

# 高移動度導電性高分子ポリチオフェンのMIS構造を用いた電界注入ポーラロンのESR観測

MARUMOTO Kazuhiro

丸本 一弘

&lt;名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻応用物理学分野

464-8603 名古屋市千種区不老町 e-mail:marumoto@nuap.nagoya-u.ac.jp&gt;

KURODA Shin-ichi

黒田 新一

&lt;名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻応用物理学分野

464-8603 名古屋市千種区不老町 e-mail:kuroda@nuap.nagoya-u.ac.jp &gt;

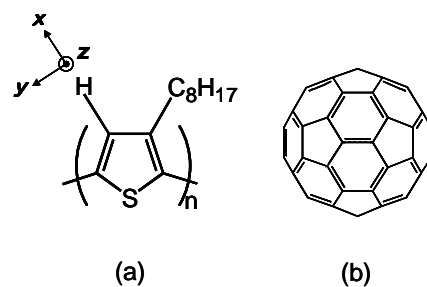
## 1. はじめに

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っている。その中で、共役高分子は薄膜化が可能であり、1970年代後半のドーピングによる高導電性の発見<sup>1,2)</sup>、および1990年代の高効率な電界発光(EL)の発見<sup>3)</sup>以来、すぐれた電子および光機能性をあわせもつ有機物質として高い注目を集め、現在では平面型ディスプレイなどへの実用化が近づきつつある。<sup>4)</sup> 他方、共役高分子は、ポーラロン、バイポーラロンなどのナノスケールの広がりをもつ非線形素励起を生成する一次元電子系として、物性研究でも注目されてきた。<sup>2)</sup> これら素励起は、物質中で、電荷やスピンを運び、物質の機能発現に重要な役割を果たしていることが予想されており、素励起状態の検証、解明は重要な問題となっている。<sup>5,6)</sup>

## 2. 高移動度導電性高分子、立体規則性ポリアルキルチオフェン(RR-PAT)

最近、自己組織化に起因した高い分子配列性を示す立体規則性ポリアルキルチオフェン(regioregular poly(3-alkylthiophene), RR-PAT)が開発され、導電性高分子の中で最も高い電荷キャリア移動度( $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を示し、基礎応用の両面で注目されている。<sup>7)</sup> この移動度はアモルファスシリコンに匹敵するため、電界効果トランジスタ(FET)などの分子エレクトロニクス材料としても有望視され、盛んに研究されている。ELダイオードやFETなどの高分子デバイス中の電荷キャリアは、スピンと電荷を持つポーラロ

ンであると考えられている。磁気共鳴測定(ESR・ENDOR)は、ソリトンやポーラロンのような常磁性素励起を研究する有効な手法であり、高分子中の水素核との超微細相互作用を調べることで、素励起の波動関数(スピン密度分布)を詳細に明らかに出来る。<sup>5,6,8-11)</sup> ELや高導電性のようなデバイス機能を理解するために、デバイス構造中のポーラロン状態をその場観測することは重要な課題であるが、これまでは光学スペクトロスコピーによる手法に限られていた。<sup>12-14)</sup> ごく最近われわれはRR-PATを用いた金属・絶縁体・半導体(Metal-Insulator-Semiconductor, MIS)デバイスを作製し、電界注入された正の電荷をもつポーラロンをESRで検出することに成功した。<sup>15)</sup> 電界注入されたキャリアのESR観測は、有機デバイスで初めての例である。その際に、正ポーラロンの同定のため、RR-PATの一つであるregioregular poly(3-octylthiophene) (RR-P3OT)と $\text{C}_{60}$ との複合体(図1)を用いて、RR-PATの正ポーラロンを光生成し、比較を行った。本トピックスでは、初めに



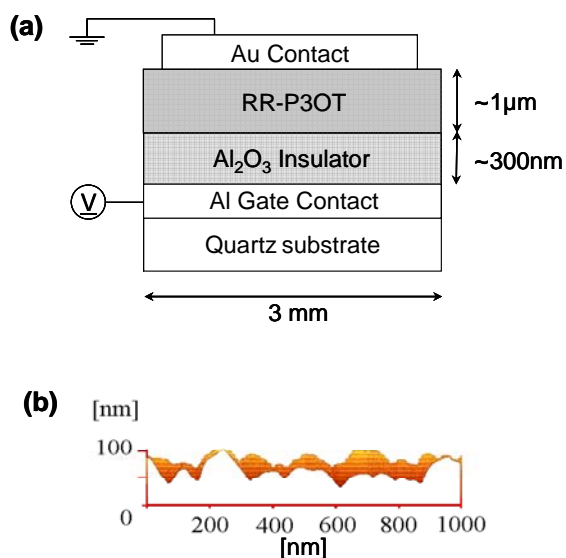
(図1) (a) poly(3-octylthiophene) (P3OT) と (b) フラーレン( $\text{C}_{60}$ )の化学構造。



