

### 3P004 有機FET研究のための6,13-ジヒドロジアザペンタセン薄膜の作製と評価 (理研<sup>1</sup>、東大院・新領域<sup>2</sup>、東大工<sup>3</sup>、分子研<sup>4</sup>) 平川亮太<sup>1,2</sup>、山内文夫<sup>1,3</sup>、加藤浩之<sup>1</sup>、初井宇記<sup>4</sup>、小杉信博<sup>4</sup>、川合真紀<sup>1,2</sup>

#### 【序】

近年、有機電界効果トランジスタ(FET)の研究が盛んに行われており、ペンタセンなどの様々な分子が提案されている<sup>(1)</sup>。一般的な無機半導体からなるFETでは、電界によってバンドを曲げることで、キャリアの生成と電導性を制御している。有機FETにおいても、バンド理論に基づくキャリア生成で動作原理を理解できるものの、有機分子は無機半導体よりも電子軌道の局在性が強いと考えられることから、電気伝導特性を電子状態の観点から理解するには十分な検討が必要であると思われる。そこで本研究では、有機FETの動作中において、電子状態がどのように変化するかを実験的に解明することを目的とする。有機薄膜中の電界効果をその場観察するために高いキャリア移動度を持つペンタセンの2つの炭素を窒素で置換した6,13-ジヒドロジアザペンタセン(図1)を合成し、薄膜化した。今回の発表では、合成手法、薄膜の結晶構造、表面状態及び電子状態の評価結果に関し報告する。

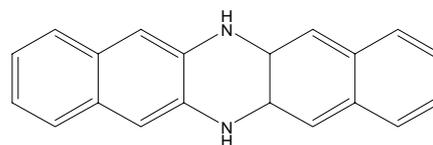


図1 6,13-ジヒドロジアザペンタセンの構造式

#### 【実験】

6,13-ジヒドロジアザペンタセンは2,3-ジヒドロキシナフタレンと2,3-ジアミノナフタレンを窒素雰囲気下、180℃で30分間加熱することにより合成した。合成の確認は核磁気共鳴(NMR)測定(溶媒はDMSO-d<sub>6</sub>)と赤外吸収分光(FT-IR)測定により行った。生成物を真空蒸着装置に挿入し、不純物を取り除くために130℃で24時間アニールを行った。精製した化合物は高真空中(2.0×10<sup>-8</sup>Torr)で蒸着することによりSiO<sub>2</sub>/Si基板に薄膜化した。薄膜の表面状態の評価を原子間力顕微鏡(AFM)測定、結晶構造の評価をX線回折(XRD)測定により行った。また、電子状態の評価をX線吸収分光(XAS)測定により行った。

#### 【結果と考察】

図2は6,13-ジヒドロジアザペンタセン<sup>1</sup>H-NMR測定の結果である。窒素と結合している水素のピーク(8.86ppm,s,2H)をはじめ、合成物由来のピークが確認された。同様に<sup>13</sup>C-NMR測定より炭素数に対応したピークも確認された。また、FT-IR測定においても、N-H(3372cm<sup>-1</sup>)、C-H(3050cm<sup>-1</sup>)、C=C(1588cm<sup>-1</sup>、1500cm<sup>-1</sup>)、C-N(855cm<sup>-1</sup>、739cm<sup>-1</sup>)の各伸縮振動は観測され、合成が良好に行われたことを確認した<sup>(2)</sup>。

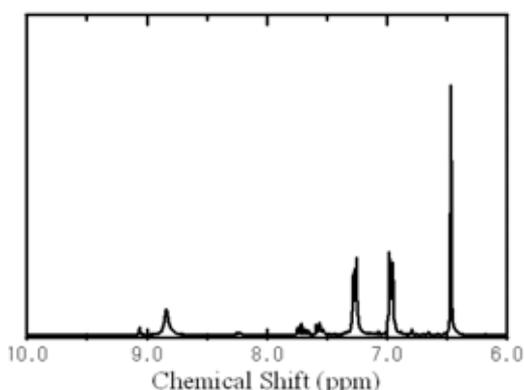


図2 6,13-ジヒドロジアザペンタセンの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

薄膜の表面状態はAFM測定より観察した(図3)。アザペンタセン薄膜はペンタセン薄膜よりグレインが小さく、膜厚が増えるとグレインがより密に詰まった状態になった。結晶性の評価をXRD測定(図4)により行った。アザペンタセン薄膜はペンタセン薄膜よりも結晶性がよくないことがわかったが、膜厚100nmのアザペンタセン薄膜ではペンタセン同様にC軸方

