

## ペンタセン単分子層電界効果トランジスタ特性に対する気体曝露の効果

物質系専攻 修士2年 47-156049 宮原亮介

指導教官：吉信淳 教授

キーワード：有機半導体、FET、4 探針電気伝導測定

### [ 研究背景 ]

低コスト・柔軟性・軽量といった特徴を持つ有機半導体を活性層に用いた有機電界効果トランジスタ(OFETs: organic field effect transistors)の研究が盛んに行われている。その中で、近年注目されている1つが気体曝露による有機薄膜への影響である。NO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>O導入によって電気伝導が向上するという報告や、一方で大気中に含まれる気体(H<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>)によってデバイスの性能が低下する報告もある<sup>1-3</sup>。これらの先行研究より、気体導入による有機半導体表面への影響は明らかであり、このような電気伝導のメカニズムは、有機半導体のデバイス特性を左右する重要な要素と言える。しかし、これらは多層膜(~数10nm)での報告が多く、OFETsにおいて電気伝導を大きく左右すると考えられている有機半導体-絶縁体界面領域(単分子層~数分子層)において報告された例は少ない。

そこで本研究では、有機単分子層~数分子層に対して安定した測定が可能である液体金属被覆W探針を用いた非破壊型4探針電気伝導測定法(Figure 1)を用いて、ペンタセン単分子層電界効果トランジスタのFET特性の気体曝露による変化を測定した。その変化から、ペンタセン単分子層~数分子層におけるFET特性に対する気体曝露による影響とメカニズムを明らかにする。

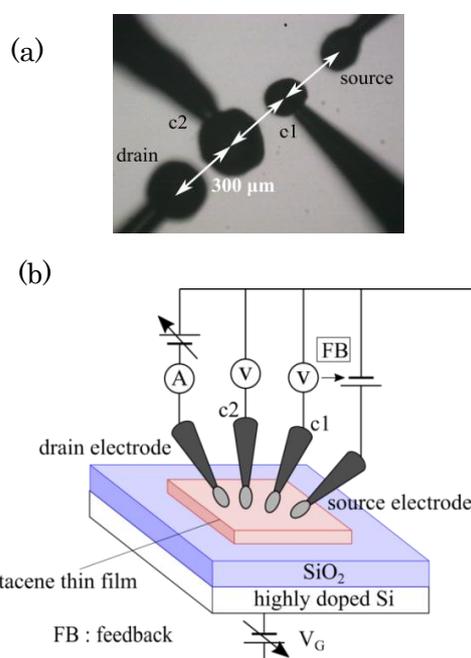


Figure 1. (a) 測定時の光学顕微鏡像

(b) 4 探針電気伝導測定の回路図

### [ 実験手法 ]

測定はすべて、室温条件下で、当研究室自作の独立駆動4探針電気伝導測定装置を用いて行った<sup>4</sup>。蒸着チャンバーと測定室チャンバーからなる装置の真空は、両者ともに高真空領域の $\sim 10^{-6}$ Pa(気体導入時を除く)であった。探針は電気化学エッチングを行ったW探針の先端に液体金属GaInを付着させたものを用いた。本研究で用いた基板は180nmの熱酸化膜をもつSi(100)基板( $\leq 0.0015\Omega\text{cm}$ )である。それをエタノールとアセトンを用いた超音波洗浄を行った後、ピラニア溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3:1)を用いて10分間90°Cで表面洗浄を行った。その後、その試料に対して、ペンタセンを1MLと3MLを真空蒸着した。なお、蒸着速度は水晶振動子膜厚計を用いて見積もった。

電気伝導測定においては、探針を直線上にペンタセン単分子膜上に並べて、外側2本の探針間に電流を流し、内側2本で電圧降下を測定した。またゲート電圧依存性を得るために、適宜Si基

板に印加する電圧を調整した。最初に高真空領域において上記の条件で電気伝導測定を行い、次に気体を導入した後、同様の測定を行った。導入気体は、圧力を一定に保った状態で時間を制御し、バリアブルリークバルブを用いて導入した。気体導入後の測定は、イオンポンプを用いて高真空( $\sim 10^{-6}$ Pa)領域まで引いた後である。その後は追加で気体導入を行い、同様の測定を行った。

