

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21560008

研究課題名（和文） 電子スピン共鳴による有機トランジスタのミクロ評価と電荷トラップ機構の解明

研究課題名（英文） Evaluation of Microscopic Properties and Elucidation of Charge-Trapping Mechanism of Organic Transistors with Electron Spin Resonance

研究代表者

丸本 一弘（MARUMOTO KAZUHIRO）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：50293668

研究成果の概要（和文）：

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、有機単結晶や導電性高分子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分子集合体のミクロ評価を行った。それにより、デバイス界面における電荷キャリアのダイナミクスや電荷トラップ状態の解析を行った。さらに、高密度電荷状態における磁氣的相互作用や電荷キャリアの非磁性化を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We applied an electron spin resonance (ESR) method to field-effect transistors (FET) with organic crystals, conducting polymers, etc. to perform microscopic characterization of organic molecules in crystal grains or at device interfaces. The ESR method is high sensitive and capable of characterizing materials at molecular level. Using this method, we performed analyses of dynamics of charge carriers and charge trapping states at device interfaces. Moreover, we clarified formation of magnetic interactions and nonmagnetic states of charge carriers under high density charges.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総 計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

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：有機トランジスタ・電子スピン共鳴・ミクロ特性評価・電荷トラップ機構・界面処理・有機単結晶・有機薄膜

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 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 を凌駕する特性を示し、実用化が近づいている。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伝導機構の解明が必要不可欠である。以上の問題に取り組むため、申請者らは、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 FET などの電界効果デバイスに適用し、グレイン内やデバイス界面などにおける有機分子集合体のマイクロ評価を行った。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した。例えば、有機低分子研究では、ペンタセン FET の電界注入キャリアの ESR 観測に世界で初めて成功し、そのキャリアの空間広がりが 10 分子程度であることを解明し、キャリアの伝導機構がバンド的であることを初めてマイクロな立場で立証した (K. Marumoto et al., Phys. Rev. Lett. (2006)、ほか)。また、ルブレ単結晶 FET の電界注入キャリアの ESR 観測にも世界で初めて成功した (2008 年秋季応用物理学会、4a-X-10、ほか)。その他、有機高分子の電界効果デバイスの ESR 研究も推進してきた。

有機デバイスの研究は国内外で広く行われているが、基礎的立場に立って研究を進めているグループはまだ少ない。また、スピンを直接観測することが出来る磁気共鳴による研究は、我々が初めて行った。上記のように、ESR 法は有機電界効果デバイスのマイクロ評価に有効であるが、この手法を用いた研究は最近始まったばかりである。今後、有機 FET の素子特性の向上で問題となっている、電荷キャリアのトラップ現象を微視的な観点で解明することは、未だ行われていない未解決の重要な課題として残されている。

2. 研究の目的

本研究では、ESR 法を有機低分子および有機高分子を用いた FET に適用し、グレイン内や FET 界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を進めながら、特に、これまで ESR 法により研究されてこなかった、電荷キャリアのトラップ現象の解明を微視的な観点で行った。ESR 法はスピンを持つ電荷キャリアを選択的に観測できるので、この研究により、まず、トラップされた電荷のスピンの有無を

明らかにした。また、ESR 法では共鳴磁場を与える g 値は材料固有であるので、次に、FET 界面における電荷キャリアのトラップ箇所を特定した。これらの研究により、例えば、有機高分子 FET で考えられている、スピンのバイポーラロン形成の検証を行うことも出来た。さらに、ESR 信号の線形を解析することにより、電界注入キャリアのダイナミクスを評価した。つまり、ESR 信号の線形は電荷キャリアの運動に関する情報を与えるので、ESR 信号の FET 移動度依存性により、伝導していたキャリアがどのようにトラップされているかを解明できた。以上の研究により、電荷キャリアのトラップ機構の解明を微視的な観点で行った。

