

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750020

研究課題名(和文) 電場増強を用いた有機デバイス界面分子の振動スペクトル測定と電気伝導機構の解明

研究課題名(英文) Enhancement of molecular vibrational spectra from semiconductor/dielectric interfaces in organic electronic devices using surface electromagnetic waves

研究代表者

中井 郁代 (NAKAI IKUYO)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30446257

研究成果の概要(和文)：有機電界効果トランジスタ(OFET)は次世代のデバイスとして注目される。電圧印加時の界面における有機分子の分子構造の変化に立脚した電荷輸送の機構を解明することが重要である。ルブレン単結晶を用いた OFET について、電圧印加に追従する反射率変化のみを抜き出す電場変調法を利用し、キャリアの吸収スペクトルを測定した。過去に報告されている光照射により生じるキャリアのスペクトルとは異なる結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Organic field effect transistors (OFETs) attract great attention as new-type electronic devices. It is important to reveal the mechanism of carrier injection and transport based on the structural change of the organic molecules at the semiconductor/dielectric interfaces in OFETs upon carrier injection. In this study, absorption spectra from the carriers in rubrene single-crystal devices were obtained by the method of charge modulation spectroscopy, which selectively gives absorbance difference caused by application of the gate voltage. The obtained spectra were different from that obtained in a previous study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：表面化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機電界効果トランジスタ、有機デバイス、和周波発生振動分光、反射吸収分光、電場変調分光、界面構造

1. 研究開始当初の背景

ペンタセンなどのポリアセン類に代表される有機半導体を用いた電子デバイスは、無機半導体デバイスに代わるものとして期待

されている。図1に示した有機電界効果トランジスタ(OFET)もその一つで、実験規模では優れた電気伝導特性を示しているが、本格的な実用化には至っていない。原因として、

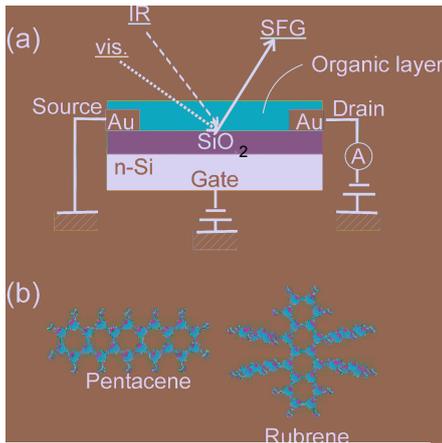


図 1: (a)有機 FET の断面図と界面からの SFG 放出 (b) 代表的な有機半導体分子 2 種

特性のばらつきや再現性の乏しさ、経時劣化が挙げられる。電荷の生成、輸送は誘電体層(図 1 では SiO_2)と有機物層の界面で起こるため、これらの欠点を克服するためには、界面構造の制御が重要である。制御の基礎として、界面に存在する有機分子の幾何構造、電子構造、および電位をかけて素子を動作させた時のそれらの変化を把握し、分子構造に立脚した電荷輸送の機構を解明する必要がある。しかし、界面の有機分子層のスペクトルを測定し、構造を明らかにした例はほとんどない。測定が困難な理由は、電荷輸送に関わる界面の分子層が、厚い有機層に埋もれていることにある。圧倒的多数の伝導に関与しない分子のシグナルと分離して界面のみのスペクトルを得ることは容易ではない。界面の分子数は、バルクの分子数に比べて圧倒的に少なく、しかも電圧印加時の界面分子種のスペクトル変化の程度も通常は非常に小さい。

埋もれた界面の分子振動スペクトルを選択的に測定できる手法として、赤外-可視和周波発生(SFG)振動分光がある。物質に赤外光と可視光のパルスと同時に照射すると、和の周波数をもった新たな光が放出される。赤外光の波長を掃引することで、分子振動スペクトルが得られる。SFG は二次の非線形光学過程であり、バルク物質層が存在していたとしても、異種物質が接して対称性の崩れている界面で SFG 光は放出されない(図 1)。