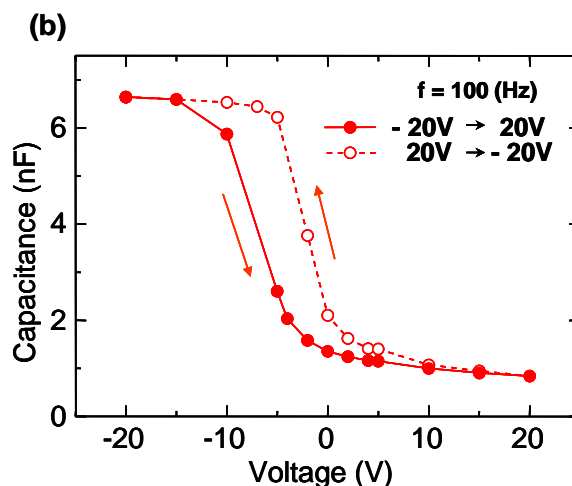
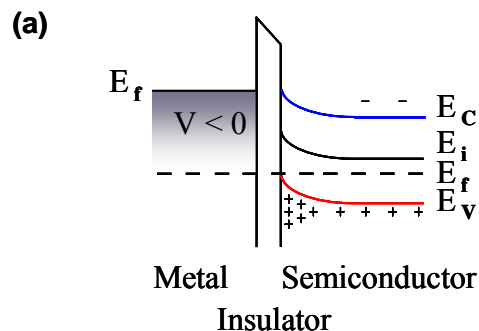
ESRの手法も用いて、RR-PATの最大ENDORシフトが決定され(図4の点線)、それより正ポーラロン空間広がりは約10チオフェン環(~4 nm)と求められた。<sup>21)</sup> 以上のRR-PAT/C<sub>60</sub>複合体の研究の過程で、光生成キャリアの新奇な4分子(4電荷担体)型の再結合過程も発見されている。<sup>22)</sup>

#### 4. 金属・絶縁体・半導体(MIS)構造

次に、本論である電界注入ポーラロンのESR観測について述べる。その前に、デバイス構造およびその特性について簡単に説明する。今回の研究では、電荷キャリア濃度を増強させるという目的で、金属・絶縁体・半導体(MIS)ダイオード構造を作製し、電荷蓄積領域で用いた。<sup>15)</sup> MISダイオード構造の模式図を図5(a)に示す。ESR測定を行う観点から、ESR信号を出さない石英ガラス基板とアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)絶縁膜を採用した。RR-PAT半導体薄膜は溶液プロセスであるキャスト法で作製している。図5(b)に示すように、アルミナ絶縁膜の表面には50-100 nm程度の凹凸があるが、同様なアルミナ絶縁膜を用いて作製したFETデバイスでもFET動作を確認している。<sup>23)</sup> 得られた移動度は、他のアルミナ絶縁膜を用いたグループの値より良い。<sup>24)</sup>



(図5) (a) 金属・絶縁体・半導体(MIS)ダイオード構造の模式図。(b) アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)絶縁膜表面の原子間力顕微鏡による断面図。<sup>15)</sup>



(図6) (a) p型半導体のMIS構造のエネルギーバンド図。金属のゲートバイアスが負の時に、半導体と絶縁体の界面近傍に正電荷キャリアが蓄積する(電荷蓄積状態)。(b) MISダイオードの電気容量(Capacitance)のゲートバイアス依存性。負のゲートバイアス時に電気容量が増加し、p型半導体RR-PATの電荷蓄積状態が確認されている。<sup>15)</sup>

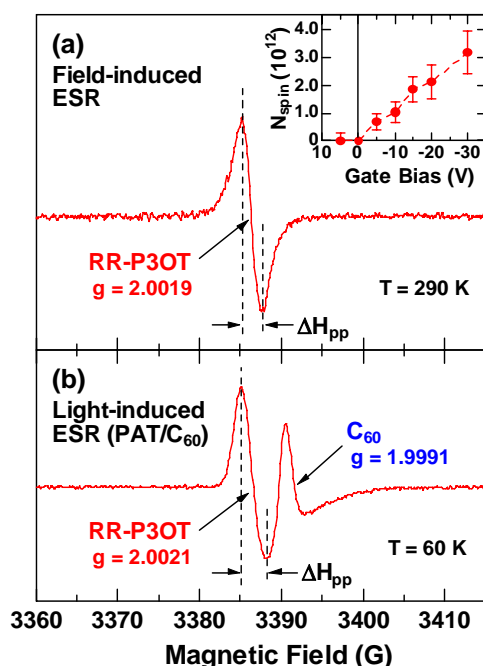
図6(a)は良く知られているp型半導体のMIS構造のエネルギーバンド図を示し、金属のゲートバイアスが負の時に、半導体と絶縁体の界面近傍に正電荷キャリアが蓄積する、いわゆる電荷蓄積状態を示す。図6(b)は作製されたMISダイオードの特性例を示す。負のゲートバイアス時に電気容量が増加し、p型半導体RR-PATの電荷蓄積状態が確認され、他のグループの報告<sup>13,14)</sup>と一致している。

