

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750154

研究課題名 (和文) 金属錯体半導体を用いたアンバイポーラーTFT デバイスの開発

研究課題名 (英文) Development of ambipolar TFT devices using metal complexes as semiconductors

研究代表者

野呂 真一郎 (NORO SHIN-ICHIRO)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：70373347

研究成果の概要：有機薄膜トランジスタ (organic thin-film transistor (OTFT)) は、シリコンを中心とする無機半導体をベースとした既存のトランジスタでは容易に実現できない優れた特徴 (分子の多様性・機械的フレキシビリティ・シンプルな作成プロセス・大面積化・低温プロセス・ローコスト) を有するため次世代エレクトロニクス素子として注目されている。特に、論理回路や発光トランジスタへの応用を目指したアンバイポーラーOTFTの開発が近年精力的に行われてきた。しかしながら、p型・n型共に高移動度を示す単一成分アンバイポーラーTFT材料は限られている。優れたアンバイポーラー特性を示す半導体材料の設計指針を得るためには、新規半導体材料の系統的な開発研究が必要不可欠である。

このような背景から、本研究では HOMO 及び LUMO レベルを独立に精密制御できる混合配位子金属錯体を系統的に設計・合成し、大気中で安定にかつ高性能で作動する単一成分アンバイポーラーTFT デバイスの創製を目指した。金属錯体として長鎖アルキル基を導入した金属錯体半導体に着目し、熔融法・スピコート法による薄膜作製及び TFT 特性について検討を行った。その結果、Pt イオンに長鎖アルキル基がついたピピリジン配位子及び *o*-キノン配位子が配位した金属錯体のスピコート膜を用いたボトムコンタクト型デバイスにおいて P 型の半導体特性が観測され、その移動度は $1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。熔融膜は非常に膜質が悪かったが、スピコート法を適用することによって膜質を向上させることに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	0	2,700,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	210,000	3,610,000

研究分野：金属錯体化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料、デバイス

キーワード：金属錯体、電界効果トランジスタ、薄膜

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜トランジスタ (organic thin-film transistor (OTFT)) は、シリコンを中心とする無機半導体をベースとした既存のトランジスタでは容易に実現できない優れた特徴 (分子の多様性・機械的フレキシビリティ・シンプルな作成プロセス・大面積化・低温プロセス・ローコスト) を有するため次世代エレクトロニクス素子として注目されている。特に、論理回路や発光トランジスタへの応用を目指したアンバイポーラーOTFTの開発が近年精力的に行われてきた。しかしながら、p型・n型共に高移動度を示す単一成分アンバイポーラーTFT材料は限られている。優れたアンバイポーラー特性を示す半導体材料の設計指針を得るためには、新規半導体材料の系統的な開発研究が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では HOMO 及び LUMO レベルを独立に精密制御できる混合配位子金属錯体を系統的に設計・合成し、大気中で安定にかつ高性能で作動する単一成分アンバイポーラーTFTデバイスの創製を目指した。

3. 研究の方法

本研究に用いた金属錯体を図1に示す。薄膜の作製は、熔融法 (基板上で金属錯体を溶

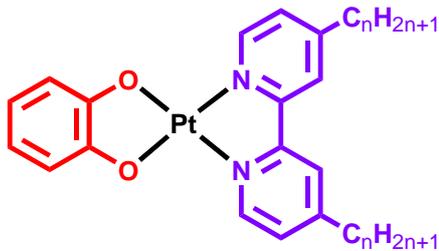


図1. 研究に用いた金属錯体 (n = 9, 17)

