

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686029
 研究課題名 (和文) 顕微 SHG およびラマン分光法による有機 FET 内部の電界・電荷分布計測
 研究課題名 (英文) Electric field and carrier distribution measurement by the microscopic SHG and Raman spectroscopy
 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・助教
 研究者番号：20323800

研究成果の概要：

有機デバイスの評価する新規な手法として、顕微 SHG 分光法とラマン分光法に着目し、デバイス内部の電界と電荷分布を直接評価する手法を開発した。また、時間分解 SHG 法を用いることで、デバイス中の電界分布が時間的に変化する様子を捉えることに成功し、結果キャリアがデバイス中を流れる様子を観測することができた。この結果を、デバイスシミュレーションと比較し、パルス電圧印加による新規な輸送過程について明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2007 年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2008 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：有機トランジスタ、移動度、キャリア、SHG、ラマン分光

1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料特有のフレキシブル性や塗布法による素子作製の容易さなど、無機材料では見られない特徴が魅力となり、有機材料を用いた電子デバイスに関する研究が活発化している。有機 EL はすでに実用化され、有機 FET や有機太陽電池が次なる実用化のターゲットと目されている。それゆえ実用化を視野に入れ、移動度や動作効率の向上を目指した研究が行われている現状にある。しかし、これら研究の多くは「ある処理をしたところ、ある特性が改善された」といった試行錯誤的な要素が強く、系統性を欠くため、ブレーク

スルー的な特性改善が望めないばかりか、学術的にも見劣りがする。これを打開するためには、有機物のデバイス動作を記述する物理を背景として、系統的に研究を進める必要がある。しかし現状では、有機 FET の動作を説明するために Si-FET で用いられる無機半導体理論が流用されている。確かに、無機半導体理論を用いて有機 FET の動作を擬似的に説明することはできるが、このままでは有機物本来の性質を生かした素子作製は困難である。このような状況を鑑み、申請者は有機材料の特徴を記述できる誘電現象に着目して、有機 FET の動作機構解明を含めた、有機 FET

に関する包括的な研究を実験、理論の両側面から進めてきた。

2. 研究の目的

MOSFET で良く知られている C-V 測定や G-V 測定は、簡便な方法ながら素子中のキャリア分布や動きを正確に把握することができる。しかしこれは、無機半導体物理という強力な理論の助けを借りて初めて、簡便且つ有効な測定法となり得ている。有機 FET に対しても C-V 測定や G-V 測定が適用されているが、定性的な議論に留まっている。これは測定手法が有機材料を記述する物理に立脚していないためである。そのため、チャンネル中の電荷分布や電位分布等、必要な情報を得るまでには至っていない。これらの情報は、デバイスの動作機構を明らかにする上で必要不可欠であり、新たな測定手法の提案が渴望されている状況にある。そこで本研究課題では、FET チャンネル部における電荷分布や電界分布を得ることを目標として、誘電現象の物理に着目した新規な光学的手法による測定方法の構築を目指すことにした。具体的には、非線形光学的手法である光第二次高調波 (SHG) 分光により電界分布を、ラマン分光などの振動分光法により電荷分布を見積もる (最終的には同時測定を目指す)。その際、それぞれの分光法共に顕微測定技術を取り入れ、高分解能でチャンネル間を観測する。かつ、それぞれの電気量をチャンネル中の各点で数値化するだけでなく、高感度 CCD を用いて、チャンネル間のイメージングについても試みる。これにより、はじめて有機半導体物性と関連させてデバイス動作を議論できるようになるため、測定で得られた結果を元に、デバイス動作のモデル化を行うことができる。

3. 研究の方法

平成 18 年度

「顕微 SHG システムの構築と FET 特性との同時測定」

本年度は有機 FET 用顕微 SHG システムの完成を目指す。通常は大気中で測定を行うが、酸素の影響を容易に受ける分子の場合、真空中での測定が望ましい。この場合、作製チャンバー中で測定も同時に行うその場観察が理想であり、現有している高真空有機蒸着チャンバーを用いる。レーザーは現有の YAG と光パラメトリック発振器を組み合わせたシステムを用いる。基本光は偏光子、フィルター等を透過後、対物レンズによって集光され試料に入射する。発生した SH 光はハーフミラー透過後、分光器および光電子増倍管によって検出される。最後に、各測定ポイントから得られた SHG 強度に対して逆畳込みを