このように、FET の界面の観測に SFG は最適で、これまでに、SFG や同様に二次の非線形光学過程であり界面の電子状態の変化に敏感な第二高調波発生(SHG)を用いて、動作中の有機 FET の界面の観察が行われ、ゲート電圧 ON/OFF 時のスペクトル変化や、キャリアが金属電極間を移動する様子が捉えられている[①H.Ye et. al, J. Phys. Chem. C 111, 13250 (2007), ②T. Manaka et al., Nature Photonics 1, 581 (2007)など]。しかし、大部分の研究例においては、界面の分子の振動準位や電子準位に共鳴した遷移を観

測しているのではなく、与えた外部電場や注入された電荷周辺の局所電場によって電場勾配が生じ、系の対称性が破れたことによる非共鳴な信号を観測しているのみである。振動共鳴ピークを観測している例においても、観測しているのは電気伝導の本質を担っているポリアセン骨格の振動ではなく、側鎖の振動だけである。

電荷移動度の高い有機半導体分子は、一般に対称性の高い構造をとっているが、SFG においては、対称中心をもつ分子の振動共鳴ピークは観測されない。そのために骨格部分の振動共鳴ピークが検出されなかったと考えられるが、電荷伝達の本質を理解するためには、骨格部分の振動スペクトルこそが重要な情報である。中心対称な分子であっても、界面に存在する場合に、基板との相互作用によって骨格が歪むことが予想される。更に FET 動作時には歪みが増す可能性が高い。従って、骨格の振動に共鳴した SFG シグナルは本質的に観測されないのではなく、信号強度が弱いために観測にかからなかったものと考えられる。

2. 研究の目的

そこで、高感度に SFG を測定できる手法を確立し、微弱な FET 界面の分子の振動スペクトルを得ることを、本研究の目的とした。規則正しく配列した金属電極を用いて赤外光の増強を起こすことで SFG 強度を増加させ、電極間の微小な領域から放出された SFG 信号を、顕微鏡を用いて選択的に取得する。FET ON/OFF 時の電極間領域の振動スペクトルを測定し、電荷伝達に関わる分子の構造を明らかにすることで、有機半導体における電気伝導の機構を解明することを目指した。

表面単分子層のような低濃度の分子層からの微弱なシグナルを電場増強現象を利用して増強し、高感度にスペクトル測定を行う試みが盛んに行われている。赤外域の光に対して、電場増強を起こす手法が複数報告されているが、簡便に赤外域の増強効果を得る手法として、メッシュや回折格子のような、ミクロンオーダーの周期で規則正しく金属が配列した材料を使用する手法が提案されている。入射光とカップリングした表面プラズモンポラリトンが周期構造によって一種のバンド構造を形成することが増強を引き起こすと考えられている。ここに可視光を照射して得られる SFG シグナルも同様に増強されたものとなる。

規則正しく配列した金属電極構造を用いて、電圧印加と同時に、赤外光を増強するための回折格子の役割を担わせることで、界面の有機半導体分子の SFG 振動スペクトルを高感度に得ることができると期待される。この手法により、これまで、密度の低さと分子

構造の対称性の高さから叶わなかった、界面で電荷伝達を担う分子の振動スペクトルの選択的測定を行うことを本研究の目的とした。試料としては、有機分子薄膜を用いた従来のOFETではなく、分子配向が完全に揃っており粒界を持たないために、高い電導特性を持ち、物理現象が直接的に反映される有機単結晶デバイスを試料として用いた。

後述するよう、有機単結晶デバイスは良好な電流-電圧特性を示したが、ミクロンオーダーの厚みを持っているため、SFGの高い界面選択性をもってしても、バルクでの光の吸収、蛍光発光過程の妨害で、十分な質のSFGスペクトルを得ることができなかった。また、レーザーパルスによる試料の損傷が無視できなかった。そこで、SFGを用いたスペクトル測定を断念し、線形吸収分光測定を電場変調法を用いて行うことで、単結晶デバイスの界面に存在するキャリアの電子スペクトルを高感度に測定することを新たな目的とした。電子スペクトルとSFGのような振動スペクトルは、与える情報が質的に異なるが、電子スペクトルは、分子の電子状態を直接反映するもので、キャリアが生成した時、つまり分子が電荷を帯びた時に起こる変化は、主に分子骨格の変形や分子内あるいは分子間の化学結合の強度を反映する振動スペクトルの変化よりも大きいことが期待される。

