# 論文内容の要旨

# 論文題目 電子スピン共鳴法による有機トランジスタの電荷輸送に 関する研究

## (ESR study on the charge transport of organic transistors)

氏名 松井 弘之

#### 概要

電子スピン共鳴法は電子の持つスピンをプローブとすることにより、電子をミクロな視点から観察・評価 するための測定手法である。本論文ではこれを有機トランジスタのゲート誘起キャリアに対して適用するこ とにより、有機半導体中における電荷輸送の微視的様相について議論する。

#### 第1章 背景と目的

近年、フレキシブル/大面積/軽量などの特徴を持ったエレクトロニクス機器の実現を目指し、有機トラ ンジスタの開発が世界的に進められている。その有機半導体層における電荷輸送は、バンドモデルやホ ッピングモデル、多重トラップ&リリースモデルによって基本的な理解が得られるとされるが、現実のデバ イス特性との関連性は十分に明らかにされていない。そのような背景として、これまで電気伝導測定を中 心とした研究が数多く成されてきた一方で、微視的な物性測定手法が欠けていたことが挙げられる。その ような中、2004年に丸本・黒田らによって考案された電界誘起電子スピン共鳴(ESR)法は、キャリアのもつ スピンをプローブとする全く新しい測定方法として期待されている。これまでに電界誘起 ESR 法はいくつ かの有機トランジスタに対して適用され、分子配向やキャリア密度などの静的物性の評価方法として成果 が挙げられてきた。

本論文の第一の目的は、この電界誘起 ESR 法を用いて有機薄膜トランジスタ(TFT: thin-film transistor) におけるキャリアの動的物性(キャリアダイナミクス)を明らかにすることである。具体的にはキャリアの運動 による ESR スペクトルの先鋭化の観測を行い、その結果をもとに有機半導体多結晶薄膜におけるグレイ ン内・グレイン間のキャリアダイナミクスを微視的視点から議論する。第二の目的は、キャリアの運動を律 速している要因であるトラップについて、その微視的様相に明らかにすることである。

### 第2章 実験方法

有機半導体材料として図1(a)に示したペンタセン、dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-f]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNTT)、poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene)(PBTTT)を用いた。TFT 試料 の作製では、ESR 測定の感度を損なわず、なおかつ素子特性が低下しないようにポリマー材料を基板と 絶縁膜に用いた。典型的なデバイス構造を図1(b)に示す。ペンタセン TFT は p 型特性を示し、移動度 は過去の論文と比較して十分な 0.6 cm<sup>2</sup>/Vs が得られた(図1(d))。このデバイスに銅線を接続し、そのま まアルゴンガスとともに石英管に封入して ESR 試料とした。ESR 測定には X バンド、CW のマイクロ波を 用い、測定中はソース・ドレイン間を短絡してゲートにのみ電圧を印加した。ゲート電圧がゼロであるとき には ESR 信号は観測されなかったが、ゲートに負の電圧を加えるとともに ESR 信号が増加していく様子 が図1(c)のように観測された。各電圧においてESR スペクトルを二階積分して得られるスピン数はキャパ シタンスから予想されるキャリア数と良く一致し、(図1(e))、このESR 信号が確かにゲート電圧によって誘 起されたキャリアによるものと確認できた。



図1. (a)ペンタセン、DNTT、PBTTT の分子構造。(b)典型的なデバイス構造。(c)ペンタセン TFT の電 界誘起 ESR スペクトル、(d)伝達特性、(e)ESR から見積もられたスピン密度。

## 第3章 グレイン内の運動による ESR スペクトルの先鋭化

キャリアダイナミクスを調べるために、ペンタセン TFT の ESR の温度依存性を詳細に測定した。図2(a) (b)に見られるように ESR スペクトルは温度の上昇とともに先鋭化する傾向を示した。この線幅変化の理 由は運動による先鋭化である。すなわち温度の上昇に伴ってキャリアの運動が活性化し、その運動頻度 が増加するのに反比例して線幅が減少していると解釈できる。高温領域においてスペクトル形状がロー レンツ関数型であることも、この解釈と一致する。このような先鋭化はこれまでの低移動度 TFT では報告 されておらず、高移動度 TFT 特有の現象である。運動によって先鋭化された線幅からキャリアの運動頻 度を見積もった。その結果、ペンタセン TFT の場合のキャリアの運動頻度は室温で約 670 MHz (約 1.5 ns 間隔)であり、熱活性型の温度依存性を示すことが分かった。活性化エネルギーが 14 meV であること から、キャリアは浅いトラップに律速されながら運動していると考えられる。同様の結果は DNTT や PBTTT の場合にも得られたことから、このようなトラップ&リリースで表される電荷輸送が低分子・ポリマー に依らない普遍的なメカニズムであると期待される。



図2. (a) グレイン内運動によるESR スペクトルの先鋭化。試料はペンタセンTFT。(b) ESR 線幅の温度依存性。×と+はそれぞれ運動による先鋭化による成分とスピン-格子緩和による成分。

### 第4章 グレイン間の運動による多結晶パターンの消滅

DNTTとPBTTTは硫黄原子を含むため、g 値異方性の大きな材料である。これらの TFT を用いて低温、 磁場を基板に平行にした条件で ESR 測定を行ったところ、多結晶パターンと呼ばれる特徴的なスペクト ル形状が見られた(図3(a))。これは多結晶薄膜に含まれるそれぞれの微結晶の向きがお互いに異なっ ており、結果として様々な g 値を持つ吸収線の足し合わせとなっているためである。しかしながら、温度が 上昇するにつれて多結晶パターンは消滅し、室温では 1 本の吸収線のみとなった。このようなスペクトル の変化は、キャリアが微結晶間を運動することによって g 値が平均化されたことによるものである。これら のスペクトルを解析することによって各温度におけるキャリアのグレイン間の運動頻度を求めたところ、そ の温度依存性は見かけの移動度の温度依存性と良く一致した(図3(b))。このことからグレイン間のエネ ルギー障壁が見かけの移動度の決定要因であると考えられる。



図3. (a)温度の上昇に伴う多結晶パターンの消滅。試料は PBTTT-TFT。静磁場は基板に平行。(b)各種 TFT 試料におけるグレイン内・グレイン間の運動頻度と移動度の温度依存性。

### 第5章 超微細相互作用とトラップ分布解析

極低温でトラップに局在したキャリアの ESR スペクトルは、トラップにおける電子状態を強く反映する。特 に電子スピン-核スピン間の相互作用(超微細相互作用)が支配的な場合には、線幅は波動関数の広が りの程度(N分子)に対して N<sup>-1/2</sup>に比例することが知られている。この仮定をもとに極低温の ESR スペクト ルを解析したところ、図4(a)のようにトラップにおける波動関数の空間広がりの分布を得ることができた。 この結果が示すように、有機半導体中におけるトラップ状態とは必ずしも1分子に局在したものではなく、 数分子から数十分子程度に広がっている。また Holstein モデル計算から空間広がり N とトラップ深さ E<sub>B</sub> の関係(図4(b))を求めることにより、トラップに関するエネルギー状態密度分布を求めた。これらのトラッ プ分布には3つの特徴的な構造が見られ、それぞれに固有のトラップ発生要因があると考えれる。



図4. (a)トラップ状態の空間広がりの分布。挿入図はエネルギー状態密度分布。(b)トラップ状態の空間 広がりとエネルギー深さの関係。

#### 第6章 不純物に由来するトラップ準位

上記で議論したものは半導体分子それ自体が格子欠陥等によってトラップを生じた場合であるが、有 機半導体層中に異種分子が存在する場合にはそれもトラップの要因となりうる。そのように分子種が異な る場合、ESR信号は異なる共鳴磁場位置に信号が現れる。電界誘起ESR測定をもとに、不純物由来のト ラップの密度、分子種と分子配向、電子状態について議論する。

#### 第7章 孤立分子の ESR と DFT 計算

分子固有のパラメータであるgテンソルや超微細結合テンソルを調べるには、ラジカル溶液のESR測定 や DFT 計算が有効である。それら実験および計算の結果をもとに、各種パラメータと分子内の電子密度 分布について議論する。

## 第8章 総括

ESR スペクトルの運動による先鋭化を通して、グレイン内でキャリアがトラップ&リリースを繰り返しながら 運動する様子、グレイン間でキャリアがエネルギー障壁を越えながら移動する様子が明らかとなった。こ れらの実験結果により、有機半導体における電荷輸送について、ミクロな物理現象とマクロな測定量とを 総合的に理解することができた。また有機半導体中に存在するトラップには、半導体分子そのものがトラ ップとなる場合、不純物である異種分子がトラップとなる場合の2通りが考えられ、それぞれの場合に対し ての電子状態の微視的様相を詳しく議論した。有機半導体における電荷輸送機構を理解することは、有 機エレクトロニクスの応用に向けて材料・プロセス・界面・膜質などの諸性質とデバイス特性とを結びつけ るための極めて重要な課題であり、本稿がその一助となることを期待する。