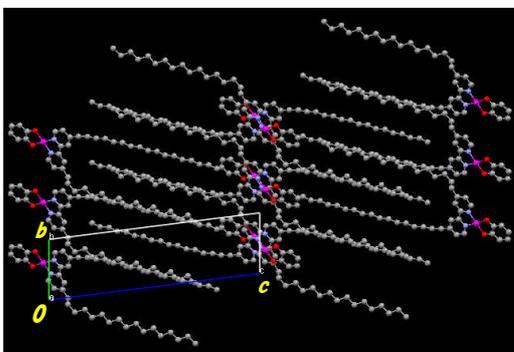


図2. [Pt(cat)(C17bpy)]錯体の結晶構造

融させ、徐々に冷却) 及びスピコート法 (金属錯体をクロロホルムに溶解させ、基板上でスピコート) によって作製した。金属錯体の電子状態は、電子スペクトル及び酸化還元電位の測定により評価した。薄膜の構造は、X線回折測定及び偏光電子スペクトル測定によって評価した。TFTデバイスは、ソース・ドレイン電極に金、ゲート電極にn型シリコン、絶縁層にHMDS処理をほどこした酸化シリコンを用いて作製し、トランジスタ特性の評価は大気中・室温で行った。

4. 研究成果

本研究で用いた[Pt(cat)(CXbpy)] (X = 9, 17) は、HOMO軌道がキノン(cat)配位子上に、またLUMO軌道がビピリジン(bpy)配位子上に存在しているため、HOMO・LUMOレベルの位置をそれぞれの配位子の分子修飾により独立に制御できる。このような特性は純有機半導体では実現が困難である。

[Pt(cat)(C17bpy)]の単結晶構造を図2に示す。長鎖アルキル部位とコア部位が交互に積層した分離積層構造を形成していた。酸化還元電位の測定から、[Pt(cat)(C17bpy)]のHOMO,LUMOレベルはそれぞれ4.74 eV,3.08 eVであり、この金属錯体が良好なp型半導体であることが明らかとなった。HOMO軌道は錯体分子のcat配位子上に存在しているが、cat配位子間に有意な $\pi-\pi$ 相互作用は見られなかった。

次に熔融膜・スピコート膜の構造を調べた。[Pt(cat)(C17bpy)]の熔融膜・スピコート膜共に、基板の法線方向に1軸配向した薄膜構造を形成していたが(図3)、熔融膜において数種類の結晶相の存在を確認した。一方、スピコート膜は単一の結晶相から構築されていた。また、熔融膜はスピコート膜に比べ膜質が劣っていたため(不均一な膜厚、

