

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608  
 研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21686029  
 研究課題名（和文） SHG - ラマン分光による有機 FET 中の電界・電荷イメージングと素子動作モデル  
 研究課題名（英文） SHG and Raman imaging for the electric field and carrier distribution and device model.  
 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

## 研究成果の概要（和文）：

有機デバイス进行评估する新規な手法として、時間分解顕微 SHG 分光法により電界分布の過渡変化を、ラマン分光・電荷変調分光法より電荷分布をイメージングする手法を開発した。過渡的な電荷輸送については、絶縁膜依存性を実験的に評価し、デバイスシミュレーションにより理論的に見積もることで、トラップによる影響を検討した。また、それぞれの評価法で見積もられた電界分布と電荷分布から、これらの相補性について検討した。

## 研究成果の概要（英文）：

As novel evaluation tools for the organic devices, time-resolved microscopic SHG and charge modulated spectroscopy measurements are developed for imaging the electric field and carrier distribution. Effect of carrier traps on transient carrier transport was studied from experimentally and theoretically. Further complementary study of the electric field and carrier distribution was performed to discuss the mobility distribution.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2010 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	17,700,000	5,310,000	23,010,000

## 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、電荷変調分光

## 1. 研究開始当初の背景

近年、柔軟性や塗布法による素子作製の容易さなど、無機材料には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。しかし有機材料の電子物性という視点から過去の研究を眺めると、無機半導体素子が黎明期にあった 1950 年代には、すでに有機結晶の半導体的性質が

研究されていた。その後も有機結晶についての基礎研究が進められる一方、電子素子作製に関する研究も少しずつ続けられてきた。ただ、実用化を視野に入れたデバイス研究が爆発的な増大を見せているのは、ここ最近のことである。このような中、有機 EL 素子は実際に実用化され、有機 FET や太陽電池が次なる実用化のターゲットと目されている。し

かし現状では、素子の動作機構解明に繋がる基礎的研究よりも、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優先されている感が否めない。

これまで、このような基礎的研究が乏しかった一因には、有機デバイスに対する認識のズレがある。例えば、多くの有機半導体はドーピングしない状態で用いられ、注入するキャリアにより両極性動作が容易に観測される。無機半導体では素子全体が熱平衡にあり、フェルミディラック分布に従ってホールおよび電子密度が決定されるが、有機半導体において系全体が熱平衡にあるとは断言できない。このよう違いにもかかわらず、現状では無機半導体理論が有機物に対してもそのまま流用されている。有機物は本来キャリア密度が小さく、バンドギャップも比較的広いため、半導体というよりは絶縁体に近い。有機デバイスでは、その無機半導体とは異なるキャリア挙動を考慮した、最適なデバイスモデルや測定法を提案することが、動作機構の解明、ひいては有機物本来の性質を生かした素子実現に繋がることは疑う余地がない。

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として考えるよりも、誘電体としての立場からアプローチすることを考えた。そのため、有機物を特徴づける性質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。多くの有機半導体は電子が多いため分極しやすく、分極には分子に関する多くの情報が含まれている。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と、Maxwell-Wagner効果を基礎とする素子モデルを提案、その上で、これらを発展させた時間分解計測を推進し、有機FETにおける電界分布の動的評価に初めて成功した。

## 2. 研究の目的

これまでの方法は、いずれも材料中に電界によって誘起された分極を通して、材料中の電界を評価したものである。分極を形成する要因は電界に限らず、キャリアが材料中を輸送される際には周囲に分極場（ポーラロン）を形成する。ラマン分光や吸収分光は電荷と分子の相互作用を通して、キャリアによる分極を捉えられるため、これらを組み合わせることで、材料中の分極を通して素子中の電子およびホール密度像、電界分布像を動的に観測可能であると考えたことが、本研究を計画するに至った経緯である。

本研究では、顕微SHGイメージングとラマン・電荷変調イメージングという光学的手法を相互に組み合わせることで評価されるデバイス中の分極から、有機トランジスタにおけるキャリア密度( $n_h, n_e$ )分布、電界( $E$ )

