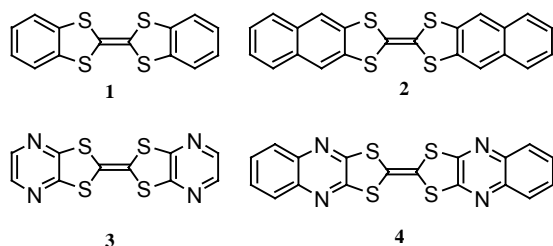


## 縮合芳香環を有する TTF 誘導体および関連化合物を用いた有機 FET

(東工大院総合理工<sup>1</sup>・東工大院応用セラミックス研究所<sup>2</sup>・分子研<sup>3</sup>・NHK 放送技術研究所<sup>4</sup>)  
 那日蘇<sup>1</sup>・西田純一<sup>1</sup>・山口潤<sup>2</sup>・鯉沼秀臣<sup>2</sup>・多田博一<sup>3</sup>・時任静士<sup>4</sup>・山下敬郎<sup>1</sup>

【序】電気信号の増幅あるいは変換に用いられる半導体デバイスとして広く利用される電界効果トランジスタ (FET: Field-Effect Transistor) は活発に研究されている。その中で有機材料は軽量、柔軟性がある、大面積化ができる、低コストなどの特徴を持っているために実用化に向けて大きく期待されている。この 20 年間にペンタセンを代表とするアセン系の分子とオリゴチオフェン類などが精力的に研究されてきたが、新しい材料の探索はこの分野の発展にとって至急な課題となっている。TTF(tetrathiafulvalene)誘導体は有機伝導体と超伝導体の成分分子として広く研究されてきたが、最近 TTF 誘導体の結晶で高い移動度が報告されている。しかしながら、一般的に TTF 類は電子ドナー性が強いいため、薄膜は酸素に不安定となり、蒸着では高性能の FET デバイスは報告されていない。本研究では電子ドナー性を押えると同時に電子系の拡張に効果的な縮合芳香環を有する分子を合成し、FET 特性を検討した。<sup>1</sup>

【結果と考察】本研究では分子としてはベンゼン **1** 及びナフタレン縮合体 **2** に加えて<sup>2</sup>、窒素原子を導入した **3** と **4** を合成した<sup>3</sup>。ピラジン環は電子受容性のヘテロ環であるため、**3**、



**4** はドナー-アクセプター型分子である。このような分子は分極した構造のために分子間の相互作用が強くなるだけではなく、薄膜での酸素などへの安定性が高まると期待される。化合物 **3** は低い移動度を示したが、**4** は高い移動度と優れた on/off 比、また酸素に対しての安定性

などの性質を示した。Table1 にこれらの分子の電気化学的な性質、光学的な性質と FET 特性をまとめている。ピラジン環が導入した分子は比較的高い酸化電位を示している。またドナー-アクセプター型分子 **3** と **4** の吸収スペクトルはかなり大きいレッドシフトを示している。

吸収末端から求めたバンドギャップは **2** は 2.40eV で、化合物 **4** は 2.11eV である。ナフタレン

**Table 1:** The first oxidation potentials, absorption maxima and field-effect characteristics of these compounds

	$E_{1/2}^{ox}$ (eV) <sup>a</sup>	$\lambda_{max}$ (nm) <sup>b</sup>	Mobility / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	On/off ratio
<b>1</b>	0.60	315	0.06 <sup>c</sup>	$10^6$
<b>2</b>	0.72	380	0.42	$6 \times 10^3$
<b>3</b>	1.02	405	$3 \times 10^{-6}$ <sup>c</sup>	$10^5$
<b>4</b>	1.15	450	0.2	$10^6$

<sup>a</sup> In benzonitrile, <sup>b</sup> In chlorobenzene, <sup>c</sup> Measured by a bottom contact method.

法では **2** は  $\mu=0.3 \text{ cm}^2 / \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , on/off 比= $1.6 \times 10^2$  (室温蒸着) を示し、TC 方法では  $\mu=0.42 \text{ cm}^2$

ン TTF 誘導体 **2** は溶液で 413nm に蛍光を示すが、固体では 510nm に大きくシフトすることから、固体では強い分子間相互作用を持っていることが推測される。化合物 **2** と **4** の FET 特性はボトムコンタクト(BC)とトップコンタクト(TC)の方法を用いて評価した (Figure 1)。BC 方