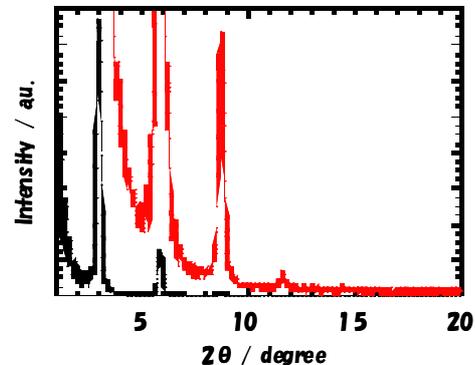


図3. [Pt(cat)(C17bpy)]スピコート膜のXRDパターン

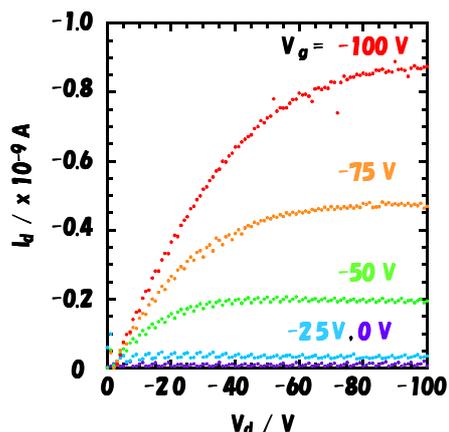


図4. TFT デバイスの出力特性

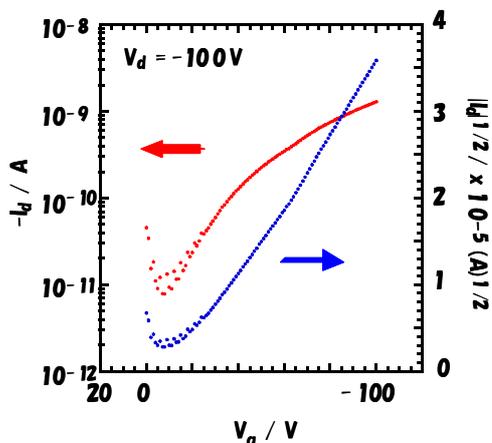


図5. TFT デバイスの伝達特性

多数のクラック)、スピコート膜についてさらに詳細な検討を行った。

[Pt(cat)(C9bpy)]および[Pt(cat)(C17bpy)]のスピコート膜を作製し、その時間依存集積構造変化を追跡した。その結果、[Pt(cat)(C17bpy)]の薄膜は初期集積構造が安定に保持されるのに対し、[Pt(cat)(C9bpy)]の薄膜は時間と共に集積構造変化が起きていることが明らかとなった。すなわち、スピコート法によって形成された[Pt(cat)(C9bpy)]膜は準安定相であるといえる。

最後に、安定な集積構造を形成する[Pt(cat)(C17bpy)]のスピコート膜を半導体層として用いたTFTデバイスを作製し、その特性を調べた。図4,5には作製されたデバイスの出力特性及び伝達特性を示す。出力特性のグラフより、作成されたデバイスは負のゲート電圧をかけると電流値が増幅されるp型の半導体特性を示した。このような特性は、[Pt(cat)(C17bpy)]の酸化還元電位の結果と矛盾しない。伝達特性のグラフより移動度、閾値電圧、ON/OFF比を求めたところ、 $1.9 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 -17 V 、 10^2 と見積もられた。

本研究では、HOMO・LUMOレベルの位置をそれぞれの配位子の分子修飾により独立

に制御することが可能な金属錯体[Pt(cat)(CXbpy)]を合成し、薄膜化・構造及び電子状態解析・TFTデバイス作製と特性評価を行った。その結果、スピコート法により結晶性の良質な半導体膜の作製に成功し、TFTデバイスはp型半導体特性を示した。結晶構造解析よりHOMO軌道が存在しているcat配位子間に有意な $\pi-\pi$ 相互作用が無いにもかかわらず、p型半導体特性が観測されたことは興味深い。この結果は、cat配位子間の重なりを強くするような分子設計をほどこすことによって、高性能p型TFTの構築が可能であることを示唆している。また、今回n型半導体特性は観測されなかったが、今後bpy配位子上に電子吸引基を導入しLUMOレベルをより深くすることによってn型半導体特性の発現を試み、アンバイポーラーTFTデバイスの構築を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Shin-ichiro Noro, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, Ambipolar, Single-Component, Metal-Organic Thin-Film Transistors with High and Balanced, Hole and Electron Mobilities, *Adv. Mater.*, **20**, 3399-3403 (2008)、査読有

[学会発表] (計5件)

- ① Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, and Ho-Chol Chang, Structures and Electronic Properties of Thin Films Constructed from Metal Complexes with Redox-Active o-Quinone Ligands, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008年12月16日、神戸ポートピアホテル(神戸)
- ② Shin-ichiro Noro, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, Ambipolar, single-component, metal-organic thin-film transistors, 20th Korea-Japan Joint Forum, 2008年10月23日、千歳科学技術大学(千歳)
- ③ 野呂真一郎、竹延大志、芥川智行、中村貴義、岩佐義宏、張浩徹、北川進、オルトキノ金属錯体を用いたアンバイポーラー電界効果トランジスタの構築、第57回錯体化学討論会、2007年9月27日、名古屋工業大学(名古屋)

- 屋)
- ④ 野呂真一郎、竹延大志、芥川智行、中村貴義、岩佐義宏、張浩徹、北川進、オルトキノ金属錯体を用いたアンバイポーラーTFT デバイスの構築、第1回分子科学討論会、2007年9月18日、東北大学（仙台）
 - ⑤ 野呂真一郎、竹延大志、芥川智行、中村貴義、岩佐義宏、張浩徹、ラジカル配位子が配位した金属錯体によるアンバイポーラーMOTFT デバイスの構築、東北大学金属材料研究所研究会「有機トランジスタの学理と応用」、2007年6月28日、東北大学・秋保温千（仙台）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野呂 真一郎 (NORO SHIN-ICHIRO)
北海道大学・電子科学研究所・助教
研究者番号：70373347

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし