ESR による有機半導体界面のキャリアダイナミクス解析

松井 弘之¹・長谷川 達生^{2,3}¹東京大学大学院 新領域創成科学研究科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 1-5²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 ☎ 305-8562 茨城県つくば市東 1 丁目 1-1³東京大学大学院 工学系研究科 ☎ 113-8656 東京都文京区本郷 7 丁目 3-1

(2014 年 1 月 28 日受付; 2014 年 2 月 12 日掲載決定)

ESR Study of Carrier Dynamics in Organic Semiconductor Interfaces

Hiroyuki MATSUI¹ and Tatsuo HASEGAWA^{2,3}¹Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562³Department of Applied Physics, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received January 28, 2014; Accepted February 12, 2014)

Electron spin resonance (ESR) is an exceptionally sensitive tool to investigate unpaired electrons such as charge carriers in organic semiconductors. Here we review the ESR analyses of charge carrier dynamics in high-mobility organic transistors on the basis of *motional narrowing effect*: the Brownian motion of carriers makes the ESR spectrum narrower. Particularly, the evaluation of the charge transfer rate between trap sites and/or crystalline domains enables us to understand the charge transport mechanism from a microscopic perspective. We also compare the temperature dependence of the charge transfer rate and field-effect mobility in order to discuss what limits the performance of organic transistors.

KEYWORDS : organic semiconductor, field-effect transistor, thin film, electron spin resonance, motional narrowing

1. はじめに

パイ電子系有機分子からなる有機半導体は、シリコン等によるエレクトロニクスを補完し得る有力な半導体として、有機電界発光ダイオード (Organic Light-Emitting Diode, OLED)/有機薄膜太陽電池 (Organic Solar Cell, OSC)/有機薄膜トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor, OTFT) などへのデバイス化を中心に、基礎から製品化に至る幅広い分野で研究開発が盛んに行われている。なかでも OTFT は、近年、優れた特性を示す半導体材料が数多く見いだされ、さらに溶液法や印刷法によって製膜する手法が開発されるなど、研究が大きく進展しつつある^{1,2)}。

OTFT では、有機半導体層内のゲート絶縁層との界面近傍を流れるキャリアがデバイス動作を担うため、表

面/界面の有機分子の配列様式 (薄膜モルフォロジー) が、デバイス特性を大きく左右する。このため表面科学の知見が大きな威力を発揮すると期待されるが、その一方で、有機半導体の薄膜モルフォロジーと、これにより作製した OTFT の特性との微視的な相関は、これまで必ずしも明らかではなかった³⁾。本稿では、有機半導体界面におけるキャリアの微視的な動きを調べる手法として、ゲート電圧によって蓄積したキャリアによる電子スピン共鳴スペクトルを用いる最近の研究について紹介したい。

2. 有機トランジスタの電界誘起 ESR

2.1 有機半導体のキャリアと電子スピン共鳴

最も典型的な OTFT のデバイス構造を Fig. 1 (a) に模式的に示す。デバイスは、ゲート電極層/ゲート絶縁層/有機半導体層/ソース・ドレイン電極層による多層構造からなる。有機半導体層には、一般にもともとキャリ

Fig. 1. (color online). Carrier doping of organic semiconductors.

アを持たない真性半導体が用いられる。ゲートソース間に正（または負）の電圧を加えると、コンデンサと同じ原理で、電子（または正孔）のキャリアが有機半導体層内に蓄積される。ドレインソース間へのバイアス印加により、蓄積されたキャリア数に比例した電流が層界面に沿う方向に流れ、デバイスが動作する。有機半導体としては、有機分子が層状に規則正しく配列した多結晶薄膜や薄層単結晶などにおいて、優れたデバイス特性（キャリア移動度）が得られることが明らかになっている。この辺りの事情は、アモルファス性の有機半導体が多く用いられる OLED（電流は層面に垂直な方向に流れる）とは対照的である。

有機半導体層を構成する有機分子は、通常、中性状態で最高占有分子軌道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）まで 2 個ずつ電子を収容し、最低非占有分子軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO）から上は電子のない空軌道である（Fig. 1 (b)）。隣接分子間のパイ電子相互作用によって、HOMO による価電子バンド、および LUMO による伝導バンドが形成される。ゲート電圧により有機半導体層内に蓄積された電子や正孔は、Fig. 1 (c) (d) のように各分子軌道に収容され、分子間の相互作用（すなわちバンド）を介して比較的自由に動き回ることができる。

一方、Fig. 1 (b) (c) を電子スピンの観点から眺めてみると、有機半導体層内では、ゲート電圧によって蓄積されたキャリアのみが不対電子に由来する有限の磁気モーメントを持つことがわかる。この電子磁気モーメントの磁場やマイクロ波に対する応答を観測するのが電子スピン共鳴（ESR）である⁴⁾。すなわち、電子に静磁場を加えると、上向きスピンと下向きスピンは異なるエネ

Fig. 2. (color online). (a) Schematics and (b) the principle of ESR measurement.

