

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360118

研究課題名(和文)素子性能の向上に向けた「有機デバイス分光法」の確立

研究課題名(英文)Development of the organic device spectroscopy for improving device performance

研究代表者

間中 孝彰 (Manaka, Takaaki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20323800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：材料中の過渡的な電界変化を捉えることができる電界誘起光第2次高調波(EFISHG)測定を用いて有機半導体材料中におけるキャリア輸送を可視化することで、有機単結晶中で観測されるキャリア輸送の異方性や輸送機構の検討、有機トランジスタや有機ELなどにおけるデバイス動作の評価を行った。このEFISHG測定を中心として、各種分光学的手法を組み合わせることで、デバイス動作を系統的に評価する「有機デバイス分光法」として提案した。

研究成果の概要(英文)：With visualizing carrier motion in organic semiconductor by using electric field induced optical second harmonic generation (EFISHG) measurement; we evaluated carrier behavior in the organic materials and devices. In particular, we could visualize anisotropic carrier transport in TIPS pentacene and the aligned polymer semiconductor. Carrier transport mechanism in the single crystalline TIPS pentacene could be also revealed on the basis of the temperature dependent measurements. The temperature dependent carrier mobility was in good agreement with the Marcus theory. Further, the EFISHG measurement allows us to analyze deeply the carrier behavior in the organic devices such as the organic light emitting diode and the organic solar cell. Finally, we proposed a novel experimental procedure that called "device spectroscopy" on the basis of the EFISHG measurement coupled with the other spectroscopic techniques.

研究分野：有機デバイス

キーワード：有機デバイス 分光計測 光第2次高調波発生 キャリア輸送 電荷変調分光

1. 研究開始当初の背景

近年、環境負荷が少ないデバイスとして、様々な有機デバイスが注目されている。例えば、有機太陽電池はそれ自身が代替エネルギー素子であり、有機発光デバイス(EL)や有機薄膜トランジスタ(FET)は、作製時の低環境負荷や低消費電力などの理由から、次世代デバイスとして期待されている。これまで有機EL素子が実際に実用化され、有機FETや太陽電池が次なるターゲットと目されているが、現状では、移動度や動作電圧など数値目標の達成に重点をおいた研究が目立つ。これら研究の多くは試行錯誤的な要素が強く、学術的に見劣りがするだけでなく、有機材料が次世代エレクトロニクスで活躍するためのブレークスルーは望めない。これまで、デバイスの動作機構に関して系統的な研究が乏しかった一因には、複雑な素子動作がある。例えば、有機FETにおいて、電荷の注入および輸送といった素過程があり、素子動作を論じる上では、同一素子・条件下でこれらを分離評価する必要がある。無機半導体では、半導体物理によりキャリアの挙動を的確に記述できるため、個々の過程の独立評価にも十分な意味がある。一方、有機デバイスでは、完全なデバイス物理やモデルが確立されておらず、従来手法で評価した結果を実デバイスに反映させることが難しい。いずれにせよ、有機デバイスの物理を基礎に、高効率な素子へ応用していくシナリオが、有機エレクトロニクスの発展には不可欠である。

我々はこのような背景から、有機デバイスに対して無機半導体の延長ではなく誘電体的な立場からのアプローチを考え、有機材料の特徴として誘電性と分極に着目し、この分極をいかに観測するかという課題に取り組んだ。その結果、これまでFETの内部電界分布を光学的手法により観測する技術を提案した。その上で、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上述した注入と輸送過程を分離できるという着想を得て、有機FET中における電界分布の過渡評価に世界で初めて成功した。これは、電界分布の過渡的变化を可視化するという、これまでにない「ツール」を手に入れたことを意味している。一方、分極の形成要因は電界に限らず、例えば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。我々は、自身が提案した一連の分光的手法が、電気的測定だけでは不可能な物性評価を含め、有機デバイスの動作評価に非常に有効であると認識している。これが今回、分光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」を提案するに至った経緯である。