$/V^{-1}s^{-1}$ , on/off 比 $=6\times 10^3$  (室温蒸着、OTS 処理) が得られ、しきい値電圧は 13V という低い値を示した。化合物 4 は BC 方法では  $\mu=0.08\text{ cm}^2/V^{-1}s^{-1}$ , on/off 比 $=10^5$  (80 蒸着)、TC 方法では  $\mu=0.2\text{ cm}^2/V^{-1}s^{-1}$ , on/off 比 $=10^6$  (80 蒸着) という優れた性能を示した。またピラジン環を導入した化合物 4 の FET 性質の酸素依存度の実験を行ったところ、酸素分圧をあげても FET 特性が劣化することはなく、真空と同じようにきれいな特性を描いた。むしろ、酸素

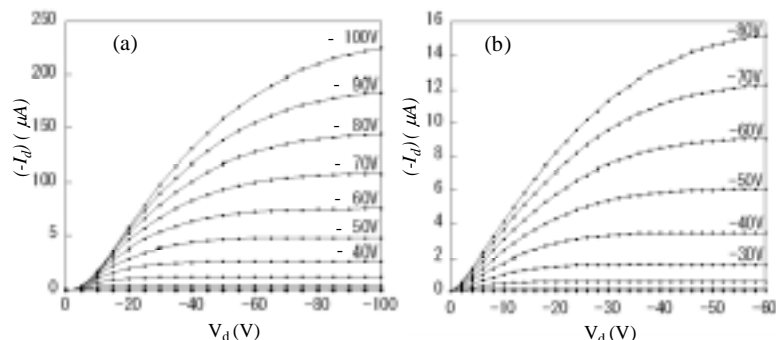


Figure 1. Drain-source current ( $I_{DS}$ ) versus drain-source voltage ( $V_{DS}$ ) characteristics for 2 (a) deposited at room temperature on  $\text{SiO}_2$  and 4 (b) deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{sub}}=80^\circ\text{C}$ ).

760Torrの方がいわゆる酸素のアクセプタ効果のためか閾値が低く、on 電流も高くとれたが、off はほとんど変化がなかった。

化合物 2、3、4 の単結晶は減圧昇華から得られ、それぞれの X 線構造解析を行った。

Figure 2 に示したように、ナフタレン TTF2 はペンタセン

と似たヘリングボーン型の結晶構造をとっている。ここで 3.62 の S,S の接触と隣の分子間に短い C-H 接触 (2.87) が見られる。化合物 4 は結晶構造 (Figure 2 (b)) で  $\pi$ - $\pi$  スタックをしており、その面間距離は 3.41 である。興味深いのは分子 4 の TTF 部分と隣の分子のピラジン環がスタックしており、分極した分子は分子間相互作用が強くなることを示している。

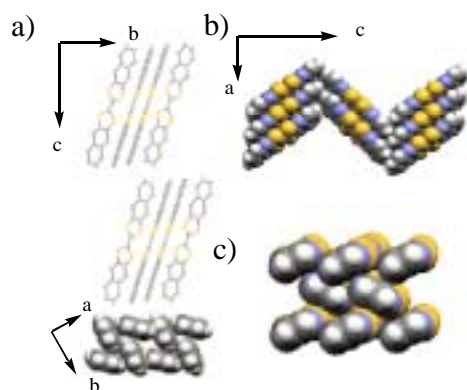


Figure 2. a) Molecular structure of 2, viewed along the a-axis (upper), viewed along the c-axis (below). b)  $\pi$ - $\pi$  Stacking in the crystal structure of 4. c) Herringbone-type structure of 3.

この中で一番短い分子間の N,S 結合距離が 3.63 で、分子間の S,S 結合距離が 3.58 である。(Figure 2 (c))では分子 3 の結晶構造を示している。この分子はヘリングボーン構造をしているが、やはり TTF 部分と隣のピラジン環が相互作用をしており、分子間の S,N 結合距離が 3.57 である。本研究ではまた有機薄膜を X 線回折法 (XRD) を用いて分子の基板

上の配向を評価し、移動度との関係を観察した。 $\text{SiO}_2$  基板上に蒸着した化合物 2 の XRD 測定で d 値が 17.58 ( $2\theta=5.02$ ) で、X 線構造解析から求めた分子長 17.69 と比較すると分子がほとんど基板に立っていると考えられる。基板温度を 100 まで上げたが、化合物 2 の d 値に変わりがなく、移動度にも大きい変化が見られなかった。化合物 4 の場合、基板が室温の時、d 値が 14.06 (分子長が 17.39) で、移動度が  $10^{-4}\text{ cm}^2/V^{-1}s^{-1}$  だったが、基盤温度が 80 で蒸着した時に分子の d 値が 17.44 となり、移動度も  $0.08\text{ cm}^2/V^{-1}s^{-1}$  に上がった。

<sup>1</sup> Naraso et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10142.

<sup>2</sup> Nakayama et al. *J. C. S. Perkin. Trans. I.* **1978**, 468.

<sup>3</sup> G. C, Papavassiliou et al. *Chem. Scripta.* **1987**, 27, 265.