

電子吸引性置換基により可溶化・安定化した TTF 系有機半導体材料の開発

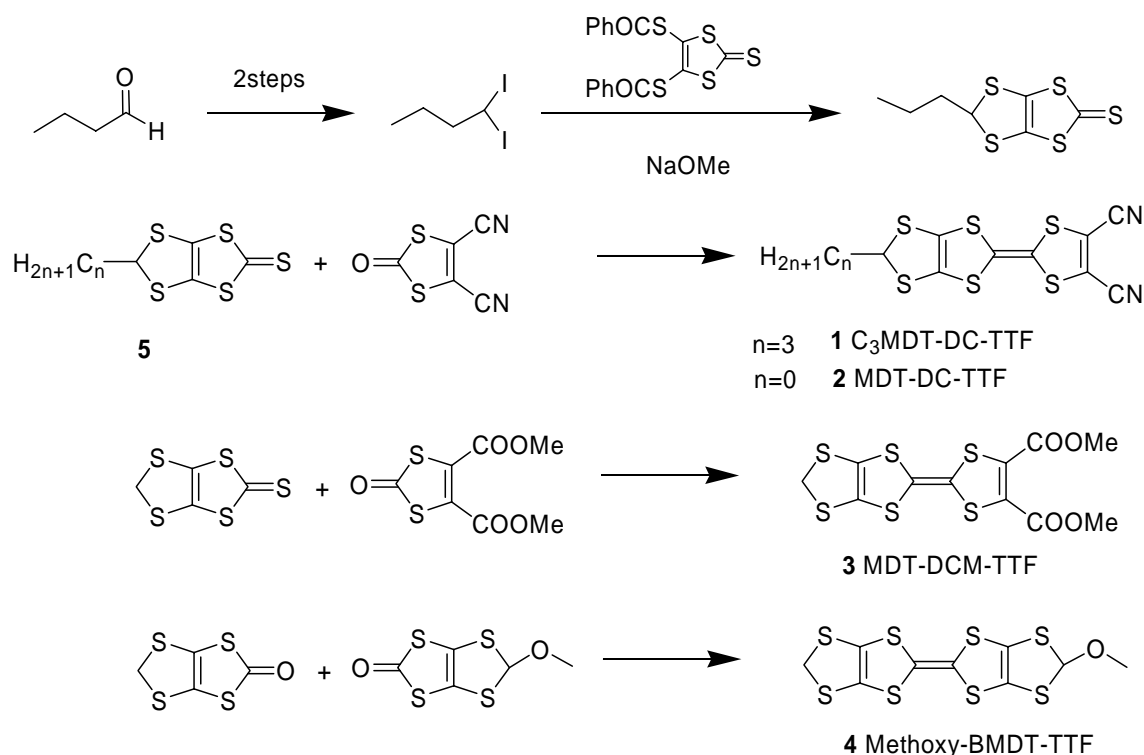
(ソニー (株) マテリアル研・融合領域研) ○勝原真央、鵜川彰人

【序】近年有機 FET を始めとする有機半導体デバイスが活発に研究されている。半導体として有機物を用いる最大の利点は、印刷・塗布等の方法により安価で大面積な半導体薄膜作成が可能となることにあるが、これらの方法を用いて実際にデバイスを作成するためには材料の溶解性および外気に対する安定性を制御することが必要となる。TTF 系の有機半導体はその拡張された π 軌道のためキャリア注入により良好な伝導特性を示すことが期待されるが、その多くは溶媒に不溶であり、酸化されやすいといった欠点を持つ。

我々は電子吸引性置換基を TTF 骨格に導入することによりイオン化ポテンシャルと溶解度をコントロールし、塗布系の材料として使用可能な TTF 系材料を開発した。置換基としてシアノ基やカルボン酸エステル基を持つ 4 種の新規材料を合成し、実際にこれらの材料を用いてデバイスの作成・評価を行った。

【実験】材料合成には対応する置換基を持つ出発物質からフォスファイトを用いたカップリング法により合成した(Scheme 1)。可溶性を得るためにアルキル鎖を導入したチオン(5)は 1,1-ジヨードアルカンを用いて環化して合成した[1]。

