

オルトキノロン金属錯体を用いた
アンバイポーラーTFTデバイスの構築

(北大電子研¹、東北大金研²、京大院工³) ○野呂 真一郎¹、竹延 大志²、
芥川 智行¹、中村 貴義¹、岩佐 義宏²、張 浩徹³、北川 進³

【序】近年、Organic Thin-Film Transistors (OTFTs) の開発が精力的に行われているが、金属錯体を半導体層として用いた例は非常に限られている^[1]。金属錯体は金属イオンおよび有機配位子部位の修飾により、HOMO-LUMO レベルや分子集積構造を多様に制御することが可能である。また、カチオン性金属イオンとの錯形成によるアニオン性有機分子の中性化は、報告例のほとんどないアニオン性有機半導体の蒸着膜形成を可能とする。これまで我々は酸化還元両性配位子であるアニオン性 *o*-ジイミノベンゾセミキノネート配位子が配位した平面型 Ni 金属錯体 (図 1、**1**) の薄膜化を試み、その構造及び TFT 特性について評価を行ってきた。錯体 **1** は、セミキノネート部位の酸化還元両性機能 (HOMO-LUMO gap : $\sim 1.0\text{eV}$) に由来したアンバイポーラー特性の発現が期待されたが、絶縁膜に SiO_2 ・電極として Au を用いたボトムコンタクト型デバイスにおいては p 型の半導体特性のみが観測された ($\mu_{\text{h}} = 3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ON-OFF ratio = 3×10^4)^[2]。本研究では、絶縁体層としてポリメチルメタクリレート (PMMA)、ソース・ドレイン電極として Ca を用いることで錯体 **1** 及び誘導体錯体 **2** のアンバイポーラーTFTデバイスの構築に成功したので報告する。

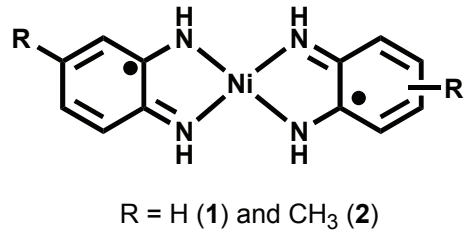


図 1. 平面型 Ni 金属錯体の分子構造

【実験】錯体 **1** 及び **2** の微結晶サンプルは既知の方法に従って合成した^[3]。錯体薄膜は真空蒸着法によって作製した (基板温度：室温)。薄膜構造の評価は、AFM・XRD により行った。TFT のゲート電極には n 型 Si、ソース・ドレイン電極には Ca を用いた。PMMA 薄膜は、スピコート法 (溶媒：トルエン) によって SiO_2 絶縁体上に作製した (膜厚： $\sim 80\text{nm}$)。

【結果と考察】我々は、電子キャリア注入障壁を減少させるために Ca 金属 (仕事関数： 2.87 eV) をソース・ドレイン電極に用いた。また、シラノール基フリーなポリマー絶縁膜がアンバイポーラー特性の発現に有効であるということに着目し^[4]、PMMA を絶縁膜に用いた。作成されたトップコンタクト型デバイスの半導体特性の評価は、グローブボックス内 (N_2 雰囲気下)・室温で行った。錯体 **1** の TFT デバイスは電子もホールも流れるアンバイポーラー特性を示した (図 2)。移動度及び閾値電圧の値は、 $\mu_{\text{h}} = 4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $V_{\text{th}} = -1 \text{ V}$ 、 $\mu_{\text{e}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $V_{\text{th}} = 41 \text{ V}$ であった。Ca 電極の仕

事関数 2.87 eV に対し、錯体 **1** の HOMO 及び LUMO はそれぞれ 4.44 eV, 3.43 eV である。よって電子移動度がホール移動度より大きいという結果は、電極-半導体界面におけるキャリア注入障壁の大きさの違いによるものと考えられる。一方、配位子上にメチル基を導入した錯体 **2** の薄膜は、錯体 **1** と同様の薄膜構造（グレインサイズ・配向状態）を形成していた。錯体 **2** の TFT デバイスもアンバイポーラー特性を示し、移動度及び閾値電圧の値は $\mu_h = 1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{th} = -20 \text{ V}$, $\mu_e = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{th} = 58 \text{ V}$ であった。電子供与性メチル基の導入によるホール輸送特性の向上・電子輸送特性の低下が見られ、この結果は HOMO-LUMO レベルを浅くすることにより電極-半導体界面におけるキャリア注入障壁が変化していることを意味する。今回報告した TFT デバイスは、単一成分半導体を用いたデバイスとして高い両キャリア移動度を示し、本錯体がアンバイポーラー-TFT デバイスの半導体材料として有用であることが見出された。

