

研究課題別評価書

1. 研究課題名

テラヘルツ波による有機電子物性の解明と有機デバイス検査法の開発

2. 氏名

山本 晃司

3. 研究のねらい

テラヘルツ時間領域分光法を用いて、分子間振動による有機低次元伝導体の電気伝導特性を解明し、動的な観察に基づく低次元物性の研究領域を推進させます。また、テラヘルツ波発生解析による有機半導体の表面電場解析法を確立し、有機デバイス検査法を開発します。この方法を用いれば、効率的な有機素子開発が可能になるものと期待されます。

4. 研究成果

1 テラヘルツ(= 1 THz)とは 10^{12} Hzであり、一般的に、テラヘルツ波は 3 cm^{-1} から 300 cm^{-1} ($1\text{ cm}^{-1} = 0.03\text{ THz}$) の周波数領域の電磁波をさす。テラヘルツ時間領域分光法やテラヘルツ発生解析法で用いる電磁波は、サブピコ秒のパルス幅を持つパルス(図1(左図))であり、 3 cm^{-1} から 200 cm^{-1} にわたるエネルギー分布をもつ(図1(右図))。これらの方法では、テラヘルツ波の電場を検出するため、電場の振幅と位相の情報を利用することができ、物質の複素屈折率や複素電気伝導率などの実部・虚部のスペクトルを同時に測定することができる。

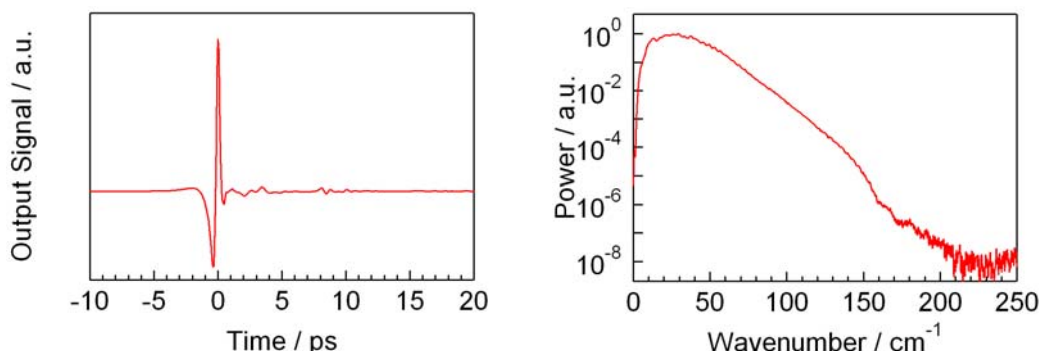


図1 テラヘルツ波パルスの時間波形(左図)とパワースペクトル(右図)

テラヘルツ領域の応答を観測することによって、電子や原子・分子の低エネルギー集団運動の物性を調べることができる。例えば、無機半導体のテラヘルツ領域の応答から、キャリア特性を調べることができる。窒化物半導体(AlInN)のテラヘルツ時間領域分光測定によって、テラヘルツ領域の複素電導率の虚部が負になることを見出し、 AlInN がドローデ型伝導特性を示さず、局所的なポテンシャルの揺らぎによるキャリアの後方散乱の寄与が大きいことを示した(T.-T. Kang, K. Yamamoto, et al. Opt. Lett., 34, 2507(2009))。

近年、有機半導体を用いたエレクトロニクス素子への応用研究が精力的に行われており、有機半導体は次世代の光・電子素材として期待されている。有機半導体素子では、金属電極を通して有機層にキャリアの注入および取り出しが必須であり、有機半導体-金属界面が素子特性や機能を決定する重要な因子となっている。有機半導体と金属の接続において、Mott-Schottky モデルで仮定されている「界面での真空準位の一致」の仮定がほとんどの場合満たされておらず、接合時に生じる界面電気二重層によって有機半導体と金属の真空準位がずれることが明らかになっている。このことは、有機半導体と金属の電子準位が既知であったとしても、それらを接続したときにできる接合界面における電子準位は決定できないことを意味している。

テラヘルツ波による分光のほかに、発生するテラヘルツ波そのものを解析することによって、非接触で表面・界面における伝導特性を調べることができる(テラヘルツ波発生解析、図 2)。バンドギャップよりも大きいエネルギーのフェムト秒パルスを照射することによって界面に流れる電流が時間変化することにより、テラヘルツ波が発生する。放射テラヘルツ波の強度だけでなく、電流の流れる向きの違いによりテラヘルツ波の極性が反転するため、界面に流れる電流の方向をも調べることができる。有機半導体－金属界面の電気伝導特性を明らかにする上で画期的方法であると考え挑戦するとともに、非接触法である特性を生かした検査技術への応用を目指して研究を行った。

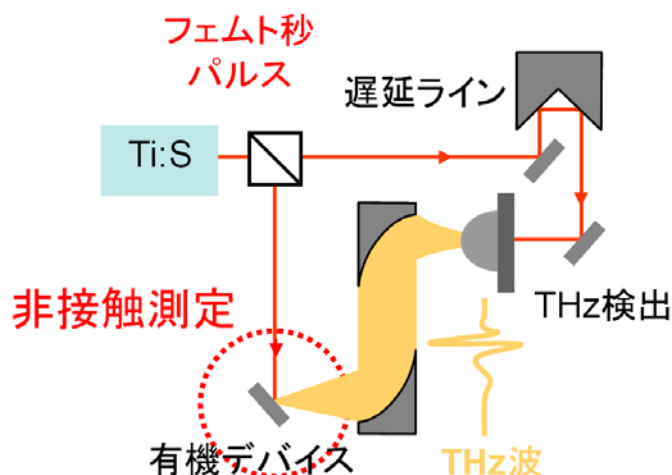


図 2 テラヘルツ発生解析装置の概略図

縦型メタルベース有機トランジスタ($\text{Ag}-\text{C}_{60}-\text{Al}$ －ペリレン顔料(Me-PTC)－ITO)をターゲットに選び、フェムト秒パルスチタンサファイアレーザーからの基本波(波長 800 nm)による励起でテラヘルツ波発生解析実験を行った。その結果、この素子からテラヘルツ波の発生が確認された。そこで、複数の有機半導体－金属界面のうち、どの界面からテラヘルツ波が発生しているかを検証するため、 $\text{Ag}-\text{C}_{60}$ および Ag 蒸着膜のみに対して同様の測定を行った。その結果、時間を経た銀蒸着膜(酸化)のみからでもテラヘルツ波が発生することがわかり、有機半導体－金属界面から発生したものではないことが明らかになった。このことから、テラヘルツ波発生解析では、電極自身の酸化も問題になることが判明した。

加えて、数 10 ナノメートルの厚さの金属でもテラヘルツ波が透過しないことがわかり、テラヘルツ波を取り出す方法も改良する必要が生じた。ただ、その過程で ITO 電極は 50% 以上のテラヘルツ波が透過することが判明し、ITO 電極に対してテラヘルツ波発生解析法の適用可能であることがわかった。

これらの測定において、観測されたテラヘルツ波の再現性の問題も生じた。有機半導体素子を空气中に暴露しているため、有機半導体が酸化や光反応により劣化している可能性がある(有機半導体を取り扱う上での本質的な問題)。また、有機半導体の移動度 ($< 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) は、無機半導体の移動度 (InAs : $30000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) よりもはるかに値が小さいため、テラヘルツ波として検出できるのかという問題も考えられる。

5. 自己評価

キャリアの移動に起因するテラヘルツ波を検出することで、非接触に有機半導体デバイスの電気伝導特性を明らかにするとともに検査技術への画期的な応用を目指した。有機半導体界面における表面電場や有機半導体－金属界面における準位差に起因するテラヘルツ波検出の研究を行ったが、有機半導体におけるキャリアの移動度が無機半導体の移動度よりも4桁以上に小さいことが大きな問題となり、テラヘルツ波の検出に至らなかった。有機半導体バルクに対してはより移動度の大きい系、または有機半導体－金属界面では界面での電子移動が高速に起こる系に対する研究が必要条件であることが明らかになった。

6. 研究総括の見解

ファンデアワールス力で凝集した固体である有機半導体の物性には分子間振動の影響が大きいため、テラヘルツ時間領域分光法は電子物性を解析する有用な手法になると期待される。山本研究者は独自に開拓したテラヘルツ波発生解析法やテラヘルツ分光法を駆使して、有機半導体、特に有機半導体表面におけるキャリア生成・移動現象の新しい観測手法の開拓を目指した。有機半導体－金属界面、有機半導体表面からのテラヘルツ波発生解析を多くの試料につい

て実施したが、不純物の介在、光酸化の進行などの問題があり、観測される発生波が有機半導体固有のシグナルと断定するには至らなかった。有機半導体デバイスで多用される透明導電性薄膜電極(ITO電極)がテラヘルツ波発生解析法に適応可能であることがわかったことは、本手法確立へ向けての一步前進である。

今後、キャリア移動度が高く、キャリア密度が制御可能な系を慎重に選択して実験を行うことが望まれる。又、無機半導体と比較してキャリア移動度が数桁低いと想定されること、キャリア密度を制御することが容易でないことなどの有機半導体固有の物性値限界を考慮して定量的な数値解析を行い、測定装置の感度向上がどのレベルまで必要かを見積もることも重要である。このような努力により、有機半導体におけるキャリア生成・移動・消滅を無接触で観測する新しいテラヘルツ分光法が誕生することを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, and Masanori Hangyo, "Terahertz time-domain spectroscopy of imidazolium ionic liquids," J. Phys. Chem. B 111(18), 4854–4859 (2007).

②受賞

1. 日本赤外線学会 奨励賞(2006) 山本晃司「イオン液体のテラヘルツ分光」
2. 日本化学会 第 87 春季年会 (2007) 若い世代の特別講演会 山本晃司、「テラヘルツ時間領域分光法を用いたイオン液体の局所構造の解明とその温度依存性」2G1-14、日本化学会第 87 春季年会、2007.3 25-28、関西大学千里山キャンパス、大阪

③著書

1. 山本晃司、8.4.1「有機液体のテラヘルツ分光」(pp 541-546)、書名“テラヘルツ技術総覧”、NGT コーポレーション (2007 年 11 月)
2. 山本晃司、山口真理子、谷 正彦、萩行正憲、「テラヘルツ波による爆発物と引火性液体の探知」、日本赤外線学会誌、vol. 16, No.1, pp38-43 (2007 年 3 月)
3. 山本晃司、谷正彦、萩行正憲、「テラヘルツ時間領域分光法の基礎と分子科学研究への応用」、液晶、第 12 巻、第 2 号、pp94-110 (2008)
4. 山本晃司、「テラヘルツ波による爆発物と引火性液体の探知」、検査技術、第 14 巻、2月号、pp1-7 (2009)
5. 山本晃司、谷正彦、北原英明、萩行正憲、「テラヘルツイメージング」、ぶんせき (日本分析化学会)、9 月号、pp 483-489 (2009).

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Ting-Ting Kang, Masatomo Yamamoto, Mikiyasu Tanaka, Akihiro Hashimoto, Akio Yamamoto, Ryota Sudo, Akifumi Noda, D. W. Liu, and Kohji Yamamoto, "Terahertz characterization of semiconductor alloy AlInN: negative imaginary conductivity and its meaning," Opt. Lett. 34(16), 2507-2509 (2009).
2. Masaya Kawase, Tadashi Saito, Masafumi Ogawa, Hideki Uejima, Yasutoshi Hatsuda, Sonoya Kawanishi, Yoshihiko Hirotsu, Michiaki Myotoku, Kenji Ikeda, Keisuke Takano, Masanori Hangyo, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani, "Terahertz Absorption Spectra of Original and Generic Ceftazidime," Analytical Sciences, 25, 1483-1485 (2009)