2. 研究の目的

ここで提案している「有機デバイス分光」では、時間分解顕微SHGイメージングによりキャリアの注入および輸送過程を(実空間

的に)分離評価し、変調分光やラマン分光などの分光的手法からキャリアの置かれているミクロな状態を(エネルギー空間的に)観測する。その上で、通常のIV測定やインピーダンス分光など、電気的手法と比較し、光学的に評価される物理量に基づいて、デバイスパラメータ(キャリア密度、移動度など)を2次的にマッピングすることで、「有機デバイス分光」を有機デバイスの動作機構解明と高効率化に繋ぐ手法として確立することを目的とする。具体的には、横型素子として有機FET(OFET)を、縦型素子として有機太陽電池(OPV)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。

- ・時間分解顕微SHG測定で観測するOFETにおける注入および輸送過程評価(実空間)
- ・変調分光・マイクロ波分光によるトラップの微視的起源

- ・時間分解SHG測定によるOPV中の電荷輸送と電荷取り出しの評価

- ・OPVにおける初期電荷分離過程とトラップ・再結合の評価

有機FETにおいては、チャンネル部からのSHG信号を可視化した上で、その時間発展を観測する。SHG像の時間発展は、キャリア密度の時間変化を示しており、電極近傍とチャンネル部の信号を評価することで、注入・輸送過程を分離する。一方、変調分光やラマン分光によって観測される分極は、電荷と分子の相互作用に由来し、電荷密度や電荷の置かれている環境を反映したものとなる。有機太陽電池では、励起子の解離によって生じたキャリアが電極までスムーズに輸送され、電極から障壁なく取り出せることが重要である。ここでも、縦型の素子に対して、キャリアの輸送過程を、SHG信号の時間発展から評価する。また、電荷の発生効率を支配する、光励起による初期電荷分離過程も超高速分光により検討することで、太陽電池中でのキャリア挙動を把握する。

「有機デバイス分光」を評価法として確立するためには、電流電圧特性やインピーダンス測定など、従来の電気的手法との比較も重要である。電気的なパラメータが、分光的手法によってどのように評価され得るのか、「有機デバイス分光」の確立と併せて、分光学的知見を、高効率なデバイス設計や材料設計に還元する。

3. 研究の方法

まず、従来から用いているナノ秒波長可変レーザーによるシステムに加え、現有するフェムト秒波長可変レーザーシステムに時間分解顕微SHGイメージング測定系を導入する。素子内における電界強度の時間変化などの過渡的な変化を捉えるために、時間分解測定は有効な測定法である。SHG測定に使用するレーザーはナノ秒、フェムト秒ともにパルスレーザーであり、外部トリガによりパルスタイミン

グを自由に制御できるため、素子動作のパルス状電圧（素子駆動用パルス）をレーザーパルスと同期させ、かつそのタイミングを時間的にずらしていくことで、時間分解計測が可能となる。なお、極短パルスレーザーの使用により、ナノ秒レーザーと比較して時間分解能の向上や、サンプルへのダメージ閾値改善によるS/N比の格段の向上が見込まれ、これまで観測できなかったような低電界領域や低電荷密度領域の現象を捉えることができるようになる。従来のナノ秒波長可変レーザーによるシステムも使用可能であるため、より高速・高感度な測定と、逆にトラップなどの遅い過程を評価するように使い分ける。なお、フェムト秒のシステムにおいても検出系は、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。図 1 に本研究で用いた時間分解 SHG の測定系を示す。

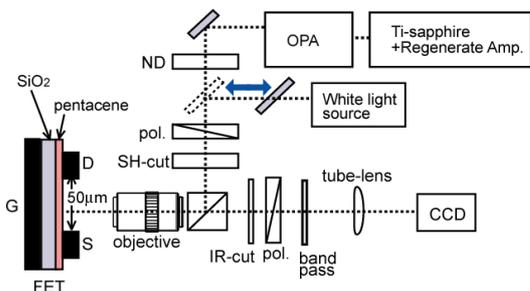


図 1 . 測定システムの概略図

続いて、構築した超高速時間分解顕微 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。有機デバイスにおいて、動作時の電荷注入状態は分子自身がアニオンまたはカチオンといった荷電状態となっていると考えられる。そのような荷電状態では、中性状態と比較して分子構造やエネルギー準位が異なり、これらの変化を捉えることで、デバイス中のキャリアの情報が得られると考えた。エネルギー構造の変化は光学的には吸収スペクトルや屈折率の変化となって現れるため、実際にはスペクトル変化（変調）を測定し、そこからキャリア密度やキャリアの置かれている環境を評価することになる。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、チャネル間からのそれぞれの反射像を測定し、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とができる。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。

有機分子の特徴はそれぞれの分子が特有のスペクトル（紫外 - 可視・赤外）を持ち、そのスペクトルが荷電状態において変化する点にある。さらに、正負の荷電状態でもスペクトルが変化し、これが、本提案で電子とホール密度分布をそれぞれ可視化できる

最も重要なポイントである。

電子の荷電状態のスペクトルについては、量子化学計算に基づいた予測と比較を行う。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、実際の系では、励起子が数分子に渡って拡がっていることからわかるように、複数の分子が 1 つのキャリアを共有する状態になっている。ここでは、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。通常、このような巨大な系における第一原理計算を大きな基底関数を用いて行うことは困難であるが、超並列システムを利用することで計算は可能となる。

4 . 研究成果

研究全体を通じて、従来から用いているナノ秒波長可変レーザーによるシステムに加え、現有するフェムト秒波長可変レーザーシステムに時間分解顕微 SHG イメージング測定系を導入した。極短パルスレーザーの使用により、ナノ秒レーザーと比較してサンプルへのダメージ閾値改善による S/N 比の向上が見込まれ、これまで観測できなかったような低電界領域や低電荷密度領域の現象を捉えることができるようになった。また、フェムト秒レーザーを用いることで、過渡吸収や光励起による過渡 SHG 測定に対して、100fs 程度の分解能を実現できる。

研究の具体的な成果として、まず有機トランジスタに関する研究をまとめる。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。このような材料では、キャリア輸送が異方的になるため、その異方性評価が重要である。まず、我々が提案している EFISHG 法を用いて、単結晶薄膜および配向した有機半導体薄膜におけるキャリア輸送の異方性評価を行った。EFISHG を用いることでキャリア輸

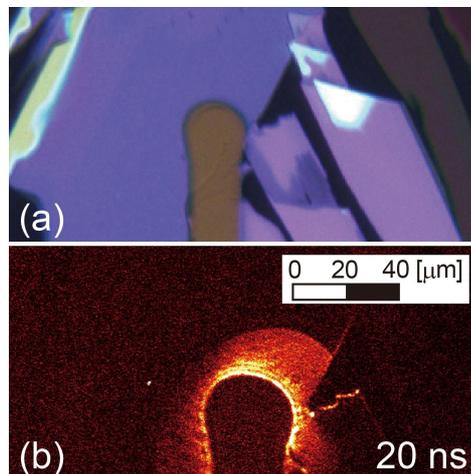


図 2 . TIPS ペンタセンで観測されるキャリア輸送の異方性

送を直接イメージングすることができるため、本研究ではトップ電極に円形電極を用いて全方位にキャリアを注入し、その後の輸送について画像化した。図2にその結果を示す。図2(a)は偏光顕微鏡で観測される TIPS ペンタセンの結晶グレインと、その上に蒸着された金電極である。図2(b)は、このサンプルを用いて得られたキャリア輸送像である。ここでは遅延時間を 20 ns に設定した。図からわかるように、キャリアの進む距離が方向によって大きく異なることがわかる。ここから計算される移動度異方性は 3.5 程度である。このように、配向した高分子半導体薄膜や単結晶薄膜において輸送の異方性を実際に可視化することができた。

単結晶材料など、高移動度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。EFISHG 法の特長として、キャリアの注入と輸送を分離して評価できるという点が挙げられる。有機トランジスタ構造において、注入障壁がある場合に移動度を評価する際には、その寄与を考慮した解析が必要となる。通常電気的測定であれば、1回の測定によって注入と輸送のプロセスを分離することは困難であるが、EFISHG では、注入電界と輸送による電界を同時に観測できるため、1回の測定でこれらを分離評価できる。温度依存性の測定では、キャリアの注入と輸送を分離して評価できるという EFISHG 法の特長を活かし、注入の電位ドロップを考慮して移動度を計算することで、実効的な移動度の温度依存性のみを評価することに成功した。図3(a)は温度を変化させて撮影した遅延時間 15 ns における TIPS ペンタセンにおける SHG 像である。温度を変化させてもキャリアの進む速度にはあまり変化が

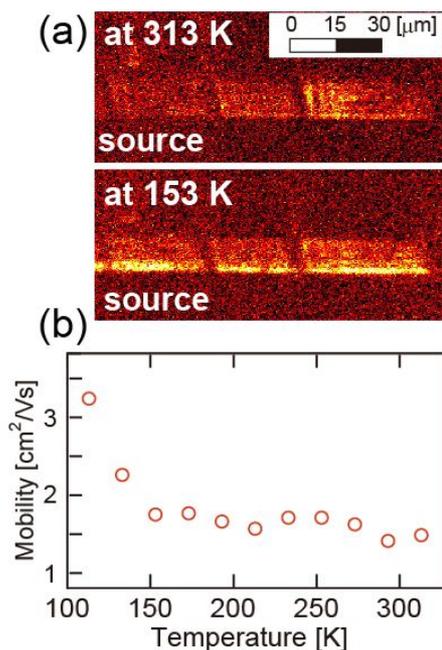


図3 . (a) トップ電極に金電極を用いた TIPS ペンタセン FET における SHG 像の温度依存性、(b)移動度の温度依存性

ないように見受けられる。また、電極端に注目すると、温度低下に伴って、電極端で SHG が観測されている。これは、低温では電極端において電位ドロップが存在することを表している。これを考慮して、TIPS ペンタセンの単結晶グレインにおける移動度の温度特性を解析すると、温度上昇に対して移動度が減少する様子が観測された。これらより、注入機構はショットキー機構、輸送機構はマーカス理論とよく一致することが分かった。また、この傾向は輸送方向によらず、最も移動度の低い方向では、移動度が 0.6cm²/Vs 程度であるにも関わらず、バンド的な伝導が確認された。なお、配向した高分子半導体薄膜においては、熱活性型の輸送機構が明確に確認された。

有機 FET においては、有機半導体の特性のみならず絶縁膜によっても輸送が左右される。我々はトラップ密度を電気的に制御しながら、EFISHG 法によってキャリア輸送を評価するプレフィリング法を開発し、特にキャリア輸送に対するトラップの影響について検討してきた。本研究では、絶縁膜の違いがキャリア輸送に及ぼす効果としてトラップに着目し、プレフィリング法による輸送機構の変化を評価した。その結果、絶縁膜の違いによりプレフィリングに必要となる電圧が変化することが明らかとなり、絶縁膜の違いによるトラップ密度の違いや、またトラップ深さに関する情報を得ることができた。

