

有機薄膜トランジスタにおける表面分子ドーピングの効果

¹名大院理

○江口 敬太郎¹, 阿波賀邦夫¹

Effects of surface molecular doping in molecular thin film transistors

○Keitaro Eguchi¹, Kunio Awaga¹

¹ *Department of Chemistry, Nagoya University, Japan*

【Abstract】 Molecular doping is a tool to improve device performance in organic electronics. In field-effect transistors (FETs), the threshold voltage, carrier mobility, trap density of molecular thin films can be controlled by molecular doping. Because carriers induced by gate bias are confined at an interface between a gate dielectric and an active layer in FET, it is crucial important to elucidate surface molecular doping effects and mechanism in few-monolayer FETs. In the present work, we examined doping effects of fluorinated copper phthalocyanine (F16CuPc) in pentacene thin-film field-effect transistors. In order to evaluate the doping effects, we performed transfer characteristics measurements in situ in real time for F16CuPc/pentacene during depositions of F16CuPc under high vacuum conditions. We found that depositions of F16CuPc enhance the field effect mobility in p-channels and low-threshold voltage can be achieved by controlling the amount of F16CuPc.

【序】 分子ドーピングは、有機エレクトロニクスにおけるデバイス特性向上のため、広く利用されている方法の一つである[1]。電界効果トランジスタ (FET: field-effect transistor) においても分子ドーピングによる性能向上に向けた研究が進められており、分子薄膜内部や表面、電極界面への分子ドーピングによるトラップ密度の減少や電界効果移動度の向上、キャリア注入障壁の低下などが報告されている[2]。薄膜内部への分子ドーピングでは、過剰なドーピングによる活性層の結晶性の低下は電界効果移動度の低下[3]をもたらすため注意が必要であるが、表面分子ドーピングでは、ゲート絶縁体と活性層との界面に形成されるチャンネル[4]の結晶性を保ったまま、遠方からの特性制御が可能である[5]。これまで、比較的厚い分子薄膜 (数十層) に対する表面分子ドーピング[5]や自己組織化膜による表面/界面修飾[6]の効果は研究されてきたが、数層程度の分子薄膜における表面分子ドーピングの効果に関する報告は僅かである[7]。本研究では、FETにおける活性層としてよく用いられるペンタセンの数分子層を活性層、フッ素化フタロシアニン (F16CuPc) をドーピング層として in situ、リアルタイム測定[8]を行い、表面分子ドーピングの効果について調べた。

【方法 (実験)】 昇華精製したペンタセンおよび F16CuPc を蒸着セルに入れ、高真空下 ($P < 1 \times 10^{-4}$ Pa) で真空度が安定するまで脱ガスを行った。室温に置かれたボトムゲートボトムコンタクト型の FET 基板上に高真空下でペンタセンを蒸着し、大気曝露することなく室温でトランスファー特性の測定を行った。F16CuPc の蒸着は、室温に置かれたペンタセン薄膜上に行い、F16CuPc 蒸着中にトランスファー特性の測定を繰り返し行うことで、F16CuPc 蒸着量に依存したトランスファー特性の変化をモニターした。このようなリアルタイム測定を蒸着量の異なるペンタセン薄膜に対して行った。また、F16CuPc 蒸着前と蒸着後における温度依存測定 ($T = 300 - 230$ K) を大気曝露することなく行った。ペンタセンおよび F16CuPc 薄膜の形状は、室温・大気下での原

子間力顕微測定により評価した。

【結果・考察】 Fig. 1 にペンタセン薄膜 (5 ML) 上への F16CuPc 蒸着によるトランスファ特性の変化をモニターした結果を示す。F16CuPc 蒸着前の 5 ML の試料では、電界効果移動度 $0.36 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 、しきい値電圧 -9.4 V であった。F16CuPc を蒸着すると (Δ)、電流 I_{DS} はすぐさま増加し、F16CuPc 蒸着終了 (∇) まで単調に増加した。蒸着後の移動度およびしきい値電圧は、それぞれ $0.76 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 、 $+6.4 \text{ V}$ であり、移動度は約 2 倍に向上し、しきい値電圧は $V_{\text{G}} = 0 \text{ V}$ を横切るかたちで約 16 V にわたり変化した。1.5 ML ペンタセン薄膜についても 5 ML の試料と同様に、F16CuPc の蒸着により電流 I_{DS} の増加が観測された (Fig. 2)。1.5 ML 試料の移動度およびしきい値電圧は、F16CuPc 蒸着前はそれぞれ $0.002 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 、 -19 V であり、F16CuPc 蒸着後は $0.037 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 、 $+6.8 \text{ V}$ であった。移動度は、ドーピングにより約 20 倍に向上したが、その値は 5 ML 試料に比べて一桁小さく、大きな移動度を得るためには undoped の試料の場合 [9] と同様、多層膜試料の方が有利であることが分かった。しきい値電圧は、1.5 ML と 5 ML のどちらの試料においても、連続的に変化していることから、F16CuPc の蒸着量を制御することにより、表面ドーピングによるしきい値電圧の精密な制御が可能になると期待できる。