分布さらには移動度( $\mu$ )の情報を引き出し、正負キャリアの注入、蓄積および輸送過程を解析する。さらにインピーダンス分光などの電気的手法から得られる知見をもとに、我々が提案するデバイスモデル(Maxwell-Wagnerモデル)を検討・修正し、デバイスの動作機構解明に繋げることを目的とする。具体的には、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ていく。

電流は電荷密度( $en$ )、移動度( $\mu$ )、電界( $E$ )の積で表現できる。これらを光学的手法で系統的に評価することが、本提案の目指すところである。実際に扱うデバイスとしては横型の有機トランジスタ(FET)を用い、チャンネル部分からのSHG信号とラマン信号を可視化した上でその時間発展を観測する。SHG信号は電界によって誘起されるため電界強度に依存する。一方、ラマン測定によって観測される分極は、電荷と分子の相互作用によって誘起されるため、電荷密度を反映したものとなる。また本研究では、電気的手法としてインピーダンス分光を併用する。インピーダンス分光は、デバイスを等価的な線形回路に見立て、複素誘電率の周波数依特性からそれぞれの回路パラメータを抽出する手法であり、その等価回路は、Maxwell-Wagnerモデルを出発点とする等価回路に還元できる。Maxwell-Wagner効果は、異なった誘電率( $\epsilon$ )・導電率( $\sigma$ )を持つ物質界面に電荷が蓄積される現象を表し、時間分解顕微SHGイメージングは注入(蓄積)および輸送に係る時間を直接観測することができるため、Maxwell-Wagnerモデルと対応させることで、最適なデバイスモデルを提案が可能となる。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず光学的手法である時間分解顕微SHGイメージングおよびラマン・電荷変調イメージングによりデバイス中の電界分布、電子・ホール密度分布を独立に可視化する。その上で、電気的手法であるインピーダンス分光を相互に組み合わせることで、我々が提案するMaxwell-Wagnerモデルとの整合性を検討していく。これらの結果を踏まえて、トラップの微視的な起源と界面修飾によるその制御を通じて、トラップを含めた最適なデバイスモデルの構築と検証をすることで、有機デバイスの動作機構解明を目指す。まず、時間分解顕微ラマン・電荷変調イメージングの測定系立ち上げと、量子化学計算による荷電状態のスペクトル予測を試みる。次いで、インピーダンス分光の実施、Maxwell-Wagnerモデルの修正をはじめとして、ラマン分光・電荷変調分光法による分子集合体中におけるキャリア挙動の微視的理解を試み、最終的にはトラップを考慮した

デバイスモデルの構築を通して、有機デバイスの動作機構解明につなげていく計画である。

#### 4. 研究成果

##### 「ラマンイメージング測定」

まず有機 FET 用顕微ラマンイメージング測定系の立ち上げ、測定を行った。顕微ラマンイメージングは長焦点の顕微鏡対物レンズを用い、斜射照明系でチャンネル部のラマン散乱をイメージングするものである。ラマン信号は非常に微弱であるため、検出系については高感度冷却 CCD を用いてラマン信号を直接画像化した。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、キャリア分布の温度依存性を測定できるようにした。

実際にラマンイメージングを評価したところ、キャリア注入によって散乱強度が変化し、実際の FET 動作に伴ってキャリアの分布が変化する様子を捉えることに成功した。図 1 にその様子を示す。ここでは光励起キャリアの影響を抑えるために励起光を 785nm のレーザを用いた。図において、45 $\mu\text{m}$  から 90 $\mu\text{m}$  がチャンネル部分に相当する。ソース電極側に着目すると、電圧印加にかかわらずラマン強度の変化は確認されてない。これは、ゲートソース間が同電位であり、キャリアがほとんど蓄積していないことを意味している。一方、ドレイン側では、正電圧印加時に大きく変化が観測されている。これは、正電圧においてドレイン側からホールが注入され、それがソース側に流れていることを示している。

##### 「CMS イメージング測定系の立ち上げ」

現段階ではラマン散乱が発光過程と区別が困難であるということと、その強度変化する原因が特定できていない。そこで、材料の吸収スペクトルを直接評価する電荷変調分光法を検討した。