行い、電界強度を得る。

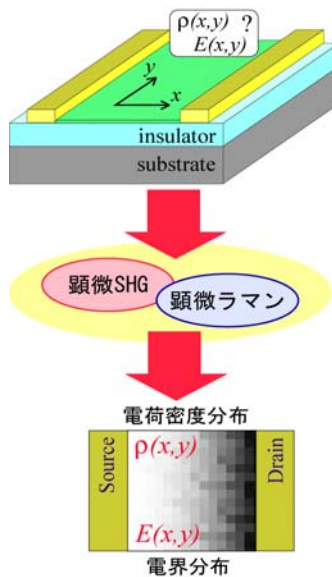


図 本研究課題の概念図。電界・電荷分布を得るために、新規光学的手法を用いる

「顕微ラマン分光システムの立ち上げ」
顕微 SHG システムの進行状況を見ながら、並行して顕微ラマン分光システムの立ち上げを行う。励起用レーザーとしては波長安定化 785nm 半導体レーザー (B&W) を使用する。いわゆる有機半導体と呼ばれている多くの分子では、可視域にバンドギャップを持つものが多い (本研究で使用を検討している、ペンタセン、フタロシアニン、ポリジアセチレンも 600nm 周辺に吸収ピークを持つ)。可視域のレーザー照射によるフォトキャリア発生を防ぐため、キャリア発生が抑えられる赤外域のレーザーを用いる。検出すべきラマンシグナルは、ポーラロン由来の信号である。 π 共役系高分子や同低分子において、構造中に存在するキャリアは格子とカップリングすることでポーラロンを形成する。すなわち、このポーラロン密度を測定することが、電荷密度を測定することに他ならない。一般的に、ラマンシグナルは微弱であるため、物質によっては信号が得られないという可能性もある。その場合の解決方法として、金ナノ粒子による表面増強 (表面増強共鳴ラマン散乱: SERS) の利用を考えている。ラマン信号は金微粒子の存在下で大幅に増強されるため、金ナノ粒子をチャンネル部分に分散させることで、信号の増大を狙う。

「Maxwell-Wagner モデルによる FET 特性のシミュレーション」

従来から進めている、Maxwell-Wagner モデルによる FET 特性のシミュレーションに対する改良を行う。通常 Maxwell-Wagner モデルでは、異なる誘電体界面に存在するキ

キャリアは厚み0で存在していた。実際には、FETのチャンネルは厚みを持つため、特にI-V特性のシミュレーションを行う場合、その影響は無視できなかつた。そのため、有限の厚みを考えたモデルに修正し、デバイス動作との対応を検討する。なお、本研究課題の実験で得られる電界分布および電荷分布の結果を用いた、モデル化およびシミュレーションにつなぐ。

平成19年度以降

「画像処理による電界分布、電荷分布イメージ抽出」

前年度のSHGおよびラマン測定では、試料が固定されているステージを移動ステージによってx軸、y軸方向に移動させてサンプリングを行う。この方法は、測定の線形性が良く、ダイナミックレンジも広く取れるという利点がある反面、測定に時間がかかり、チャンネル全体にわたる時間分解測定などには向いていない。そのため、CCDによりチャンネル全体からの信号を取り込み、これにより電界分布と電荷分布をイメージ化する。単一分子分光などで微弱光を撮像する場合、露光時間を増やし強度をかせぐことが多い。この場合、速い応答成分の検出は困難であることから、ここではイメージインテンシファイヤを併用する。これにより、チャンネル中の電場分布、電荷分布に対する時間分解測定も可能となる。

