様　式　C－１９、F－１９－１、Z－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

# 科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２９ 年　 ６ 月　 ８ 日現在

機関番号：２４４０２
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2014～2016
課題番号：２６６２０２０７

研究課題名（和文）分光及びESR技術の併用による有機FETの動作ダイナミクス観測の実現

研究課題名（英文）Implementation of spectroscopic and ESR monitoring of operating dynamics in organic FETs

研究代表者
鐘本　勝一（KANEMOTO, Katsuichi）

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：４０３３６７５６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本申請では、これまで申請者が培ってきた、素子動作と分光またはESRの融合技術を活用し、有機FETが動作する際のキャリヤやトラップのダイナミクスを直接計測する技術の開発に挑んだ。有機FETとしては、ポリマーを絶縁体に用いたFETや、ポリマー電解質を絶縁体とした電気二重層型FETを対象とした。分光計測を行った結果、両試料ともにキャリヤ信号の計測に成功した。そのキャリヤ信号の観測位置特定を経て、キャリヤ信号が単独に観測されるエネルギー位置において、ゲート電圧印加と同期させた時間分解分光計測を実施した。その結果、ゲート電圧印加後キャリヤ信号が約2.9msの時定数で成長する様子を実測することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this research, we attempted to implement monitoring methods of dynamics of mobile and trapped carriers in organic field effect transistors (OFETs) under operation from spectroscopic or electron spin resonance (ESR) techniques. We employed OFETs with polymer insulating layers or electric double layer-type OFETs with polymer electrolyte insulators as target FETs. As results of spectroscopic measurements, we succeeded in detection of carrier signals from both types of OFETs. We specified an appropriate photon energy point for detection of carrier absorption signals and performed time-resolved spectroscopic measurements of carrier- generation and decay processes by synchronizing with application of gate bias. As a result, we succeeded in monitoring the dynamical process of carriers and were able to determine the time constant of carrier generation as 2.9 ms.

研究分野：物性物理学

キーワード：有機FET　分光　ダイナミクス

## １．研究開始当初の背景

近年有機デバイスの開発競争が世界規模で激しく展開されている。中でも、フレキシブル素子を実現させるオール有機物質での軽量化システムを達成する上で鍵を握るのは、スイッチング機能を付与する有機トランジスタである。最近、合成技術の発達により、安定かつ高い FET 動作性能を示す有機物質が開発され、進展が加速している。その意味でこれからは、無機物質にも匹敵できる高安定かつ高性能な実用レベルの FET 素子の開発が求められる。その実現には、FET 素子を、単に電気的な素子特性評価に限定せず、分子レベルの視点に立った情報も加え、総合的に評価することが必要である。これまで、FET 動作によって発生するキャリヤの情報が、分光や ESR で引き出せうることは確認されているものの、FET 駆動とリンクさせて、動作過程のダイナミクスを直接再現できた例は無い。申請者は、近年、有機半導体のデバイス物性を、分光と融合させて *in situ* に評価する研究に取り組み、新しい結果を報告してきた。本申請では、その技術を有機 FET に新たに展開し、動作ダイナミクス計測に挑む。

## ２．研究の目的

本申請では、これまで申請者が培ってきた、素子動作と分光、または ESR の融合技術を活用することで、有機 FET が動作する際のキャリヤやトラップのダイナミクスを直接計測する技術の開発に挑む。その実現を経て、素子動作の問題点をピンポイントに抽出し、素子開発にフィードバックすることをねらいとした。具体的な目的は以下となる。

(1) 開発する方法の汎用化を想定するため、代表的な分子性半導体を対象に、安定な FET 特性を与える系を模索する。通常の FET 系のみならず、電気二重層型トランジスタも対象とする。

(2) FET 素子に対して Gate 電圧を印加し、誘起されるキャリヤの電子スピンについて、ESR による測定を試みる。

(3) FET 素子に対して Gate 電圧を印加し、誘起されるキャリヤの分光信号について、その測定を試みる。特に、これまでキャリヤの信号と想定される分光スペクトルについて、その起源が明確ではなかった。そのためスペクトルの起源ついても調べる。その素子に対して、電圧印加と同期させた計測を実施し、キャリヤ生成を分光信号から直接観測することを試みる。

## ３．研究の方法

有機 FET としては、酸化シリコンを絶縁体に用いたものをプロトタイプとし、ポリマーを絶縁体に用いた FET や、ポリマー電解質を絶縁体とした電気二重層型 FET の作成にも取り組んだ。絶縁体ポリマーとしては PMMA を用いた。電気二重層型の場合は、ポリマー電解質(polyethylene oxide と $LiClO_4$)を用いた。素子構造としては、Au/半有機導体層/絶縁層/Au のボトムコンタクト-トップゲート構造を採用した。分光計測では、変調したゲート電圧を印加した際の透過プローブ光の変化を、ロックインアンプ、又はオシロスコープで計測した。作成した分光計測システムの概略図を図 1 に示す。