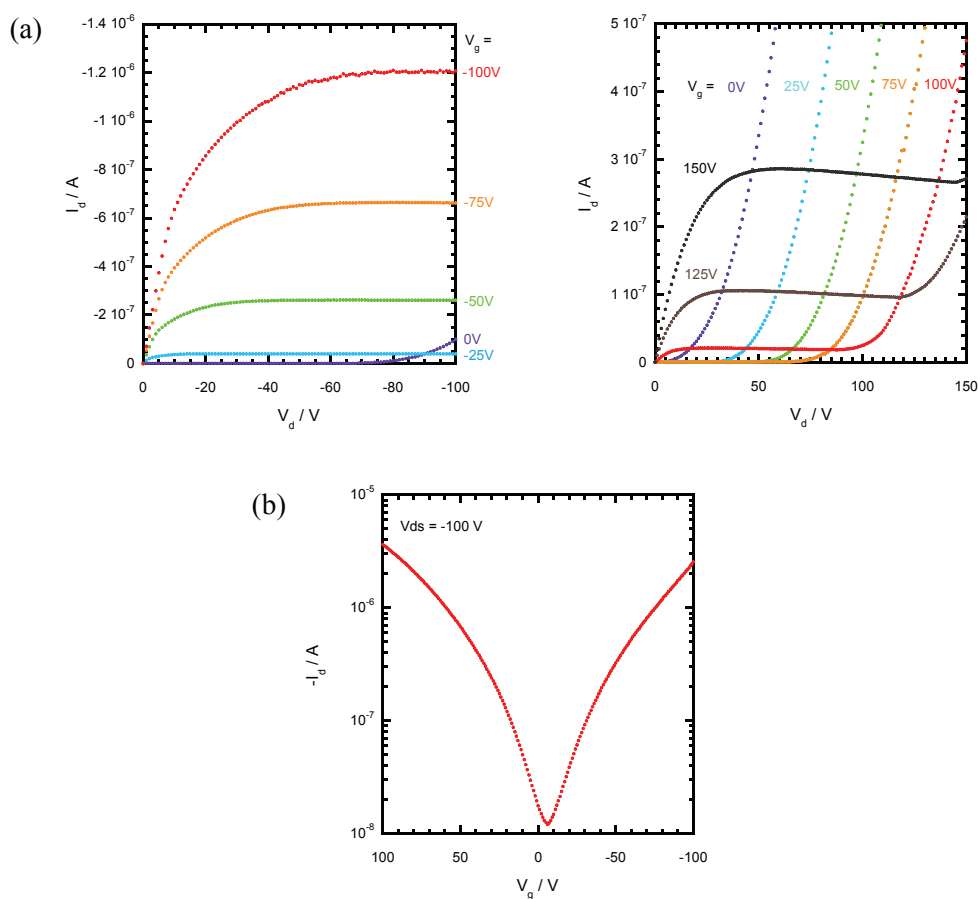


図 2. 錯体 **1** のデバイスの (a) 出力特性及び (b) 伝達特性

- [1] (a) Taguchi, T.; Wada, H.; Kambayashi, T.; Noda, B.; Goto, M.; Mori, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 395-398. (b) Sakai, K.; Hasegawa, T.; Ichikawa, M.; Taniguchi, Y. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 302-303. (c) Anthopoulos, T. D.; Setayesh, S.; Smits, E.; Cölle, M.; Cantatore, E.; de Boer, B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1900-1904.
- [2] Noro, S.; Chang, H.-C.; Takenobu, T.; Murayama, Y.; Kanbara, T.; Aoyama, T.; Sassa, T.; Wada, T.; Tanaka, D.; Kitagawa, S.; Iwasa, Y.; Akutagawa, T.; Nakamura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10012-10013.
- [3] Balch, A. L.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201-5209.
- [4] Takahashi, T.; Takenobu, T.; Takeya, J.; Iwasa, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 033505.