## [ 結果 ]

まず、測定条件を説明する。探針を一直線上に並べ、探針間隔は  $300\mu\text{m}$  の等間隔に配置した。Figure 1 に実際に測定した際の回路図を示した。フィードバック回路を用いて、 $C_1$  探針の電圧を  $0\text{V}$  で一定となるように、ソース探針の電圧にフィードバックをかけながら、ドレイン電極を  $0 \sim -10\text{V}$  で振動させた。さらに  $-2.5\text{V}$  刻み ( $3\text{ML}$  での高真空領域では  $-5\text{V}$  刻み、 $\text{O}_2$  導入後では  $-10\text{V}$  刻み)で、ゲート電圧を Si 基板に印加し、 $I-V$  特性のゲート電圧依存性を測定した。

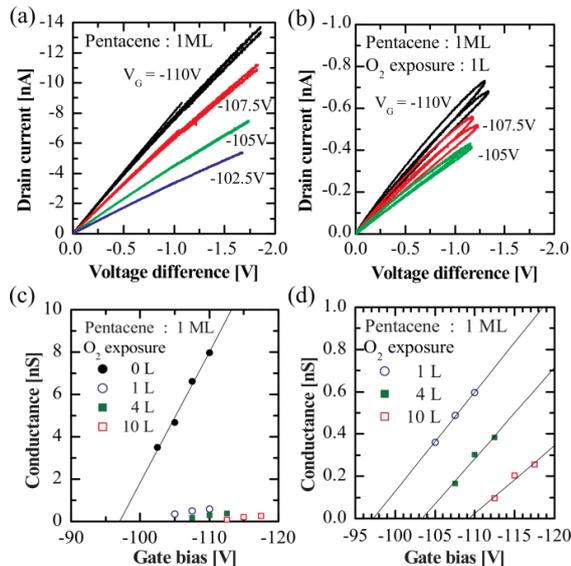


Figure 2. ペンタセン 1ML における (a) 高真空領域での  $I-V$  特性と (b) 1L の  $\text{O}_2$  導入後の  $I-V$  特性, (c) コンダクタンスのゲート電圧依存性, (d) (c) の  $\text{O}_2$  導入領域の拡大グラフ

以上の条件下において測定した高真空領域と  $\text{O}_2$  導入後の  $I-V$  特性の結果を Figure 2(a)(b) に示す。負のゲート電圧の増加に伴い、 $I-V$  特性の傾きが大きくなっていることから、 $P$  型半導体 FET 特性を示している事がわかる。この傾向は  $\text{O}_2$  導入後でも変化がない事が確認できた。さらに、これらの  $I-V$  特性の原点近傍の線形領域から得られた傾きを用いて、コンダクタンスに変換し、ゲート電圧に対してプロットしたグラフが

Figure 2(c)(d) である。なお、(d) は (c) の  $\text{O}_2$  導入領域のみを拡大したグラフである。グラフ中の直線は、その領域での線形フィッティングである。高真空領域、 $\text{O}_2$  導入領域共に、ゲート電圧の増加に伴い線形的にコンダクタンスが増加しているが、 $\text{O}_2$  導入によってコンダクタンスが低下し、傾きも大幅に低下している事が分かる。本研究で扱った試料の電気伝導が 2 次元に均一であると仮定し、それらの傾きと横軸との交点を用いて、キャリア移動度と閾値電圧を算出して導入量依存性を示したグラフがそれぞれ Figure 3(a)(b) である。 $\text{O}_2$  導入によって、前者の値は 1L 導入しただけで  $1/10$  以下に著しく減少し、後者は絶対値が大きくなる負の方向へ  $-10\text{V}$  程度のシフトが見られた。

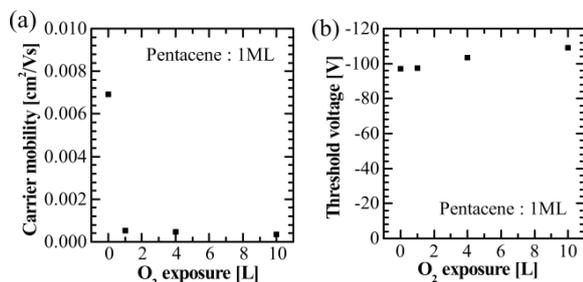


Figure 3. ペンタセン 1ML における (a) キャリア移動度の  $\text{O}_2$  導入量依存性と (b) スレッショルド電圧の  $\text{O}_2$  導入量依存性

