

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 7日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360012

 研究課題名（和文） 電界誘起電子スピン共鳴法による有機トランジスタ界面トラップ準位の
微視的起源の同定

 研究課題名（英文） Identification of microscopic origin of interfacial trap states
in organic transistors by field-induced electron spin resonance

研究代表者

長谷川 達生（HASEGAWA TATSUO）

独立行政法人産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター

・副研究センター長

研究者番号：00242016

研究成果の概要（和文）：電界誘起電子スピン共鳴法を用いて、有機薄膜トランジスタの特性を決定づける微視的要因、特に多結晶薄膜を構成する微結晶内のトラップ状態密度分布、不純物準位、および微結晶間の障壁ポテンシャルを評価解析する手法を開発した。また解析に必要な孤立分子の g 値測定を行うとともに、解析の結果得られた広く分布する浅い局在状態密度が、ゲート絶縁層内の極性基のランダム配向に起因したポテンシャル揺らぎに起源を持つことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We developed methods to evaluate and analyze trap density of states, impurity molecular states within microcrystal grains, and barrier potentials at microcrystal grain boundaries in polycrystalline films of organic thin-film transistors by means of field-induced electron spin resonance technique. We also measured g values of isolated molecules as a basis for the analyses. Based on the methods, we demonstrated that observed broadly-distributed weakly localized states are originated from potential fluctuations due to random distribution of polar groups within gate dielectric layers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2011年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2012年度	3,200,000	960,000	4,160,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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・分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 軽い・薄い・落としても壊れないという特徴を備えた次世代の情報通信端末機器（フレキシブルデバイス）実現への期待を背景に、その核となる半導体として、パイ電子系有機

分子材料を用いる研究開発が加速している。有機半導体は、炭素や水素などの共有結合からなる有機分子を基本単位とし、これらが弱いファンデアワールス力により規則正しく配列して得られる固体である。近年、新しい

有機半導体の分子設計と開発が進み、製膜性・結晶性・溶解性などを制御できる材料の開発とともに、移動度などの特性が大きく向上している。これに伴いパイ電子系有機半導体の限界性能を探り、有機薄膜トランジスタ等のデバイス性能を最適化し安定性の向上を図るため、半導体内の電荷輸送を微視的に基礎づけることが強く求められている。特にキャリア輸送のボトルネックとなる原因を微視的に明らかにすることにより、プロセス改善のための指針が得られると期待される。しかしながら、有機トランジスタ内のキャリア数はバルク材料等と比べ少ないため（100万分の1以下）、キャリアの微視的情報を捉えることは容易ではなく、有効な実験法が知られていなかった。

(2) このような中、丸本・黒田等はゲート電圧印加によって素子内に蓄積したわずかのキャリアによる電子スピン共鳴（ESR）信号を捉えることに成功した [K. Marumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 73, 1673 (2004)]。続いて本研究等は、比較的高い移動度を示すペンタセン薄膜トランジスタにおいて、ゲート電圧印加により蓄積したキャリアの ESR スペクトルが、運動による尖鋭化効果を示すことを見出した [H. Matsui et al., Phys. Rev. Lett. 100, 126601 (2008)]。さらに得られた線幅の解析をもとに、有機薄膜トランジスタ内のキャリアのトラップ滞在時間がきわめて長く、輸送はトラップに支配されつつ生じていることが実験的に明らかになった。

(3) 上記の電界誘起 ESR スペクトルの研究を進める中で、研究代表者等は、運動による尖鋭化が見られる 50K 以上の高温領域と比べて、50K 以下の低温領域では ESR スペクトルの線幅はやや幅広の一定値に落ち着くこと、またそこではスペクトルが不均一であり、運動による尖鋭化がもはや見られないことを見出した。これは半導体内のキャリアが熱運動のエネルギーを失い、浅い局在状態（トラップ）に捕えられ動けなくなるためと言える。すなわち、キャリアが動けなくなる低温にデバイスを冷却し、キャリアの ESR スペクトルを詳細に解析すれば、室温付近のキャリア輸送を支配する浅い局在状態について詳しく調べることができると期待される。

(4) このような考えのもと研究代表者等は、理化学研究所のミシュチェンコ博士（連携研究者・物性理論）とともに、低温領域の電界誘起 ESR スペクトルを詳細に解析する手法を考案した。これによれば、有機薄膜トランジスタ内のトラップ準位の空間広がり・トラップ深さと、各トラップの数密度分布を明らか

にすることが可能である。実際ペンタセン薄膜トランジスタを用いて、局在状態密度分布を得ることができた [H. Matsui et al., Phys. Rev. Lett. 104, 056602 (2010)、研究申請時は投稿中]。以上の方法をさらに発展させていくことにより、有機薄膜トランジスタ内のキャリア輸送のボトルネックとなる各種の原因を微視的に明らかにすることが可能になると期待される。以上が本研究を開始した当初の研究の背景である。

2. 研究の目的

(1) 電界誘起 ESR 法を用いることにより、有機薄膜トランジスタ内のキャリア輸送のボトルネックとなる微視的要因を解き明かすことを目的とする。特にこれにより、有機薄膜トランジスタのデバイス性能の最適化や、安定性向上のための指針を得ることを目標とする。具体的には、①電界誘起 ESR 測定法の高度化、②局在状態密度分布測定・解析法の高度化、③キャリア輸送を捉えるための新しい実験法の開発に取り組む。

(2) 以上の実験的・理論的研究により、物性物理学と電子工学をつなぐ有機薄膜トランジスタのデバイス物理を確立するとともに、有機半導体界面を舞台とする新たな界面物質科学を開拓することをも狙いとする。

3. 研究の方法

(1) 電界誘起 ESR 測定法の高度化：本研究で主要な研究手段として用いる電界誘起 ESR 法について、有機半導体界面に蓄えた僅かな量のキャリアを高感度に捉えるための測定技術の洗練・高度化について検討し、実験技術としての確立を図る。また電界誘起 ESR 法による全ての解析に必要な孤立分子の g 値解析など、基礎的データの収集を併せ行う。

(2) 局在状態密度分布測定・解析法の高度化：キャリアが凍結した低温における電界誘起 ESR スペクトルから局在状態密度分布を得る測定・解析法について、信頼性を含めた手法の検討を実施し、測定・解析技術としての確立を図る。さらに各種の有機薄膜トランジスタについてスペクトル解析を実施し、各トラップ準位の微視的帰属を明らかにする。

(3) キャリア輸送を捉える新実験技術開発：上記の局在状態密度分布を得る測定解析法以外に、キャリア輸送のボトルネックとなる不純物準位・結晶粒界ポテンシャルなどを特定するための、電界誘起 ESR 法の新しい方法論について検討を行う。

4. 研究成果

(1) 電界誘起 ESR 測定法の高度化

① 電界誘起 ESR 測定の高感度化：電界誘起 ESR 法では、ゲート絶縁層と有機半導体の界面に蓄積された僅かなキャリアを測定する。このためデバイスの面積に比例した ESR 信号が得られる。その高感度化のため、デバイスを 10 枚程度重ね合わせて信号強度を増強し、これにより従来に比べ 3~5 倍程度 S/N 比を向上させることに成功した。また非磁性のプラスチック基板に加えて、できるだけドープ量の小さいシリコン基板を用いることにより、基板からの信号を抑えた高感度化が可能であることを確認した。

② 孤立分子の g 値解析：電界誘起 ESR を用いた全てのキャリア輸送解析の基礎となる、孤立分子の ESR 解析を行った。典型的な 9 種の有機半導体材料について、分子が陽イオン状態にある溶液を作製し、それらの ESR スペクトルを測定した。得られたスペクトルに見られる超微細分裂の解析から、超微細結合定数をそれぞれ求めた。さらに分子軌道計算による電子密度分布解析の結果をもとに、得られた結果の妥当性を検討した。

