

令和元年6月11日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05976

研究課題名(和文)多結晶薄膜デバイスのための高空間分解能キャリアイメージング技術開発

研究課題名(英文)High spatial resolution carrier imaging technology developed for the polycrystalline thin film device

研究代表者

堤潤也(Tsutsumi, Jun'ya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：30573141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：半導体内部の電荷の空間分布を可視化できる申請者の独自技術(ゲート変調イメージング法)をナノ秒時間分解測定に発展させ、多結晶薄膜デバイスの駆動状態における電気伝導のダイナミクスを観察できる画期的測定法を確立した。これにより、デバイス性能を律速するとされるミクロンスケールの半導体薄膜の不均一性(電極界面、結晶粒界等)による局所伝導のメカニズムを明らかにした。また、当初想定していなかった成果として、本手法を用いて強誘電体の分極ドメインの空間分布を可視化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たな測定法を開発することで、従来法では観測しえなかった半導体薄膜の局所伝導ダイナミクスを捉えることを可能にするとともに、結晶粒界等のミクロな領域の局所伝導のメカニズムを明らかにするなど学術的に大きな知見をもたらした。薄膜デバイスの性能に大きく影響する局所伝導機構にアクセスすることを可能にした本研究成果は、デバイス性能向上に向けたプロセス最適化へのフィードバックを可能にし、産業応用上も大きなインパクトが見込まれる。

研究成果の概要(英文)：Nanosecond time-resolved microscopic gate-modulation imaging method is developed to examine carrier conduction dynamics of polycrystalline thin-film transistors under operation. The developed method allows clarifying microscopic local carrier conduction mechanism on grain boundaries and electrode-semiconductor interfaces which have strong effects on device performance. Furthermore, it is found that the developed method can be used to visualize spatial distribution of domain boundaries for ferroelectric materials.

研究分野：プリンテッドエレクトロニクス、フレキシブルエレクトロニクス、有機半導体、有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜トランジスタ 結晶粒界 伝導機構 イメージング 過渡応答 変調分光 有機強誘電体 分極ドメイン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多結晶性の半導体薄膜デバイスは、単結晶デバイスに比べ製造コストが低く大面積化が容易であることから、産業応用上欠かせないものとなっている。しかし、単結晶デバイスに比べてデバイス性能が大きく劣るうえ、しばしば素子毎の性能ばらつきが大きいという課題に直面する。この問題は、多結晶薄膜デバイスの性能が、結晶粒界を介した μm オーダーの局所的な電気伝導により強く制限されることに起因している。そこで、薄膜デバイスの性能向上に向け、局所伝導機構を正確に理解することが求められている。このような課題に対し、走査プローブ顕微鏡等を用いた局所測定や伝導モデルシミュレーションがこれまでに数多くなされてきた。例えば多結晶シリコンの場合には、格子欠陥や不純物が結晶粒界に偏析し、電気伝導を阻害するポテンシャル障壁やトラップを生じることが明らかにされている(参考文献)。一方、低分子系有機半導体の場合には、このようなポテンシャル障壁が結晶粒界のみならず、結晶粒の内部にも存在することが報告されている(参考文献)。また、酸化物半導体のc軸配向InGaZnOの場合には、多結晶膜であるにもかかわらず明確な結晶粒界が存在しないことが報告されている(参考文献)。しかしながら、いずれの場合も、肝心の局所伝導、つまり、ポテンシャル障壁やトラップが分布した多結晶膜の中を実際にどのような経路・機構で電流が生じるのか、全貌は未だ解明されていなかった。これは、多結晶膜内の電流経路を可視化する有効な手段がこれまで存在しなかったためである。

