

機関番号：12608  
 研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19206034  
 研究課題名(和文) MDC・SHG 測定を用いたフレキシブルな界面分子膜の誘電物性評価と量子的形状制御  
 研究課題名(英文) Evaluation of flexible interfacial monolayer on the basis of MDC-SHG measurement and its shape control  
 研究代表者  
 岩本 光正 (IWAMOTO MITSUMASA)  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
 研究者番号：40143664

## 研究成果の概要(和文)：

水面上単分子膜のドメイン可視化システムを構築し、単分子膜の電気四重極子およびキラリティが量子的なドメイン形成に及ぼす影響を、実験的および理論的に明らかにした。また、独自に構築した有機デバイス中のキャリア輸送可視化システムによる評価から、デバイス中のキャリア輸送に関する知見を得た。以上、誘電体物性工学の立場から、主に誘電分極現象に着目して、フレキシブルな有機素子の特性評価をするための工学的手法の確立することができた。

## 研究成果の概要(英文)：

We developed a visualization system of domain formation on a water surface, and the effect of electric quadrupole and chirality on a quantized domain formation has been revealed. Using time-resolved microscopic optical second harmonic generation system for direct visualization of carrier motion, we could analyze the carrier transport mechanism in organic devices. Finally, we could establish the evaluation method for flexible organic devices in terms of the dielectric physics, on focusing dielectric polarization phenomena.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2008年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
年度			
年度			
総計	31,300,000	9,390,000	40,690,000

研究分野：誘電体物性，有機エレクトロニクス

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：マックスウェル変位電流，柔構造有機分子膜，光第2次高調波発生，有機デバイス，キラリティー，単分子膜ドメイン，キャリア伝導，誘電分極

## 1. 研究開始当初の背景

有機高分子絶縁材料の持つフレキシブル性は、電線などの絶縁被覆の要である。最近では、導電性高分子などの開発を背景にして、機能性有機材料のフレキシブル性にも関心が集まっている。また、プラスチック有機デバイスの試作など関連の研究は世界的に活

況である。しかし、大半の研究は固体物理(バンド理論など)を基本としていて、フレキシブルな材料物性を自在に扱うには不十分な状況にある。分子形状の豊富さは独特な有機材料物性の源泉である。たとえば、棒状分子集合体の持つ屈折率異方性は液晶表示素子の要である。しかし、界面に置かれた分子に

は配列状態に規制が加わるため、バルク状態で隠されていた特異な物性（自発分極など）も出現する。すなわち、フレキシブルな有機デバイスの動作機構を理解し、新しい有機材料機能を追及するためには、分子形状の特徴、フレキシブル性、界面で発生する特異的な電気現象を総合的に取り扱う必要がある。けれども、これらに総合的に目を向けた学術的な研究は本格化していない。有機材料のフレキシブル性に関する物理を究め、分子幾何形状に起因して発生する特異的な界面物性を制御し、これを有機電子デバイス物理・工学へと展開してゆくための学術分野の開拓が、国内外で待望されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子形状の特徴と界面分子膜の柔構造性を結ぶ物理の探求を可能とする申請者が開発した MDC（マックスウェル変位電流）と SHG（光第 2 次高調波）の同時測定手法を基本として、柔構造分子膜の物性を誘電分極の立場から評価する手法を探索する。次いで、界面で特異的に発生する双極子エネルギー蓄積効果によって生ずる界面分子膜ドメインの幾何形状や、MW（マックスウェル・ワグナー）効果に基づく電荷蓄積現象などを誘電物理の立場から研究し、フレキシブルな構造をもつ有機電子材料の物理を探索する。具体的には、(i) 分子形状、(ii) フレキシブル性、(iii) 界面誘電分極現象、という 3 つの特異性を念頭に柔構造有機分子膜を総合的に取り上げ、「誘電現象計測による有機ナノ界面のフレキシブル性と界面電気現象との関係の評価」、「有機フレキシブルナノ界面の電子構造と量子的なドメイン形状の制御」、「有機 FET 構造を用いた柔構造分子膜素子の伝導特性評価と有機量子形状効果素子の試作・特性評価」という研究を実施する。ここには、SHG 等の光学的手法による、有機膜の極性構造や有機デバイス内（有機 FET）の電界分布を評価する手法の開拓や、柔構造界面膜の分極に注目した新電子機能発現（双極子エネルギー制御による 2 次元パターン形成、フレキシブルな有機量子形状効果素子）に関する重点的な研究が含まれている。最終的には、誘電体物性工学の立場から、フレキシブルな有機素子の特性評価をするための工学的手法の確立を目的とし、世界的に待望されるこの分野の学術基礎を開拓するものである。