「SHGシステムへの顕微ラマン分光システムの組み込み」

前述の顕微測定システムは、測定に用いるレーザーがラマン、SHG用と二種類あったため、それぞれ異なった測定系を用いる必要があった。そのため、完全に同一条件での測定（すなわち同時測定）は不可能であった。ここでは、これを実現するため、SHG測定用のレーザー（OPOからの出力）を用いてラマンについても測定することを試みる。

「有機FETにおける伝導機構に対する検討」
上記の測定によって得られた、チャンネル中の電界分布と電荷分布を用いて、FET特性のシミュレーションを行う。FETにおいてはチャンネル間に蓄積された電荷をチャンネル中の電場によって動かすため、本測定で得られる結果からFET特性を得ることができる。繰り返しになるが、物質中の電流は $j=en\mu E$ と書くことができる。本測定から、電荷分布 n と電界分布 E が得られるため、これらから電流を計算する。基本的には有機物を絶縁体として考え、Maxwell-Wagnerによる電荷蓄積としてモデル化する。

「顕微分光システムを用いた表面処理」

電極や蒸着基板の表面処理が素子特性に多大な影響を及ぼすことはよく知られている。一般的な表面処理では、電極表面と基板表面が同時に処理されてしまい、選択的な処理は困難である。この顕微分光の光学系を用いることで、強力なレーザー光を部分的に照射することが可能となる。そのため、紫外光照射による表面改質や、光異性化分子の部分的異性化などが可能となる。この表面改質によってチャンネル間の電界、電荷分布を能動的に変化させ、測定することでフィードバックを行う。

4. 研究成果

「平成18年度」

まず本年度は有機FET用顕微SHGシステムの完成を目指した。顕微SHGは長焦点の顕微鏡対物レンズを用い、同軸落射照明系で微小スポットからのSHGを測定するものである。顕微鏡部分およびサンプルホルダを自作することで、柔軟性の高いシステムを構築することができた。サンプルホルダは温度制御ができるようになっており、キャリア注入や輸送の温度依存性を測定できるようにした。

ペンタセンを活性層に用いたFETでは、Off状態とOn状態でのSHG強度分布の大きな変化(Off状態ではドレイン側に集中したSHGが、On状態ではチャンネル全体でフラットな強度分布を示す)を確認することができた。また、Off状態における金電極からペンタセンへの電子注入に関して、初めて光学的手法を用いた観測に成功した。さらに、ポリジアセチレンを用いたFETでは、注入された電荷による新たなSHG信号を確認できた。これは、On状態で注入されたホールがトラップされ、FETのすべての電極をゼロ電位にすることでSHGが確認できるものである。この際、SHG強度