Fig. 3. (color online). Field-induced ESR spectra of a PBTTT TFT.

ギー状態となる Zeeman 分裂を起こす（Fig. 2）。分裂幅は磁場 B に比例し、 $g\mu_B B$ で与えられる。ここで $g = 2.0023$ は g 因子と呼ばれる無次元定数、 $\mu_B = 9.3 \times 10^{-24}$ J/T は Bohr 磁子である。ここにマイクロ波を照射すると、共鳴条件

$$h\nu = g\mu_B B \quad (1)$$

を満たす場合に電子スピンはマイクロ波に強く応答し、スピンの向きを変える遷移、すなわち電子スピン共鳴（ESR）が生じる。キャリアのない真性半導体ではこのような ESR は観測されないため、電界誘起によって有機半導体層内に蓄積されたキャリアによる ESR のみが選択的に観測されることになる（Fig. 3）。

以上のように、電界誘起 ESR の測定原理自体はシンプルであり、有機半導体以外の半導体材料にも適用可能に思えるが、実は電界効果型トランジスタにおいて、ゲート電圧により蓄積されたキャリアを ESR により捉えた例は OTFT 以外にはない。その理由は、界面にのみ蓄積されるキャリア量は絶対量としてはごく僅かであり観測自体が容易ではない一方で、有機半導体は磁性不純物がきわめて少なく、また軽元素からなるため電子スピン

の緩和時間が長く、他の材料系と比べはるかに鋭い ESR スペクトルを示すことから、きわめて高感度の検出が可能であるためである。

OTFT を用いた電界誘起キャリアの ESR 測定は、2004 年に丸本・黒田らによって報告され⁵⁻⁷⁾、有機半導体界面近傍に蓄積されたごく僅かのキャリアの検出が可能なが初めて示された。また同氏らにより、ESR 信号で捉えたスピンの数がゲート絶縁層の静電容量にもとづくキャリア数と一致すること、スペクトルの磁場印加方向依存性による分子配向解析が可能ながことや、キャリアの空間広がりなどに関する議論が行われた。さらに我々は、移動度が比較的高い OTFT を用いると、OTFT 内に蓄積したキャリアの動的性質を反映した「運動による先鋭化効果」が見られることを見いだし、これをもとにデバイス動作に直結するキャリア輸送機構の議論が可能ながことが明らかになった⁸⁾。

2.2 キャリア運動によるスペクトル先鋭化

ここでは、電界誘起 ESR の実験結果を議論するための前提として、ESR スペクトルの運動による先鋭化効果について簡単に述べておきたい。まず電子スピン（キャリア）が止まっている場合を考える。マイクロ波の周波数を固定し、磁場の掃引により $B = h\nu/g\mu_B$ の共鳴条件でマイクロ波吸収が起こるとする。ESR スペクトル

Fig. 4. (color online). An electron spin moving through randomly-oriented nuclear spins.

は、実際は前記の共鳴条件の近傍で Fig. 3 に示す有限の線幅を持つが、その主な原因の一つに、材料を構成する多数の原子が持つ核スピンのランダム配向による不均一幅がある (Fig. 4)。たとえば有機半導体内のプロトン核スピンは、電子スピンに対して 0.1~1 mT 前後の局所磁場 ΔB_{local} として作用するため、各々の電子スピンの共鳴条件は、場所ごとに異なる $B = h\nu/g\mu_B - \Delta B_{\text{local}}$ となり、これらの総和として観測される ESR スペクトルは、 ΔB_{local} の確率分布を反映した形状を示すと考えられる。