## 3. 研究の方法

(1) 「誘電現象計測による有機ナノ界面のフレキシブル性と界面電気現象との関係の評価」

「柔構造体」という視点から界面有機単分子膜を扱う。自発分極や非線形分極等の誘電

現象が界面で特異的に発生することに着目、この現象をフレキシブル性評価の計測対象とする。オーダパラメータがフレキシブル性の指標になるので、SHG, MDC 等により、その測定をする。また、各種形状分子に適用するため、オーダパラメータの概念を拡張し、評価を行う。研究結果を踏まえ、膜のフレキシブル性とナノ界面電気現象との関係を、オーダパラメータを用いて明らかにする。

(2) 「有機フレキシブルナノ界面の電子構造と量子的なドメイン形状の制御」

有機分子の形状は、界面の電子構造と密接に関係している。棒状、2 鎖型、キラル・ヘリックス構造分子、可変構造分子（光異性化分子）という一連の分子を選び、これらを界面単分子膜として形成し、MDC、SHG の発生の様子から界面の分極構造を決定し、界面電子構造を明らかにする。また、分子幾何形状と分子配向状態に着目し、界面に蓄積される双極子エネルギーを解析、界面に安定に現れるドメイン形状を探索して、フレキシブル性とドメイン形状の関係を明確にする。さらに、外場（電界及び圧力）によるドメイン形状の量子的形状制御を行う。

(3) 「有機 FET 構造を用いた柔構造分子膜素子の伝導特性評価と有機量子形状効果素子の試作・特性評価」

棒状分子、平板上分子、らせん構造分子、幾何構造可変な分子を採用して、MIM、FET 構造素子を試作する。(1) で導入したオーダパラメータを用いて、電極界面構造と分子幾何構造の関係を MDC・SHG で評価し、さらに界面注入特性との関係を明確にする。ついで、顕微 SHG 法により FET 構造素子のチャンネル内電界分布測定を実施し、チャンネル形成プロセスやトラップ電荷の場所、深さを評価する。また、有機 FET の注入キャリアの挙動に着目し、MW 効果に基づく電荷蓄積と輸送現象に着目しながら、誘電物性の立場から FET の動作解析を実施する。さらに、FET 構造の有機量子形状効果素子を試作し、有機膜の柔構造性に起因する素子特性の制御を行う。すなわち、分子幾何構造の光異性化、及び、ドメイン形状の外場による量子的形状制御による素子特性制御を試みる。また、これら素子特性を、注入キャリアがなす静電的現象として解析を行う。

## 4. 研究成果

まず、水面上における有機フレキシブルナノ界面の電子構造と量子的なドメイン形状の制御を目的として、Brewster 角顕微鏡 (BAM) による水面上単分子膜のドメイン可視化システム構築と、この BAM の偏光反射率測定への拡張 (BAR)、および SHG 及び MDC