3. 研究の方法

本研究では、多様な有機分子を半導体層として用いて 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した。下記に紹介する研究成果で用いた分子を図 1 に示す。スピンを持つ電界注入キャリアを ESR で検出するとともに、電荷キャリアの FET 特性を調べた。そして、異なる分子構造、分子配列・配向性を持つ有機分子材料を用いた系統的研究により、FET 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、FET 特性との相関を解明した。特に、素子駆動下での ESR 測定を行い、電荷キャリアのダイナミクスに起因した ESR 信号を検出した。そして、有機 FET 界面での本質的な伝導機構を調べ、電荷キャリアのトラップ機構を解明し、高特性な FET の作製指針を得て素子開発を行い、FET 特性の向上を目指した。

素子としては、実績があるペンタセンやルブレ単結晶などの有機低分子の薄膜 FET と単結晶 FET、およびポリアルキルチオフェンなどの有機高分子の薄膜 FET を作製し、ESR 研究を進めた。また、低電圧駆動可能なイオンゲルを用いた高分子薄膜 FET も作製し、研究を展開した。

4. 研究成果

ここでは、ルブレ単結晶 FET とイオンゲルを用いた高分子薄膜 FET の研究成果を主に紹介する。

(1) ルブレ単結晶 FET の ESR 研究

電荷トラップ状態の基本的な知見を得るために、結晶粒界などの非本質的な効果を排除できる有機単結晶 FET を用いて、電荷トラップ時間 (τ_{tr}) の界面処理依存性を研究した。ESR 試料管 (内径 3.5 mm) に挿入可能なサイズの有機 FET 構造を作製した。物理気相輸送法によりルブレ単結晶を成長させ、シリコン絶縁膜上に貼り付けてボトムコンタクト型の単結晶 FET を作製し、有機界面の損傷を

排除した。界面処理として自己組織化単分子膜 (SAM) である F-SAM および CH_3 -SAM を用いた。比較として、高分子 PMMA による界面処理も行った。作製された FET を ESR 試料管に挿入し、真空排気後、ヘリウムや窒素などの不活性ガスにて封入した。

作製された種々の FET 特性を、半導体パラメータ・アナライザにより精密に評価した。半導体材料の極性を調べ、電荷蓄積状態を確認し、ドレイン電流のゲート電圧依存性から電界効果移動度やドレイン電流のオンオフ比などを求めた。そして、注入電荷数を、電気容量のゲート電圧依存性から求めた。また、作製された種々の 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。

得られた電場誘起 ESR (FI-ESR) 信号は、キャリアの局所的な高移動度を反映して、運動による尖鋭化 (Motional narrowing) により極めて狭い ESR 線幅となり、ローレンツ型線形を示した (図 2)。また、FI-ESR 信号の異方性を、密度汎関数理論 (DFT) による理論計算も併用して解析した所、バルクと同じ界面分子配向が同定され、その分子配向は界面処理に依存性しなかった (図 3)。界面処理効果は ESR 線幅に現れ、SAM 界面処理により ESR 線幅が更に尖鋭化された (図 4)。これは局所的な移動度の向上を意味する。この時、マクロな観点から得られた FET 移動度も SAM 界面処理により ~ 1 から $\sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで著しく向上し、ESR 線幅の減少と FET 移動度の向上との間に明瞭な相関が観測された。さらに、FI-ESR 信号の解析により τ_{tr} を直接的に評価した。その結果、界面未処理や PMMA の場合と比較して、SAM 界面処理により τ_{tr} が ~ 700 から $\sim 60 \text{ ps}$ まで劇的に減少することが明らかになった。従って、SAM 界面処理は分子結晶性を変化させないにも関わらず、界面のトラップ準位を大幅に減らす効果を持つことが分かる。これにより、SAM 界面処理は、結晶性の高い有機トランジスタの移動度を更に向上させる手法となることが、ミクロな観点からも支持された。これらの結果は Phys. Rev. B (2011) に掲載された。