3. 研究の方法

SFG測定は以前に所属研究室で立ち上げたSFG顕微鏡システムを用いて行った。光源としては800 nmの可視光及び中赤外域の赤外光のレーザーパルス(2 ps, 1 kHz)を用いた。検出部分の概略を図2に示す。試料から放出されたSFGスポットを回折格子に投影し、対物レンズで拡大し、CCDカメラ上に結像することで、直径約100 μm の領域にわたり最高で5 μm の空間分解能で、SFGシグナルの空間分布を得ることができる。

電場変調スペクトルの測定は、図3のような測定系を用いて行った。試料にハロゲンランプからの光を照射し、反射した光をCCDカメラ付き分光器で検出した。波長範囲は約550-900 nmであった。このとき、試料のOFETに与えるゲート電圧をパルスジェネレータによって変調し、電圧の変調に追従するスペクトル変化成分のみを抜き出した。

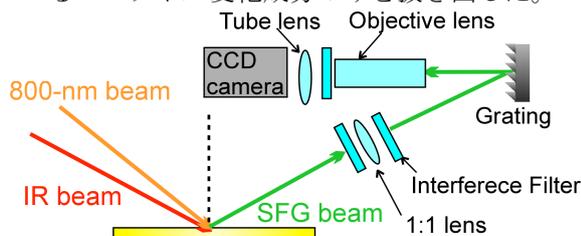


図2: SFG顕微鏡 光学系の概略

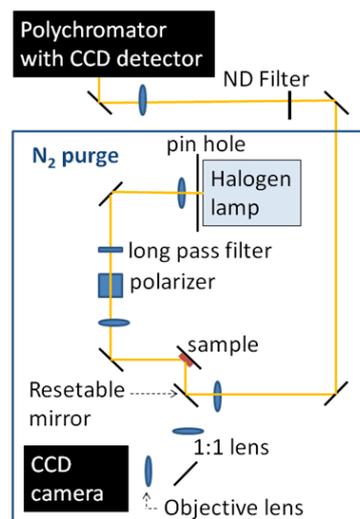


図3: 電場変調測定のための光学系の概略

4. 研究成果

(1) ペンタセン薄膜 OFET についての SFG 測定

最初に、単結晶デバイスでSFG測定を行うための前段階として、測定が容易であると考えられる薄膜デバイスについて、SFG測定を行った。

誘電体層としてポリビニルフェノール(PVP)薄膜を使用したトップコンタクト型ペンタセン薄膜デバイスを試料とした。図3に電圧印加前後のC-H伸縮振動領域の振動ス

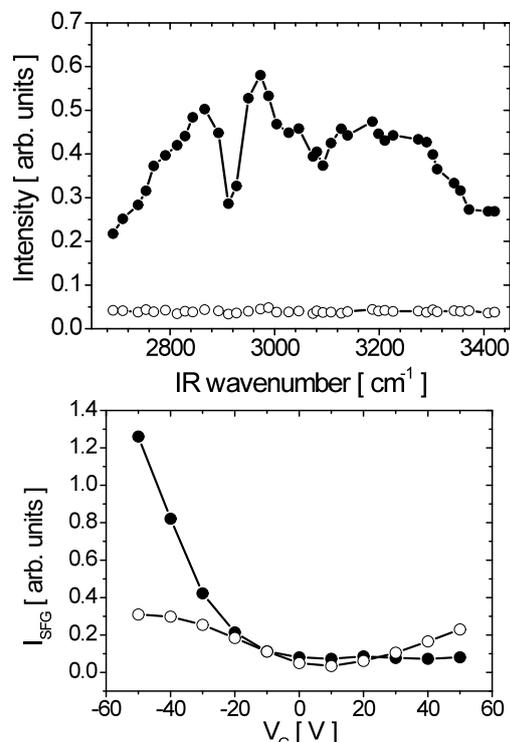


図3: (上) $V_G=0$ V(\circ), -50 V(\bullet)の時のSFGスペクトル、(下)SFG強度のゲート電圧依存性 \bullet はFET試料、 \circ はPVP層に直接電極を蒸着したもの($\omega_{\text{IR}}=2958 \text{ cm}^{-1}$)

