

平成21年 5月26日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686002
 研究課題名（和文） 電子スピン共鳴による有機電界効果トランジスターのマイクロ評価と特性制御

研究課題名（英文） Evaluation of Microscopic Properties and Control of Performance of Organic Field-Effect Transistors as Investigated by Electron Spin Resonance

研究代表者

丸本 一弘 (MARUMOTO KAZUHIRO)
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
 研究者番号：50293668

研究成果の概要：

分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴（ESR）を、有機低分子ペントセン、フラーレン、ルブレン単結晶などを用いた電界効果トランジスタ（FET）等に適用し、結晶粒内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を行った。それにより、電界注入キャリアのスピン状態や波動関数等の電子状態を明らかにし、本質的な電荷輸送機構を解明すると共に、有機単結晶の半導体表面における特異的な分子再構成を発見した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2007年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2008年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	18,200,000	5,460,000	23,660,000

研究分野：有機エレクトロニクス、有機固体、磁気共鳴

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：有機半導体、デバイス構造、電界効果、電子スピン共鳴、伝導、有機トランジスタ、マイクロ評価、電荷キャリア

1. 研究開始当初の背景

有機分子のエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年盛んになり、電界発光（EL）素子、電界効果トランジスタ（FET）、太陽電池などの有機デバイスの開発・応用が進められている。有機低分子を用いた有機 EL 素子は液晶にかわるディスプレイとして既に一部実用化され、有機低分子 FET もアモルファスシリコン FET

と匹敵する特性を示し、注目されている。有機 FET 特性のさらなる向上のためには、FET 構造中の有機層と絶縁層との界面における本質的な電荷輸送機構の解明が必要不可欠である。しかしながら、そのような本質的な性質は、FET 構造における有機分子の結晶粒界などに起因した非本質的な効果により隠され、いまだ本質的な電荷輸送機構は解明されていない。

2. 研究の目的

以上の問題に取り組むため、本研究では、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴 (ESR) を、有機低分子を用いた FET に適用し、グレーン内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を行う。それにより、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリアの電子状態を明らかにする。そして、FET 特性評価を併用し、それら ESR および FET 特性の温度依存性などから、デバイス界面におけるキャリアの本質的な電荷輸送機構を解明する。さらに、有機 FET 構造の作製パラメータを制御しながら、ESR 特性と FET 特性との相関を解明して有機トランジスタ特性の制御・向上を行い、分子性材料の基礎研究およびデバイスへの応用研究を推進する。

3. 研究の方法

本研究では、多様な有機低分子 (図 1) を半導体層として用いて、ESR 測定可能な FET 構造を作製し、電界注入されたキャリアの電子状態を研究する。電荷キャリアの FET 特性を調べるとともに、同一素子を用いて、スピンを持つ電界注入キャリアを ESR で検出する。そして、異なる分子構造、分子配列・配向性を持つ有機低分子材料を用いた系統的研究により、デバイス界面での分子集合体構造やキャリア状態などのマイクロ特性と、デバイス特性との相関を解明する。その際に、ESR システムを高感度化し、電界注入キャリアの ESR 研究の適用範囲を広げる。そして、有機低分子 FET 界面での本質的な電荷輸送機構を解明し、FET 特性の制御と向上を目指す。

初めに、実績があるペンタセンを用いた研究を進展させるとともに、新たにフラレンなどの有機低分子を用いて薄膜 FET を作製し、ESR 研究を展開する。その後、薄膜 FET 研究を進展させるとともに、ルブレンなどを用いて単結晶 FET を作製し、ESR 研究を推進する。

4. 研究成果

(1)ペンタセン薄膜 FET の ESR 研究

有機物中で最も高い移動度を示す有機低分子材料ペンタセンを用いて研究を推進した。ESR 試料管に挿入可能なサイズのペンタセン FET 構造を作製した。基板および絶縁層には、ESR 信号を出さない、石英ガラス基板およびアルミナ膜を用いた。小型真空蒸着装置および成膜コントローラを導入して、膜厚を制御しながら、ペンタセンの薄膜を蒸着した。