更に、ルブレ単結晶 FET の研究では、ESR 線幅はゲート電圧に依存しない結果となった。これは、貼り付け法で作製されたルブレ単結晶 FET 界面には深いトラップ状態が存在しておらず、クリーンな FET 界面が形成されていることを示す。この結果は、ルブレ単結晶上にパリレンを成膜して作製した FET の結果と対照的であり、パリレン絶縁膜を用いたルブレ単結晶 FET では、深いトラップ状態の存在により ESR 線幅がゲート電圧に依存している。これらの結果は Appl. Phys. Express (2011) に掲載された。

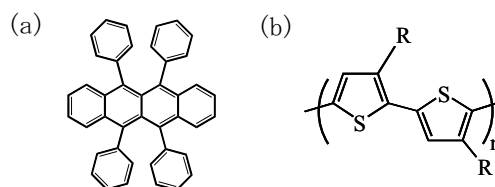


図 1 (a)ルブレの化学構造式。(b) 立体的規則性ポリアルキルチオフェン (RR-P3AT) の化学構造式 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)。

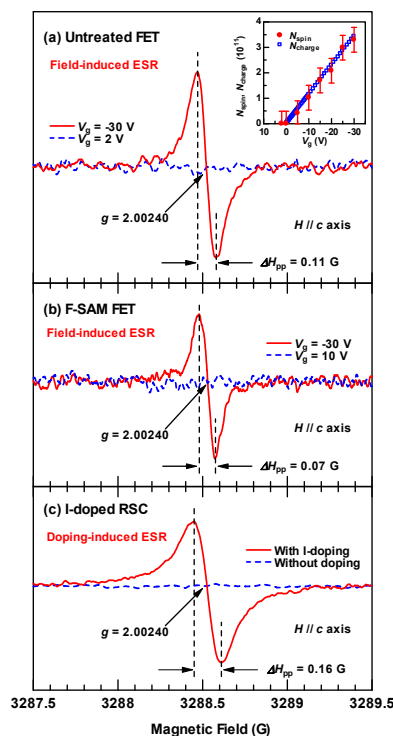


図 2 ルブレ単結晶 FET の電場誘起 ESR 信号。(a) は FET 界面未処理、(b) は F-SAM で FET 界面を処理した結果を示す。(c) ヨウ素ドーピングされたルブレ単結晶の ESR 信号。

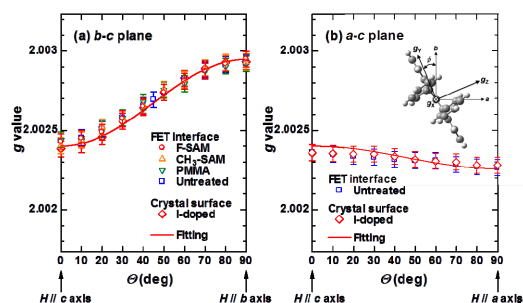


図 3 ルブレ単結晶 FET の電場誘起 ESR 信号の外部磁場方向への異方性。実線はバルク分子配向を用いて行った DFT 計算によるフィッティング曲線を示す。

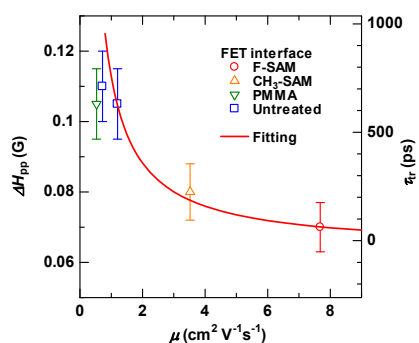


図4 電場誘起 ESR 信号のピーク間 ESR 線幅 ΔH_{pp} と電界効果移動度 μ との相関。測定温度は 290 K。実線はフィッティング曲線を示す。右側の軸は電荷キャリアのトラップ時間 τ_{tr} を示す。