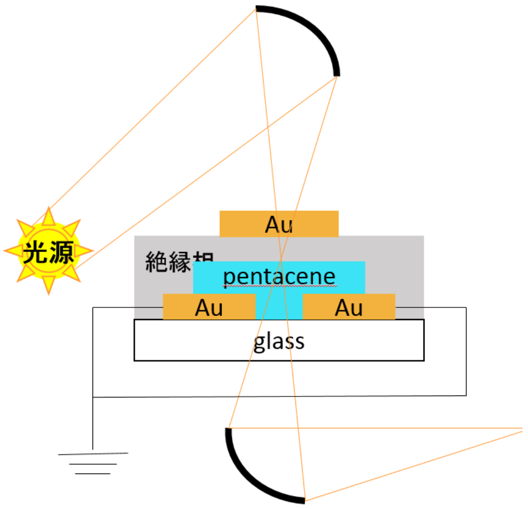


図１作成した分光計測システム

## ４．研究成果

(1) FET の作成

FET は、$SiO_2$、PMMA を絶縁体としたものを作成し、良好な特性を得た。また、ポリマー電解質を絶縁層とした電気二重層型 FET についても良好な特性を得た。有機半導体としては主としてペンタセンを用いた。PMMA 絶縁体の素子について、得られた典型的な FET 特性を図 2 に示す。

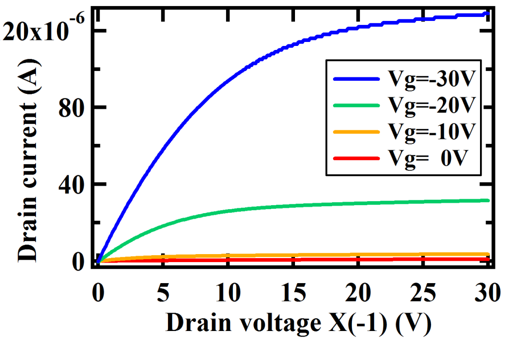


図２PMMA 絶縁体の素子について得られた典型的な FET 特性

(2) Gate 電圧印加の ESR 測定

これまでゲート電圧印加の ESR について報告されてきたが、その場合、ゲート印加前のバックグラウンド信号を差し引くために、ゲート電圧印加前後で ESR 信号を比較する方法がとられていた。この研究では、ゲート電圧に直接同期させ、発生キャリヤのみを計測する信号計測システムも構築した。(1)に掲げた

FET 動作を示す素子に対して、ESR 測定を行った。しかしながら、室温では信号が得られなかった。その原因として、ゲート電圧印加では、界面のチャネル層にキャリヤが誘起されるが、そのスピン緩和時間が短いことが原因と予想した。そのため、低温での測定も試みた結果、5K 付近において、キャリヤに起因すると思われる信号の計測に成功した。しかしながら、一旦キャリヤ信号が生成した後に、ゲート電圧印加を無くしても信号が残存していた。そのため、その信号はゲートバイアスで発生したトラップキャリヤの信号であると結論した。その後、試料の膜厚調整や、印加電圧を高めたりしたものについても測定を試みたが、成功には至らなかった。インピーダンス計測でもキャリヤ発生を示唆している状態であったため、原因については不明であった。

(3) Gate 電圧印加の分光測定

最近、FET 測定と分光を融合させた実験がいくらか報告され、その際、信号の解釈が明確でないことが多いため、着実にキャリヤといえる信号の実測に力を入れた。特に電場由来の信号についての扱いを確固とするため、キャリヤ発生が確実なダイオードにおいて計測を行った。その結果、誘起される分光信号には、注入キャリヤによる信号のみならず、電圧印加に伴われる Stark 信号が重なり、さらにその信号が電圧とともに強度変化することがわかった。これは、FET 素子内の電場環境を計測するのに有益な情報であった。

PMMA を絶縁体としたペンタセン FET、およびポリマー電解質を絶縁層とした電気二重層型ペンタセン FET についてゲート電圧印加による分光信号測定を行った。その結果、両試料ともに信号が得られた。図３に、電気二重層型ペンタセン FET における結果を示す。

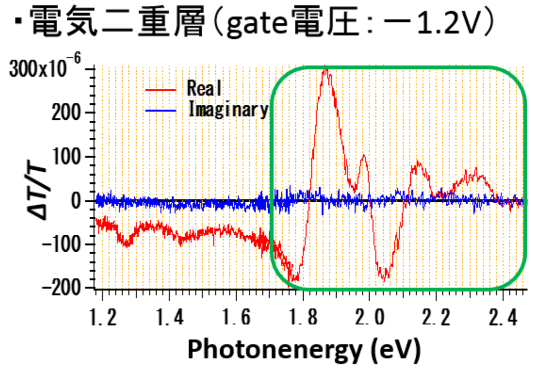


図 3 電気二重層型ペンタセン FET で得られたゲート電圧誘起分光信号

1.8eV 以上のスペクトル構造と類似したものはこれまでも報告されており、定常吸収スペクトルの０次と、Stark 信号に由来する１次微分の足し合わせで解析されている。本実験では、近赤外領域の約 1.2eV まで測定範囲を拡張し、ゲート電圧誘起の吸収ピーク信号を 1.27eV で観測した。その近赤外信号についてはこれまで報告がなかった。この完成素子とは別に、正しく動作しない未完成な FET についても測定を行った。その場合、同様に、定常吸収スペクトルの０次と１次微分の信号が観測されたが、完成素子とは違い、その両成分は異なるロックイン位相として観測された。それは、両成分の電圧印加に対する応答速度の違いを表している。また、０次成分については近赤外の信号を伴って観測された。

