

有機電界効果トランジスタの界面における和周波発生増強機構と それを用いた電荷分布の計測

(¹京大院理, ²分子研, ³JST さきがけ)中井郁代¹, 立岡正明¹, 宮田潔志¹, 上田 正²,
渡邊一也^{1,3}, 松本吉泰^{1,2}

【序】有機電界効果トランジスタ(OFET)は、有機エレクトロニクスの重要な要素であるが、電気伝導の機構には不明な点が多い。機構解明の基礎として、半導体-誘電体界面において電荷を担う分子の構造やその空間分布を知ることが不可欠である。赤外-可視和周波発生(SFG)振動分光法は、埋もれた界面の振動スペクトルを選択的に得られる手法であり、この点を研究するのに適している。また、電場が与えられている系においては、SFGに電場強度に依存する項も現れ、注入電荷の密度に関する情報も同時に得ることができる。我々はSFGスペクトルを約 $5\ \mu\text{m}$ の空間分解能で測定することのできるSFG振動分光顕微鏡のシステムを立ち上げ、これを用いて動作中のFETの半導体/誘電体界面を観測することで、電荷を担う分子の振動スペクトルと電荷密度の空間分布を明らかにし、電荷注入及び伝達の機構を解明することを目標として研究を行った。

SFG信号は、有機半導体層だけからではなく、界面の注入電荷のなす電場の効果で、界面を接するゲート電極からも同時に放出されると期待される。低電圧で動作するOFETを目指し、種々の新しいゲート材料の開発が進められているが、ゲート極の構成分子の界面における構造と挙動に関する情報を得られるSFG顕微鏡はこれらの新しい試料の研究にも有用であると考えられる。

【実験】試料として、ペンタセンを用いたトップコンタクト型FETを用いた。この試料は $100\ \mu\text{m}$ 間隔の楕円電極を有し、ゲート絶縁膜としてポリビニルフェノール(PVP)を用いている。測定は自作の赤外-可視SFG顕微鏡システムを用いて行った。

【結果と考察】図1にゲート電圧(V_G)を印加しないとき、 $-50\ \text{V}$ 印加したときのFET試料のSFG像を示す。ゲート電圧を印加しない時、2本の金電極が明るい筋として見えており、その間の暗く見えている領域がチャンネル領域に相当する。 $-50\ \text{V}$ の電圧印加により、チャンネル領域のSFG信号強度が著しく増強され、明るく見えている。

その増強度は約10倍である。図2に、C-HおよびO-H伸縮振動領域で赤外光の波長を掃引しながら、チャンネル領域の信号を積分して得たSFGスペクトルを示す。ゲート電圧を印加しないときにはピーク構造はほとんど見られないが、 $-50\ \text{V}$ のゲート電圧印加により、複数の明確なピーク

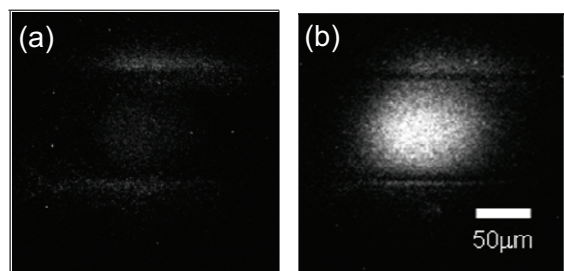


図 1: $V_G=0\ \text{V}$ (a), $-50\ \text{V}$ (b)の時のSFG顕微鏡像 ($\omega_{\text{IR}}=2958\ \text{cm}^{-1}$)

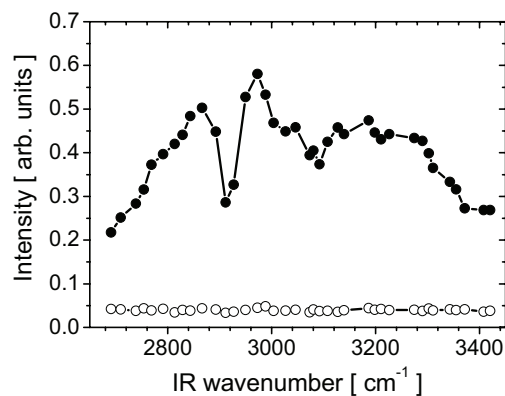


図 3: $V_G=0\ \text{V}$ (○), $-50\ \text{V}$ (●)の時のSFGスペクトル

構造が現れている。参照試料を用いた実験から、これらの電圧印加時に見られるピーク構造は、ペンタセン層ではなく、ゲート絶縁膜の PVP に由来することが明らかになった。電気伝導に直接関与しない PVP 層の信号がなぜこれほどにも増強されるのかを明らかにするため、SFG 信号強度のゲート電圧依存性を調べた。結果を図 3 に示す。光の電場以外の電場 E_0 が存在する時、SFG には 2 次と 3 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ が関与し、SFG 強度は、

$$I_{SFG} \propto |\chi^{(2)} E_{VIS} E_{IR} + \chi^{(3)} E_{VIS} E_{IR} E_0 e^{i\phi}|^2 \quad (1)$$