有機デバイスに用いられる、いわゆる有機半導体材料は、通常キャリア密度が低く、絶縁体的な振る舞いをする。このような材料に

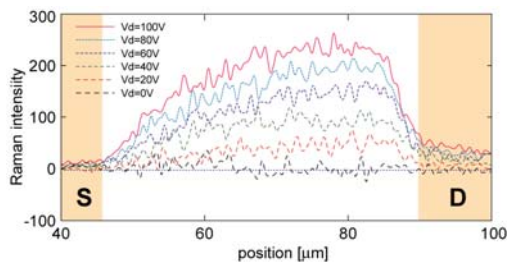


図 1 ペンタセン FET で観測されるラマンイメージのドレイン電圧変化

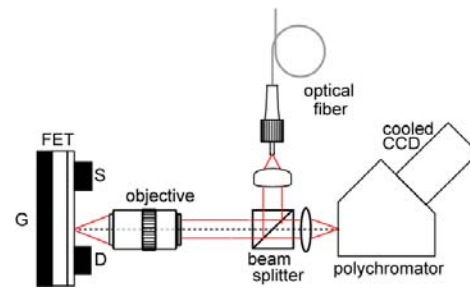


図 2 本実験で用いた CMS 測定系

電荷が注入されると、その電荷は材料にとって過剰なものとなる。言い換えると、材料に注入された電荷が、1つ、あるいはいくつかの分子に局在していると仮定すると、デバイス動作時の電荷注入状態というのは、分子自身がアニオンまたはカチオンといった荷電状態に相当すると考えられる。そのような荷電状態においては、中性状態と比較して分子構造やエネルギー準位が異なってくることが予想される。つまり、電荷注入により、光学的には吸収スペクトルや屈折率の変化が期待され、逆に、これらの光学的変化を捉えることで、キャリア注入の情報が得られると考えたのが、電荷変調分光 (CMS) イメージングである。

図 2 に実際の CMS スペクトル測定系を示す。スペクトル測定時には、分光器と冷却 CCD カメラを組み合わせ、またイメージング測定時には、分光器に代わりに干渉フィルターを用いて特定の波長における変調量をイメージングした。スペクトル測定に関しては、電界印加時のスペクトルと印加しない時のスペクトルの差分を測定し、これを繰り返すことで S/N 比を上げ、最終的な変調スペクトルを得た。図 3 に実際にペンタセン FET で得られた CMS 変調スペクトルを示す。ここでは、SiO<sub>2</sub> 絶縁膜 100 nm にペンタセン 30 nm を蒸着したトップコンタクト方の FET に V<sub>g</sub> = -40V を印加した時の変調スペクトルを示してある。

