

n及びp型バナジルポルフィラジン半導体薄膜を用いた 有機トランジスタとインバータ特性

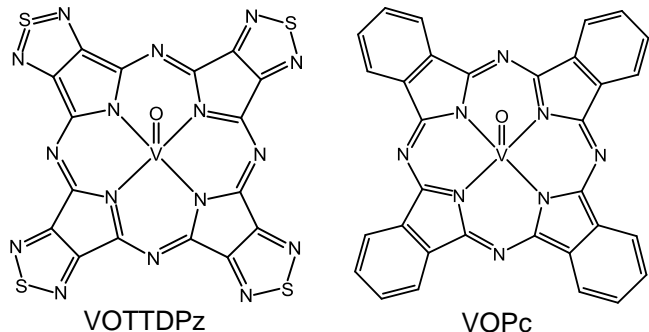
(名大院理¹, 名大物質国際研²) 南條知紘¹, 藤本卓也¹, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫²

n- and p-Type Organic Thin-Film Transistors of Vanadyl Porphyrazines and their Application to Flexible Invertors

(Nagoya Univ.) Chihiro Nanjo, Takuya Fujimoto, Michio M. Matsushita and Kunio Awaga

【序】フタロシアニン類縁体は濃い青色を呈し、空気や熱に対して安定であることから、古くから顔料・染料として広く利用されてきた。現在では、色素としての利用にとどまらず、その優れた半導体物性に注目が集まり有機エレクトロニクス分野で盛んに研究されている。フタロシアニン類縁体は一般に高移動度の p 型半導体として知られているが、1998 年に Ercolani らによって合成が報告された tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazine (TTDPz)は、電子吸引性のチアジアゾール環を有するため、n 型半導体特性を示す[1]。さらに、TTDPz のオキソバナジウム錯体である VOTTDPz は、薄膜がアモルファス構造であるにも関わらず、高い n 型半導体特性を示すことが我々のこれまでの研究によって明らかになっている[2]。

本研究では、類似の分子骨格を持ち、それぞれが n 型、p 型半導体として高い性能を示す VOTTDPz と VOPc を組み合わせて、【研究 1】二層膜と共蒸着膜を作製し、薄膜構造と、トランジスタ及び相補型インバータ特性の評価を行った。これらの薄膜はイオン液体に安定なため、絶縁層として通常の二酸化シリコンに加え、高濃度のキャリア注入が可能なイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製し、性能の比較を行った。さらに、【研究 2】フレキシブルデバイスへの応用を目指して、柔軟性のある poly ethylene naphthalate (PEN)基板上に薄膜を作製し、絶縁層として基板に固定できるゲル状イオン液体を用いてトランジスタ及び相補型インバータを作製した。



【研究 1】二層膜及び共蒸着膜の薄膜構造とトランジスタ、インバータ特性

二層膜は、VOPc → VOTTDPz 及び VOTTDPz → VOPc の順で蒸着した 2 種類を作製し、共蒸着膜は二つの物質の蒸着速度を一定に保ち、1 : 1 の比率で作製した。薄膜 XRD、紫外可視吸収スペクトル及び原子間力顕微鏡 (AFM) により、これらの薄膜の構造を調べた。電気二重層トランジスタは、白金櫛形電極基板上に半導体層を 60nm 蒸着した薄膜に、イオン液体 *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI) を滴下し、ゲート電極として白金コイルを挿入して作製した。

薄膜 XRD の結果、二層膜では VOPc 由来のピークが確認されたが、共蒸着膜ではピークが確認されなかったため、配向性を有していないアモルファス構造を取ることが示唆された。また、二層膜、共蒸着膜のいずれも、紫外可視吸収スペクトルにおいて電荷移動と思われる吸収は確認できず、共蒸着膜では幅の狭い Q 帯のピークが観測された。このことから、二層膜、共蒸着膜ともに VOPc 層と VOTTDPz 層の界面での電荷移動はなく、また共蒸着膜では分子間での強い相互作用はないと考えられる。AFM 像から、共蒸着膜は二層膜に比べてグレ