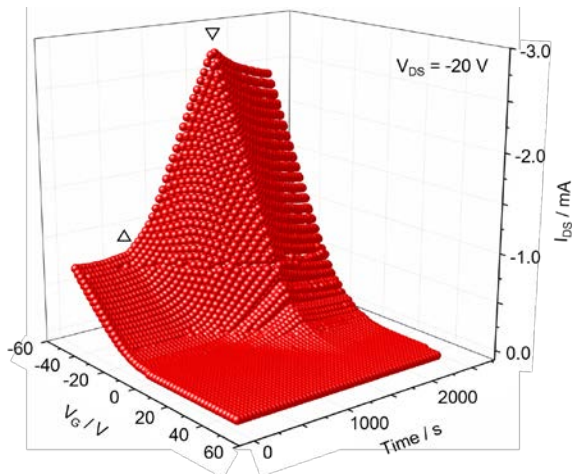


Fig. 1. Transfer characteristics of F16CuPc (0-5.7 ML)/pentacene (5 ML) measured in situ, in real-time at room temperature.

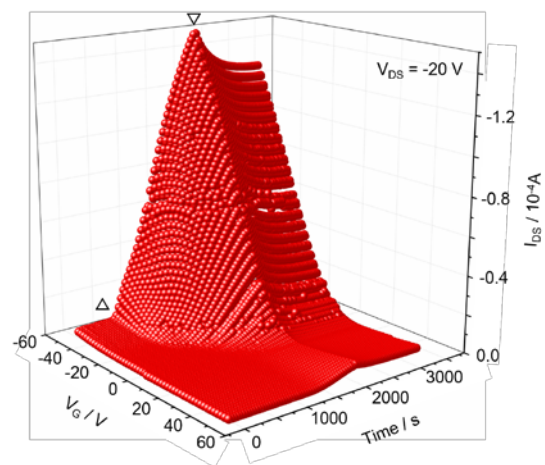


Fig. 2. Transfer characteristics of F16CuPc (0-7.5 ML)/pentacene (1.5 ML) measured in situ, in real-time at room temperature.

【謝辞】 本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて実施された。本研究は JSPS 科研費 15J11122 の助成を受けたものです。

【参考文献】

- [1] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo *Chem. Rev.* **107**, 1233 (2007).
- [2] B. Lüssem, C.-M. Keum, D. Kasemann, B. Naab, Z. Bao, and K. Leo *Chem. Rev.* **116**, 13714 (2016).
- [3] H. Kleemann, C. Schuenemann, A. A. Zakhidov, M. Riede, B. Lüssem, et al. *Org. Electron.* **13**, 58 (2012).
- [4] A. Dodabalapur, L. Torsi, and H. E. Katz *Science* **268**, 270 (1995).
- [5] Y. Abe, T. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Yamada, and Y. Tokura *Appl. Phys. Lett.* **87**, 153506 (2005).
- [6] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, et al. *Nat. Mater.* **3**, 317 (2004); D. Boudinet, M. Benwadih, S. Altazin, J.-M. Verilhac et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9968 (2011).
- [7] T. Hählen, C. Vanoni, C. Wäckerlin, T. A. Jung, and S. Tsujino *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033305 (2012).
- [8] K. Eguchi, K. Awaga, B. Yassine, and R. Jeremy, 第 10 回分子科学討論会、2P069 (2016).
- [9] F. Dinelli, M. Muraglia, P. Levy, M. Cavallini, and F. Biscarini *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116802 (2004).