

1E09 酸化還元両性セミキノン配位子を有する金属錯体 FET の開発
 (北大電子研¹、京大院工²、東北大金研³) ○野呂 真一郎¹、張 浩徹²、
 竹延 大志³、芥川 智行¹、中村 貴義¹、北川 進²、岩佐 義宏³

【序】 近年、有機 FET デバイス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。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、これまで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。本研究では、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中性金属錯体 (図 1) の薄膜化を試み、その構造及び FET 特性について検討を行った。

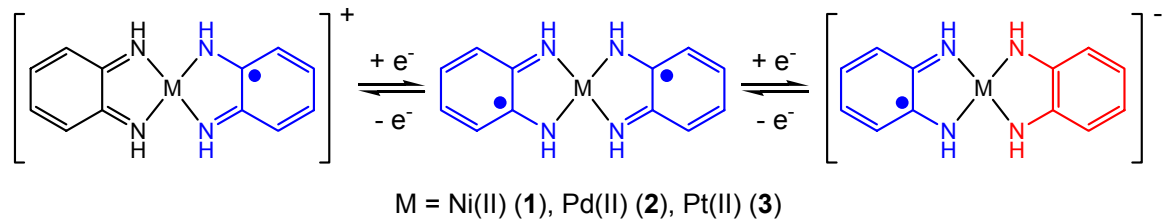


図 1. 平面型中性金属錯体の分子構造

【実験】 微結晶サンプルは既知の方法に従って合成した¹。薄膜は真空蒸着法によって作製した。錯体の HOMO-LUMO レベルは CV・UV-vis-NIR スペクトルによって決定した。薄膜構造の評価は、AFM・SEM・偏光 UV-vis-NIR スペクトル・Transmission & Reflection-Absorption IR スペクトル・in-plane & out-of-plane XRD により行った。FET のゲート電極には n 型 Si、ソース・ドレイン電極にはチャンネル長・チャンネル幅が 30 μm ・38.9 mm である櫛歯型 Au/Ti を用いた。

【結果と考察】 はじめに Ni 錯体(1) の HOMO-LUMO レベルに関する情報を得るために DMF 溶液中における CV の測定を行った。酸化側ではセミキノン \rightleftharpoons ベンゾキノン由来の酸化還元波が、還元側ではセミキノン \rightleftharpoons カテコール由来の酸化還元波が観測された ($E_{\text{ox}1/2} = -0.36 \text{ V}$, $E_{\text{red}1/2} = -1.37 \text{ V}$ vs the ferrocene/ferrocenium couple)。この結果から HOMO-LUMO ギャップを計算した

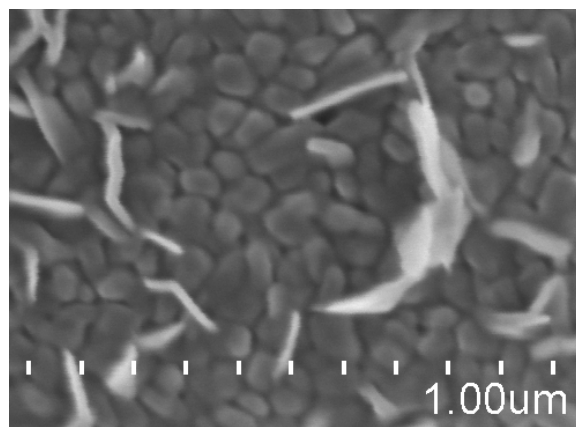


図 2. SiO₂ 基板上における Ni 錯体(1) 薄膜の SEM 像

ところ約 1.01 eV となり、DMF 溶液中における UV-vis-NIR スペクトルの吸収端から

見積もられたギャップの値 (1.03 eV) と良い一致を示した。一方、薄膜の UV-vis-NIR スペクトルは約 1500~1600 nm 付近に吸収端を示し、バンドギャップは約 0.80 eV と見積もられた。これらの結果から、Ni 錯体(1)は半導体層として有用であることが示された。

次に、薄膜の構造について検討を行った。薄膜内において金属錯体は分子の長軸方向を基板の法線に対して約 20 度傾けて配列した 1 軸配向構造を形成していた。このような 1 軸配向構造はバルク合成では構築不可能であり、固気界面場効果によって形成した新規集積構造体であるといえる。分子の集積構造はペンタセンと類似のヘリングボーン型であり、錯体分子間には弱い CH- π 相互作用が働いていた。また、グレインのサイズは約 100 nm であった(図 2)。

Ni 錯体(1)薄膜の FET 特性について検討を行ったところ(室温・大気圧下、図 3) p 型の挙動を示し、その易動度・閾値電圧・ON-OFF 比は飽和領域においてそれぞれ約 $0.038 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 -42 V 、 3×10^4 であった²。易動度の値は、同様の条件下でこれまで報告されてきた各種フタロシアニン半導体よりも大きく、新規半導体材料として期待が持たれる。一方、Ni 錯体(1)薄膜は狭いバンドギャップを有していることからバイポーラー特性が期待されたが、今回 n 型 FET 特性を確認することができなかった。原因としては、①電極の仕事関数と Ni 錯体(1)の LUMO レベルのミスマッチング、②絶縁体層として用いた SiO_2 表面に存在するシラノール基 (Si-OH) による電子キャリアのトラッピング、が考えられる。

Pd(2)および Pt 錯体(3)についても同様の条件下で FET 特性を評価した。Pt 錯体(3)は p 型の挙動を示したが Pd 錯体(2)については FET 特性を確認できなかった。

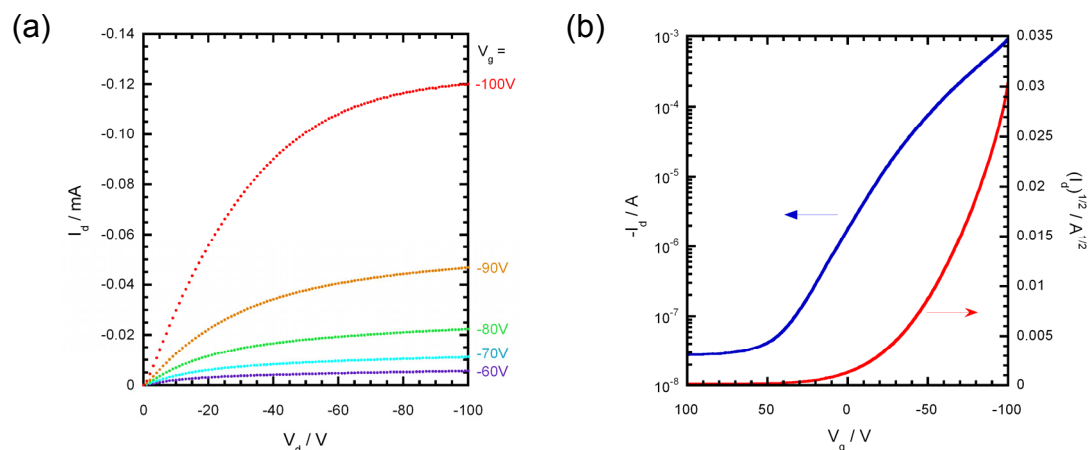


図 3. Ni 錯体(1)薄膜の FET 特性
(a) V_d - I_d プロット、(b) V_g - I_d プロット ($V_d = -100 \text{ V}$)

References

- [1] Balch, A. L.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201-5209.
- [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.