インが大きく、均一な薄膜であることが分かった。

二層膜、共蒸着膜は二酸化シリコン及び電気二重層トランジスタのいずれにおいても両極性特性を示した。共蒸着膜を用いた電気二重層トランジスタで最も良い特性が得られ、移動度は n 型が $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、p 型が $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。n 型と p 型半導体の混合物で両極性特性を示す報告は少なく、低分子量の化合物を用いた中では最大の移動度である。それぞれの薄膜を用いて相補型インバータを作製したところ、共蒸着膜の電気二重層インバータが最も良い特性を示し、両極性インバータの特徴である第一象限と第三象限の二つの領域での出力反転が確認できた(図 1)。インバータの性能を示す GAIN の値は 10 を超え、これまでに報告されている電気二重層インバータの中で最大である。

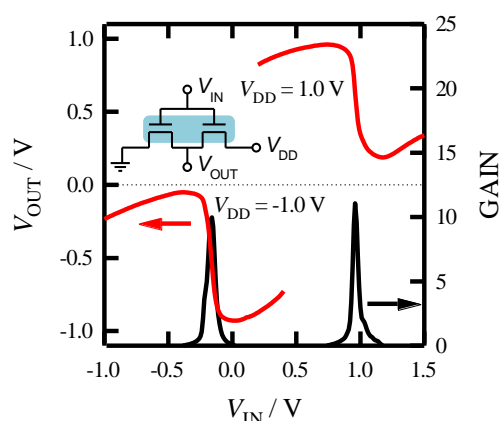


図 1. 共蒸着膜を用いた電気二重層インバータの出力特性と GAIN

【研究 2】ゲル状イオン液体を用いたフレキシブルデバイス

フレキシブルデバイスは、ゲート、ソース、ドレイン電極が 1 枚にまとめて印刷された PEN 基板に、VOPc と VOTDPz をそれぞれ 100 nm ずつ蒸着した後、基板上でゲル状イオン液体を合成し、作製した。ゲル状イオン液体は、poly(4-vinylpyridine) と架橋剤のイオン液体 *N,N,N',N'*-tetra(trifluoromethanesulfonyl)dodecan-1,12-diamine(C12TFSI) を混合した propylene carbonate 溶液を基板に滴下し、80°C で 20 分間加熱して合成した。

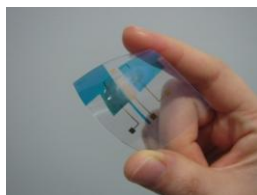


図 2. フレキシブルデバイスの写真とゲル状イオン液体の構造

トランジスタの出力特性の結果を図 2 に示す。n 及び p 型トランジスタとして駆動し、ゲル状イオン液体による電気二重層の形成とキャリアの注入が確かめられた。移動度は VOTDPz が $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、VOPc が $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、この場合のインバータの GAIN は約 7 と、トランジスタ及びインバータとして高い性能が確認できた。

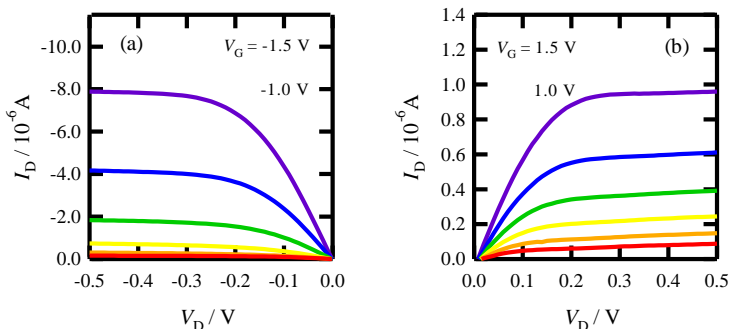


図 3. フレキシブル基板上に作製した(a) VOPc 及び(b) VOTDPz のトランジスタの出力特性

【まとめ】本研究では、n 及び p 型バナジルポルフィラジン半導体を用いて二層膜及び共蒸着膜のトランジスタ、インバータを作製した。これらの薄膜において両極性駆動を確認するとともに、共蒸着膜で最大の性能を達成した。さらに、基板に固定できるゲル状イオン液体の絶縁層を用いたフレキシブル電気二重層トランジスタ及びインバータの作製に成功した。

[1] C. Ercolani *et al.*, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1533.

[2] Y. Miyoshi *et al.*, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 456.