ペクトルと信号強度のゲート電圧依存性を測定した結果を示す。明瞭な振動ピークと、ゲート電圧印加によるキャリアの注入に対応した強度変化が観測されている。しかし、C-H 伸縮振動領域に観測されたピーク構造は、全て絶縁層の PVP に由来するもので、ペンタセン層に由来するものではない。つまり、ペンタセン/PVP 界面のペンタセン側に生じたキャリアが形成する局所電場の効果で PVP の振動スペクトルが増強されたものである。キャリアの注入量が印加したゲート電圧に依存し、それに伴って PVP 由来の信号の増強度も変化する。恐らく、ペンタセン層からの SFG 信号も発生しているが、強度が弱すぎて、非常に強い PVP 層からの信号に埋もれてしまったものと考えられる。

(2) ルブレ単結晶デバイスについての SFG 測定

次に、ボトムコンタクト型ルブレ単結晶デバイスについて、電場増強を利用せず、通常の SFG 測定を行った。

その結果、SFG 信号は殆ど観測されず、代わりに、ルブレのバルク層から、照射した可視光による二光子蛍光過程が強く観測された。また、赤外光がバルク層を通過する間に大きく減衰してしまううえ、界面に届いた赤外光によって発生した SFG 信号も、結晶から出る前にバルク層で大きく吸収されてしまうことが分かった。薄膜デバイスでは、有機層の厚さがたかだか数 100 nm であったのに対し、単結晶デバイスでは数ミクロンから数 10 ミクロンにもなる。このため、薄膜デバイスでは無視できたこれらの妨害要素が、単結晶デバイスでは無視できなくなっているものと考えられる。また、バルクでの光吸収による試料の損傷が無視できず、測定時間中に試料の状態が変化してしまった。

単結晶デバイスを利用する限りにおいては、これらの問題は回避しようがない。仮に電極配列構造を有するデバイスを作成し、表面プラズモンポラリトンによる電場増強を利用したとしても、完全な解決は難しいと判断し、SFG を利用して界面の分子構造を明らかにすることは断念した。

(3) ルブレ単結晶デバイスについての電場変調分光測定

図 4 に、入射角を変化させて測定した、反射率スペクトルと、電場変調スペクトルを示す。反射率スペクトルは波打ち構造を示しており、波の山及び谷の位置が入射角により変化している。対応する構造が、電場変調スペクトルにも重なっている。電場変調スペクトルに見られるスペクトル構造のかなりの部分は、単結晶層内における光の多重反射に由来するものである。多重反射の効果を電場変

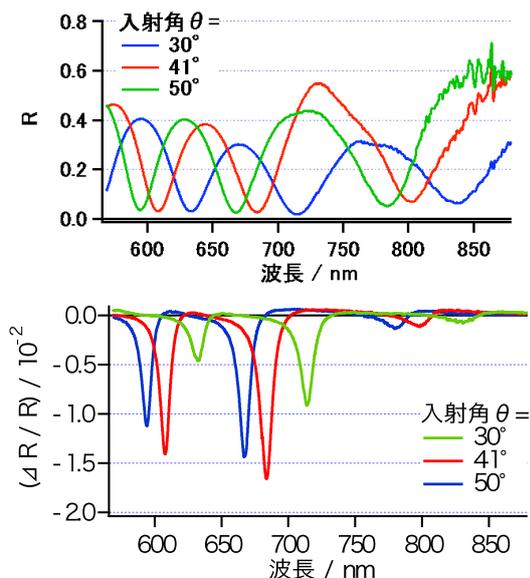


図 4: (上) 入射角に依存した反射スペクトル、(下)入射角に依存した電場変調スペクトル(ゲート電圧: -60 V)

調スペクトルから除去してはじめて、電荷注入により界面に生じた分子種に由来する吸収スペクトルを得ることができる。

実際に、各波長の複素屈折率及び単結晶の厚さをパラメータとして、角度を変化させたときの電場変調スペクトルのシミュレーションを行い、結果を再現する波長ごとの複素屈折率を抽出した。得られた屈折率の虚部 k の波長依存性を図 5 に示す。1.7 eV 及び 1.85 eV 付近に二つのピーク構造が見られる。

過去に、光励起によってルブレ単結晶に注入されたキャリアの過渡吸収スペクトルが測定されている[S. Tao, *et al.*, Phys. Rev. B 83, 075204 (2011)]。それによると、ピークトップを 1.5 eV 付近に持ち、約 1 eV の幅を持つブロードなピークがキャリア由来として観測されている。今回得られたスペクトルはこれとは大きく異なっている。

現在のところ、本研究で観測された 2 つのピークが何に対応するのかわからない。また、文献のスペクトルとの違いが、デバイス構造で電圧印加し、キャリアを注入した場

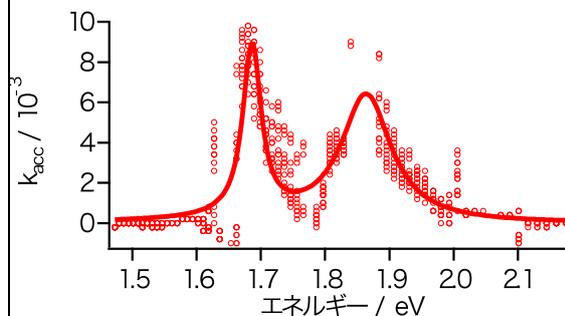


図 5: 抽出された複素屈折率の虚部のスペクトル

合と、フォトキャリアを生成させた場合のキャリアの状態の違いに対応するのかどうかについても断定できない。これらの点を明らかにするには、さらに詳細な解析と、理論計算等の併用が必要である。

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 2 件)

[1] Junji Etou, Daisuke Ino, Daisuke Furukawa, Kazuya Watanabe, Ikuyo F. Nakai and Yoshiyasu Matsumoto “Mechanism of enhancement in absorbance of vibrational bands of adsorbates at a metal mesh with subwavelength hole arrays” Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 5817-5823, 2011, 査読有

[2] Ikuyo F. Nakai, Masaaki Tachioka, Akito Ugawa, Tadashi Ueda, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, “Molecular structure and carrier distributions at semiconductor/dielectric interfaces in organic field-effect transistors studied with sum frequency generation microscopy” Applied Physics Letters 95, 243304 (3 pages), 2009, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

[1] 宮田潔志, 中井郁代, 渡邊一也, 石野雄太, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰 「ルブレン単結晶を用いた有機電界効果トランジスタにおける界面修飾効果」 日本化学会 第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26 日, 神奈川大学

[2] 宮田潔志, 中井郁代, 渡邊一也, 石野雄太, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰 「電場変調分光を用いた有機電界効果トランジスタにおける界面修飾効果の解明」 2010 年度関西薄膜表面物理セミナー, 2010 年 11 月 27 日, 大阪

[3] 江藤 淳二, 猪野 大輔, 渡邊一也, 中井郁代, 古川 大祐, 松本 吉泰 「波長以下の孔を持つ金属メッシュにおける吸着分子の異常赤外吸収機構」 第 4 回分子科学討論会 2010 年 9 月 15 日、大阪

[4] 中井郁代, 立岡正明, 宮田潔志, 上田正, 渡邊一也, 松本吉泰” Observation of semiconductor/dielectric interface of organic field effect transistors by sum frequency generation microscopy” ASO-MEA-V, 2009 年 10 月 1 日, ウプサラ(スウェーデン)

[5] 中井郁代, 立岡正明, 宮田潔志, 上田正, 渡邊一也, 松本吉泰 「有機電界効果トランジスタの界面における 和周波発生増強機

構と それを用いた電荷分布の計測」第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 21 日、名古屋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中井郁代 (Ikuyo F. Nakai)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 30 446257