作製された FET の特性を、半導体パラメータ・アナライザおよび LCR メータを用いて精

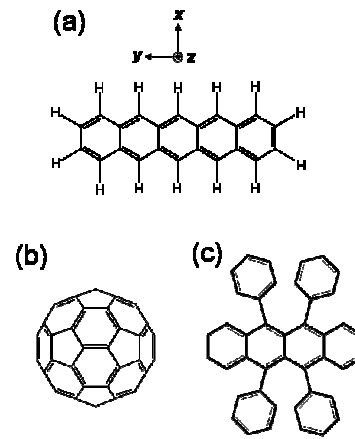


図 1 (a) ペンタセンの化学構造式。(b) フラレン (C₆₀) の化学構造式。(c) ルブレンの化学構造式。

密に評価した。半導体材料の p 型特性を明らかにし、電荷蓄積状態を確認し、標準的な FET 動作を確認した。作製された FET 構造を用いて電場誘起 ESR 観測を行い、電界注入キャリアの電子状態を研究した (図 2)。注入キャリアのスピン数を ESR 信号強度から直接求め、電荷数と比較した結果、電界注入キャリアは全てスピン 1/2 を持つ事が証明された (図 2)。電場誘起 ESR 信号の解析により、電界注入キャリアの空間広がり (波動関数) を評価し、ペンタセン分子で 10 分子以上に広がっている事を証明した。これは、キャリアの本質的な電荷輸送機構がバンド的であることを意味している。また、デバイス界面における分子配向も明らかにした。以上の成果について、Phys. Rev. Lett. (2006) で報告すると共に、日刊工業新聞と日経産業新聞にも研究成果が掲載された。

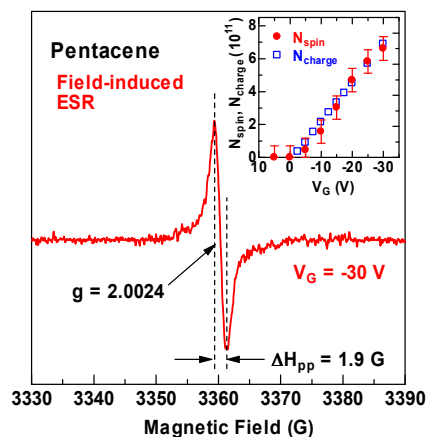


図 2 ペンタセン FET のゲート電圧誘起 ESR 信号。挿入図：ゲート電圧誘起スピン数のゲート電圧依存性 (実丸) とゲート電圧誘起電荷数のゲート電圧依存性 (空四角)。

(2) 導電性高分子・フラーレン複合体 MIS ダイオードの ESR 研究

有機低分子材料には n 型半導体であるフラーレン (C_{60}) を使用し、導電性高分子中で最も電界効果移動度が高い立体規則性ポリヘキシルチオフェン (RR-P3HT) との複合膜を用いて、FET 構造とほぼ同じ構造を持つ金属・絶縁体・半導体 (MIS) ダイオード構造を作製した。そして両極性電界注入キャリアの ESR 観測に成功し、正キャリアが RR-P3HT に、負キャリアが C_{60} に起因することをマイクロな観点で立証した (図 3)。両極性電界注入キャリアの ESR 観測は世界で初めての例である。

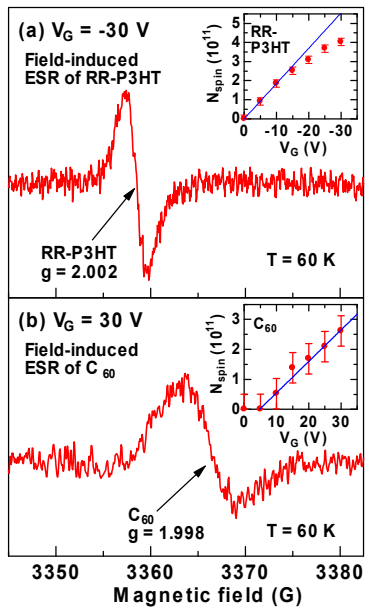


図 3 (a) RR-P3HT に起因した RR-P3HT- C_{60} 複合体 MIS ダイオードのゲート電圧誘起 ESR 信号。(b) C_{60} に起因した RR-P3HT- C_{60} 複合体 MIS ダイオードのゲート電圧誘起 ESR 信号。挿入図：ゲート電圧誘起されたスピン数のゲート電圧依存性。

