

有機トランジスタを用いた THz 波センサのための基礎技術

奈良先端科学技術大学院大学 中村雅一

1. はじめに

テラヘルツ(THz)波とは、一般に周波数 0.1~10 THz (波長 : 30~3000 μm、フォトンエネルギー : 約 0.4~40 meV) となる電波と光の境界領域の電磁波のことを指す。日本の電波法の定義では周波数 3 THz 以下が電波であり、ここでの呼び名はミリ波からサブミリ波になる。一方、分光学的には波長 1000 μm 前後より短いものが遠赤外線に含まれる。ただし、1 THz という周波数は、電子回路による発信器にとって挑戦的な超高周波であり、レーザーなどの高強度単一波長光源を得るには極めてフォトンエネルギーの小さい、発生の困難な光であるという側面がある。このため、「暗黒領域」や「谷間」と呼ばれることがある未開拓の領域もある。

THz 帯では、電波と同様に自由電子によって吸収や反射が生じる他、極性を持つ気体分子の回転遷移が主な吸収源となる。特に水分子の回転遷移は強い吸収を持ち、大気による吸収ピークの大部分が水分子によるものである。反対に、水も自由電子も含まない物質に対する透過性が高い点が特徴の一つである。また、生化学分子の多くにも、水和水や弱い結合による振動遷移などに起因する特徴的な吸収があることが知られている¹⁾。このような性質から、セキュリティ分野や医療・医薬分野において THz 波による分光やイメージングの様々な応用が期待され、その発生や検出に関する研究が盛んに行われている^{2,3)}。しかしながら、THz 波が分光やイメージング用途で使われるようになってまだ 20 年程度しか経過しておらず、未だに十分な強度の単色光源や、イメージセンサが普及しているとは言いがたい状況である。

筆者らは有機電界効果トランジスタ(OFET)研究の過程で発見したペンタセン HOMO バンド端における微小なポテンシャルゆらぎ^{4,5)}を利用した、低コストかつマトリックス化が容易な OFET 型 THz 波センサを考案し、そのための基礎的な研究を進めてきた。本講演では、研究の発端となった HOMO バンド端ゆらぎの概要、そこに電界誘起された「半自由」なホールによる THz 波吸収スペクトルの特徴、OFET 構造中での THz 波伝播特性の電磁界シミュレーション、および、THz 波センシングの初期的な結果について紹介する。

2. ペンタセン薄膜における HOMO バンド端ゆらぎ

2000 年代、筆者らは、有機低分子多結晶膜を活性層とする OFET におけるキャリア輸送の制限要因について掘り下げる研究を進めていた。その過程で、ペンタセン薄膜を活性層とする OFET の定常電流下チャネル内電位分布を AFM ポテンショメトリ^{6,7)}によって精密計測を行ったところ、結晶粒内の単結晶的と思われていた結晶ドメイン中にも電位勾配の微少なゆらぎが常に存在していることを見いだした。検討の結果、これは HOMO バンド端ポテンシャルが空間的にゆらいでいるためであるという結論に達した⁴⁾。図 1(a)に、電位勾配から求めた HOMO バンド端ポテンシ

ヤルプロファイルの一例を、図1(b)にポテンシャルのヒストグラムを示す。ゆらぎの振幅はポテンシャルの標準偏差として約 14 meV、最小周期は 30~50 nm であり、基板であるゲート絶縁層表面の組成によらず、その周期や振幅は一定であることが確かめられている。このゆらぎの最小周期はペンタセン薄膜中の面内方向結晶子サイズと一致しており、基板表面の凹凸によって成長時に導入される積層欠陥がゆらぎの起源であると考えている⁸⁾。図1(c)に、様々な解析を元に求めたポテンシャルゆらぎを有する HOMO バンド端付近の状態密度関数の標準的なモデルと、OFET がオン状態での 300 K におけるキャリア密度を示す。この図において、いわゆるモビリティエッジは-20~-10 meV に位置すると考えられることから、ゲート電界によって誘起されたホールの過半数はゆらぎの中に捕らわれ、電流には寄与していないことが判る。従って、ペンタセン OFET において、バンド端ゆらぎは、みかけの電界効果移動度を制限している主要な要因の一つである。

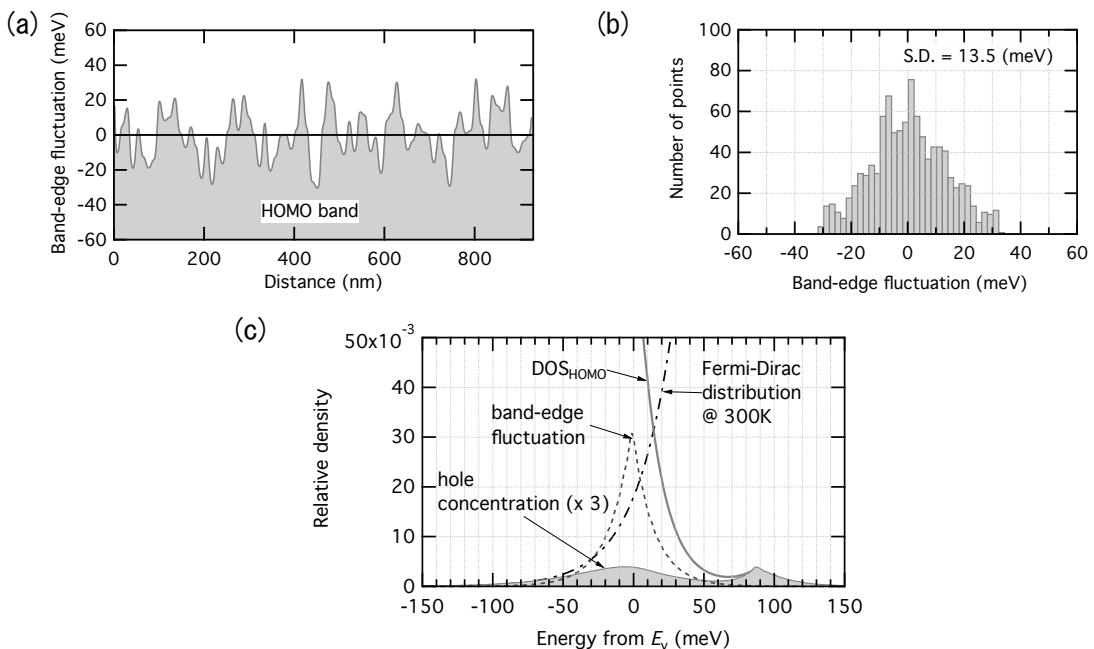


図1 HMDS 処理を行った SiO_2 上に成長したペンタセン薄膜における、(a) 結晶ドメイン中 HOMO バンド端ゆらぎプロファイル、(b) ポテンシャルのヒストグラム、および、(c) 様々な解析から求めたバンド端近傍の状態密度関数モデル（実線）と室温でのキャリア密度

ところで、図1(a)および(c)から、最も密度が高いゆらぎの中央付近のエネルギーを持つキャリアにとって、その輸送障壁の大きさは 5~10 meV 前後に多く分布していることがわかる。実際に、キャリア移動度の温度依存性を解析すると、結晶ドメイン内の熱活性型キャリア移動度に相当する項において、10 meV 程度の活性化エネルギーが現れる。これが 1~2 THz 程度の THz 波のフォトンエネルギーに相当することから、THz 波を照射し、それが直接的にキャリアにエネルギーを与えてゆらぎ障壁を超えるエネルギーを持つキャリアが増加することで、OFET 出力電流が変化すると期待される。10 meV 程度のポテンシャル障壁を再現性良く半導体デバイス中

に人工的に作り込むことは容易ではないのに対して、ペンタセン OFET では作製条件によらず再現性よく障壁が得られるのである。これが、OFET 構造を利用した THz 波センサの研究を始めたきっかけである。

3. ペンタセン薄膜に電界誘起されたホールによる THz 波吸収スペクトル

この研究を始めた段階では、そもそも有機半導体中のキャリアによる THz 波吸収についての報告例が極めて限られていた⁹⁾。そこで、まずは OFET 中に蓄積されたキャリアによる THz 波吸収スペクトルを得るところから研究をスタートした。

図 2 に、筆者らが用いている THz 波時間領域分光法 (THz-TDS) のための光学系概略を示す。フェムト秒レーザーから照射されたパルス幅 100 fs 以下の近赤外光パルスが、ポンプ光として THz 波発生器(TA 1)に導かれる。我々のシステムでは、THz 波発生器として光伝導アンテナを用いている。ここで発生する THz 波パルスは幅広い周波数範囲の THz 波が重なったものである。これが、放物面ミラー(PM1)および樹脂レンズ(L3)で集光されて試料(Sample)を透過した後、再び樹脂レンズ(L4)および放物面ミラー(PM2)を経て発生器と同構造の検出器(TA2)に導かれる。

一方、ビームスプリッタ(BS)で分けられた近赤外光パルスは、ディレイラインを通った後にプローブ光として TA2 に導かれている。TA2 では光パルスが入射した瞬間の THz 電界（強度および極性）に応じたパルス電流が間欠的に流れ、電流アンプおよびロックインアンプを経てこれを平滑化したものを信号として記録する。このとき、ディレイラインを走査することでプローブ光のタイミングをずらしながら測定し、THz 波パルスの電界時間波形が計測される。従って、THz 波の強度だけでなく位相情報も得られることが THz-TDS の特徴である。この位相情報は、後に述べる電磁界解析のために材料の複素誘電関数を求める際に有用である。

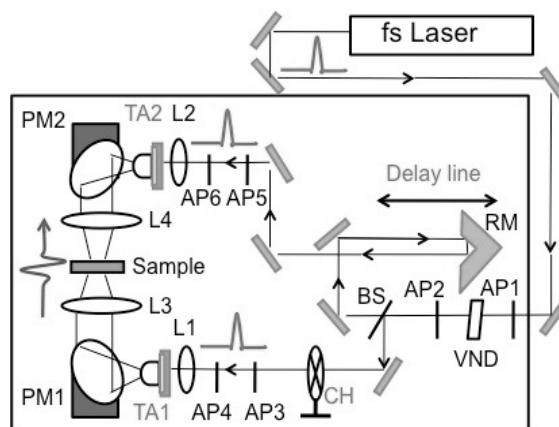


図 2 THz-TDS 光学系の概略図

図 3(a)の挿入図に、本研究で用いたペンタセン OFET 試料の断面構造を示す。測定した素子は、ボトムコンタクト型の OFET 構造であり、基板全域にわたって存在するキャリアによる THz 波吸収を軽減するため、比較的大きな抵抗率(3.78-4.20 Ω cm)の n 型 Si 基板を使用している。Si 基板上にゲート絶縁膜として熱酸化膜を形成

した後、フォトリソグラフィ法と真空蒸着法により櫛型のソース/ドレイン電極構造を形成してある。その上に、ペンタセンを 50nm 真空蒸着することにより OFET を作製した。一方、得られた吸収スペクトルに対するシリコン基板中の自由キャリア吸收の影響を調べるために、ペンタセン膜の代わりに薄い Au (膜厚 : 11 nm)を蒸着した対照試料も作製した。

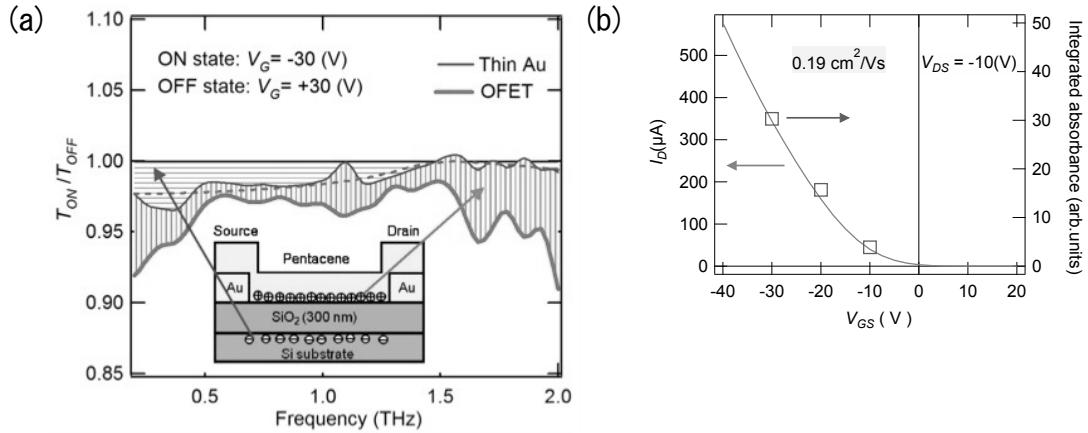


図3 ペンタセン OFET における(a) THz 波変調吸収スペクトル、および、(b) 吸收量のゲート電圧依存性と OFET 出力特性との比較

これら試料を THz-TDS 装置にセットし、伝達特性から選択したオン電圧とオフ電圧を交互にゲートに印加して、それぞれの透過 THz 波時間波形を測定し、一定回数蓄積した。その後、両時間波形をフーリエ変換して THz 波透過スペクトルを求め、オン電圧印加時の透過スペクトルをオフ電圧印加時のもので割ることで変調吸収スペクトルを求めた。

得られた結果の一例を図 3(a)に示す¹⁰⁾。OFET 試料の変調吸収スペクトルが太い曲線で、対照試料のスペクトルが細い曲線で現されている。対照試料では、Au のフェルミレベル付近の状態密度関数がほとんどフラットであることから、変調吸収として得られるスペクトル (図の横縞領域) はゲート電極として用いた基板シリコン中の自由電子によるものである。これは、よく知られている Drude モデルによる吸収スペクトル (図の点線) とよく一致している。一方、OFET 試料の変調吸収スペクトルから対照試料のものを差し引いた残り (図の縦縞領域) はペンタセン中に誘起された自由ホールによる吸収である。こちらは周波数が上がるにつれて吸収が増加する傾向が見られる。このカーブはシンプルな Drude-Lorentz モデルでは再現できず、ペンタセン中のキャリアがおかれた「半自由」な状態を表しているものと考えられる。なお、この吸収の積分値は、図 3(b)に示されるように、OFET の出力電流に寄与する自由ホール密度と完全な比例関係にあることが確かめられている¹⁰⁾。

4. 有機電界効果トランジスタ中での THz 波伝播特性

OFET 構造を THz 波センサとして用いる場合、検出部であるチャネルは導体であるソース/ドレイン電極に隣接している。また、電極やチャネルなど素子各部のサ

イズも、THz 波の波長である $30 \mu\text{m} \sim 3 \text{ mm}$ に近い場合が多い。そのため、干渉効果によってペンタセン層に印加される THz 電界強度に周波数依存性が生じる可能性が高い。THz 波センサとしての感度最適化のためにも、正確な変調吸収スペクトルによって物性的な解析を行うためにも、ペンタセン層中の THz 電界の相対強度を知る必要がある。そこで、予め OFET 構成材料の複素誘電関数を THz-TDS によって求めた上で、Finite-Difference Time-Domain (FDTD)法¹¹⁾によって、OFET 構造中の THz 波伝搬特性のシミュレーションを行った。

図 4(a)に、FDTD 法によって求めた各周波数におけるペンタセン層中の相対電界強度スペクトルを示す。ここでは、THz 電場がソース／ドレイン電極と垂直になる偏波を x 偏波、平行になる偏波を y 偏波とし、チャネル長 $140 \mu\text{m}$ の楕円形電極をモデル化してシミュレーションを行った。この結果から、0.6 THz 以上の周波数では、偏波方向や周波数によらず比較的電界強度が一定であるのに対して、0.5 THz 以下では、電界強度が偏波方向によって大きく異なることがわかる。これは、ソース／ドレイン電極が偏光子として働き、y 偏波の THz パルス波を入射させると、図 4(b)に示されるように低周波数成分が大きく反射されるためである。ただし、この偏光子効果は低周波数領域に限られており、チャネル長を $100 \mu\text{m}$ 程度以上に保てば、OFET 型 THz センサが感度を有する高周波数側では、感度特性に影響はないと考えられる。

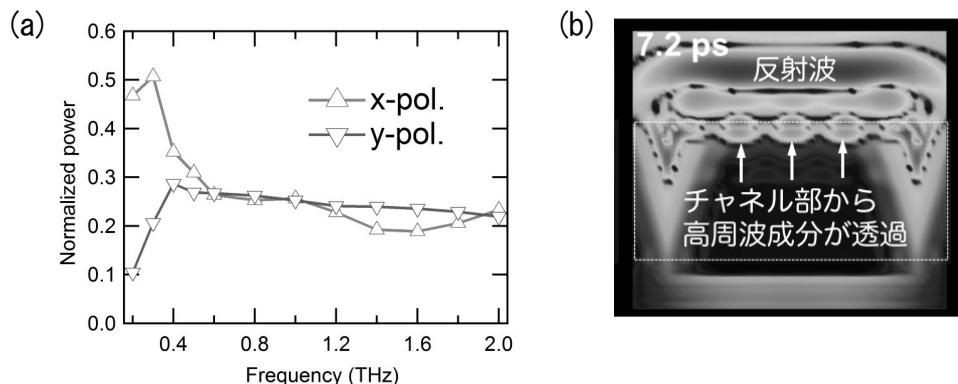


図 4 (a) 各周波数におけるペンタセン層中の THz 波電界強度スペクトル、および、(b) y 偏波の THz パルス波の一部が試料表面の電極で反射される様子を示す断面電界強度分布(点線長方形で囲まれた領域が OFET 断面であり、その上辺に沿って 4箇所見られる暗い部分がソース／ドレイン電極である。)

5. THz 波照射による OFET 出力電流の変化

ペンタセン OFET による THz 波検出に関する実験はまだ開始したばかりであるため、まとめた結果はないが、現時点での暫定的な結果の一部を紹介する。

図 5 に、THz 波照射のオン／オフによる OFET 出力電流の変化の例を示す。この実験では、図 2 の光学系において、THz 波検出器の出力電流の代わりに OFET の出力電流をロックイン検出しており、ロックイン出力を記録しながら励起レーザー光を上流でオン／オフした。この実験では素子の冷却を行っていないが、マイクロワ

ット程度の弱い THz 波が、かすかながらも検出されていると思われる。

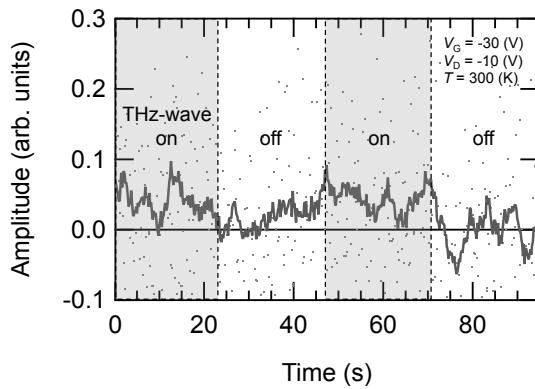


図5 THz 波照射のオン／オフによる OFET 出力電流の変化

12. まとめ

OFET 型 THz センサの研究はまだ始まったばかりであり、現時点での性能を議論するだけの十分なデータは得られていない。しかし、OFET 型 THz 波センサが実現すれば、ゆらぎポテンシャルが作製条件に依存しない点、ならびに、OFET が本質的に低温プロセスで作製可能であるという点を活かして、低い作製プロセスコストとフィルム基板上でのセンサマトリックス形成が可能という大きな利点がある。これは、ロール上に丸めて持ち運ぶことができる大面積 THz 波イメージングデバイスが実現容易であることを意味している。大面積に平行照射できる THz 波光源が必要であるが、例えば、コンサート会場の入り口でのセキュリティチェック用途に、THz 影絵を用いることが出来るようになると期待される。

参考文献

- 1) <http://thzdb.org/>
- 2) 阪井清美, 谷雅彦: 応用物理, **70** (2001) 149.
- 3) K. Sakai (Ed.), Topics of Applied Physics vol. 97: Terahertz Optoelectronics (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005).
- 4) N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 162105.
- 5) R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 242108.
- 6) M. Nakamura, M. Fukuyo, E. Wakata, M. Iizuka, K. Kudo, K. Tanaka: Synthetic Metals, **137** (2003) 887.
- 7) M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 122112.
- 8) R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirosawa, M. Nakamura: Org. Electron., **12** (2011) 195.
- 9) 例え、THz 波吸収から OFET 中のキャリア密度を定量したという報告 {J. Lloyd-Hughes, T. Richards, H. Sirringhaus, E. Castro-Camus, L.M. Herz, M.B. Johnston: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 112101} はあったが、必ずしも有機半導体層中のキャリアによる吸収そのものが測定されていたわけではない。
- 10) S.-G. Li, R. Matsubara, T. Matsusue, M. Sakai, K. Kudo, M. Nakamura: Org. Electron., **14** (2013) 1157.
- 11) 宇野 亨: FDTD 法による電磁界およびアンテナ解析 (コロナ社, 1998).