(2) イオンゲルを用いた高分子薄膜 FET の ESR 研究

有機高分子として、立体規則性ポリアルキルチオフェン (RR-P3AT) 中で最も移動度が高い、立体規則性ポリヘキシルチオフェン (RR-P3HT) を用いた。低電圧で高密度電荷状態を形成可能なイオンゲルを用いて、サンドイッチ構造の RR-P3HT 薄膜トランジスタを作製し、ESR 研究を行った。それにより、低電圧印加で明瞭な FI-ESR 信号の観測に成功した。その信号のゲート電圧依存性や外部磁場方向依存性を測定し、解析を行った。その結果、高電荷密度状態では、電荷キャリアのスピンの状態が常磁性から非磁性に変化し、非磁性電荷伝導が実現していること、更に、電荷キャリアスピン間の 2 次元的な磁気的相互作用が実現していることが立証された。

なお、電荷トラップ状態の研究に関連して、有機薄膜太陽電池の ESR 研究も行った。その結果、暗状態で素子作製時に、素子中の電荷形成をミクロな観点から直接的に明らかにすることに成功した。この結果は *Advanced Energy Materials* (2012) に掲載され、JST プレスリリースや記者会見、日刊工業新聞、日経産業新聞、化学工業日報、科学新聞などの新聞等でも報道された。

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 16 件)

- ① K. Marumoto, et al., 4 名, 1 番目, “Charge Formation in Pentacene Layers During Solar-Cell Fabrication: Direct Observation by Electron Spin Resonance”, *Advanced Energy Materials* **2**(5) (2012) 591-597. 査読有 (DOI: 10.1002/aenm.201100774)

- ② M. Tsuji, K. Marumoto, et al., 9 名, 3 番目, “Electron Spin Resonance Study of Interface Trap States and Charge Carrier Concentration in Rubrene Single-Crystal Field-Effect Transistors”, *Applied Physics Express* **4** (2011) 085702-1-085702-3. 査読有 (DOI: 10.1143/APEX.4.085702)
- ③ K. Marumoto, et al., 14 名, 1 番目, “Microscopic mechanisms behind the high mobility in rubrene single-crystal transistors as revealed by field-induced electron spin resonance”, *Physical Review B* **83**(7) (2011) 075302-1-075302-6. 査読有 (DOI:10.1103/PhysRevB.83.075302)
- ④ 丸本一弘、「ESR による高移動度ルブレ単結晶トランジスタのキャリアダイナミクスの解析」、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌: M&B E、第20巻第4号 (2009) 213-220. 査読有
<http://annex.jsap.or.jp/support/division/MandBE/kaishi/vol20.html>

[学会発表] (計 90 件)

国際会議

- ① M. Tsuji, K. Marumoto, et al., 6 名, 6 番目, “Electron spin resonance study of ion gel-gated polymer transistors”, Tsukuba International Workshop on Science and Patents 2011, 1P47, Tsukuba, Japan, October 20, 2011.
- ② N. Arai, K. Marumoto, et al., 15 名, 2 番目, “Spatial Extent of Doping-Induced Hole Carriers in Very High-Mobility Rubrene Single Crystals”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), Kyoto, Japan, July 8, 2010.
- ③ K. Marumoto, et al., 14 名, 1 番目, “On the Microscopic Mechanism of Very High Mobility in Organic Single-Crystal Transistors Directly Revealed by FI-ESR ” <Oral>, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), Kyoto, Japan, July 8, 2010.
- ④ K. Marumoto, “Molecular Reconstructions on Semiconductor Surfaces and Interfaces of High-Mobility Organic Crystals as Investigated by Electron Spin Resonance” <Invited>, International IMR Workshop on Group IV Spintronics, Sendai, Japan, October 5, 2009.