続いて、FET 動作に伴う、チャンネル間の強度イメージングについて検討する。

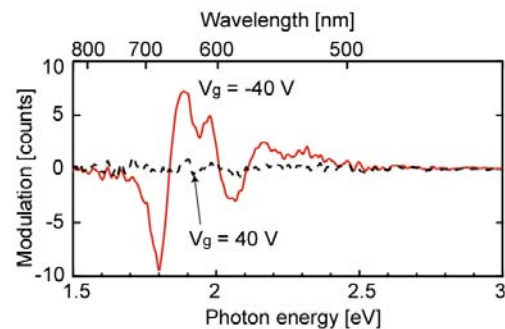


図 3 ペンタセン FET における CMS スペクトル

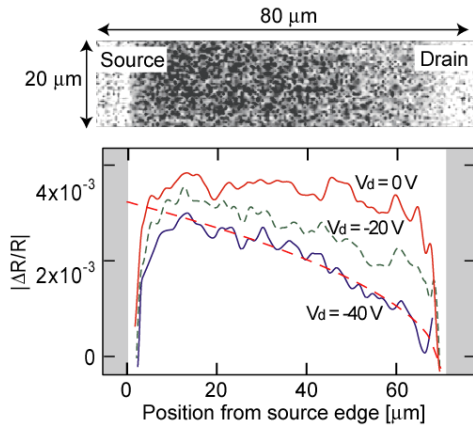


図4  $V_g = -40V$ 、 $V_d = -40V$  における CMS イメージング (上図) と、各  $V_d$  における強度分布。

図4に実際に得られた CMS イメージと、この CMS イメージから得られるチャンネル間の信号分布を示した。ここでは、ゲート電圧を固定し、ドレイン電圧を徐々に変化させたときの信号強度変化を示してある。まず、 $V_g = -40V$ 、 $V_d = 0V$  の条件においては、チャンネル間で一般的な信号分布になっていることが確認できる。これは、負のゲート電圧でキャリア蓄積状態となり、ソース - ドレイン電圧が印加されていないために、チャンネル間で一般的なキャリア分布となっているためと理解できる。徐々に、ドレイン電圧を増加すると、ドレイン側の信号強度が減少していく様子が確認できる。デバイス動作時には、ソース側からドレイン側に向かって、キャリア密度が単調に減少していくため、CMS で観測された信号分布を定性的に説明できるものと考えられる。

チャンネル中を流れる電流は、蓄積キャリア量が  $C_g V(x)$  であることを考慮すると、以下のように表される。

$$I = en\mu E = C_g V(x) \frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

チャンネル中の任意の点において電流連続の式が成立するため、電流が一定としてこれを解くと、 $V(x)$  として以下の解が得られる。

$$V(x) = V_0 \sqrt{1 - \frac{x}{L}}$$

ここで、 $L$  はチャンネル長、 $x=0$  がソース端である。この式では、 $V_d$  の効果および閾値電圧を無視しているが、 $V_d = V_g = -40V$  の分布と良く合っている様子が図4からも確認できる。

#### 「トラップによるキャリア輸送」

素子中における電界分布の時間的変化には、キャリアの輸送過程に関する重要な情報が含まれている。そこで、異なる絶縁膜を用いた時に観測される、電界分布の時間的変化の違いをキャリアトラップという観点から

検討した。実験としては  $SiO_2$  絶縁膜を PMMA により被覆した場合と、しない場合とで比較した。

図5に、(a) PMMA および(b)  $SiO_2$  絶縁膜を用いた FET において、ソース電極への正電圧パルス印加において観測される電界強度分布の時間発展の様子を示した。この図では、チャンネル方向の電界強度分布のみを示している。図からわかるように、異なる絶縁膜を用いることで、輸送過程に大きな違いが現れる。すなわち、 $SiO_2$  を用いた素子ではキャリアの移動速度が速く、かつ平坦な強度分布となっている。一方、PMMA を用いた素子では、 $SiO_2$  を用いた素子と比較してキャリアの移動速度が遅く、キャリアの先端において鋭い SHG ピークが観測されている。

続いて、トラップの効果から別角度から検討するために、前もってキャリアを蓄積させ、トラップを埋めた状態からのパルス印加に伴う電界強度分布の時間発展を検討した。ここでは、ソース電極へのパルス印加前に、 $-60V$  のゲート電圧を印加しておき、その後  $60V$  のソースパルス印加した。図5は PMMA 絶縁膜を用いた FET への通常のパルス印加と、ソース電圧印加前にゲートバイアスを加え、トラップを埋めた状態からソース電圧パルス印加した場合の電界強度分布を示している。図からわかるように、トラップを埋めた状態からのパルス印加では、通常の PMMA 基板で観測されるようなキャリアシート先端での鋭い電界ピークが観測されず、 $SiO_2$  絶縁膜 FET のようなフラットな電界分布が確認された。さらには、これも  $SiO_2$  素子と同じく、キャリアの伝搬速度が PMMA 素

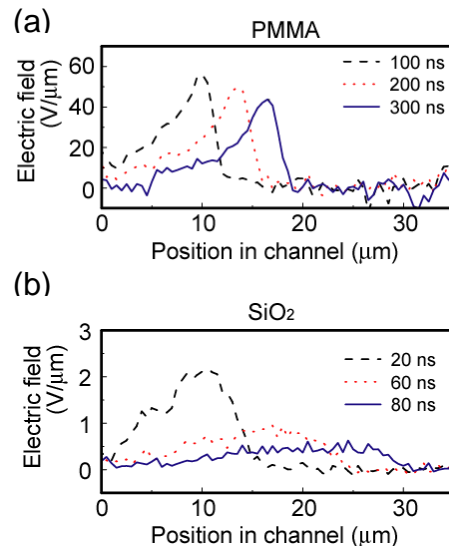


図5 (a) PMMA および(b)  $SiO_2$  絶縁膜を用いた FET においてソース電極への負電圧パルス印加において観測される電界強度分布の時間発展。



