

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 22 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287073

研究課題名(和文) 高移動度を示す有機トランジスタ中のキャリアの電子状態とダイナミクス

研究課題名(英文) Electronic states and dynamics of charge carriers in high-mobility organic transistors

研究代表者

黒田 新一 (KURODA, SHIN-ICHI)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：20291403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：最近の有機トランジスタ(FET)では新しい共役系分子や高分子の開発により移動度の向上が著しい。本研究では、代表的な高移動度材料であるチエノチオフェン系を中心に材料やFET中のキャリアを電子スピン共鳴(ESR)により直接観測し、キャリアダイナミクスや電子状態を解明した。特にアルキル鎖と拡張された電子系を有する低分子材料(C10DNNT)では約10meVという有機材料中でも最も低い移動度活性化エネルギーを明らかにし、高結晶性高分子(PBTTT)では、イオン液体絶縁膜トランジスタ構造などによる高キャリアドーピング下でポーラロンからバイポーラロンをへて金属状態に至る電子状態の変化と制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, high-mobility organic field-effect transistors (OFETs) based on new pi-conjugated molecules and polymers attract significant attention. In this study, we have employed electron spin resonance (ESR) spectroscopy in detecting the charge carriers with spins in OFETs to elucidate their dynamics and electronic states. ESR parameters such as g-values have been theoretically analyzed using density-functional (DFT) calculations. As a result, significantly small activation energy of ~10meV has been revealed in an alkylated small molecule with extended pi-core (C10-DNNT). In the case of typical semicrystalline polymer, PBTTT, high-density reversible doping using ionic-liquid-gated transistor structures has clearly indicated the change of electronic states from polarons with spins via spinless bipolarons to the onset of metallic state. These results demonstrate the high potential of high-mobility materials for device applications as well as for the development of new functionalities.

研究分野：磁気共鳴、有機固体

キーワード：有機半導体 電界効果デバイス 非線形素励起 電子スピン共鳴 理論計算

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタ (FET) は高移動度をもたらす材料の開発が盛んに行われている。低分子系材料では初期のペンタセンやルブレンなどアセン系材料に加えて、硫黄原子を含むチエノチオフェン系材料が登場し薄膜材料でもアモルファスシリコンの移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を容易に超えるものが得られるようになった。このような系の伝導機構に高い関心がもたれ、ホール効果の実験等により高移動度材料ではバンド的な伝導が報告されていた。一方、伝導測定は一般に低温になると、薄膜系材料ではグレイン境界によるトラッピング、また結晶系では基板との熱膨張の違いによるクラッキングで測定が困難になる。このような観点からグレインに影響されないミクロなキャリア観測が重要となり、研究代表者らは FET 界面に注入されたキャリアを直接検出する新しい実験手法として電場誘起 ESR 法の開発に成功していた。そしてチエノチオフェン系材料でも最初の観測を行い、代表的材料である C_8BTBT では、4K でも結晶グレイン内ではキャリアが運動していることを明らかにしていた。

このような背景のもと、本研究では、チエノチオフェン系材料を中心に、低分子材料および高分子系材料へ電場誘起 ESR 法を系統的に適用し、キャリアの電子状態やダイナミクスを明らかにすることを主要な目標とした。また高移動度の高分子材料ではドーピングによる金属性の発現やバイポーラロンの生成に関心が高まっており、高濃度のキャリア注入を行う事の出来るイオン液体ゲートトランジスタ構造による ESR 観測をおこなうことも重要な目標とした。

2. 研究の目的

高移動度有機トランジスタ中のキャリアを ESR 観測することにより、キャリアの伝導機構や高い移動度の起源を明らかにすると共に、高移動度材料へ高濃度にキャリア注入を行うことによりその電子状態を制御することが本研究の目的である。このため低分子系および高分子系の薄膜トランジスタを構築し、極低温領域まで観測を行う。

特に高移動度のデバイスが得られる低分子系を中心として、ESR 信号のパラメータである g 値とその異方性を決定し、理論計算と比較することにより、キャリアの電子状態やデバイス界面での分子配向を評価する。また、キャリアの熱運動による ESR 線幅の先鋭化効果からキャリアダイナミクスを評価し、伝導特性から得られるキャリア移動度との相関を明らかにする。

一方、バイポーロン形成や金属転移が期待される高分子系では、高濃度にキャリア注入を行うため、イオン液体絶縁膜を用いた ESR 測定用のデバイスを開発するとともに、それと相補的な化学ドーピング法を導入し、キャリア濃度に依存した ESR 信号の変化を観測