#### 5. 電界注入ポーラロンのESR観測

ゲートバイアス印可時となしの時のESR信号の差し引きが電場誘起ESR信号を与える。その

信号例を図 7(a)に示す。<sup>15)</sup>  $g$ 値は 2.0019、ESR線幅 $\Delta H_{pp}$ は 2.35 Gと求められた。図 7(a)の挿入図に電場誘起ESR信号強度のゲートバイアス依存性を示す。バイアス絶対値の増加とともに、信号強度は直線的に増加した。ゲートバイアス-30 Vでのスピンの濃度は、仮にすべての電場誘起キャリアが絶縁層界面のRR-PAT一層に蓄積されたとして計算すると、約 67 チオフェン環あたり 1 スピン、約 1.5%ドーピングレベル、と求められた。この値は、FETデバイスで求めた値と良い一致をしている。<sup>23)</sup>

電場誘起キャリアのスピンの状態を議論するために、RR-PATの正ポーラロンのESR信号と比較した。RR-PAT/ $C_{60}$ 複合体では高効率に正ポーラロンが光生成されるので、その複合体の光誘起ESR信号を図 7(b)に示す。RR-PATの $g$ 値は 2.0021、ESR線幅 $\Delta H_{pp}$ は 3.1 Gである。<sup>20)</sup>

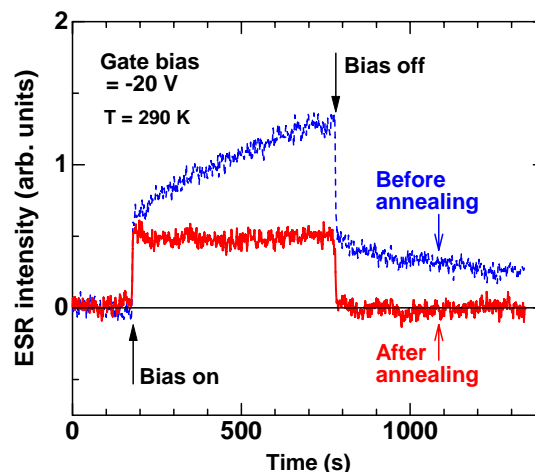


(図 7) (a)RR-P3OT MISダイオードの電場誘起(Field-induced)ESRスペクトル。ゲートバイアスが 0 Vと-30 V印可時のESR信号の差し引きより得られている。挿入図:電場誘起ポーラロンのスピンのゲートバイアス依存性。(b)RR-P3OT/ $C_{60}$ 複合体の光誘起(Light-induced)ESRスペクトル。(文献 15 による)

後で示すMISダイオード中のRR-PATの $g$ 値の異方性、および測定温度を考慮すると、MISダイオードの電場誘起ESR信号とRR-PAT/ $C_{60}$ 複合体のRR-PATの信号は良く一致する。従って、電場誘起ESR信号を与えている電荷キャリアは正ポーラロンであること、そしてESR線幅に反映されるポーラロンの電子状態、つまりスピン密度分布、は光生成されたポーラロンとほぼ同じである事が立証された。

## 6. 電場誘起 ESR 強度の過渡応答特性

電場誘起ESR強度のゲートバイアス印加時の過渡応答特性を図 8 に示す。<sup>15)</sup> MISダイオードに対し熱処理を行わないとき(点線のデータ)、過渡応答成分は 2 種類あり、バイアスをオン・オフした時にすぐ応答する速い成分と、ゆっくりとした応答をする遅い成分がある。それに対し、熱処理した場合、早い応答成分だけが観測され、遅い応答成分は消失した。この消失はダイオード中のポーラロンの深いトラップサイトが熱処理により消失したためと考えられる。