2. 研究の目的

申請者は本研究開始当初からさかのぼって過去6年にわたり、有機半導体デバイスの伝導機構を調べる光プローブの開発に取り組み、有機半導体膜内の電荷の空間的な分布を光学イメージ化する独自技術の開発に成功している(参考文献)。この方法では、半導体の光透過率・反射率が、電荷蓄積状態と空乏状態でごくわずかに変化することを利用し、CCDカメラ等を用いて電荷を光学的に検出する(図1)。他手法にない特徴として、プローブ光の波長限界で決まる高い空間分解能(数百nm)と、写真撮影の要領で瞬時に電荷の空間分布イメージが得られることが挙げられる。これら特徴により、 μm サイズの結晶粒から成る多結晶膜内の電荷分布の局所不均一性を調べることが可能である。本研究では、この独自技術をナノ秒オーダーの時間発展イメージングに発展させ、過渡的な電荷分布の変化、つまり局所伝導の様子を調べる強力な手段として確立することを目的として研究を実施した。

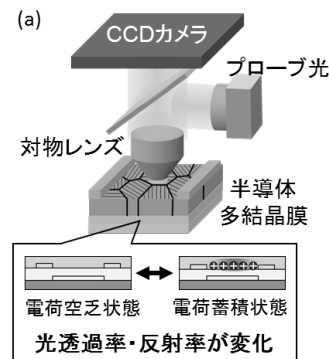


図1. 電荷イメージング技術の模式図。

3. 研究の方法

本研究では、独自に開発した電荷イメージング技術を発展させ、多結晶薄膜デバイスの局所伝導機構を調べる評価手法として確立することを目的とした。研究は、低分子系有機半導体(ペンタセン等)を中心として進め、3年の研究期間内に下記項目を達成することを目標とした。

(1) 高空間分解能イメージング

半導体多結晶薄膜内部の微結晶や結晶粒界といった μm オーダーの局所領域における電荷の空間分布の不均一性を調べ、結晶粒サイズやデバイス性能との相関を明らかにする。

(2) 時間発展イメージング

パルス光プローブを用いた時間発展イメージング技術の開発に取り組み、多結晶薄膜の局所伝導の様子を明らかにする。さらに、多結晶薄膜の伝導モデルシミュレーションを行い、イメージングの結果との比較から局所領域の伝導機構を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 高空間分解能イメージング

ペンタセン多結晶薄膜をチャンネルとする有機薄膜トランジスタについて、結晶粒のサイズ($>3\mu\text{m}$)よりも十分に高い空間分解能($<1\mu\text{m}$)でのゲート電界誘起蓄積電荷の空間分布イメージングを実現するため、測定装置に高い開口数($\text{NA} = 0.95$)の対物レンズを導入し、波長670nmの入射光を用いて約430nmの空間解像度を得た。さらに、大気環境による有機半導体薄膜の劣化を防ぐため、入射光に対して透明な高分子薄膜でトランジスタを封止する方法を導入した。これにより、大気に対して不安定な半導体でも、レンズ前面から試料表面までの距離(作動距離)が著しく短い高開口数の対物レンズを用いた測定を可能とした(本研究で用いた対物レンズの作動距離は0.2mm)。高空間分解能化の結果、これまで見えていなかった有機半導体薄膜内の不均一な電荷分布を観測することが可能となった。図2は、ペンタセン多結晶膜を半導体層に用いたトランジスタの光学顕微鏡像とこれに対応するゲート変調イメージである。ゲート変調イメージにおいて、正(赤)と負(青)の信号成分が不均一に分布し、その分布と微結晶の形状に相関があることが分かった。このような不均一な信号分布の起源を明らかにする