と書けるが、もしゲート電圧として印加した静電場そのものしか 3 次の項に寄与しないのであれば、図中に示した PVP 層に直接電極を蒸着した FET として動作しない試料の場合と同様に、SFG 信号強度は正負のゲート電圧に対して対称な依存性を示すはずである。しかし、FET 試料は、電荷注入が起こる負電圧の側でのみ著しい SFG 強度の増強を示している。このことから、ゲート電圧印加でペンタセン-PVP 界面に注入された電荷が PVP 層内に作る局所電場を E_0 として含んだ 3 次の項によって、PVP の振動スペクトルが著しく増強されていることが明らかになった。

このように、ゲート絶縁膜である PVP の $\chi^{(3)}$ における振動共鳴を通して、注入された電荷が著しく増強されて観測されることを利用し、注入電荷の空間分布を高感度に計測することに成功した。ドレイン電圧 V_D を印加せず、ゲート電圧 V_G のみを印加したとき、FET は平行平板コンデンサーとみなすことができるが、このモデルと(1)式を合わせて、得られた SFG 強度分布を電荷密度分布に変換した。ドレイン電圧 V_D を印加したときの電荷の空間分布の変化を図 4 に示す。(b) に示したように、ドレイン電圧 V_D を印加しないときには 1 分子あたり約 0.01 個のホールが注入されていることが分かる。ここに V_D を印加すると、図 4(a)および(b)のように、電荷がソース電極側に偏在するのが観測された。両電極の中央付近の電荷分布は直線でよくフィットされ、ソース-ドレイン間の電場がゆるやかに直線的に変化するという gradual channel model に合致する。一方、両電極付近では明らかに直線からのずれが観測されている。これは、第二高調波発生(SHG)顕微鏡、ケルビン力顕微鏡を用いた過去の研究とも合致する。

[謝辞]ソニー(株) 鶴川彰人博士には、OFET 試料を提供していただいたことに感謝いたします。

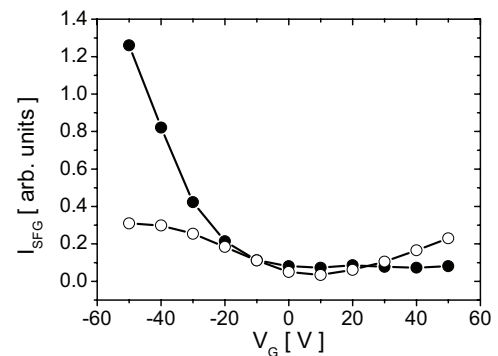


図 3: SFG 強度のゲート電圧依存性
●は FET 試料、○は PVP 層に直接電極を蒸着したもの($\omega_{IR}=2958 \text{ cm}^{-1}$)

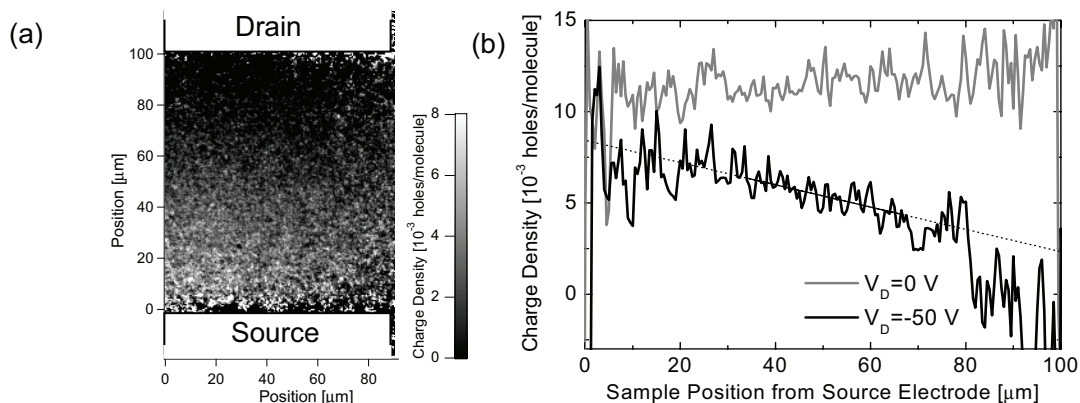


図 4: (a) $V_G=-50 \text{ V}$, $V_D=-50 \text{ V}$ を印加したときの電荷密度分布
(b)電荷密度の電極平行方向の平均値 ($V_G=-50 \text{ V}$, $V_D=0, -50 \text{ V}$)
細い黒線は直線フィット、点線はその外挿。