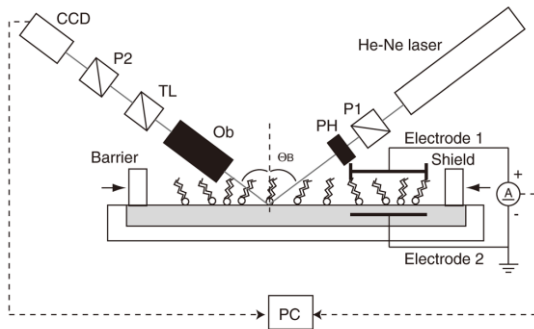


図1 MDC-BAM 同時評価システムの構成図。トラフを圧縮しながら、それぞれの評価を同時にかつリアルタイムに行なうことができる。

測定との同時計測システムの構築を行い、膜構造を総合的に評価できるシステムを完成させた(図1に構築したMDC-BAM同時評価システムの構成図を示す)。

次いで、この装置を用いて、キラル棒状分子(DPPC)からなる単分子膜が、分子のキラル性に依存したドメイン形状を形成することを実験的に確かめた。図2は水面上D-DPPC単分子膜の圧縮過程で観測されるBAM像の変化である。それぞれ、(a) 7.93, (b) 10.3, (c) 11.8, and (d) 13.9 mN/mの各表面圧におけるドメイン形状を示すが、このように圧縮に伴い、ドメイン形状(形および大きさ)が量子的に変化し、また巻き方向が分子のキラル性によって決まることが確かめられた。この現象に関しては、ドメインから発生する電気四重極子密度がそのドメイン形状のキラル依存性に重要な役割を果たすことを理論的に示し、巻き形成に関し

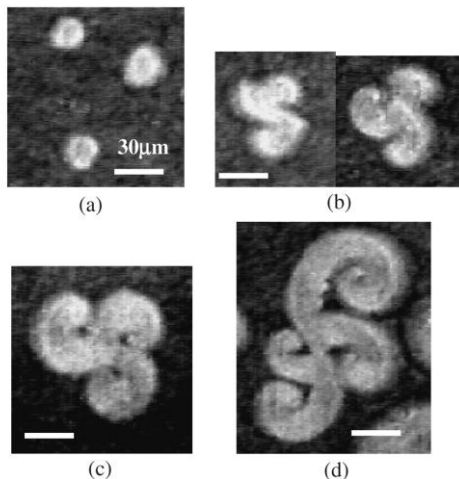


図2 水面上 D-DPPC 単分子膜の圧縮過程で観測される BAM 像。それぞれ、(a) 7.93, (b) 10.3, (c) 11.8, and (d) 13.9 mN/mの各表面圧におけるドメイン形状である。

て説明することに成功した。

さらに、単分子膜において、電荷による静電的な相互作用が膜構造に及ぼす影響について検討した。具体的には、sub phase に含まれるイオンが膜形状(BAMおよび表面圧-専有面積特性で観測)に及ぼす効果を実験的に観測し、これを形状方程式によって説明することに成功した。また、形状方程式を拡張する試みとして、マックスウェル応力を考え、これがドメイン形成に重要な役割を果たしていることを明らかにした。以上のようにして、量子形状制御に向けた基礎的な知見を得ることができた。

さらに、キラル構造を持つ分子膜の構造が、SHGによりどのように評価されるか検討した。具体的には、キラル系からのSHGに関して、包括的な非線形分極に関する表式を導出し、これまで報告されてきた実験結果がどのように説明されるか検討を試みた。なお、導出した式は、エレクトロニクスとバイオロジーを結ぶ懸け橋として役立てられると考えている。

一方、有機FET構造を用いた柔構造分子膜素子の伝導特性評価と有機量子形状効果素子の試作・特性評価を目的として、デバイス中の電界分布を顕微SHG法によって測定するシステムを構築した。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