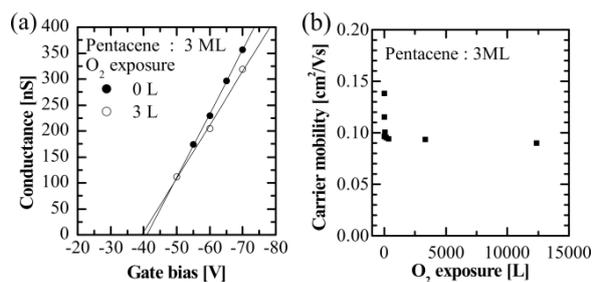


Figure 4. ペンタセン 3ML における (a) コンダクタンスのゲート電圧依存性と (b) キャリア移動度の O<sub>2</sub> 導入量依存性

続いて、ペンタセン膜厚を 3ML にして同様の測定を行い、得られたコンダクタンスとキャリア移動度の導入ガス依存性をプロットしたグラフをそれぞれ Figure 4(a)(b) に示す。その結果、Figure 2(c) と比較すると、コンダクタンスの変化量は小さい事がわかる。さらに、そのキャリア移動度の変化量は 30% 減少する程度であった。(Figure 4(b))

以上の結果より、多層膜の場合と比較すると、単分子層に対する O<sub>2</sub> の影響が極めて大きい事が分かった。OFETs では、有機半導体 - 絶縁体界面数層が大きく伝導に寄与しているため<sup>5</sup>、その影響は単分子層だと大きいと考えられる。

さらに導入する気体を N<sub>2</sub> や Ar にして同様の測定を行った結果、ペンタセン単分子膜は O<sub>2</sub> と同様の影響を受ける事が分かった。これらの結果より、ペンタセン単分子膜は、O<sub>2</sub> との化学的な反応によって影響を与えられたのではなく、ペンタセン分子間もしくはグレイン間のドメイン境界領域に入り込む事によって、キャリアが散乱され、移動度の低下する方向へ変化が生じたのではないかと考えられる。

## 【まとめ】

液体金属被膜 W 探針を用いた非破壊型 4 探針電気伝導測定によって、ペンタセン単分子層電界効果トランジスタの FET 特性の導入ガス依存性を研究した。ペンタセン単分子層に対する気体成分の曝露影響は極めて大きく、そのキャリア移動度は 1/10 以下にまで減少する事が分かった。この影響は化学的な反応ではなく、物理的な効果に起因するものであると結論した。

## 【参考文献】

- <sup>1</sup> M.I. Newton, T.K.H. Starke, G. McHale, and M.R. Willis, *Thin Solid Films* **360**, 10 (2000).
- <sup>2</sup> H. Fukuda, M. Ise, T. Kogure, and N. Takano, *Thin Solid Films* **464-465**, 441 (2004).
- <sup>3</sup> J. Park, L.-M. Do, J.-H. Bae, Y.-S. Jeong, C. Pearson, and M.C. Petty, *Org. Electron.* **14**, 2101 (2013).
- <sup>4</sup> S. Yoshimoto, T. Tsutsui, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 1 (2011).
- <sup>5</sup> S.W. Liu, C.C. Lee, H.L. Tai, J.M. Wen, J.H. Lee, and C.T. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2282 (2010).

## 【学会発表】

1. 宮原亮介, 深澤守, 吉本真也, 向井孝三, 吉信淳: 「非破壊型 4 探針電気伝導測定による有機薄膜のトランジスタ特性の研究」日本物理学会 2016 年年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 19 日
2. 宮原亮介, 吉本真也, 向井孝三, 吉信淳: 「有機単分子層電界効果トランジスタの電気伝導に対する気体曝露の影響」日本物理学会 2017 年年次大会, 大阪大学, 2017 年 3 月 19 日 (予定)