

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03971

研究課題名(和文)分光学的アプローチによる有機半導体におけるキャリア輸送機構の評価

研究課題名(英文) Study of carrier transport mechanisms of organic semiconductor based on spectroscopic investigations

研究代表者

間中 孝彰 (Manaka, Takaaki)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：20323800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機ELなどに用いられている有機半導体材料は、近年性能の向上が著しい、しかしながら、キャリア輸送機構などの基礎的性質の理解が進んでいない部分もある。我々は、光を用いて、電子材料を評価する新しい手法を開発し、これらを用いた材料評価を行っている。その成果として、例えば材料の蛍光を観測することで、キャリア輸送の可視化に成功し、キャリア輸送の異方性についても評価することができた。また、強誘電体をゲート絶縁膜に用いた有機トランジスタにおいては、強誘電体の分極変化と、有機半導体内部の電界が強い相関を持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Recently, rapid progress has been made in organic semiconductor research. However, understanding of the basic properties such as carrier transport mechanism is not sufficient. We developed novel methods to investigate the electronic devices based on the spectroscopic measurement. We successfully visualize the carrier transport by using fluorescence decay imaging, and we could analyze the anisotropic carrier transport property. For the organic thin film transistors with ferroelectric gate insulator, we could observe the strong relationship between the polarization in the ferroelectric layer and the electric field in organic semiconductor.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機デバイス 分光法 光第二次高調波発生 有機トランジスタ

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料は、柔軟性や軽量性、簡便なデバイス作製が可能という特徴をもち、実用化に向けた研究が盛んに行われている。一方、有機分子は棒状や平板状などの異方的形状を有する 경우가多く、この独特な形状は分子の特徴といえる。このような分子から構成される有機半導体材料では、分子の電子状態だけでなく、分子のパッキングや配向が電気的・光学的特性を左右する重要な要素となる。例えば、高移動度が期待できる単結晶では、分子形状に応じて自己組織的に分子がパッキングするが、移動度には大きな方向異方性が現れることが多い。現在、単結晶を用いたトランジスタでは最大で 40cm<sup>2</sup>/Vs 程度の移動度が報告されているが、通常気相成長法等で作製される単結晶は、インクジェットなどの簡便な手法による薄膜作製には向かないという欠点があった。しかし最近、印刷法による単結晶薄膜の作製が提案され、有機単結晶のアプリケーション応用がにわかに注目を集めている。このような状況にもかかわらず、有機単結晶薄膜における電荷輸送のメカニズムは無機半導体と比べると理解が不十分で、現在でも不明な点が多い。有機エレクトロニクス発展には、基礎的な物理を基に高効率な素子へ応用していくシナリオが不可欠であり、その中でも電荷輸送のメカニズムは、喫緊に取り組むべき最重要課題と言える。

これまで、我々は有機半導体材料内部の電界分布とキャリア輸送を直接可視化するという課題に取り組んできた。例えば、電界によって誘起された分極の時間的変化を評価することでキャリアの注入と輸送過程を分離できるという着想を得て、有機 FET 中におけるキャリア輸送の可視化に世界で初めて成功した。一方で、注入キャリアは周囲に分極場を形成し、これらは変調分光によって評価可能であることも示してきた。その上で、自身が提案した一連の分光学的手法が、有機デバイスの動作評価に非常に有効であると認識し、分光学的手法により系統的にデバイス動作を評価する「有機デバイス分光」を提案し、実際にその有効性を確かめた。この有機デバイス分光法は、キャリアの輸送メカニズムを議論する上でも重要な情報を与えてくれるため、これが本研究提案に至った経緯である。

### 2. 研究の目的

本研究では、時間分解顕微 SHG (TRM-SHG) イメージングにより、単結晶における異方的な電荷注入・輸送過程を可視化し、その温度特性から輸送機構を議論する。併せて、電荷変調分光 (CMS) などの分光学的手法によりキャリアの置かれている環境をエネルギー空間的に評価する。その上で、これらの実験結果を量子化学計算に基づく移動度計算 (バンドモデル、マーカスモデル) と比較・検討

を行うことで、各種材料における異方性を含めた輸送機構を明らかにする。測定対象には、有機 FET (OFET) や MIM 構造素子を用い、TIPS ペンタセン、AES ペンタセン、DNNT などの単結晶性材料および高配向した共役系高分子を選び、以下の項目に関して順次、必要に応じて並行して研究を進める。なお、下記項目は研究開始時から少し変更となっている。これは、研究の進展に伴い、蛍光減衰法などの新規手法が開拓されたためである。