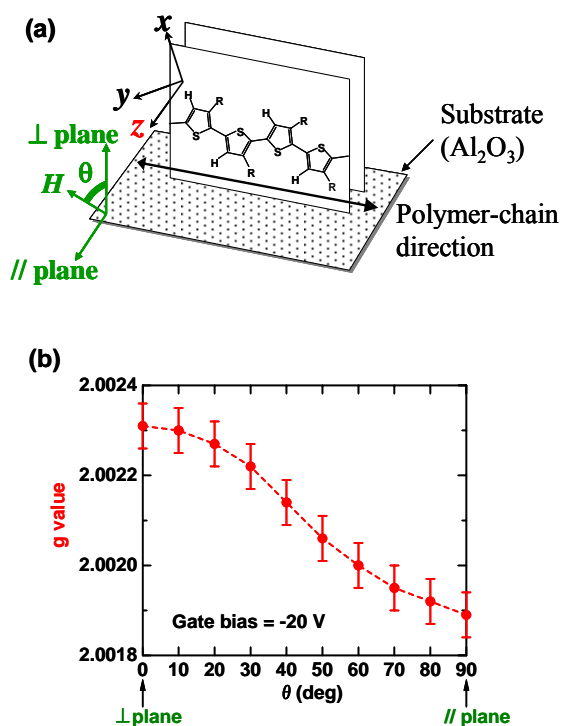


(図 8) MISダイオードにおける電場誘起ESR強度のゲートバイアス印加時の過渡応答特性。MISダイオードに対し熱処理を行わないとき(点線)と行ったとき(実線)のデータを示す。<sup>15)</sup>

## 7. MIS 構造中の RR-PAT の分子配向評価

基板上にキャスト法で作製されたRR-PAT薄膜は、自己組織化のため、図 9(a) に模式的に示すラメラ構造と呼ばれる分子配列・配向性を形

成することがX線回折から報告されている。<sup>7,25,26)</sup> ポーラロンは $\pi$ 電子固有の異方性を固体中で持つ。図 9(a)のように分子座標を定義した場合、 $g_z < g_x \approx g_y$ の一軸異方性を示す。<sup>11,15,21)</sup> 図 9(a)の分子配向の時、 $z$ 軸は基板と平行になる。従って、 $g$ 値の角度依存性を調べることにより、MISダイオード中のRR-PATの分子配向評価を行える。図 9(b)にMISダイオードの電場誘起ESR信号の $g$ 値の角度依存性を示す。<sup>15)</sup> 外部磁場が基板と平行の場合 ( $//$  plane)、 $g$ 値が極小を示す。これは上記の分子配向から予想される結果と一致し、MISダイオード中でもRR-PATの分子配向が確認された。同様な $g$ 値の異方性は、ガラス基板上にキャスト法で作製さ



(図 9) (a) 基板上にキャスト膜化されたRR-PATの自己組織化による分子配列・配向(ラメラ構造)の模式図。 $x, y, z$ 軸は $\pi$ 電子の主軸を定義する(図 1(a)の定義も参照)。 $g$ 値に関して $g_z < g_x \approx g_y$ の一軸異方性がある。RR-PATの化学構造中のRはアルキル基を表し、RR-P3OTの場合 $C_8H_{13}$ である。(b) MISダイオードの電場誘起ポーラロンに起因したESR信号の $g$ 値の角度依存性。横軸 $\theta$ は外部磁場と基板法線との角度を示す(図 9(a)参照)。(文献 15による)

れたRR-PAT薄膜でも報告されている。<sup>27)</sup>

以上の結果におけるRR-PATの立体規則性の効果について研究するため、立体規則性のないPAT (regiorandom poly(3-alkylthiophene), RRa-PAT)を用いてMISダイオードを作製し、電場誘起ESR測定を行った。その結果について簡単に紹介し、ダイオード中への電荷注入効率の立体規則依存性についてコメントする。RRa-PAT薄膜はラメラ構造を形成せずアモルファス状になり、<sup>25)</sup> それらの電荷キャリア移動度はRR-PATと比較して4桁程度低いことが報告されている。<sup>28)</sup> 今回、RRa-PATを用いて同じプロセスでMISダイオードを作製したが、電気容量のゲートバイアス依存性がなく、電荷蓄積状態が生じなかった。結果として、ほとんど電場誘起ESR信号を観測することが出来ず、その強度は少なくともRR-PATのMISダイオードの値より1桁以上小さかった。<sup>15)</sup> 従って、図 5(a)のMIS構造中の金(Au)電極からのPAT薄膜へのポーラロンの注入効率はPATの立体規則性により向上すると結論できる。これは、RR-PATキャスト薄膜中の高いキャリア移動度と関連していると考えられる。<sup>28)</sup>