し、電子状態制御の可能性を探索する。電子状態変化はスピン磁化率の大きさに顕著に反映することから、高精度の観測を行い評価する。

3. 研究の方法

低分子系の高移動度材料としては、代表的なチエノチオフェン系材料である C_8BTBT と同様にアルキル鎖をもつ系として注目される C_{10}DNNT を用いて FET を作製した。基板として当グループで開発した低ドーピングシリコンを用い、 SiO_2 絶縁膜表面を自己組織化単分子膜である OTS を用いて化学修飾し、移動度の最適化をはかった。 C_8BTBT と C_{10}DNNT は類似した分子構造を有し、その ESR 信号も類似することが予想されるが、他方、FET 移動度の活性化エネルギーは後者の方が顕著に低く、その違いが ESR 信号にどう反映するかが重要な課題となった。

電場誘起 ESR スペクトルから g 値の主値を決定し、DFT 計算と比較することにより分子の電子状態を明らかにした。また、電子の異方性にもとづき、ESR 信号の角度依存性をスペクトルシミュレーション法で解析し、絶縁膜界面での分子配向を高精度に評価した。また、キャリアの熱運動による ESR 信号の先鋭化を観測し、特に外部磁場が基板面と平行な場合の ESR 信号から、結晶グレイン間のホッピング運動の周波数を決定出来ることがわかり、FET 特性と比較した。

一方、高分子系の高移動度材料としては、代表的なチエノチオフェン系材料である PBTTT を用いた。固体絶縁膜による FET を作製し良好な移動度が得られることや電場誘起 ESR 信号から得られる g 値を確認した。PBTTT への高濃度キャリアドーピング法として二つの手法を用いた。一つは結晶性高分子への新しいドーパントとして報告され注目されていたフッ化アルキルシラン (FTS) 分子による方法であり、実際高移動度が実現した。もう一方は典型的なイオン液体である EMIM-TFSI を PMMA 高分子と混ぜて高粘性化させた絶縁膜を使用したトランジスタ構造で ESR 測定用のデバイスの開発に成功した。いずれの場合も金属状態に固有のパウリ磁化率の検出や、後者ではバイポーラロンの形成を示す磁化率の振舞などの顕著な結果が得られた。

4. 研究成果

(1) チエノチオフェン系分子 C_{10}DNNT を用いた薄膜 FET の ESR

チエノチオフェン系分子は硫黄原子を介した分子間相互作用が強く、高い結晶性を示し、高移動度の FET が得られる。我々はすでにチエノチオフェン系分子 C_8BTBT の電場誘起 ESR 測定に成功し、極低温でも結晶グレイン内ではキャリアが運動していることをはじめて示した。 C_{10}DNNT は C_8BTBT と分子骨格は類似しているがベンゼン環が分子長軸の

両端に1個ずつ付加したより拡張された骨格を有し、アルキル鎖も長い。理研の滝宮教授と共同で薄膜FETを作製し極低温まで電場誘起ESRを測定した。

ESRスペクトルは2つの分子系で予想通りよく似た信号形を示し、ESRシミュレーションでもよく再現された。FET界面での分子配向が決定され、分子長軸が基板にほぼ垂直なend-on配向でg主軸は基板法線から 2° (C_8 BTBTでは 5°)傾いた高秩序の配向を示し、高い結晶性を裏付ける。さらに4Kでもキャリアは結晶グレイン内で運動している。これらの特徴は2つの分子系に共通の特性であり、g主値の異方性はDFT計算でよく再現される。

他方、顕著な違いは、外部磁場が基板面に平行な場合のスペクトルの温度依存性にみられる。ランダムに配向した結晶グレインの粉末スペクトル(基板面内にある2つのg主軸に対応する2つのピークをもつ)の運動による先鋭化が観測され、グレイン間のホッピング運動の活性化エネルギーは約10meVと見積もられ有機半導体のなかでも最も低い値に属し、移動度の活性化エネルギーともよく一致する。この結果FETは4Kでも電流を流す。これに対して C_8 BTBTでは活性化エネルギーはずっと大きな値となる。このような活性化エネルギーの違いは、 C_{10} DNTTのより拡張した系とアルキル鎖の相乗的な効果と考えられ、高移動度分子の分子設計に示唆を与えている。

(2) フッ化アルキルシラン(FTS)分子によるPBTTTの化学ドーピングとESR

チエノチオフェン系高分子PBTTTは結晶性の高い高分子(semicrystalline polymer)の代表的な材料であり、高移動度($\sim 1\text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示す。結晶性高分子は最近化学ドーピングによる金属化が注目されており、新しいドーパントとしてフッ化アルキルシラン(FTS)分子が使用されるようになり、PBTTTへも応用され高伝導度が報告されている。他方、金属性をミクロな観点から証明した研究は光学的測定でドルーデ端を観測したという報告以外にはこれまでなかった。金属相のミクロな証拠を与える重要なものとしてパウリ磁化率の確認があり、われわれはFTSドーピングしたPBTTTのESRによりパウリ成分の検出に取り組んだ。