- ・ 蛍光減衰法によるキャリア輸送評価
- ・ 有機強誘電体素子のキャリア挙動解析
- ・ ブレードコート法による移動度制御と量子化学計算による移動度計算
- ・ ドナー・アクセプタ型高分子配向膜における光学および電気的異方性解析

近年、新しいプロセスの開発などにより単結晶材料のデバイスへの応用が再度脚光を浴びているが、単結晶材料におけるキャリア輸送機構の研究は依然として重要な位置を占めている。本研究では、分光学的アプローチから、電荷分布や電界分布を可視化することで、単結晶薄膜・高配向薄膜におけるキャリアの輸送機構を明らかにすることを目的としている。

### 3. 研究の方法

#### 「サンプル作製」

まず低分子系有機半導体材料の単結晶作製と、同じく共役系高分子による高配向薄膜の作製を行う。本研究で計画している光学的評価法では、照射する光のスポットサイズが 100 μm 程度と小さいため、大きな結晶グレインは必要ない。大きな単結晶片を得るためには気相成長法などを用いるが、ここではディップコート法などの溶液法を中心に、対象とする分子 (TIPS ペンタセン、TES ペンタセン、DNNT、BTBT など) の単結晶グレイン作製を試みる。共役系高分子の高配向膜については、摩擦転写法やラビング法、FTM法を中心に異方性の高い薄膜を作製する。

#### 「測定系のセットアップ」

ここでは、フェムト秒波長可変レーザーシステムを用いた時間分解顕微 SHG イメージングによる移動度評価が測定の鍵となるが、輸送機構を議論する上で、温度依存性も測定する必要がある。そのため、従来からの測定システムに、温度可変チャンバーを導入できるように改良する。可変温度範囲は、液体窒素を用いて -200 ~ 100 程度とし、真空中 (または任意のガス雰囲気下) で電荷輸送を可視化する。なお、本測定系でも高感度冷却 CCD を用いて SHG を直接画像化する。SH 光は可視領域にあり、可視域で 90% 以上量子効率を有する裏面入射型の冷却 CCD を用いる。改良した時間分解顕微 SHG イメージング測定系に、電荷変調イメージングシステムを組み合わせる。電荷変調イメージングでは、電荷を注入して

いる状態としていない状態において、チャンネル間からのそれぞれの反射像およびスペクトルを測定し、その差分を取ることで、変調量をイメージとして捉える。これにより、SHG イメージングによる電界像と電荷変調イメージングによる電荷像をほぼ同時に同一サンプルから得ることができるようになる。

#### 「量子化学計算」

キャリアの注入にともなうスペクトル変化を予想するために、量子化学計算をベースとするスペクトル予測を行う。実際の計算は、本学グリッドコンピュータ上で動作する量子化学計算パッケージ Gaussian および GAMESS を利用して行う。例えば低分子系の場合、キャリアが非局在化した状態は、複数の分子が1つのキャリアを共有する状態と捉えることができる。単一分子と見做して計算することで、分子集合体における荷電状態についても計算を試みる。

また、量子化学計算に基づいたバンド計算とマーカーモデルによる移動度計算も行う。どちらも市販されている量子化学計算パッケージで計算は可能である。マーカー理論では、ポーラロン形成の度合いを示す再配列エネルギーと、分子間の相互作用を表す輸送積分が重要となるが、これらは量子化学計算から得ることができ、かつ実験的に分光的手法から見積もることが可能となる。

#### 4. 研究成果

##### 「蛍光減衰法によるキャリア輸送評価」

SHG を用いて、発光性高分子におけるキャリア輸送評価を実施していた際に、偶然、電荷・電界存在下における蛍光強度減衰を利用することで、発光性有機半導体薄膜におけるキャリア輸送評価が可能であることを発見した。そこで、蛍光減衰現象を利用した、新しいキャリア輸送評価法の確立を検討した。まず、蛍光顕微鏡像のリアルタイムイメージング測定系を新たに構築し、フルオレン系コポリマーにおけるキャリア輸送を評価した。このコポリマーを用いることで、両極性動作が可能となり、電子とホール輸送特性の違いなども評価できる。実際に、配向膜においてはホールのほうが異方性が大きいという