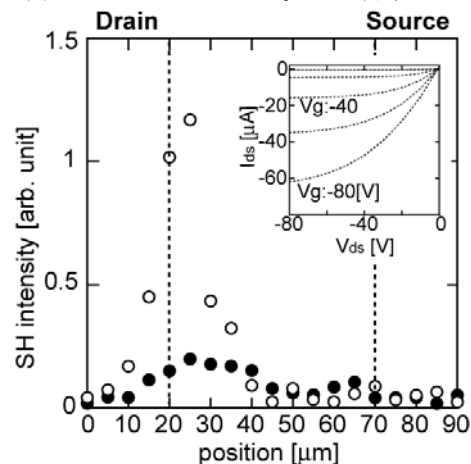


図4 FETのON/OFF変化に伴う、SHG強度分布の変化。OFF状態ではドレイン側に電界が集中している。

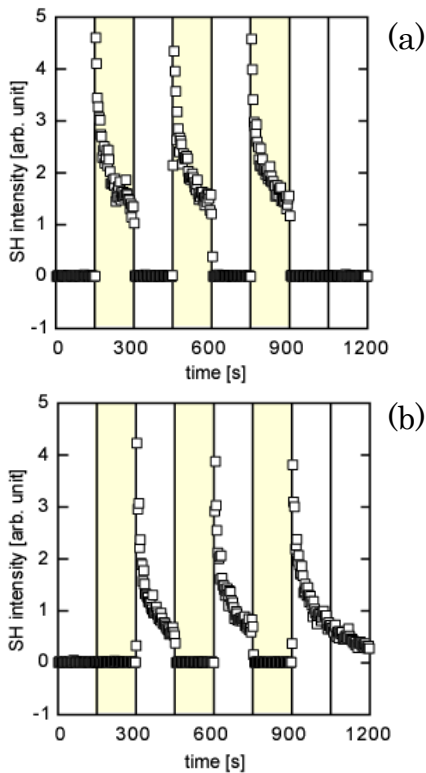


図4 トップコンタクト PDA-FET における、電圧印加に伴う SHG の変化。(a) $V_g=100V$ 、(b) $V_g=100V$ 。

は時間的に減少するため、解析により脱トラップの活性化エネルギーを見積もることができた。

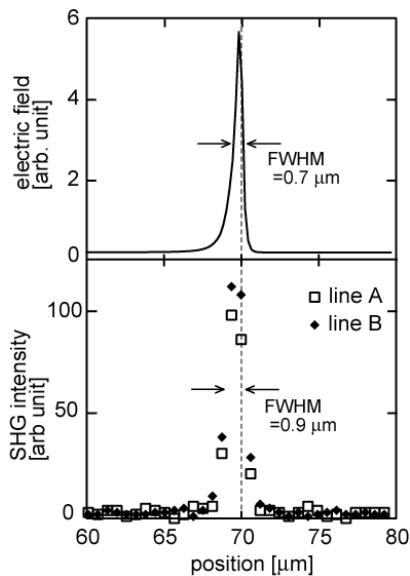


図4 CCD イメージングによる OFF 状態における SHG 強度分布と電界強度分布

「平成19年度」

本年度は昨年度に引き続き、顕微SHG法によるチャンネル部分の電界分布計測を継続するとともに、冷却CCDカメラを用いたSHGシグナルのイメージングおよび、時間分解測定によるデバイス中におけるキャリア挙

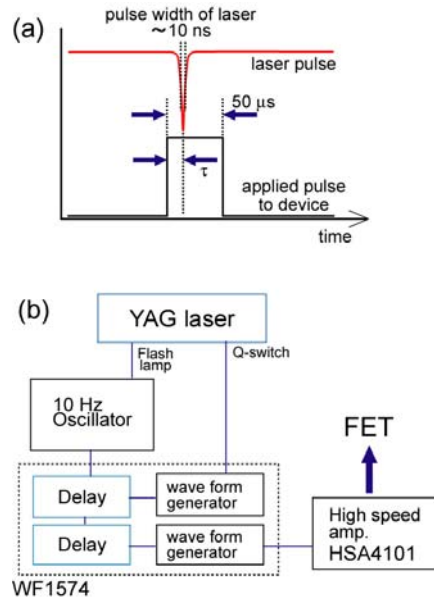


図2 時間分解分光の概略図。(a)レーザと駆動パルスのタイミングチャート (b)接続図

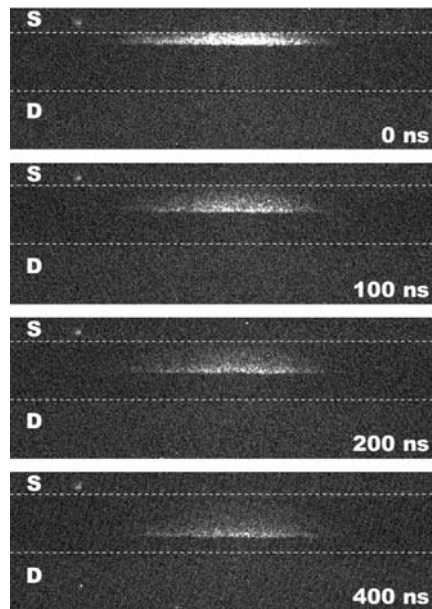


図4 ソース電極への正電圧パルス印加によって観測される、チャンネル部からのSHG像の一例(遅延時間依存性)。この図において、中心部分のみSHG信号が観測されているが、これはこの部分にのみレーザが照射されているためである。遅延時間の増加とともに、SHGの発光位置がドレイン電極側に移動している。

動の直接観測を計画した。まず、CCDカメラによるイメージングに関して、イメージング光学系のセットアップを行い、実際に信号を確認することができた。電界計算からそのシステムの解像度を算出すると、約 $0.5\mu\text{m}$ 程度となり、光学測定においてほぼ限界に近い解像度を実現している。実際に本手法を用いることで、 $1\mu\text{m}$ 以下の分解能で素子内部の電界分布を計測することが可能となった。引き続き、SHGイメージングシステムに時間分解計測を組み込むことで、素子中電界分布の時間的変化が計測可能となるように拡張した。具体的には、信号発生器からのパルス信号とレーザのパルスを正確に同期させ、このタイミングを変化させることで、時間分解計測を実現している。実際の測定において、有機FETにおけるキャリア挙動（キャリア注入直後のキャリアの動き）を約10nsの分解能で観測することに成功した。このような手法でデバイス中のキャリアの動きを直接的に観測した例は皆無であり、非常にインパクトおよび重要度は高い。

「平成20年度」

本年度は昨年度に引き続き、冷却CCDカメラを用いたSHGシグナルのイメージングおよび、時間分解測定によるデバイス中におけるキャリア挙動の直接観測を行った。まず、観測された材料中電界分布の時間発展の様子から、キャリアは $x^2=t$ という関係に従ってチャンネルを輸送されることがわかった。一見すると拡散が支配的と思われるキャリアの時間発展であるが、実際には空間電荷電界によるドリフトが支配的であることが明らかとなり、ここから材料のキャリア移動度を見積もれることを示した。また、金属依存

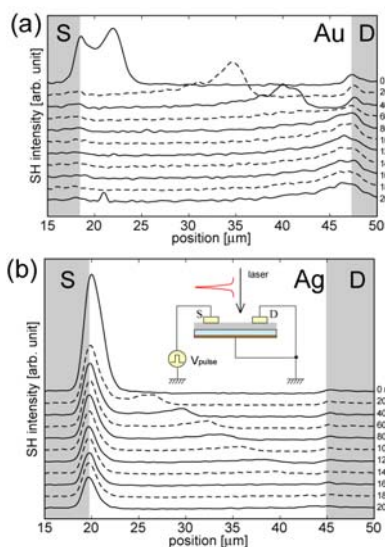


図4 FETチャンネル部におけるSHG強度分布の時間発展。(a)金電極、(b)銀電極を用いた素子。

性と絶縁膜依存性からキャリアの注入と輸送過程それぞれ観測した。例えば、ペンタセンへの注入障壁が大きいと考えられる銀電極を用いた素子において、定常状態でも電極端でSHGが消失せず、電極における電位ドロップの存在を確認することができた。一方、電荷の輸送過程は電極金属によらないことが明らかになった。これは、キャリアの注入と輸送という過程を本手法(SHG)によって分離評価できることを示しており、有機デバイスの動作を議論する上で重要となる知見を得ることができる。また、多層膜から構成されるデバイスにおいて、各層からの信号をスペクトルにより分離できることを示した。さらに、定常状態において観測される電界分布を詳細に検討し、等価回路モデルによりその分布を説明できることを明らかにした。一方、ラマン分光測定からは、電圧印加によりスペクトルの変化を確認し、キャリアの分布と考えることができるチャンネル中のラマン像を得ることに成功した。

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13件)