(3) ルブレ単結晶 FET の ESR 研究

ルブレの単結晶を物理気相輸送法により成長させ、シリコン基板上に貼り付けて単結晶 FET を作製し、電場誘起 ESR 測定法の開発を行った。さらに、FET 界面を自己組織化単分子膜 (SAMs) 等により界面修飾したルブレ単結晶 FET についても、電場誘起 ESR 研究を展開した。FET 特性評価により、SAMs 界面修飾素子において、ESR 測定用素子としては世界最高の $7.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を観測した。この高特性素子を用いて研究を行い、電界注入キャリアの ESR 観測に成功し、電荷キャリアが全てスピン 1/2 を持つことを示した (図 4)。また、SAMs 界面修飾素子の高移動度を反映し、界面未処理試料と比較して、ESR 線幅

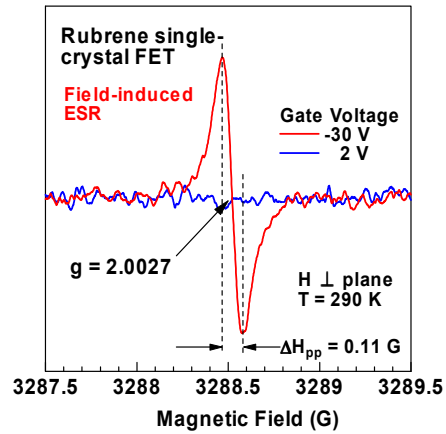


図 4 ルブレ単結晶 FET のゲート電圧誘起 ESR 信号。実線はゲート電圧が -30 V、点線はゲート電圧が 2 V の信号を示す。

が 3-4 割減少した。これは電荷キャリアの運動に由来する ESR 線幅の運動による先鋭化 (Motional narrowing) が増強されたためで、電荷トラップ時間の減少による局所的な移動度の向上を反映し、FET 移動度の向上とも良く対応する。

また、FET 界面の分子配向に起因した ESR 信号の異方性の観測にも成功し、この異方性は界面処理に依存しないことも明らかとなった。この異方性を解析した結果、界面分子状態がバルク分子状態と異なることが明瞭に示された (図 5)。この結果は、ヨウ素により気相ドーピングされたルブレ単結晶の ESR の結果とも一致した。よって、ルブレ単結晶の表面分子状態がバルク分子状態と異なることが結論され、有機単結晶の半導

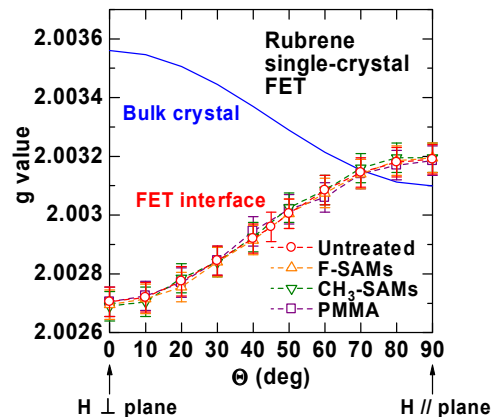


図 5 ルブレ単結晶 FET のゲート電圧誘起 ESR 信号の g 値の角度依存性。空丸 (\circ) は界面未処理 FET の結果を示す。上三角 (\triangle)、下三角 (∇)、空四角 (\square) のデータは、それぞれ F-SAMs、 CH_3 -SAMs、PMMA による界面修飾 FET の結果を示す。 θ は外部磁場と基板のなす角度を示す。測定温度は 290 K。実線はバルク結晶で予想される g 値の角度依存性。

