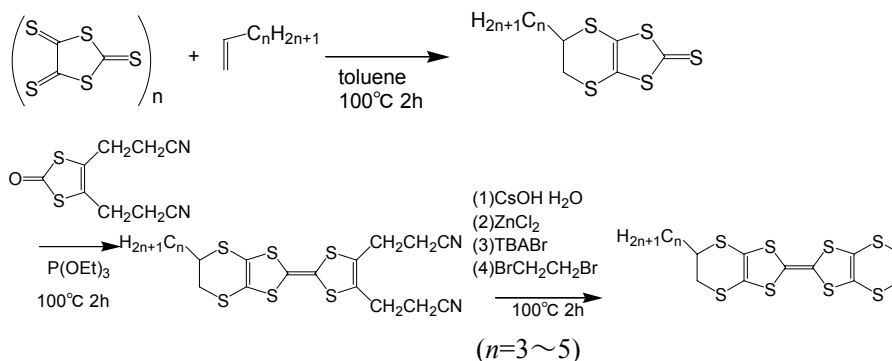


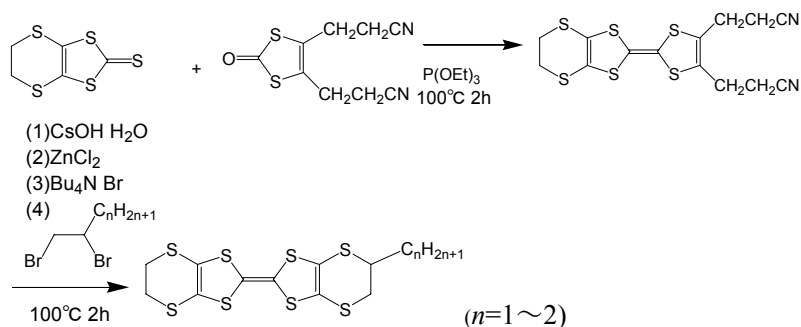
Fig.1, アルキル置換 BEDT-TTF

【結果】 $n=3\sim5$ での C_n ET は、scheme 1 に示すように、オリゴマーと対応するアルケンとの

Diels-Alder 反応によってアルキル鎖の導入を行った後、シアノエチル基を持つケトンとのカップリングを行い、最後にシアノエチル基を脱保護してエチレンジチオ基を導入した。 $n=1,2$ では対応するアルケンの沸点が高いため、まずカップリングを行った後シアノエチルを脱保護して対応するジブromoアルカンを反応させることでアルキル鎖を導入した(scheme 2)。



scheme 1



scheme 2

C₁ET の中性結晶構造は ET の中性結晶構造と同じであったが、C₂ET、C₃ET は、エチレンジチオ環の片側が重なってユニフォームにスタックした構造となる(Fig.2)。C_nET の室温伝導度、活性化エネルギー、酸化還元電位は $n=1\sim5$ でほとんど変わらなかった。融点は、 $n=1\sim3$ の間で単調に減少するが、 $n=3\sim5$ ではほとんど変化がなかった(Fig.3)。また、様々な溶媒で溶解度の変化を調べたところ、どの溶媒でもアルキル鎖の導入によって溶解度の向上がみられた。同一溶媒であれば、アルキル鎖の長さが長くなるにつれて溶解度が向上することがわかった。特に $n=3$ 以上ではメタノール、ヘキサン、シクロヘキサンなどにも溶質 1mg が溶媒 1ml に溶解するほど飛躍的な溶解度の向上がみられた。熱酸化膜を成長させたシリコン基盤上にキャストで薄膜の形成を試みたところ、 n の小さい領域では枝状の組織が見られたが、アルキル鎖が長くなるにつれて成膜性が向上していくことが AFM 像から確認できた(Fig.4)。

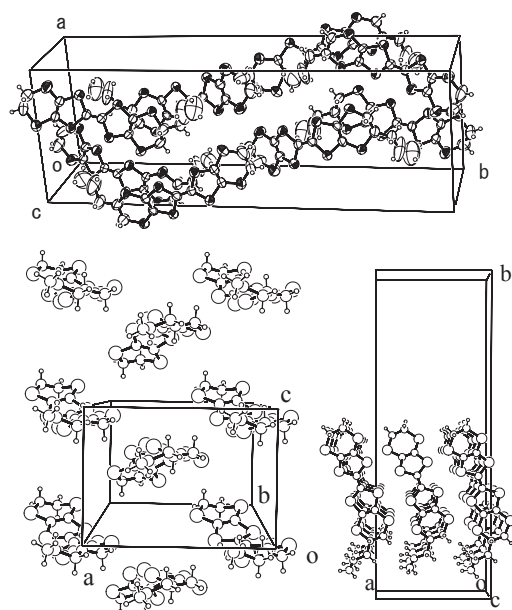


Fig.2, C₃ET の中性結晶構造

C₃ET の結晶学的データ;

Orthorhobic, Pbca, $a= 11.9679$, $b= 34.1563$, $c = 8.6220 \text{ \AA}$, $V=3824.49 \text{ \AA}^3$

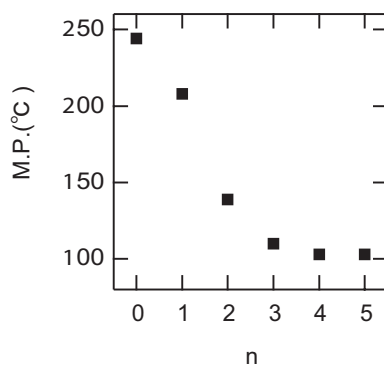
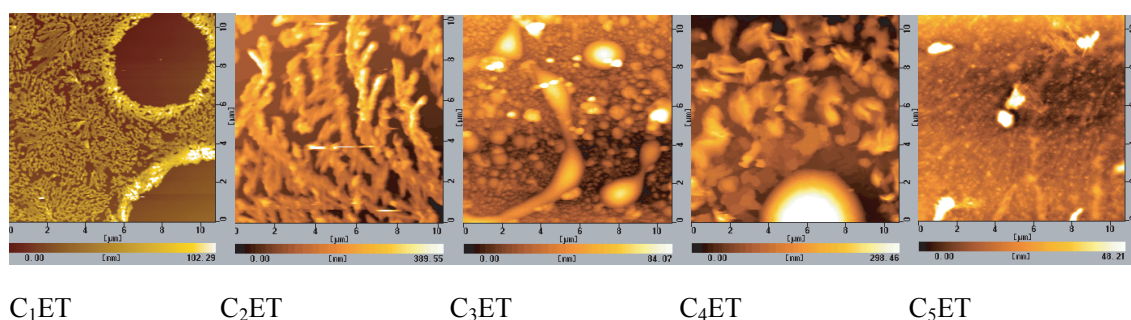


Fig.3 C_nET の融点



C₁ET

C₂ET

C₃ET

C₄ET

C₅ET

Fig.4, C_nET キャスト膜の AFM 像