ため、それぞれの位置で入射光の波長を変えてゲート変調信号を測定した(図3)。負の信号が得られた位置(図3領域B)では、半導体層に電荷が蓄積したことを示す吸収スペクトルの2次微分のような形状のゲート変調信号のスペクトルが観測された。一方、正の信号が得られた位置(図3領域A)では、半導体層内にゲート電界が漏れ出していることを示す1次微分のような形状のスペクトルが観測された。2次微分のような形状が観測されないのは、蓄積した電荷の密度が低いことを示し、そのためゲート電界が遮蔽されずに漏れ出したと考えられる。従来、半導体層に均一に電荷が蓄積した理想的なTFTでは、ゲート電界は電荷によって遮蔽され漏れ出さないと考えられてきた。今回、高い空間分解能での測定が可能となったことで、多結晶性半導体の不均質な構造に起因して、電荷分布が著しく不均一であることが明らかになった。また、光学顕微鏡像とゲート変調イメージとの比較から、微結晶の内部よりも結晶粒界に近い部分の電荷密度が相対的に高いことがわかった。結晶粒界には電荷の流れを妨げる効果があるため、電荷が捕捉されて電荷密度が高くなっているものと結論付けた。

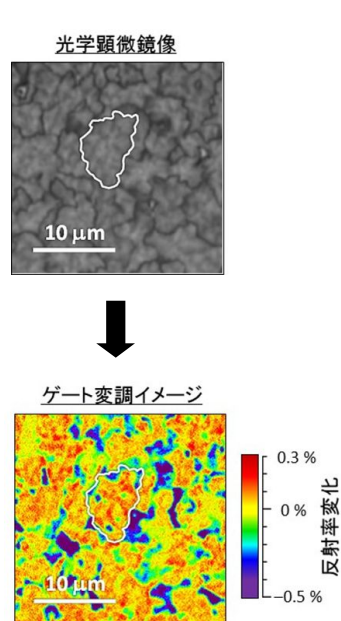


図2. ペンタセン多結晶膜を半導体を用いたトランジスタの光学顕微鏡像とゲート変調イメージ(ゲート変調イメージは670 nmのプロブ光波長で測定したもの)。

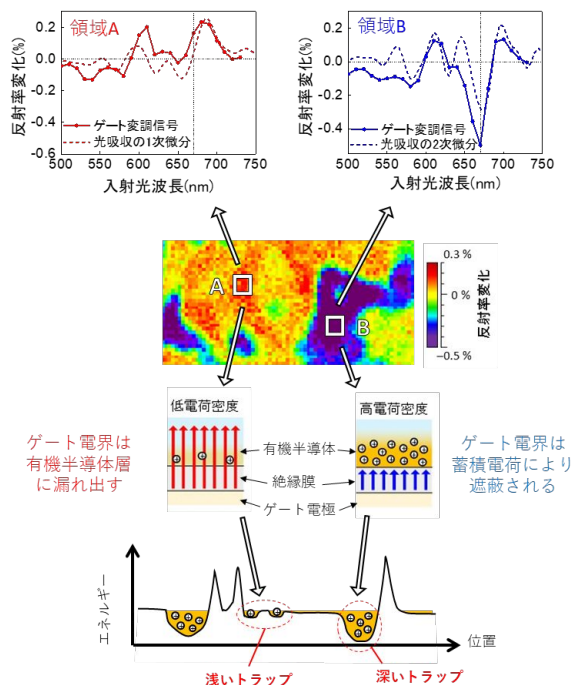


図3. ゲート変調イメージの領域Aと領域Bでのゲート変調信号の入射光波長依存性。下は、各領域における電荷蓄積の様子を示す模式図。

(2) 時間発展イメージング

ナノ秒オーダーのスナップショットを撮影できるイメージンテンスファイアと高輝度LEDを測定装置に組み込み、最高50nsの時間分解能での電荷分布イメージングを実現した。開発した装置を用いて、トランジスタにゲート電圧をかけてから撮影するまでの遅延時間を変えて、トランジスタが定常状態に達する前の過渡状態のゲート変調イメージを測定した。図4に、時間分解能100ナノ秒で測定したゲート変調イメージの時間変化を示す。ゲート電圧をかけた直後にソース電極から半導体層に電荷が流れ込み、時間経過とともに電荷がドレイン電極に向かって伝播していく様子が観測できた。電荷の伝播する距離が経過時間の平方根に

