

相分離したp及びn型バナジルポルフィラジン共蒸着膜の 両極性トランジスタ特性

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

Phase Separation and Ambipolar Characteristics of Co-deposited Thin-Films consisting of *p*- and *n*-Type Vanadyl Porphyrazines

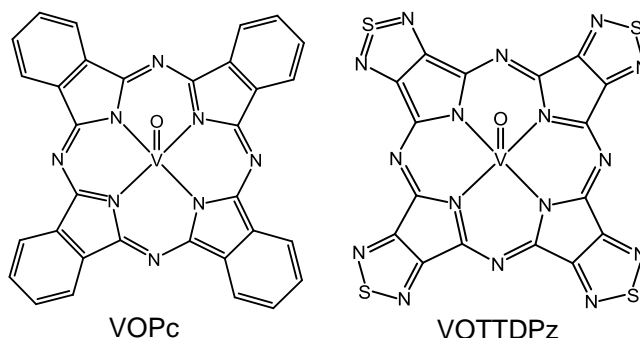
(Department of Chemistry*, RCMS**, Nagoya Univ.)

○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p型、n型半導体として高い性能を示すVOPcとVOTTDPzを混合した共蒸着膜を作製し、トランジスタ特性と薄膜構造の評価を行った。さらに、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て電気二重層トランジスタ及び相補型インバータを作製した。



【実験】

薄膜は真空蒸着法によって作製した。VOPc及びVOTTDPz単成分の薄膜と、二つの物質の蒸着速度を調節することにより、比率の異なる6種類の共蒸着膜を作製した。薄膜XRD、紫外可視吸収スペクトルにより、これらの薄膜の構造を調べた。また、共蒸着膜中のVOPc及びVOTTDPzの分子間相互作用を考察するため、CAM-B3LYP/6-31G(d)を用いて分子間力の計算を行った。電気二重層トランジスタは、白金楡形電極基板上に60nm蒸着した薄膜に、イオン液体*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammoniumbis(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。

【結果と考察】

共蒸着膜のトランジスタは、いずれの比率の薄膜においても両極性特性を示した(図1)。図2に、共蒸着膜中に含まれるVOPcの比率と、p及びn型の移動度の関係を示す。VOPcの比

率が高いほどp型の移動度が高く、VOTTDpzの比率が高いほどn型の移動度が高くなる傾向が見られた。また、p及びn型の移動度は、2次元のパーコレーション閾値である40%付近で急激に減少している。これらのことから、共蒸着膜においてVOPcとVOTTDpzは相分離構造を形成し、それぞれ

れが個々にpまたはn型半導体としての性質を示しているのではないかと考えられる。

薄膜XRDの結果、共蒸着膜はほとんど配向性を有していない構造であることが分かった。紫外可視吸収スペクトルのQ帯の吸収波長から、単成分のVOPcが主に安定相(Phase II)を形成するのに対し、共蒸着膜中では準安定相(Phase I)を形成することが分かった。また、電荷移動吸収は確認できず、分子間での強い相互作用はないと考えられる。さらに、分子間力の計算を行ったところ、VOPcとVOTTDpzは分子間力に大きな差があることが分かった。以上の結果は共蒸着膜が相分離構造を形成することを示唆している。

イオン液体DEME-TFSIを絶縁層として用いたところ、VOPc : VOTTDpz = 1 : 1 の共蒸着膜でp型の移動度が $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、n型の移動度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示し、性能の向上が確認された。さらに、相補型インバータでは、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 3)。インバータの性能を示すGAINは 10 を超える大きな値であった。

【まとめ】

p 及び n 型バナジルポルフィラジン共蒸着膜は、VOPc と VOTTDpz が相分離構造を形成し、それぞれが個々に p または n 型半導体として働くことにより、両極性特性を示すと考えられる。薄膜の構造解析の結果も、相分離構造を示唆している。さらに、イオン液体の絶縁層を用いることにより、両極性トランジスタ及び相補型インバータで高い性能を引き出すことに成功した。

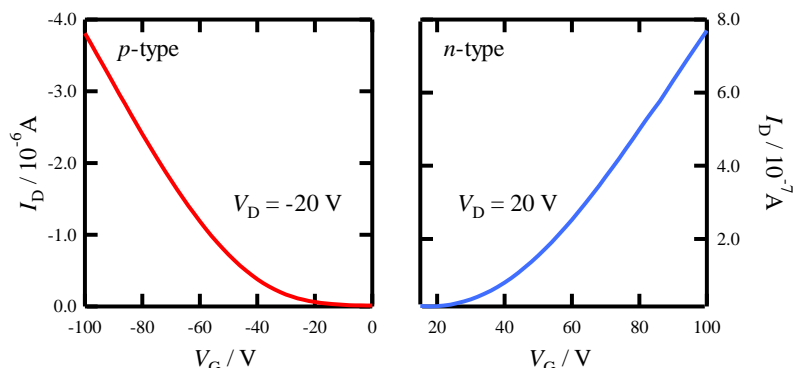


図 1. 共蒸着膜(VOPc : VOTTDpz = 1 : 1)を用いたトランジスタの伝達特性

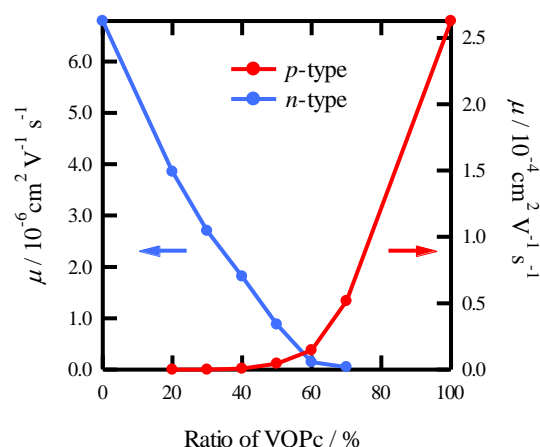


図 2. 共蒸着膜中に含まれる VOPc の比率と p 及び n 型の移動度の関係

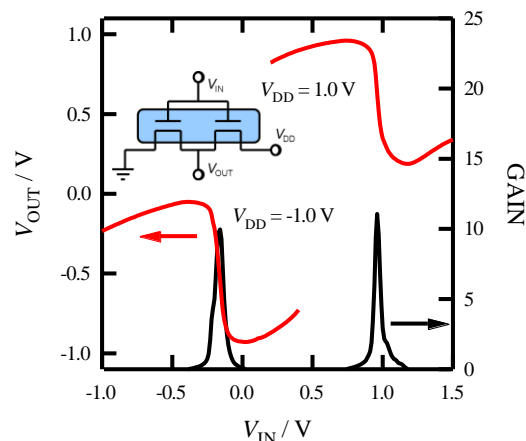


図 3. 共蒸着膜を用いた電気二重層インバータの出力特性と GAIN

[1] P. A. Stuzhin, E. M. Bauer, and C. Ercolani, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1533.

[2] Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenek, V. Robert, M. P. Denzello, C. Ercolani, and K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 456.