我々が提案している EFISHG 法は、両極性トランジスタにおけるキャリア挙動の評価にも有効である。通常、両極性トランジスタを光学的手法によって評価する場合、EL 発光に着目することになるが、これではキャリアが再結合した後の情報（すなわち、発光後の情報）しか得ることができない。それに対し、EFISHG 法ではキャリアが輸送され再結合に至る過程を追うことができる。そこで、まずは単層の両極性トランジスタにおける電子・ホール注入・輸送・再結合過程を時間分解 SHG 法によって観測したところ、SHG から予想される再結合位置（再結合位置では電界の増強が見られる）と、実際の EL 発光位置がよく一致することを示すことができた（図4）。両極性発光トランジスタでは効率を向上させるた

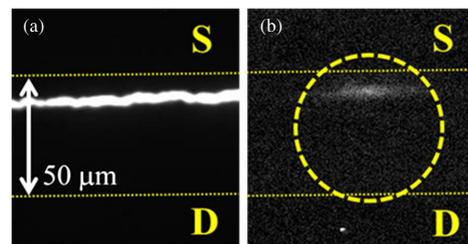


図4 . 両極性発光トランジスタで観測される EL (左) と SHG 像 (右)。電子とホールが再結合する場所で電界が強まることを初めて観測した。

めに、しばしば多層構造が用いられる。この多層構造中を輸送されるキャリアの様子についても、分光学的手法で明らかにすることができる。本研究はデバイス評価に対する新たな分光学的手法の開拓を目的としている。ここでは、EFISHGだけでなく電荷変調分光(CMS)法を用いて評価を行った。具体的には、C60とペンタセンの2層の半導体層からなる両極性トランジスタを作製し、顕微CMS法を用いて評価した。その結果、ホールはペンタセン層を輸送され、電子はC60層を輸送されるという、両極性動作におけるキャリアの輸送過程をはじめて実験的に示すことができた。

本研究では、横型デバイスである有機FETだけでなく、縦型デバイスである、有機ELや有機太陽電池についても評価を試みた。有機ELにおいて膜厚方向の電界分布を評価するシステムを新たに構築し、微小スポットをスキャンさせることで劣化状態などの面内分布を評価することができた。また、有機太陽電池による研究では、時間分解SHG測定によりバルクヘテロ太陽電池におけるn型およびp型層内部の電界の選択的な評価に成功した。一方、有機太陽電池の劣化スポット解析に用いられているLBIC(Laser Beam Induced Current)とSHGを組み合わせることで、ミクロな劣化位置の特定と、その場所における電荷挙動解析が同時に行えるシステムを構築した。現状では初期的なデータのみであるが、LBIC測定で評価される低変換効率領域とSHGによる電荷分布との対応が得られている。また有機太陽電池におけるキャリアの初期過程を評価するために、ポンププローブ分光をベースとする過渡吸収測定システムとSHG評価システムを立ち上げ、評価を開始した。これまで、2層の有機太陽電池構造において、過渡吸収スペクトルと、界面におけるSHGの高速時間応答を評価できている。

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)

K. Matsubara, T. Manaka, M. Iwamoto, "Band-like transport observed in TIPS-pentacene thin film by time-resolved microscopic optical second-harmonic generation imaging", Appl. Phys. Express, 8, 041601/1-041601/3, (2015). 10.7567/APEX.8.041601, 査読有

T. Katsuno, T. Manaka, T. Ishikawa, H. Ueda, T. Uesugi, M. Iwamoto, "urrent collapse imaging of Schottky gate AlGaIn/GaN high electron mobility transistors by electric field-induced optical second-harmonic generation measurement",

Appl. Phys. Lett., 104, 252112/1-252112/4, (2014). 10.1063/1.4885838, 査読有

X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Selective observation of photo-induced electric fields inside different material components in bulk-heterojunction organic solar cells", Appl. Phys. Lett., 104, 013306/1-013306/5, (2014). 10.1063/1.4861620, 査読有

Y. Abe, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Study of carrier transport in flexible organic field-effect transistors: Analysis of bending effect and microscopic observation using electric-field-induced optical second-harmonic generation", Thin Solid Films, 554, 166-169, (2014). 10.1016/j.tsf.2013.05.160, 査読有