このような不均一な場の中で、電子スピン（キャリア）が素早く移動する場合を考えると、 ΔB_{local} は時々刻々と変化するが、実効的にはその変動のある時間幅で平均化した磁場を感じているとみなすことができる^{9,10)}。平均化した磁場は元の局所磁場 ΔB_{local} よりも小さくなるから、その確率分布である ESR スペクトルの幅も小さくなる。これが運動による先鋭化効果である。ただ先鋭化効果はいつでも現れるわけではなく、電子スピンの運動の速さがある閾値を超えた場合にのみ観測にかかる。その条件は、電子スピンの単位時間に局所磁場の異なる場所へ移動する確率（飛び移り頻度） k を用いて $k > \gamma$ ($\langle \Delta B_{\text{local}}^2 \rangle^{1/2}$) と表される。ここで $\gamma = 1.8 \times 10^{11} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ は電子の磁気回転比である。 ΔB_{local} は典型的に 0.1~1 mT 程度であるから、閾値はおおよそ $10^7 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ である。電子スピンの移動が閾値より遅いとスペクトル先鋭化は起きない。これに対し、電子スピンの移動が閾値より速くなると ESR スペクトルは先鋭化し始め、その線幅は k に反比例する。それ故、先鋭化効果による線幅変化の測定によって、キャリア運動の速さ（サイト間の飛び移り頻度）を見積もることができる。

3. 薄膜グレイン内のキャリア輸送

3.1 ESR 線幅の温度変化

Fig. 5 (b) に、4 種類の OTFT について ESR 線幅の温度依存性を調べた結果を示す^{8,11,12)}。どの材料にも共通

Fig. 5. (color online). (a) Molecular structures of pentacene, DNTT, PBTTT and PNDTBT. (b) Temperature dependence of ESR linewidth. (c) Schematics of motional narrowing and phonon scattering contributions to linewidth.

する特徴として、温度変化の挙動が大きく三つの領域に分けられることがあげられる。図右の低温領域 (Fig. 5 (c) の A) では、線幅は温度にあまり依存しない。すなわち先鋭化効果が見られないことから、キャリアはトラップに長時間 (>10 ns) 束縛され、ほとんど動いていないと考えられる。次に 50 K から 200 K くらいまでの中温領域 (B) においては、線幅は温度上昇とともに先鋭化する。これはキャリアがトラップから熱的に解放され、結晶中を動き始めたことによる先鋭化効果と考えられる。この温度領域ではスペクトル形状は Lorentz 型であり、またマイクロ波強度の増加に伴う線幅変化から、低温に向かって徐々に不均一幅に変化していく様子が確かめられた。より高温領域 (C) では、領域 (B) とは逆に、温度上昇に伴う線幅増加が見られる。これはもともとキャリアを持つ分子性半導体などで見られる挙動と類似しており、電子スピンのフォノン散乱による寿命幅の温度変化によるものと考えられる。

3.2 キャリアトラップ間の飛び移り頻度

運動による先鋭化効果が生じているとき、キャリアの飛び移り確率 k_1 は、各温度の ESR 線幅 ΔB から以下のように求められる^{9,10)}。

$$k_1 = \gamma \langle \Delta B_{\text{local}}^2 \rangle / \Delta B \quad (2)$$

$\langle \Delta B_{\text{local}}^2 \rangle$ は、キャリアが止まった領域 A の線幅から求めることができる。(2)式によりキャリアの飛び移り頻度を見積もった結果を Fig. 6 (a) に示す。飛び移り頻度が $10^7 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ であることから、キャリアは一つのサイトにおよそ 1~100 ns の時間滞在していることがわかる。また温度上昇とともに、半導体の種類によらず飛び

移り頻度が増加するものの、その温度変化は比較的緩やかであり、活性化エネルギーはおよそ 5~21 meV 程度と見積もられた。

以上の飛び移り頻度とは、どのようなキャリア運動を表したものでしょうか？ たとえば隣接分子間の電荷の飛び移り頻度を表す Marcus 理論に従えば、 k_{Marcus} は

$$k_{\text{Marcus}} = \frac{t^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\lambda}{4k_B T} \right) \quad (3)$$