(2) 局在状態密度分布測定・解析法の高度化

① 局在状態密度分布解析法の高度化：電界誘起 ESR 法によるトラップ状態密度分布解析手法の信頼性を検証するため、確率的最適化 (SOM) 解析によりトラップ状態の空間広がりや状態密度分布を求める際の解析の妥当性について検討を行った。実験で得られる電界誘起 ESR スペクトル (S(B)) のノイズ成分が、スペクトル解析により得られる局在状態密度分布 (D(N)) に与える影響を調べるため、任意の試行関数 D(N) からまず S(B) を求めておき、これにランダムノイズを加えて得られたスペクトル S(B) に関する逆問題を SOM 解析により解き、もとの D(N) と一致するかど

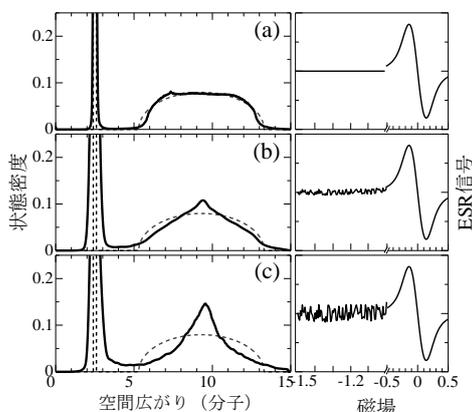


図1 電界誘起 ESR スペクトルの確率的最適化 (SOM) 解析におけるノイズの影響 [Phys. Rev. B, 85, 085211 (2012)].

うかを調べた。その結果、図1に示すように、測定データのノイズレベルが ESR の主信号の数百分の1に止まるとき、十分な精度の解析結果が得られることが明らかになった。

② 各種トランジスタのスペクトル解析：図2に、各ゲート電圧で精密測定したペンタセン薄膜トランジスタの電界誘起 ESR スペクトルの解析により得られた局在状態密度分布を示す。局在状態は、離散的な深いトラップ分布 (広がり 1.5 分子程度と 5 分子程度の二種) と、連続的な浅いトラップ分布 (6~20 分子にわたる分布) からなること、またキャリア数変化によりこれら離散的な分布は変化しない一方、連続的な浅いトラップ分布の密度が増加し、より浅い分布へと広がる様子が確認された。

上記を束縛エネルギーに対するプロットに変換したところ、離散的な局在状態はそれぞれ 100 meV 以上と 20~25 meV、また連続的な分布は束縛エネルギーが 5~15 meV の間に分布すると見積もられた。以上の局在状態は、ペンタセン薄膜トランジスタの室温におけるデバイス動作に本質的な役割を担っていると考えられる。実際、高温領域 (> 50 K) の電界誘起 ESR スペクトルが約 15 meV 程度の活性化エネルギーで運動による尖鋭化効果を示していることから、室温でのデバイス動作はこれら浅い局在状態へのトラップと解放を繰り返すキャリア輸送によって担われていると考えられる。

さらに別種の有機半導体である DNTT からなる有機薄膜トランジスタについてスペクトル解析を行った結果、ペンタセンの場合と類似した離散的な深いトラップ分布 (広がり 3.3 分子程度と 11 分子程度の二種) と、連続的な分布 (5~40 分子に渡る分布) からなる

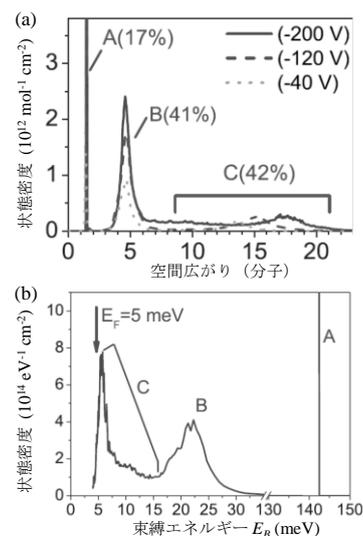


図2 SOM 解析により得られたペンタセン薄膜トランジスタの局在状態密度分布 [Phys. Rev. B, 85, 085211 (2012)].