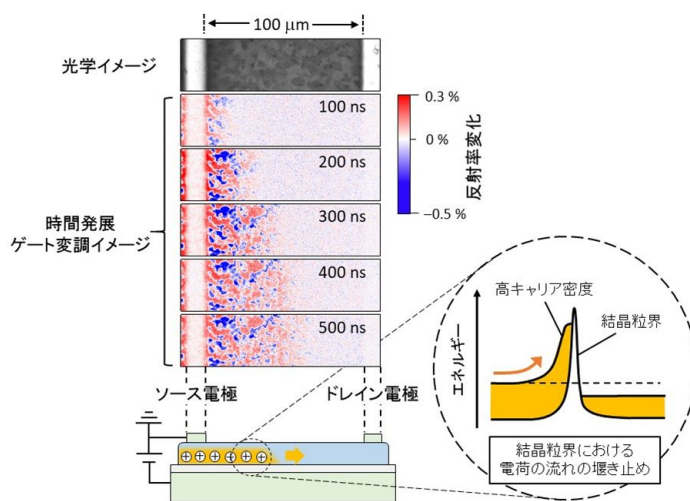


図4. トランジスタにゲート電圧をかけた後100~500ナノ秒経過した時点で測定したゲート変調イメージと、結晶粒界で電荷の流れがせき止められる様子の模式図。

比例していたことから、電荷が拡散的に伝導していることが明らかになった。また、その様子をモデルシミュレーションにより高い精度で再現し、開発した測定法の高い信頼性を確認した。さらに、詳細な解析により、電荷の流れが結晶粒界や微結晶内部の電荷トラップによって過渡的にせき止められていることを見出し、結晶粒界や電荷トラップが電気伝導を阻害することを初めて直接捉えることに成功した。

(3) 大面積トランジスタアレイのインライン検査技術

当初目標の(1)(2)以外の成果として、開発したゲート変調イメージング装置の測定感度と検査面積範囲を大幅に向上させ、膨大な数のトランジスタで構成される大面積アクティブバックプレーンの非破壊インライン検査技術を開発した(図5)。大面積の高精細ディスプレイを全印刷で製造する技術の開発は、プリントエレクトロニクスの重要な課題となっている。しかし、ディスプレイの各画素を制御する駆動回路(アクティブバックプレーン)は、通常、画素数に対応した数百万個のTFTとストレージキャパシターで構成されるため、性能平準化に改善の余地を残す印刷法による製造技術の確立は容易ではない。このため、液晶や有機EL素子などの表示素子(フロントプレーン)を載せる前に、バックプレーンの動作を高速に非破壊検査することが求められるが、膨大な数のTFTとストレージキャパシターを短時間で検査することは難しく、高生産効率と高品質を両立できるインライン検査技術の開発が喫緊の課題となっている。本研究では、ゲート変調イメージング技術を用いてトランジスタアレイの駆動状態を光学イメージ化することでハイスループットのインライン検査技術を実現することを目的とし、測定装置の測定時間を10分以上から3分以内に短縮し、検査面積を1mm角から3cm角に大幅に向上させた。これにより、画素密度150ppiのバックプレーンの場合に、トランジスタ約30,000素子を3分以内に検査することを可能にした。さらに、本技術を応用したストレージキャパシターの検査法を考案し、膨大な数のTFTとストレージキャパシターを配置する大面積アクティブバックプレーンの非破壊インライン検査を可能にした。

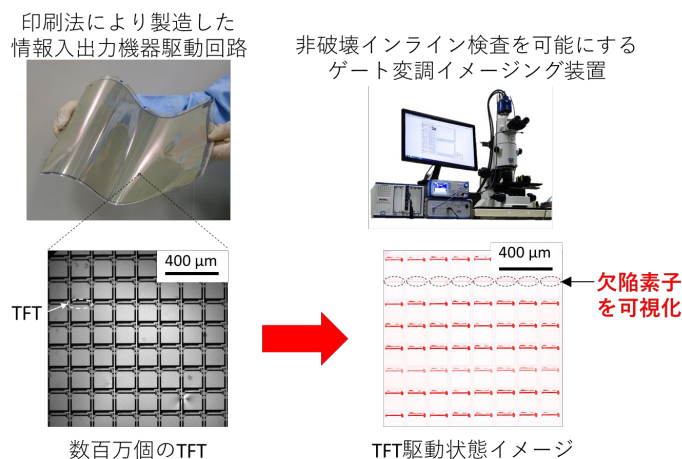


図5. 大面積アクティブバックプレーンの非破壊インライン検査。

(4) 有機強誘電体の分極ドメイン可視化

当初目標の(1)(2)以外の成果として、ゲート変調イメージング法を応用し、強誘電体内部の分極ドメイン分布を可視化する手法を新たに開発した。具体的には、反転対称性を持たない強誘電体が1次の電気光学効果を示し、外部電場の印可によって生じる光吸収率の僅かな変化が電場の向きにより符号が変わることに着目し、ゲート変調イメージング測定における印加電圧を適切に選ぶことで強誘電分極ドメインを可視化する新たな測定手法を開発した。透過光を用いた薄膜深さ方向の分極ドメイン分布が調べられるというメリットを活かし、従来、チャージドドメイン壁であるとされた有機強誘電体のドメイン壁が、実際には静電的に安定な中性ドメイン壁になるような幾何学的配置をとっていることを明らかにした。これにより、開発した手法が従来法では観測しえない情報を取得できることを実証した。

<参考文献>

- W. Melitz et al., *Surf. Sci. Rep.* 66, 1, 2011
- S. Tsurekawa et al., *Phil. Mag. Lett.* 85, 41, 2005
- Matsubara et al., *Org. Electron.* 12, 195, 2011
- 松尾, *シャープ技報* 104号, 13, 2012
- J. Tsutsumi et al., *Org. Electron.* 25, 289, 2015.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

- Field modulation imaging of ferroelectric domains in molecular single-crystal films
Y. Uemura, S. Arai, J. Tsutsumi, S. Matsuoka, H. Yamada, R. Kumai, S. Horiuchi, A. Sawa, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. Applied* 11, 014046, 2019, 査読有.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.014046>
- Microscopic gate-modulation imaging of charge and field distribution in polycrystalline organic

transistors

S. Matsuoka, J. Tsutsumi, T. Kamata, and T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* 123, 135301, 2018, 査読有.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5016884>

Nanosecond time-resolved microscopic gate-modulation imaging of polycrystalline organic thin-film transistors

S. Matsuoka, J. Tsutsumi, H. Matsui, T. Kamata, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. Applied* 9, 024025, 2018, 査読有.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.024025>

Fast optical inspection of operations of large-area active-matrix backplane by gate modulation imaging

J. Tsutsumi, S. Matsuoka, T. Kamata, and T. Hasegawa, *Org. Electron.* 55, 187, 2018, 査読有.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.045>

Reduced exchange narrowing caused by gate-induced charge carriers in high-mobility donor-acceptor copolymers

J. Tsutsumi, S. Matsuoka, I. Osaka, R. Kumai, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B* 95, 115306, 2017, 査読有.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115306>

ゲート変調イメージングによる有機 TFT アレイの一括評価技術

堤潤也, 松岡悟志, 長谷川達生, *応用物理*, 85(12), 1037, 2016, 査読有.