## 8. おわりに

以上、導電性高分子の中で最も高い電荷キャリア移動度を示し、分子エレクトロニクス材料として注目されている、立体規則性ポリアルキルチオフェン(RR-PAT)を用いて、MISダイオード構造を作製し、電界注入された電荷キャリアのESR観測を行うことに成功した。そしてRR-PAT/ $C_{60}$ 複合体の光誘起ESR・ENDOR研究との比較から、電場誘起電荷キャリアが正ポーラロンであることを同定した。さらに、MISダイオード中のRR-PATの分子配向をESR信号の異方性から確認した。

最後にデバイス構造を用いた電界注入キャリアのESR研究の今後発展が期待される方向について簡単にふれたい。一つはRR-PAT以外の導電性高分子への適用である。たとえば、ELを示す電界発光性高分子を用いて、デバイス中で電界発光に関与しているポーラロンのスピン

状態を明らかにする研究も興味深い。また、対象材料を有機低分子、あるいは無機材料にまで拡げることも有意義であると考えられる。

本研究の遂行にあたり有意義な議論および技術的支援をしていただいた、名古屋大学の伊東裕助教授、折原宏助教授(現北海道大学教授)、京都大学の石黒武彦名誉教授(現同志社大学教授)、ならびに村松靖仁、鶴飼聡多の諸氏に深く感謝の意を表す。なお、本研究の一部は、NEDO 国際共同研究助成(No. 99MB1)ならびに文部科学省科学研究費補助金(No. 13440093, 16760010)の支援を受けて行われた。

### 参考文献

- Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., *Chem. Commun.* (1977) 578-580.
- Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P., *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 781-850.
- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B., *Nature* **347** (1990) 539-541.
- Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Dos Santos D.A., Brédas J.L., Lögdlund M., Salaneck W.R., *Nature* **397** (1999) 121-128.
- Kuroda S., *Int. J. Mod. Phys. B* **9** (1995) 221-260.
- 黒田新一, 日本物理学会誌 **51** (1996) 273-279.
- Sirringhaus H., Brown P.J., Friend R.H., Nielsen M.M., Bechgaard K., Langeveld-Voss B.M.M., Spiering A.J.H., Janssen R.A.J., Meijer E.W., Herwig P., de Leeuw D.M., *Nature* **401** (1999) 685-688.
- Kuroda S., Shirakawa H., *Solid State Commun.* **43** (1982) 591-594.
- Kuroda S., Noguchi T., Ohnishi T., *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 286-289.
- Kuroda S., Marumoto K., Ito H., Greenham N.C., Friend R.H., Shimoi Y., Abe S., *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 183-188.
- Kuroda S., *Appl. Magn. Reson.* **23** (2003) 455-468.
- Ziemelis K.E., Hussain A.T., Bradley D.D.C., Friend R.H., Rühle J., Wegner G., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2231-2234.
- Brown P.J., Sirringhaus H., Harrison M., Shkunov M., Friend R.H., *Phys. Rev. B* **63** (2001) 125204-1-125204-11.
- Furukawa Y., Furukawa S., Maekawa S., Ishima M., *Macromol. Symp.* **184** (2002) 99-106.
- Marumoto K., Muramatsu Y., Ukai S., Ito H., Kuroda S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1673-1676.
- Morita S., Zakhidov A.A., Yoshino K., *Solid State Commun.* **82** (1992) 249-252.
- Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F., *Science* **258** (1992) 1474-1476.
- 吉野勝美, 小野田光宣, 高分子エレクトロニクス (コロナ社, 1996).
- Yoshino K., Yin X.H., Morita S., Kawai T., Zakhidov A.A., *Solid State Commun.* **85** (1993) 85-88.
- Marumoto K., Takeuchi N., Ozaki T., Kuroda S., *Synth. Met.* **129** (2002) 239-247.
- Marumoto K., Takeuchi N., Kuroda S., *Chem. Phys. Lett.* **382** (2003) 541-546.
- Marumoto K., Muramatsu Y., Kuroda S., *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1317-1319.
- Ukai S., Ito H., Kuroda S., *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 366-371.
- Wang G., Moses D., Heeger A.J., Zhang H.-M., Narasimhan M., Demaray R.E., *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 316-322.
- Chen T.-A., Wu X., Rieke R.D., *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 233-244.
- Yamamoto T., Kokubo H., Morikita T., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **39** (2001) 1713-1718.

- 27) Breiby D.W., Sato S., Samuelsen E.J., Mizoguchi K., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **41** (2003) 3011-3025.
- 28) Kaneto K., Lim W.Y., Takashima W., Endo T., Rikukawa M., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L872-L874.