あらかじめ電極を形成した石英基板上に高分子薄膜をスピンコートし、同一試料でESRと伝導度測定を行った。ドーピング濃度のことなる試料について伝導度を測定した結果2次元VRH(variable range hopping)に従う高伝導度の振舞(室温最大伝導度 50 Scm^{-1})が観測された。極低温までのESR測定によりESR信号は2つの異なる成分があり、g値の角度依存性から結晶性のedge-on配向した多数成分と、少数の($\leq 1\%$)欠陥領域にあるflat-on成分に分離された。顕著な結果

として、edge-on成分からのみ金属相に固有のパウリ磁化率が観測される共に、ESR線幅は伝導電子に特有のエリオット機構に従う温度変化が確認され、結晶領域に金属相が形成されていることをはじめてミクロに確認することに成功した。

化学ドーピングによる高結晶性高分子PBTTTの金属性の発現は、われわれの結果もふまえて最近さらにF4-TCNQドーピングを用いたケンブリッジ大との共同研究へと発展している。

(3) イオン液体絶縁膜トランジスタ構造によるPBTTTのキャリアドーピングとESR

FTSなどによる化学ドーピングでは高濃度ドーピングが可能であるが、ドーピングレベルの正確な制御は難しい。この点で注目されるのがイオン液体ゲートトランジスタであり、外部電圧によりドーピングを可逆的に高キャリア濃度までコントロールできる。しかも、高分子材料の場合はドーパントは薄膜内に侵入し電気化学ドーピングとなることが知られている。そこでわれわれは典型的なイオン液体であるEMIM-TFSIに高分子PMMAを混合し粘性を高めた絶縁膜を導入し、ESR測定用のイオン液体ゲートトランジスタの開発に成功した。

PBTTTのESR信号はドーピング領域に応じた特徴ある変化を示した。低濃度領域では通常の固体絶縁膜デバイスで観測されるg値と線幅の角度変化を示すポーラロン信号が得られた。キャリア濃度を増すとスピン数に飽和傾向が現れるとともに、ESR線幅の角度変化は2次元的なスピン相互作用を反映する特徴的な角度依存性が現れた。今回の実験では、スピン数をESR信号から定量するとともに注入電荷数を変位電流から評価し、スピン数と電荷数の関係(スピン・電荷関係)をはじめて定量的に観測でき、その結果電荷数がドーピング量とともに単調に増加するのに対し、スピン数は約1%でピークを持つことがわかった。これは電荷キャリアがスピンを持つポーラロンから非磁性のバイポーラロンへ変化したことを示し、別個に測定した光吸収からもバイポーラロン生成が支持された。さらにドーピング量を増すとESR線幅は顕著な増加を示し、角度変化はg値の変化とよく相関し伝導電子のエリオット機構で説明される。同時にスピン磁化率にはパウリ成分が観測され始めることから、金属転移の領域に入ったことが確認された。一方で、g値の角度依存性は結晶領域に特有のedge-on配向が全キャリア濃度領域で観測され、このことからPBTTTはドーパントが侵入しても結晶性をたもったまま金属相を形成することが明確に示され、FTSドーピングの場合ともよく符合することが明らかとなった。

(4) 有機トランジスタ研究のあらたな展開と今後の展望

電場誘起ESRは、最近高移動度高分子とし

て注目されるドナー・アクセプター型高分子中のキャリア観測や発光高分子における p 型、n 型の両極性キャリアの観測などにも応用がすすめられつつあり、イオン液体トランジスタ構造の導入も高キャリア注入が可能な手法として今後も発展が期待される。また、極低温では低分子系でもバイポーラロンの形成が示唆されるほか、分子構造に依存したキャリアダイナミクスの研究はデバイス物理として重要である。今後もキャリアの電子状態や伝導機構の解明や電子物性の開拓に、実験と理論の連携が一層重要であろう。

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 13 件)

K. Kang, S. Watanabe, K. Broch, A. Sepe, A. Brown, I. Nasrallah, M. Nikolka, Z. Fei, M. Heeney, D. Matsumoto, K. Marumoto, H. Tanaka, S. Kuroda, and H. Sirringhaus, “Two-Dimensional Coherent Charge Transport in Highly Ordered Conducting Polymers Doped by Solid State Diffusion”, *Nature Mater.*, in press. 査読有