Web site: <https://www.jsap.or.jp/ap/2016/12/ob851037.xml>

[学会発表](計 46 件)

Visualization of Local Carrier Transport in Organic Thin-Film Transistors by Time-Resolved Microscopic Gate-Modulation Imaging

松岡 悟志、堤潤也、長谷川 達生、The 8th Toyota Riken International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics、2018 年

Temperature Dependent Domain Dynamics in Organic Ferroelectric Thin Films Observed by Field Modulation Imaging Technique

上村 洋平、荒井 俊人、堤潤也、松岡 悟志、堀内 佐智雄、長谷川 達生、2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018)、2018 年

Field Modulation Imaging of Polarization Domain Dynamics in Single-Crystalline Organic Ferroelectric Thin Films at Various Temperatures

上村洋平, 荒井俊人, 堤潤也, 松岡悟志, 堀内佐智雄, 長谷川達生、APS March Meeting 2018、2018 年

Gate-modulation imaging of distributed charge carriers in polycrystalline organic thin-film transistors

堤潤也, 松岡悟志, 鎌田俊英, 長谷川達生、12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2017)、2017 年

Visualization of Inhomogeneous Charge Distribution in Polycrystalline Organic Thin-Film Transistors by Gate Modulation Imaging Technique

堤潤也, 松岡悟志, 鎌田俊英, 長谷川達生、12th International Conference on Optical Probes of Organic and Hybrid Semiconductors (OP2017)、2017 年

Domain-Wall Dynamics in Organic Ferroelectric Thin Films: a Field Modulation Imaging Study

上村洋平, 荒井俊人, 堤潤也, 松岡悟志, 山田浩之, 堀内佐智雄, 長谷川達生、2017 MRS Spring meeting、2017 年

分子デバイスの電荷キャリア可視化技術

堤潤也、松岡悟志、長谷川達生、分子システム研究報告会、2017 年

分子デバイスにおける電荷キャリアの光プローブ

堤潤也、松岡悟志、長谷川達生、物性研短期研究会「パイ電子系物性科学の最前線」、2016 年

大面積有機 TFT アレイの性能分布の一括評価技術

堤潤也、電気学会調査専門委員会、2016 年

Visualization of charge carriers in operating organic thin-film transistors by gate modulation imaging technique

堤潤也、松岡悟志、長谷川達生、Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena、2016 年

ゲート変調イメージングによる大面積アクティブバックプレーンの欠陥検査

堤潤也、松岡悟志、長谷川達生、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年

Ferroelectric field modulation imaging of organic ferroelectric thin films

上村洋平、荒井俊人、堤潤也、松岡悟志、山田浩之、堀内佐智雄、長谷川達生、ICFPE 2016、2016 年

Visualization and mass inspection for thin film transistor array operations using gate-modulation imaging

堤潤也、松岡悟志、長谷川達生、ICFPE 2016、2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称： 強誘電体の分極ドメイン可視化方法及びその装置

発明者： 堤潤也、松岡悟志、堀内佐智雄、上村洋平、荒井俊人、長谷川達生

権利者： 産業技術総合研究所

種類： 特許

番号： 特願 2016-167750

出願年： 2016 年

国内外の別： 国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

○プレス発表等

半導体中のマイクロメートルスケールの電荷分布を可視

https://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2018/nr20180622/nr20180622.html

CMOS カメラを用いた強誘電薄膜のドメイン可視化技術

https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190124/pr20190124.html

【1 分解説】薄膜トランジスタアレイの検査技術を大幅に高速・大面積化【産総研公式】

https://www.youtube.com/watch?v=BM_Iv4kEf9c&feature=youtu.be

薄膜トランジスタアレイの検査技術を大幅に高速・大面積化

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180115/pr20180115.html

6 . 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名： 松岡悟志

ローマ字氏名： (MATSUOKA, satoshi)

所属研究機関名： 東京大学

部局名： 工学部物理工学科

職名： 助教

研究協力者氏名： 上村洋平

ローマ字氏名： (UEMURA, yohei)

所属研究機関名： 東京大学

部局名： 工学部物理工学科

職名： 大学院生

研究協力者氏名： 長谷川達生

ローマ字氏名： (HASEGAWA, tatsuo)

所属研究機関名： 東京大学

部局名： 工学部物理工学科

職名： 教授

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。