- ① Y. Shibata, M. Nakao, T. Manaka, E. Lim, and M. Iwamoto, "Probing Electric Field Distribution in Underlayer of an Organic Double-Layer System by Optical Second-Harmonic Generation Measurement", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, pp.021504-1-5 (2009), 査読あり.
- ② T. Manaka, M. Nakao, E. Lim, M. Iwamoto, "Evaluation of carrier velocity using time-resolved optical second harmonic generation measurement", Appl. Phys. Lett., Vol. 92, pp.142106-1-3 (2008), 査読あり.
- ③ T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, "Transient Optical Second-Harmonic Generation Measurement for Monitoring Carrier Injection into Organic Field-Effect Transistors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, pp.1301-1306 (2008), 査読あり.
- ④ T. Manaka, F. Liu, W. Weis, M. Iwamoto, "Diffusionlike electric-field migration in the channel of organic field-effect transistors", Phys. Rev. B Rapid Commun., Vol. 78, pp.121302-1-4 (2008), 査読あり.
- ⑤ D. Yamada, T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Weis, M. Iwamoto, "Injected carrier distribution in a pentacene field

effect transistor probed using optical second harmonic generation", J. Appl. Phys., Vol. 104, pp.074502-1-6 (2008), 査読あり.

⑥ D. Yamada, T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, "Probing of electric field in pentacene using microscopic optical second harmonic generation", J. Appl. Phys., Vol. 103, pp.084118-1-6 (2008), 査読あり.

⑦ E. Lim, T. Manaka, R. Tamura, M. Iwamoto, "Analysis of hysteresis behavior of pentacene field effect transistor characteristics with capacitance-voltage and optical second harmonic generation measurements", J. Appl. Phys., Vol.101(9), pp.94505 (2007), 査読あり.

⑧ T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, " Investigation of pentacene field-effect transistor operation by optical second-harmonic generation", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46 (4B), pp.2687-2691 (2007), 査読あり.

⑨ T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, "Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second-harmonic generation", Nature Photon., Vol. 1, pp.581-584 (2007), 査読あり.

⑩ T. Manaka, M. Nakao, D. Yamada, E. Lim, M. Iwamoto, "Optical second harmonic generation imaging for visualizing in-plane electric field distribution", Opt. Express, Vol. 15(24), pp. 15964-15971 (2007). 査読あり.

⑪ E. Lim, T. Manaka, M. Iwamoto, "Analysis of carrier injection into a pentacene field effect transistor by optical second harmonic generation measurements", J. Appl. Phys., Vol.101(2), pp.24515 (2007), 査読あり.

⑫ T. Manaka, H. Kohn, Y. Ohshima, E. Lim, M. Iwamoto, "Direct observation of trapped carriers in polydiacetylene films by optical second harmonic generation", Appl. Phys. Lett., Vol.90(17), pp.171119-1-3 (2007), 査読あり.

⑬ T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, D. Yamada, M. Iwamoto, " Probing of the electric field distribution in organic field effect transistor channel by microscopic second-harmonic generation", Appl. Phys. Lett., Vol.89(7), pp.72113-1-3 (2006), 査読あり.

[学会発表] (計 4件)

① T. Manaka, M. Nakao, M. Weis and M. Iwamoto, "Effect of electrode metals on injection and transport characteristics in organic field-effect transistors investigated by optical second harmonic generation," 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, SIV-2, December.16 2008

② T. Manaka, M. Nakao, Y. Ohshima, E. Lim, R. Tamura and M. Iwamoto, "Ambipolar injection into pentacene field effect transistor observed by time-resolved optical second harmonic generation imaging," 11th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids, July. 15, 2008, Piechowice, Poland

③ T. Manaka, E. Lim, R. Tamura and M. Iwamoto, "Probing of carrier injection and related phenomena in pentacene field effect transistor by electric field induced optical second harmonic generation measurement", 2008 MRS Spring meeting, 2008, March 27. San Francisco.

④ T. Manaka, H. Kohn, Y. Ohshima, E. Lim, M. Iwamoto, "Carrier injection and trapping in polydiacetylene films studied by optical second harmonic generation", 47th Microsymposium Prague Meeting on Macromolecules(PMM), 2007, July 17, Prague.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1件)

①名称：電界分布又はキャリア分布を高次高調波の強度に基づいて検出する検出装置及びその検出方法

発明者：岩本光正、間中孝彰

種類：特許

番号：特許公開2008-218957

出願年月日：平成19年3月8日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 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・助教

研究者番号：20323800

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし