

# 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 (DNNT)、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  $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  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の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。

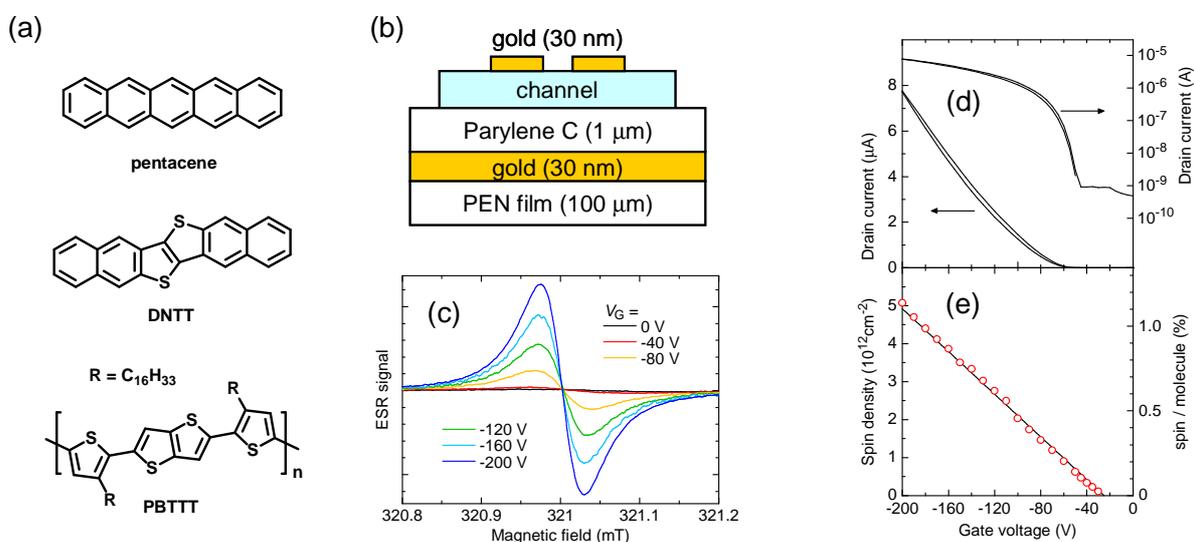


図1. (a)ペンタセン、DNNT、PBTTT の分子構造。(b)典型的なデバイス構造。(c)ペンタセン TFT の電界誘起 ESR スペクトル、(d)伝達特性、(e)ESR から見積もられたスピン密度。

## 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 DNNT 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。

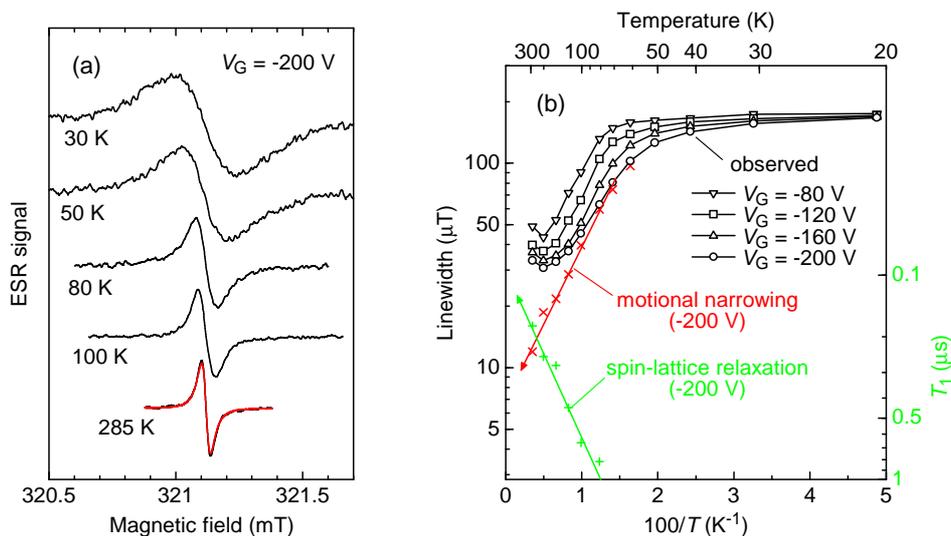


図2. (a) グレイン内運動による ESR スペクトルの先鋭化。試料はペンタセン TFT。(b) ESR 線幅の温度依存性。× と + はそれぞれ運動による先鋭化による成分とスピン-格子緩和による成分。

#### 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 PBTBT 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互いに異なり、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、その温度依存性が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。

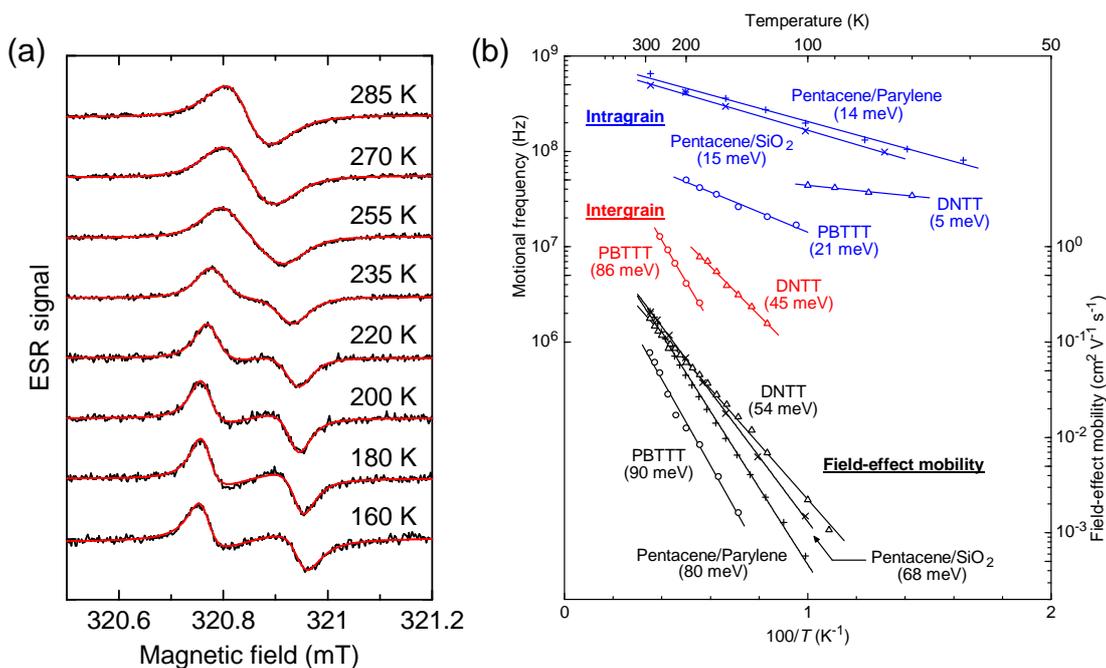


図3. (a) 温度の上昇に伴う多結晶パターンの消滅。試料は PBTBT-TFT。静磁場は基板に平行。(b) 各種 TFT 試料におけるグレイン内・グレイン間の運動頻度と移動度の温度依存性。