ことを見出した。以上から、電界誘起 ESR 法による局在状態密度分布の評価・解析法を確立するとともに、これを用いて有機トランジスタに共通して存在する弱く局在したトラップ準位の存在を明らかにした。

③ 局在状態密度分布の起源の解析： 半導体とゲート絶縁層の間の界面を伝導経路とする薄膜トランジスタでは、絶縁層内の界面近傍の電荷分布の乱れがキャリア輸送に大きな影響を及ぼすと考えられる。その効果を明らかにするため、高分子ゲート絶縁層を想定し、絶縁層内での極性基のランダムな分布が伝導特性に与える影響をモデル解析によって検討した。その結果、高分子表面には数十 meV オーダーのポテンシャル揺らぎが生じ、これが浅く広い局在状態密度分布の原因になることを明らかにした。

高分子絶縁層を構成するモノマーがもつ極性基による双極子モーメントを分子軌道計算によって計算したところ、1 デバイ程度の双極子モーメントを持つことが分かった。これら双極子モーメントがゲート絶縁層内部で完全にランダムに配列していると仮定し、界面近傍の半導体層内（界面からの距離：0.8 nm）に生じる静電ポテンシャルの揺らぎ幅を各種高分子絶縁層について見積もったところ、前述した浅く広い局在状態密度分布の大きさ（ $\sim 1 \times 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ）と半定量的に一致することが分かった。

(3) キャリア輸送を捉える新実験技術開発

① 微結晶間障壁ポテンシャルの観測技術：優れた特性を示す有機薄膜トランジスタの多くは、平板状微結晶が平板を基板面に寝かせるように配列した一軸配向性多結晶薄膜からなる。このような特徴に着目し、基板に対する印加磁場の角度依存性を詳しく調べたところ、磁場の方向によって温度依存性の挙動が異なることが分かった。特に、磁場を有機半導体層面に対して平行な方向に印加した場合のスペクトルの温度依存性を詳細に解析することにより、微結晶間のキャリア輸送に対する障壁ポテンシャルを評価することに成功した。

図3に、高分子半導体 PBTTT による有機薄膜トランジスタについて、磁場を有機半導体層面に対し平行な方向に印加し、各温度で測定した電界誘起 ESR スペクトルを示す。低温では2種の g 値による共鳴信号が観測されているが、これは多結晶薄膜の一軸配向性のため、基板面に平行な g テンソルの主軸が二種あるためと考えられる。低温ではキャリアは微結晶内に閉じ込められこれらは別々の共鳴信号となるが、室温付近ではキャリアが微結晶間をすばやく飛び移ることができるようになり、微結晶毎の g 値のばらつきは平均

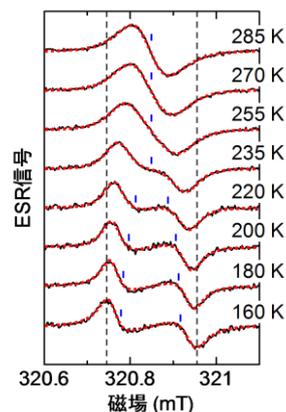


図3 有機半導体層と磁場が平行な場合のPBTTT薄膜トランジスタのESRスペクトル [Phys. Rev. B, 85, 035308 (2012)].

化され、一本のローレンツ信号として観測される。このような挙動は分子の g 値異方性が大きい他の材料 (DNNT) においても観測された。その一方、磁場が有機半導体層面に対し垂直な場合は、g 値の主軸の一方のみが磁場に対し平行であるため、微結晶固有の線幅の温度変化のみが観測された。以上のような角度依存した ESR 信号の特徴を用いることにより、微結晶内・微結晶間のキャリア輸送を分離して測定することが可能である。

