

## 1D16 金属錯体半導体を用いたアンバイポーラーTFTの構築

(北大電子研<sup>1</sup>、東北大金研<sup>2</sup>、京大院工<sup>3</sup>)

○野呂 真一郎<sup>1</sup>、芥川 智行<sup>1</sup>、中村 貴義<sup>1</sup>、竹延 大志<sup>2</sup>、  
岩佐 義宏<sup>2</sup>、張 浩徹<sup>3</sup>、北川 進<sup>3</sup>

【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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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: ~1.0eV) 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<sub>2</sub> 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 (移動度:  $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ON-OFF 比:  $3 \times 10^4$ )。本研究では、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を絶縁体層として用いることで錯体 **1** 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。

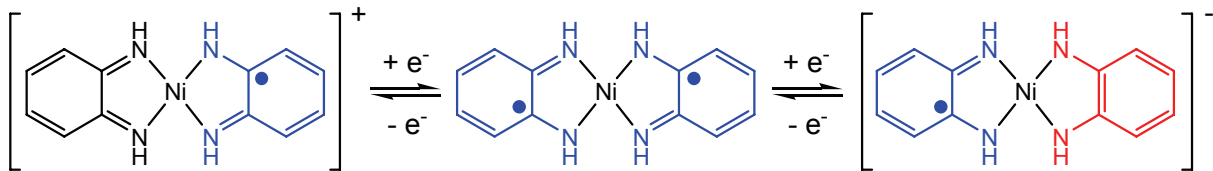


図 1. 平面型中性金属錯体 **1** の分子構造

【実験】錯体 **1** の微結晶サンプルは既知の方法に従って合成した<sup>[3]</sup>。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。FET のゲート電極には n 型 Si、ソース・ドレイン電極には Ca・Au 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<sub>2</sub> 絶縁体上に作製した (膜厚: ~200nm)。

【結果と考察】PMMA 膜上における錯体 **1** の集積構造を評価するために、XRD および AFM の測定を行った。その結果、SiO<sub>2</sub> 上に作製された薄膜と同様の配向状態 (1 軸配向構造)・グレ  
ンサイズ (~100nm) を有していることが明らかとなった。そこで図 2 のようなデバイスを作製し、TFT 特性の評価を行った (室温・N<sub>2</sub> 下)。図 3 に出力特性のグラフを示す。p 型および n 型半導体特性を示し、

Ca	Ca
錯体 <b>1</b> (30nm)	
PMMA (200nm)	
SiO <sub>2</sub> (400nm)	
n-Si	

図 2. TFT デバイス構造

アンバイポーラーTFTの構築に成功した。移動度およびON/OFF比の値は、 $5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $4 \times 10^2$  (p型)、 $8.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、4 (n型)であった。一方、ソース・ドレイン電極にAuを用いたデバイスにおいてもアンバイポーラー特性が観測された。これまでn型TFT特性の観測が困難であった原因は、絶縁体層として頻繁に用いられている $\text{SiO}_2$ 界面に存在するシラノール基(Si-OH)がゲートにより注入された電子キャリアのトラッピングサイトとして働くためであると考えられてきた<sup>[4]</sup>。本デバイスにおいては、 $\text{SiO}_2$ 表面をPMMAで被覆することによりシラノール基による電子キャリアトラッピングを抑制し、p型およびn型の特性が観測されたものと考えられる。現在、有機配位子を修飾した誘導体についてもアンバイポーラーTFT特性の評価を行っている。

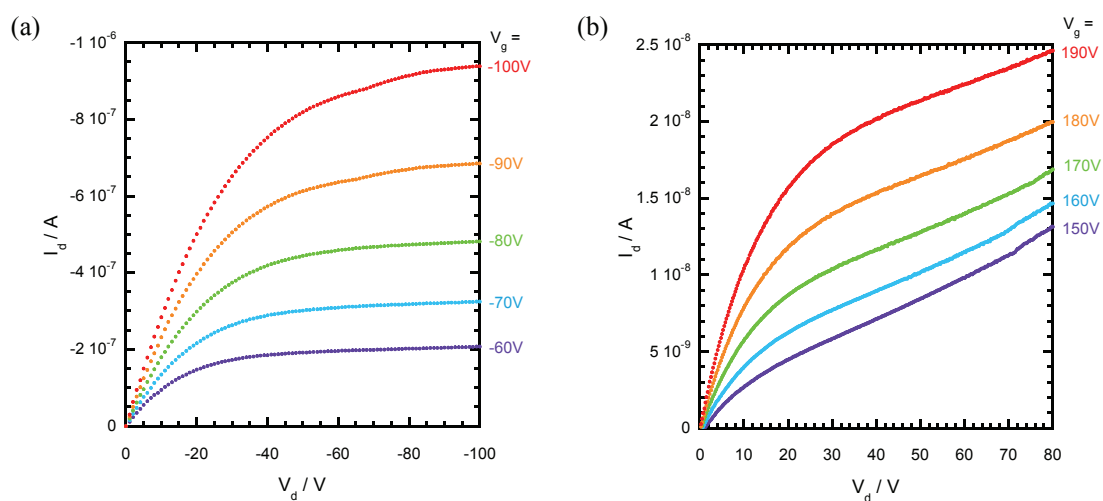


図3. 錯体1のTFT出力特性 ((a) ホール蓄積モード, (b) 電子蓄積モード)

#### References

- [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) Pearson, C.; Moore, A. J.; Gibson, J. E.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 932-935.
- [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] Chua, L.-L.; Zaumseil, J.; Chang, J.-F.; Ou, E. C.-W.; Ho, P. K.-H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Nature* **2005**, *434*, 194-199.