と表される¹³⁾。ここで t はトランスファー積分、 $\hbar$ はプランク定数、 λ は荷電に伴う分子歪による分子の再配列エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。ペンタセン (Fig. 5 (a)) などの典型的な有機半導体では、 $k_{\text{Marcus}} = 10^{13} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 程度であり、ESR から得られた値 $10^7 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ はこれよりもはるかに小さい。それ故、実際の OTFT におけるキャリアは分子内歪みの効果で局在しているというより、欠陥などの外的要因によって弱くトラップされていると考えるべきである¹⁴⁾。実際、飛び移り頻度の活性化エネルギーは室温での熱エネルギー ($k_B T = 25 \text{ meV}$) と比べて小さく、弱いキャリアトラップの平均的なトラップ深さを反映していると考えられる¹⁵⁾。結果として、キャリアは Fig. 6 (b) に示すように熱的にトラップへの束縛と解放 (trap and release) を繰り返しながら移動していると考えられる¹⁶⁾。トラップ間の移動時に経由する中間状態がどのようなものなのか、ESR の実験からは明らかでないが、Hall 効果の測定結果などから、バンド伝導を經由していると考えられる¹⁷⁾。

4. 薄膜グレイン間のキャリア輸送

4.1 一軸性多結晶薄膜と ESR スペクトル

浅いトラップを介したキャリア輸送のモデル (Fig. 6 (b)) は、半導体層全体が単結晶で、分子の僅かなずれなどによりトラップが形成された状況を表していると考えられる。実際、多結晶薄膜を用いた多くの OTFT では、キャリア移動度の活性化エネルギーは 50~100 meV と大きく、Fig. 6 (a) で見られる活性化エネルギーとは一致していない。その理由として、多結晶薄膜の結晶粒界による影響が考えられる¹⁸⁾。電界誘起 ESR 法では、1 軸配向性の多結晶薄膜を用いることにより、このような結晶粒界をまたぐキャリアの飛び移りについても調べることが可能である¹²⁾。

先述したように比較的高いデバイス特性を示す OTFT は、有機分子が層状に規則正しく配列した層状結晶性を示す材料で得られる。このような場合の多結晶薄膜は、Fig. 7 (a) に示すように 1 軸配向している。ここでは基板面に垂直な結晶軸を c 軸とする (a, b 軸は基板面内

Fig. 6. (color online). (a) Intradomain charge transfer rate k_1 evaluated by Eq.(2). (b) Schematics of trap & release model.

Fig. 7. (color online). (a) Molecular orientation of PBTTT multi-domain film. (b) Angle dependence of g factor. (c) Interdomain motional narrowing of ESR spectra at $B \parallel$ substrate. Semiconductor is PBTTT.

でランダム配向している)。一般に各結晶ドメインは、磁場印加方向に対して g 値、すなわち共鳴磁場の値が異なる磁気異方性を示す。磁場を基板面に垂直に印加するとき、磁場は常に c 軸と平行になるから、すべての結晶ドメインから同一の ESR 信号が得られる。実際、Fig. 5, 6 の結果はそのような実験配置で得られている。一方、磁場を基板面に平行に印加すると、磁場は各結晶ドメインに対して ab 面内の様々な方向を向くことになる。実際に磁場を基板に平行に加えたときの ESR スペクトルの温度変化を Fig. 7 (c) に示す。室温では単一のピーク構造が観測されているが、降温とともにスペクトルは二つのピークに分裂している。これらピークは、それぞれ a 軸、および b 軸方向に印加した場合の共鳴信号に対応する。なおこのようなピーク分裂は、スピン-軌道相互作用の異方性が比較的大きな分子でのみ観測されることに注意しておきたい。典型的には硫黄など原子番号の大きな元素を含む分子 (Fig. 5 (a) の DNTT と PBTTT) の場合にこのようなピーク分裂が観測されるが、ペンタセンのように炭素と水素のみからなる分子では、スピン-軌道相互作用は小さく、上述したピーク分裂は見られない¹⁹⁾。

4.2 グレイン間のキャリアの飛び移り頻度

Fig. 7 (c) の室温のスペクトルを見ると、そのピーク位置は、低温で分裂した二つのピークのちょうど中央付近に位置することがわかる。またそのスペクトル線幅から、スペクトルの成り立ちは、二つのピークの単純な足しあわせでないことは明らかである。このようなスペクトルの温度変化は、キャリアが結晶ドメイン間を飛び移ることによって異方性が平均化され、これにもとづく運動による先鋭化効果によって理解することができる。

Fig. 8. (color online). (a) Interdomain charge transfer rate k_2 evaluated by fitting analysis. (b) Mobility calculated from transfer curve and Eq.(3).