体表面における特異的な分子再構成が初めて証明された。この分子再構成や、上記の有機単結晶 FET 界面の ESR によるマイクロ特性評価は、これまでに例のない世界初のものである。

なお、以上の成果も含めたこれまでの有機デバイスの ESR 研究に対して、「電子スピン共鳴を用いた有機デバイスのマイクロ特性評価法の開発」の研究題目で、平成 19 年度電子スピンサイエンス学会の奨励賞を受賞した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- 1) S. Kuroda, K. Marumoto, et al., 7 名, 7 番目, “Electron spin resonance of charge carriers in organic field-effect devices”, *Applied Magnetic Resonance* (2009) in press. 査読有
- 2) S. Watanabe, K. Marumoto, et al., 5 名, 4 番目, “ESR studies of ambipolar charge carriers in MIS diodes of regioregular poly(3-hexylthiophene)/PCBM composite”, *Synthetic Metals* (2009) in press. 査読有
- 3) H. Tanaka, K. Marumoto, et al., 5 名, 4 番目, “Direct observation of the charge carrier concentration in organic field-effect transistors by electron spin resonance”, *Applied Physics Letters* **94**(10) (2009) 103308-1-103308-3. 査読有
- 4) 丸本一弘, 「電子スピン共鳴を用いた有機デバイスのマイクロ特性評価法の開発」、電子スピンサイエンス、第 6 巻第 10 号 (2008) 24-32. 査読有
- 5) K. Marumoto, et al., 5 名, 1 番目, “Electron Spin Resonance Observation of Gate-Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices”, *Japanese Journal of Applied Physics* **46**(48) (2007) L1191-L1193. 査読有
- 6) S. Watanabe, K. Marumoto, et al., 6 名, 5 番目, “Electron spin resonance observation of gate-induced charge carriers in organic field-effect devices fabricated on silicon substrates”, *Japanese Journal of Applied Physics* **46**(33) (2007) L792-L795. 査読有
- 7) 丸本一弘、黒田新一、「有機 FET 界面に

おける伝導機構と磁性」、日本物理学会誌、第 62 巻第 11 号 (2007) 851-855. 査読有

- 8) 丸本一弘、黒田新一、「FET 材料の電荷キャリア解明の現状と今後の展望」、*MATERIAL STAGE*、第 7 巻第 2 号 (2007) 83-88. 査読無
- 9) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, “Spatial Extent of Wave Functions of Gate-Induced Hole Carriers in Pentacene Field-Effect Devices as Investigated by Electron Spin Resonance”, *Physical Review Letters* **97**(25) (2006) 256603-1-256603-4. 査読有
- 10) K. Marumoto, et al., 6 名, 1 番目, “ESR studies of field-induced polarons in MIS diode structures with self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene)”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **284-285** (2006) 617-622. 査読有

[学会発表] (計 55 件)

国際会議

- 1) K. Marumoto, et al, 9 名, 1 番目, “ESR Studies of Gate-Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices”, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 22, 2008.
- 2) K. Marumoto, “Microscopic Properties of Organic Transistors as Investigated by Electron Spin Resonance” <Invited>, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 21, 2008.
- 3) H. Tanaka, K. Marumoto, et al., 7 名, 6 番目, “ESR observations of field-induced polarons in regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors” <Oral>, The 6th Asia Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2008), Cairns, Australia, July 14, 2008.
- 4) S. Watanabe, K. Marumoto, et al., 5 名, 4 番目, “ESR observations of ambipolar charge carriers in MIS devices of regioregular poly(3-hexylthiophene)/PCBM composite” <Oral>, The 6th Asia Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2008), Cairns, Australia, July 14, 2008.
- 5) K. Marumoto, “Development of A New Method for Studying Microscopic