Y. Mashiko, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, M. Weis, "Direct visualization and modeling of carrier distribution in organic light emitting transistor", Thin Solid Films, 554, 162-165, (2014). 10.1016/j.tsf.2013.05.061, 査読有

F. Liu, T. Manaka, M. Iwamoto, "Master equation model for Gaussian disordered organic field-effect transistors", J. Appl. Phys., 114, 074502, (2013). 10.1063/1.4818497, 査読有

T. Manaka, K. Matsubara, K. Abe, M. Iwamoto, "Direct Observation of Anisotropic Carrier Transport in Organic Semiconductor by Time-Resolved Microscopic Optical Second-Harmonic Imaging", Appl. Phys. Express, 6, 101601, (2013). 10.7567/APEX.6.101601, 査読有

X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Study of blocking effect of Cu-phthalocyanine layer in zinc oxide/pentacene/CuPc/C60/Al organic solar cells by electric field-induced optical second harmonic generation measurement", Organic Electron., 14(1), 320-325, (2013). 10.1016/j.orgel.2012.11.014, 査読有

K. Lee, M. Weis, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Memory effect in organic transistor: Controllable shifts in threshold voltage", Chem. Phys. Lett., 551, 105-110, (2012). 10.1016/j.cplett.2012.09.022, 査読有

Y. Mashiko, D. Taguchi, M. Weis, T. Manaka, M. Iwamoto, "The Maxwell-Wagner model for charge transport in ambipolar organic field-effect transistors: The role of zero-potential position", Appl. Phys. Lett., 101, 243302, (2012). 10.1063/1.4771989, 査読有

[学会発表](計43件)

T. Manaka, M. Iwamoto, "Visualizing carrier transport in anisotropic organic

semiconductor film by TRM-SHG technique”, The 1st international conference & exhibition for Nanopia (NANOPIA2014), Changwon (Korea), 2014/11/14 (招待講演).

間中孝彰, 岩本光正, “塗布製膜した有機半導体薄膜における移動度異方性の直接観測”, 学振情報科学用有機材料第 142 委員会 有機光エレクトロニクス部会 第 61 回研究会, 東京理科大学森戸記念館 (東京), 2014/9/22 (招待講演)

T. Manaka, M. Iwamoto, “Direct probing of anisotropic carrier transport in organic semiconductor films by using time-resolved microscopic optical second harmonic generation imaging”, 17th International Workshop on the Physics of Semiconductor devices (IWPSD2013), Noida (India), 2013/12/12 (招待講演).

T. Manaka, K. Abe, K. Matsubara, D. Taguchi, M. Iwamoto, “Study of anisotropic carrier transport in organic semiconductor films by using time-resolved microscopic optical second harmonic generation”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics & Photonics, Busan(Korea), 2013/8/30 (招待講演).

T. Manaka, M. Iwamoto, “Probing anisotropic carrier transport in organic semiconductor films by using time-resolved microscopic optical second harmonic generation”, International conference on Advanced Electromaterials, Jeju (Korea), 2013/9/14 (招待講演).

T. Manaka, M. Iwamoto, “Anisotropic carrier transport in organic semiconductors studied by time-resolved optical second harmonic generation”, The 20th international workshop on active-matrix flatpanel displays and devices, 龍谷大学 (京都府・京都市), 2013/7/5 (招待講演).

T. Manaka, Y. Tanaka, J. Takeo, M. Iwamoto, “Trap-controlled transient carrier transport in pentacene field effect transistors studied by time-resolved optical second harmonic generation”, IUMRS International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市), 2012/9/24 (招待講演).

〔産業財産権〕

出願状況 (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

発明者: 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: 特願 2014-109220

出願年月日: 2014 年 05 月 27 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

研究代表者

間中 孝彰 (MANAKA TAKAAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 20323800