子と比較して、速くなっている。これらのことは、キャリアの輸送中にトラップを埋めていくような過程が存在することで、キャリアシートの先端で電界強度の集中が起きることを支持するものであると言える。

#### 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12件)

F. Liu, J. Lin, T. Manaka, M. Iwamoto, "Modeling carrier transport and electric field evolution in Gaussian disordered organic field-effect transistors", J. Appl. Phys., 109(10), 104512, (2011). (査読有)

Y. Tanaka, T. Manaka, M. Iwamoto, "Study of trap-filling effect on transient carrier transport in pentacene field effect transistors by time-resolved optical second harmonic generation", Chem. Phys. Lett., 507(1-3), 195-198, (2011). (査読有)

T. Manaka, S. Kawashima, M. Iwamoto, "Evaluation of Carrier Density in Organic Field-Effect Transistor by Charge Modulated Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 50(4), 04DK12, (2011). (査読有)

H. Satou, Y. Ohshima, H. Kohn, T. Manaka, M. Iwamoto, "Direct observation of space charge field in tetracene field-effect transistor using time-resolved microscopic optical second harmonic generation", J. Appl. Phys., 109(5), 054506, (2011). (査読有)

T. Manaka, S. Kawashima, M. Iwamoto "Charge modulated reflectance topography for probing in-plane carrier distribution in pentacene field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., Vol. 97, Article No. 113302 (3 pages), (2010). (査読有)

T. Manaka, F. Liu, M. Weis, M. Iwamoto, "Influence of traps on transient electric field and mobility evaluation in organic field-effect transistors", J. Appl. Phys., Vol. 107, Article No. 043712 (7 pages), (2010). (査読有)

T. Manaka, M. Nakao, F. Liu, M. Weis, M. Iwamoto, "Electron injection into pentacene field-effect transistor observed by time-resolved optical second harmonic generation Imaging", Japanese J. Appl. Phys., Vol. 49, Article No. 04DK05 (4 pages), (2010). (査読有)

M. Weis, J. Lin, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, "Insight into the contact resistance problem by direct probing of the potential drop in organic field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., 97(26), 263304, (2010). (査読有)

T. Manaka, F. Liu, M. Weis, M. Iwamoto, "Mobility measurement based on visualized electric field migration in organic field-effect transistors", Appl. Phys. Express, Vol. 2, Article No. 061501 (3 pages), (2009). (査読有)

Y. Shibata, M. Nakao, T. Manaka, E. Lim, M. Iwamoto, "Probing electric field distribution in underlayer of an organic double-layer system by optical second-harmonic generation measurement", Japanese J. Appl. Phys., Vol. 48, Article No. 021504 (5 pages), (2009). (査読有)

S. Yoshita, R. Tamura, D. Taguchi, M. Weis, E. Lim, T. Manaka, M. Iwamoto, "Displacement current analysis of carrier behavior in pentacene field effect transistor with poly(vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene) gate insulator", J. Appl. Phys., Vol. 106, Article No. 024505 (4 pages), (2009). (査読有)

M. Nakao, T. Manaka, M. Weis, E. Lim, M. Iwamoto, "Probing carrier injection into pentacene field effect transistor by time-resolved microscopic optical second harmonic generation measurement", J. Appl. Phys., Vol. 106, Article No. 014511 (5 pages), (2009). (査読有)

[学会発表](計4件)

間中孝彰, 川島 啓, 田中康之, 岩本光正, "電荷変調分光法・光第2次高調波発生法による有機FETの動作解析", 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2011年4月15日、産総研九州センター

間中孝彰, 岩本光正, "光学的手法でみる有機デバイス中のキャリアダイナミクス", 薄膜材料デバイス研究会, 2010年11月9日、なら100年会館

間中孝彰, 岩本光正, "有機FETにおけるキャリアダイナミクス", 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2010年1月12日、機械振興会館

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、インド、デリー

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・准教授

研究者番号：20323800