このような2種の局所磁場の平均化によって生じる先鋭化効果の解析には、理論曲線によるフィッティング解析が必要である。Fig. 7 (c) の実線は、フィッティング結果を示しており、実験スペクトルを良く再現していることがわかる。さらにこれにより、結晶ドメイン間の飛び移り頻度を見積もることができる。**Fig. 8** (a) に DNTT および PBTTT の場合のキャリアの結晶間飛び移り頻度 k_2 の温度依存性を示した。 k_2 は、前節で見積もった結晶内のトラップ間の飛び移り頻度 k_1 と比べ、1桁程度小さい。また k_2 の温度依存性から見積もった活性化エネルギーは、DNTT では 45 meV, PBTTT では 86 meV であり、結晶粒界に大きなエネルギー障壁があることを示唆している。

上記で得られたキャリアの飛び移り頻度 k_2 をもとに、多結晶薄膜の輸送機構をモデル化してみよう。1回あたりの移動距離 L (飛び移り距離) が決まれば、2次元酔歩モデルによって移動度は

$$\mu = eL^2 k_2 / 4k_B T \quad (4)$$

と見積もられる²⁰⁾。ここで L は結晶ドメインのサイズと同程度であり、AFM 像から DNTT と PBTTT でともに $L = 200 \text{ nm}$ 程度であると仮定した。Fig. 8 (b) に、上記の仮定のもとで、ESR の運動による先鋭化から見積もった移動度を示す。得られた値は、同じ OTFT について伝達特性から求めた移動度とほぼ一致している。これより多結晶 OTFT における実効移動度は、ほぼ結晶粒界を律速として決まることが確かめられた。特に、高結晶性

ポリマー半導体として知られる PBTTT では、原子間力顕微鏡 (AFM) 等による表面モルフォロジー観察ではドメイン構造は識別できないにもかかわらず、低分子系の DNTT と同様に、結晶粒界が大きな律速要因となっていることが証拠づけられる。

5. ま と め

以上、有機半導体界面に蓄積したキャリアが持つ電子スピンを鋭敏なプローブとして活用することにより、OTFT のデバイス動作を決定づける微視的なキャリアダイナミクスを調べた研究について述べた。特に、電界誘起 ESR スペクトルに見られる運動による先鋭化効果の解析をもとに、有機半導体界面におけるキャリア輸送が、有機半導体結晶ドメイン内における浅いトラップへのトラップと解放を繰り返す輸送と、結晶ドメイン間の高いエネルギー障壁 ($k_B T$ の数倍) をまたぐ輸送という二つの観点から理解できることを明らかにした。これらの知見が、OTFT のさらなる高度化とともに、より広く表面科学の多彩な取り組みに資することがあれば幸いである。

文 献

- 1) J. Takeya et al. : Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007).
- 2) H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa : Nature **475**, 364 (2011).
- 3) T. Sakanoue and H. Sirringhaus : Nat. Mater. **9**, 736 (2010).
- 4) 伊達宗行 : “電子スピン共鳴” (培風館, 1997).
- 5) K. Marumoto et al. : J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1673 (2004).
- 6) K. Marumoto et al. : J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3066 (2005).
- 7) K. Marumoto et al. : Phys. Rev. Lett. **97**, 256603 (2006).
- 8) H. Matsui et al. : Phys. Rev. Lett. **100**, 126601 (2008).
- 9) アブラガム : “核の磁性 (下)”, 第 10 章 (吉岡書店, 2005).
- 10) P.W. Anderson : J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 316 (1954).
- 11) H. Matsui, A.S. Mishchenko and T. Hasegawa : Phys. Rev. Lett. **104**, 056602 (2010).
- 12) H. Matsui et al. : Phys. Rev. B **85**, 035308 (2012).
- 13) R.A. Marcus : Rev. Mod. Phys. **65**, 599 (1993).
- 14) W.L. Kalb et al. : Phys. Rev. B **81**, 155315 (2010).
- 15) M.E. Gershenson, V. Podzorov and A.F. Morpurgo : Rev. Mod. Phys. **78**, 973 (2006).
- 16) G. Horowitz and P. Delannoy : J. Appl. Phys. **70**, 469 (1991).
- 17) T. Uemura et al. : Phys. Rev. B **85**, 035313 (2012).
- 18) S. Verlaak, C. Rolin and P. Heremans : J. Phys. Chem. B **111**, 139 (2007).
- 19) H. Matsui et al. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1436**, K09-09 (2012).
- 20) M.F. Calhoun, C. Hsieh and V. Podzorov : Phys. Rev. Lett. **98**, 096402 (2007).