特に、有機半導体層面と磁場が平行な場合には、各微結晶の g 値のばらつきがスペクトル形状を決定する要因であるため、温度変化にみられる運動による尖鋭化効果を解析することにより、微結晶間のキャリア運動頻度を調べることができる。これらの解析により得られた微結晶内/微結晶間の運動頻度を図4にまとめて示す。微結晶間の運動頻度は、微結晶内の運動頻度と比べて小さく、またその活性化エネルギーは DNNT では 45 meV、PBTTT では 86 meV と大きく、微結晶の境界を飛び越える上で大きな熱エネルギーが必要なことが分かる。さらに移動度の温度依存性から見積もった活性化エネルギーは、DNNT では 54 meV、PBTTT では 90 meV であった。これより、実効的な FET 特性は主に微結晶間の境界ポテンシャルによって律速されていることが明らかになった。特に PBTTT 等のポリマー半導体では、微結晶間の境界の観察が容易ではないため、多結晶薄膜として認識されることは少ないが、低分子系と同様に微結晶間の境界がキャリア輸送を支配していることが証拠づけられた。

さらにこれら手法を近年開発が進むドナー・アクセプター型ポリマー半導体・PNDTBT 薄膜に適用し、その輸送機構を評価した。その結果、微結晶内・微結晶間の運動頻度とともに、電極の障壁ポテンシャルがキャリア輸送を支配していることを明らかにした。

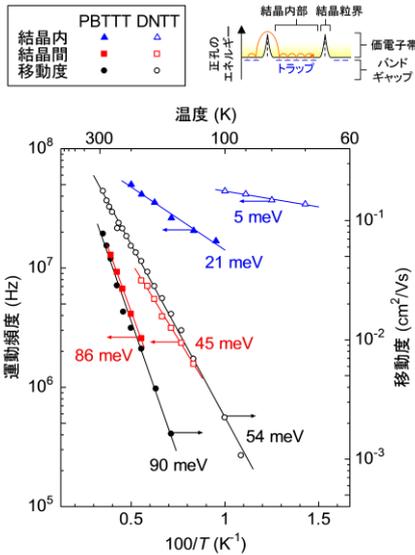


図4 グレイン内／グレイン間キャリア運動頻度と、電界効果移動度の温度依存性 [Phys. Rev. B, 85, 035308 (2012)].

② 不純物分子の観測技術：有機薄膜トランジスタの特性改善と安定性向上を図る上で、半導体内の微量不純物の特定と、デバイス特性への影響を明らかにすることは重要である。しかしながらデバイス特性に影響を与える不純物分子は主に母物質の類似分子と考えられるため、その微量分析は容易でない。ここでは電界誘起 ESR 法を用いることにより、チャネル薄膜層内に混入させた微量不純物分子がキャリアトラップとして作用し、デバイス特性に影響を与える様子を調べることが可能なことを見出した。

高移動度材料である DNTT に対する不純物として、類似の棒状分子で硫黄原子を含み、かつ HOMO 準位が浅い DBTTF を添加した薄膜トランジスタを作製した。得られたデバイスの伝達特性を測定した結果、添加量に応じて閾ゲート電圧が増大し、デバイス特性に大きく影響することが分かった。これらデバイスについて電界誘起 ESR スペクトルを測定したところ、不純物添加量に応じて低磁場（高 g 値）側に DNTT 由来以外の信号が現れることが分かった。これはキャリアの一部が DBTTF にトラップされたためと考えられ、その濃度は ESR 信号の積分値から 0.01~0.75% と算出された。さらに g 値の角度依存性、及び DBTTF のみからなるデバイスとの比較から、DBTTF 分子は DNTT 結晶格子内に分散して取り込まれていると考えられる。以上の結果から、ドナー性不純物が混入することよりホールに対するトラップが形成され、特性低下の原因となることが証拠づけられた。また微量不純物分析法として、 g 値の違いを利用した電界誘起電子 FI-ESR 法が有効であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 5 件）