FETはボトムコンタクト型の構造でインターデジットのAu/Cr電極をパターンニングしたSiO₂基板上に材料のクロロホルム溶液をスピコートすることによって作成した。今回使用した基板のSiO₂絶縁膜の膜厚は 150nm、Au/Cr電極の膜厚は 100nm/5nmである。



Scheme 1

【結果と考察】今回新規に合成した4種の材料はMDT-DC-TTF (2) をのぞいて一般的な有機溶媒に容易に溶解する。MDT-DC-TTF はDMF等の極性の大きな有機溶媒には可溶である。

電気化学的測定により、これらの物質は極性基を導入していない類似物質(BMDT-TTF)に比べて第一酸化電位の値が大きくなっていることが確認され、予期したように耐酸化性が向上していることがわかった。これらの酸化電位は、計算によるイオン化ポテンシャルの傾向と一致している(Table 1)。

2 をのぞいた半導体材料についてはクロロホルム溶液からのスピコート膜を作成し、XRDによる評価を行った。比較的極性の大きなC₃MDT-DC-TTF (1)およびMDT-DCM-TTF (3)の薄膜に関してはXRDの明瞭なピークが観測され、薄膜が基板と平行な周期構造となっていることが示唆される。しかしながら、この周期は単結晶構造解析で得た構造に基づく面指数で表される面間隔と一致しなかった。このことは、分子に極性基を導入したため、SiO₂表面との相互作用が強く働き、基板に依存する自己組織的な配列を取っていることに拠ると考えられる。このように、極性基を導入した構造を最適化することにより、可溶性のみならず薄膜の結晶性もコントロールできる可能性を示していると言える。

また、3 をチャンネルとして用いたFETデバイスではp型のゲート変調が確認され、FETの移動度は 4×10^{-3} cm/Vs、on/off比は $10^4 \sim 10^5$ であった(Figure 1)。講演では、他の物質における半導体特性の評価などについても述べる予定である。

Table 1. イオン化ポテンシャル (計算値) と第一酸化還元電位 (測定値)

	1	2	3	4	BMDT-TTF
IP (eV) *	-7.78	-7.67	-7.48	-7.15	-6.99
E_1 (V) **	0.55	0.56	0.43	0.28	0.25

*HF, 6-31G(d,p). **vs. Ag/Ag⁺, in PhCN

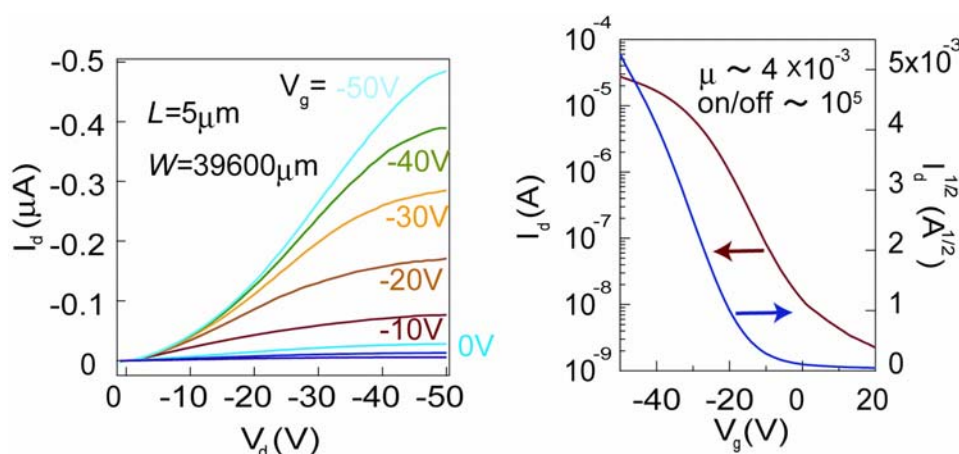


Figure 1 MDT-DCM-TTF の FET 特性

[1] M. Müller, et al., *Organometallics*, **22**, 2931 (2003).