

## 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25年5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22245001

研究課題名（和文） 有機半導体・絶縁体界面における分子構造とキャリアダイナミックスの  
解明研究課題名（英文） Molecular structure and carrier dynamics at the interface between  
organic semiconductor and insulator

研究代表者

松本 吉泰 (MATSUMOTO YOSHIYASU)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70181790

研究成果の概要（和文）：近年、開発のめざましい有機半導体デバイスにおける最も重要な課題の一つは電荷輸送機構を微視的に解明することである。本研究では、ルブレ単結晶、およびジナフトチエノチオフェン（DNTT）薄膜の電界効果トランジスタ（FET）における有機半導体・絶縁体界面に注入されたキャリアの電子状態を電荷変調分光法（CMS）により解明した。まずルブレ単結晶 FET において従来の透過型 CMS が適用できない不透明なデバイスへの CMS の応用を可能とした。さらに、DNTT 薄膜トランジスタについては正孔の電子吸収スペクトルが分子両端に導入したアルキル基により大きく変化することを見だし、スペクトル解析から分子間の電荷移動確率と分子間配向との関連を明らかにした。

研究成果の概要（英文）： It is vital to clarify the charge transfer mechanism in organic semiconductors. In this study, we explored the electronic structures of holes injected at the interface between organic semiconductor and insulator by charge modulation spectroscopy (CMS). We developed a method to apply CMS to opaque devices that cannot be probed by the conventional transmittance configuration. In addition, we found that the CM spectra of holes in DNTT thin film transistors depend on the alkyl chain length introduced both ends of the molecule. A theoretical analysis of the spectra allowed us to deduce a correlation between charge transfer probability and molecular configurations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	25,700,000	7,710,000	33,410,000
2011年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2012年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
年度			
年度			
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機半導体、表面・界面、非線形分光、キャリアダイナミックス、電界効果トランジスタ、変調分光スペクトル、正孔、電荷移動度

## 1. 研究開始当初の背景

（1）電荷を持つ粒子（電子、イオンなど）が分子の集合体に注入されるとその周り  
にある分子が分極し、これに基づく静電力が分子間力に大きな変化を及ぼすことはよく知

られている。また、自発的に大きな電場勾配を持つ金属表面や電気化学系における電場が存在する電極表面の場合もその表面・界面に存在する中性分子は分極し、その分極による吸着相互作用の変化を通して表面・界面反

応が大きく支配される。このように、電場存在下にある分子の振る舞いは化学における普遍的かつ重要な問題である。

(2) 電場存在下での分子分極は、近年開発のめざましい有機半導体を用いた電子デバイスにおいても本質的な役割を果たしている。たとえば、有機半導体デバイスの一つである有機電界トランジスタ (OFET) において、適切なゲート電圧 (VG) を印加するとキャリアが電極から注入され、有機半導体・絶縁体層との界面に蓄積される。したがって、この界面における分子は注入されたキャリアによってもたらされる電場のもとで分極する。そして、この電気分極が有機半導体デバイスにおけるキャリア輸送に重要な働きをしている。すなわち、電荷とその周りの媒質に誘起された電気分極を影のように引きずる、いわゆるポーラロンがキャリア輸送を担っていると考えられる。それでは、注入された電荷および分子の電気分極はどの程度空間的に広がっているのだろうか。最近、行われた ESR 測定からポーロンの大きさがある程度推定されるようになった。しかし、ポーラロンを構成する分子集団の電子構造や振動構造といった物理化学的にきわめて興味深い点に関する分子分光学的な情報はまだほとんど得られていない。

## 2. 研究の目的

本研究では以下の2点を主要な研究目的とする。

(1) OFET 内に埋もれた有機半導体・絶縁体界面に注入されたキャリアを分光学的に検出し、その電子・振動構造とキャリア移動度との関連を明らかにする。

(2) OFET に用いる有機半導体薄膜中に光励起により生じる励起子のダイナミクスを時間分解分光により明らかにする。

研究対象としては、できるだけ構造が規定されたものとしてルブレ単結晶、また単結晶ではないが大気中安定で大きな移動度を示すジナフトチエノチオフェンの薄膜を特に注目した。

## 3. 研究の方法

(1) OFET サンプルの作製。本研究ではルブレ単結晶、およびジナフトチエノチオフェン(DNTT)とこれにアルキル基の側鎖を付加させた誘導体を用いた薄膜トランジスタを作製し、研究対象とした。

(2) 和周波発生分光 (SFG) による有機半導体・絶縁体界面における分子の振動構造の測定。キャリアの注入のため強い電場勾配が存在する有機半導体・絶縁体界面の分子に関する振動構造を 800 nm と中赤外光との和周波発生信号を観測する。

(3) 電荷変調分光 (CMS) による有機半導

体・絶縁体界面におけるキャリアの電子状態の測定。ゲート電圧を周期的に ON/OFF することにより、界面のキャリア密度を変調することができる。そこで、チャンネル領域に照射した白色光強度の内、変調周波数に応じて変化する成分をロックイン検出することにより、高感度にキャリアの吸収スペクトルを得る。

(4) 過渡吸収分光による DNTT 薄膜内の励起子ダイナミクス。400 nm のフェムト秒レーザーを励起光とし、可視域に広いスペクトルを持つフェムト秒パルス光をプローブ光として DNTT 薄膜における光誘起励起子などの緩和過程を観測する。

## 4. 研究成果

(1) 和周波発生分光における問題点。ルブレ単結晶を用いた OFET に関して SFG スペクトルの観測を行った。しかし、SFG 観測前後でデバイスの I-V 特性が大きく変化し、スペクトルの再現性の確認が困難となった。これは、以前行ったペンタセン薄膜トランジスタにはなかった現象である。この原因は、SFG 観測に用いた 800 nm のパルスレーザー光によりサンプルが帯電することであると判断した。すなわち、ルブレはこの波長では吸収を持たないが、先端値の高いパルスレーザーにより多光子吸収が起こるため、光誘起キャリアが生成され、これが結晶表面や界面にトラップされる結果サンプルが帯電する。ペンタセンのナノ薄膜を用いたデバイスでは膜厚が十分小さいのでこのような多光子吸収は大きな問題とならなかった。これに対して、ルブレ単結晶は数ミクロンの厚みが有り、実効的な光路長が長く、このような多光子吸収過程が有効に起きたのではないかと考えられる。

(2) CMS によるルブレ単結晶を用いた OFET におけるキャリアの電子状態の解明。

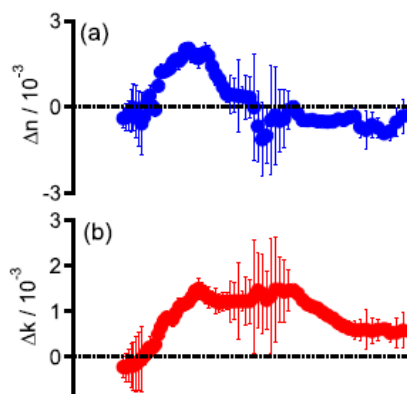


図1 ルブレ単結晶電界効果トランジスタにおける電荷変調反射スペクトルから得られた正孔の屈折率の(a)実部と(b)虚部のスペクトル。

そこで、SFG による観測の代わりに電荷変調分光法によりルブレン単結晶・絶縁体界面におけるキャリアの電子状態を検出することとした。通常のデバイスは低抵抗のシリコンをゲート電極として用いるため、可視域では不透明である。そこで、このような不透明なデバイスにも適用できる汎用性の高い CMS として OFET に白色光を照射しその反射光を検出する反射型の配置をとった。ここでの困難は単結晶デバイスにおける光干渉によるスペクトル強度の強い変調であった。そこで、多層膜における光干渉を直接取り入れた解析方法を開発し、変調されたスペクトルからキャリアが本来持つ屈折率の実部と虚部を分けて抜き出すことに成功した。その結果を図 1 に示す。

(3) DNTT 薄膜 FET におけるキャリアの電子状態の解明。DNTT は空気中でも安定で高い正孔移動度を示す物質である。また、この分子の両端にアルキル鎖を導入すると移動度がさらに増加することがわかっている。そこで、DNTT、およびアルキル鎖長を系統的に変えたサンプルを用いた薄膜トランジスタにおける正孔の電子吸収スペクトルを測定し、比較検討した。また、薄膜中にある正孔と比較するためにジクロロベンゼン中で酸化した DNTT カチオンのスペクトルも測定した。溶液中に分散したカチオンは C=C 伸縮振動に起因する明瞭な振動構造を示した。これに対して、図 2 に示すように薄膜中の正孔は 1.8 eV 付近から立ち上がるたいへん幅広いスペクトルを持つことが分かった。