H. Ito, T. Harada, H. Tanaka, S. Kuroda, “Critical regime for the insulator-metal transition in highly-ordered conjugated polymers gated with ionic liquid”. *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press. 査読有

T. Yoshida, S. Takaishi, H. Iguchi, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, B. K. Breedlove, L. Gué rin, and M. Yamashita, “Optically visible phase separation between Mott-Hubbard and charge-density-wave domains in a Pd-Br chain complex”, *ChemistrySelect* 2, (2016) 259 -263. DOI: 10.1002/slct.201600065 査読有

H. Tanaka, S. Nishio, H. Ito, and S. Kuroda, “Microscopic signature of insulator-to-metal transition in highly-doped semicrystalline conducting polymers in ionic-liquid-gated transistors”, *Appl. Phys. Lett.* 107, (2015) 243302-1-5. DOI: 10.1063/1.4938137 査読有,

H. Tanaka, E. Sawada, K. Azuma, and S. Kuroda, “Direct probing of gate-bias stress effect in organic transistors by electron spin resonance spectroscopy”, *Appl. Phys. Express* 8, (2015) 051603-1-4. DOI: 10.7567/APEX.8.051603 査読有

黒田新一、「電子スピン共鳴法を用いた有機エレクトロニクス材料およびデバイスの研究」、電子スピンサイエンス、第 13 巻 春号(通号 24)(2015) 4-11. 査読有

T. Harada, H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, H. Tanaka and S. Kuroda, “Signature of the insulator-metal transition of a semicrystalline conjugated polymer in ionic-liquid-gated transistors”, *Appl. Phys. Express* 8, (2015) 021601-1-4.

DOI:10.7567/APEX.8.021601 査読有,
Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoï, K. Takimiya, and S. Kuroda, “Low-temperature carrier dynamics in high-mobility organic transistors of alkylated dinaphtho-thienothiophene as investigated by electron spin resonance”, *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 033301-1-5.

DOI:10.1063/1.4890962 査読有,
H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, and S. Kuroda, “Microscopic Signature of Metallic State in Semicrystalline Conjugated Polymers Doped with Fluoroalkylsilane Molecules”, *Adv. Mater.* 26, (2014) 2376-2383. DOI: 10.1002/adma.201304691 査読有,

H. Ito, T. Tokai, J. Suzuki, H. Tanaka, and S. Kuroda, “Photocarrier Recombination of Polymer/Fullerene Composites in Surface-Type Photocells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, (2014) 01AB09-1-4.

DOI:10.7567/JJAP.53.01AB09 査読有,
下位幸弘、「密度汎関数法を用いた g テンソルの理論計算:有機半導体分子の界面分子配向をめぐって」,電子スピンサイエンス 22, (2014), 28-32. 査読有

S. Obata, T. Miura, and Y. Shimoï, “Theoretical prediction of crystal structures of rubrene”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, (2014) 01AD02-1-3. DOI:10.7567/JJAP.53.01AD02 査読有

黒田新一、「有機エレクトロニクス材料・デバイスの ESR 研究」,電子スピンサイエンス、第 11 巻 春号(通号 20)(2013) 30-35. 査読有

[学会発表](計 31 件)

黒田新一、田中久暁、木下裕太郎、下位幸弘、瀧宮和男、「高移動度分子 C₁₀-DNIT を用いた有機 FET の低温 ESR」,日本物理学会 第 71 回年次大会、21pBB-1、東北学院大学、宮城、2016 年 3 月 19-22 日

田中久暁、中村悠基、下位幸弘、黒田新一、「ポリフルオレン系共役高分子を用いたイオン液体トランジスタにおける両極性キャリアの ESR 観測」第 54 回電子スピ

ンサイエンス学会(SEST2015) 新潟、2015年11月4日(11/2-4)

若松綾人、田中久暁、黒田新一、「高移動度導電性高分子 PDVT-10 における電場誘起キャリアの ESR 観測」、日本物理学会2015 年秋季大会、16pAF-1、関西大学千里山キャンパス、大阪、2015 年 9 月 16-19 日

S. Kuroda, H. Tanaka, M. Hirate, S. Nishio, H. Ito, S. Watanabe, “ESR Observation of Charge Carriers in Highly-Doped Semicrystalline Conjugated Polymer PBTTT”, 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME2015), Strasbourg, 2015 年 9 月 1-5 日

S. Obata, H. Goto, Y. Shimoi, “Pressure Induced Structural Change of Rubrene Crystal: Computational Crystal Structure Prediction”, 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME2015), Strasbourg, 2015 年 9 月 1-5 日