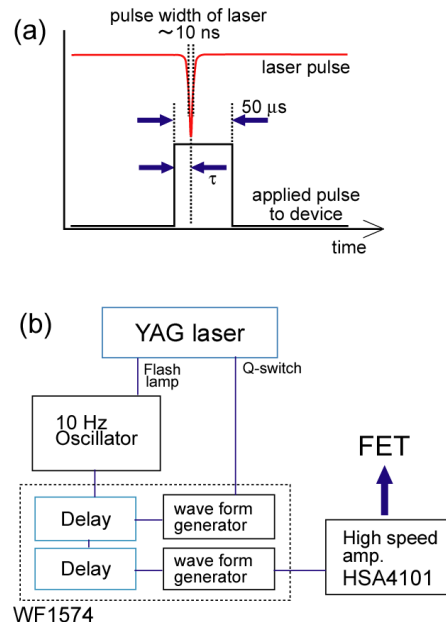


図3 時間分解分光の概略図。(a)レーザーと駆動パルスのタイミングチャート (b)接続図

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。

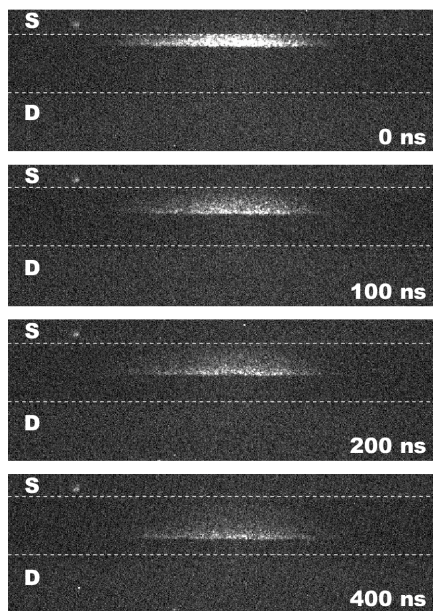


図4 ソース電極への正電圧パルス印加によって観測される、チャンネル部からの SHG 像の一例 (遅延時間依存性)。この図において、中心部分のみ SHG 信号が観測されているが、これはこの部分にのみレーザーが照射されているためである。遅延時間の増加とともに、SHG の発光位置がドレイン電極側に移動している。

次いで、このシステムを時間分解計測が可能となるように拡張し、デバイス中をキャリアが流れる様子を直接観測することに成功した (図3に時間分解分光の概略図を示す)。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。とくに、キャリアそのものに着目するよりも、キャリアが原因となって発生する電界によってもたらされた分極現象に着眼する点が新しく、本研究でこのコンセプトを確立するための道筋が得られた点が本研究の重要な成果である。

また、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、理論的解析から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。さらには、チャンネル中の電界分布の形状からトラップなどの寄与も分離して評価できることなどを示した。定常状態において観測される電界分布についても詳細に検討し、等価回路モデルによりその分布を説明できることを示した。いわゆる界面電荷の輸送機構は、R (抵抗) と C (コンデンサ) からなる梯子型分布回路の充電機構で模擬されるというものである。一方で、材料中のトラップを積極性に制御する試みとして、ナノ粒子を絶縁体表面に分散させ、トラップが特性に及ぼす効果についても検討した。その他にも、インピーダンス分光や電場変調分光法など、SHG や通常の電気的特性評価とは異なる手法による評価をスタートさせ、多角的にデバイスの物理を明らかにするという観点からも研究を進めた。現在、有機 EL や有機太陽電池などの縦型デバイスにおいても SHG 測定を試み、界面における電荷蓄積や内部電界の変化について、Maxwell-Wagner モデルによる解析が適応可能なことを示している。

なお、本研究は前年度応募により、基盤研究 S 「MDC・SHG による誘電現象としての有機薄膜の電子輸送・分極構造評価と素子特性」 (研究期間：2010 年～2014 年) として発展的に継続されている。

## 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 95 件)

- ① D. Taguchi, S. Inoue, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka, M. Iwamoto, “Analysis of Organic Light-Emitting Diode As a Maxwell-Wagner Effect Element by Time-Resolved Optical Second Harmonic Generation Measurement”, Journal of Physical Chemistry Letters, Vol.1, No. 5, pp. 803-807, (2010), 査読有.
- ② T. Yamamoto, T. Manaka and M. Iwamoto, “Electrostatic origin of the Frank elastic energy and anisotropic line tension of the domains in monolayers at the air-water interface”, The European Physical Journal E, Vol. 29, pp.1-8 (2009), 査読有.
- ③ M. Weis, T. Manaka, and M. Iwamoto, “Origin of electric field distribution in organic field-effect transistor:



- Experiment and analysis”, Journal of Applied Physics, Vol. 105, 024505 (2009), 査読有.
- ④ T. Manaka, F. Liu, M. Weis, M. Iwamoto, “Studying Transient Carrier Behaviors in Pentacene Field Effect Transistors Using Visualized Electric Field Migration”, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, 10279-10284 (2009), 査読有.
- ⑤ M. Iwamoto, T. Yamamoto, F. Liu and Z.-C. Ou-Yang, “Shear-induced domain deformation in a tilted lipid monolayer: From circle to ellipse and kinked stripe”, Physical Review E, Vol. 78, p. 051704 [7 pages] (2008), 査読有.
- ⑥ E. Lim, T. Manaka and M. Iwamoto, “Analysis of pentacene field-effect transistor with contact resistance as an element of a Maxwell-Wagner effect system”, Journal of Applied Physics, Vol. 104, p. 054511, (2008), 査読有.
- ⑦ 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), 査読有.
- ⑧ M. Iwamoto, T. Manaka, T. Yamamoto, E. Lim, “Probing motion of electric dipoles and carriers in organic monolayers by Maxwell Displacement Current and optical second harmonic generation”, Thin Solid Films, Vol. 517, 1312-1316 (2008), 査読有.
- ⑨ T. Yamamoto, D. Taguchi, M. Weis, T. Manaka, M. Iwamoto, “Electrostatic Maxwell stress model of the shapes of condensed phase domains in monolayers at the air-water interface”, Journal of Chemical Physics, Vol. 128, 204706 (2008), 査読有.
- ⑩ T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, “Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical secondharmonic generation”, Nature Photonics, Vol. 1, Issue 10, p. 581, (2007), 査読有.
- [学会発表] (計 104 件)
- ① M. Iwamoto, T. Manaka, M. Weis, D. Taguchi, “Probing and modeling of interfacial carrier motion in organic devices by optical second harmonic generation”, The 37th International Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces (PCSI-37), 2010年1月13日, (Santa Fe, USA).
- ② T. Manaka, S. Kawashima, Y. Tanaka, M. Iwamoto, “Microscopic Raman and SHG Imaging for Studying Carrier and Electric Field Distribution in Organic Field-Effect Transistors”, India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJWBME2009), 2009年12月18日, (Delhi, India).
- ③ M. Iwamoto, “Probing and modeling of carrier motion in organic materials by optical second harmonic generation and Maxwell’s displacement current”, 3rd International Advanced School: Molecular Switching and Functional Materials, 2009年10月27日, (Rennes, France) .
- ④ M. Iwamoto, “Probing and Modeling of Carrier Motion in Organic Field Effect Transistors by Optical Second Harmonic Generation”, International Meeting on Frontiers of Physics (IMFP2009), 6PL02, 2009年1月15日, (Awana Genting, Malaysia) .
- ⑤ M. Iwamoto, “Probing and modeling of carrier transport in organic transistor by optical second-harmonic generation” 11th International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids, IL-09, 2008年7月15日, (Piechowice, Poland) .
- ⑥ M. Iwamoto, T. Manaka, and T. Yamamoto and Takahiro Aida, “Probing and modeling two-dimensional shape of monolayers at the air water interface”, 11th European Conference on Organized Films, L-28, 2008年7月11日, (Potsdam, Germany) .
- ⑦ M. Iwamoto, T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, “Direct Probing of Surface Polarization in Organic Molecular Films by Maxwell-Displacement current and Electric Field Induced Optical Second Harmonics Generation”, American Chemical Society 234th National Meeting, COLL-0451, 2007年8月22日, (Boston, USA) .
- [図書] (計 5 件)
- ① M. Iwamoto, T. Manaka, E. Lim, “Surface Second Harmonic Generation and

Sum-Frequency Generation “,  
Encyclopedia of Applied Spectroscopy  
(Ed. D.L. Andrews), Wiley-VCH, Germany,  
pp. 817-832, 2009.

- ② 岩本光正、工藤一浩、小野田光宣、杉村明彦、間中孝彰他、柔構造有機エレクトロニクス（分担著書），電気学会編，オーム社，2007. 25頁

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩本 光正 (IWAMOTO MITSUMASA)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：40143664

### (2) 研究分担者

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

野口 裕 (NOGUCHI YUTAKA)  
千葉大学・先進科学研究教育センター  
・助教  
研究者番号：20399538