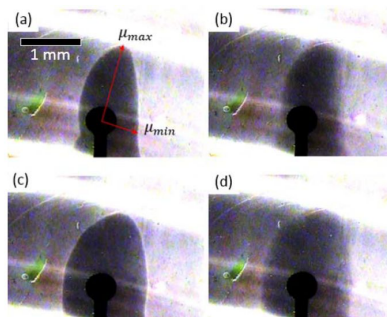


図. 蛍光減衰法による移動度異方性の評価

結果が得られ、これは HOMO と LUMO の軌道の違いによって現れているものと結論づけた。また、異方性の温度依存性を評価することで、主鎖方向および側鎖方向の活性化エネルギーを見積り、分子軌道計算の結果と比較・議論を行った。その結果、主鎖方向と側鎖方向ではキャリア輸送のメカニズムが異なることを実験的に示すことができた。

今回、電荷・電界存在下における蛍光強度減衰を利用することで、発光性有機半導体薄膜におけるキャリア輸送評価が可能であることが実験的に示すことができ、これにより蛍光減衰法という新しいキャリア輸送評価法の可能性が拓けた。分光的手法を用いることの意義は、この手法がデバイス中の電界・電荷分布といった空間的情報を画像化できるだけでなく、キャリアの置かれている環境をエネルギー的にも評価可能であることにある。この蛍光減衰法は、空間的な情報のみならずエネルギー（スペクトル）的な評価も可能となるため、非常に強力な手法となる可能性を有している。

##### 「有機強誘電体素子のキャリア挙動解析」

ゲート絶縁層に強誘電体高分子を用いた有機 FET では、強誘電体の分極反転や自発分極によって発生する内部電界が重要となるが、強誘電体層の分極反転や内部電界が半導体層のキャリア挙動に与える効果についての理解は未だ不十分である。そこで、実空間での半導体層のキャリア挙動を直接観測でき

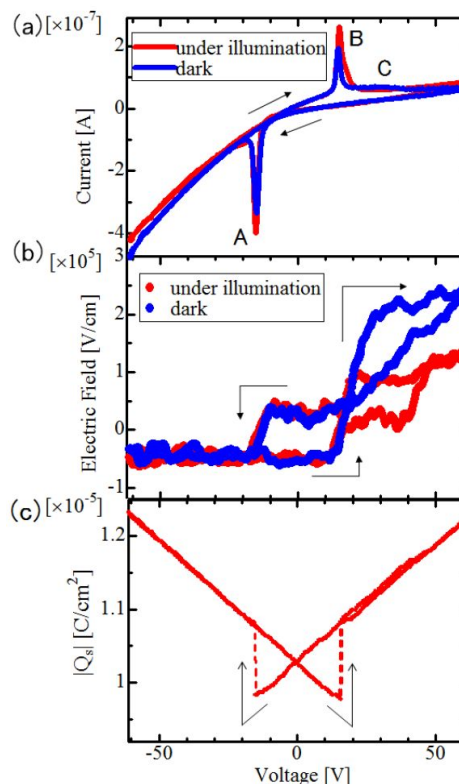


図. DCM の測定結果と、Pentacene 層にかかる電界、界面電荷量

る EFISHG 法、および半導体層のエネルギー準位を占める電荷の状態を評価できる電荷変調分光法 (CMS 法) を組み合わせ、強誘電体高分子 P(VDF-TrFE) を用いた有機強誘電体素子内部の半導体層のキャリア挙動や強誘電体層の分極反転プロセスを評価する手法を検討した。

ITO/P(VDF-TrFE)/pentacene/Au の MIS 構造素子について EFISHG 測定を用いて自発分極層の分極反転にともなう半導体層にかかる電界の変化を直接評価するとともに CMS 測定を用いて P(VDF-TrFE)/pentacene 界面に蓄積する電荷量の変化を評価した。続いて絶縁層に P(VDF-TrFE)、半導体層に pentacene を用いた FET 構造素子について、CMS imaging 測定を用いて半導体層に注入されるキャリアのエネルギー準位を明確化したうえでチャンネル中のキャリアの空間分布を可視化した。その結果、P(VDF-TrFE) の分極反転が P(VDF-TrFE)/pentacene 界面のキャリア蓄積に大きく影響を及ぼし、pentacene が絶縁体である場合と導電的である場合に分極反転プロセスが異なることを実空間・エネルギー空間の両面から確かめた。FET 構造素子について適切に波長を選択し CMS imaging 測定を行うことで P(VDF-TrFE) の自発分極が pentacene 層に作る電界を可視化できることが明らかとなった。