田中久暁、「ESR 法による結晶性共役高分子の高ドーピング状態における金属相の観測」、日本物理学会第 70 回年次大会(2015 年) 領域 7、領域 8 合同シンポジウム「分子性固体におけるキャリアドーピングの新展開」、22pAS-5、早稲田大学早稲田キャンパス、東京、2015 年 3 月 21-24 日 (招待講演)

黒田新一、「有機エレクトロニクス材料およびデバイスの ESR」、日本物理学会第 70 回年次大会(2015 年) 領域 3、領域 7、領域 5 合同シンポジウム「スピン分光法の最近の現状と展望」、22pAD-2、早稲田大学早稲田キャンパス、東京、2015 年 3 月 21-24 日 (招待講演)

S. Kuroda, “Electron Spin Resonance Studies of Organic Electronic Materials and Devices”, Joint conference of APES2014, IES, SEST2014 (APES-IES-SEST2014), Nara, Japan, November 12-16, 2014. (平成 26 年度電子スピンサイエンス学会賞受賞講演「電子スピン共鳴法を用いた有機エレクトロニクス材料およびデバイスの研究」)

S. Kuroda, “ESR spectroscopy of charge carriers in recent high-mobility organic transistors”, 5th international meeting on spin in organic semiconductors (SpinOS), Himeji, Japan October 13-17, 2014. (Invited)

S. Nishio, Y. Ando, H. Tanaka, H. Ito, and S. Kuroda, “ESR observations of charge carriers in highly-doped PBTTT thin films in ionic-liquid-gated transistors”, KJF International Conference on Organic Materials for

Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPEP 2014), Tsukuba, Japan, September 21-24, 2014. (KJF-ICOMEPEP 2014 Young Poster Award 受賞)

Y. Nakamura, H. Tanaka, Y. Shimoi, and S. Kuroda, “ESR observations of ambipolar charge carriers in ionic-liquid gated organic transistors of polyfluorene-based conjugated polymers”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPEP 2014), Tsukuba, Japan, September 21-24, 2014.

H. Tanaka and S. Kuroda, “Microscopic Signature of Metallic State in Highly-Doped Semicrystalline Conducting Polymers”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPEP 2014), Tsukuba, Japan, September 21-24, 2014. (Invited)

N. Niitsu, S. Obata, T. Miura, Y. Shimoi, “Molecular Arrangement of Oligoacenes: Theoretical Prediction of Crystal Structures”, ICSSM2014 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals), Turku, Finland, June 30- July 5, July 4, 2014.

S. Kuroda, Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya, “Direct observation of field-induced charge carriers in high-mobility transistors of polycrystalline C₁₀-DNTT by ESR”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSSM2014), Turku, Finland, June 30- July 5, July 4, 2014.

Y. Shimoi, “Theoretical Aspects of Organic Device Materials: Molecular Orientation and Packing”, 3rd International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology (ICANN-2013), Guwahati, India, 2013 年 12 月 2 日 (招待講演)

黒田新一、「電場誘起 ESR 法による有機半導体のキャリア観測」、日本物理学会2013 年秋季大会、領域 7、領域 3 合同シンポジウム「有機半導体におけるスピン自由度と電荷ダイナミクス」、27pDK-3、徳島大学、徳島、2013 年 9 月 25-28 日 (招待講演)

S. Kuroda, “ESR observation of field-induced charge carriers in high-mobility organic transistors”, the 12th European Conference on Molecular Electronics (ECME2013), September 3-7 (3), London (Imperial

college).
S. Obata, T. Miura, Y. Shimoï,
“ Theoretical Prediction of Crystal
Structures of Organic
Semiconductors ” The 11th
International Symposium on Functional
-electron systems (F -11),
Arcachon(フランス), 2013年6月2日

その他 国際会議 10 件、国内会議 3 件

〔その他〕

受賞

黒田新一、平成 26 年度電子スピサイエ
ス学会賞「電子スピン共鳴法を用いた有機エ
レクトロニクス材料およびデバイスの研究」

名古屋大学プレスリリース

http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20131217_sci.pdf

広がる有機の可能性：導電性高分子の電気伝
導メカニズムをミクロに解明

6．研究組織

(1)研究代表者

黒田 新一 (KURODA SHIN-ICHI)

名古屋産業科学研究所・その他部局等・研
究員

研究者番号：20291403

(2)研究分担者

田中 久暁 (TANAKA HISAAKI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50362273

下位 幸弘 (SHIOMOI YUKIHIRO)

産業技術総合研究所・その他部局等・研究
チーム長

研究者番号：70357226