向に向いた結晶層が確認された。以上の結果より、アザペンタセンとペンタセンでは薄膜の結晶性に大きな違いがあることがわかった。

(a) 40nm (b) 100nm

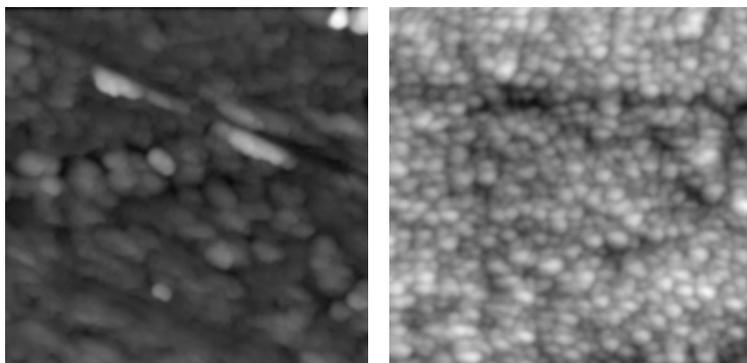


図3 アザペンタセン薄膜のAFM像

6,13-ジヒドロジアザペンタセンのXASスペクトル(図5)を示す。スペクトルは、窒素のK吸収端であり、窒素原子付近の非占有電子状態を反映している。測定は表面敏感なオージェ電子収量による検出と、バルク敏感な蛍光収量検出によって行った。結果として、基本的には同じ特徴を持つスペクトルを得ることができた。異なる点として、オージェ電子収量測定では、398eV付近に特徴的な電子状態が観測されたのに対し、蛍光収量測定では、このピークがほとんど観測されなかった。このことから398eVの電子状態は表面に特徴的なものであると考えられる。

XAS測定では入射角度依存性が分子の配向を示すことが知られている。オージェ電子収量測定では比較的角依存性が小さいので、表面にはランダムな配向のアザペンタセンが存在していると考えられる。これに対し、蛍光収量スペクトルの結果は角依存性が大きいことから、配向性の良い膜が得られていると予想される。

今回の測定において、アザペンタセン薄膜の電子状態をバルク敏感である蛍光収量測定で評価することができた意義は大きい。この検出方法は電場をかけて測定をした時に変化が予想される界面の情報を得ることができるので、今後、電界効果による電子状態の変化が観測できるものと期待している。

(1) Michael Bendikov et al., *Chem.Rev.* 104 (2004) 4891-4945

(2) Qian Miao et al., *J.Am.Chem.Soc.* 125 (2001) 10284-10287

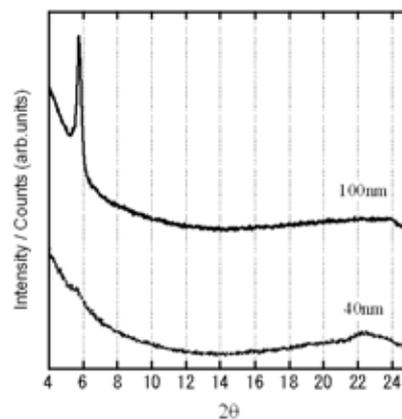


図4 アザペンタセン薄膜のX線回折パターン

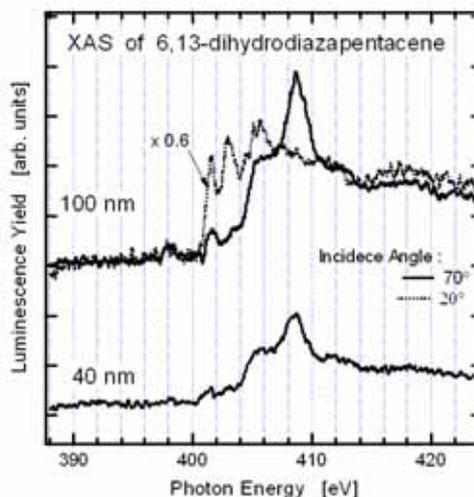
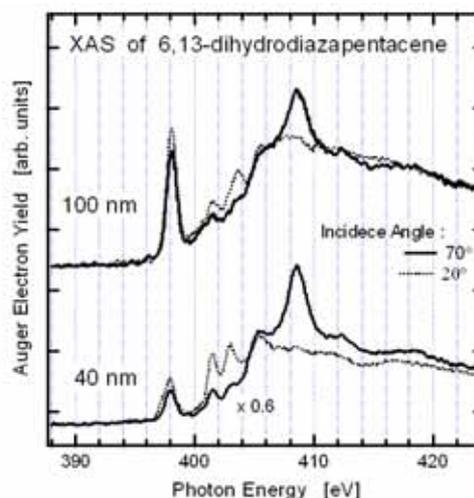


図5 アザペンタセン薄膜のXASスペクトル