- Properties of Organic Devices by Electron Spin Resonance” <Invited>, A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007), Shizuoka, Japan, November 8, 2007.
- 6) S. Kuroda, K. Marumoto, et al., 6名, 6番目, “Electron Spin Resonance of Charge Carriers in Organic Field-Effect Devices - Carrier Wavefunctions and Molecular Orientations at Device Interface” <Oral>, 12th International Conference on ORGANIZED MOLECULAR FILMS (LB-12), Kraków, Poland, July 3, 2007.
- 7) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and T. Iwasa, “ESR Studies of Gate-Induced Hole Carriers in Organic Field-Effect Devices” <Invited>, KINKEN Workshop on Organic Field Effect Transistors, Sendai, Japan, October 20, 2006.
- 8) S. Kuroda and K. Marumoto, “Electron Spin Resonance Observation of Charge Carriers in Conjugated-Polymer Thin-Film Devices” <Oral>, 3rd IUPAC-sponsored International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-06): Practical Nano-Chemistry and Novel Approaches, Tokyo, Japan, May 28-June 1, 2006.
- 国内学会等
- 9) 丸本一弘、他、11名、1番目、「ルブレ
ン単結晶 FET の ESR における界面修飾効
果」、2009 年春季 第 56 回応用物理学関
係連合講演会、2a-C-1、筑波大学、つく
ば、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
- 10) 丸本一弘、他、11 名、1 番目、「ルブレ
ン単結晶トランジスタの電子スピン共
鳴における界面修飾効果」、日本物理学
会第 64 回年次大会、30aYG-7、立教大学、
東京、2009 年 3 月 30 日
- 11) 丸本一弘、他、11 名、1 番目、「電場誘
起 ESR 法による有機単結晶トランジスタ
のマイクロ特性評価」、第 47 回電子スピン
サイエンス学会年会、3H-1、九州大学、
福岡、2008 年 10 月 3 日
- 12) 丸本一弘、他、11 名、1 番目、「ルブレ
ン単結晶トランジスタの電子スピン共
鳴による界面分子配向観測」、日本物理
学会 2008 年秋季大会、22pTB-8、岩手大
学、盛岡、2008 年 9 月 22 日
- 13) 丸本一弘、他、11 名、1 番目、「ルブレ
ン単結晶 FET の ESR による界面分子配向
評価」、2008 年秋季 第 69 回応用物理学
会学術講演会、4a-X-10、中部大学、春
日井、2008 年 9 月 4 日
- 14) 丸本一弘、他、9 名、1 番目、「ルブレ
ン単結晶 FET の ESR による評価」、2008 年
春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会、
28a-ZE-6、日本大学、船橋、2008 年 3
月 28 日
- 15) 丸本一弘、他、9 名、1 番目、「ルブレ
ン単結晶トランジスタの電子スピン共鳴」、
日本物理学会第 63 回年次大会、25pTG-7、
近畿大学、東大阪、2008 年 3 月 25 日
- 16) 丸本一弘、「有機半導体デバイスの電子
スピン共鳴による評価と特性制御」(招
待講演)、筑波大学学際物質科学研究拠
点第 2 回「光と物質」研究会、筑波大学、
つくば、2008 年 3 月 3 日
- 17) 丸本一弘、「電子スピン共鳴を用いた有
機半導体デバイスのマイクロ特性評価」
(招待講演)、筑波大学物質科学セミナ
ー、筑波大学、つくば、2008 年 1 月 31
日
- 18) 丸本一弘、他、9 名、1 番目、「分子性デ
バイスにおける両極性電界注入キャリ
アの ESR 研究」(招待講演)、分子研研究
会「先端的 ESR 手法による分子性物質の
新機能性探索」、岡崎コンファレンスセ
ンター、岡崎、2007 年 12 月 18 日
- 19) 丸本一弘、「有機デバイスにおける電界
注入スピンの ESR 観測」(招待講演)、日
本磁気学会第 18 回「スピンエレクトロ
ニクス専門研究会」、中央大学、東京、
2007 年 12 月 3 日
- 20) 丸本一弘、坂本知隆、伊東裕、黒田新一、
「両極性有機電界効果デバイスの電子
スピン共鳴」、2007 年秋季 第 68 回応用
物理学会学術講演会、7a-D-1、北海道工
業大学、札幌、2007 年 9 月 7 日
- 21) 丸本一弘、「有機電界効果デバイスの ESR
による評価」(招待講演)、2007 年秋季 第
68 回応用物理学会学術講演会、シンポジ
ウム「有機デバイスの物性評価と有機
FET の新展開 (基礎編)」、6p-D-8、北海
道工業大学、札幌、2007 年 9 月 6 日
- 22) 丸本一弘、「電子スピン共鳴を用いた有
機デバイスの新しい特性評価法」(招待
講演)、富士フィルム講演会、富士フィ
ルム先進研究所、神奈川県足柄上郡、
2007 年 7 月 18 日
- 23) 丸本一弘、「有機トランジスター材料の
新しい特性評価法」(招待講演)、情報機
構セミナー、川崎市産業振興会館、川崎、
2007 年 4 月 17 日
- 24) 丸本一弘、黒田新一、竹延大志、岩佐義
宏、「ペンタセン電界効果トランジスタ