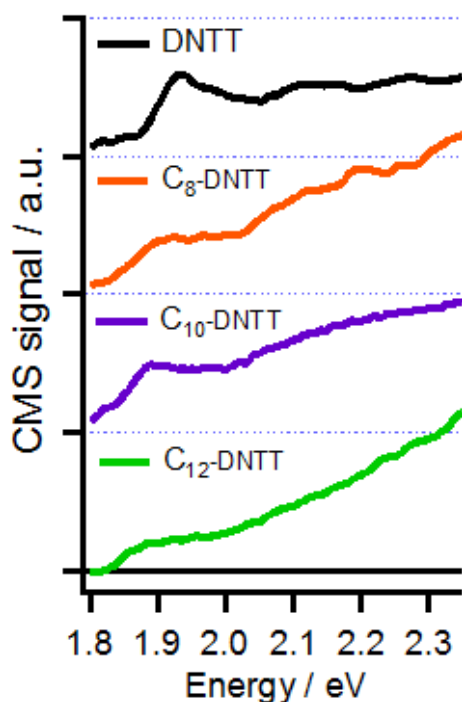


図 2 DNTT、およびアルキル鎖を導入した  $C_n$ -DNTT を用いた薄膜トランジスタ中の正孔の吸収スペクトル。

DNTT スペクトルにはまだわずかに C=C 伸縮振動に起因する振動構造が見られるが、アルキル鎖を導入した DNTT ではこの振動構造は完全に消失した。また、アルキル鎖長の増加に伴いスペクトルの立ち上がりは低エネルギー側へシフトした。このスペクトル変化を、分子固有状態の分子間の拡がりを変現できる二粒子状態を考慮した基底を Holstein モデルに適用したスペクトルシミュレーションによる考察を行った。その結果、アルキル鎖の導入に伴って正孔の移動積分要素が増大し、正孔の非局在性が強くなっていることがこの変化の起源であることが示唆された。

(4) DNTT 薄膜中の励起子ダイナミクス。DNTT 薄膜のピコ秒領域における過渡吸収分光と光カーゲートを用いた時間分解蛍光測定、および励起光強度依存性を調べ、過渡種の帰属と励起子のダイナミクスを明らかにした。定常状態の吸収スペクトルと過渡吸収スペクトルを図 3 に示す。過渡吸収スペクトルでは 1.4 から 2.5 eV の領域にブロードな吸収が観測された。この内、2.1 eV 付近にピークを持つ成分を電荷移動型(CT)励起子、1.6 eV 付近にピークを持つ成分をエネルギー的に緩和した一重項励起子に由来するものと帰属した。CT 励起子の生成により局所的な電場が発生するため、その周りの分子は分極しシュタルクシフトを起こす。この影響が、2.7~2.8 eV 付近の大きな負の吸収を示すスペクトル形状に現れていることを示した。

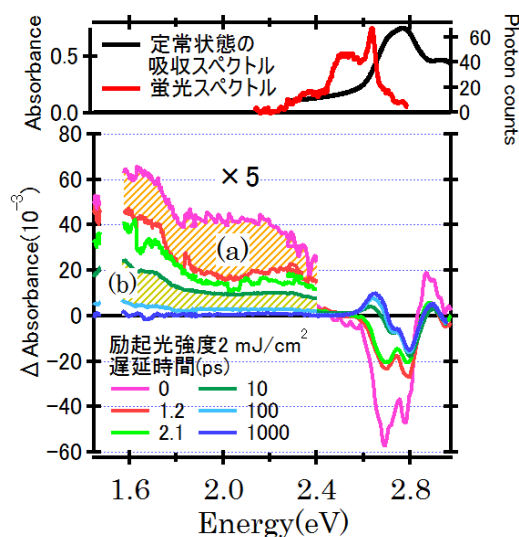


図 3 (上段) DNTT 薄膜における定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル、および (下段) 400 nm 励起により過渡吸収スペクトル。

## 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 8 件)

- ① K. Miyata, Y. Ishino, K. Watanabe, K. Miwa, T. Uemura, J. Takeya, Y. Matsumoto, Retrieval of Electronic Spectra of Charge Carriers in Organic Field-Effect Transistors from Charge Modulation Reflectance Spectra Distorted by Optical Interference, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 062401/1-4 (2013). 査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.52.062401
- ② K. Sakai, Y. Okada, S. Kitaoka, J. Tsurumi, Y. Ohishi, A. Fujiwara, K. Takimiya, and J. Takeya, Anomalous pressure effect in heteroacene organic field-effect transistors, *Phys. Rev. Lett.*, 110, 096603/1-5 (2013). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.096603
- ③ T. R. Nakahara, M. Uno, T. Uemura, K. Takimiya, and J. Takeya, Flexible Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors Fabricated by an Imprinting Technique, *Adv. Mater.* 24, 5212-5216, (2012). 査読有.  
DOI: 10.1002/adma.201201234.
- ④ W. Ou-Yang, T. Uemura, K. Miyake, S. Onish, T. Kato, M. Katayama, M. Kang, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, M. Hamada, and J. Takeya, High-performance organic transistors with high-k dielectrics: A comparative study on solution processed single crystals and vacuum-deposited polycrystalline films of 2,9-didecyl-dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene, *Appl. Phys. Lett.*, 101 223304/1-5 (2012). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4769436.
- ⑤ J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, and J. Takeya, Solution-crystallized organic field-effect transistors with charge-acceptor layers: high-mobility and low-threshold-voltage operation in air, *Adv. Mater.* 23, 3309-3314, (2011). 査読有  
DOI: 10.1002/adma.201101027.
- ⑥ Y. Okada, K. Sakai, T. Uemura, Y. Nakazawa, and J. Takeya, Charge transport and Hall effect in rubrene single-crystal transistors under high pressure, *Phys. Rev. B*, 84, 245308 (2011). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.84.245308.
- ⑦ Uemura, M. Yamagishi, Y. Okada, K.