国内学会等

- ⑤ 丸本一弘、他、7 名、1 番目、「イオンゲルを用いた有機トランジスタの高電荷密度状態の ESR 研究」、日本物理学会第 67 回年次大会、25pYF-3、関西学院大学、西宮、2012 年 3 月 25 日
- ⑥ 丸本一弘、「Electron Spin Resonance (ESR) 法を用いた有機半導体薄膜デバイスのマイクロ特性評価」(招待講演)、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「有機半導体薄膜の機器分析」、産業技術総合研究所臨海副都心センター、東京、2011 年 11 月 11 日
- ⑦ 丸本一弘、他、6 名、1 番目、「イオンゲルを用いた高分子薄膜トランジスタの電場誘起 ESR」、日本物理学会 2011 年秋季大会、22aTG-8、富山大学、富山、2011 年 9 月 22 日
- ⑧ 丸本一弘、「有機デバイスのマイクロ特性評価用の電子スピン測定装置」(招待講演)、JST 筑波大学新技術説明会、科学技術振興機構 JST ホール、東京、2011 年 7 月 19 日
- ⑨ 丸本一弘、「電子スピン共鳴による有機デバイスのマイクロ解析と特性向上」(招待講演)、筑波大学 TIMS スタートアップ研究交流会、筑波大学、つくば、2011 年 6 月 25 日
- ⑩ 丸本一弘、他、9 名、1 番目、「ルブレ単結晶トランジスタにおける高移動度発現の微視的機構の電場誘起 ESR による解明」、第 49 回電子スピンスイエンス学会年会、2A-02、名古屋大学、名古屋、2010 年 11 月 12 日
- ⑪ 丸本一弘、他、9 名、1 番目、「電場誘起 ESR によるルブレ単結晶トランジスタ界面のトラップ状態解析」、日本物理学会 2010 年秋季大会、23pRL-6、大阪府立大学、堺、2010 年 9 月 23 日
- ⑫ 丸本一弘、「有機単結晶トランジスタにおける高移動度発現の微視的機構と特性向上」(招待講演)、つくばナノテク拠点シンポジウム、筑波大学、つくば、2010 年 8 月 6 日
- ⑬ 丸本一弘、「有機単結晶トランジスタにおける高移動度発現機構の電場誘起 ESR による解明」(招待講演)、第 8 回 ESR 夏の学校、研究紹介、京都トラベラーズイン、京都、2010 年 7 月 30 日
- ⑭ 丸本一弘、「有機半導体材料とデバイスの ESR」(招待講演)、第 8 回 ESR 夏の学校、講義、京都トラベラーズイン、京都、2010 年 7 月 28 日-30 日
- ⑮ 丸本一弘、他、14 名、1 番目、「高移動度ルブレ単結晶トランジスタの半導

体界面状態の電子スピン共鳴観測」、日本物理学会第 65 回年次大会、21pGS-7、岡山大学、岡山、2010 年 3 月 21 日

- ⑯ 丸本一弘、「電場誘起 ESR による有機半導体界面の電子状態観測」(招待講演)、日本物理学会第 65 回年次大会、20pGV-5、岡山大学、岡山、2010 年 3 月 20 日
- ⑰ 丸本一弘、他、14 名、1 番目、「SAM 界面処理された高移動度ルブレ単結晶 FET の ESR による評価」、2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会、19p-ZM-2、東海大学、平塚、2010 年 3 月 19 日
- ⑱ 丸本一弘、他、14 名、1 番目、「ルブレ単結晶トランジスタの ESR による界面および表面分子配向観測」、第 48 回電子スピンスイエンス学会年会、1B-13、神戸大学、神戸、2009 年 11 月 10 日
- ⑲ 丸本一弘、「高移動度ルブレ単結晶の FET 界面および結晶表面における分子再構成の電子スピン共鳴研究」(招待講演)、有機単結晶表面構造ミニワークショップ、理化学研究所、和光、2009 年 10 月 13 日
- ⑳ 丸本一弘、「ESR による有機材料の電荷輸送現象の解析」(招待講演)、日本学術振興会 情報科学用有機材料 142 委員会「有機光エレクトロニクス部会 第 33 回研究会」、東京理科大学、東京、2009 年 4 月 22 日

〔図書〕(計 8 件)

- ① 丸本一弘、「低電圧駆動塗布型有機トランジスタの電子スピン」、有機デバイスのための塗布技術、(シーエムシー出版、2012) 第 3 章 4 節 (78-86 頁) .
- ② 丸本一弘、「Electron Spin Resonance (ESR) 法を用いた有機半導体薄膜デバイスのマイクロ特性評価」、有機半導体薄膜の機器分析、(応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会、2011) (41-50 頁) .
- ③ 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, 2011) Volume 13: Pages (481-496).
- ④ 丸本一弘、「有機半導体材料とデバイスの ESR」、第 8 回 ESR 夏の学校、(電子スピンスイエンス学会、2010) 第 2 章 (1-57 頁) .
- ⑤ 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、

- 2009) 第 I 篇 2 章 (21-34 頁) .
- ⑥ 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、2009) 第 1 章第 3 節 (29-40 頁) .
- ⑦ 黒田新一、伊東裕、田中久暁、丸本一弘、「ソリトン、ポーラロンによる共役ポリマーデバイスの機能発現とその制御」、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、(シーエムシー出版、2009) 第 III 編第 2 章 (243-249 頁) .
- ⑧ 丸本一弘、「電荷移動度の測定法と定量化法」、有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上、(サイエンス&テクノロジー、2009) 第 9 章第 3 節 (339-349 頁) .

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①名称：電子スピン測定装置及び測定方法
発明者：丸本一弘
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：PCT/JP2009
出願年月日：2009/10/2
国内外の別：国外

②名称：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
番号：特願 2009
出願年月日：2009/9/7
国内外の別：国内

〔その他〕

記者会見

- ① 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 ―新解析手法による有機太陽電池の高効率化へ―」、記者会見、筑波大学、つくば、2012 年 3 月 2 日.

新聞掲載

- ① 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池 新たな調査方法を開発 実用化へ貢献」、筑波大学新聞、2012 年 4 月 9 日、第 299 号、2 面.
- ② 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構 筑波大 分子レベルで解明」、科学新聞、2012 年 3 月 23 日、朝刊、全国版 4 面.
- ③ 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池 筑波大、解析手法開発 性能向上へ足掛かり」、日刊工業新聞、2012 年 3 月 2 日、朝刊、全国版 17 面.
- ④ 丸本一弘、「有機太陽電池内、細かく観

察 効率阻害の要因特定 筑波大」、日経産業新聞、2012 年 3 月 2 日、朝刊、全国版 9 面.

プレスリリース

- ① 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 ―新解析手法による有機太陽電池の高効率化へ―」、科学技術振興機構 (JST) プレスリリース、2012 年 3 月 1 日.
- ② 丸本一弘、「筑波大学など、有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、日本経済新聞 (プレスリリース)、2012 年 3 月 1 日.

報道 (計 27 件)

- ① 丸本一弘、「筑波大他 有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、ジャパン・フォー・サステナビリティ、2012 年 5 月 17 日. “ Japanese Researchers Identify Mechanism Behind Deterioration of Organic Thin Film Solar Cells ” , Japan for Sustainability (JFS)、May 17, 2012.
- ② 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明～新解析手法による有機太陽電池の高効率化へ～」、ナノテクジャパン、2012 年 3 月 19 日.
- ③ 丸本一弘、「筑波大など、有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、Yahoo!ニュース、2012 年 3 月 6 日.
- ④ 丸本一弘、「筑波大など、有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、マイナビニュース、2012 年 3 月 6 日.
- ⑤ 丸本一弘、「筑波大学、有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、国立環境研究所 環境情報メディア 環境展望台、2012 年 3 月 2 日.

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・数理物質系・准教授
研究者番号：50293668

(2) 研究分担者

竹谷 純一 (TAKEYA JUNICHI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：20371289