#### 「ブレードコート法による移動度制御と量子化学計算による移動度計算」

有機単結晶は無機結晶と比較して、ファンデアワールス結合による弱い分子間相互作用が特徴である。このことは、有機結晶は、それほどリジッドでないことを示しており、製膜条件を変えることによる結晶構造を制御が期待できる。ここでは、TIPS pentacene を材料として製膜条件を変え、移動度がどのように変化するかを時間分解 SHG 法により検討した。その結果、ある条件において移動度が最大となり、その条件では結晶中の移動度異方性も大きくなることが明らかとなった。この原因を明らかにするため、製膜時のその場観察ができるシステムを新たに導入した。これは製膜をガラスなどに透明基板上で行ったうえで、偏光子のクロスニコル下で製膜過程を観測するもので、結晶化の瞬間をリアルタイムで可視化できる。

その結果、結晶形成には張力と溶液揮発速度が関わっていると考えられ、特に温度と成膜速度で顕著な変化が見られたことから揮発速度が強く影響していると分かった。そのため構造の制御には与えられた条件に対する張力と揮発速度のシミュレーションが必要と言える。また、結晶構造より移動度をマーカー理論に基づき Gaussian 及び AOMix を用いてシミュレーションを行い、a 軸方向の距離が短くなるような構造で移動度が向上すると分かった。

#### 「ドナー・アクセプタ型高分子配向膜における光学および電氣的異方性解析」

上述したように、有機単結晶では、特定の方向の移動度を電荷移動積分などから計算することができるが、高分子では配向が完全でない場合がほとんどであり単純には計算ができない。そこで、主鎖配向の統計的指標として、オーダーパラメータを導入し、高分子薄膜の移動度が配向オーダーパラメータの関数として、どのように記述できるか検討した。まず、複数の配向度合いを持つ PCPDTBT の配向膜を作製し、吸光度角度分解測定、EFISHG 測定により吸収異方性と正孔移動度異方性の間に正の相関がある事が明確に確認できた。次に、量子化学計算によって吸収・正孔移動度異方性の由来である遷移ダイポールモーメント、transfer integral、再配置エネルギーなどを算出し、薄膜が二次の配向オーダーパラメータ  $S_2$  で記述される統計的配向分布を持つ場合の異方性を定式化したモデルを構築することができた。その上で、本モデルを実験結果に適用し配向膜の異方性解析や物理量の推定に対する本モデルの有効性を示した (例えば完全に配向した場合の移動度などを予測できるようになる)。本モデルの概念は一般的な共役系高分子半導体材料の配向膜に対して適用可能であることから、高分子配向膜の異方性を定量的に解析する新たな可能性を示した。これは、物性予測の方法として新しいだけでなく、ソフトな材料の電子物性を議論する新しい方法論となりうる可能性を持っている。

#### 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27件)

1. K. Matsubara, T. Manaka, M. Iwamoto, "Band-like transport observed in TIPS-pentacene thin film by time-resolved microscopic optical second-harmonic generation imaging", Applied Physics Express, Vol. 8, No.4, Article No. 041601, (2015). 査読有
2. M. Weis, T. Otsuka, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Charge injection and accumulation in organic light-emitting diode with PEDOT:PSS anode", Journal of Applied Physics, Vol. 117, No. 15, Article No. 155503, (2015). 査読有
3. S. Nishi, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Analysis of current-voltage characteristics of Au/pentacene/fluorine polymer/indium zinc oxide diodes by electric-field-induced optical second-harmonic generation", Journal of Applied Physics, Vol. 117, No. 24, Article No. 245502, (2015). 査読有
4. T. Manaka, M. Iwamoto, "Optical