Nakayama, M. Yoshizumi, M. Uno, and J. Takeya, Monolithic complementary inverters based on organic single crystals, *Advanced Materials* 22, 3938-3941 (2010). DOI: 10.1002/adma.201000480. 査読有

- ⑧ Y. Okada, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Sasai, K. Matsukawa, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and J. Takeya, Low-temperature thermal conductivity of bulk and film-like rubrene single crystals, *Phys. Rev. B*, 83, 113305/1-4 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.113305. 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① 宮田潔志, 田中駿介, 杉本敏樹, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 姜明辰, 瀧宮和男, 桑原博一, 濱田雅裕, 竹谷純一, 松本吉泰, 電荷変調分光による有機半導体・絶縁体界面に注入された正孔の非局在化の観察, 日本化学会, 2013年3月22日, 草津市.
- ② 宮田潔志, 石野雄太, 杉本敏樹, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 姜明辰, 瀧宮和男, 桑原博一, 濱田雅裕, 竹谷純一, 松本吉泰, ジナフトチエノチオフェン薄膜・絶縁体界面に注入されたホールの電子吸収スペクトルにおける分子集合構造依存性, 表面・界面スペクトロスコピー, 2012年12月7日, 吹田市.
- ③ 宮田潔志, 石野雄太, 杉本敏樹, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 姜明辰, 瀧宮和男, 桑原博一, 濱田雅裕, 竹谷純一, 松本吉泰, ジナフトチエノチオフェン薄膜トランジスタ中のキャリアの吸収スペクトルにおける分子集合構造の影響, 分子科学討論会, 2012年9月18日, 東京都.
- ④ 石野雄太, 宮田潔志, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, ジナフトチエノチオフェン(DNTT)薄膜における超高速励起子緩和, 分子科学討論会, 2012年9月18日, 東京都.
- ⑤ 石野雄太, 宮田潔志, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, ポンプ-プローブ分光によるジナフトチエノチオフェンの電子励起状態ダイナミクス, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年2月16日, 東京都.
- ⑥ 宮田潔志, 石野雄太, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, 電荷変調反射分光によるルブレン単結晶トランジスタのキャリアの電子状態観測, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年2月16日, 東京都.
- ⑦ K. Miyata, Y. Ishino, K. Watanabe, K. Miwa, T. Uemura, J. Takeya, and Y. Matsumoto, Electronic states of carriers in organic field-effect transistors, 2012 NTHU-KAIST-Kyoto Junior Chemist Symposium, 2012年2月14日, Hsinchu (Taiwan).

⑧宮田潔志, 石野雄太, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, ルブレ単結晶トランジスタにおける有機半導体/絶縁体界面に注入されたキャリアの電子状態, 表面・界面スペクトロスコピー, 2011年12月2日, 神奈川県三浦市.

⑨石野雄太, 宮田潔志, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, 過渡吸収分光によるジナフトチエノチオフェン(DNTT)固体の電子励起状態ダイナミクス, 分子科学討論会, 2011年9月22日, 札幌市.

⑩宮田潔志, 石野雄太, 渡邊一也, 三輪一元, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, 電荷変調反射分光によるルブレ単結晶トランジスタのキャリアの電子状態観測, 分子科学討論会, 2011年9月22日, 札幌市.

⑪宮田潔志, ルブレ単結晶を用いた電界効果トランジスタにおけるキャリアの電子状態, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月26日, 厚木市.

⑫宮田潔志, ルブレ単結晶を用いた有機電界効果トランジスタにおける界面修飾効果, 日本化学会年会, 2011年3月26日, 横浜市.

⑬松本吉泰, 時間・空間分解非線形分光の表面・界面現象への応用, 第57回マテリアルズ・テーラリング研究会(招待講演), 2010年12月25日, 京都市.

⑭松本吉泰, 表面・界面現象への非線形分光の応用, NIMS ナノ計測センター研究成果発表会(招待講演), 2010年12月7日, つくば市.

⑮宮田潔志, 電場変調分光を用いた有機電界効果トランジスタにおける界面修飾, 関西薄膜・表面物理セミナー, 2010年10月27日, 大阪府交野市.

[その他]

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/molspec/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 吉泰 (MATSUMOTO YOSHIYASU)

京都大学大学院理学研究科・教授

研究者番号: 70181790

### (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

### (3) 連携研究者

渡邊 一也 (WATANABE KAZUYA)

京都大学大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 30300718

中井 郁代 (NAKAI IKUYO)

京都大学大学院理学研究科・助教

研究者番号: 30446257

(H21)