- ① 長谷川達生、松井弘之、ミシエンコ アンドレイ、有機半導体界面における浅い局在状態密度分布のスペクトル解析、日本物理学会誌、査読有、67 巻、2012、695-699 (10 月号).
- ② 松井弘之、長谷川達生、有機半導体における 2 種類の運動による尖鋭化効果、電子スピンスイエンズ学会誌、査読有、10 巻、2012、82-87 (19 号).
- ③ H. Matsui, D. Kumaki, E. Takahashi, K. Takimiya, S. Tokito, and T. Hasegawa, Correlation between interdomain carrier hopping and apparent mobility in polycrystalline organic transistors as investigated by electron spin resonance, *Physical Review B*, vol. 85, 2012, 035308-1~9 DOI: 10.1103/PhysRevB.85.035308
- ④ A. S. Mishchenko, H. Matsui, and T. Hasegawa, Distribution of localized states from fine analysis of electron spin resonance spectra of organic semiconductors: Physical meaning and methodology, *Physical Review B*, vol. 85, 2012, 085211-1~12 DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085211
- ⑤ S. Haas, H. Matsui, and T. Hasegawa, Field-modulation spectroscopy of pentacene thin films using field-effect devices: Reconsideration of the excitonic structure, *Physical Review B*, vol. 82, 2010, 161301(R)-1~4 DOI: 10.1103/PhysRevB.82.161301

〔学会発表〕（計 44 件）

- ① 長谷川達生、電子スピン共鳴による局在状態密度の観測（依頼講演）、日本物理学会第 68 回年次大会 シンポジウム「分子性物質におけるゆらぎとコヒーレンス」、広島大学、2013 年 3 月 28 日.
- ② Tatsuo Hasegawa, Interface Charge Transport in Organic Transistors as Investigated by Field-Induced ESR (Invited Talk), APS March Meeting 2013, Baltimore, USA, 2013 年 3 月 18 日.
- ③ 長谷川 達生、印刷技術による有機デバイス物理の新展開（依頼講演）、日本物理学会 2012 年秋季大会シンポジウム「デバイス物理の新展開 - 電界効果の物質科学 -」、横浜市、2012 年 9 月 19 日.
- ④ 長谷川 達生、松井 弘之、電子スピンをプローブとする有機半導体薄膜の電荷輸送（依頼講演）、日本化学会第 92 春季

- 年会、日吉市、2012年3月28日。
- ⑤ Tatsuo Hasegawa, Device Physics of Organic Transistors (Invited Talk), International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), Nagoya, 2011年9月30日。
 - ⑥ 長谷川 達生、有機トランジスタのデバイス物理 (招待講演)、第60回高分子討論会、岡山市、2011年9月28日。
 - ⑦ Tatsuo Hasegawa, Charge Transport in Organic Transistors Probed by Spin (Invited Talk), Organic Microelectronics & Optoelectronics Workshop VII, San Francisco, USA, 2011年7月18日。
 - ⑧ Tatsuo Hasegawa, Hiroyuki Matsui, Andrei S. Mishchenko, ESR Study on Charge Transport in Organic Transistors (Invited Talk), International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto, 2010年7月8日。
 - ⑨ Tatsuo Hasegawa, Spectroscopic Study of Interfacial Charged States in Organic Transistors (Invited Talk), The OFET2010 Workshop, Les Diablerets, Switzerland, 2010年5月7日。
 - ⑩ Tatsuo Hasegawa, Hiroyuki Matsui, and Andrei S. Mischenko, Distribution of Localized States from Fine Analyses of ESR Spectra in Organic Transistors, 2010 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 2010年4月8日。

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：半導体薄膜の評価方法

発明者：長谷川達生、松井弘之、高橋永次

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所、住化分析センター株式会社

種類：特許

番号：特願 2011-043164

出願年月日：2011年2月28日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

http://unit.aist.go.jp/flec/fos/research/research_03.html

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120215/nr20120215.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 達生 (HASEGAWA TATSUO)

独立行政法人産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・副研究センター長

研究者番号：00242016

(2) 研究分担者

山田 寿一 (YAMADA TOSHIKAZU)

独立行政法人産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・主任研究員

研究者番号：20358261

(3) 連携研究者

ミシュチェンコ アンドレイ
(MISHCHENKO ANDREI)

研究者番号：5052889