一中のゲート誘起キャリアの電子スピン共鳴」、2007年春季第54回応用物理学関係連合講演会、28a-W-30、青山学院大学、相模原、2007年3月28日

- 25) 丸本一弘、「有機電界効果デバイス中のゲート誘起ホールキャリアのESR研究」(招待講演)、強相関電子技術研究センター「CERCセミナー」、産業技術総合研究所、つくば、2006年11月15日

[図書] (計6件)

- 1) S. Kuroda and K. Marumoto, “Electron Spin Resonance of Organic Devices”, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (second edition)*, ed. H. S. Nalwa (American Scientific Publishers, California, 2009) in press.
- 2) 丸本一弘、「電子スピン共鳴法 (ESR) を用いた有機トランジスタ界面のマイクロ特性評価法」、有機デバイスのための界面評価と制御技術、(シーエムシー出版、東京、2009) 第I編第2章 (印刷中)。
- 3) 丸本一弘、「ペンタセンFETの伝導機構」、低分子有機半導体の高性能化、(サイエンス&テクノロジー、東京、2009) 第1章第3節 (印刷中)。
- 4) 丸本一弘、黒田新一、「有機トランジスタ中の電子スピン」、有機トランジスタ材料の評価と応用II、(シーエムシー出版、東京、2008) 第3篇2章 (146-164頁)。

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- 1) 名称: 有機薄膜太陽電池の電子スピン測定方法及び有機薄膜太陽電池
発明者: 丸本一弘
権利者: 筑波大学
種類: 特許権
番号: 特願 2008-282823
出願年月日: 2008/11/04
国内外の別: 国内
- 2) 名称: 有機薄膜素子の電子スピン測定方法及び有機EL素子
発明者: 丸本一弘
権利者: 筑波大学
種類: 特許権
番号: 特願 2008-259622
出願年月日: 2008/10/6
国内外の別: 国内

[その他]

新聞掲載

- 1) 「FET材料の電荷キャリア解明へ 筑波

大などが新手法」、日刊工業新聞、2006年12月28日、朝刊、全国版15頁。

- 2) 「有機物半導体中の電荷 分子レベルで観察 筑波大と名大 材料開発に一役」、日経産業新聞、2006年12月28日、朝刊、全国版9頁。

広報等掲載

- 1) “Faculty on the Move: Kazuhiro Marumoto, University of Tsukuba”, *EPR newsletter (The Publication of the International EPR (ESR) Society)*, **17**(4) (2008) 19.
- 2) 「解説記事: 平成19年度電子スピンサイエンス学会奨励賞 (電子スピンサイエンス学会) 「電子スピン共鳴を用いた有機デバイスのマイクロ特性評価法の開発」、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」News Letter、6号12頁、2008年1月。
- 3) 「丸本一弘准教授が電子スピンサイエンス学会奨励賞を受賞」、速報つくば、2007年21号14頁、2007年11月29日。
- 4) 「解説記事: 有機トランジスタ中の電荷キャリアの新しい評価法の開発に成功」、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」News Letter、5号17頁、2007年7月。

ホームページ

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~marumoto_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸本 一弘 (MARUMOTO KAZUHIRO)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号: 50293668