- second-harmonic generation measurement for probing organic device operation", Light: Science & Applications, Vol. 5, Article No. e16040, (2016). 査読有
5. 岩本光正, 閻中孝彰, 田口 大, "(解説論文)「電界誘起光第2次高調波法による有機エレクトロニクス材料内のキャリア挙動の可視化技術」", 電気学会論文誌A, Vol. 136, pp. 678-684, (2016). 査読有
  6. T. Katsuno, T. Manaka, T. Ishikawa, N. Soejima, T. Uesugi, M. Iwamoto, "Three-dimensional current collapse imaging of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors by electric field-induced optical second-harmonic generation", Applied Physics Letters Vol. 109, No. 19, Article No. 192102, (2016). 査読有
  7. Z. Shi, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Observation of turnover of spontaneous polarization in ferroelectric layer of pentacene/poly-(vinylidene-trifluoroethylene) double-layer capacitor under photo illumination by optical second-harmonic generation measurement", Journal of Applied Physics, Vol. 119, No. 16, Article No. 165502, (2016). 査読有
  8. K. Abe, T. Manaka, M. Iwamoto, "Direct evaluation of anisotropic carrier mobility in uniaxially aligned polymer semiconductor film by time-resolved microscopic optical second-harmonic generation measurement", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 50, No. 1, Article No. 015103, (2017). 査読有
  9. T. Otsuka, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Study of carrier energetics in ITO/P(VDF-TrFE)/pentacene/Au diode by using electric-field-induced optical second harmonic generation measurement and charge modulation spectroscopy", Journal of Applied Physics, Vol. 121, No. 6, Article No. 065501, (2017). 査読有
  10. T. Noma, D. Taguchi, T. Manaka, H. Lin, M. Iwamoto, "Determination of carrier mobility of semiconductor layer in organic metal-insulator-semiconductor diodes by displacement current and electric-field-induced optical second-harmonic generation measurements", Organic Electronics, Vol. 43, pp. 70-76, (2017). 査読有

[学会発表](計73件)

1. 閻中孝彰, 岩本光正, "分光学的手法による有機デバイスの動作評価", 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2015年10月。(招待講演)
2. T. Manaka, M. Iwamoto, "Preparation of Chiral Polydiacetylene Films by Using Three-Photon Polymerization", The 15th

International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2015), IB-7, 2015, Oct. (招待講演)

3. T. Manaka, M. Iwamoto, "Carrier transport mechanism in anisotropic organic semiconductor films", The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2015), EM-IN-1, 2015, Nov. (招待講演)
4. T. Manaka, "Carrier transport mechanism in organic single crystalline films studied by the optical second harmonic generation imaging", Materials Research Society of India Mumbai Chapter, 2016, Feb. (招待講演)
5. T. Manaka, M. Iwamoto, "Visualization and analysis of carrier transport in organic semiconductor films", 16th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF16), IL7, 2016, Jul. (招待講演)
6. T. Manaka, M. Iwamoto, "Visualization and analysis of carrier behavior in organic semiconductor thin films", 2016 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2016), 2016, Sep. (招待講演)
7. T. Manaka, "Direct visualization of electron transport in organic thin films by spectroscopic technique", Invited Lecture at Hubei Engineering University, 2016, Dec. (招待講演)
8. T. Manaka, "Direct visualization of electron transport in organic thin films by spectroscopic technique", Invited Lecture at Hubei University, 2016, Dec. (招待講演)
9. T. Manaka, M. Iwamoto, "PL Decay Imaging for Probing Carrier Behavior in Luminescence Polymer Thin Films", The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017), F1-4, 2017, Jun. (招待講演)
10. 閻中孝彰, "各種分光学的手法を用いた有機半導体デバイスのおペラド測定", 第64回応用物理学会春季学術講演会, 15p-302-6, 2017年3月。(招待講演)
11. T. Manaka, M. Iwamoto, "Visualization and Analysis of Carrier Transport in Organic Semiconductor Thin Films", International Conference on Thin Films (ICTF-2017), 2017, Nov. (招待講演)

[産業財産権]

取得状況(計1件)

名称:ヘテロ接合電界効果トランジスタ現象を観察する方法及び装置

勝野高志、石川剛、上田博之、上杉勉、間中孝彰、岩本光正  
権利者：株式会社豊田中央研究所  
種類：特許  
番号：特許第 6307351 号  
取得年月日：平成 30 年 3 月 16 日  
国内外の別： 国内

〔その他〕  
ホームページ等

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

間中 孝彰 (MANAKA TAKAAKI)  
東京工業大学・工学院・教授  
研究者番号：20323800

### (2)研究分担者

岩本 光正 (IWAMOTO MITSUMASA)  
東京工業大学・工学院・名誉教授  
研究者番号：40143664

### (3)連携研究者

芦沢 実 (ASHIZAWA MINORU)  
東京工業大学・物質理工学院・助教  
研究者番号：80391845