これらの結果より、FET で観測されるスペクトルの起源として以下のように結論した。近赤外で観測される吸収成分は、ゲート電圧印加前では観測されないためゲート電圧で発生するキャリヤの吸収信号である。また、吸収の０次成分は、元の吸収信号の bleaching 信号と同定される。実際に、ゲート誘起キャリヤ信号と０次信号は逆位相の信号であったためその解釈と合致する。また１次微分信号は Stark 信号に由来するが、それはゲートバイアス印加により発生する電場によって誘起されている。そのため発生キャリヤとは直接関与しない。しかしながら、完成素子では０次と１次微分信号が同位相で観測される。これは、電圧印加による電場生成の後、キャリヤがほぼ同時に発生することを意味している。以上の結論を経て、キャリヤの吸収位置である 1.27eV にてゲートバイアス印加の時間分解分光計測を行った。その結果を図４に示す。

その結果、ゲート電圧印加後、キャリヤ信号が 2.9 ms の時定数で成長する様子を実測することに成功した。その信号はゲート off でも近い時定数で減衰することがわかった。このことから、電気二重層 FET では、キャリヤはその時定数で応答し、それが FET の応答時定数を決めていると推定された。この計測は本研究の目標課題であり、それが成功したことを意味する。

以上、得られた研究成果をまとめた。明確な成果が得られたものの、計測システムの構築と最適素子の作成に多くの時間を要したため、論文としての報告が十分にできなかった。そのため、現在、その論文の準備中である。

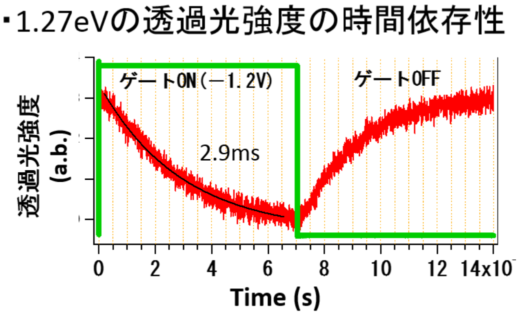


図４ 電気二重層型ペンタセン FET に対して 1.27eV にて得られたゲートバイアス印加の時間分解分光計測の結果

## 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　3 件）
① Katsuichi Kanemoto, Takahiro Takahashi, and Hideki Hashimoto, ”Determining internal screening electric field of working polymer light emitting diodes”, Applied Physics Letters 109, 013301 (5pages) (2016)., 査読有 doi.org/10.1063/1.4955126
② Takahiro Takahashi, Katsuichi Kanemoto, “Spectroscopic Observation of Triplet Exciton Dynamics during Operation in Polymer Light Emitting Diodes” Molecular Crystals and Liquid Crystals, 629, pp.224-228 (2016). 査読有, doi.org/10.1080/15421406.2015.1095834
③ Takahiro Takahashi, Katsuichi Kanemoto, Mariko Kanenobu, Yuta Okawauchi, Hideki Hashimoto, “Direct monitoring of bias-dependent variations in the exciton formation ratio of working organic light emitting diodes.” *Scientific Reports*, **5**, pp. 15533-1-9 (2015). 査読有, doi:10.1038/srep15533

〔学会発表〕（計 12 件）
① 飯田彬斗, 鐘本 勝一「電気二重層有機トランジスタのゲート操作におけるキャリア生成ダイナミクスの分光観測」第 64 回応用物理学会春季学術講演会パシフィコ横浜 (2017.3.14-17) (神奈川県横浜市)
② 鐘本勝一, 高橋崇寛,「ポリマーLED の動作環境下におけるスクリーニング電場の決定」日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学 (2015.9.16-19) (大阪府吹田市)
③ 鐘本勝一, 高橋崇寛,「ポリマーLED 内部におけるスクリーニング電場の Stark 信号による決定」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (2015.9.13-16) (愛知県名古屋市)
④ 鐘本勝一, 石川沙樹「ポリマーダイオード動作過程の分光計測による評価」第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス (2015.3.11-14) (神奈川県平塚市)
⑤ 高橋崇寛, 鐘本勝一「有機 LED におけるキャリア・励起子生成ダイナミクスの分光観測」応用物理学会 2014 年秋季学術講演会、北海道大学 (2014.9.17-20) (北海道札幌市)
⑥ Takahiro Takahashi, Katsuichi Kanemoto, “Spectroscopic observation of triplet exciton dynamics during operation in polymer light emitting diodes”, KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL TSUKUBA), Tsukuba, Japan. September 21-24, 2014. (茨城県つくば市)

〔その他〕
ホームページ等
http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/phys/ppes/index-j.html

## ６．研究組織
(1)研究代表者
鐘本　勝一（KANEMOTO, Katsuichi）
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：40336756